

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 computationnelle

Par

MESLEM Djelloul

Sur le thème

*Etude des propriétés électroniques et élastiques du composé LiBGe*

Soutenu le : juin 2021 devant le jury composé de :

Mr. AMARA Kadda	Pr	Université Dr. Tahar Moulay de Saida	Président
Mr. BOUTALEB Habib	MCA	Université Dr. Tahar Moulay de Saida	Encadreur
Mr. KHELFAOUI Friha	MCA	Université Dr. Tahar Moulay de Saida	Co-encadreur
Mr. ELKEURTI Mohammed	Pr	Université Dr. Tahar Moulay de Saida	Examineur
Mr. ZEMOULI Mostefa	MCA	Université Dr. Tahar Moulay de Saida	Examineur

**Année Universitaire 2020 - 2021**

*« L'imagination est plus importante que le savoir »*

**Albert Einstein**

# Remerciement

Ce travail a été effectué au sein du laboratoire d'étude physico-chimiques de l'université de Saïda sous la direction conjointe des professeurs Dr. Boutaleb Habib et Dr. Khelfaoui Friha. Il a été également suivi de près par les deux doctorants Mr. Keteb Mohamed, Mme. Kadi Fatima Zohra du même laboratoire.

Tout d'abord, nous remercions avant tous Allah le tout puissant, de nous avoir guidé toutes nos années d'études et nous avoir données la volonté, la patience et le courage pour terminer notre travail.

Mes premiers remerciements mon encadreur Dr. Boutaleb Habib, et mon Co-encadreur Dr. Khelfaoui Friha, Je tiens à leur rendre un respectueux hommage pour leurs encouragements, la confiance, leur patience et l'aide qu'ils n'ont cessé de m'accorder tout au long de ce travail. Qu'ils trouvent ici l'expression de ma profonde reconnaissance.

Je suis très honorée qu'il accepte d'être parmi le jury de ma mémoire, mes très vifs remerciements à Monsieur Pr. Elkeurti Mohamed, Dr. Zemouli Mostefa et Dr. Saadaoui Fatiha.

Dans ces quelques lignes, j'exprime toute ma gratitude et ma profonde reconnaissance à nos chers professeurs Dr. Chehroui M, Dr. Hachmaoui, Dr. Hocin H, Dr. Djaafri A, Dr. Boutaleb M, Je remercie également tous mes anciens professeurs, De plus, je remercie tous à l'ensemble des permanents du département de physique et les professionnels de la bibliothèque.

Enfin, nos remerciements les plus chaleureux à tous les membres de nos familles et mes amis, qui nous ont toujours aidé et encouragé au cours de la réalisation de ce mémoire.

# Dédicace

Grâce à mon Dieu

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

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

Toute ma famille ; chacun par son nom.

Tous les professeurs de l'université de SAIDA.

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

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

MESLEMDJELLOUL

## Résumé

Dans ce travail, nous avons réalisé une étude sur le composé demi-Heusler LiBGe afin de déterminer ses propriétés structurales, élastiques et électroniques et ceci en utilisant la méthode FP-LAPW (Full Potential Augmented Linearized Plan Wave), basée sur la théorie fonctionnelle de la densité (DFT) et implémentée dans le code WIEN2k. Nous avons estimé le potentiel d'échange-corrélation par l'approximation de gradient généralisé (GGA-PBE). Les propriétés structurales révèlent que la constante de réseau calculée est en bon accord avec la valeur d'autre calcul. D'autre part, les valeurs calculées des constantes élastiques  $C_{ij}$  avec les différents paramètres élastiques tels que le module de cisaillement ( $G$ ), le module d'Young ( $E$ ) et le coefficient de Poisson ( $\nu$ ) ainsi que le module de compressibilité ( $B$ ) et sa dérivation sont déterminés. Ces valeurs sont comparables aux données expérimentales où la stabilité mécanique du matériau est vérifiée. Le calcul des propriétés électroniques révèle que le composé est un semi-conducteur avec une bande interdite de 0,44 eV qui est en accord avec la valeur expérimentale.

Mots clés : DFT, FP-LAPW, demi-Heusler, semi-conducteur, constants élastiques, propriétés électroniques.

## **Abstract**

In this work, we carried out a study on the demi-Heusler LiBGe compound in order to determine its structural, elastic and electronic properties using the FP-LAPW (Full Potential Augmented Linearized Plan Wave) method, based on the functional theory of density (DFT) and implemented in the WIEN2k code. We estimated the exchange-correlation potential by the generalized gradient approximation (GGA-PBE). The structural properties reveal that the calculated lattice constant agrees well with the other calculation value. On the other hand, the calculated values of the elastic constants  $C_{ij}$  with the different elastic parameters such as the shear modulus ( $G$ ), the Young modulus ( $E$ ) and the Poisson's ratio ( $\nu$ ) as well as the modulus of compressibility ( $B$ ) and its derivation are determined. These values are comparable to the experimental data where the mechanical stability of the material is verified. Calculation of the electronic properties reveals that the compound is a semiconductor with a band gap of 0.44 eV which is in agreement with the experimental value.

Keywords: DFT, FP-LAPW, half-Heusler, semiconductor, elastic constants, electronic properties.

## ملخص

في هذا العمل ، أجرينا دراسة على مركب demi-Heusler LiBGe من أجل تحديد خصائصه الهيكلية والمرنة والإلكترونية باستخدام طريقة FP-LAPW (الموجة الخطية المعززة الكاملة المحتملة) ، بناءً على النظرية الوظيفية للكثافة (DFT) وتم تنفيذه في رمز WIEN2k. لقد قدرنا إمكانات الارتباط التبادلي من خلال تقريب التدرج المعمم (GGA-PBE). تكشف الخصائص الهيكلية أن ثابت الشبكة المحسوب يتوافق جيدًا مع قيمة الحساب الأخرى. من ناحية أخرى ، القيم المحسوبة للثوابت المرنة  $C_{ij}$  مع معاملات المرونة المختلفة مثل معامل القص (G) ، ومعامل يونغ (E) ونسبة بواسون ( $\nu$ ) وكذلك معامل الانضغاط (ب) وتحدد اشتقاقه. هذه القيم قابلة للمقارنة مع البيانات التجريبية حيث يتم التحقق من الاستقرار الميكانيكي للمادة. يكشف حساب الخصائص الإلكترونية أن المركب عبارة عن أشباه موصلات بفجوة نطاق تبلغ 0.44 فولت وهو ما يتوافق مع القيمة التجريبية.

الكلمات المفتاحية: DFT ، FP-LAPW ، نصف Heusler ، أشباه الموصلات ، الثوابت المرنة ، الخواص الإلكترونية.

## TABLE DES MATIÈRES

Remerciements .....	03
Dédicace.....	04
Résumé .....	05
Abstract .....	06
ملخص.....	07
Table des matières .....	08
Liste des figures.....	10
Liste des tableaux .....	11
Introduction Générale.....	13
Références bibliographique .....	16

### **Chapitre I. Les généralités sur les Heusler et la méthode de calcul**

<b>I.1.</b> Introduction .....	18
<b>I.2.</b> Généralités sur les composés Heusler.....	18
<b>I.3.</b> Nomenclature des alliages Heusler.....	19
<b>I.3.1.</b> Alliages semi-Heusler (Half-Heusler) .....	19
<b>I.3.2.</b> Alliages Full-Heusler.....	19
<b>I.4.</b> Structure cristalline des alliages Half-Heusler.....	20
<b>I.5.</b> THEORIE DE LA FONCTIONNELLE DE LA DENSITE (DFT).....	21
<b>I.6.</b> Equation de Schrödinger.....	21
<b>I.7.</b> Approximation de Born-Oppenheimer (1927).....	23
<b>I.8.</b> Approximation de Hartree-Fock (1930) .....	23
<b>I.9.</b> Théorie de la Fonctionnelle de la Densité (DFT) .....	26
<b>I.9.1.</b> Théorème de Hohenberg et Kohn.....	26
<b>I.9.1.A.</b> Premier théorème .....	26
<b>I.9.1.B.</b> Deuxième théorème .....	27
<b>I.9.2.</b> Approche de Kohn et Sham.....	27
<b>I.9.3.</b> Résolution des équations de Kohn-Sham .....	29
<b>I.9.4.</b> La fonctionnelle d'échange et de corrélation.....	30
<b>I.9.5.</b> Approximation de la densité locale (LDA) .....	31
<b>I.9.6.</b> Approximation du Gradient Généralisé (GGA).....	31



# TABLE DES MATIÈRES

<b>I.10.</b> Méthode de calcul.....	32
<b>I.10.1.</b> La méthode des ondes planes augmentées (APW) .....	32
<b>I.10.2.</b> La méthode des ondes planes augmentées linéarisées (Linearized Augmented Plane Waves ou LAPW).....	34
<b>I.10.3.</b> Principe de la méthode FP-LAPW .....	35
<b>I.11.</b> Le code Wien2k.....	35
<b>I.12.</b> Conclusion .....	38
Références bibliographiques.....	39

