

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR
ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE

UNIVERSITE « Dr. TAHAR MOULAY » DE SAIDA

FACULTE DES SCIENCES

DEPARTEMENT DE PHYSIQUE



MEMOIRE

Présenté en vue de l'obtention du diplôme de

MASTER

Spécialité : PHYSIQUE

Option : Physique des rayonnements

Par

HASSANI Karima

Sur le thème

**Etude des premiers principes des propriétés structurales,
électroniques et optiques du composé KMgP**

Soutenu le 08/09/2020 devant le jury composé de :

M. ELKURTI Mohammed
M^{eme}. BOUDIA Keltouma
M. AMARA Kadda
M^{eme}. KHELFAOUI Friha

Pr
M.C.A
Pr
M.C.B

U . de Saida
C.U. Tessemsilt
U . de Saida
U .de Saida

Président
Encadreur
Co- Encadreur
Examineur

Année Universitaire 2019- 2020



Dédicace

Je dédie ce modeste travail aux plus chères personnes dans ma vie : ma mère, mon père. A mes sœurs. À toute ma famille et tous ceux qui m'ont encouragé, à mon encadreur, et à tous ceux qui ont donné une contribution pour la réalisation de ce Mémoire.

Karima

Remerciement

Tout d'abord, je remercie ALLAH, le Tout-puissant, de m'avoir donné le courage, la volonté et la patience de mener à terme ce présent travail. Ce travail a été effectué à la faculté Science de la Matière de l'université de Saida dirigée par M^{me}. BOUDIA Keltouma; je tiens à la remercier en tout premier lieu de m'avoir encadré et soutenu tout au long de cette année, elle a su orienter mes recherches aux bons moments et me prodiguer ses conseils avisés qui ont permis d'aboutir à la production de ce mémoire. Pour tout cela, sa confiance et sa disponibilité, je la remercie vivement. Je remercie le président et les membres de jury d'avoir accepté de présider et d'examiner ce modeste travail. Enfin, ces remerciements ne seraient pas complets sans mentionner toute ma famille et mes amis qui, pour leurs encouragements et leurs assistance morale, qui m'ont permis de réaliser ce mémoire dans les bonnes conditions.

Merci à tous!

Sommaire

Introduction générale.....	1
Références.....	4
Chapitre I: Généralités sur les alliages Heusler.....	6
I.1. Introduction.....	7
I.2. Classification des alliages Heusler	8
I.2.1. Classification des alliages Heusler suivant la composition chimique	8
I.2.1. 1. Alliages demi-Heusler (Half-Heusler).....	8
I.2.1. 2. Alliages Heusler (full-Heusler)	8
I.2.1.3 Alliages quaternaire –Heusler	9
I.3. Structure cristalline.....	9
I.3.1. Structure cristalline des alliages Half-Heusler.....	9
I.3.2. Structure cristalline des alliages full-Heuslers.....	11
I.3.3. Structure cristalline des alliages quaternaire-Heusler	11
I.4.1. Différents types de désordre dans la structure des Half-Heusler.....	13
I.4.2. Différents types de désordre dans la structure des Full-Heusler.....	14
I.5. Classification des alliages Heusler suivant le comportement électronique	15
I.5.1. Les alliages Heusler ferromagnétique.....	15
I.5.2. Alliages Heusler demi-metal.....	15
I.5.3. Alliages Heusler semi-conducteurs	15
I.6. Applications des alliages Heusler.....	16
I.7. Conclusion	16
Références	17

Chapitre II : Résultats et discussions.....	19
II.1 Introduction.....	20
II.2. Détail de calcul	20
II.3- Propriétés structurales	21
II.4. Propriétés élastiques.....	24
II.4.1.Introduction.....	24
II.4.2.Température de Deby.....	27
II.5. Propriétés électronique.....	28
II.5.1 Structure de Bande.....	28
II.5.2 Densité d'état.....	29
II.6 Propriétés optique.....	30
II.6.1 Introduction.....	30
II.6.2. Fonction diélectrique.....	31
II.6.3 Coefficient d'absorption.....	33
II.6.4. Spectres de Réflectivité.....	34
II.6.5 Coefficient de Réfraction.....	36
Références	38
Conclusion générale.....	40

Liste des figures

Chapitre I

Figure I.1 : Les différentes combinaisons des éléments du tableau périodique (alliages Heusler).....	7
Figure I.2: Structures cristallines de composés demi Heusler (XYZ) et full-heusler (X_2YZ) La structure cristalline	10
Figure I.3 : Structure cristalline de quaternaire-Heusler et de rempli-Heusler.....	13
Figure .I.4: Représentation schématique de la densité d'états pour un demi- métal, métal et semi-conducteur.....	15

Chapitre II

Figure II.1: Structure cristalline de KMgP.....	22
Figure II.2 : Variation de l'énergie totale en fonction du volume pour KMgP.....	23
Figure II.3: Structure de bande de KMgP.....	29
Figure II.4 : Densité d'états totale du composé KMgP.....	30
Figure II. 5 : La partie imaginaire de la fonction diélectrique de KMgP.....	32
Figure II.6 : La partie réel de la fonction diélectrique de KMgP.....	33
Figure II.7: coefficient d'absorption $\alpha (\omega)$ de KMgP.....	34
Figure II.8 : Réflectivité de KMgP.....	35
Figure II.9: coefficient de réfraction de KMgP.....	37

Liste des tableaux

Chapitre I

Tableau I.1. Probabilités d'occupations des sites non-équivalents dans la structure demi-Heusler C1b.....	11
Tableau I.2. Occupation des sites, les formules générales, les différentes structures des ordres atomiques et l'espace groupe des Half-Heusler.....	11
Tableau I.3. Différentes structures des alliages full-Heuslers.....	12

Chapitre II

Tableau II.1 : Valeurs des RMT en u.a pour les différents atomes K,Mg ,et P.....	21
Tableau II.2 : Arrangement possibles des positions atomiques des éléments K, Mg et P....	23
Tableau II.3: Présentation du paramètre de réseau à l'équilibre (a)[Bohr], le module de compressibilité (B) et sa première dérivée par rapport à la pression (BP)[GPa], énergie de l'état fondamental E_0 [Ry] pour KMgP.....	24
TableauII.4 : Constantes élastiques calculées C_{ij} (GPa), module de compressibilité B (GPa), module de cisaillement G (GPa), module de Young E (GPa), coefficient de Poisson ν , facteur d'anisotropie A et rapport B/G au volume d'équilibre pour le composé KMgP.....	27
Tableau II.5 : vitesses de propagation du son longitudinal, transversal et moyenne(v_t , v_l et v_m respectivement en m/s, et la température de Debye θ_D en K, la température de fusion T_m en K).....	28
Tableau II.6 : Les positions des différents pics en (eV) de la partie imaginaire $\epsilon_2(\omega)$ et le constant diélectrique statique $\epsilon_1(0)$ et l'indice de réfraction $n(0)$ calculés pour composé étudié KMgP.....	31
Tableau II.7 : La position du pic principal et sa largeur totale de la réflectivité optique pour le composé KMgP.....	35

Liste des Abréviations

A	Paramètre de maille (Lattice parameter)
APW	Augmented Plane Wave (method)
DFT	Théorie de la fonctionnelle de la densité (Density Functional theory)
DOS	Densité d'états (Density of States)
E_F	Niveau de Fermi (Fermi level)
FM	Ferromagnétique (Ferromagnetic)
GGA	Approximation du gradient généralisée (Generalized gradient approximation)
LAPW	Linearized Augmented Plane Wave (method)
NM	Non-magnétique (Non-magnetic)
SCF	Self Consistent Field
E_g	Bande interdite (Energy band gap)
ZB	Zone de Brillouin (Brillouin zone)

Introduction générale

Introduction générale :

Les semi-conducteurs ont suscité beaucoup d'intérêt dans la recherche fondamentale dans divers domaines. Par exemple, l'étude des semi-conducteurs magnétiques dilués (DMS) et des alliages à base de manganèse[1] , l'émission de photons uniques dans le visible avec des boîtes quantiques CdSe [2]. Les semi-conducteurs II-VI, comme le ZnS, le ZnSe et le CdTe, semblent être promis pour les applications optoélectroniques[3-14] . La limitation de certains semi-conducteurs II-VI dans divers domaines fait de la recherche de nouveaux semi-conducteurs un défi majeur pour la science des matériaux. Le premier travail sur les chalcopyrites a été réalisé par Hahn et al.[15] ; plus tard, les études sur cette famille de composés ont été largement motivées par leur potentiel dans différentes applications. La similitude entre la structure zinc-blende et chalcopyrite a poussé les scientifiques à concentrer leur attention sur la famille de ce composé. En effet, Zunger et ses collaborateurs[16, 17] ont expliqué la formation de composés ternaires par substitution d'atomes dans un site vide tétraédrique. Une autre classe de matériaux particulièrement intéressante est appelée les composés demi-Heusler ou «Nowotny - Juza»[18] avec une composition chimique XYZ. Ainsi, les composés demi-Heusler, qui ont huit électrons de valence, y compris un grand nombre de semi-conducteurs avec des écarts d'énergie, varient dans une large gamme [19] . En général, les matériaux demi-Heusler à huit électrons de valence peuvent être de II - VI, I - II - V, I - III-Type IV, II - II - IV et III - II - III. De plus, le comportement ferromagnétique a été observé par de Groot et al.[20] dans des composés demi-Heusler. Les chercheurs ont repris les études sur ces matériaux qui peuvent montrer: les propriétés topologiques[21-23] , ils peuvent également être utilisés comme dispositifs spintroniques [24] et comme thermoélectriques à hautes performances Récemment, Roy et al.[25] ont prédit la réponse piézoélectrique et leurs propriétés associées dans des composés demi-Heusler. Un autre progrès théorique important est survenu en 1985, et les calculs du premier principe ont été

présentés par Wood et al.[16] qui ont prédit des écarts énergétiques d'environ 1 eV dans les composés Li-demi-Heusler. Après des observations expérimentales et théoriques [26, 27] sur le demi-Heusler NiSnZr, de nombreux systèmes semi-conducteurs supplémentaires ont été identifiés[19, 28, 29] .

Certains de ces composés, tels que LiMgN et LiMgP, présentent de grands écarts d'énergie qui les rendent adaptés aux applications optoélectroniques [30-32]. En particulier, les structures électroniques de LiMgN et LiZnN ont été proposées pour combler le vide laissé par des dispositifs d'émission à base de InGaN[33] . La plupart des composés NaMgZ (Z = N, P, As, Sb et Bi) ont été théoriquement prédits comme matériaux à bande interdite directe , que NaMgP et NaMgN sont des candidats potentiels pour les diodes électroluminesce [34], et que KMgN a une bande interdite indirecte de 0,13 eV [18], tandis que le KMgP, le KMgAs et le KMgSb ont une bande interdite directe de 0,96, 0,46[34] et 0,59 eV, respectivement 2.

Ce mémoire est planifié comme suit :

- Dans le premier chapitre, nous avons parlé des alliages Heusler, de leur structure et de leur comportement électronique.
- Dans le deuxième chapitre nous présentons l'ensemble des résultats et discussions trouvées pour le composée KMgP.
- A la fin de ce travail une conclusion générale qui regroupe tous les principaux résultats.

