



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



Faculté des Sciences et de la Technologie  
Département des Sciences de la Matière

Mémoire de fin d'études pour l'obtention du diplôme  
de Master académique en  
Filière : **Physique**  
Spécialité : **Nano physique**

Présentée par : **Bourokba Khaoula**

*Thème*

---

**Etude Ab-initio des propriétés optoélectroniques, du  
composé demi-HeuslerLiZnP**

---

Soutenu le, //

**Devant le Jury :**

|                   |           |       |                 |
|-------------------|-----------|-------|-----------------|
| HADJZOUBIR Miloud | Président | M.C.B | Univ-Tissemsilt |
| BOUDIA Keltouma   | Encadreur | Pr    | Univ-Tissemsilt |
| BOUMIA Lakhdar    | Examineur | Pr    | Univ-Tissemsilt |

**Année universitaire : 2025/2026**



# *Remerciements*

Avant tout, Alhamdoulillah, le Miséricordieux, qui m'a donné la force, la patience, la santé et la volonté nécessaires pour surmonter les difficultés et mener à bien ce modeste travail. Sans sa grâce et sa bénédiction, rien de tout cela n'aurait été possible.

## **À mon encadrante**

Je tiens à exprimer ma profonde gratitude et mes remerciements les plus sincères à mon estimée encadrante, professeure **Boudia Keltouma**, pour avoir accepté de diriger ce travail avec tant de bienveillance. Je la remercie chaleureusement pour sa patience, sa disponibilité constante, ses précieux conseils et ses directives judicieuses qui ont grandement enrichi cette recherche. Sa rigueur scientifique et ses qualités humaines ont été pour moi une source constante de motivation et d'inspiration.

## **Aux membres du jury**

Mes remerciements s'adressent également aux honorables membres du jury qui ont accepté de juger et d'évaluer ce travail, malgré leurs nombreuses occupations :

À HADJZOUBIR Miloud, qui fait l'honneur de présider ce jury.

À BOUMIA Lakhdar, qui a bien voulu consacrer de leur temps précieux à la lecture, l'examen et la critique constructive de ce mémoire.

Que chacun d'entre eux trouve ici l'expression de ma haute considération et de mon profond respect pour leurs remarques éclairées qui ne manqueront pas d'améliorer la qualité de ce travail.

À tous ceux qui ont contribué

Enfin, je ne saurais oublier de remercier chaleureusement tous les enseignants, les collègues et toutes les personnes qui, de près ou de loin, ont apporté leur aide, leur soutien ou leurs encouragements durant mon parcours.

# *Dédicaces*

Du plus profond de mon cœur, je dédie ce modeste travail :

À ma chère mère, mon modèle, ma première enseignante à l'école primaire et le guide de toute ma vie.

C'est toi qui as tracé mes premiers pas vers le savoir, qui m'as appris à lire, à écrire et à aimer la science. Tu as su allier la tendresse d'une mère à la rigueur d'une éducatrice exemplaire. Sans tes sacrifices, ta patience infinie et tes prières quotidiennes, je ne serais jamais arrivée là où je suis aujourd'hui. Que ce succès soit la plus belle récompense de tes efforts. Que Dieu te préserve, t'accorde une santé de fer et te garde comme une couronne sur ma tête.

À mon cher père, ma force et ma source d'inspiration.

L'homme qui s'est toujours sacrifié dans l'ombre pour m'offrir une vie digne et une éducation d'excellence. Ton soutien inconditionnel, ta confiance absolue en mes capacités et tes précieux conseils m'ont donné le courage de surmonter tous les obstacles et de poursuivre mes rêves. Je suis fière d'être ta fille. Que Dieu te bénisse, te protège et t'accorde une longue et heureuse vie.

À mon cher frère, pour son soutien constant, sa présence rassurante et ses précieux conseils. Merci d'avoir toujours été un repère pour moi.

À mes deux chères sœurs, mes confidentes et mes complices de toujours. Merci pour votre amour inconditionnel, vos encouragements et votre bienveillance qui m'ont toujours donné la force d'avancer.

À leurs chers enfants, mes neveux, Je vous souhaite un avenir brillant et plein de succès.

# Résumé

## Résumé

Ce mémoire est consacré à une étude théorique approfondie des propriétés structurales, élastiques, électroniques et optiques du composé demi-Heusler **LiZnP**, afin d'évaluer son potentiel pour des applications technologiques innovantes . Dans cette étude, nous nous sommes appuyés sur des calculs ab initio à l'aide de la méthode des ondes planes progressives (**FP-LAPW**) soutenue par la théorie de la fonctionnelle de la densité (**DFT**), et plus précisément en utilisant le logiciel de simulation **Wien2K** et l'approximation gradient généralisée (**GGA**) .Les résultats structuraux et mécaniques révèlent que le composé est énergétiquement stable dans sa configuration cubique et qu'il présente une rigidité élevée sous contrainte, confirmant ainsi sa stabilité mécanique malgré un comportement intrinsèquement fragile. Sur le plan électronique, l'analyse de la structure de bande montre que le **LiZnP** se comporte comme un semi-conducteur à gap indirect d'une valeur de **1,35 eV**, une caractéristique particulièrement adaptée pour les dispositifs électroniques. De plus, l'étude des propriétés optiques indique que ce matériau interagit fortement avec le rayonnement lumineux, manifestant un excellent coefficient d'absorption et une forte réflectivité dans la région de l'ultraviolet (**UV**), ainsi qu'un indice de réfraction statique de **3,2** . En conclusion, le composé **LiZnP** se distingue comme un matériau très prometteur, non toxique et respectueux de l'environnement, idéalement qualifié pour l'avancement des technologies optoélectroniques durables de prochaine génération.

## Mots-clés

demi-Hessler, des ondes planes progressives (**FP-LAPW**), théorie de la densité fonctionnelle (**DFT**), l'approximation gradient généralisée (**GGA**), absorption, réflexion.

## ABSTRACT

This Dissertation is dedicated to an in-depth theoretical study of the structural, elastic, electronic, and optical properties of the half-Heusler composite **LiZnP**, with the aim of evaluating its potential for innovative technological applications. In this study, we relied on ab initio calculations using the Progressive Planar Wave (**FP-LAPW**) method supported by density functional theory (**DFT**), specifically using the **Wien2K** simulation software and the generalized gradient approximation (**GGA**). The structural and mechanical results reveal that the composite is energetically stable in its cubic configuration and exhibits high stiffness under stress, confirming its mechanical stability despite its inherent brittleness. Electronically, band structure analysis shows that **LiZnP** behaves as an indirect band-band semiconductor with a value of **1.35 eV**, a property particularly suitable for electronic devices. Furthermore, the study of its optical properties indicates that this material reacts strongly with light radiation, exhibiting excellent absorption and high reflectivity in the ultraviolet region, as well as a stable refractive index of **3.2**. In conclusion, **LiZnP** stands out as a highly promising, non-toxic, environmentally friendly material, perfectly suited for the development of next-generation sustainable optoelectronics technologies.

## Keywords

half-Heusler, Progressive Planar Wave (**FP-LAPW**), Density functional theory (**DFT**), generalized gradient functional (**GGA**), semiconductor, absorption, reflection.

## الملخص

كرست هذه الأطروحة لدراسة نظرية معمقة للخواص البنيوية والمرنة والإلكترونية والبصرية لمركب نصف-هويسلر  $\text{LiZnP}$ ، بهدف تقييم إمكاناته في التطبيقات التكنولوجية المبتكرة. في هذه الدراسة، اعتمدنا على حسابات  $ab initio$  باستخدام طريقة الموجة المستوية التقدمية (FP-LAPW) المدعومة بنظرية الكثافة الوظيفية (DFT)، وتحديدًا باستخدام برنامج المحاكاة Wien2K وتقريب التدرج المعمم (GGA). تكشف النتائج البنيوية والميكانيكية أن المركب مستقر طاقيًا في تكوينه المكعب، ويُظهر صلابة عالية تحت الإجهاد، مما يؤكد استقراره الميكانيكي على الرغم من هشاشته المتأصلة. إلكترونيًا، يُظهر تحليل بنية النطاق أن  $\text{LiZnP}$  يتصرف كشبه موصل غير مباشر النطاق-النطاق بقيمة  $1.35 \text{ eV}$ ، وهي خاصية مناسبة بشكل خاص للأجهزة الإلكترونية. علاوة على ذلك، تشير دراسة خصائصه البصرية إلى أن هذه المادة تتفاعل بقوة مع الإشعاع الضوئي، حيث تُظهر معامل امتصاص ممتاز وانعكاسية عالية في منطقة الأشعة فوق البنفسجية، بالإضافة إلى معامل انكسار ثابت يبلغ  $3.2$ . وختامًا، يبرز مركب  $\text{LiZnP}$  كمادة واعدة للغاية، وغير سامة، وصديقة للبيئة، ومناسبة تمامًا لتطوير تقنيات الإلكترونيات الضوئية المستدامة من الجيل القادم.

## الكلمات المفتاحية

نصفهيسلر، الموجة المستوية التقدمية (FP-LAPW)، نظرية الكثافة الوظيفية (DFT)، تقريب التدرج المعمم (GGA)، الامتصاص، الانعكاس.

# **TABLE DES MATIÈRES**

# TABLE DES MATIÈRES

## TABLE DES MATIÈRES

| Titre                                                     | Page        |
|-----------------------------------------------------------|-------------|
| <b>Remerciements</b>                                      | <b>I</b>    |
| <b>Dédicaces</b>                                          | <b>III</b>  |
| Résumé                                                    | <b>IV</b>   |
| TABLE DES MATIÈRES                                        | <b>VIII</b> |
| Liste des figures                                         | <b>X</b>    |
| Liste des tableaux                                        | <b>XI</b>   |
| Liste des Abréviations                                    | <b>XII</b>  |
| Introduction générale                                     | <b>02</b>   |
| Références                                                | <b>05</b>   |
| <b>Lecôté théorique</b>                                   |             |
| <b>Chapitre I : Généralité sur les alliages Heusler</b>   |             |
| I.1. Introduction                                         | <b>07</b>   |
| I.2. L'alliage                                            | <b>07</b>   |
| I.3. Présentation des alliages Heusler                    | <b>07</b>   |
| I.4. Classement des différents types des alliages Heusler | <b>08</b>   |
| I.4.1. Alliages Heusler complet                           | <b>09</b>   |
| I.4.2. Alliages demi-Heusler                              | <b>09</b>   |
| I.4.3. Alliages Heusler quaternaires                      | <b>10</b>   |
| I.4.4. Alliages Heusler inverses                          | <b>11</b>   |
| I.5. Structure cristalline des alliages Heusler           | <b>12</b>   |
| I.6. Applications technologiques des alliages Heusler     | <b>14</b>   |
| Conclusion                                                | <b>16</b>   |
| Références                                                | <b>17</b>   |
| <b>Lecôté pratique</b>                                    |             |
| <b>Chapitre II : Résultats et discussions</b>             |             |
| II.1. Introduction                                        | <b>21</b>   |
| II.2. Détail de calcul                                    | <b>21</b>   |

## TABLE DES MATIÈRES

|                                      |    |
|--------------------------------------|----|
| II.3. Propriétés structurales        | 22 |
| II.4. Propriétés élastiques          | 26 |
| II.4.1. Introduction                 | 26 |
| II.4.2. Température de Deby          | 29 |
| II.5. Propriétés électronique.       | 30 |
| II.5.1. Structure de Bande           | 31 |
| II.5.2. Densité d'état               | 32 |
| II.6. Propriétés optique             | 33 |
| II.6.1. Introduction                 | 33 |
| II.6.2. Fonction diélectrique        | 34 |
| La partie imaginaire                 | 34 |
| La partie réelle                     | 35 |
| II.6.3. Coefficient d'absorption     | 36 |
| II.6.4. Les spectres de Réflectivité | 37 |
| II.6.5. Coefficient de Réfraction    | 39 |
| Références                           | 41 |
| Conclusion générale                  | 44 |

## Liste des figures

### Liste des figures

| Titre                                                                                                                                                                                                                                        | Page      |
|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------|
| <b>Lecôté théorique</b>                                                                                                                                                                                                                      |           |
| <b>chapitre I : Généralité sur les alliages Heusler</b>                                                                                                                                                                                      |           |
| <b>Figure I.1:</b> Répartition des éléments pouvant former des alliages Heusler et semi-Heusler dans le tableau périodique des éléments.                                                                                                     | <b>08</b> |
| <b>Figure I.2 :</b> Représentation schématique des différentes structures des composés Heusler.                                                                                                                                              | <b>09</b> |
| <b>Figure I.3 :</b> Structure Heusler quaternaire                                                                                                                                                                                            | <b>10</b> |
| <b>Figure I.4 :</b> Structure Cristalline du Heusler complet inverse                                                                                                                                                                         | <b>11</b> |
| <b>Figure I.5 –</b> Schémas représentatifs des mailles cubiques d'un Heusler complet (gauche) et d'un demi-Heusler (droite).                                                                                                                 | <b>12</b> |
| <b>Figure I.6 :</b> Schéma représentant les trois différentes phases cristallographiques dans un alliage de type Heusler complet. La phase <b>L2<sub>1</sub></b> est à gauche, la phase <b>B2</b> au centre, et la phase <b>A2</b> à droite. | <b>13</b> |
| <b>Lecôté pratique</b>                                                                                                                                                                                                                       |           |
| <b>Chapitre II : Résultats et discussions</b>                                                                                                                                                                                                |           |
| <b>Figure II.1 :</b> Structure cristalline de <b>LiZnP</b>                                                                                                                                                                                   | <b>24</b> |
| <b>Figure II.2 :</b> Variation de l'énergie totale en fonction du volume pour <b>LiZnP</b> , pour les différentes positions et phases                                                                                                        | <b>26</b> |
| <b>Figure II.3 :</b> Structure de bande de <b>LiZnP</b>                                                                                                                                                                                      | <b>33</b> |
| <b>Figure II.4 :</b> Densité d'états totale du composé <b>LiZnP</b>                                                                                                                                                                          | <b>34</b> |
| <b>Figure II. 5 :</b> La partie imaginaire de la fonction diélectrique <b>LiZnP</b>                                                                                                                                                          | <b>36</b> |
| <b>Figure II.6 :</b> La partie réel de la fonction diélectrique de <b>LiZnP</b>                                                                                                                                                              | <b>37</b> |
| <b>Figure II.7 :</b> Coefficient d'absorption $\alpha(\omega)$ de <b>LiZnP</b>                                                                                                                                                               | <b>38</b> |
| <b>Figure II.8 :</b> Réflectivité de <b>LiZnP</b>                                                                                                                                                                                            | <b>39</b> |
| <b>Figure II.9 :</b> Indice de réfraction de <b>LiZnP</b>                                                                                                                                                                                    | <b>41</b> |