## Chapitre II. Résultats et discussions

<b>II.1.</b> Introduction.....	43
<b>II.2.</b> Détails de calcul.....	44
<b>II.3.</b> Test de convergence .....	44
<b>II.4.</b> Propriétés structurales .....	45
<b>II.5.</b> Propriétés élastiques .....	47
<b>II.6.</b> Propriétés électroniques.....	50
<b>II.6.1.</b> Structure de bande.....	50
<b>II.6.2.</b> La densités d'états (DOS).....	51
<b>II.7.</b> Conclusion.....	51
Références bibliographiques.....	52
Conclusion générale .....	53

## Chapitre I. Les généralités sur les Heusler et la méthode de calcul

<b>Figure I.1</b> : Les différentes combinaisons des éléments du tableau périodique (alliages Heusler) .....	19
<b>Figure I.2</b> : Structure cristalline des alliages Half-Heusler.....	21
<b>Figure I.3</b> : Schéma de cycle auto-cohérent pour la résolution des équations de Kohn-Sham. .....	30
<b>Figure I.4</b> : Division d'une cellule unité en une région muffintin et une région interstitielle .....	33
<b>Figure I.5</b> : L'organigramme des programmes du code wien2k.....	37

## Chapitre II. Résultats et discussions

<b>Figure II.1</b> : Convergence d'énergie en fonction des nombres de K points et de RMT×KMAX .....	45
<b>Figure II.2</b> : L'énergie totale en fonction du volume de LiBGe pour les trois arrangements atomiques $\alpha$ , $\beta$ et $\gamma$ .....	46
<b>Figure II.3</b> : Structure de bande électronique du composé LiBGe.....	50
<b>Figure II.4</b> : La densité d'états totale (TDOS) et partielle (PDOS) du LiBGe.....	51

## Chapitre I. Les généralités sur les Heusler et la méthode de calcul

**Tableau I.1 :** Probabilités d'occupations des sites non-équivalents dans la structure demi-Heusler C1b..... 20

## Chapitre II. Résultats et discussions

**Tableau II.1 :** Occupation des sites inéquivalents au sein de la structure de la phase C1<sub>b</sub> pour les phases  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$  ..... 43

**Tableau II.2 :** Le paramètre du réseau  $a$ , le module de compressibilité  $B_0$  et sa dérivée  $B'_0$ , l'énergie totale minimale  $E_0$  et le volume minimal  $V_0$  ..... 47

**Tableau II.3 :** Constantes élastiques calculées  $C_{ij}$  (GPa), module de compressibilité  $B$  (GPa), module de cisaillement  $G$  (GPa), module de Young  $E$  (GPa), rapport de Poisson  $\nu$ , facteur d'anisotropie  $A$  et rapport  $B/G$  pour le composé ..... 49

---

**INTRODUCTION**

**GENERALE**

---

Les dernières années ont été témoin d'un immense développement dans le domaine de la physique des semi-conducteurs qui joue un rôle de plus en plus important dans les applications technologiques, et ce rôle ne cesse de progresser au vu de la recherche moderne.

La recherche de nouveaux matériaux semi-conducteurs aux propriétés structurales et électroniques optimales pour l'avancement des applications optoélectroniques, telles que les cellules solaires à couches minces ou les diodes laser, constitue l'un des défis centraux de la science des matériaux. Les semi-conducteurs composés II – VI et III – V ont longtemps été considérés comme des matériaux prometteurs pour les applications de dispositifs dans les technologies électroniques et optoélectroniques. Les applications limitées de certains semi-conducteurs binaires dans divers domaines ont incité les scientifiques à rechercher des axes alternatifs de matériaux prometteurs. Une classe particulièrement intéressante de matériaux appartient aux composés half-Heusler ou « Nowotny – Juza » [1] de composition chimique XYZ.

Le premier composé Heusler  $\text{Cu}_2\text{MnAl}$  a été fabriqué en 1903 par Heusler. De manière surprenante, le composé est ferromagnétique, même si aucun de ses constituants élémentaires ne présente de comportement magnétique par lui-même [2, 3]. Ce type de matériaux remarquables (une vaste collection de plus de 1500 composés) sont aujourd'hui connus sous le nom de composés Heusler et Half-Heusler (ou semi-Heusler). De manière surprenante, leurs propriétés peuvent être prédites simplement en comptant le nombre de leurs électrons de valence [4].

Si les éléments X, Y et Z ont un nombre total de huit (8) électrons de valence, ils forment une structure fondamentalement stable, et l'élément le plus électropositif X donne n électrons de valence aux éléments les plus électronégatifs Y et Z. Par conséquent, la classe des composés Half-Heusler à huit électrons comprend un grand nombre de semi-conducteurs, dont les bandes interdites varient dans une large gamme [5]. Des états similaires stables à huit électrons provoquent les bandes interdites dans les semi-conducteurs binaires des types II – VI ou III – V. Jusqu'à présent, seul un petit nombre de l'énorme classe de composés Half-Heusler à huit électrons possibles de types I – II – V et I – III – IV ont été synthétisés [6], et ont également été étudiés avec ab initio [7–8] calculs. De nombreuses études théoriques et expérimentales ont révélé que les propriétés physiques des phases Half-Heusler sont fortement liées au caractère spécifique de la structure électronique [9]. Les composés XYZ à

18 électrons de valence présentent une forte propension aux comportements semi-conducteurs.

Les composés Half-Heusler ternaires (HH), avec une bande interdite étroite, se sont avérés être une classe importante de matériaux ces dernières années en raison de la grande variété de propriétés physiques intéressantes. Notre recherche se concentre spécifiquement sur les Half-Heusler XYZ, dont nous étudions le composé ternaire contenant l'atome de Li, en raison de leur utilisation potentielle dans la production de thermoélectricité, de spintronique, des semi-conducteurs non magnétiques, d'optoélectronique, etc. Ils sont également considérés comme des semi-conducteurs à bande interdite (directe et indirecte), ils ont des propriétés telles que leur bande interdite réglable. Toutes ces caractéristiques et bien d'autres nous inspirent à effectuer des calculs *ab initio* des propriétés de ce composé.

Pour étudier et comprendre les propriétés de ces composés Half-Heusler, il est nécessaire d'attribuer correctement les positions atomiques dans le réseau cristallin. En général, les phases Half-Heusler cristallisent dans une structure non centro-symétrique correspondant à l'espace  $F43m$ , N° 216. Le type de structure est  $MgAgAs$  ou  $C1_b$ . La structure Half-Heusler est une variante ternaire ordonnée de la structure cristalline  $CaF_2$ . Dans la structure Half-Heusler, au sein du réseau, les atomes sur les positions Wyckoff 4a (0, 0, 0) et 4b (1/2, 1/2, 1/2) forment la sous-structure ionique de type NaCl, tandis que les atomes sur 4a et 4c (1/4, 1/4, 1/4), construisent la sous-structure covalent de type ZnS[10].

L'objectif de cette mémoire est d'aboutir à une meilleure compréhension des propriétés structurelles, élastiques et électroniques, du composé Half-Heusler LiBGe. Les méthodes *ab-initio* nous permettent de décrire le comportement énergétique du matériau à partir des premiers principes. Il suffit, en effet, de connaître la composition du matériau pour pouvoir le simuler à partir de la résolution des équations de la mécanique quantique.

Parmi les méthodes *ab-initio*, la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) est une méthode appropriée à la modélisation des solides, de par la simplification drastique qu'elle apporte à la résolution de l'équation de Schrödinger du système étudié. Cette théorie a été élaborée dans les années soixante par Hohenberg et Kohn [11]. Le principe de cette théorie est de montrer que l'énergie totale d'un système de  $N$  électrons en interaction, soumis à un potentiel extérieur, peut s'écrire comme une fonctionnelle de la densité, on peut donc obtenir la densité de l'état fondamental en minimisant l'énergie pour un potentiel extérieur quelconque ; ainsi, à partir de connaissances fondamentales et grâce à la finesse, la puissance

## INTRODUCTION GENERALE

et les performances d'outils récemment développés, exemple : code Wien2k [12], associé à l'évolution foudroyante de la connaissance fondamentale de la matière, la DFT permet de prédire des comportements et de confronter les résultats obtenus à la réalité expérimentale.

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

- Premier chapitre : présentation générale des propriétés structurales des Half-Heusler et rappel sur les fondements de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) utilisée par Wien2k [13], la densité du gradient généralisé (GGA) [14], ainsi que le principe de la méthode des ondes planes augmentées linéarisées (FP-LAPW).
- Deuxième chapitre : récapitulation des résultats obtenus lors de nos calculs des propriétés structurales, élastiques et électroniques, et finalement une conclusion générale qui résume les principaux résultats de ce travail.

Ce travail présenté dans ce mémoire a été effectué au sein du laboratoire d'étude physico-chimiques de l'université de Saïda sous la direction conjointe des **Dr. Boutaleb Habib** et **Dr. KhelfaouiFriha**. Les calculs et l'interprétation ont été supervisée et suivie par les doctorants : **Mr. Keteb Mohamed** et **Mme. Kadi Fatima**.