Références

1. Furdyna, J.K., *Diluted magnetic semiconductors*. Journal of Applied Physics, 1988. **64**(4): p. R29-R64.
2. Sebald, K., et al., *Single-photon emission of CdSe quantum dots at temperatures up to 200 K*. Applied Physics Letters, 2002. **81**(16): p. 2920-2922.
3. Jiang, X., et al., *Simultaneous in situ formation of ZnS nanowires in a liquid crystal template by γ -irradiation*. Chemistry of materials, 2001. **13**(4): p. 1213-1218.
4. Elidrissi, B., et al., *Structure, composition and optical properties of ZnS thin films prepared by spray pyrolysis*. Materials Chemistry and physics, 2001. **68**(1-3): p. 175-179.
5. Yamaga, S., A. Yoshikawa, and H. Kasai, *Electrical and optical properties of donor doped ZnS films grown by low-pressure MOCVD*. Journal of crystal growth, 1988. **86**(1-4): p. 252-256.
6. Falcony, C., et al., *Luminescent properties of ZnS: Mn films deposited by spray pyrolysis*. Journal of Applied Physics, 1992. **72**(4): p. 1525-1527.
7. Prevenslik, T., *Acoustoluminescence and sonoluminescence*. Journal of Luminescence, 2000. **87**: p. 1210-1212.
8. Xu, C.-N., et al., *Preparation and characteristics of highly triboluminescent ZnS film*. Materials research bulletin, 1999. **34**(10-11): p. 1491-1500.
9. Tang, W. and D. Cameron, *Electroluminescent zinc sulphide devices produced by sol-gel processing*. Thin Solid Films, 1996. **280**(1-2): p. 221-226.
10. Sun, L., et al., *Significant increase of summertime ozone at Mount Tai in Central Eastern China*. Atmospheric chemistry and physics, 2016.
11. Basol, B.M., *Electrodeposited CdTe and HgCdTe solar cells*. Solar Cells, 1988. **23**(1-2): p. 69-88.
12. Lischka, K., *Epitaxial ZnSe and Cubic GaN: Wide-Band-Gap Semiconductors with Similar Properties?* Physica status solidi (b), 1997. **202**(2): p. 673-681.
13. Ando, K., et al., *Highly Efficient Blue-Ultraviolet Photodetectors Based on II-VI Wide-Bandgap Compound Semiconductors*. Physica status solidi (b), 2002. **229**(2): p. 1065-1071.
14. Thomas, S.R., et al., *Recent developments in the synthesis of nanostructured chalcopyrite materials and their applications: a review*. RSC advances, 2016. **6**(65): p. 60643-60656.
15. Hahn, H., et al., *Anorg. Allg. Chern*, 1953. **271**: p. 153.
16. Wood, D., A. Zunger, and R. De Groot, *Electronic structure of filled tetrahedral semiconductors*. Physical Review B, 1985. **31**(4): p. 2570.
17. Wei, S.-H. and A. Zunger, *Electronic structure and phase stability of LiZnAs: A half ionic and half covalent tetrahedral semiconductor*. Physical review letters, 1986. **56**(5): p. 528.
18. Nowotny, H. and K. Bachmayer, *Die Verbindungen LiMgP, LiZnP und LiZnAs*. Monatshefte für Chemie und verwandte Teile anderer Wissenschaften, 1950. **81**(4): p. 488-496.
19. Kandpal, H.C., C. Felser, and R. Seshadri, *Covalent bonding and the nature of band gaps in some half-Heusler compounds*. Journal of Physics D: Applied Physics, 2006. **39**(5): p. 776.
20. De Groot, R., et al., *New class of materials: half-metallic ferromagnets*. Physical review letters, 1983. **50**(25): p. 2024.
21. Chadov, S. and X. Qi, *J. Kübler, GH Fecher, C. Felser, SC Zhang*. Nat. Mater, 2010. **9**: p. 541.
22. Lin, H., et al., *Nature Mater.* **9**, 546 (2010).
23. Zhang, H.-J., et al., *Topological insulators in ternary compounds with a honeycomb lattice*. Physical review letters, 2011. **106**(15): p. 156402.
24. Felser, C., G.H. Fecher, and B. Balke, *Spintronics: a challenge for materials science and solid-state chemistry*. Angewandte Chemie International Edition, 2007. **46**(5): p. 668-699.
25. Roy, A., et al., *Half-Heusler semiconductors as piezoelectrics*. Physical review letters, 2012. **109**(3): p. 037602.

26. Ślebarski, A., et al., *Electronic structure of X_2 ZrSn- and X ZrSn-type Heusler alloys with $X = \text{Co}$ or Ni* . Physical Review B, 1998. **57**(11): p. 6408.
27. Öğüt, S. and K.M. Rabe, *Band gap and stability in the ternary intermetallic compounds NiSnM ($M = \text{Ti, Zr, Hf}$): A first-principles study*. Physical Review B, 1995. **51**(16): p. 10443.
28. Kieven, D., et al., *I-II-V half-Heusler compounds for optoelectronics: Ab initio calculations*. Physical Review B, 2010. **81**(7): p. 075208.
29. Gruhn, T., *Comparative ab initio study of half-Heusler compounds for optoelectronic applications*. Physical Review B, 2010. **82**(12): p. 125210.
30. Casper, F., R. Seshadri, and C. Felser, *Semiconducting half-Heusler and LiGaGe structure type compounds*. physica status solidi (a), 2009. **206**(5): p. 1090-1095.
31. Kuriyama, K., K. Nagasawa, and K. Kushida, *Growth and band gap of the filled tetrahedral semiconductor LiMgN* . Journal of crystal growth, 2002. **237**: p. 2019-2022.
32. Kuriyama, K., K. Kushida, and R. Taguchi, *Optical band gap of the ordered filled-tetrahedral semiconductor LiMgP* . Solid state communications, 1998. **108**(7): p. 429-432.
33. Walsh, A. and S.-H. Wei, *Theoretical study of stability and electronic structure of $\text{Li}(\text{Mg, Zn})\text{N}$ alloys: A candidate for solid state lighting*. Physical Review B, 2007. **76**(19): p. 195208.
34. Ma, C., et al., *Nanobelt and nanosaw structures of II-VI semiconductors*. International journal of nanotechnology, 2004. **1**(4): p. 431-451.

Chapitre I

Alliages Heusler

I.1.Introduction:

Les alliages Heusler sont généralement des composés ternaires qui se comportent comme des demi-métaux, des semi-conducteurs, de supraconducteurs[1] . Ils se divisent en deux grandes classes selon leur composition chimique: les Heusler complets (*Full-Heuslers*) d'une composition X_2YZ ,et les semi-Heusler (*Half-Heuslers*) d'une composition XYZ ,et se cristallisent généralement dans une structure cristalline cubique. Aujourd'hui, cette classe des matériaux comporte plus de 3000 composés Heuslers avec une variété de propriétés ce qui rend cette classe des matériaux la plus prometteuses. En combinant les différents éléments de tableau périodique tel qu'il est montré dans la figure (I.1), on pourra avoir un grand nombre d'alliages Heusler.

Composés Heusler X_2YZ

H																		He																														
Li	Be										B	C	N	O	F			Ne																														
Na	Mg										Al	Si	P	S	Cl			Ar																														
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br		Kr																														
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I		Xe																														
Cs	Ba		Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At		Rn																														
Fr	Ra																																															
<table border="1"> <tbody> <tr> <td>La</td><td>Ce</td><td>Pr</td><td>Nd</td><td>Pm</td><td>Sm</td><td>Eu</td><td>Gd</td><td>Tb</td><td>Dy</td><td>Ho</td><td>Er</td><td>Tm</td><td>Yb</td><td>Lu</td> </tr> <tr> <td>Ac</td><td>Th</td><td>Pa</td><td>U</td><td>Np</td><td>Pu</td><td>Am</td><td>Cm</td><td>Bk</td><td>Cf</td><td>Es</td><td>Fm</td><td>Md</td><td>No</td><td>Lr</td> </tr> </tbody> </table>																			La	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu	Ac	Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr
La	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu																																		
Ac	Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr																																		

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

I.2. Classification des alliages Heusler :

I.2.1. Classification des alliages heusler suivant la composition chimique :

I.2.1. 1. Alliages demi-Heusler (*Half-Heusler*)

Les alliages de cette classe ont une formule chimique de type XYZ, généralement, ces alliages sont constitués de deux parties, une partie covalente et l'autre partie ionique. Les atomes X et Y ont un caractère cationique distinct, alors que Z peut être considéré comme anionique [2-4]. L'électronégativité de ces éléments est prise comme un bon paramètre pour les trier dont l'élément le plus électropositif se place au début de la formule, et l'élément le plus électronégatif se trouve en fin de la formule. Les éléments X et Y peuvent être des éléments d'un groupe principal, des métaux de transitions ou des éléments des terres rares. L'élément Z est aussi un élément d'un groupe principal mais de la seconde moitié de la classification périodique comme le Ge, Sn, Sb. Exemples de ces composés: LiAlSi, ZrNiSn, LuAuSn [5, 6].

I.2.1. 2. Alliages Heusler (*full-Heusler*)

Les alliages Heusler complet ou Full-Heusler sont connus par une formule générale de type X₂YZ, dont X et Y sont des métaux de transition où les éléments X sont les atomes les plus électropositifs se trouvant en deux fois au début de la formule et les atomes Z qui appartiennent au groupe (III), (IV) ou (V) du tableau de Mendeleïev sont les éléments les plus électronégatifs placés à la fin de la formule. Notons qu'il existe des cas où les atomes les plus électropositifs sont mis au début comme par exemple les composés LiCu₂Sb et YPd₂Sb [7].

I.2.1.3 Alliages quaternaire –Heusler :

Une autre famille rempli-Heusler est celle de type LiMgPdSn, également connu sous le nom de composés quaternaire-Heusler de type LiMgPdSb . Ce sont des composés quaternaires de formule chimique $(XX_0)YZ$ où X, X_0 et Y sont des atomes de métaux de transition .

I.3. Structure cristalline :

Les alliages Heusler peuvent être classés en deux classes selon leurs structure cristalline et la structure de l'ordre des atomes au sein de la maille cristalline. Plusieurs propriétés de ces alliages dépendent de l'ordre atomique et les quantités de désordre dans la répartition des atomes sur les sites du réseau qui provoquent des changements considérables dans leurs structures électroniques, et aussi dans leurs propriétés magnétiques en particulier celles du transport [8].

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

Les alliages Half-Heusler avec une stoechiométrie (1 :1 :1) et une formule générale XYZ se cristallisent dans une structure cubique non-centrosymétrique $C1_b$ qui appartient au groupe d'espace (F-43m N° 216)[9]. En général, la structure des demi-Heusler est caractérisée par l'interpénétration de trois sous-réseaux cubique à faces centrées (cfc), elle est décrite selon le prototype MgAgAs, où les atomes X et Y forment une maille de type NaCl et les éléments Y et Z construisent un sous réseau de type ZnS[2]. Mais réellement, ce prototype ne s'accorde pas avec la majorité des alliages demi-Heuslers[10] qui s'arrange selon le composé MgCuSb [2, 10, 11] , où les éléments Y et Z forment un sous réseau covalent de type ZnS, alors que les éléments X les plus

électropositifs et Y les plus électronégatifs forment une maille de type NaCl. La structure des demi-Heusler est représentée dans la (figure I.2)[12].

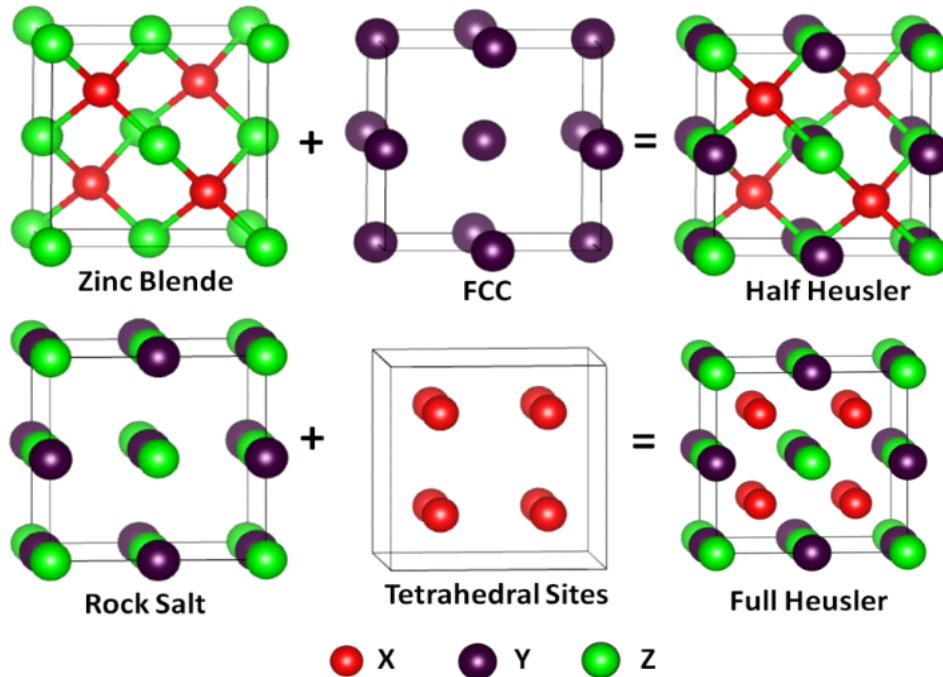


Figure I.2: Structures cristallines de composés demi Heusler (XYZ) et full-heusler (X₂YZ)

La structure cristalline demi-Heusler peut être considérée comme une structure blende de zinc composée des atomes X et Z avec les sites octaédriques remplis d'atomes Y. La structure complète de Heuslers peut être considérée comme une structure NaCl composée des atomes Y et Z avec tous les sites tétraédriques occupés par les atomes X. Selon les positions occupées : 4a (0, 0, 0), 4b (1/2, 1/2, 1/2), et 4c (1/4, 1/4, 1/4), plusieurs possibilités d'association des trois arrangements atomiques non équivalents à ce type de structure (C1_b) comme le montre le tableau (I.1) [13], ou, l'ordre atomique le plus observé et celui des deux types I et II.