## Liste des tableaux

### Liste des tableaux

| Titre                                                                                                                                                                                                                                                                                                                         | Page      |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------|
| <b>Chapitre II : Résultats et discussions</b>                                                                                                                                                                                                                                                                                 |           |
| <b>Tableau II.1</b> : Valeurs des $R_{MT}$ en u.a pour les différents atomes <b>Li</b> , <b>Zn</b> , et <b>P</b>                                                                                                                                                                                                              | <b>23</b> |
| <b>Tableau II.2</b> : Les arrangements possibles des positions atomiques des éléments <b>Li</b> , <b>Zn</b> et <b>P</b>                                                                                                                                                                                                       | <b>25</b> |
| <b>Tableau II.3</b> : Paramètre de maille <b>a</b> (Å), Volume de la maille, Module de compressibilité <b>B</b> (GPa), sa dérivée <b>B'</b> et Energie totale (eV) pour <b>LiMgP</b>                                                                                                                                          | <b>26</b> |
| <b>Tableau II.4</b> : Constantes élastiques calculées $C_{ij}$ (GPa), module de compressibilité <b>B</b> (GPa), module de cisaillement <b>G</b> (GPa), module de Young <b>E</b> (GPa), coefficient de Poisson $\nu$ , facteur d'anisotropie <b>A</b> et rapport <b>B/G</b> au volume d'équilibre pour le composé <b>LiZnP</b> | <b>30</b> |
| <b>Tableau II.5</b> : vitesses de propagation du son longitudinal, transversal et moyenne ( $v_l$ , $v_t$ et $v_m$ respectivement en m/s, et la température de Debye $\theta_D$ en K, la température de fusion $T_{men}$ K                                                                                                    | <b>31</b> |
| <b>Tableau II.6</b> : Valeurs théoriques et expérimentales du gap énergétique ( <b>E<sub>g</sub></b> ) du composé <b>LiZnP</b>                                                                                                                                                                                                | <b>32</b> |
| <b>Tableau II.7</b> : 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 <b>LiZnP</b>                                                                                  | <b>35</b> |
| <b>Tableau II.8</b> : Pic principale et la largeur de la conductivité optique de <b>LiZnP</b>                                                                                                                                                                                                                                 | <b>39</b> |

### Liste des Abréviations

|      |                                                                            |
|------|----------------------------------------------------------------------------|
| A    | Paramètre de maille (Latticeparameter)                                     |
| APW  | Augmented Plane Wave (method)                                              |
| DFT  | Théorie de la fonctionnelle de la densité (Densityfunctionaltheory)        |
| DOS  | Densité d'états (Density of States)                                        |
| EF   | Niveau de Fermi (Fermi level)                                              |
| FM   | Ferromagnétique (Ferromagnetic)                                            |
| GGA  | Approximation du gradient généralisée (Generalized gradient approximation) |
| LAPW | LinearizedAugmented Plane Wave (method)                                    |
| NM   | Non-magnétique (Non-magnetic)                                              |
| SCF  | Self Consistent Field                                                      |
| Eg   | bandeinterdite(Energy band gap)                                            |
| ZB   | Zone de Brillouin (Brillouin zone)                                         |

# **Introduction générale**

## Introduction générale

---

Les dernières années ont été témoins d'un progrès notable dans le secteur de la physique des semi-conducteurs, qui devient de plus en plus essentiel pour les technologies contemporaines. Ce domaine continue d'évoluer grâce aux recherches actuelles, en particulier dans la recherche de nouveaux matériaux semi-conducteurs dotés de propriétés structurales et électroniques optimales. Ces avancées sont cruciales pour le développement d'applications optoélectroniques variées, telles que les cellules photovoltaïques et les diodes laser. Les semi-conducteurs des groupes II-VI et III-V ont longtemps été perçus comme des candidats prometteurs pour les dispositifs électroniques et optoélectroniques.

Cependant, les contraintes rencontrées avec divers domaines de certains semi-conducteurs binaires ont incité les chercheurs à explorer d'autres alternatives pour découvrir des matériaux de substitution. Parmi ces alternatives, les composés semi-Heusler, également appelés « No-wotny – Juza », qui possèdent une composition chimique de type XYZ, s'avèrent particulièrement captivants[1]. Les composés Heusler ont une histoire qui débute en 1903, lorsque Heusler a fabriqué le premier composé,  $\text{Cu}_2\text{MnAl}$ . Étonnamment, ce composé possède des caractéristiques ferromagnétiques, même si ses éléments constitutifs ne montrent pas de comportement magnétique pris individuellement [2, 3].

Ces matériaux exceptionnels, classés sous les noms de composés Heusler et Half-Heusler, sont actuellement au centre de nombreuses études. De plus, il est intéressant de souligner que les propriétés de ces matériaux peuvent être anticipées simplement en comptant le nombre de leurs électrons de valence, ce qui ouvre des perspectives prometteuses pour leur application dans les technologies à venir[4].

Le texte aborde les composés semi-Heusler, en mettant l'accent sur ceux qui possèdent un total de huit électrons de valence, ce qui leur confère une stabilité fondamentale. Dans ce contexte, l'élément le plus électropositif, désigné par X, transfère des électrons de valence aux éléments plus électronégatifs Y et Z[5]. Ces composés, qui englobent de nombreux semi-conducteurs, affichent des bandes interdites dont la variation s'étend sur une large gamme. Les états stables à huit électrons sont également à l'origine des bandes interdites observées dans les semi-conducteurs binaires des types II-VI ou III-V[6]. Cependant, jusqu'à présent, seuls quelques composés semi-Heusler de types I-II-V et I-III-IV ont été synthétisés et analysés par des calculs *ab initio*[7, 8]. Les phases Half-Heusler suscitent un intérêt particulier en raison de leur structure électronique unique, qui a un impact significatif sur leurs propriétés physiques[9].

Les composés ternaires XYZ, qui contiennent 18 électrons de valence, montrent une forte tendance à exhiber des comportements semi-conducteurs. Récemment, les composés semi-Heusler ternaires, présentant une bande interdite étroite, ont été reconnus comme une classe importante de matériaux en raison de la diversité de leurs propriétés physiques intéressantes.

La recherche se concentre sur les composés ternaires intégrant l'atome de lithium, en raison de leur potentiel pour des applications telles que la thermoélectricité, la spintronique, les semi-conducteurs non magnétiques et l'optoélectronique. Pour analyser et comprendre les propriétés des composés semi-Heusler, il est essentiel d'identifier avec précision les positions atomiques dans le réseau cristallin. En général, ces phases cristallisent dans une structure non centro-symétrique correspondant à l'espace F43-m, numéro 216. Cette structure est comparable à celle de MgAgAs ou C1b, et représente une variante ternaire ordonnée de la structure cristalline CaF<sub>2</sub>. Dans la structure semi-Heusler, les atomes occupant les positions Wyckoff 4a (0, 0, 0) et 4b (1/2, 1/2, 1/2) constituent la sous-structure ionique de type NaCl, tandis que ceux situés sur 4a et 4c (1/4, 1/4, 1/4) forment la sous-structure covalente de type ZnS au sein du réseau[10].

Ce mémoire se consacre à l'analyse théorique des matériaux semi-conducteurs émergents, en mettant particulièrement l'accent sur les alliages de Heusler, et plus spécifiquement sur le composé **LiZnP**. Classé comme un demi-Heusler, ce matériau se distingue par ses propriétés structurales et électroniques, ce qui le rend prometteur pour des applications dans les domaines de l'optoélectronique et de la conversion d'énergie. Cette recherche vise principalement à prédire et à analyser les propriétés structurales, électroniques, élastiques et optiques de **LiZnP** en utilisant des calculs *ab initio* basés sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (**DFT**). Cela permet d'acquérir une compréhension approfondie du comportement atomique du matériau avec une grande précision, sans nécessiter d'expérimentations immédiates. Le mémoire est divisé en deux chapitres principaux :

- Le premier chapitre offre une vue d'ensemble des alliages Heusler, mettant l'accent sur les composés demi-Heusler et leur potentiel dans les technologies de pointe. Il permet de replacer **LiZnP** dans le contexte plus vaste des études sur les alliages Heusler et d'examiner les applications futures envisageables de ces matériaux.
- Le deuxième chapitre présente les résultats numériques obtenus concernant **LiZnP**, les compare aux données théoriques existantes dans la littérature et discute de leur per-

tinence pour des applications à venir. En conclusion, l'étude résume les résultats obtenus et suggère des perspectives de recherche, notamment sur l'optimisation de ce type de matériaux en vue de dispositifs innovants.

Ainsi, cette recherche met en avant le potentiel de **LiZnP** dans le développement de nouvelles technologies, tout en soulignant l'importance d'une approche théorique pour explorer les propriétés des matériaux semi-conducteurs émergents.

### Référence :

1. 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.
2. Heusler, F., W. Starck, and E. Haupt, *Magnetisch-chemische studien*. Verh. Dtsch. Phys. Ges, 1903. **5**: p. 219-232.
3. 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.
4. Juza, R. and F. Hund, *Die ternären Nitride LiMgN und LiZnN. 16. Mitteilung über Metallamide und Metallnitride*. Zeitschrift fuer anorganische Chemie, 1948. **257**(1-3): p. 1-12.
5. Chandra Kandpal, H., 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. 776-785.
6. Villars, P. and L. Calvert, *Pearson's Handbook of Crystallographic Data for Intermetallic Phases, Vol. 2*. ASM, Metals Park, OH, 1985. **1083**.
7. Mehnane, H., et al., *First-principles study of new half Heusler for optoelectronic applications*. Superlattices and Microstructures, 2012. **51**(6): p. 772-784.
8. Roy, A., et al., *Half-Heusler semiconductors as piezoelectrics*. Physical review letters, 2012. **109**(3): p. 037602.
9. Larson, P., S. Mahanti, and M. Kanatzidis, *Structural stability of Ni-containing half-Heusler compounds*. Physical Review B, 2000. **62**(19): p. 12754.
10. Damewood, L., et al., *Stabilizing and increasing the magnetic moment of half-metals: The role of Li in half-Heusler LiMn Z (Z= N, P, Si)*. Physical Review B, 2015. **91**(6): p. 064409.

## **Généralité sur les alliages Heusler**

## I.1. Introduction

Ce chapitre introduit le mémoire en exposant l'historique des alliages de Heusler, les diverses classes et structures cristallines qui les définissent, et leurs applications majeures.

## I.2. L'alliage

Le terme « alliage » désigne un mélange cohérent de deux ou plusieurs substances[1]. Ces mélanges homogènes permettent de moduler avec précision la largeur de la bande interdite (band gap) ainsi que d'autres paramètres physiques essentiels. Cette capacité de flexibilité favorise une optimisation approfondie des matériaux et ouvre de nouvelles avenues dans plusieurs domaines technologiques. Dans ce contexte, la communauté scientifique a accompli des progrès significatifs dans la création de nouveaux composés, notamment les alliages d'Heusler[2].

## I.3. Présentation des alliages Heusler

Le terme « **alliages Heusler** » désigne une vaste famille de composés intermétalliques regroupant environ **3000** membres identifiés à ce jour. Cette classe de matériaux tire son nom du physicien **Fritz Heusler**, qui découvrit en **1903** les propriétés magnétiques singulières de l'alliage **Cu<sub>2</sub>MnAl** alors qu'il étudiait les phénomènes ferromagnétiques[3].

Ces alliages se distinguent par un phénomène physique unique : leur capacité à manifester des propriétés ferromagnétiques lors de la combinaison d'éléments chimiques initialement non magnétiques. Des études menées depuis **1963** ont démontré que les atomes de manganèse (**Mn**) sont les principaux responsables du comportement magnétique au sein de ce réseau cristallin.

Les propriétés physiques de ces alliages sont intrinsèquement liées à leur arrangement atomique. C'est la disposition précise des atomes dans le réseau cristallin qui génère et stabilise l'état ferromagnétique[4].

On classifie généralement ces matériaux en deux catégories distinctes selon leur stœchiométrie :

## Chapitre I : Généralité sur les alliages Heusler

- Les alliages Heusler complets, ayant pour  $X_2YZ$  (X et Y représentent des métaux de transition, tandis que Z est un élément du bloc p ou un semi-métal).
- Les alliages demi-Heusler, caractérisés par la formule  $XYZ$ [5].

La **figure I.1** présente les différentes combinaisons possibles pour la formation de ces matériaux. Grâce à la grande variété d'éléments chimiques pouvant occuper les sites cristallins, un nombre important de composés de type Heusler peut ainsi être obtenu.