## Références bibliographiques

- [1] H. Nowotny, K. Bachmayer, Monatsch. Chem. 81 (1950) 488
- [2] Heusler F, Starck W and Haupt E 1903 Verh. D. DPG 5 220
- [3] Felser C, Fecher G H and Balke B 2007 Angew. Chem. Int. Ed. 46 668–99
- [4] R. Juza, F. Hund, Z. Anorg. Chem. 257 (1) (1948)
- [5] C. Kandpal, C. Felser, R. Seshadri, J. Phys. D 39 (2006) 776.
- [6] P. Villars, L.D. Calvert, Pearson's Handbook of Crystallographic Data for Intermetallic Phases, second ed., ASM International, Materials Park, OH, 1996.
- [7] H. Mehnane, B. Bekkouche, S. Kacimi, A. Hallouche, M. Djermouni, A. Zaoui, SuperlatticesMicrostruct. 51 (2012) 772–784.
- [8] A. Roy, J.W. Bennett, K.M. Rabe, D. Vanderbilt, Phys. Rev. Lett. 109 (2012) 037602.
- [9] P. Larson et al., Phys. Rev. B 57, 12754 (2000).
- [10] L. Damewood, B. Busemeyer, M. Shaughnessy, C. Y. Fong, L. H. Yang, and C. Felser, Phys. Rev. B 91(2015) 064409
- [11] Pauling L. Phys Rev 54, 899 (1938).
- [12] Kübler J, Fecher GH, Felser C. Private communication
- [13] P. Blaha, K. Schwarz, G. K. H. Madsen, D. Kvasnicka, and J. Juiz, WIEN2K, An Augmented Plane Wave and Local Orbitals Program for Calculating Crystal Properties, edited by K. Schwarz, Vienna University of Technology, Austria ISBN 3-9501031-1-2 (2001).
- [14] J. P. Perdew, S. Burke et M. Ernzerhof, Phy. Lett. 77, 3865 (1996).



---

**CHAPITRE I.**

**GENERALITES SUR LES**

**HEUSLER ET LA**

**METHODE DE CALCUL**

---

*« Même si la vie semble difficile, il y a toujours quelque chose que vous pouvez faire et réussir »*

**Stephen Hawking**

## I.1.Introduction:

De l'une des classes les matériaux les plus passionnants remonte à l'année 1903, lorsque Fritz Heusler à découvert qu'un alliage de composition  $\text{Cu}_2\text{MnAl}$  se comporte comme un ferromagnétique, bien que ses éléments constitutifs ne soient pas magnétiques [1,2]. Ce matériau remarquable et ses équivalents, qui comprennent maintenant une vaste collection de plus de 1000 composés, sont maintenant connus comme composés ou alliages Heusler. Ce sont des matériaux semi-conductrices ou métalliques ternaires avec un mélange 1 : 1 : 1 (également connu sous le nom "Half-Heusler" ou d'un mélange 2 : 1 : 1 stœchiométrie connue sous le nom du " Full-Heusler".

Nous en apprendrons également plus dans ce chapitre faire une présentation de l'équation de Schrödinger et d'introduire diverses approximations telles que l'approximation de Born Oppenheimer et celle de Hartree-Fock afin de permettre sa résolution en prenant en plus en considération les corrélations électroniques.

Un rappel sur les fondements de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) utilisée par Wien2k [3], ainsi que les approximations de la Densité Locale (LDA, Local Density Approximation) et celle du Gradient Généralisé (GGA) afin d'exprimer les fonctionnelles d'échange et corrélation et de façon plus générale simplifier le potentiel cristallin, ainsi que le principe de la méthode des ondes planes augmentées linearisées (FP-LAPW). Nous terminons ce chapitre par une brève description du code Wien2k (utilisé dans notre travail).

## I.2.Généralités sur les composés Heusler :

Le terme alliages Heusler est attribué à un groupe de composés qui contient à peu près 3000 composés identifiés. Ces composés remarquables ont été découverts, la première fois, par Fritz Heusler en 1903, tandis qu'il travaillait sur le ferromagnétisme de l'alliage  $\text{Cu}_2\text{MnAl}$  [4]. Grâce à un large éventail de propriétés, ces composés peuvent avoir le comportement de demi-métaux, de semi-conducteurs, de supraconducteurs et bien d'autres.

Ils se divisent en deux groupes selon la composition chimique : les half-Heusler avec une formule chimique XYZ et les full-Heusler avec une composition  $\text{X}_2\text{YZ}$ , où X et Y sont des métaux de transition et Z est un élément des groupes III, IV ou V. La multitude de compositions différentes possibles dans le tableau périodique constitue une grande famille de composés Heusler. (Figure I.1)

$X_2YZ$  Heusler compounds

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

Figure I.1. Les différentes combinaisons des éléments du tableau périodique (alliages Heusler) [5]

### I.3. Nomenclature des alliages Heusler

#### I.3.1. Alliages semi-Heusler (*Half-Heusler*) :

Les alliages de cette famille ont une composition chimique de la forme XYZ ; en 1983 Groot et ses collaborateurs [6] ont découvert un alliage demi-Heusler de type NiMnSb[7], les semi-Heusler peuvent être compris comme des composés constitués de deux parties de caractère différent, une partie covalente et une autre partie ionique. En conséquence les atomes X et Y ont un caractère cationique distinct, tandis que Z peut être considéré comme l'équivalent anionique. L'élément le plus électropositif est placé au début de la formule, il peut être un élément d'un groupe principal, un métal de transition ou un élément des terres rares. L'élément le plus électronégatif se trouve à la fin est considéré comme un élément d'un groupe principal de la seconde moitié de la classification périodique exemple le cas des LiAlSi, ZrNiSn, et LuAuSn [8,9].

#### I.3.2. Alliages Full-Heusler :

Cette section décrit brièvement les alliages "full-Heusler". Ces derniers ne sont pas au centre de cette thèse, mais pour souci de définition les alliages Heusler, nous souhaitons les mentionner.

Ces alliages ont une composition chimique de la forme  $X_2YZ$ , ils cristallisent dans une maille cubique. Les trois différents éléments chimiques s'arrangent sur un réseau cubique comportant 4 sites cristallographiques différents (deux sites pour X, un pour Y et un pour Z). X et Y sont des métaux de transition et Z est un élément du groupe III, IV ou V dans le

tableau périodique. Cependant, dans certains cas, X et Y sont remplacés soit par un élément des terres rares, soit par un alcalins ou alcalino-terreux.

Alors un arrangement habituel est suivi, en mettant l'élément qui existe en double au début de la formule, tandis que l'élément du groupe III, IV ou V du tableau périodique est placé à la fin, exemple  $\text{Co}_2\text{MnSi}$ ,  $\text{Fe}_2\text{VAI}$  [10,11] sauf exception où l'ordre peut changer et l'élément le plus électropositif peut être mis au début, exemple  $\text{LiCu}_2\text{Sb}$  et  $\text{YPd}_2\text{Sb}$  [12].

#### **I.4. Structure cristalline des alliages Half-Heusler :**

Plusieurs propriétés de ces alliages dépendent de l'ordre atomique et des quantités de désordre dans la répartition des atomes sur les sites du réseau. Ces quantités de désordre provoquent des changements considérables dans leurs propriétés physiques et chimiques [13]. Les alliages Half-Heusler ont la formule générale XYZ et cristallisent selon une structure cubique non Centro-symétrique (groupe spatial no. 216,  $F43mC1B1$ ), qui est un système ternaire de structure  $\text{CaF}_2$  et peut être déduit de la structure tétraédrique de type ZnS en remplissant les sites du réseau octaédrique (**Figure I.2**)

Ce type de structure Half-Heusler peut être caractérisé par l'interpénétration de trois sous-réseaux cubiques à faces centrées (cfc), dont chacun est occupée par les atomes X, Y et Z [14]. Les positions occupées sont 4a (0, 0, 0), 4b (1/2, 1/2, 1/2), et 4c (1/4, 1/4, 1/4). En principe, trois arrangements atomiques non équivalents sont possibles dans ce type de structure telle que le résume le **Tableau I.1**.

Arrangement	4a	4b	4c
Phase $\alpha$	X	Y	Z
Phase $\beta$	Z	X	Y
Phase $\gamma$	Y	Z	X

**Tableau I.1.** Probabilités d'occupations des sites non-équivalents dans la structure demi-Heusler  $C1_b$  [15].

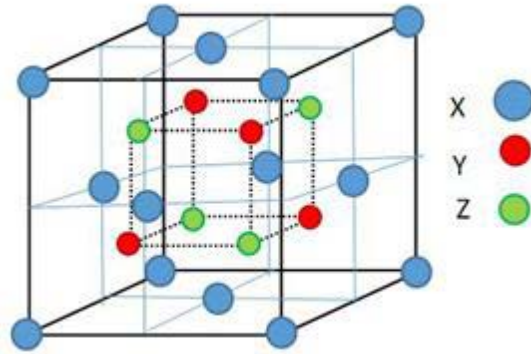


Figure I.2. Structure cristalline des alliages Half-Heusler [16].

### I.5. THEORIE DE LA FONCTIONNELLE DE LA DENSITE (DFT):

En science des matériaux, un solide est un ensemble d'atomes, Constitués de particules lourdes les noyaux positivement chargés et de particules légers les électrons négativement chargés. Le problème fondamental de la physique des solides est de comprendre l'organisation de ces particules à l'origine de leurs propriétés, presque toutes les propriétés des matériaux peuvent être étudiées par des outils de calcul convenable pour résoudre ce problème particulier de la mécanique quantique.

Le problème général peut être posé sous la forme d'une équation du mouvement de toutes les particules présentes dans le système dont la base est la résolution de l'équation de Schrödinger.