Tableau I.1. Probabilités d'occupations des sites non-équivalents dans la structure demi-Heusler $C1_b$ [13].

Arrangement	4a	4b	4c
Type I	X	Y	Z
Type II	Z	X	Y
Type III	Y	Z	X

I.3.2. Différents types de désordre dans la structure des Half-Heusler :

La structure cristalline décrite précédemment de ces alliages est un arrangement atomique, ou la moindre modification dans l'empilement peut conduire à une nouvelle structure électronique avec de nouvelles propriétés. Plusieurs types de structure atomique désordonnée pour les Half-Heusler ont été observés, ces structures sont résumées dans le tableau (I.2)[14].

Tableau I.2. Occupation des sites, les formules générales, les différentes structures des ordres atomiques et l'espace groupe des Half-Heusler[14].

Occupation des Sites	Formule générale	Type de structure			Groupe d'espace
		ICSD	SB	Pearson	
4a, 4b, 4c	XYZ	LiAlSi	$C1_b$	cF16	F-43m (N°. 216)
4a= 4b, 4c	XZ_2	CaF_2	C1	cF12	Fm-3m (N°. 225)
4a, 4b, 4c=4d	X_2YZ	Cu_2MnAl	$L2_1$	cF16	Fm-3m (N°. 225)
4a= 4b, 4c=4d	XZ	$CsCl$	B2	cP2	Pm-3m (N°. 221)
4a= 4c, 4b=4d	YZ	NaTl	B32a	cF16	Fd-3m (N°. 227)
4a= 4b= 4c=4d	X	W	A2	cI2	Im-3m (N°. 229)

I.3.3. Structure cristalline des alliages full-Heusler :

Les composés full Heusler avec la stoechiométrie (2: 1: 1) se cristallisent selon la structure cubique à face centrée avec le prototype Cu_2MnAl ($L2_1$) qui appartient au

groupe d'espace Fm-3m (N°225)[15-17] . Cette structure se compose de quatre sous-réseaux (c-f-c) interpénétrés. Mais, il existe des cas où l'atome Y est le plus électro-négatif que l'atome X, par conséquent le composé se cristallise dans la structure prototype AgLi₂Sb qui appartient au groupe d'espace (F-43m N°216) [18]. Dans cette structure, tous les atomes sont bien arrangés tandis qu'il existe d'autres structures qui comportent un désordre au sein de la distribution des atomes sur les sites du réseau. Ce désordre va introduire des modifications dans la structure électronique ce qui va changer de multiples propriétés de ces alliages[19] .

I.3.4. Différents types de désordre dans la structure des Full-Heusler :

Plusieurs types de structures désordonnées ont été déterminés pour les alliages full-Heusler, comme la structure L2₁, Y, A2, DO₃, et B2 tel qu'il est montré sur le tableau (I.3)

Tableau I.3. Différentes structures des alliages full-Heusler [20].

Occupation des Sites	Formule générale	Type de structure			Groupe d'espace
		ICSD	SB	Pearson	
X, X', Y, Z	XX'YZ	LiMgPdSn	Y	cF16	F-43m (N°. 216)
X=X', Y, Z	X ₂ YZ	Cu ₂ MnAl	L2 ₁	cF16	Fm-3m (N°. 225)
X, X'=Y, Z	XX' ₂ Z	CuHg ₂ Ti	X	cF16	F-43m (N°. 216)
X=X'=Y, Z	X ₃ Z	BiF ₃	DO ₃	cF16	Fm-3m (N°. 225)
X=X', Y=Z	X ₂ Y ₂	CsCl	B2	cP2	Pm-3m (N°. 221)
X=Y, X'=Z	X ₂ X' ₂	NaTl	B32a	cF16	Fd-3m (N°. 227)
X=X'=Y=Z	X ₄	W	A2	cI2	Im-3m (N°. 229)

I.3.5. Structure cristalline des alliages quaternaire-Heusler :

Les composés *Heusler* quaternaires de la forme $XX'YZ$, d'où sont issus quatre atomes chimiques différents avec deux éléments différents X et X' également. Ils sont situés dans les positions $(0, 0, 0)$, $(0.25, 0.25, 0.25)$, respectivement, Y est placé sur les positions $(0.5, 0.5, 0.5)$ et Z sur les positions $(0.75, 0.75, 0.75)$. Dans ces composés, la valence de X' est inférieure à celle des atomes de X , et la valence de l'élément Y est inférieure à celle de X et X' [11]. Le prototype $LiMgPdSn$ est présenté par cette structure qui cristallise dans le groupe d'espace $F-43m$ (groupe d'espace N° 216) [21] (figure (I.3)) [22]. La séquence des atomes le long de la diagonale du cube cfc est $X-Y-X' -Z$ qui est énergiquement le plus stable [23].

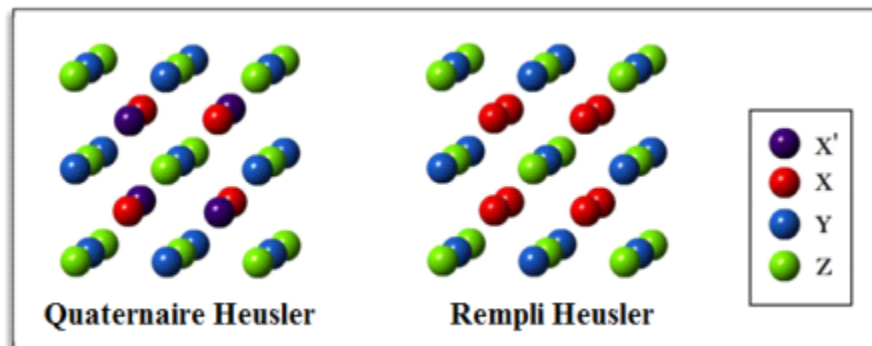


Figure I.3 : Structure cristalline de quaternaire-Heusler et de rempli-Heusler.

Suivant le comportement électronique :

I.4. Classification des alliages Heusler suivant le comportement électronique :

Selon le comportement électronique, les alliages Heusler peuvent être ferromagnétique, demi-métallique, ou semi-conducteur

I.4.1. Alliages Heusler ferromagnétique :

Le premier composé Heusler Cu_2MnAl a été fabriqué en 1903 par Heusler. Étonnamment, le composé est ferromagnétique, même bien qu'aucun de ses constituants

élémentaires ne montre pas ce comportement par eux-mêmes [21]. Ce matériau remarquable et ses relatives (une vaste collection de plus de 1500 composés) sont aujourd'hui connus sous le nom de composés Heusler et demi-Heusler (ou semi-Heusler). Étonnamment, leurs propriétés peuvent être prédites simplement en comptant le nombre de leurs électrons de valence [24]. Récemment, ils ont suscité un grand intérêt en raison de leur application potentielle en spintronique et dans les domaines liés à l'énergie verte, tels que les cellules solaires ou la thermoélectrique (TE).

I.4.2. Alliages Heusler demi-métal:

L'intérêt majeur de certains alliages Heusler que nous décrivons ici peuvent être magnétiques et présenter une structure électronique très différente selon le spin : ainsi la bande de valence de spin majoritaire peut être métallique, alors que la bande de valence de spin minoritaire peut être isolante ou semi-conductrice. Le terme demi-métal est utilisé pour décrire tout matériau ayant cette asymétrie de spin dans les bandes de structure (Figure.I.4). Les composés Heusler demi métalliques à base de Co_2 ont un grand intérêt en raison de leurs températures de Curie [25] élevées et sont utilisés aujourd'hui dans les jonctions magnétiques à effet tunnel [26]

I.4.3. Les alliages heusler semi-conducteurs :

Les composés Heusler avec huit électrons de valence par unité de formule sont étroitement liés aux semi-conducteurs classiques, tels que le silicium et le GaAs. Cependant, la conception de semi-conducteurs non conventionnels basés sur 18 pour les composés demi-Heusler ou 24 électrons de valence pour. Les composés Heusler sont également possibles d'entraînent une bande interdite de largeurs supérieures à 1 eV. (Figure.I.4). Les propriétés de ces matériaux exceptionnels sont quasiment inexplorées.

Dans le chapitre qui suit, nous allons étudier les demi-Heusler avec plus de détail et examiner les propriétés exceptionnelles de ces matériaux semi-conducteurs.

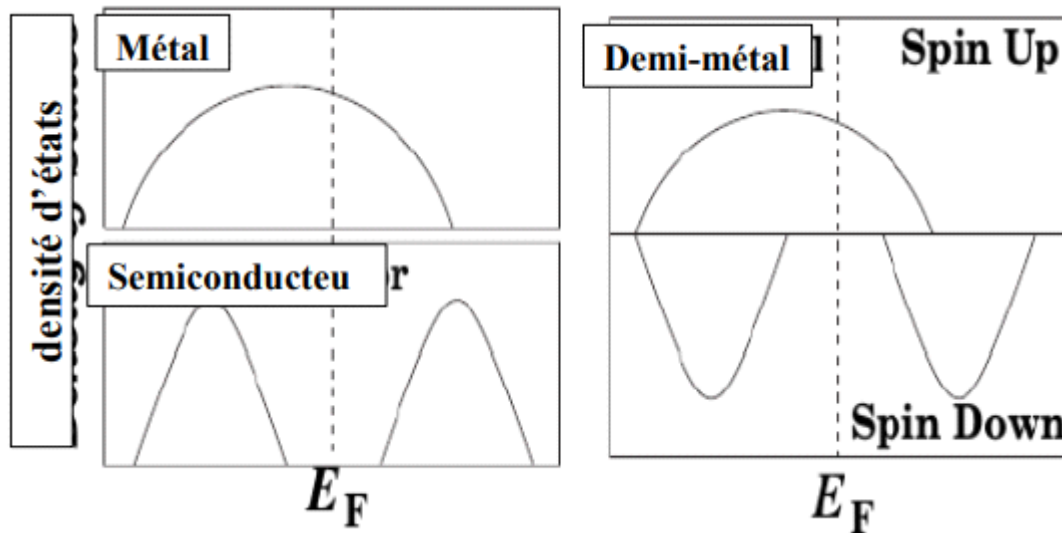


Figure. I.4: Représentation schématique de la densité d'états pour un demi- métal, métal et semi-conducteur [27].

I-5 Applications des alliages Heusler :

Les alliages Heusler semi-conducteur sont des matériaux prometteurs pour une variété d'applications en raison de leurs propriétés qui ne sont généralement pas observées dans les semi-conducteurs composés courants. Ces diverses propriétés nous permis de les étudier pour exploiter d'intéressante et de nouveaux phénomènes, et les problèmes actuels tels que la crise énergétique ou la pollution de l'environnement, accentuent l'activité de recherche dans le domaine de matériaux thermoélectriques nouveaux et de meilleure qualité. Les composés Heusler ont déjà montré des résultats prometteurs dans certain nombre domaines comme le domaine de la thermoélectricité à base de semi-conducteurs [28-30], les thermoélectriques à base de demi-Heusler ont des

conductivités thermiques élevée, et les principaux éléments constitutifs des demi-Heusler thermoélectriques sont relativement peu coûteux, non toxiques et abondants.