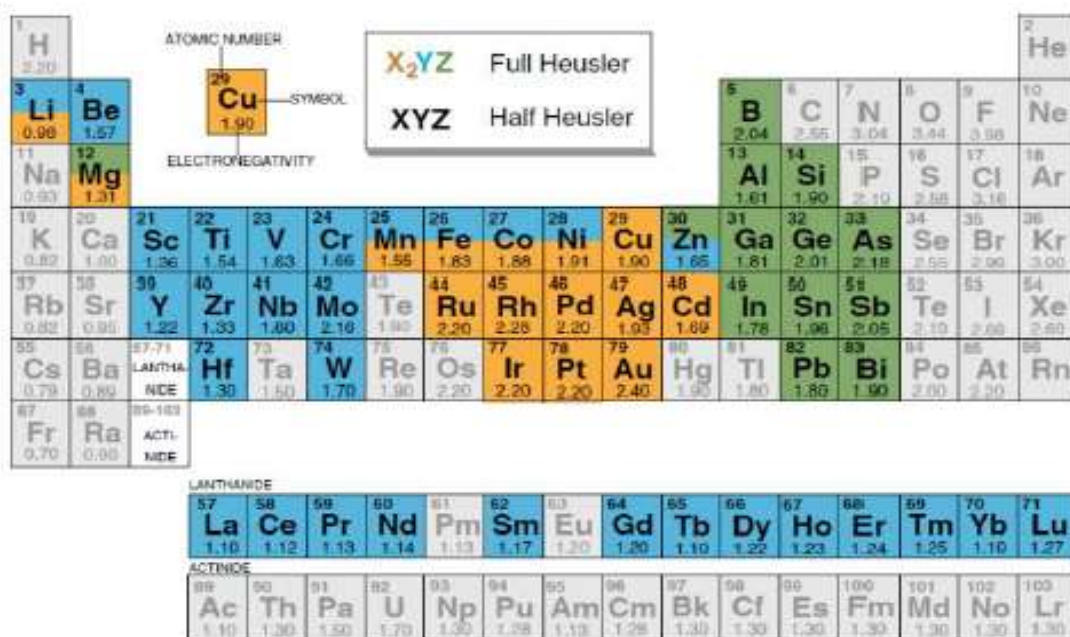


**Figure I.1:** Répartition des éléments pouvant former des alliages Heusler et semi-Heusler dans le tableau périodique des éléments[6].

### I.4. Classement des différents types des alliages Heusler

La littérature scientifique répertorie plusieurs variantes d'alliages de Heusler, se distinguant principalement par leur organisation atomique au sein du réseau.

La **Figure I.2** illustre la structure cristalline complexe de ces matériaux, qui s'apparente généralement à une superposition de quatre sous-réseaux cubiques à faces centrées (**CFC**).

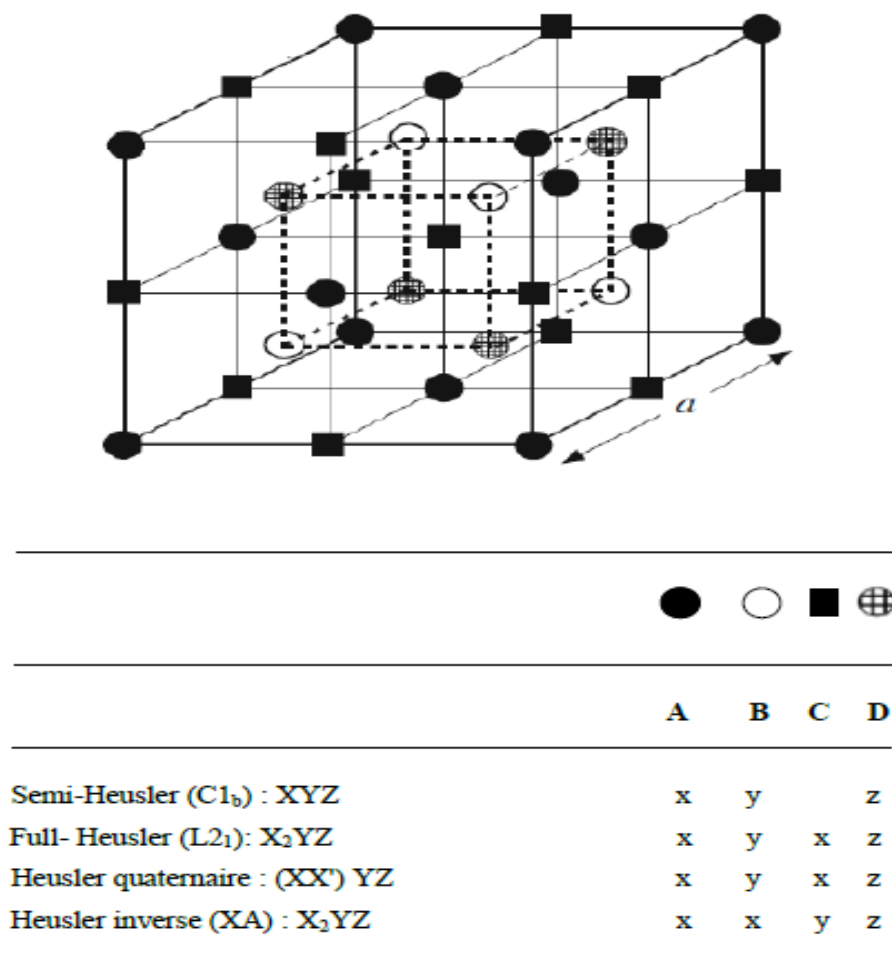


**Figure I.2 :** Représentation schématique des différentes structures des composés Heusler[7].

### I.4.1. Alliages Heusler complet

Les composés Heusler complet, caractérisés par une stœchiométrie **2:1:1** ( $X_2YZ$ ), cristallisent majoritairement dans une structure cubique à faces centrées (**CFC**). Le prototype de référence est l'alliage **Cu<sub>2</sub>MnAl**, associé à la structure **L2<sub>1</sub>** et au groupe d'espace **Fm3m (n° 225)**[8].

Toutefois, dans certains cas où l'atome **Y** présente une électronégativité supérieure à celle de l'atome **X**, le composé adopte une variante structurale. Il cristallise alors selon le prototype **AgLi<sub>2</sub>Sb**, associé au groupe d'espace **F $\bar{4}$ 3m (n° 216)**[9].

### I.4.2. Alliages demi-Heusler

Les alliages de cette famille répondent à la formule stœchiométrique **XYZ**. D'un point de vue électronique 'ces matériaux présentent une nature duale : ils sont constitués d'une partie

## Chapitre I : Généralité sur les alliages Heusler

covalente et d'une partie ionique. Dans ce modèle, les atomes **X** et **Y** manifestent un caractère cationique prononcé, tandis que l'élément **Z** agit comme un équivalent anionique[10].

La nomenclature de ces alliages ne suit ni l'ordre alphabétique ni une distribution aléatoire, mais elle est régie par le degré d'électronégativité des constituants. Ainsi, l'élément le plus électropositif (qu'il soit un métal de transition, une terre rare ou un élément du groupe principal) est systématiquement placé en début de formule. À l'inverse, l'élément le plus électronégatif, généralement issu de la seconde moitié du tableau périodique, est positionné à la fin. Ce principe est illustré par des composés tels que **LiAlSi**, **ZrNiSn** et **LuAuSn**[11].

### I.4.3. Alliages Heusler quaternaires

Dans une configuration full-Heusler **X<sub>2</sub>YZ**, chaque emplacement du sous-réseau est occupé par un élément distinct, c'est-à-dire qu'un des éléments **X** est remplacé par un autre métal de transition **X'**. L'alliage Heusler formé est un quaternaire dont la formule chimique est **XX'YZ**. Cette structure met en évidence le prototype **LiMgPdSn** (Space group n° 216 ; **F43m**)[12].

Dans cette perspective, les deux éléments distincts **X** et **X'** occupent respectivement les emplacements **4a** et **4d**, tandis que **Y** se trouve à la position **4b** et **Z** à la position **4c**.

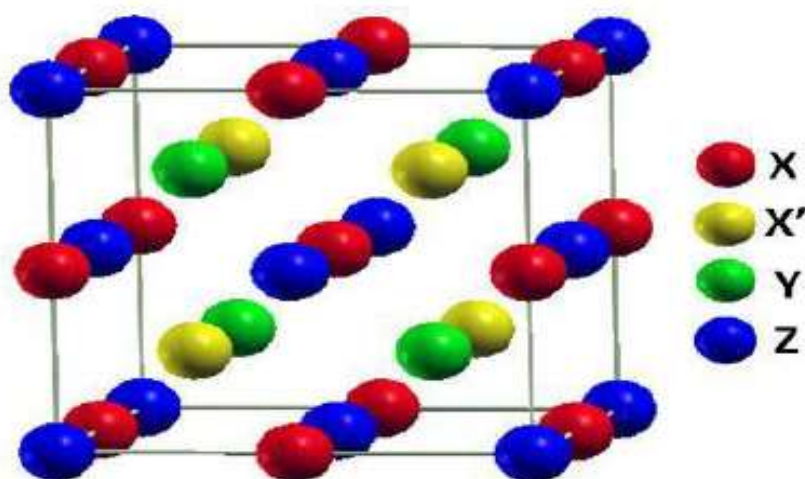


**Figure I.3 :** Structure Heusler quaternaire

### I.4.4. Alliages Heusler inverses

Les alliages Heusler inverses, dont la formule chimique est  $X_2YZ$ , se distinguent des alliages Heusler classiques par le fait que l'atome métallique de transition  $X$  a un nombre d'électrons de valence inférieur à celui de  $Y$ . Cette inversion engendre une structure cristalline désignée sous le nom de  $XA$ , caractérisée par la séquence atomique  $X-X-Y-Z$ . Des calculs *ab initio* concernant la structure électronique[13, 14]. Il a été attesté que la structure  $XA$  présente une stabilité énergétique qui dépasse celle de la structure  $L2_1$ , typique des alliages Heusler classiques ( $X-Y-X-Z$ ). Cette prédiction a été validée par des expériences menées sur des films de  $Mn_2CoGa$ ,  $Mn_2CoSn$ , ainsi que sur des échantillons dopés au cobalt dans le  $Mn_3Ga$ [15, 16]. Cependant, des recherches sur le  $Mn_2NiSb$  ont révélé que la méthode de préparation pouvait influencer la répartition effective des atomes[17].

L'intérêt pour ces alliages a récemment augmenté en raison de leur compatibilité avec les substrats semi-conducteurs et de leurs températures de Curie élevées, qui peuvent parfois dépasser **1000 K**, comme c'est le cas pour  $Cr_2CoGa$ [18].

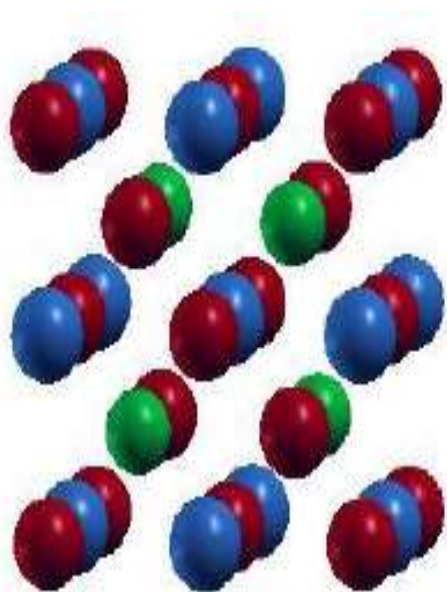


**Figure I.4 :** Structure Cristalline du Heusler complet inverse

### I.5. Structure cristalline des alliages Heusler

Selon leur composition chimique, les alliages Heusler se divisent en deux grandes catégories. La première, appelée alliages Heusler complets, est décrite par la formule chimique  $X_2YZ$ . Dans cette formule, **X** désigne généralement un métal de transition tel que le **Cu**, le **Ni** ou le **Co**, **Y** peut être du **Mn** ou du **Fe**, et **Z** est souvent un élément du groupe principal comme l'**Al**.

La deuxième catégorie, les alliages demi-Heusler, est identifiée par la formule  $XYZ$ . Les alliages Heusler adoptent une structure cristalline cubique. Concernant les Heusler complets, cette structure correspond à une maille cubique à faces centrées renfermant quatre atomes par maille unitaire : deux atomes de catégorie **X**, un atome de catégorie **Y** et un atome de catégorie **Z**.

La **Figure I.5** présente une représentation schématisée des mailles d'un alliage Heusler complet et d'un alliage demi-Heusler.

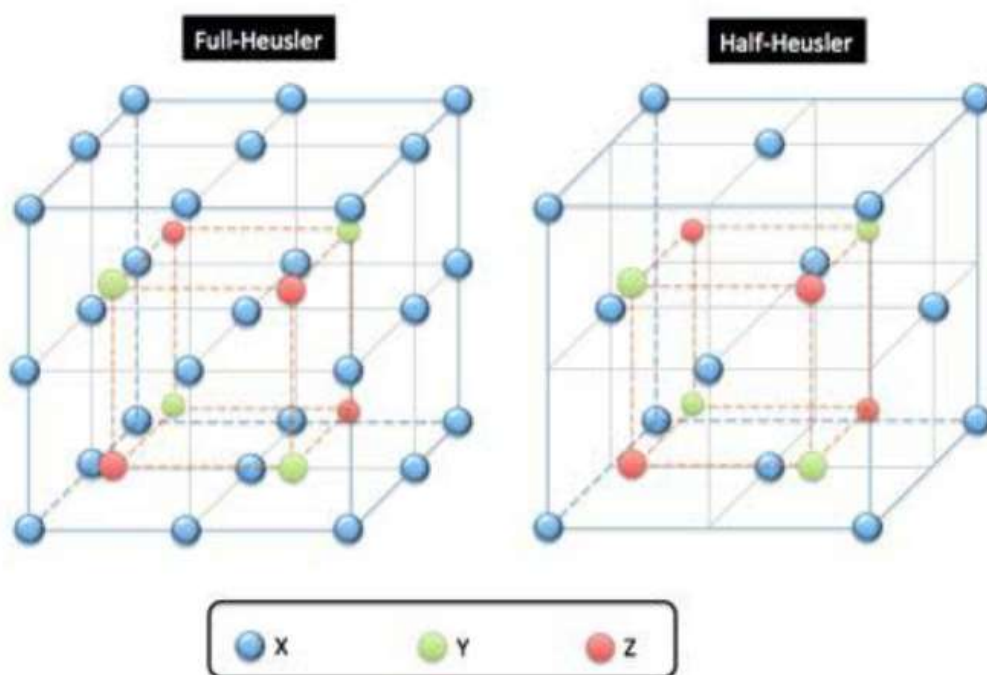


**Figure I.5** – Schémas représentatifs des mailles cubiques d'un Heusler complet (gauche) et d'un demi-Heusler (droite).