### I.6. L'équation de Schrödinger :

Tout corps cristallin peut être considéré comme un système unique composé, constitué d'un très grand nombre de particules en interaction. Les propriétés physiques de ce système sont obtenues par la mécanique quantique dont la base est résolvante l'équation de Schrödinger indépendante du temps.

En 1925 le physicien autrichien Erwin Schrödinger [17] proposa une équation très importante dans la mécanique quantique pour étudier les systèmes quantiques, qui s'écrit sous la forme :

$$\hat{H}\Psi(\vec{r}_i, \vec{R}_I) = E\Psi(\vec{r}_i, \vec{R}_I) \quad (I.1)$$

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

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

$$\hat{H}_{total} = \hat{T}_n + \hat{T}_N + \hat{V}_{Nn} + \hat{V}_{nn} + \hat{V}_{NN} \quad (I.2)$$

$$\hat{H}_{total} = -\frac{1}{2}\sum_{i=1}^n \vec{\nabla}_i^2 - \frac{1}{2}\sum_{I=1}^N \vec{\nabla}_I^2 - \sum_{I=1}^N \sum_{i=1}^n \frac{Z_I}{|\vec{r}_i - \vec{R}_I|} + \frac{1}{2}\sum_{i \neq j}^n \frac{1}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} + \frac{1}{2}\sum_{I \neq J}^N \frac{Z_I Z_J}{|\vec{R}_I - \vec{R}_J|} \quad (I.3)$$

Avec :

$$\hat{T}_n = -\frac{1}{2}\sum_{i=1}^n \vec{\nabla}_i^2 : \text{est l'énergie cinétique d'électrons}$$

$$\hat{T}_N = -\frac{1}{2}\sum_{I=1}^N \vec{\nabla}_I^2 : \text{est l'énergie cinétique des noyaux}$$

$$\hat{V}_{Nn} = -\sum_{I=1}^N \sum_{i=1}^n \frac{Z_I}{|\vec{r}_i - \vec{R}_I|} : \text{est l'énergie potentielle de l'attraction coulombienne entre électron et noyaux}$$

$$\hat{V}_{nn} = \frac{1}{2}\sum_{i \neq j}^n \frac{1}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} : \text{est l'énergie d'interaction entre électrons}$$

$$\hat{V}_{nn} = \frac{1}{2}\sum_{i \neq j}^n \frac{1}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} : \text{est l'énergie potentielle due à la répulsion entre noyaux}$$

$$\hat{V}_{NN} = \frac{1}{2}\sum_{I \neq J}^N \frac{Z_I Z_J}{|\vec{R}_I - \vec{R}_J|} : \text{est l'énergie potentielle due à la répulsion entre noyaux}$$

Il est évident pratiquement qu'on ne peut pas obtenir une solution générale de cette équation, sachant que l'équation de Schrödinger est une équation différentielle du deuxième ordre avec un potentiel très complexe de n corps. Ceci rend impossible sa résolution sauf pour les atomes hydrogénoïdes.

Pour trouver une solution de l'équation de Schrödinger d'un système de particules se trouvant en interaction, on doit faire des approximations qui nous aident à simplifier ce problème. la première c'est l'approximation de Born-Oppenheimer (approximation adiabatique).

### **I.7.Approximation de Born-Oppenheimer (1927) :**

L'approximation de Born-Oppenheimer appelée aussi approximation adiabatique [18] est aujourd'hui à la base de beaucoup de calculs en physique de la matière, où il est supposé que l'on puisse découpler le mouvement des électrons de celui des noyaux,

Et cela procédait d'une simple observation que les électrons sont beaucoup moins lourds que les noyaux et que leur mouvement est beaucoup plus rapide, ce qui conduit à séparer la dynamique électronique de celle nucléaire, et l'équation électronique est résolue en supposant les noyaux fixes, puis on résout l'équation nucléaire dans le potentiel créé par les électrons. La fonction d'onde totale du système s'écrit donc:

$$\Psi(\vec{r}_i, \vec{R}_I) = \Psi_R^{ele}(\vec{r}_i) \Psi^{nuc}(\vec{R}_I) \quad (I.4)$$

$\Psi^{nuc}(\vec{R}_I)$  la fonction d'onde nucléaire

$\Psi_R^{ele}(\vec{r}_i)$  la fonction d'onde électronique

En adoptant cette hypothèse, on simplifie notablement l'équation de Schrödinger, puisque l'énergie cinétique des noyaux devient nulle (néglige l'énergie cinétique  $\hat{T}_N = 0$ ) l'énergie d'interaction des noyaux devient constante  $\hat{V}_{NN} = cst$ .

L'hamiltonien de l'équation (I.3) peut donc se réduire à un hamiltonien électronique :

$$\hat{H}_{total} = \hat{T}_n + \hat{V}_{Nn} + \hat{V}_{nn} \quad (I.5)$$

$$\hat{H}_{total} = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^n \nabla_i^2 - \sum_{I=1}^N \sum_{i=1}^n \frac{Z_I}{|\vec{r}_i - \vec{R}_I|} + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j}^n \frac{1}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|}$$

L'énergie totale est donnée par :

$$E_{tot} = E_{ele} + E_{nuc} \quad (I.6)$$

Cette approximation réduit de manière significative le nombre de variables nécessaires pour décrire la fonction  $\psi$ . Mais la solution de l'équation (I.1) reste toujours difficile. C'est pourquoi elle est très souvent couplée à l'approximation de Hartree-Fock.

### **I.8.Approximation de Hartree-Fock (1930) :**

Cette approximation est due à Douglas Hartree en 1928 [19], qui consiste à supposer que l'équation de Schrödinger à n électrons peut être séparée en n équations à un seul électron. Dans cette approximation, les électrons sont considérés se déplacer indépendamment les uns des autres, où le terme répulsion interélectroniques de l'hamiltonien est omis.

La répulsion coulombienne est considérée comme un effet moyen, d'où l'appellation du champ moyen, c'est-à-dire qu'on ne tient pas compte des interactions entre les électrons et les états de spins mais on considère l'interaction de coulomb d'un potentiel effectif (potentiel de Hartree) agissant sur chaque électron et traduisant l'effet moyen de l'ensemble des autres électrons [20]. L'hamiltonien s'écrit alors :

$$\hat{H}_{eff}^{(i)} \Psi(\vec{r}_i) = \left( -\frac{1}{2} \vec{\nabla}_i^2 + \hat{V}_{Hartree} + \hat{V}_{ext} \right) \Psi_i(\vec{r}) = E \Psi(\vec{r}_i) \quad (I.7)$$

Le potentiel de Hartree est défini par :

$$\hat{V}_{Hartree}(\vec{r}_i, \vec{r}_j) = \sum_j^n \int d\vec{r}_j \frac{|\Psi_j(\vec{r}_j)|^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} \quad (I.8)$$

Où  $\hat{V}_{ext}$  représente l'interaction attractive entre l'électron et les noyaux. On écrit également la fonction d'onde comme le produit des fonctions d'onde mono électroniques (produit de Hartree) :

$$\Psi(\vec{r}) = \prod_{i=1}^n \Psi_i(\vec{r}_i) \quad (I.9)$$

Malgré les progrès réalisés, seuls nous avons toujours un problème à N corps à cause du terme d'interaction électron-électron. L'équation de Schrödinger ne peut pas être résolue exactement pour d'un seul électron. Ou l'approximation de Hartree ne présente pas encore une solution de cette équation. Parce qu'il ne satisfait pas au principe de Pauli (les électrons sont des fermions), car il sous une permutation de deux électrons l'antisymétrie n'est pas satisfaite, une des interactions ainsi manquantes est l'échange [21].

En 1930 Fock [22] a montré que les solutions de l'hamiltonien de l'expression (1.7) sont contradictoires avec le principe d'exclusion de Pauli. Ce problème est levé en supposant que la fonction d'onde multiélectronique  $\Psi$  peut s'écrire sous la forme d'un déterminant de Slater à partir de « n » fonctions d'onde mono électroniques  $\Psi_i$  [23]. La fonction d'onde total est donc :

$$\Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2 \dots \vec{r}_n) = \frac{1}{\sqrt{n!}} \begin{bmatrix} \Psi_1(\vec{r}_1) & \Psi_1(\vec{r}_2) & \dots & \Psi_1(\vec{r}_n) \\ \Psi_2(\vec{r}_1) & \Psi_2(\vec{r}_2) & \dots & \Psi_2(\vec{r}_n) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \Psi_n(\vec{r}_1) & \Psi_n(\vec{r}_2) & \dots & \Psi_n(\vec{r}_n) \end{bmatrix} \quad (I.10)$$



Si on injecte la nouvelle fonction d'onde, on obtient une nouvelle valeur de l'énergie qui est donnée par :

$$E_{HF} = \langle \Psi_{HF} | \hat{H} | \Psi_{HF} \rangle = \sum_{i=1}^n \varepsilon_i + \frac{1}{2} \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^n (J_{ij} - K_{ij}) \quad (I.12)$$

$$\varepsilon_i = \int \Psi_i^*(\vec{r}) \left( -\frac{1}{2} \vec{\nabla}_i^2 + \hat{V}_{ext}(\vec{r}) \right) \Psi_i(\vec{r}) d\vec{r} \quad (I.13)$$

Avec  $\varepsilon_i$  est l'énergie mono-électronique.