I.6. Conclusion :

Dans ce chapitre nous avons montré le contexte dans lequel ce mémoire est t'inscrit, notamment, nous avons défini les alliages Heusler avec l'ensemble d'études de leurs différentes propriétés, où ils présentent un domaine très étendu et qui reste toujours en évolution grâce à leurs nombreux avantages et à leurs contributions qui peuvent être utilisés dans des technologies nouvelles et leurs applications dans plusieurs secteurs : comme le secteur médical, militaire, spatial, industriel, etc. L'étude des alliages Heusler semi-conducteur est une idée très récente par rapport au nombre des prédictions théoriques et les analyses expérimentales qui existent dans la littérature, elle est amorcée après plus de cent ans la découverte de ces alliages.

Références :

1. Tuzcuoglu, H., *Corrélation entre les propriétés structurales et magnétiques des couches minces et nanostructures de Co_2FeAl* , 2014.
2. POPULAIRE, E., *Mlle BAHNES Aicha*, 2018, Université de Mostaganem.
3. ZENASNI, H., *Etude théorique des propriétés Magnétiques, électroniques et structurales des alliages Heusler*, 2013.
4. Sakurada, S. and N. Shutoh, *Effect of Ti substitution on the thermoelectric properties of (Zr, Hf) NiSn half-Heusler compounds*. Applied Physics Letters, 2005. **86**(8): p. 082105.
5. Spina, L., et al., *Compositional and structural variations in the ternary system Li–Al–Si*. Zeitschrift für Kristallographie-Crystalline Materials, 2003. **218**(11): p. 740-746.
6. Hohl, H., et al., *Efficient dopants for ZrNiSn-based thermoelectric materials*. Journal of Physics: Condensed Matter, 1999. **11**(7): p. 1697.
7. Boustani, I., *Contribution à l'étude des propriétés structurales, électronique et magnétique des alliages semi-Heusler: XMgC ($X = \text{Li}, \text{Na}$)*. 2019.
8. Miura, Y., K. Nagao, and M. Shirai, *Atomic disorder effects on half-metallicity of the full-Heusler alloys $\text{Co}_2(\text{Cr}_{1-x}\text{Fe}_x)\text{Al}$: A first-principles study*. Physical Review B, 2004. **69**(14): p. 144413.
9. Pacquentin, W., *Contribution à l'étude des propriétés physico-chimiques des surfaces modifiées par traitement laser: application à l'amélioration de la résistance à la corrosion localisée des aciers inoxydables*, 2011.
10. Villars, P., *LD Calvert Pearson's Handbook of Crystallographic Data for Intermetallic Phases*. ASM, Second Edition, Materials Park, OH, 1991.
11. Nuss, J. and M. Jansen, *Zur Abgrenzung der PbFCl - und Cu_2Sb -Strukturfamilien: Neubestimmung und Verfeinerung der Kristallstrukturen von CuMgSb , Cu_2Sb und CuMgAs* . Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie, 2002. **628**(5): p. 1152-1157.
12. Zerarga, F., *Etude ab-initio des propriétés structurales, élastiques, thermodynamiques, électroniques et optiques des spinelles ZnX_2O_4 ($X = \text{Al}, \text{Ga}$ et In)*, 2018.
13. BOUTERFAS, A., *Modélisation et simulation des propriétés magnétothermique appliqué aux matériaux ferromagnétiques de type Heusler quaternaire*, 04-03-2020.
14. Bacon, G. and J. Plant, *Chemical ordering in Heusler alloys with the general formula A_2BC or ABC* . Journal of Physics F: Metal Physics, 1971. **1**(4): p. 524.
15. Heusler, F., W. Starck, and E. Haupt, *Über magnetische manganlegierungun*. Verh. DPG, 1903. **5**: p. 220.
16. Heusler, O., *Crystal structure and the iron magnetism of manganese-aluminium-copper alloys*. Ann. Phys, 1934. **19**: p. 155-201.
17. Bradley, A.J. and J. Rodgers, *The crystal structure of the Heusler alloys*. Proceedings of the royal society of london. Series A, Containing Papers of a Mathematical and Physical Character, 1934. **144**(852): p. 340-359.
18. Kandpal, H.C., C. Felser, and R. Seshadri, *Covalent bonding and the nature of band gaps in some half-Heusler compounds*. Journal of Physics D: Applied Physics, 2006. **39**(5): p. 776.
19. Webster, P.J., *Heusler alloys*. Contemporary Physics, 1969. **10**(6): p. 559-577.
20. Graf, T., et al., *Crystal structure of new Heusler compounds*. Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie, 2009. **635**(6-7): p. 976-981.
21. Heusler, F., *Über magnetische manganlegierungen*. Verhandlungen der Deutschen Physikalischen Gesellschaft, 1903. **5**: p. 219.

22. Drews, J., U. Eberz, and H.-U. Schuster, *Optische Untersuchungen an farbigen Intermetallischen Phasen*. Journal of the Less Common Metals, 1986. **116**(1): p. 271-278.
23. Alijani, V., et al., *Quaternary half-metallic Heusler ferromagnets for spintronics applications*. Physical Review B, 2011. **83**(18): p. 184428.
24. Felser, C., G.H. Fecher, and B. Balke, *Spintronics: a challenge for materials science and solid-state chemistry*. Angewandte Chemie International Edition, 2007. **46**(5): p. 668-699.
25. Crooker, S., et al., *Terahertz spin precession and coherent transfer of angular momenta in magnetic quantum wells*. Physical review letters, 1996. **77**(13): p. 2814.
26. Araki, S., et al., *Which spin valve for next giant magnetoresistance head generation?* Journal of Applied Physics, 2000. **87**(9): p. 5377-5382.
27. Galanakis, I. and P.H. Dederichs, *Half-metallic alloys: fundamentals and applications*. Vol. 676. 2005: Springer.
28. Shutoh, N. and S. Sakurada, *Thermoelectric properties of the $T_{ix}(Zr_{0.5}Hf_{0.5})_{1-x}NiSn$ half-Heusler compounds*. Journal of alloys and compounds, 2005. **389**(1-2): p. 204-208.
29. Zhu, T., et al., *High efficiency half-Heusler thermoelectric materials for energy harvesting*. Advanced Energy Materials, 2015. **5**(19): p. 1500588.
30. Liu, Y., et al., *Demonstration of a phonon-glass electron-crystal strategy in (Hf, Zr) NiSn half-Heusler thermoelectric materials by alloying*. Journal of Materials Chemistry A, 2015. **3**(45): p. 22716-22722.

Chapitre II

Résultats et

discussions

II.1. Introduction :

Les alliages Heusler sont une classe polyvalente de composés intermétalliques, impliquant plus de 1500 composés[1]. Les caractéristiques physiques des matériaux de Heusler peuvent facilement être prédites par le nombre d'électrons de valence (VEC). Cette relation a été introduite par Jeitschko en 1970[2]. Par exemple, les composés Heusler avec 8 ou 18 VEC sont semi-conducteurs extraordinairement stables[3]. Leur potentiel extraordinaire et leurs propriétés multifonctionnelles, par exemple. magnéto-calorique, magnéto-électronique et semi-conducteur, promouvoir le développement de nouveaux matériaux Heusler pour les technologies énergétiques[3]. Aujourd'hui, la recherche des matériaux Heusler émerge et attirer un intérêt croissant en raison de leurs propriétés multiples pour diverses applications telles que l'optoélectronique [4, 5], la thermoélectricité, la spintronique[1] et l'isolateurs topologiques[6]. Une distinction est faite entre les alliages demi Heusler (HH) avec une composition 1 : 1 : 1 et les alliages rempli-Heusler (FH) avec une composition 2 : 1 : 1. L'objectif de notre travail est l'étude des propriétés structurales, élastiques, électroniques et optiques du composé KMgP.

II.2. Détail de calcul :

Avant de développer tous les détails de ce chapitre, nous énonçons d'abord les paramètres utilisés dans la méthode de calcul ab-initio basée sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) [7] que nous avons choisi et fixé pour nos calculs. Les calculs ont été effectués par la méthode des ondes planes augmentées et linéarisées (FP-LAPW) [8], dans le cadre de la DFT, utilisant le code WIEN2k [9]. Pour le traitement du potentiel d'échange et corrélation, l'approximation du gradient généralisé (GGA) telle que développée par Perdew, Burke et Ernzerhof[10] a été utilisée. Les fonctions de base, les densités électroniques, ainsi que les potentiels sont développées en combinaisons d'harmoniques sphériques autour des sites atomiques, c'est-à-dire dans les sphères atomiques, et en série de Fourier dans les régions

interstitielles. Le paramètre $R_{MT} * K_{max}$ utilisé égale à 8, où R_{MT} est le plus petit rayon muffin-tin de la sphère MT et K_{max} le module maximal de vecteur réciproque dans la première zone de Brillouin. Tableau II.1 montre les rayons des sphères R_{MT} des différents atomes pris en considération durant les calculs par le code WIEN2k. L'intégration de la zone de Brillouin est réalisée avec 3000 k-points. Le **tableau II.1**. Représente les valeurs des rayons R_{MT} des différents sites atomiques donnés en unités atomiques (u.a) pour les différents atome K, Mg et P.

Tableau II.1 : Valeurs des R_{MT} en u.a pour les différents atomes K, Mg, et P

Atome	K	Mg	P
R_{MT}	2.2	2.09	2.0

II.3. Propriétés structurales :

Les propriétés structurales de KMgP ont été calculées en utilisant l'approximation PBE-GGA pour évaluer l'énergie de corrélation d'échange. **Figure II.1**. Montre la structure cristalline du composé KMgP et les positions de chaque atome. Le groupe d'espace des demi-Heusler est le groupe d'espace F43m (espace gr. n ° 216). Les positions Wyckoff pour K sont (0,5, 0,5, 0,5) tandis que Mg en position (0, 0, 0) et P en (0,25, 0,25, 0,25). Les cellules unitaires simulées ont été optimisées afin de déterminer les paramètres structuraux du matériau KMgP.

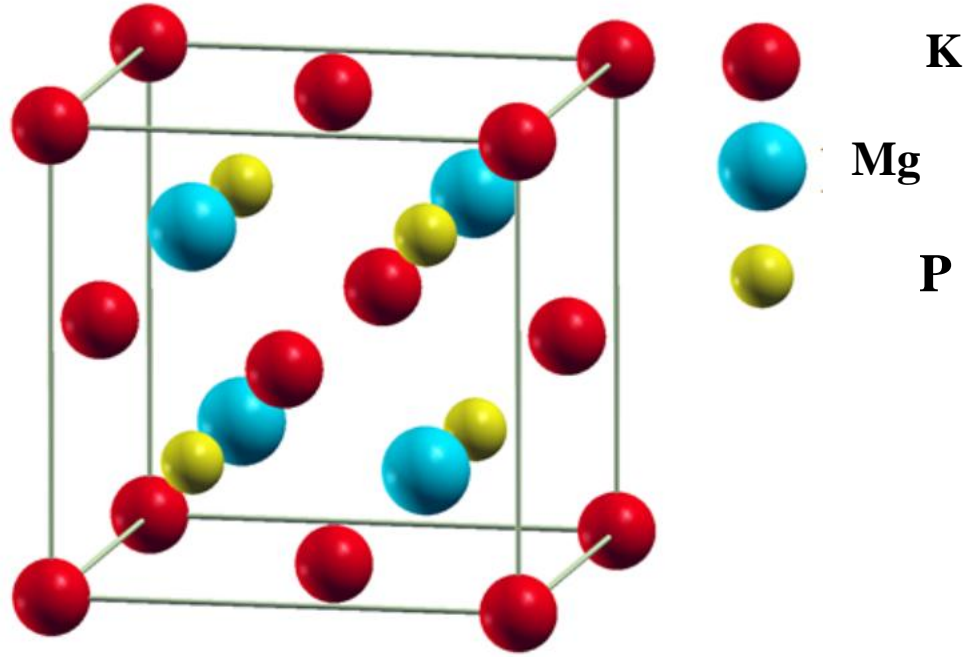


Figure II.1: Structure cristalline de KMgP .

les énergies totales calculées sont adaptées au Équation d'états de Birch-Muringhan[10].

$$E(V) = E_0 + \frac{9V_0B_0}{16} \left\{ \left[\left(\frac{V_0}{V} \right)^{2/3} - 1 \right]^3 \dot{B}_0 + \left[\left(\frac{V_0}{V} \right)^{2/3} - 1 \right]^2 \left[6 - 4 \left(\frac{V_0}{V} \right)^{2/3} \right] \right\} \quad \text{II.1}$$

Où $E(V)$ représente l'énergie totale en fonction de volume de maille élémentaire V , et V_0 le volume de la maille primitive à une pression nulle, B_0 et \dot{B}_0 sont le module de compressibilité et sa dérivée, respectivement. Le module de compressibilité est déterminé par l'équation :

$$B = V \frac{\partial^2 E}{\partial^2 V} \quad \text{II.2}$$

Les propriétés structurales au voisinage de l'équilibre statiques tel que le paramètre de réseau à l'équilibre a_0 , le module de compressibilité à pression nulle B et sa dérivée B' , par rapport à la pression sont ensuite calculées en utilisant l'approximation PBE-GGA à partir du volume V_0 de l'état fondamental qui donne le minimum d'énergie à l'équilibre (c.-à-d. le minimum de la courbe $E_{\text{tot}}(V)$). Ces calculs théoriques nécessitent une parfaite connaissance des différents paramètres de la structure cristallographique que sont le paramètre du réseau et les positions atomiques des atomes au sein de la maille cristalline élémentaire. Nous avons

effectué des optimisations structurales sur l'alliage demi Heusler KMgP. On a trois positions possible pour deux phases, non magnétique (NM), et ferromagnétique (FM) [6]. D'après ce **tableau II.2**. On peut avoir trois types de structures, en permutant entre les différentes positions des atomes du composé KMgP.