## Chapitre I : Généralité sur les alliages Heusler

Selon la disposition des sites atomiques dans la structure cristalline, les alliages Heusler peuvent se présenter sous trois formes cristallographiques distinctes :

- **Phase  $L2_1$**  : L'agencement de tous les atomes est parfaitement organisé.
- **Phase  $B2$**  : Les atomes Y et Z se positionnent de façon aléatoire sur leurs sites respectifs.
- **Phase  $A2$**  : Les trois sortes d'atomes X, Y et Z sont réparties de façon totalement aléatoire.

La **Figure I.6** représente ces trois catégories de phases.

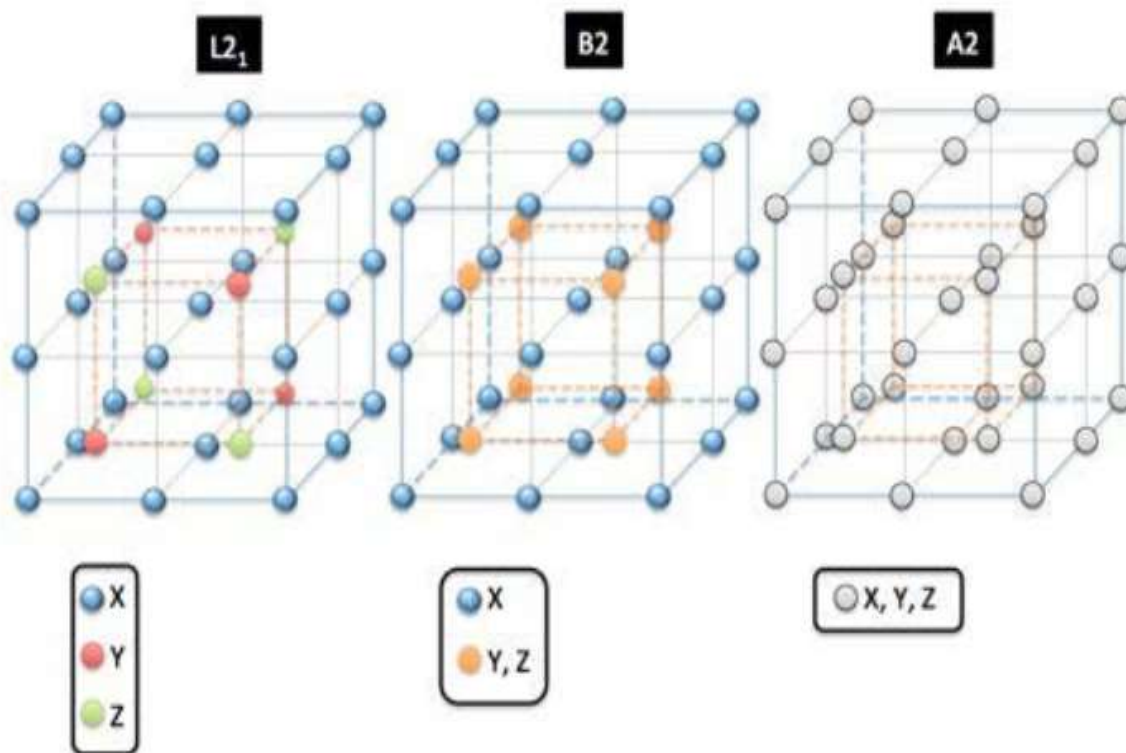


**Figure I.6** : Schéma représentant les trois différentes phases cristallographiques dans un alliage de type Heusler complet. La phase  $L2_1$  est à gauche, la phase  $B2$  au centre, et la phase  $A2$  à droite[19, 20].

Les phases cristallographiques des alliages Heusler, en particulier  $L2_1$  pour les Heusler complets et  $C1b$  pour les demi-Heusler, ont un impact significatif sur leurs caractéristiques électroniques, magnétiques et thermiques. Ces matériaux, grâce à leur structure cubique hautement symétrique, sont particulièrement appropriés pour des utilisations comme la spintronique, les détecteurs magnétiques et les systèmes thermoélectriques[7, 21].

### I.6. Applications technologiques des alliages Heusler

Depuis leur découverte en **1903**, les composés Heusler ont captivé un grand intérêt grâce à leurs nombreuses propriétés électroniques, magnétiques et thermiques dans divers secteurs technologiques.

#### I.6.1. Spintronique

Une des utilisations les plus prometteuses des alliages Heusler réside dans le secteur de la spintronique (**électronique de spin**). Ces matériaux sont généralement caractérisés par une forte polarisation de spin, ce qui implique qu'ils ont la capacité de produire un courant électrique presque totalement polarisé en spin. Ceci est essentiel pour :

- Les jonctions à effet tunnel magnétique (**Magnetic Tunnel Junctions, MTJ**) .
- Les mémoires magnétiques à accès aléatoire (**MRAM**) .
- Les détecteurs magnétiques .
- Les oscillateurs à spin (**Spin Torque Oscillators, STO**).
- Les transistors basés sur le spin.

Les alliages complets de Heusler, comme le **Co<sub>2</sub>MnSi** ou le **Co<sub>2</sub>FeAl**, sont largement examinés pour ces usages grâce à leur température de Curie élevée et leur remarquable stabilité magnétique[7, 22].

#### I.6.2. Thermoélectricité

Les alliages demi-Heusler ont démontré un fort potentiel dans les appareils thermoélectriques, qui autorisent la transformation entre chaleur et électricité de manière bilatérale. Grâce à leur structure et composition, on peut ajuster la largeur de la bande interdite et diminuer la conductivité thermique, ce qui optimise leur rendement énergétique. On utilise ces matériaux dans les domaines suivants:

- La récupération de la chaleur résiduelle industrielle .
- Le refroidissement thermoélectrique .
- Les générateurs thermoélectriques destinés aux applications dans le domaine spatial ou automobile[23, 24].

## Chapitre I : Généralité sur les alliages Heusler

---

### I.6.3. Matériaux magnétiques avancés

Quelques alliages Heusler, en particulier les alliages inverses, présentent des caractéristiques magnétiques remarquables, comme des températures de Curie hautement élevées et des propriétés semi-métalliques. Ils sont utilisés dans:

- La production d'aimants permanents sans éléments rares .
- Les appareils à haute fréquence et à forte puissance .
- Les éléments pour les moteurs électriques et les générateurs[7, 25].

### I.6.4. Photovoltaïque et optoélectronique

Des études récentes se sont penchées sur l'emploi des alliages Heusler dans les cellules solaires et les dispositifs optoélectroniques. Leur aptitude à afficher des bandes interdites modulables les rend aptes pour :

- Les absorbeurs de lumière dans les panneaux solaires .
- Les détecteurs infrarouges ;
- Les substances semi-conductrices destinées aux lasers et diode[26, 27].

### I.6.5. Autres applications potentielles

- Catalyse : quelques alliages Heusler présentent une activité catalytique prometteuse pour des réactions chimiques telles que la décomposition de l'eau[28].
- Matériaux thermiques : La forte résistance à la chaleur et les excellentes propriétés mécaniques des Heusler en font une option idéale pour des éléments soumis à des conditions extrêmes[29].

### Conclusion

En conclusion, les alliages de Heusler représentent une catégorie de matériaux aux propriétés exceptionnelles qui ne cessent de captiver la communauté scientifique depuis leur mise au jour. Leur grande diversité structurale — se manifestant principalement à travers les phases Heusler complètes et demi-Heusler — ainsi que la multiplicité de leurs configurations cristallographiques exercent une influence déterminante sur leurs caractéristiques physiques et fonctionnelles.

Cette versatilité structurale ouvre la voie à une vaste gamme d'applications technologiques prometteuses. Ces matériaux s'avèrent particulièrement cruciaux dans les domaines de la spintronique, de la thermoélectricité, ainsi que dans le développement de matériaux magnétiques de pointe. Dès lors, une compréhension rigoureuse et approfondie de leurs structures et de leurs comportements intrinsèques s'avère impérative. C'est à cette condition seule que nous pourrons exploiter pleinement leur potentiel latent et favoriser l'émergence des innovations technologiques de demain.

### Référence

1. Abbassa, H., *Contribution à l'étude des propriétés physico-chimiques des alliages d'Heusler*. Université de Mostaganem, Thèse, 2015.
2. End, K., T. Ohoyama, and R.i. Kimura, *On the magnetic moment of Mn in aluminum Heusler alloy*. Journal of the physical society of Japan, 1964. **19**(8): p. 1494-1495.
3. Gupta, Y., M. Sinha, and S. Verma, *Effect of spin-polarization on structural, electronic, and lattice dynamical properties of 'MnY<sub>2</sub>Ga' full Heusler alloy*. Physica B: Condensed Matter, 2022. **624**: p. 413425.
4. Picozzi, S., A. Continenza, and A. Freeman, *Role of structural defects on the half-metallic character of Co<sub>2</sub>MnGe and Co<sub>2</sub>MnSi Heusler alloys*. Physical Review B, 2004. **69**(9): p. 094423.
5. 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.
6. Oxley, D., R. Tebble, and K. Williams, *Heusler alloys*. Journal of Applied Physics, 1963. **34**(4): p. 1362-1364.
7. 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.
8. Heusler, F., W. Starck, and E. Haupt, *Magnetisch-chemische studien*. Verh. Dtsch. Phys. Ges, 1903. **5**: p. 219-232.
9. Chandra Kandpal, H., 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. 776-785.
10. ZENASNI, H., *Etude Théorique des Propriétés magnétique, électronique et structurales des alliages Heusler*. 2013, Université de Tlemcen-Abou Bekr Belkaid.
11. Bekki, R. and A. Lakri, *L'effet de la pression sur les propriétés physique de demi heusler FeVSb*. 2021.
12. Kundu, A., et al., *New quaternary half-metallic ferromagnets with large Curie temperatures*. Scientific reports, 2017. **7**(1): p. 1803.
13. Özdog, K. and I. Galanakis, *First-principles electronic and magnetic properties of the half-metallic antiferromagnet Cr<sub>2</sub>MnSb*. Journal of magnetism and magnetic materials, 2009. **321**(15): p. L34-L36.
14. Bayar, E., N. Kervan, and S. Kervan, *Half-metallic ferrimagnetism in the Ti<sub>2</sub>CoAl Heusler compound*. Journal of Magnetism and Magnetic Materials, 2011. **323**(23): p. 2945-2948.
15. Winterlik, J., et al., *Electronic, magnetic, and structural properties of the ferrimagnet Mn<sub>2</sub>CoSn*. Physical Review B—Condensed Matter and Materials Physics, 2011. **83**(17): p. 174448.
16. Alijani, V., et al., *Tuning the magnetism of the Heusler alloys Mn<sub>3-x</sub>CoxGa from soft and half-metallic to hard-magnetic for spin-transfer torque applications*. Applied Physics Letters, 2011. **99**(22).
17. Luo, H., et al., *Effect of rapid solidification on the site preference of Heusler alloy Mn<sub>2</sub>NiSb*. Journal of Physics D: Applied Physics, 2009. **42**(9): p. 095001.
18. Galanakis, I. and E. Şaşıoğlu, *High TC half-metallic fully-compensated ferrimagnetic Heusler compounds*. Applied physics letters, 2011. **99**(5).
19. Webster, P., *Magnetic and chemical order in Heusler alloys containing cobalt and manganese*. Journal of Physics and Chemistry of Solids, 1971. **32**(6): p. 1221-1231.
20. Elmers, H., et al., *Field dependence of orbital magnetic moments in the Heusler compounds Co {sub 2} FeAl and Co {sub 2} Cr {sub 0.6} Fe {sub 0.4} Al*. Applied Physics. A, Materials Science and Processing, 2004. **79**.
21. Bai, Z., et al. *Data storage: review of Heusler compounds*. in *Spin*. 2012. World Scientific.

## Chapitre I : Généralité sur les alliages Heusler

---

22. Wurmehl, S., et al., *Geometric, electronic, and magnetic structure of Co<sub>2</sub>FeSi: Curie temperature and magnetic moment measurements and calculations*. Physical Review B—Condensed Matter and Materials Physics, 2005. **72**(18): p. 184434.
23. Xie, A.W., et al., *and TM Tritt*, ". Recent Advances in Nanostructured Thermoelectric Half-Heusler Compounds. **2**: p. 379-412.
24. Quinn, R.J. and J.-W.G. Bos, *Advances in half-Heusler alloys for thermoelectric power generation*. Materials advances, 2021. **2**(19): p. 6246-6266.
25. Coey, J.M., *Magnetism and magnetic materials*. 2010: Cambridge university press.
26. Chadov, S., et al., *Tunable multifunctional topological insulators in ternary Heusler compounds*. Nature materials, 2010. **9**(7): p. 541-545.
27. Balke, B., et al., *Mn<sub>3</sub>Ga, a compensated ferrimagnet with high Curie temperature and low magnetic moment for spin torque transfer applications*. Applied physics letters, 2007. **90**(15).
28. Gujjar, D. and H.C. Kandpal, *Half Heusler alloy CoVSn as self-supported electrocatalyst for hydrogen evolution reaction*. arXiv preprint arXiv:2406.06981, 2024.
29. Ouardi, S., et al., *Realization of spin gapless semiconductors: The Heusler compound Mn<sub>2</sub>CoAl*. Physical review letters, 2013. **110**(10): p. 100401.