$K_{ij}$  s'appellent les intégrales d'échange :

$$K_{ij} = \iint \frac{\Psi_i^*(\vec{r}_i) \Psi_j^*(\vec{r}_j) \Psi_j(\vec{r}_i) \Psi_i(\vec{r}_j)}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} d\vec{r}_i d\vec{r}_j \quad (I.14)$$

Nous avons les propriétés :

- $J_{ij} \geq K_{ij} \geq 0$
- $J_{ij} = K_{ij}$

Pour déterminer les fonctions  $\Psi_i(\vec{r})$ , on utilise la minimisation de la fonctionnelle d'énergie avec les conditions de normalisation comme contrainte de normalisation des fonctions d'onde :

$$\int \Psi_i^*(\vec{r}) \Psi_j(\vec{r}) d\vec{r} = \delta_{ij} \quad (I.15)$$

On résout l'équation de Schrödinger en insérant  $\Psi_{HF}(\vec{r})$  sous la forme d'un déterminant de Slater avec un Hamiltonien  $\hat{H}$  tel que :

$$\left( -\frac{1}{2} \vec{\nabla}_i^2 + \hat{V}_{ext}(\vec{r}) + \hat{V}_H(\vec{r}) + \hat{V}_X(\vec{r}) \right) \Psi_{HF}(\vec{r}) = E \Psi_{HF}(\vec{r}) \quad (I.16)$$

Avec  $\hat{V}_X(\vec{r})$  est le potentiel d'échange :

$$\hat{V}_X(\vec{r}) = \sum_j^n \int \frac{\Psi_i^*(\vec{r}_i) \Psi_j^*(\vec{r}_j) \Psi_j(\vec{r}_i) \Psi_i(\vec{r}_j)}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} d\vec{r}_j \quad (I.17)$$

La méthode Hartree-Fock prend en compte l'échange électronique, mais ignore la corrélation existante entre le mouvement d'un électron et les mouvements des autres, car l'électron est placé dans un champ moyen et s'adressent à des petits systèmes. Ces équations sont difficiles à résoudre quand le système étudié comporte un grand nombre d'électrons.

Dans Cette méthode, l'énergie totale du système est définie comme une fonctionnelle de la fonction d'onde. L'approximation de Hartree-Fock est assez précise pour décrire les atomes et les molécules, mais moins appropriée pour les solides périodiques. Pour les molécules de tailles plus importantes ou pour les solides, la méthode utilisant la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT : Density Fonctionnel théorie) s'avère bien plus adaptée.

## **I.9. Théorie de Fonctionnelle de Densité (DFT) :**

La théorie de la densité fonctionnelle (DFT) représente l'une des plus performante méthodes pour le calcul des propriétés de la matière, c'est une théorie quantique connue pour sa haute précision dans le calcul des structures électroniques et magnétiques des matériaux.

L'idée est initiée par l'approche de Thomas et Fermi en 1927 [24,25]. Ils ont montré que l'énergie cinétique d'un gaz homogène d'électrons est une fonction de sa densité électronique. Mais la date de naissance de DFT coïncide avec un manuscrit publié par Hohenberg et Kohn en 1964 dans la revue Physical Review, intitulée « Gaz à électrons inhomogènes », le concept fondamental de la théorie de la fonctionnelle de densité DFT et que l'énergie d'un système électronique peut être exprimé en fonction de la densité, ça signifie remaniement de la matière quantique et sa transformation d'un système multi-particule en un système mono-particule. Ceci permettra de contourner le problème d'une fonction d'onde à N-électrons, il est donc beaucoup plus facile de gérer ce concept mathématique.

Cette méthode présente plusieurs avantages qui facilitent son utilisation dans différents domaines, surtout en chimie et en science des matériaux. Elle peut être appliquée à des systèmes aussi différents que les matériaux covalents et ioniques.

### **I.9.1. Théorème de Hohenberg et Kohn :**

Le formalisme de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) est basé sur deux théorèmes de Hohenberg et Kohn [26]. ces théorèmes sont applicables pour tout système de n particules en interaction dans un potentiel externe  $\hat{V}_{ext}(\vec{r})$ .

#### **I.9.1.A. Premier théorème:**

Hohenberg et Khon ont montré que l'énergie totale d'un gaz d'électrons en présence d'un potentiel extérieur est une fonctionnelle unique de la densité électronique  $\rho(\vec{r})$  :

$$E = E[\rho] \tag{I.18}$$

Cela signifie que nous pouvons résoudre l'équation de Schrödinger  $\Psi_i(\vec{r})$  et définir toutes les propriétés du système dans son état fondamental en présence d'un potentiel externe  $\hat{V}_{ext}(\vec{r})$  si nous connaissons la densité électronique associée.

$$E[\rho(\vec{r})] = \int \rho(\vec{r}) \hat{V}_{ext}(\vec{r}) d\vec{r} + F_{HK}[\rho(\vec{r})] \quad (I.19)$$

$$F_{HK}[\rho(\vec{r})] = \hat{T}[\rho(\vec{r})] + \hat{V}_{ee}[\rho(\vec{r})] \quad (I.20)$$

$E[\rho(\vec{r})]$  L'énergie totale

$F_{HK}[\rho(\vec{r})]$  Une fonction universelle de la densité électronique

$\hat{T}[\rho(\vec{r})]$  L'énergie cinétique

$\hat{V}_{ee}[\rho(\vec{r})]$  L'énergie d'interaction électron-électron

Le problème qui reste est comment pouvons-nous être sûr qu'une densité donnée est celle de l'état fondamental recherché ? Ceci est l'objet du deuxième théorème de Hohenberg et Kohn.

### **I.9.1.B. Deuxième théorème:**

La réponse à la question précédente à travers un second théorème de Hohenberg et Kohn que nous pouvons énoncer de la façon suivante : Il existe une fonctionnelle universelle  $F_{HK}[\rho(\vec{r})]$  exprimant l'énergie en fonction de la densité électronique  $\rho(\vec{r})$  valide pour tout potentiel externe  $\hat{V}_{ext}(\vec{r})$ .

Toutes les propriétés d'un système, défini par un potentiel externe  $\hat{V}_{ext}(\vec{r})$ , peuvent être déterminées à partir de la densité électronique de l'état fondamental. L'énergie du système  $E[\rho]$  atteint sa valeur minimale si et seulement si la densité électronique est celle de l'état fondamental  $\rho_0(\vec{r})$ .

$$E[\rho_0] = \min E[\rho] \quad (I.21)$$

### **I.9.2. Approche de Kohn et Sham**

Kohn et Sham (KS) ont proposé en 1965 une approche qui consiste à remplacer ce système d'électrons corrélés, impossible à résoudre analytiquement, par un système fictif d'électrons indépendants (de même densité électronique) évoluant dans un potentiel externe effectif.

$E_{cin}^{ind}$  : est la fonctionnelle de l'énergie cinétique d'un gaz d'électrons indépendants.

$$E_{cin}^{ind}[\Psi_i(\vec{r})] = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^n \Psi_i^*(\vec{r}) \vec{\nabla}_i^2 \Psi_i(\vec{r}) \quad (I.22)$$

Où  $\Psi_i(\vec{r})$  sont les orbitales de KS.

Puisque  $E_{cin}^{ind}[\Psi_i(\vec{r})]$  n'est pas égale à l'énergie cinétique du système réel (définie par l'énergie de corrélation  $E_c[\rho(\vec{r})]$  due à l'interaction coulombienne et l'énergie d'échange  $E_x[\rho(\vec{r})]$  due au principe d'exclusion de Pauli, en fait pour la  $E_{cin}^{ind}[\Psi_i(\vec{r})]$  ont utilisé les orbitales Kohn et Sham, alors que pour la réelle, on utilise la vraie fonction d'onde qui tient compte de tout), Kohn et Sham ont réalisé les transformations suivantes [27]:

$$F_{HK}[\rho(\vec{r})] = E_{cin}[\rho(\vec{r})] + E_{nn}[\rho(\vec{r})] \quad (I.23)$$

$$F_{HK}[\rho(\vec{r})] = E_{cin}[\rho(\vec{r})] + E_{nn}[\rho(\vec{r})] + E_{cin}^{ind}[\Psi_i(\vec{r})] - E_{cin}^{ind}[\Psi_i(\vec{r})]$$

$$F_{HK}[\rho(\vec{r})] = E_{cin}^{ind}[\Psi_i(\vec{r})] + E_{nn}[\rho(\vec{r})] + (E_{cin}[\rho(\vec{r})] - E_{cin}^{ind}[\Psi_i(\vec{r})])$$

$$F_{HK}[\rho(\vec{r})] = E_{cin}^{ind}[\Psi_i(\vec{r})] + E_{nn}[\rho(\vec{r})] + E_c[\rho(\vec{r})]$$

$$F_{HK}[\rho(\vec{r})] = E_{cin}^{ind}[\Psi_i(\vec{r})] + E_{nn}[\rho(\vec{r})] + E_c[\rho(\vec{r})] + E_H[\rho(\vec{r})] - E_H[\rho(\vec{r})]$$

$$F_{HK}[\rho(\vec{r})] = E_{cin}^{ind}[\Psi_i(\vec{r})] + E_H[\rho(\vec{r})] + E_c[\rho(\vec{r})] + (E_{nn}[\rho(\vec{r})] - E_H[\rho(\vec{r})])$$

$$F_{HK}[\rho(\vec{r})] = E_{cin}^{ind}[\Psi_i(\vec{r})] + E_H[\rho(\vec{r})] + E_c[\rho(\vec{r})] + E_x[\rho(\vec{r})]$$

$$\text{Ainsi : } F_{HK}[\rho(\vec{r})] = E_{cin}^{ind}[\Psi_i(\vec{r})] + E_H[\rho(\vec{r})] + E_{XC}[\rho(\vec{r})] \quad (I.24)$$

$$\text{Avec : } E_{XC}[\rho(\vec{r})] = E_c[\rho(\vec{r})] + E_x[\rho(\vec{r})] \quad (I.25)$$