Tableau II.2 : Les arrangements possibles des positions atomiques des éléments K, Mg et P.

Type	K	Mg	P
Type I	(1/2,1/2,1/2)	(0,0,0)	(1/4,1/4,1/4)
Type II	(1/2,1/2,1/2)	(1/4,1/4,1/4)	(0,0,0)
Type III	(1/4,1/4,1/4)	(1/2,1/2,1/2)	(0,0,0)

La **figure II.2**. Représente les différentes courbes pour les différents types et phases. On peut voir à partir de ces courbes que notre composé étudié est stable énergétiquement dans sa phase non magnétique (NM) pour la structure de type I. En se basant sur l'ajustement de ce résultat sur l'équation d'état de Birch-Murnaghan, on obtient les paramètres de l'état fondamental (V_0 , B (GPa), BP , $E_{0,a}$ (Bohr)), et on les compare avec ceux d'autres travaux expérimentaux, et théoriques [5, 11], qui sont cités dans le **tableau II.3**.

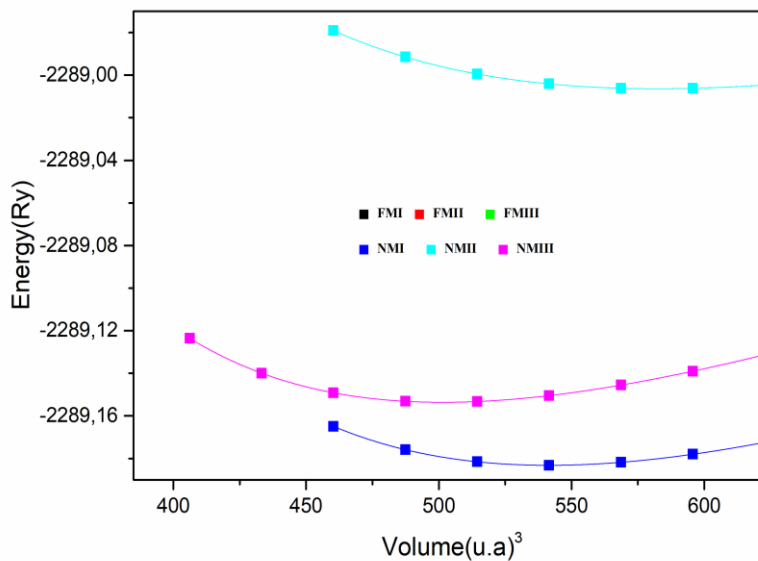


Figure II.2 : Variation de l'énergie totale en fonction du volume pour KMgP, pour les différents positions et phases.

Tableau II.3: Paramètre de maille a (Å), Volume de la maille, Module de compressibilité B (GPa), sa dérivée B' et Energie totale (eV) pour KMgP.

KMgP	Phase	a (Å)	V_0	B (GPa)	B'	E_0
Nos calculs	NMI	6.8465	541.4217	33.2019	4.3148	2289.183184
	NMII	7.0152	582.4581	20.4873	4.4056	-2289.006399
	NMIII	6.6738	501.4770	33.2068	4.4693	-2289.15362
	FMI	6.8465	541.4226	33.2009	4.3140	-2289.18318
	FMII	7.0152	582.4514	20.5030	4.3966	- 2289.00639
	FMIII	6.6738	501.4785	33.2069	4.4690	-2289.15362
Autre calculs		6.005[11]		46.156[11]	4.267[11]	

II. 4. Propriétés élastiques :

II.4.1.Introduction :

Le comportement élastique des solides est lié à la rigidité de la liaison atomique. Par exemple, si le type de liaison dans un solide particulier est connu, on peut prédire quelques aspects de son comportement élastique, comme les constantes élastiques C_{ij} . Ces constantes C_{ij} déterminent la réponse du cristal aux forces externes et fournissent les informations sur les caractéristiques des liaisons entre les plans atomiques adjacents, sur le caractère anisotrope des liaisons et sur la stabilité de la structure. Chacune de ces constantes élastiques représente une mesure de la dureté pour un type particulier de déformation de la maille élémentaire. Les matériaux cubiques possèdent trois constantes élastiques indépendantes, C_{11} , C_{12} et C_{44} . Ces coefficients sont évalués par un calcul de l'énergie totale pour un système perturbé[12]. Ainsi pour les calculer, on a utilisé la méthode de Mehl[13, 14]. Un ensemble de trois équations est nécessaire pour déterminer les trois constantes [15], ce qui signifie que trois types de

déformation doivent être appliqués aux cristaux au départ. Pour le calcul des coefficients C_{11} et C_{12} , on applique un tenseur de contrainte orthorhombique à volume conservé donné par l'expression suivante :

$$\bar{\epsilon} = \begin{bmatrix} \delta & 0 & 0 \\ 0 & -\delta & 0 \\ 0 & 0 & \frac{\delta^2}{(1-\delta^2)} \end{bmatrix} \quad \text{II.3}$$

où δ est la contrainte appliquée. L'application de cette contrainte influe sur le calcul de l'énergie totale. Pour le coefficient C_{44} , on utilise un tenseur de contrainte monoclinique à volume conservé donné à l'expression suivante :

$$\bar{\epsilon} = \begin{bmatrix} 0 & \frac{\delta}{2} & 0 \\ \frac{\delta}{2} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & \frac{4}{(4-\delta^2)} \end{bmatrix} \quad \text{II.4}$$

Dans ce cas, l'expression de l'énergie totale devient

$$E(\delta) = E(-\delta) = E(0) + \frac{1}{2} C_{44} V_0 \delta^2 + O(\delta^4) \quad \text{II.5}$$

Avec $E(0)$ est l'énergie du système à l'état initial (sans contrainte). Pour un cristal cubique isotrope, le module de compression s'écrit en fonction de C_{11} et C_{12} .

$$B = \frac{C_{11} + 2C_{12}}{3} \quad \text{II.6}$$

En combinant les équations, on peut déterminer facilement les deux constantes élastiques C_{11} et C_{12} , alors que la troisième constante élastique C_{44} est déduite directement de l'équation (II.4). A partir de la détermination des constantes élastiques C_{11} , C_{12} et C_{44} il est possible de calculer d'autres constantes mécaniques (élastiques) tels que le module de cisaillement G , le module de Young E , le coefficient de Poisson ν et le facteur d'anisotropie A en utilisant les formules suivantes[16] :

$$G = \frac{C_{11} - C_{12} + 3C_{44}}{5} \quad \text{II.7}$$

$$A = \frac{2C_{44}}{C_{11}-C_{12}} \quad \text{II.8}$$

$$E = \frac{(C_{11}-C_{12})(C_{11}+2C_{12})}{C_{11}+C_{12}} \quad \text{II.9}$$

$$\nu = \frac{9BG}{3B+G} \quad \text{II.10}$$

Afin d'étudier la stabilité structurelle et les propriétés mécaniques d'un matériau, les propriétés élastiques sont calculées en utilisant la méthode IRelast implémentée dans le code WIEN2K. On observe que les constantes C_{ij} pour du composé KMgP sont positive et vérifient les critères de stabilité mécanique pour les cristaux cubiques [17]. D'après le **tableau II.4**, Nos résultats montrent bien que le composé vérifient les critères de stabilité mécanique des cristaux cubiques $C_{11}>0$, $C_{11}-C_{12}> 0$, $C_{44}> 0$ et $C_{11}+ 2C_{12}> 0$. De plus, le module de compressibilité satisfait l'inégalité $C_{12}< B < C_{11}$. On peut remarquer aussi que la valeur du module de compressibilité calculé des propriétés élastiques est presque le même calculé dans les propriétés structurales. Le module d'Young E est un autre paramètre mécanique qui sert à donner des mesures de la rigidité du matériau égale à **60.156GPa** qui est une valeur confirmant la rigidité du matériau, Le coefficient de Poisson est un paramètre important utilisé pour fournir des informations sur la stabilité du cristal contre le cisaillement, égale à 0.202 qui est une valeur inférieure à 0.25 ce qui indique la non-centralisation des inter-force de ce matériau. Le rapport (B / G) du matériau égale à 1.349 qui inférieure à la valeur critique 1.75 qui sépare les comportements ductile au fragile ($\text{fragile}<1.75< \text{ductile}$), alors on peut classier notre composé comme un matériau fragile. Pour un cristal isotropique, A est égal à 1, la déviation à cette valeur indique le comportement anisotrope , pour notre matériau A égale à 0.72 qui nous permet de le classier comme matériau anisotrope. Nous avons comparé nos résultats avec d'autre calculs théoriques.

Tableau II.4 : Constantes élastiques calculées C_{ij} (GPa), module de compressibilité B (GPa), module de cisaillement G (GPa), module de Young E (GPa), coefficient de Poisson ν , facteur d'anisotropie A et rapport B/G au volume d'équilibre pour le composé KMgP.

KMgN	Nos calculs	Autre calculs
C_{11}	74.371	64.96[11]
C_{12}	13.441	5.07[11]
C_{44}	21.907	16.55 [11]
B	33.750	23.34 [11]
G	25.004	7.9 [11]
E	60.156	21.37 [11]
ν	.202	0.34[11]
B/G	1.35	2.94 [11]
A	0.72	0.55 [11]

II.4.2. Température de Deby :

La température de Debye est un paramètre fondamental important lié à plusieurs propriétés physiques tel que la chaleur spécifique et la température de fusion et l'énergie de vibration a point zéro. Nous avons estimé la température de Debye en utilisant la vitesse du son moyenne v_m , par le suivant équation :

$$\theta_D = \frac{h}{k} \left[\frac{3n}{4\pi} \left(\frac{N_A \rho}{M} \right) \right]^{\frac{1}{3}} v_m \quad \text{II.11}$$

où h est la constante du Planck, k le constante du Boltzmann, N_A le nombre de l'Avogadro, n le nombre d'atomes par unité de la volume, M la masse moléculaire par unité de la formule, la densité $\rho = \left(\frac{M}{V} \right)$. la vitesse moyenne du son donne par l'équation :

$$v_m = \left[\frac{1}{3} \left(\frac{2}{v_t^3} + \frac{1}{v_l^3} \right) \right]^{\frac{1}{3}} \quad \text{II.12}$$

Où v_l et v_t , est la vitesse longitudinale et transversale respectivement, et sont données par les expressions suivantes :

$$v_l = \sqrt{\frac{3B+4G}{3\rho}} \quad \text{et} \quad v_t = v \sqrt{\frac{G}{\rho}} \quad \text{II.13}$$

D'après le **tableau II.5**, la température de Debye égale à 639.24 et la température de fusion T_m égale à 1714.8859.