*Le cadre pratique*

## **Chapitre II :**

### **Résultats et discussion**

### II.1. Introduction

Les alliages Heusler sont une super famille de matériaux qui peuvent être utilisés de plein de façons différentes. Il en existe plus de **1500**[1]. Ce qui est génial avec ces matériaux, c'est qu'on peut deviner leurs propriétés physiques justes en regardant le nombre d'électrons qu'ils ont. C'est une découverte de **Jeitschko** qui date de **1970**[2]. Par exemple, si un alliage Heusler a **8** ou **18** électrons, il sera très stable et fonctionnera comme un semi-conducteur. Grâce à leurs propriétés incroyables, comme leur capacité à changer de température quand on applique un champ magnétique (effet magnétocalorique), leurs propriétés magnétoélectroniques et leur nature de semi-conducteur, on peut créer de nouveaux alliages Heusler pour les technologies qui utilisent l'énergie[3].

Actuellement, on s'intéresse beaucoup aux alliages Heusler parce qu'ils ont plein de propriétés utiles pour différentes applications. On les utilise par exemple en optoélectronique[4, 5], pour transformer la chaleur en électricité (thermoélectricité), en spintronique [1] et pour créer des isolants topologiques[6]. Il y a deux types principaux : les demi-Heusler (**HH**) qui ont une composition **1:1:1** et les Heusler complets (**FH**) qui ont une composition **2:1:1**.

Dans notre recherche, on va étudier les propriétés (structure, élasticité, électrons et optique) du composé **LiZnP**, car il pourrait être utile pour des applications en optoélectronique.

### II.2. Détail de calcul

Les calculs ont été réalisés à l'aide du code **Wien2K**[7], reposant sur la méthode des ondes planes augmentées et linéarisées (**FP-LAPW**)[8], dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de densité (**DFT**)[9]. Pour le potentiel d'échange-corrélation, nous avons employé l'approximation du gradient généralisé (**GGA**) proposée par **Perdew, Burke et Ernzerhof**[10]. Les densités électroniques et les fonctions d'onde ont été exprimées en harmoniques sphériques au sein des sphères **Muffin-tin** qui entourent les sites atomiques, tandis que dans la zone interstitielle, elles ont été développées en séries de Fourier.

Le paramètre de coupure  **$R_{MT} \cdot K_{max}$**  a été établi à **8**, où  **$R_{MT}$**  désigne le plus petit rayon des sphères atomiques et  **$K_{max}$**  correspond au vecteur d'onde maximal dans la première zone de Brillouin. Ce choix permet d'atteindre un bon équilibre entre la précision et le coût en calcul. Pour l'intégration sur la zone de **Brillouin**, **3000 points  $k$**  ont été utilisés, organisés sur une maille régulière de  **$14 \times 14 \times 14$** . Les itérations en régime auto-cohérent ont été poursuivies jusqu'à ce que l'énergie de convergence atteigne une valeur inférieure ou égale à  **$10^{-4}$  Ry**. La

## Chapitre II : Résultats et discussions

séparation énergétique entre les états de cœur et les états de valence a été fixée à  $-6,0$  Ry, garantissant une distinction appropriée entre ces deux catégories d'états électroniques.

Le **Tableau II.1**.Représente les valeurs des rayons  $R_{MT}$  des différents sites atomiques donnés en unités atomiques (**u.a**) pour le différent atome **Li**, **Zn** et **P**.

**Tableau II.1** : Valeurs des  $R_{MT}$  en **u.a** pour les différents atomes **Li**,**Zn** et **P**

| Atom     | Li   | Zn   | P    |
|----------|------|------|------|
| $R_{MT}$ | 2.23 | 2,03 | 2.20 |

### II.3. Propriétés structurales

L'étude des propriétés physiques du composé **LiZnP** est essentielle pour comprendre son comportement à l'échelle microscopique. Pour cela, l'analyse des propriétés structurales est une étape cruciale dans le cadre de calculs ab-initio. La détermination de la structure cristalline la plus stable sur le plan énergétique permet de prédire la phase la plus stable du matériau, ce qui est fondamental pour évaluer ses différentes propriétés, notamment électroniques, magnétiques, optiques et thermodynamiques. Dans cette étude, la structure cristalline de **LiZnP** a été déterminée à l'aide de la méthode de calcul **PBE-GGA**.

La **Figure II.1** illustre les résultats qui montrent que le lithium occupe une position spécifique(**0.5, 0.5, 0.5**), le zinc une autre(**0, 0, 0**), et le phosphore une position distincte position (**0.25, 0.25, 0.25**), ce qui indique que le composé présente une structure de type **demi-Heusler (F-43m, n°216)**. De plus, les dimensions de la maille ont été optimisées pour garantir la configuration la plus stable, ce qui renforce la fiabilité des résultats obtenus.

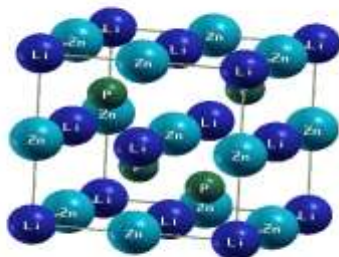


**Figure II.1 : Structure cristalline de LiZnP.**

L'extraction des paramètres structuraux à l'équilibre a été réalisée grâce à l'ajustement des énergies totales calculées selon l'équation d'état de **Birch-Murnaghan**[10].

$$E(V) = E_0 + \frac{9V_0B_0}{16} \left\{ \left[ \left( \frac{V_0}{V} \right)^{\frac{2}{3}} - 1 \right]^3 B_0 + \left[ \left( \frac{V_0}{V} \right)^{\frac{2}{3}} - 1 \right]^2 \left[ 6 - 4 \left( \frac{V_0}{V} \right)^{\frac{2}{3}} \right] \right\} \quad \text{II. 1}$$

Où (**E**) désigne l'énergie totale en fonction du volume de la maille élémentaire **V**, **V<sub>0</sub>** étant le volume à pression nulle, **B<sub>0</sub>** le module de compressibilité et **B'<sub>0</sub>** sa dérivée par rapport à la pression. Pour effectuer ces calculs, il est nécessaire de connaître avec précision le paramètre de maille ainsi que les positions atomiques. Le module de compressibilité est déterminé à l'aide de l'équation :

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

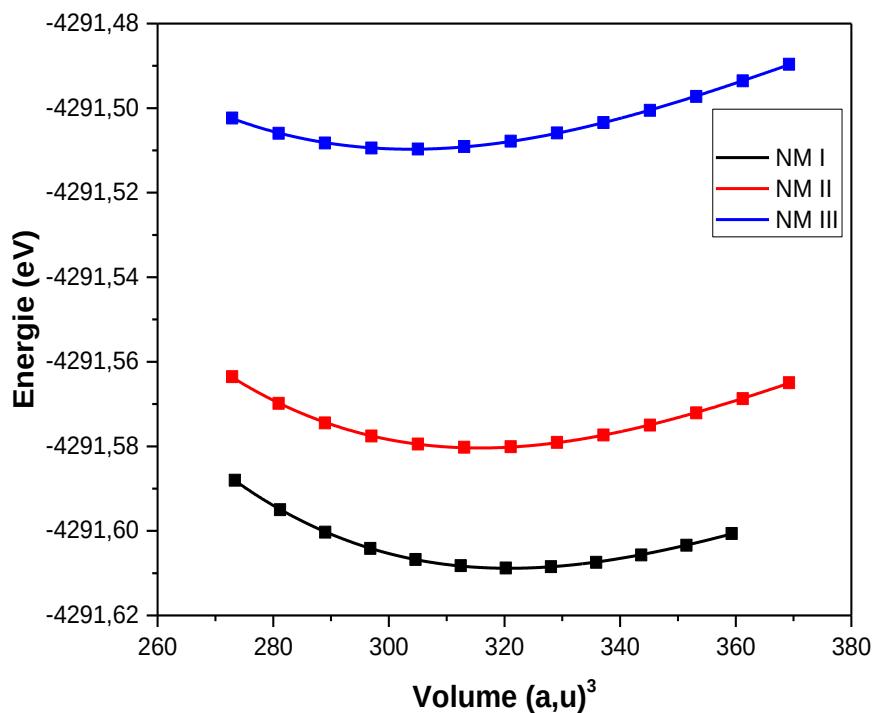
Nous avons déterminé les propriétés structurales du composé **LiZnP** à proximité de son état d'équilibre, incluant le paramètre de maille (**a<sub>0</sub>**), le module de compressibilité (**B<sub>0</sub>**) et sa dérivée (**B'<sub>0</sub>**), par la méthode **PBE-GGA**. Ces valeurs sont dérivées du volume (**V<sub>0</sub>**) correspondant à l'énergie minimale (minimum de la courbe **E<sub>tot</sub>(V)**). Ces calculs exigent une connaissance précise du paramètre de maille et des positions atomiques.

Nous avons réalisé à l'optimisation de la structure de l'alliage **semi-HeuslerLiZnP**, en nous concentrant sur la phase non magnétique (**NM**)[6], Il existe trois arrangements atomiques différents possibles (**Tableau II.2**), qui découlent des permutations des positions des atomes de **Li**, **Zn** et **P**, entraînant ainsi trois types de structures distinctes.

**Tableau II.2** : Les arrangements possibles des positions atomiques des éléments **Li,Znet P**.

| Atom     | Li            | Zn            | 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** expose les courbes d'énergie en fonction du volume relatives aux différentes structures du composé **LiZnP**. Il ressort de ces courbes que la phase non magnétique (**NM**), adoptant la structure de type I, manifeste une stabilité énergétique optimale. L'ajustement selon l'équation de **Birch-Murnaghan** a permis de déterminer les **paramètres d'équilibre**(**V<sub>0</sub>**, **B (GPa)**, **B'**, **E<sub>0</sub>**, **a (Bohr)**). Ces valeurs ont subséquemment été comparées aux données théoriques et expérimentales de la littérature [5, 11], conformément au **Tableau II.3**.



## Chapitre II : Résultats et discussions

**Figure II.2** : Variation de l'énergie totale en fonction du volume pour **LiZnP**, pour les différentes positions.

**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 **LiZnP**.

| LiZnP         | Phase | a(Å)       | V <sub>0</sub> | B(GPa)     | B'             | E <sub>0</sub> | a (Exp)  |
|---------------|-------|------------|----------------|------------|----------------|----------------|----------|
| Nos calculs   | NMI   | 5,7183     | 321,0771       | 64,4776    | 4,4039         | -4291,6087     | 5,76[11] |
|               | NMII  | 5,6847     | 315,4550       | 65,1867    | 4,5374         | -4291,5802     |          |
|               | NMIII | 5,6424     | 303,1539       | 59,0925    | 4,5668         | -4291,5097     |          |
| Autre calculs | LDA   | 5,6286[11] |                | 77,950[11] | 4,4771<br>[11] |                |          |
|               | GGA   | 5,7026[11] |                | 71,944[11] | 4,5089<br>[11] |                |          |

Conformément au tableau précédent, Les résultats que nous avons obtenus sont en accord satisfaisant avec les données théoriques et expérimentales disponibles dans la littérature scientifique. Cette concordance atteste de la fiabilité de notre méthodologie de calcul ainsi que de la précision des paramètres structuraux déterminés. En outre, elle démontre l'efficacité de l'approche employée pour la modélisation des propriétés de la phase non magnétique du composé **LiZnP**.

### II.4. Propriétés élastiques

#### II.4.1. Introduction

La stabilité d'un matériau est habituellement garantie dans ses structures idéales, cependant, il peut connaître des transitions de phase en raison de l'influence de contraintes externes comme la température ou la pression. Il est donc essentiel de s'assurer de la stabilité de la structure en question. Pour cela, l'analyse des propriétés élastiques constitue un outil clé pour évaluer la stabilité structurale et les caractéristiques mécaniques d'un matériau, en se fondant sur des critères préétablis.

## Chapitre II : Résultats et discussions

---

La loi de **Hooke** décrit traditionnellement le comportement élastique des solides en établissant une relation linéaire entre les déformations et les contraintes[12]. Ce comportement est intrinsèquement lié à la rigidité des liaisons atomiques. La connaissance de la nature de ces liaisons permet de prédire certaines propriétés élastiques, notamment les constantes  $C_{ij}$ , qui quantifient la résistance du cristal à diverses sollicitations de déformation. Ces constantes fournissent également des informations sur l'anisotropie et la stabilité de la structure[13].

Dans le cas spécifique des cristaux cubiques, la symétrie du réseau n'exige que trois constantes indépendantes :  $C_{11}$ ,  $C_{12}$  et  $C_{44}$ . Pour les déterminer, il est nécessaire d'appliquer trois types de déformations distincts[14]. Les constantes élastiques de notre alliage ont été récemment calculées en utilisant la méthode de **Thomas Charpin**, implémentée dans le code **Wien2K**[12].