Où  $E_{XC}[\rho(\vec{r})]$  est la fonctionnelle de l'énergie d'échange-corrélation (exchange correlation, XC)

La fonctionnelle d'énergie totale s'écrit alors :

$$E[\rho(\vec{r})] = E_{cin}^{ind}[\Psi_i(\vec{r})] + E_H[\rho(\vec{r})] + E_{XC}[\rho(\vec{r})] + E_{ext}[\rho(\vec{r})]$$

$$E[\rho(\vec{r})] = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^n \Psi_i^*(\vec{r}) \vec{\nabla}_i^2 \Psi_i(\vec{r}) + \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(\vec{r}_i)\rho(\vec{r}_j)}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} d\vec{r}_i d\vec{r}_j + E_{XC}[\rho(\vec{r})] + \int \rho(\vec{r}) \hat{V}_{ext}(\vec{r}) d\vec{r} \quad (I.26)$$

Le deuxième terme de l'expression (1.26) (4 correspond au potentiel d'Hartree ( $E_H[\rho(\vec{r})]$ ) définissant l'interaction entre l'électron  $\vec{r}_i$  et la densité moyenne du champ électronique en  $\vec{r}_j$  (le facteur de correction 1/2 pour éviter le double comptage). Le quatrième terme correspond à la fonctionnelle du potentiel externe en  $\vec{r}$ .

Le potentiel d'échange-corrélation qui est donné par  $\hat{V}_{XC}[\rho(\vec{r})] = \frac{\delta E_{XC}[\rho(\vec{r})]}{\delta \rho(\vec{r})}$  dépend de la densité électronique, qui elle-même est calculée à partir des fonctions d'ondes des électrons indépendants, qui elles-mêmes dépendent du potentiel calculé à partir de la densité. Cette approche conduit donc à ce qu'on appelle Self-Consistent Field, SCF (ou méthode du champ auto-cohérent). C'est-à-dire, qu'à partir d'une certaine valeur arbitraire de départ, on calcule en boucle les valeurs de densité, potentiel et fonctions d'ondes au point où ces différentes valeurs cessent de changer ou presque.

Pour déterminer l'état fondamental du système on résout un système d'équations aux valeurs propres appelées équations de Kohn-Sham pour un système à  $n$  électrons indépendants, plongé dans un potentiel effectif  $\hat{V}_{eff}$ , tel que :

$$\hat{H}_{KS} \Psi_i(\vec{r}) = E_i \Psi_i(\vec{r}) \quad (I.27)$$

Tel que  $\hat{H}_{KS}$  est l'Hamiltonien de Kohn-Sham :

$$\left( -\frac{1}{2} \vec{\nabla}_i^2 + \hat{V}_{ext}(\vec{r}) + \hat{V}_H(\vec{r}) + \hat{V}_{XC}(\vec{r}) \right) \Psi_i(\vec{r}) = E_i \Psi_i(\vec{r}) \quad (I.28)$$

Avec :

$$\hat{H}_{KS} = -\frac{1}{2} \vec{\nabla}_i^2 + \hat{V}_{ext}(\vec{r}) + \hat{V}_H(\vec{r}) + \hat{V}_{XC}(\vec{r}) = -\frac{1}{2} \vec{\nabla}_i^2 + \hat{V}_{eff}$$

$$\text{Où : } \hat{V}_{eff} = \hat{V}_{ext}(\vec{r}) + \hat{V}_H(\vec{r}) + \hat{V}_{XC}(\vec{r})$$

### **I.9.3. Résolution des équations de Kohn et Sham :**

Pour simplifier les calculs, on résout les équations de K-S pour les points de symétrie dans la première zone de Brouillon. La résolution des équations de Kohn et Sham se fait d'une manière itérative en utilisant un cycle d'itérations auto-cohérent illustré par l'organigramme de **la figure (I. 3)**. Où on introduit une certaine densité de départ  $\rho_0$  pour construire un hamiltonien  $\hat{H}_{KS1}$ , ensuite, nous obtenons une nouvelle valeur de la densité  $\rho_1$ .

Maintenant le  $\rho_1$  est employé de nouveau pour construire  $\hat{H}_{KS2}$ , qui aboutira à son tour à une densité  $\rho_2$ . A la fin de chaque cycle, on réalise le test de convergence et qui consiste à vérifier si  $\rho_n = \rho_{n-1}$  et auquel cas le processus d'itération est arrêté.

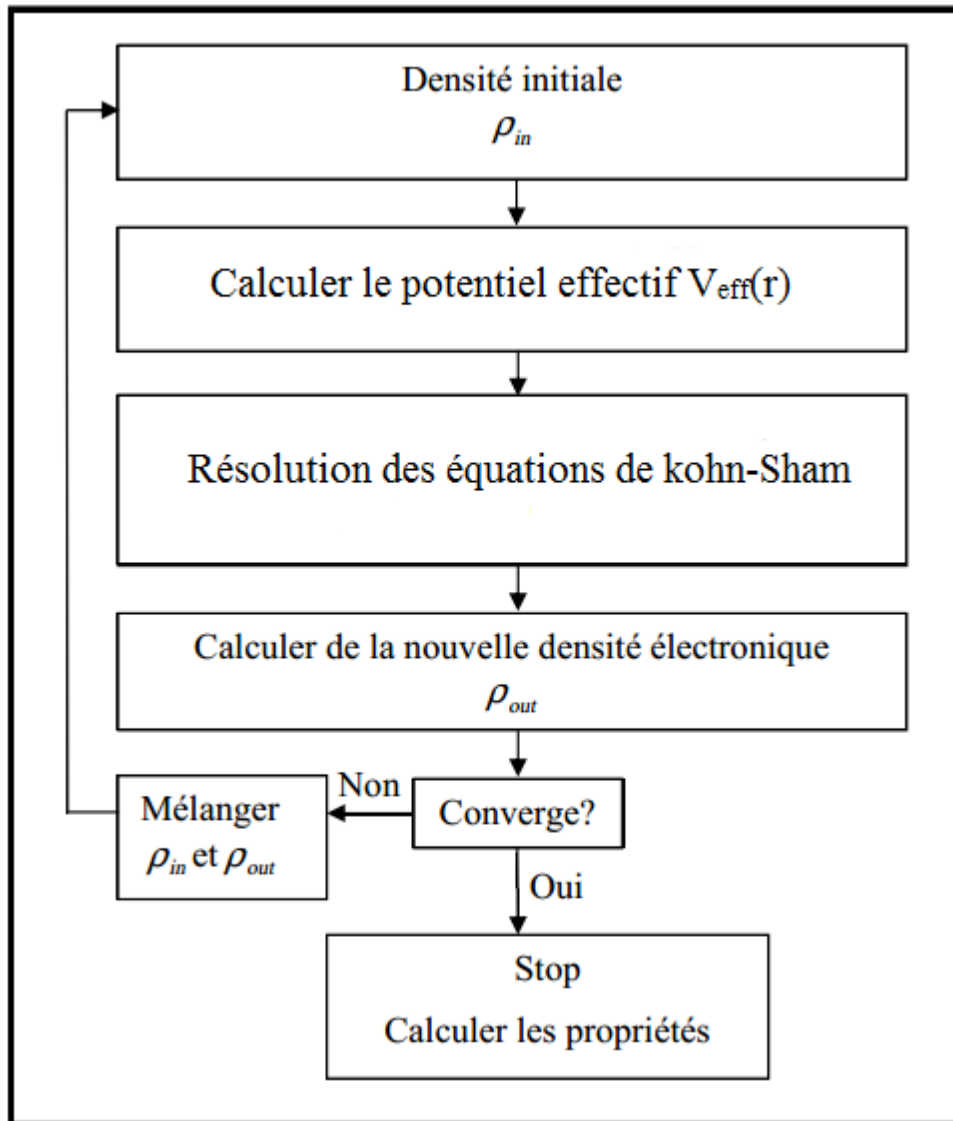


Figure I.3. Schéma de cycle auto-cohérent pour la résolution des équations de Kohn-Sham.

#### I.9.4. La fonctionnelle d'échange et de corrélation :

Pour pouvoir appliquer la DFT, il nous faut maintenant une approximation qui exprime le terme d'échange et de corrélation. L'énergie d'échange et corrélation totale peut être écrite sous la forme :

$$E_{XC}[\rho(\vec{r})] = \int \rho(\vec{r}) \varepsilon_{XC}([\rho], r) d\vec{r} \quad (I.29)$$

$\varepsilon_{xc}([\rho], r)$  L'énergie d'échange et de corrélation et qui dépend uniquement de la densité électronique en un point  $r$ .