Tableau II.5 : vitesses de propagation du son longitudinal, transversal et moyenne (v_t , v_l et v_m respectivement en m/s, et la température de Debye θ_D en K, la température de fusion T_m en K).

v_m	v_l	v_t	θ_D	T_m
3951.08	5860.52	3577.8	393.356	992.529+300

II.5. Propriétés électroniques :

II.5.1 .Structure de bande :

La théorie des bandes est une modélisation des valeurs d'énergie que peuvent prendre les électrons d'un solide à l'intérieur de celui-ci. Généralement, ces électrons n'ont la possibilité de prendre que des valeurs d'énergie comprises dans certains intervalles, lesquels sont séparés par des bandes d'énergie interdites. Cette modélisation conduit à parler de bandes d'énergie ou de structure de bandes. La structure de bande est l'un des concepts les plus importants en physique des solides, elle fournit des informations sur les niveaux électroniques ² dans les structures idéales, cette dernière est une gamme continue d'énergies appelée bande d'énergie qui a été utilisée avec succès pour expliquer plusieurs propriétés physiques, électroniques, optiques des cristaux. En utilisant la méthode FP-LAPW avec l'approximation GGA, on a calculé les structures des bandes électroniques ainsi que la densité d'état de notre composé KMgN suivant les directions de haute symétrie. Les calculs de structure de bande ont été montrés dans **la figure II.3** présente la structure de bande KMgP, on observe que il y a un bande interdite directe entre la bande de valence et la bande de conduction au point de

symétrie Γ , et le gap égale $E_g=0.749$, donc le matériau KMgP est un matériau semi conducteur.

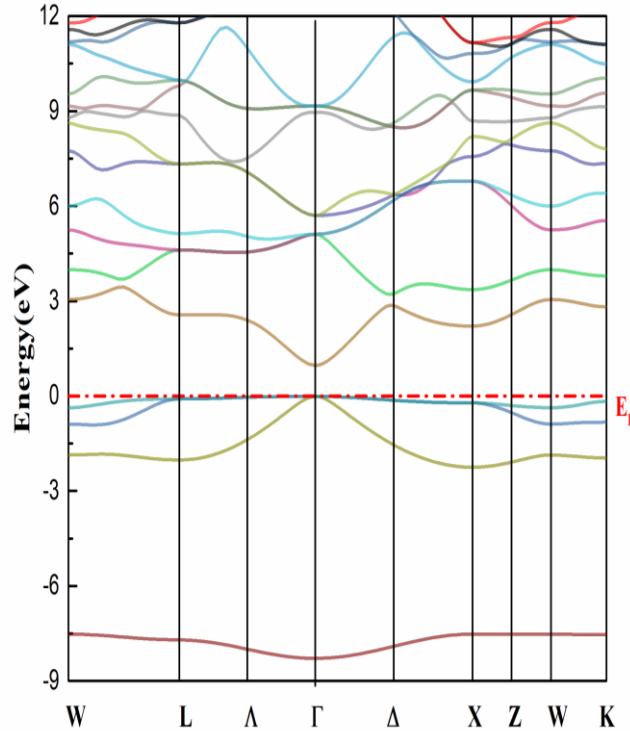


Figure II.3: Structure de bande de KMgP.

II.5.2 Densité d'états :

La densité d'états (DOS) est une grandeur physique importante pour comprendre les états électroniques dans le matériau et leur influence sur ses propriétés physiques. La majeure partie, des propriétés de transport électronique sont déterminées sur la base de la connaissance de la densité d'états. Elle permet aussi de connaître la nature des liaisons chimiques dans un matériau (calculant le taux d'occupation de chaque état électronique) et par conséquent le transfert de charge entre les orbitales et les atomes. La **figures II.4** illustre la densité d'état totale du composé KMgP obtenue par l'approximation GGA. D'après la **figure II.4** on remarque que le calcul de densité d'état totale et partielle est entre -9 eV et 17eV.

De -9eV à 0 eV on remarque que la contribution des orbitales s et p de l'atome de P est la plus importante mais la contribution des orbitales s et p de l'atome Mg sont faible que la précédente, la contribution des états s et p de l'atome K sont presque nulle.

On peut voir aussi une bande interdite, autour de niveau de Fermi de largeur 0.75 eV. Ce qui confirme que notre composé étudié est un semi-conducteur.

De 1 eV à 17 eV on peut observer qu'il ya une contribution des orbitales s et p de l'atome Mg et s p de de l'atome P , la contribution des autres orbitales est négligeable.

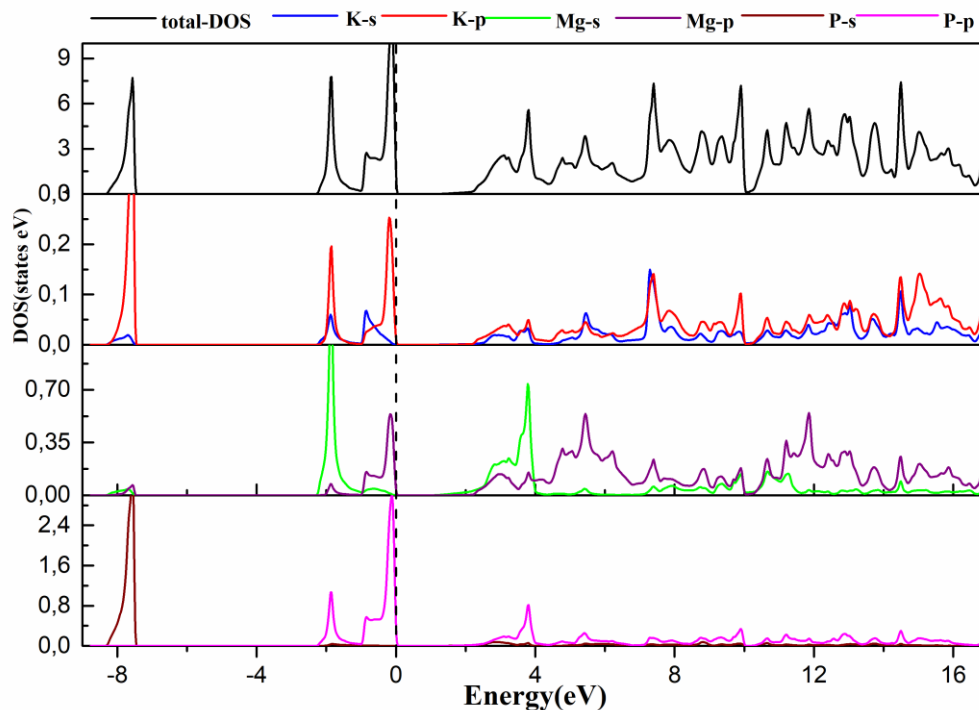


Figure .II.4 : Densité d'états totale du composé KMgP.

II.6. Propriétés optiques :

II.6.1 Introduction :

Dans la physique de l'état solide, il est d'un grand intérêt de connaître les différentes manières dont la lumière interagit avec la matière, tels que l'absorption, la transmission, la réflexion, la diffusion et l'émission. En premier lieu, nous présenterons la fonction diélectrique dans le cadre de la mécanique quantique, ensuite nous déterminerons le lien

existant entre la partie réelle et imaginaire de la fonction diélectrique et l'indice complexe à travers les relations de Kramers-Kronig.

II.6.2.Fonction diélectrique :

Les propriétés optiques peuvent être obtenues par détermination de la fonction diélectrique. La fonction diélectrique, $\epsilon(\omega) = \epsilon_1(\omega) + i\epsilon_2(\omega)$. ϵ_1 représente la partie réelle tandis que ϵ_2 représente la partie imaginaire, En réalité, la partie imaginaire $\epsilon_2(\omega)$ est calculé à partir de la densité conjointe d'états « Joint Density of States » (JDOS). La partie réelle $\epsilon_1(\omega)$ est déduite de $\epsilon_2(\omega)$ en utilisant les relations de Kramer-Kronigce sont ces deux grandeurs qui fournissent l'ensembles des caractéristiques électriques et optiques d'un matériau.

La partie imaginaire :

La figure II.5 illustre la partie imaginaire de la fonction diélectrique du matériau KMgP dans la gamme d'énergie de 0 eV à -13.5 eV. Sur cette figure II.5, nous remarquons $\epsilon_2(\omega)$, présente une augmentation à partir de 0.82eV qui est la première apparition E_0 des transitions optiques directes. Le premier pic principal est situé à environ 1.70 eV, le deuxième à 3.06eV, tandis que les autres sont respectivement situés à 3.90, 4.61 et 7.52eV. Ceci est montré dans le tableau. **II.6.**

Tableau II.6. Les positions des différents pics en (eV) de la partie imaginaire $\epsilon_2(\omega)$ et le constant diélectrique statique $\epsilon_1(0)$ et l'indice de réfraction $n(0)$ calculés pour composé étudié KMgP.

KMgP	E_0	E_1	E_2	E_3	E_4	E_5	$\epsilon_1(0)$	$n(0)$
	0.82	1.70	3.06	3.90	4.61	7.52	7.95	2,6

Le maximum de l'absorption pour le composé est situé à 3.11 eV. C'est à dire la partie imaginaire de la fonction diélectrique montre un pic principal dans la région spectrale du visible et tous les autres pics sont dans la région UV .

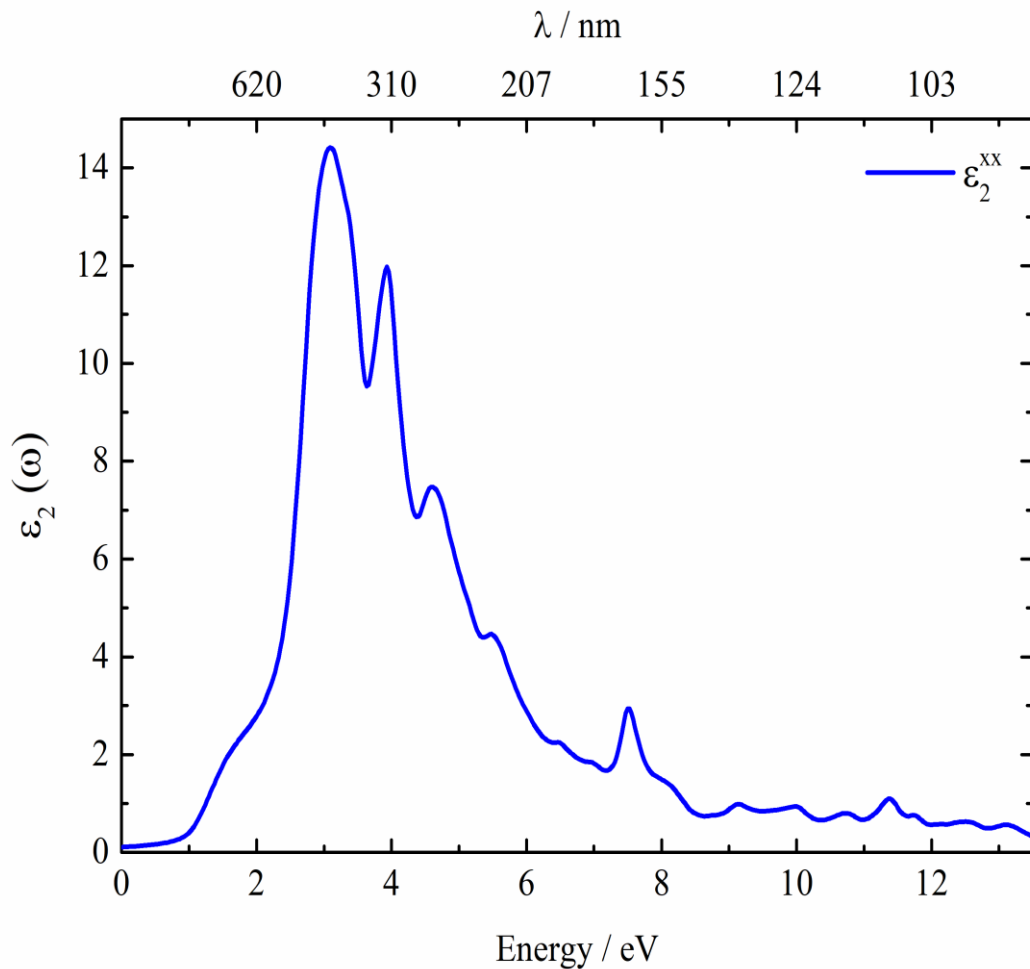


Figure II.5 : La partie imaginaire de la fonction diélectrique de KMgP.