À cette fin, choisi d'appliquer la méthodologie suggérée par **Mehl**[15, 16]. Cette approche se fonde sur la résolution d'un ensemble de trois équations[17], Cela implique l'utilisation de trois types de déformations spécifiques au cristal. En particulier, pour déterminer les coefficients  $C_{11}$  et  $C_{12}$ , un tenseur de déformation orthorhombique, qui maintient un volume constant, est appliqué, conformément à 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  $\delta$  représente la contrainte appliquée. L'application de cette déformation induit une modification de l'énergie totale du système. L'énergie totale, sous l'effet de cette déformation, s'exprime par l'équation suivante :

$$E(\delta) = E(-\delta) = E(0) + 6(C_{11} - C_{12})V_0\delta^2 + O(\delta^4) \quad \text{II. 4}$$

Pour la détermination du coefficient  $C_{44}$ , un tenseur de contrainte monoclinique, préservant le volume constant, est appliqué, comme indiqué par l'expression suivante:

## Chapitre II : Résultats et discussions

---

$$\vec{\epsilon} = \begin{bmatrix} 0 & \frac{\delta}{2} & 0 \\ \frac{\delta}{2} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & \frac{4}{(4 - \delta^2)} \end{bmatrix} \quad \text{II. 5}$$

L'énergie totale, sous l'effet de cette déformation, s'exprime par la relation suivante :

$$E(\delta) = E(-\delta) = E(0) + \frac{1}{2} C_{44} V_0 \delta^2 + O(\delta^4) \quad \text{II. 6}$$

Avec  $E(0)$  représentant l'énergie du système dans son état initial (qui n'est pas soumis à des contraintes). Dans le cas d'un cristal cubique isotrope, le module de compressibilité se formule en fonction de  $C_{11}$  et  $C_{12}$ .

$$B = \frac{C_{11} + 2C_{12}}{3} \quad \text{II. 7}$$

La combinaison des équations permet la détermination aisée des constantes élastiques  $C_{11}$  et  $C_{12}$ . La troisième constante,  $C_{44}$ , est directement dérivée à partir de l'équation (II.5). Une fois les constantes  $C_{11}$ ,  $C_{12}$  et  $C_{44}$  connues, Il est envisageable de déterminer d'autres constantes mécaniques, comme le module de cisaillement  $G$ , le module de Young  $E$ , le coefficient de Poisson  $\nu$ , ainsi que le facteur d'anisotropie  $A$  [18], en utilisant les formules suivantes:

$$G = \frac{C_{11} - C_{12} + 3C_{44}}{5} \quad \text{II. 8}$$

$$A = \frac{2C_{44}}{C_{11} - C_{12}} \quad \text{II. 9}$$

$$E = \frac{(C_{11} - C_{12})(C_{11} + 2C_{12})}{C_{11} + C_{12}} \quad \text{II. 10}$$

$$\nu = \frac{9BG}{3B + G} \quad \text{II. 11}$$

Dans le même esprit, afin d'étudier la stabilité et les propriétés mécaniques du composé **LiZnP**, les constantes élastiques  $C_{ij}$  ont été déterminées au moyen de la méthode **IRElast**

## Chapitre II : Résultats et discussions

intégrée dans le code **Wien2K**. Les résultats obtenus révèlent que ces constantes étant toutes positives, cela témoigne de la stabilité mécanique du composé et de sa conformité aux critères de stabilité des cristaux cubiques[19].

Le **Tableau II.4** confirme que les conditions suivantes sont remplies :  $C_{11} > 0$ ,  $C_{11} - C_{12} > 0$ ,  $C_{44} > 0$  et  $C_{11} + 2C_{12} > 0$ . Par ailleurs, le module de compressibilité  $B$  respecte l'inégalité  $C_{12} < B < C_{11}$ . La valeur de  $B$  calculée à partir des propriétés élastiques concorde avec celle calculée à partir des propriétés structurales, ce qui renforce la crédibilité des résultats. Le composé **LiZnP** présente un module de Young  $E = 125.663 \text{ GPa}$ , signe d'une rigidité élevée et d'une faible déformation lorsqu'elle est soumise à une contrainte.

Le coefficient de Poisson  $\nu = 0.169$ , inférieur à  $0.25$ , indique qu'il n'y a pas de forces atomiques centralisées et que le cristal présente une bonne stabilité lorsqu'il est soumis à des sollicitations de cisaillement. Le rapport  $B/G = 1.179$ , inférieur à la valeur critique de  $1.75$  (où **matériaux fragiles**  $< 1.75 <$  **matériaux ductiles**), le composé est classé comme **un matériau fragile**. Le coefficient d'anisotropie  $A = 1.298$  indique un comportement isotrope.

Malgré cette fragilité inhérente, le matériau présente une compressibilité significative, ce qui complique sa rupture. Ceci peut être attribué à une forte cohésion atomique, résultant d'une distance interatomique réduite.

Les résultats obtenus s'alignent favorablement avec d'autres études théoriques, consolidant ainsi la validité des calculs effectués.

**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  $\nu$ , facteur d'anisotropie  $A$  et rapport  $B/G$  au volume d'équilibre pour le composé **LiZnP**.

| LiZnP    | Nos calculs | Autre calculs |            |
|----------|-------------|---------------|------------|
|          |             | LDA           | GGA        |
| $C_{11}$ | 124.621     | 143,87[11]    | 133,98[11] |
| $C_{12}$ | 32.739      | 44,055[11]    | 38,941[11] |
| $C_{44}$ | 59.647      | 76,31[11]     | 68,83[11]  |
| $B$      | 63.366      | 77,950[11]    | 71,944[11] |
| $G$      | 53.726      | 64,37[11]     | 59,33[11]  |

## Chapitre II : Résultats et discussions

|            |         |            |            |
|------------|---------|------------|------------|
| <b>E</b>   | 125.663 | 151,16[11] | 139,06[11] |
| <b>v</b>   | 0.169   | 0,174[11]  | 0,172[11]  |
| <b>B/G</b> | 1.179   | 1,201[11]  | 1,190[11]  |
| <b>A</b>   | 1.298   | 1,52[11]   | 1,44[11]   |

### II.4.2. Température de Deby

La température de Debye constitue un paramètre fondamental d'importance majeure, ayant un impact sur diverses propriétés physiques, notamment la chaleur spécifique, la température de fusion et l'énergie de vibration à zéro absolu. Pour estimer la température de Debye, nous avons utilisé la vitesse du son moyenne ( $V_m$ ) en appliquant la relation suivante :

$$\theta_D = \frac{h}{k_B} \left[ \frac{3n}{4\pi} \left( \frac{N_A \rho}{M} \right) \right]^{\frac{1}{3}} v_m \quad \text{II. 12}$$

Où  $h$  représente la constante de Planck réduite,  $k_B$  la constante de Boltzmann,  $N_A$  le nombre d'Avogadro,  $n$  le nombre d'atomes par unité de volume,  $M$  la masse molaire, et  $\rho$  la densité, définie par densité  $\rho = \left( \frac{M}{V} \right)$ .

La formule qui permet de calculer la vitesse moyenne du son est exprimée par l'équation suivante:

$$v_m = \left[ \frac{1}{3} \left( \frac{2}{v_t^3} + \frac{1}{v_l^3} \right) \right]^{-\frac{1}{3}} \quad \text{II. 13}$$

Suite au calcul des modules de cisaillement  $G$  et de compressibilité  $B$ , il devient possible de déterminer les vitesses des ondes acoustiques longitudinales et transversales en s'appuyant sur les équations de Navier[20] .

Où  $v_l$  et  $v_t$  représentent respectivement les vitesses des ondes longitudinales et transversales, qui sont données par les expressions suivantes :

$$v_l = \sqrt{\frac{3B + 4G}{3\rho}} \quad \text{et} \quad v_t = \sqrt{\frac{G}{\rho}} \quad \text{II. 14}$$

Selon le **Tableau II.5**, la température de Debye  $\theta_D$  est de **503.389**.

## Chapitre II : Résultats et discussions

**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  $\theta_D$  en K).

|               |     | $V_m$    | $V_l$    | $V_t$    | $\theta_D$ |
|---------------|-----|----------|----------|----------|------------|
| Nos calculs   |     | 4248.018 | 6119.047 | 3860.184 | 503.389    |
| Autre calculs | LDA | 3526[11] | 5130[11] | 3202[11] | 545[11]    |
|               | GGA | 3586[11] | 5245[11] | 3253[11] | 527[11]    |

### II.5. Propriétés électroniques

Les propriétés électroniques d'un matériau revêtent une importance capitale, car elles éclairent la nature des liaisons interatomiques. Celles-ci englobent des aspects tels que la structure de bande, la densité d'états et la distribution de charge.

L'étude de ces propriétés permet d'appréhender le comportement du matériau, particulièrement lorsqu'il s'agit de systèmes complexes impliquant des électrons dans des orbitales d ou f. Elle renseigne également sur la nature chimique du matériau et son influence sur ses caractéristiques intrinsèques.

Ces informations s'avèrent particulièrement précieuses pour le développement de nouvelles applications technologiques dans le domaine industriel.

#### II.5.1 .Structure de bande

La théorie des bandes explique les niveaux d'énergie auxquels les électrons peuvent accéder dans un solide. Ces niveaux d'énergie s'organisent en bandes, qui sont séparées par des zones d'énergie interdites, désignées sous le nom de bandes interdites. Le concept fondamental de la physique du solide, connu sous le nom de structure de bande, définit avec précision ces niveaux d'énergie et offre une explication pour un large éventail de propriétés physiques, électroniques et optiques des cristaux. Le gap, ou bande interdite, est la région énergétique qui sépare la bande de valence de la bande de conduction ; il s'agit de la distinction d'énergie entre le maximum de la bande de valence la plus élevée et le minimum de la bande de conduction la plus basse.

## Chapitre II : Résultats et discussions

En appliquant la méthode **FP-LAPW** dans le cadre de l'approximation **GGA**, nous avons déterminé la structure de bande ainsi que la densité d'états du composé **LiZnP** dans les directions de haute symétrie. La structure de bande de **LiZnP** est illustrée à la **Figure II.3**, montrant une bande interdite indirecte entre les points  $\Gamma$  et  $X$ . La largeur de cette bande indirecte (gap),  $E_g$  est de **1,35 eV**, ce qui classe **LiZnP** comme un matériau semi-conducteur. Nous avons effectué une comparaison entre cette valeur du gap et celles mentionnées dans d'autres études théoriques et expérimentales. Les résultats de cette analyse, qui figurent dans le **Tableau II.6**, montrent une bonne concordance, ce qui confirme la fiabilité de notre calcul.

**Tableau II.6** : Valeurs théoriques et expérimentales du gap énergétique ( $E_g$ ) du composé-  
**LiZnP**

| Composé      | $E_g(\text{eV})$     |                  |
|--------------|----------------------|------------------|
| <b>LiZnP</b> | <b>Nos calculs</b>   | <b>indirecte</b> |
|              |                      | 1.35             |
|              | <b>Autre calculs</b> | 2,1[21]          |

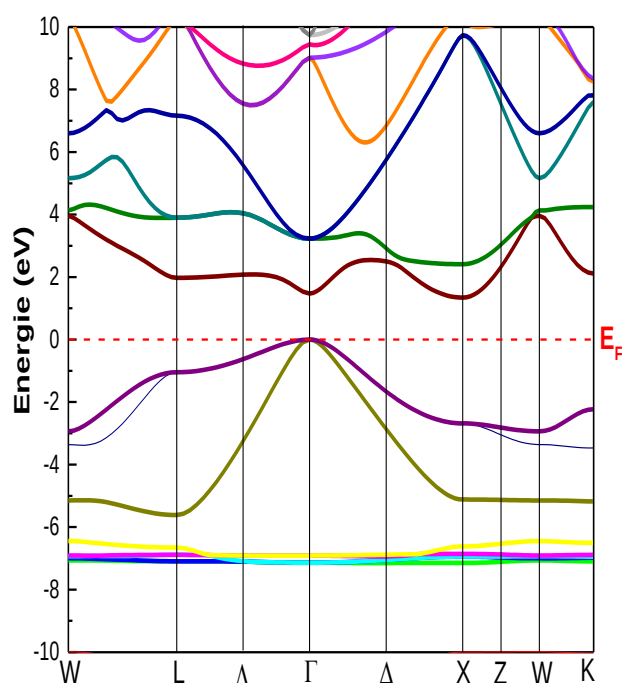


**Figure II.3** : Structure de bande de **LiZnP**.

### II.5.2 Densité d'états

La densité d'états (**DOS**) est un paramètre fondamental pour comprendre les états électroniques d'un matériau ainsi que leur influence sur ses propriétés physiques. Elle joue un rôle clé dans la caractérisation des propriétés de transport électronique, dans l'évaluation de la nature des liaisons chimiques (grâce au calcul de l'occupation des états électroniques) et dans l'analyse du transfert de charge entre les atomes et les orbitales. La **Figure II.4** présente la densité d'états totale du composé **LiZnP**, calculée dans le cadre de l'approximation **GGA**. La densité d'états totale du composé **LiZnP**, calculée dans le cadre de l'approximation **GGA**. La **Figure II.4** montre que la densité d'états totale et partielle s'étend de -7,5 eV à 7 eV.

- De -7,2 eV à -6.45 eV, la contribution de l'orbitale **d** de **Zn** est prédominante, de -5,65 eV à -4.45 eV les contributions des états **s** de **Zn** prédominante tandis que les contributions des états **s** de **P**, **p** de **Li** et ont une plus faibles contribution. Les contributions des états **p** de **P** et **s** de **Li** sont presque nulles.
- On observe une bande interdite autour du niveau de Fermi, d'une largeur de **1.4 7eV**, confirmant le caractère semi-conducteur du composé étudié.
- De 1.35 eV à 4 eV, les contributions des orbitales **s** de l'atome **Zn** et **p** de l'atome **Li** et **s** et **p** de l'atome **P** sont importantes, de 4 eV à 7eV la contribution des orbitale **P** des atomes **Zn** et **P** sont dominantes.