On remarque que l'expression de l'énergie d'échange et corrélation n'est pas encore précisée, on utilise alors des approximations appropriées telles que l'Approximation de la Densité locale (LDA) ou l'Approximation du gradient généralisé (GGA) selon le cas étudié.

### **I.9.5. Approximation de la densité locale (LDA) :**

Parmi les approximations les plus importantes pour calculer le terme d'échange et de corrélation l'approximation de la densité locale (LDA, Local Density Approximation), Ce qui a suggéré Kohn et Sham en 1965 [28,29]. C'est une approximation qui considère la densité fluctue assez lentement où un système inhomogène comme étant localement homogène, avec une énergie d'échange et de corrélation connue exactement :

$$E_{xc}^{LDA}[\rho] = \int \rho(\vec{r}) \varepsilon_{xc}[\rho(\vec{r})] d\vec{r} \quad (I.30)$$

$\varepsilon_{xc}(\rho)$  L'énergie d'échange-corrélation d'un gaz d'électrons homogène de densité  $\rho(\vec{r})$ .

L'approximation est raisonnable pour un système avec une densité d'électrons légèrement différente dans l'espace, mais elle ne convient pas pour décrire des systèmes dans lesquels les corrélations non locales sont importantes, la LDA sous-estime en général des paramètres de maille, de l'énergie de gap et des moments orbitaux de spin. En revanche, on peut introduire des approximations alternatives qui exprime différemment et beaucoup mieux l'énergie d'échange et de corrélation.

### **I.9.6. Approximation du gradient généralisé (GGA) :**

L'approximation du gradient généralisé (Generalized Gradient Approximation) ou GGA aussi nommée approche semilocale a été introduite pour améliorer la précision des résultats de la LDA, est une approximation qui prend en compte les variations de la densité c'est-à-dire son gradient dans le but de prendre en compte localement des inhomogénéités des densités dans le traitement de l'énergie d'échange-corrélation. Où la fonctionnelle d'échange-corrélation s'écrit [30,31]:

$$E_{xc}^{GGA}[\rho] = \int \rho(r) \varepsilon_{xc}(\rho, |\nabla_{\rho}|) d\vec{r} \quad (I.31)$$

L'approximation GGA donne des meilleurs résultats pour les énergies totales, les énergies de cohésion, les volumes à l'équilibre et les modules de compressibilité que la LDA. Toutefois, les largeurs de bandes pour les isolants et les semi-conducteurs restent trop faibles.

Il existe plusieurs méthodes de calcul pour déterminer les propriétés de solides parmi ces méthodes qui sont utilisées dans le calcul ab-initio, la méthode des ondes planes augmentées linéarisées à potentiel total (FP-LAPW : Full Potential Linearized Augmented Plane Wave).

### I.10. Méthode de calcul :

Ces dernières années, plusieurs méthodes de calcul des caractéristiques structurales et électroniques des matériaux à savoir, le paramètre de réseau le module de compressibilité, les structures de bandes, l'énergie de cohésion, la densité de charge...etc, sont utilisées. Parmi ces méthodes, les méthodes ab-initio pour lesquelles les calculs nécessitent seulement des données fondamentales.

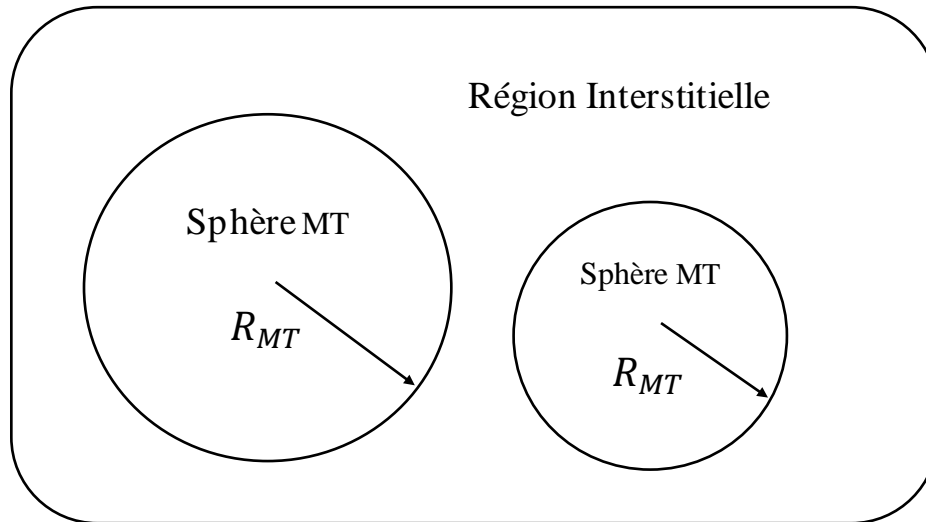
En 1937, Slater [32] a développé la méthode des ondes planes augmentées (APW). Après plusieurs modifications faites par Anderson [33], cette méthode devienne la méthode des ondes planes augmentées linéarisées (FP-LAPW).

Avant d'entamer cette nouvelle méthode, on commence tout d'abord par décrire la méthode (APW) et les motivations derrière le développement de la méthode (FP-LAPW).

#### I.10.1. La méthode des ondes planes augmentées (APW) :

Le principe de la méthode APW est basé sur le fait loin des noyaux, les électrons sont considérés plutôt libre, donc on peut les décrire par des ondes planes alors qu'à proximité des noyaux l'électron se comporte comme s'il était dans un atome isolé (c'est-à-dire retenu) et donc il peut être décrit par des fonctions atomiques (combinaison linéaire des harmoniques sphériques). Ainsi, dans la APW, l'espace est séparé en deux régions, autour de chaque atome est dessinée une sphère de rayon  $R_{MT}$ . La partie de l'espace occupé par les sphères est appelée la région de *muffintin* ( $MT$ ) sphère ( $S_\alpha$ ). L'espace situé à l'extérieur des sphères est appelé région *interstitielle* ( $I$ ) (Figure I.4).





**Figure I.4.** Division d'une cellule unitaire en une région *muffintin* et une région *interstitielle*.

La base des fonctions est définie selon la région *muffintin* ou la région *interstitielle* par les relations suivantes [27] :

$$\varphi(\vec{r}) = \begin{cases} \frac{1}{\Omega^{1/2}} \sum_G C_G e^{i(\vec{G}+\vec{K})\vec{r}} & , \vec{r} \in I \\ \sum_{lm} A_{lm} u_l(r) Y_{lm}(\vec{r}) & , \vec{r} \in S_\alpha \end{cases} \quad (\text{I.32})$$

Avec :

$\Omega$ : est le volume de la cellule unitaire.

$C_G$  : est un coefficient du développement en ondes planes.

$\vec{G}$  : est le vecteur du réseau réciproque

$\vec{K}$  : est le vecteur d'onde dans la zone de Brillouin réduite.

$A_{lm}$  : est les coefficients du développement en harmoniques sphériques.

$Y_{lm}(\vec{r})$  : les harmoniques sphériques.

$u_l(r, E_l)$  : la solution radiale de l'équation de Schrödinger pour l'énergie  $E_l$  et donnée par :

$$\left[ -\frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} + V(r) - E_l \right] r u_l(r) = 0 \quad (\text{I.33})$$

$V(r)$  : est le potentiel à l'intérieur de la sphère *muffintin*.

La convergence de cet ensemble de base est contrôlée par le paramètre de coupure,  $R_{MT}K_{max} = 4 - 9$ , d'où  $R_{MT}$  est le plus petit rayon atomique sphérique dans la cellule unitaire et  $K_{max}$  est la magnitude du plus large vecteur d'onde  $K$  dans la première zone de Brillouin réduite.

Les fonctions d'onde  $\varphi(\vec{r})$  ainsi que leurs dérivées doivent être continue sur la surface de la sphère *muffintin*, ainsi, on obtient une relation liant les coefficients  $A_{lm}$  aux coefficients  $C_G$  donnée par :

$$A_{lm} = \frac{4\pi i^l}{\Omega^{1/2} u_l(R_{MT})} \sum_G C_G J_l(|\vec{K} + \vec{G}| R_{MT}) Y_{lm}^*(\vec{K} + \vec{G}) \quad (I.34)$$

$J_l$  : est la fonction de Bessel à l'ordre  $l$ .

En examinant cette dernière formule, on peut remarquer que les coefficients  $A_{lm}$  dépendent au dénominateur des fonctions radiales  $u_l(R_{MT})$  qui, pour une certaine énergie  $E_l$ , peuvent être nulle à la limite de la surface de la sphère *muffintin*. C'est ce qu'on appelle le problème de l'asymptote. Afin de surmonter ce problème, plusieurs modifications ont été apportées, notamment celle proposée par Andersen [34] et qui consiste à présenter la fonction d'onde  $\varphi(\vec{r})$  à l'intérieur des sphères par une combinaison linéaire des fonctions radiales  $u_l(r)$  et de leurs dérivées par rapport à l'énergie  $\dot{u}_l(r)$ . Cette méthode est connue sous le nom des ondes planes augmentées linéarisées (LAPW). C'est ce que nous allons voir ci-après.