La partie réelle :

La Figure. II. 06, montre qu'à partir de la valeur $\epsilon_1(0)$, augmente avec l'augmentation de l'énergie des photons, pour atteindre un pic . Puis elle diminue jusqu'à un minimum, puis augmente de nouveau jusqu'à devenir constante dans les régions UV lointains. La partie réelle, $\epsilon_1(\omega)$ de la fonction diélectrique à 0eV pour KMgP est égale à 7.95, et l'indice de réfraction $n(\omega)$ à 0 eV égale 2.81. Le passage par la valeur zéro du spectre signifie l'inexistence de la diffusion. Il faut noter qu'à cette valeur énergétique, la dispersion est nulle, et par conséquent l'absorption est maximale.

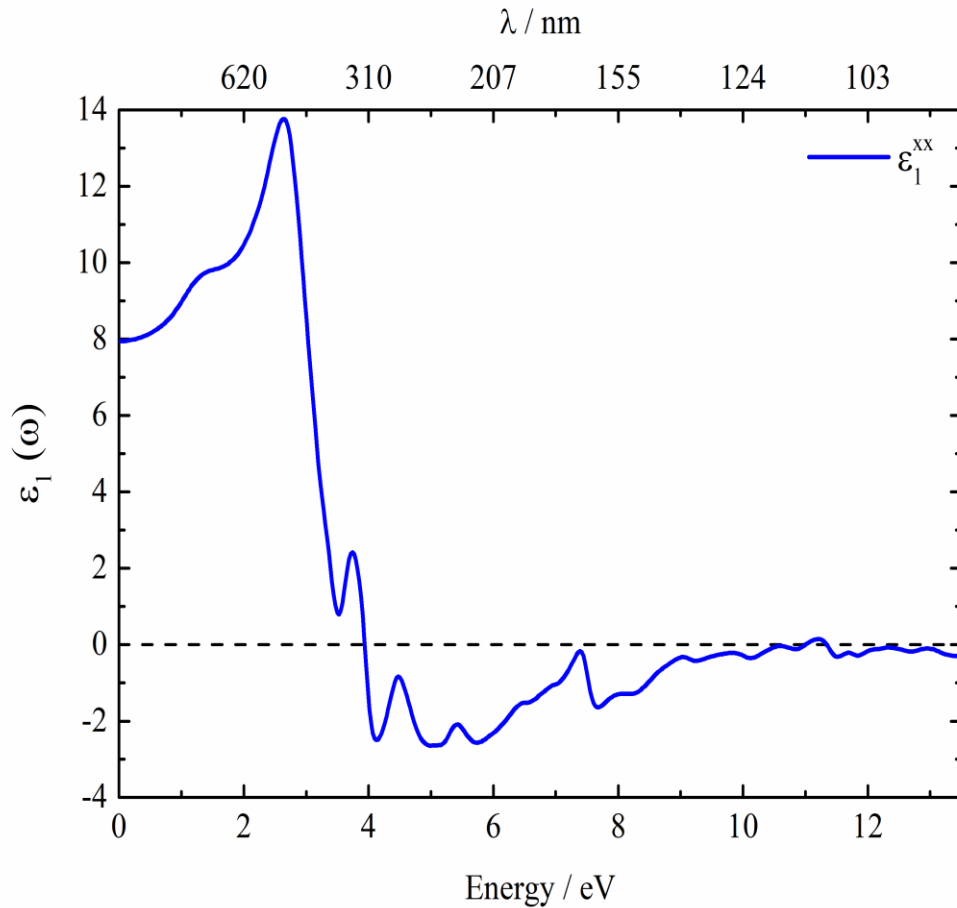


Figure II.6: Partie réel de la fonction diélectrique de KMgP.

II.6.3.Coefficient d'absorption :

Le coefficient d'absorption est calculé par la relation suivante :

$$\alpha(\omega) = \frac{4\pi k(\omega)}{\lambda} \quad \text{II.14}$$

Où $k(\omega)$ est le coefficient d'extinction et λ représente la longueur d'onde de la lumière dans le vide. L'absorption des photons est à l'origine de la transition optique inter-bande. L'évolution du coefficient d'absorption est représentée sur la figure II.7. D'après cette figure, on remarque que l'absorption commence à partir de l'énergie 0.744eV.

Le seuil d'absorption fondamental commence à environ 0.76 eV, cette valeur correspond au gap d'énergie pour KMgP. **La figure (II.7)** montre qu'il y a une forte absorption entre (2.46 eV et 7.66 eV). L'absorption commence à augmenter jusqu'à arriver au

maximum pour une énergie de 7.66eV, puis diminue d'une manière progressive mais ne s'annule . On peut constater aussi que ce matériau est très utile pour les dispositifs optoélectroniques opérant dans le domaine de l'ultraviolet.

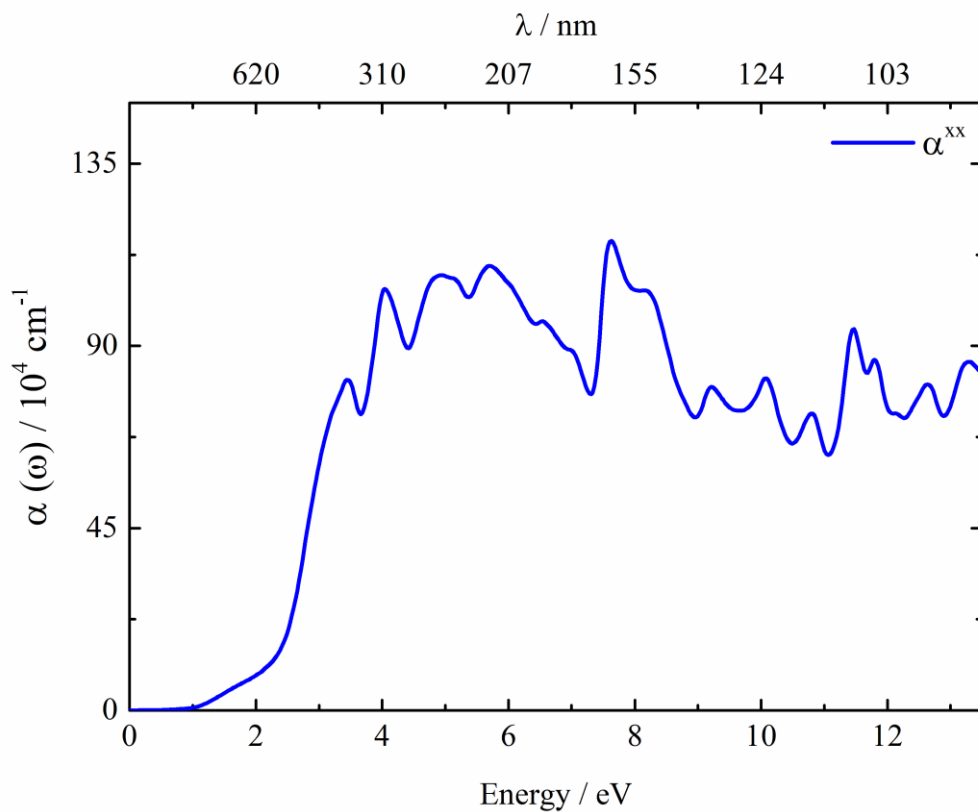


Figure II.7: Coefficient d'absorption $\alpha(\omega)$ de KMgP.

II.6.4 Spectres de Réflectivité :

Autre grandeur optique très intéressante qui peut être déduite de l'indice complexe, c'est le coefficient de réflexion R. Ce paramètre important caractérise la partie d'énergie réfléchi à l'interface du solide, il est défini par la relation suivante :

$$R(\omega) = \left| \frac{N - 1}{N + 1} \right|^2 = \frac{(n - 1)^2 + k^2}{(n + 1)^2 + k^2} \quad \text{II.15}$$

Où : N: est l'indice de réfraction complexe

n : est l'indice de réfraction.(partie réelle de N)

k : est le coefficient d'extinction.(partie imaginaire de N)

D'après la Figure .II.8, on observe que la réflectivité à fréquence nulle est égale à 0.227, puis la réflectivité augmente dans la région spectrale de l'infra-rouge et continue à augmenter dans les régions spectrales du visibles et UV. Après cette augmentation une diminution de la réflectivité se produit jusqu'à une énergie égale à 7.39 eV, puis la réflectivité augmente de nouveau arrivant à un pic maximal pour un énergie égale à 8.42 eV.

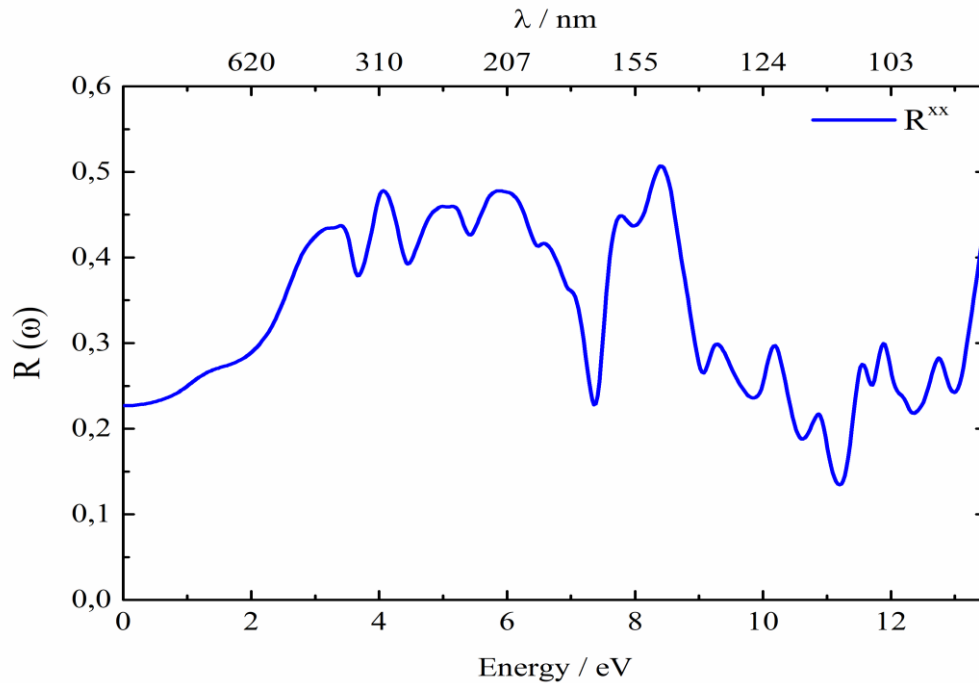


Figure II.8: Réflectivité de KMgP.

La position du pic principal et sa largeur totale de la réflectivité optique pour le composé est illustré dans le tableau (II.7). D'après Le tableau II.7 on voit la position et largeur de la réflectivité est égale à 8.42, 7.33 respectivement.

Tableau .II.7 Pic principale et la largeur de la conductivité optique de KMgP.

KMgP	
Pic (eV)	8.42
Largeur(eV)	7.33

II.6.5. Indice de Réfraction :

Pour les matériaux optiques, la connaissance de l'indice de réfraction $n(\omega)$ est essentielle pour son utilisation comme dispositifs photoniques et optiques, guides d'ondes, cellules solaires et détecteurs. L'indice de réfraction $n(\omega)$ est lié aux interactions atomiques microscopiques est un paramètre physique très important, [18-25] [Nous considérons le cristal comme une collection de charges électriques. D'autre part, l'indice de réfraction sera lié à la densité et la polarisabilité locale de ces entités.

$$n(\omega) = \left(\frac{\varepsilon_1(\omega) + \sqrt{\varepsilon_1^2(\omega) + \varepsilon_2^2(\omega)}}{2} \right)^{1/2} \quad \text{II.16}$$

Pour les semi-conducteurs, l'indice de réfraction $n(\omega)$ est calculé par la partie réelle de la fonction diélectrique [26, 27] en utilisant la relation II.17.

$$n(\omega) = \sqrt{\varepsilon_1(\omega)} \quad \text{II.17}$$

La figure II.9 montre la variation de l'indice de réfraction $n(\omega)$ du composé KMgP en fonction de l'énergie incidente des photons. L'indice de réfraction à 0eV pour KMgP est égale à $n(0) = 2.819$.