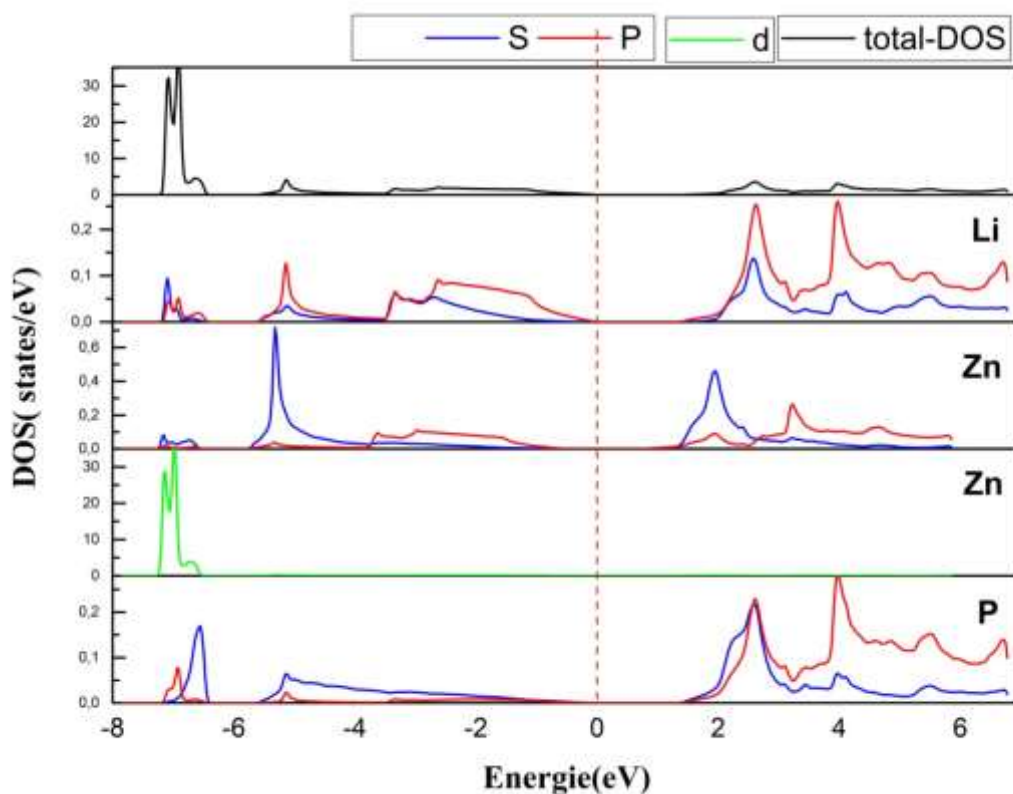


Figure .II.4 : Densité d'états totale du composé **LiZnP**.

## II.6. Propriétés optiques

### II.6.1 Introduction

En physique de l'état solide, une compréhension approfondie de l'interaction entre la lumière et la matière est cruciale. Cette interaction englobe des phénomènes tels que l'absorption, la transmission, la réflexion, la diffusion et l'émission. Dans un premier temps, nous aborderons la fonction diélectrique dans le contexte de la mécanique quantique. Ensuite, nous établirons la connexion entre la partie réelle et la partie imaginaire de cette fonction, ainsi que l'indice complexe, en nous appuyant sur les relations de **Kramers-Kronig**.

### II.6.2.Fonction diélectrique

Les propriétés optiques peuvent être établies à partir de la fonction diélectrique

$\epsilon(\omega) = \epsilon_1(\omega) + i\epsilon_2(\omega)$ . La composante  $\epsilon_1$  représente la partie réelle, tandis que  $\epsilon_2$  désigne la partie imaginaire. En pratique, la densité conjointe d'états, connue sous le nom de « Joint

## Chapitre II : Résultats et discussions

Density of States (JDOS), est utilisée pour calculer la partie imaginaire  $\epsilon_2(\omega)$ . La partie réelle  $\epsilon_1(\omega)$  dérivée de  $\epsilon_2(\omega)$  grâce à l'utilisation des relations de Kramers-Kronig. Les caractéristiques électriques et optiques d'un matériau sont fournies par ces deux composantes.

### La partie imaginaire

La Figure II.5 représente la partie imaginaire  $\epsilon_2(\omega)$  de la fonction diélectrique du composé LiZnP sur une gamme d'énergie s'étendant de 0 eV à 27.2 eV. Une augmentation de  $\epsilon_2(\omega)$  est observée à partir de 1.35 eV (noté  $E_0$ ), coïncidant avec les premières transitions optiques directes. Le pic principal est localisé aux environs de 4.42 eV (conformément au Tableau II.7).

**Tableau II.7.** Positions de pic en (eV) de la partie imaginaire  $\epsilon_2(\omega)$ , de la constante diélectrique statique  $\epsilon_1(0)$ , et de l'indice de réfraction  $n(0)$  calculés pour le composé LiZnP.

| LiZnP | $E_0$ | E    | $\epsilon_1(0)$ | $n(0)$ |
|-------|-------|------|-----------------|--------|
|       | 1.35  | 4.42 | 10.27           | 3,2    |

Le maximum d'absorption pour le composé LiZnP se situe à 4,42 eV. La partie imaginaire de la fonction diélectrique présente un pic principal dans l'ultraviolet (UV).

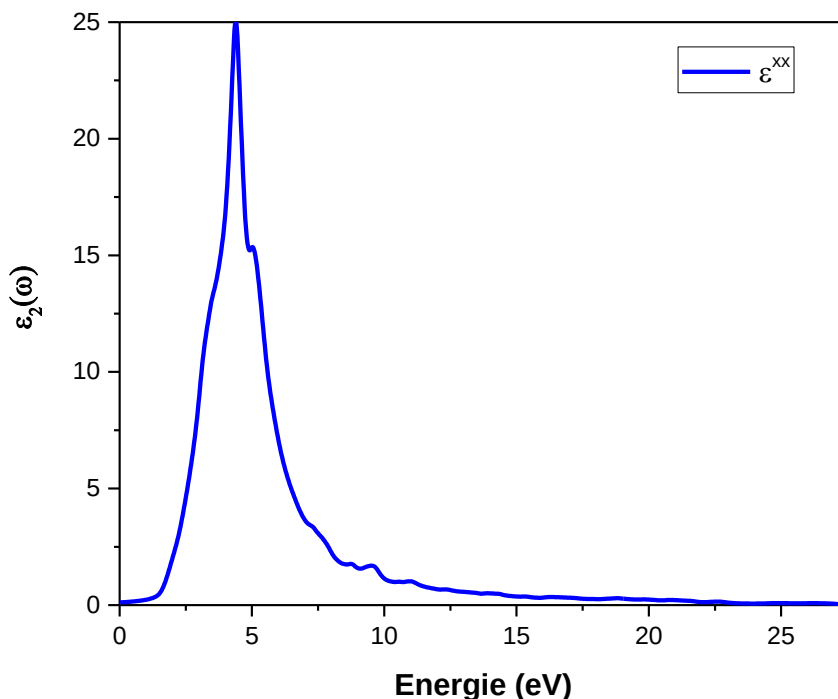


**Figure II.5** : La partie imaginaire de la fonction diélectrique de **LiZnP**.

### La partie réelle

La **Figure II.6** illustre l'évolution de la partie réelle de la fonction diélectrique,  $\epsilon_1(\omega)$ , du composé **LiZnP** en fonction de l'énergie des photons. On constate d'abord une augmentation jusqu'à un maximum, suivie d'une diminution conduisant à des valeurs négatives. La courbe croise l'axe des abscisses à deux reprises, indiquant des changements de signe entre des régions de réponse diélectrique positive et négative. Ces intersections avec zéro représentent des points où la diffusion de la lumière atteint son minimum et où l'absorption optique est à son maximum.

À l'énergie nulle (**0 eV**), la valeur statique de  $\epsilon_1(\omega)$  est approximativement de **10.27**, reflétant la réaction optique du matériau dans le domaine des basses énergies. Pour des énergies excédant **17,70 eV**, la courbe atteint une stabilité et demeure strictement positive, ce qui indique

que la réponse optique du composé reste constante dans la zone de l'ultraviolet lointain.

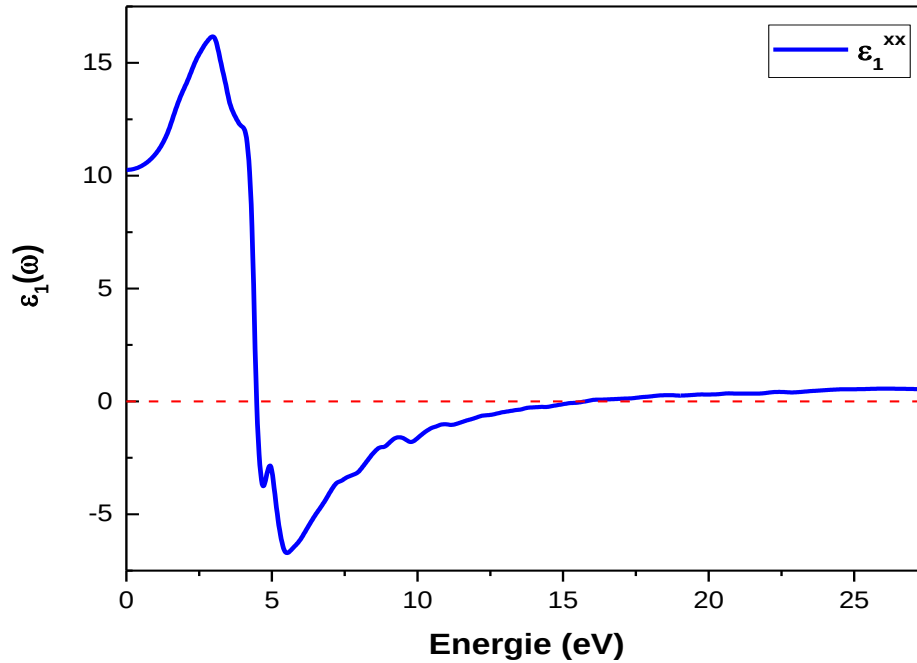


**Figure II.6** : Partie réel de la fonction diélectrique de **LiZnP**.

### II.6.3.Coefficient d'absorption

Le calcul du coefficient d'absorption s'effectue selon la relation suivante:

$$\alpha(\omega) = \frac{4\pi k(\omega)}{\lambda} \quad \text{II.15}$$

Où  $k(\omega)$  représente le coefficient d'extinction et  $\lambda$  la longueur d'onde de la lumière dans le vide. L'absorption des photons est attribuée aux transitions optiques interbandes. La **Figure II.7** montre comment évolue le coefficient d'absorption, dont l'observation débute à partir de **1.35 eV**.

L'absorption principale du composé **LiZnP** commence aux environs de **1,35 eV**, ce qui correspond à la largeur de son gap d'énergie (bande interdite). La **Figure II.7** montre qu'une absorption significative est observée dans la plage d'énergie allant de **1,35 eV** à **18,25 eV**. Cette absorption atteint un maximum à **5.42 eV**. Ce maximum d'absorption traduit une réponse optique significative à deux longueurs d'onde distinctes, rendant ce matériau particulièrement pertinent pour des applications de filtrage optique sélectif dans ces régions spectrales. De plus, ses propriétés optiques le rendent également prometteur pour les dispositifs optoélectro-

niques fonctionnant dans l'ultraviolet, comme les détecteurs UV, les photodiodes ou les filtres optiques avancés.

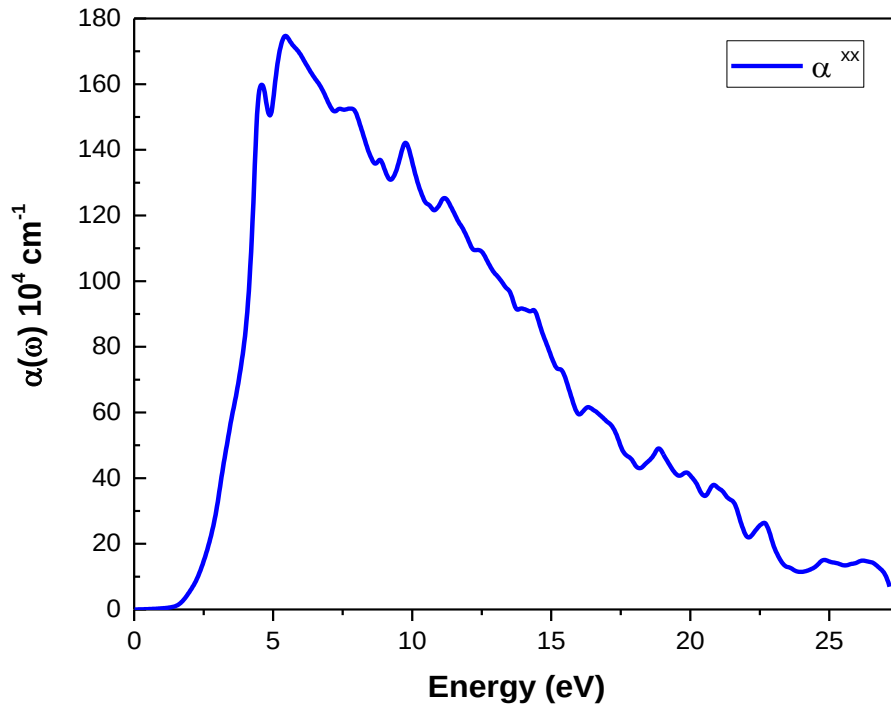


**Figure II.7 :** Coefficient d'absorption  $\alpha(\omega)$  de LiZnP.

### II.6.4 Spectres de Réflectivité

Le coefficient de réflexion  $R$  représente une grandeur optique essentielle, qui peut être déterminée à partir de l'indice de réfraction complexe. Il mesure la quantité d'énergie lumineuse qui est réfléchie à la surface du matériau. L'équation II.16 fournit sa formule :

$$R(\omega) = |N - 1/N + 1| = (n - 1)^2 + \frac{k^2}{(n + 1)^2} + k^2 \quad \text{II. 16}$$

Où :

- $N$  : représente l'indice de réfraction complexe.
- $n$  : est l'indice de réfraction (partie réelle de  $N$ ).
- $k$  : est le coefficient d'extinction (partie imaginaire de  $N$ ).

## Chapitre II : Résultats et discussions

La **Figure II.8** illustre la réflectivité du composé **LiZnP**. Elle commence à **0,27** à une fréquence nulle et augmente de manière progressive, présentant plusieurs pics marqués dans la zone de l'ultraviolet (**UV**), atteignant un maximum significatif aux environs de **6,13 eV**.

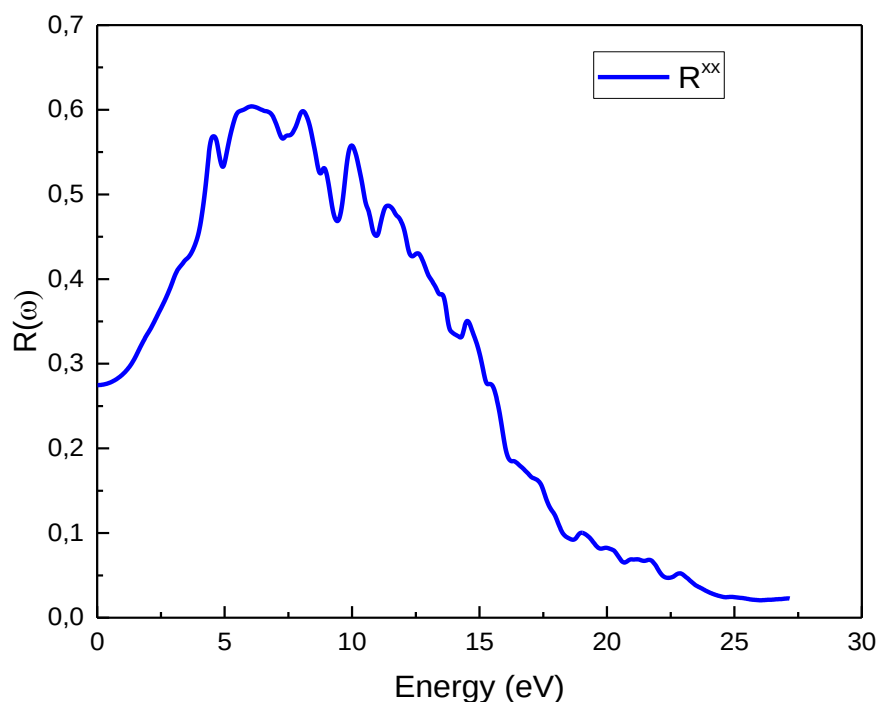


**Figure II.8** : Réflectivité de **LiZnP**.

Le **Tableau II.7** indique que le pic principal de la réflectivité optique du composé analysé se trouve à **6,13 eV**, avec une largeur totale est de **18,46**.

**Tableau .II.8** .Pic principale et la largeur de la conductivité optique de **LiZnP**.

|       | Pic (eV) | Largeur (eV) |
|-------|----------|--------------|
| LiZnP | 6,13     | 18,46        |

### II.6.5. Indice de Réfraction

## Chapitre II : Résultats et discussions

---

L'indice de réfraction  $n(\omega)$  joue un rôle essentiel dans l'utilisation des matériaux optiques pour les dispositifs photoniques et optiques, y compris les guides d'ondes, les cellules solaires et les détecteurs. En tant que paramètre physique fondamental, cet indice est directement associé aux interactions atomiques à une échelle microscopique dans le matériau[22, 23]. En prenant en compte le cristal comme un regroupement de charges électriques, on peut dire que l'indice de réfraction dépend de la densité ainsi que de la polarisabilité locale de ces charges .

$$n(\omega) = \left( \frac{\epsilon_1(\omega) + \sqrt{\epsilon_1^2(\omega) + \epsilon_2^2(\omega)}}{2} \right)^{\frac{1}{2}} \quad \text{II. 17}$$

Dans le cas des semi-conducteurs, l'indice de réfraction  $n(\omega)$  est déterminé à partir de la partie réelle de la fonction diélectrique,  $\epsilon_1(\omega)$ [24, 25], conformément à **la relation II.18**

$$n(\omega) = \sqrt{\epsilon_1(\omega)} \quad \text{II. 18}$$

La **Figure II.9** montre comment l'indice de réfraction  $n(\omega)$  du composé **LiZnP** varie en fonction de l'énergie des photons incidents. À l'énergie nulle (**0 eV**), le composé **LiZnP** a un indice de réfraction statique de  $n(0)=3,2$ , ce qui témoigne d'une interaction optique relativement forte à basse énergie. L'indice de réfraction, en fonction de l'énergie photonique, montre un pic de **4,16** à **3,03 eV**, ce qui suggère une réponse optique significative dans cette zone du spectre, probablement due à des transitions électroniques interbandes. À des niveaux d'énergie plus élevés, l'indice décroît progressivement pour atteindre un minimum de **0,35** à **14,59 eV**, indiquant ainsi une interaction réduite avec le rayonnement électromagnétique dans la région de l'ultraviolet profond. Ces caractéristiques optiques positionnent **LiZnP** comme un matériau prometteur pour des applications en photonique et en optoélectronique, notamment dans les dispositifs réactifs aux diverses gammes spectrales.

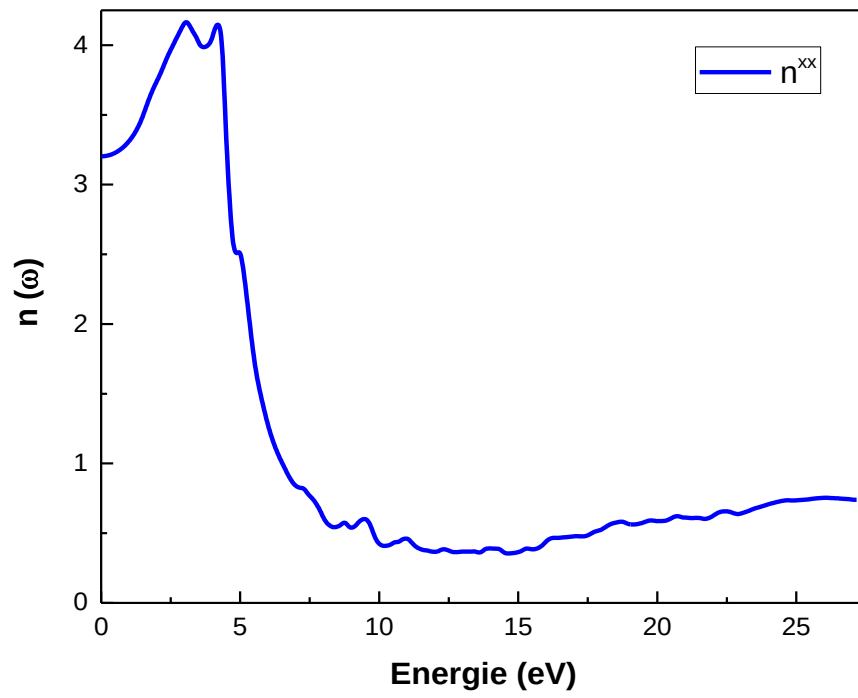


**Figure II.9 :** Indice de réfraction de **LiZnP**.

### Référence

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 MnCu<sub>2</sub>Al 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—Condensed Matter and Materials Physics, 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. Blaha, P., et al., *wien2k*. An augmented plane wave+ local orbitals program for calculating crystal properties, 2001. **60**(1): p. 155-169.
8. OUAZIR, F., *Etude comparative des propriétés structurales, électroniques et optiques du composé GaAs par la méthode FP-LAPW*. 2023.
9. 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.
10. Murnaghan, F.D., *The compressibility of media under extreme pressures*. Proceedings of the National Academy of Sciences, 1944. **30**(9): p. 244-247.
11. Toumiate, I., *Contribution à l'étude des propriétés structurales, électroniques et élastiques des composés LiZnN, LiZnP et LiZnAs.*, in Département de Physique. 2016, Université Mohamed Boudiaf - M'sila Faculté des Sciences.
12. Blaha, P., *WIEN97, Vienna University of technology 1997*. Comput. Phys. Commun., 1990. **59**: p. 399.
13. 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.
14. Nye, J.F., *Physical properties of crystals: their representation by tensors and matrices*. 1985: Oxford university press.
15. 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.
16. Mehl, M.J. and D. Papaconstantopoulos, *Tight-binding total energy methods for magnetic materials and multi-element systems*, in *Handbook of Materials Modeling: Methods*. 2005, Springer. p. 275-305.
17. Saib, S. and N. Bouarissa, *High-pressure band parameters for GaAs: first principles calculations*. Solid-state electronics, 2006. **50**(5): p. 763-768.
18. 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.
19. 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.
20. Anderson, O.L., *A simplified method for calculating the Debye temperature from elastic constants*. Journal of Physics and Chemistry of Solids, 1963. **24**(7): p. 909-917.
21. Montag, B.W., et al., *Synthesis and characterization of LiZnP and LiZnAs semiconductor material*. Journal of Crystal Growth, 2015. **412**: p. 103-108.

## Chapitre II : Résultats et discussions

---

22. Callahan, A.A.A., *Other means of communication*. 2013, Massachusetts Institute of Technology.
23. 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.
24. Boukortt, A., et al., *First-principle calculation of the optical properties of zinc-blende  $Zn_{1-x}Cd_xSySe_{1-y}$* . Physica B: Condensed Matter, 2010. **405**(2): p. 763-769.
25. Goldhahn, R., et al., *Determination of Optical Constants for Cubic  $In_xGa_{1-x}N$  Layers*. physica status solidi (b), 1999. **216**(1): p. 265-268.

## **Conclusion générale**

## Conclusion générale

---

### Conclusion générale

Dans ce mémoire, nous avons effectué une étude **ab initio** approfondie du composé demi-Heusler **LiZnP**. Nous avons examiné ses propriétés structurales, élastiques, électroniques et optiques afin d'évaluer son potentiel pour des applications optoélectroniques. Les calculs ont été réalisés en utilisant la méthode **FP-LAPW**, qui repose sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (**DFT**), avec l'approximation **GGA-PBE**, comme cela est implémenté dans le code **Wien2K**.

Les résultats obtenus peuvent être présentés de la manière suivante :

#### ◆ Propriétés structurales

- Le composé **LiZnP** cristallise dans la structure **C1b**, typique des demi-Heusler.
- La structure de **type I** s'est révélée **la plus stable** d'un point de vue énergétique.
- Le paramètre de maille optimisé est  **$a = 5,7183 \text{ \AA}$** , et le module de compressibilité  **$B = 64,4776 \text{ GPa}$** , ce qui correspond parfaitement aux valeurs expérimentales et théoriques.

#### ◆ Propriétés élastiques

- Les constantes élastiques calculées ( **$C_{11} = 124,621 \text{ GPa}$** ,  **$C_{12} = 32,739 \text{ GPa}$** ,  **$C_{44} = 59,647 \text{ GPa}$** ) confirment la **stabilité mécanique** du composé.
- Une rigidité élevée est indiquée par le module de Young ( **$E = 125,663 \text{ GPa}$** ).
- Le rapport  **$B/G = 1.179 < 1.75$**  indique que le matériau est considéré comme **fragile**.
- Le facteur d'anisotropie  **$A = 1.298$**  indique un comportement **quasi-isotrope**.
- la **température de Debye** est estimée à  **$503,389 \text{ K}$** , ce qui indique une **bonne stabilité thermique**.

## Conclusion générale

---

### ◆ Propriétés électroniques

- Le composé présente une **structure de bande indirecte ( $\Gamma$ -X)** avec une bande interdite  **$E_g = 1,35 \text{ eV}$** , indiquant un **comportement semi-conducteur** approprié pour des dispositifs électroniques.
- La **densité d'états (DOS)** montre une contribution dominante de l'atome Zn dans la bande de valence et de conduction.

### ◆ Propriétés optiques

Les résultats indiquent que le composé **LiZnP** présente d'excellentes propriétés optiques, en particulier dans la zone de l'ultraviolet (**UV**), ce qui le rend attrayant pour des applications en optoélectronique.

Nous avons étudié la **fonction diélectrique** :

- La **partie imaginaire  $\epsilon_2(\omega)$**  commence à  **$1,35 \text{ eV}$** , ce qui correspond à l'énergie de la bande interdite. On observe une seule pic à  **$4,42 \text{ eV}$** , qui indiquent une forte absorption de la lumière.
- La **partie réelle  $\epsilon_1(0)$**  a une valeur statique de  **$10,27$** , ce qui montre une bonne réponse du matériau au champ électrique.

L'indice de réfraction à l'énergie nulle est  **$n(0) = 3,2$** , indiquant que ce matériau convient pour des éléments optiques tels que les lentilles ou les filtres.

Le coefficient d'absorption commence à  **$1,35 \text{ eV}$**  et atteint un maximum à  **$4,48 \text{ eV}$** , avec un second pic à  **$5,42 \text{ eV}$** . Cela signifie que **LiZnP** absorbe bien la lumière **UV**, entre  **$1,35 \text{ eV}$  et  $16,37 \text{ eV}$** .

La réflectivité débute à  **$0,27$**  et atteint un pic significatif à  **$6,13 \text{ eV}$** , avec une largeur de  **$18,46 \text{ eV}$** . Cela indique que le matériau a une forte capacité à réfléchir la lumière **UV**.

## Conclusion générale

---

### Perspectives

Dans le cadre de la continuité de ce travail, diverses options peuvent être explorées :

- Adopter des techniques de calcul plus sophistiquées, telles que la fonctionnelle ou la méthode **mBJ**, pour obtenir une estimation plus précise du gap énergétique ainsi que des caractéristiques électroniques et optiques.
- Analyser l'impact des conditions externes, comme la pression et la température, afin de mieux appréhender la stabilité structurale et l'évolution des propriétés physiques du matériau.
- Investiguer le dopage et la substitution atomique (par exemple **P** → **As** ou **Sb**) dans le but d'optimiser les caractéristiques électroniques et optiques du composé.
- Examiner les propriétés de transport et les performances thermoélectriques pour évaluer le potentiel du composé **LiZnP** dans des applications énergétiques futures.

En résumé, le composé **LiZnP** se distingue par sa stabilité structurale, son potentiel en tant que semi-conducteur, et son efficacité optique dans l'**UV**, ce qui en fait un matériau respectueux de l'environnement, non toxique, et particulièrement adapté aux technologies optoélectroniques durables de prochaine génération.