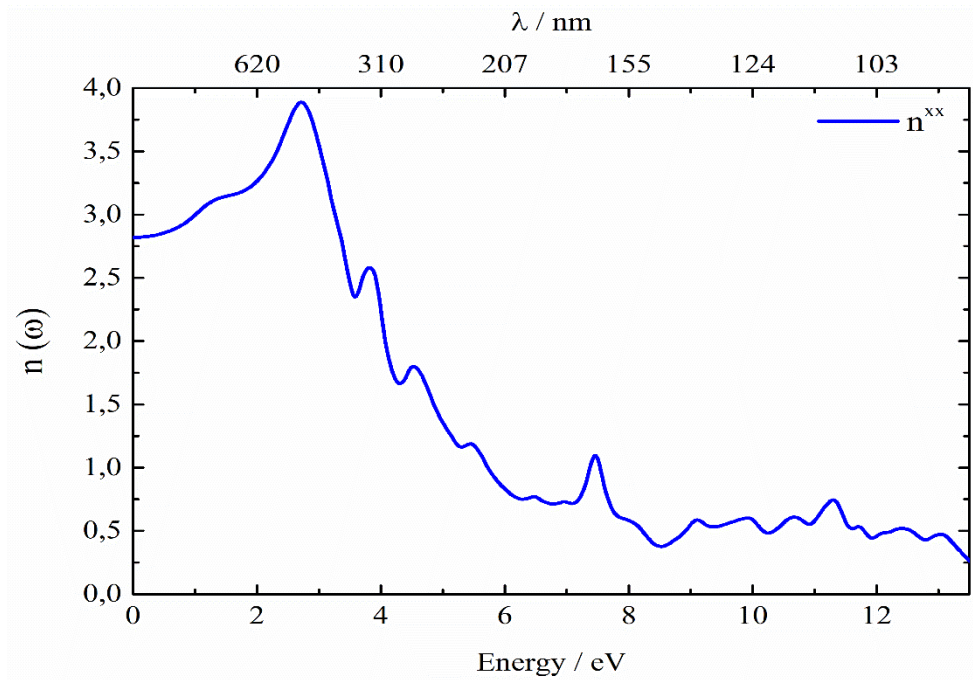


Figure II.9: Indice de réfraction de KMgP.

References

1. Felser, C., G.H. Fecher, and B. Balke, *Spintronics: a challenge for materials science and solid-state chemistry*. Angewandte Chemie International Edition, 2007. **46**(5): p. 668-699.
2. Jeitschko, W., *Transition metal stannides with MgAgAs and MnCu₂Al type structure*. Metallurgical Transactions, 1970. **1**(11): p. 3159-3162.
3. Graf, T., C. Felser, and S.S. Parkin, *Simple rules for the understanding of Heusler compounds*. Progress in solid state chemistry, 2011. **39**(1): p. 1-50.
4. Kacimi, S., H. Mehnane, and A. Zaoui, *I-II-V and I-III-IV half-Heusler compounds for optoelectronic applications: Comparative ab initio study*. Journal of Alloys and Compounds, 2014. **587**: p. 451-458.
5. Kieven, D., et al., *I-II-V half-Heusler compounds for optoelectronics: Ab initio calculations*. Physical Review B, 2010. **81**(7): p. 075208.
6. Chadov, S., et al., *Tunable multifunctional topological insulators in ternary Heusler compounds*. Nature materials, 2010. **9**(7): p. 541-545.
7. Galli, G., *Linear scaling methods for electronic structure calculations and quantum molecular dynamics simulations*. Current Opinion in Solid State and Materials Science, 1996. **1**(6): p. 864-874.
8. Gill, P.M., *Molecular integrals over Gaussian basis functions*, in *Advances in quantum chemistry* 1994, Elsevier. p. 141-205.
9. Blaha, P., et al., *wien2k. An augmented plane wave+ local orbitals program for calculating crystal properties*, 2001.
10. Murnaghan, F., *The compressibility of media under extreme pressures*. Proceedings of the national academy of sciences of the United States of America, 1944. **30**(9): p. 244.
11. Mehnane, H., et al., *First-principles study of new half Heusler for optoelectronic applications*. Superlattices and Microstructures, 2012. **51**(6): p. 772-784.
12. Kittel, C., *Introduction to Solid State Physics, 6th edn., translated by Y. Uno, N. Tsuya, A. Morita and J. Yamashita*, (Maruzen, Tokyo, 1986) pp, 1986: p. 124-129.
13. Mehl, M., et al., *Structural properties of ordered high-melting-temperature intermetallic alloys from first-principles total-energy calculations*. Physical Review B, 1990. **41**(15): p. 10311.
14. Mehl, M.J. and D. Papaconstantopoulos, *Tight-binding total energy methods for magnetic materials and multi-element systems*, in *Handbook of Materials Modeling* 2005, Springer. p. 275-305.
15. Saib, S. and N. Bouarissa, *High-pressure band parameters for GaAs: first principles calculations*. Solid-state electronics, 2006. **50**(5): p. 763-768.
16. Wang, S. and H. Ye, *First-principles study on elastic properties and phase stability of III-V compounds*. Physica status solidi (b), 2003. **240**(1): p. 45-54.
17. Maachou, A., et al., *Structural stabilities, elastic and thermodynamic properties of Scandium Chalcogenides via first-principles calculations*. Computational materials science, 2011. **50**(11): p. 3123-3130.
18. Berrah, S., A. Boukortt, and H. Abid, *Optical properties of the cubic alloy (In, Ga) N*. Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures, 2009. **41**(4): p. 701-704.
19. Teng, D., et al., *Effects of ordering on the band structure of III-V semiconductors*. Journal of Physics and Chemistry of Solids, 1991. **52**(9): p. 1109-1128.
20. Bennacer, H., et al., *Electronic and optical properties of GaInX₂ (X= As, P) from first principles study*. 2015.
21. Lee, K.-H., S.-G. Lee, and K.-J. Chang, *Optical properties of ordered In_{0.5}Ga_{0.5}P alloys*. Physical Review B, 1995. **52**(22): p. 15862.

22. Van Deelen, J., et al., *On the development of high-efficiency thin-film GaAs and GaInP2 cells*. Journal of crystal growth, 2007. **298**: p. 772-776.
23. Schubert, M., et al., *Direct-gap reduction and valence-band splitting of ordered indirect-gap AlInP2 studied by dark-field spectroscopy*. Physical Review B, 1996. **54**(24): p. 17616.
24. Kozhevnikov, M., et al., *Evolution of GaAs 1-xN x conduction states and giant Au/GaAs 1-xN x Schottky barrier reduction studied by ballistic electron emission spectroscopy*. Physical Review B, 2000. **61**(12): p. R7861.
25. Callahan, A.A.A., *Other means of communication*, 2013, Massachusetts Institute of Technology.
26. Goldhahn, R., et al., *Determination of Optical Constants for Cubic InxGa1-xN Layers*. Physica status solidi (b), 1999. **216**(1): p. 265-268.
27. Boukourt, A., et al., *First-principle calculation of the optical properties of zinc-blende Zn1-xCdxSySe1-y*. Physica B: Condensed Matter, 2010. **405**(2): p. 763-769.

Conclusion générale

Conclusion générale

A partir de ce mémoire, nous avons étudié les propriétés structurales, élastiques, électroniques et optiques de matériau KMgP. On a appliqué pour cela la méthode ab initio FP-LAPW, basée sur la théorie de la fonctionnelle de densité qui exprime l'énergie totale en tant que fonctionnelle des paramètres d'ordre, et implémentée dans le code de simulation WIEN2k.

Notre but initial de ce travail est de trouver la structure la plus stable pour le composé par l'optimisation de l'énergie totale en fonction du volume. Le résultat montre que l'état non magnétique pour la structure de type-I est la plus stable .

Pour les propriétés élastiques, Les constantes élastiques obtenues à partir du calcul indiquent la stabilité mécanique de notre composé. Le paramètre A est égale **0.72** ce qui confirme que le matériau présente un comportement est anisotropique. Le module de compressibilité satisfait l'inégalité $C_{12} < B < C_{11}$. La valeur du module d'Young E de notre matériau est égale à **60.156GPa** qui est une valeur importante confirmant la rigidité du matériau. Le rapport B/G est inférieur à la valeur critique 1.75 est égale à **1.35**, ce qui nous conduit à classer notre comme fragile. La température de Debye (Θ_D) est égal eà **639.24 K**. D'après les résultats des propriétés électroniques on peut dire que le composé KMgP est un semi-conducteur à gap directe de **0.744 eV**.

Pour les propriétés optiques. La partie imaginaire de la fonction montre un pic principal dans la région spectrale du visible et tous les autres pics sont dans la région UV. La partie réelle, $\epsilon_1(\omega)$ de la fonction diélectrique statique à **0eV** pour KMgP est égale à **7.95**. Le passage par la valeur zéro du spectre signifie l'inexistence de la diffusion. Il faut noter qu'à cette valeur énergétique, la dispersion est nulle, et par conséquent l'absorption est maximale.

Le seuil d'absorption fondamental commence à environ 0.744 eV. On peut constater aussi que ce matériau est très utile pour les dispositifs optoélectroniques opérant dans le domaine de l'ultraviolet. La réflectivité à fréquence nulle est égale à 0.227, la réflectivité commence à augmenter dans la région spectrale du infrarouge (IR). L'indice de réfraction à 0 eV pour KMgP est égale à $n(0) = 2.819$

Résumé :

Dans ce travail, nous avons étudié les propriétés structurales, élastiques, électroniques et optiques du composé demi Heusler KMgP. Les calculs ont été effectués par la méthode des ondes planes augmentées (FP-LAPW) qui se base sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) en utilisant le code Wien2K. Nous avons utilisé l'approximation du gradient généralisé GGA pour le terme du potentiel d'échange et de corrélation. Les propriétés structurales calculés tels que paramètre de maille et le module de compressibilité sont comparables aux données expérimentales et théoriques disponibles. Dans l'étude des propriétés élastiques du KMgP, les constants élastiques obtenus indiquent que le composé KMgP est mécaniquement stable. La structure de bande révèle que le composé KMgP est un semi conducteur à gap direct au point Γ , et égale à 0.749 eV. Nous avons analysé également les propriétés optiques telles que la fonction diélectrique, l'indice de réfraction, la réflectivité et le coefficient d'absorption.

Mots-clés: Théorie de le fonctionnelle de la densité (DFT), fonctionnelle du gradient généralisé (GGA), fonction diélectrique, absorption, réflectivité, demi-Heusler

ABSTRACT:

In this work, we have investigated the structural, elastic, electronic and optical properties of the half-heusler compound KMgP. The calculations were carried out by the method of the augmented plane wave method (FP-LAPW) based on the density functional theory (DFT) using the Wien2K code. We used the generalized gradient approximation GGA for the exchange and correlation potential term. The calculated of structural properties such as the mesh parameter and the bulk modulus are comparable to the available experimental and theoretical data. In the study of the elastic properties of KMgP, the elastic constants obtained indicate that the KMgP compound is mechanically stable. The band structure reveals that the KMgP compound is a semiconductor, and has a direct gap at Γ equal to 0.749 eV. We also have analyzed the optical properties such as dielectric function, refractive index, reflectivity and absorption coefficient.

Keywords: Density functional theory(DFT), generalized gradient functional(GGA), dielectric function, absorption, reflectivity, half-Heusler.

الملخص

قمنا بدراسة الخصائص الهيكلية و الخصائص المرنة ,الخصائص الالكترونية والضوئية لمركب Half Heusler KMgP. تم استخدام طريقة الأمواج المستوية المتزايدة خطيا (FP-LAPW) في إطار نظرية دالة الكثافة (DFT) باستعمال برنامج Wien2k لأجل حساب كمون التبادل الارتباط تم استخدام تقريب التدرج المعمم GGA , الخصائص الهيكلية المحسوبة مثل معامل الشبكة ومعامل الانضغاط كانت موافقة للبيانات التجريبية والنظرية المتاحة .دراس تنا لخواص المرنة KgMP تشير ثوابت المرنة التي تم الحصول عليها أن مركب KMgP مستقر ميكانيكيا . كما تكشف بنية العصابة ان المركب KMgP هو شبه ناقل ذو فجوة مباشرة من أشباه الموصلات عند النقطة Γ يساوي 0.744 كما قمنا بتحليل الخواص البصرية مثل : دالة العزل الكهربائي, معامل الانكسار , الانعكاسية و معامل الامتصاص.

الكلمات المفتاحية: نظرية الكثافة الوظيفية، دالة التدرج المعمم، وظيفة العزل الكهربائي، الامتصاص، الانعكاسية، نصف هسلر.