### **I.10.2. La méthode des ondes planes augmentées linéarisées (Linearized Augmented Plane Waves ou LAPW) :**

Dans cette méthode [35],  $u_l(r)$  est construit à une énergie  $E_l$  puis un développement de Taylor est effectué afin de déterminer sa valeur au voisinage de cette énergie, soit :

$$u_l(r, E) = u_l(r, E_l) + (E - E_l) \dot{u}_l(r, E_l) + O(E - E_l)^2 \quad (I.35)$$

Où  $O(E - E_l)^2$  représente l'erreur quadratique énergétique et :

$$\dot{u}_l(r, E_l) = \left. \frac{\partial u_l(r, E_l)}{\partial E_l} \right|_{E_l = E_0}$$

En plus des conditions de continuités que doit satisfaire  $\varphi(\vec{r})$  et l'équation de Schrödinger que doit satisfaire  $u_l(r)$ , la fonction  $\dot{u}_l(r)$  doit également vérifier l'équation suivante :

$$\left[ -\frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} + V(r) - E_l \right] r \dot{u}_l(r) = r u_l(r) \quad (I.36)$$

Ainsi, la base LAPW est donnée par les formules générales suivantes [36] :

$$\varphi(\vec{r}) = \begin{cases} \frac{1}{\Omega^2} \sum_G C_G e^{i(\vec{G}+\vec{K})\vec{r}} & , \vec{r} \in I \\ \sum_{lm} [A_{lm} u_l(r) + B_{lm} \dot{u}_l(r)] Y_{lm}(\vec{r}) & , \vec{r} \in S_\alpha \end{cases} \quad (I.37)$$

Où  $B_{lm}$  sont les coefficients correspondant à la fonction  $\dot{u}_l(r)$  et sont de même nature que les coefficients  $A_{lm}$ .

### I.10.3. Principe de la méthode FP-LAPW :

La méthode des ondes planes augmentées linéarisées "Full Potential Linearized Augmented Plane Waves" (FP-LAPW, (1993)) emploie l'ensemble des bases développées précédemment, à savoir la base LAPW et la base APW+lo. Elle procède à une résolution auto-cohérente des équations de Kohn-Sham dans les deux régions définies auparavant, la région des sphères *muffintin* et la région *interstitielle*. Concernant le potentiel  $V(\vec{r})$  décrivant les interactions entre noyaux et électrons, il peut être traité différemment suivant que l'on se trouve à l'intérieur ou à l'extérieur de la sphère *muffintin* et s'écrit comme suite :

$$V(\vec{r}) = \begin{cases} \sum_K V_K e^{i\vec{K}\vec{r}} & , \vec{r} \in I \\ \sum_{lm} V_{lm} Y_{lm}(\vec{r}) & , \vec{r} \in S_\alpha \end{cases} \quad (I.38)$$

Le potentiel  $V(\vec{r})$  est alors développé en harmoniques (dans chaque atome sphérique *muffintin*) et en séries de Fourier (dans les régions *interstitielles*).

Cette méthode est implémentée par P. Blaha, K. Schwarz, G. Madsen, D. Kvasnicka and J. Luitz [37] dans un code informatique appelé Wien2k.

### I.11. Le code Wien2k :

Le code Wien2k a été développé par Peter Blaha et Karlheinz Schwartz de l'institut de Chimie des matériaux d'Université Technique de Vienne (Autriche). Ce code a été distribué pour la première fois en 1990. Les versions suivantes ont été WIEN93, WIEN97, WIEN2K.

Une application réussie de la méthode FP-LAPW est le programme Wien, un code développé par Blaha, Schwartz et Luitz[38]. Il a été appliqué avec succès pour le gradient du champ électrique [39,40], les systèmes supraconducteurs à haute température, les minéraux, les surfaces des métaux de transition [41], les oxydes non ferromagnétiques [42] et même les molécules.

Wien2k [43] consiste en différents programmes indépendants qui sont liés par le CSHELSCRIPT. L'usage des différents programmes est présenté dans la **figure I. 5** Les principe aux programmes nécessaires pour faire le calcul auto-cohérent sont :

- NN : C'est un programme qui donne les distances entre les plus proches voisins, qui aide à déterminer le rayon atomique de la sphère.
- LSTART : Un programme qui génère les densités atomiques et détermine comment les différentes orbitales sont traitées dans le calcul de la structure de bande, comme des états du cœur avec ou sans orbitales locales.
- SYMMETRY : Il génère les opérations de symétrie du groupe spatial, détermine le groupe ponctuel des sites atomiques individuels, génère l'expansion LM pour les harmoniques du réseau et détermine les matrices de rotation locale.
- KGEN : Il génère une maille k dans la zone de Brillouin.
- DSTART : Il génère une densité de départ pour le cycle SCF par la superposition des densités atomiques générées dans LSTART.

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

Ce cycle s'inscrit dans les étapes suivantes :

LAPW0 : Génère le potentiel à partir de la densité.

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

LAPW2 : Calcul les densités de valence.

LCORE : Calcul les états du cœur et les densités.

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

Les différents processus de calcul sont illustrés sur le diagramme de la figure I.4.

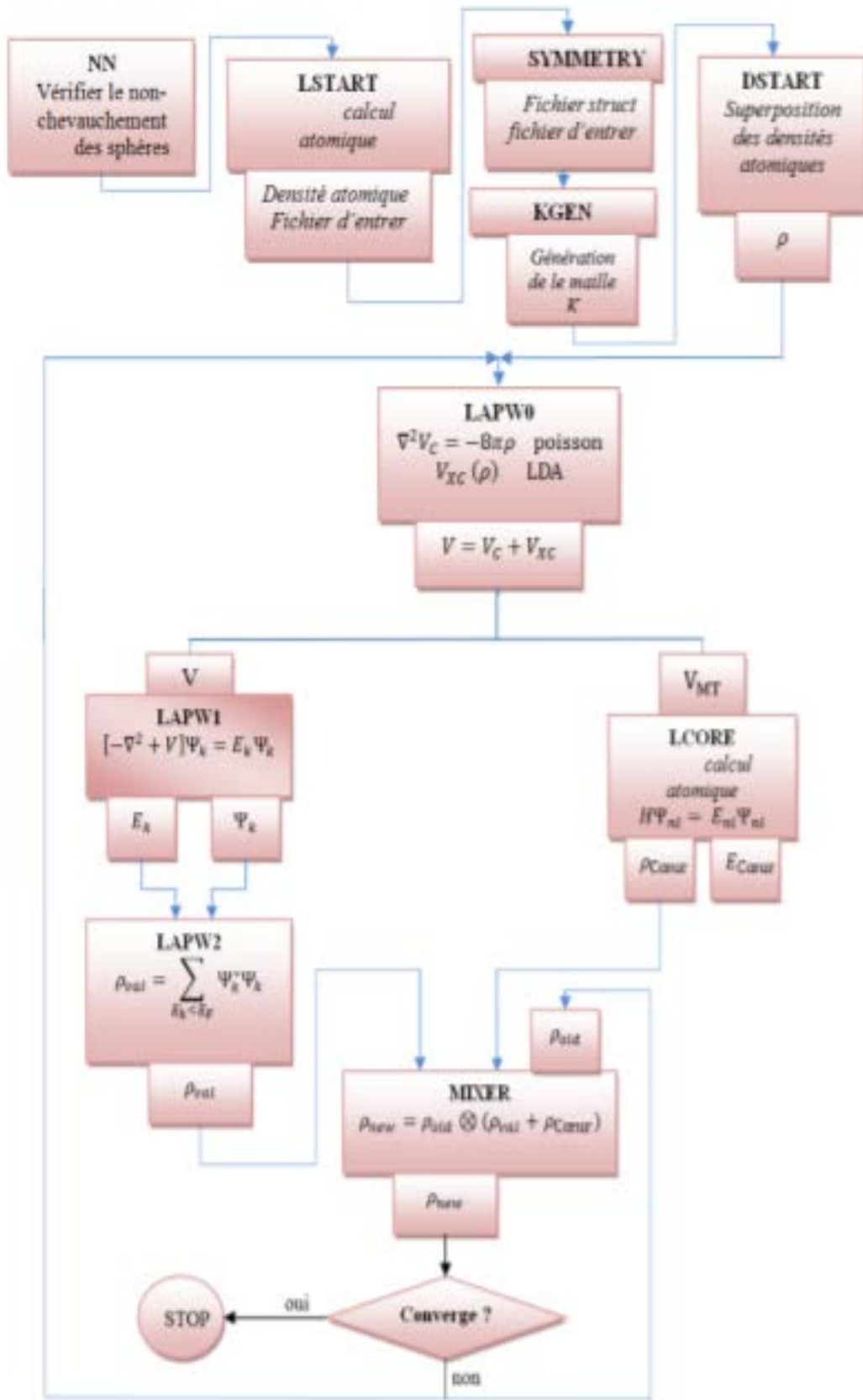


Figure I.5.L'organigramme des programmes du code wien2k.

## **I.12.Conclusion:**

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

## Références bibliographiques

- [1] G A Prinz 1998 Science 282 1660.65.
- [2] C Chappert, A Fert and F N van Dau 2007 Nature Mater.6 813.
- [3] P. Blaha, K. Schwarz, G. K. H. Madsen, D. Kvasnicka, and J. Juiz, WIEN2K, An Augmented Plane Wave and Local Orbitals Program for Calculating Crystal Properties, edited by K. Schwarz, Vienna University of Technology, Austria ISBN 3-9501031-1-2 (2001).
- [4] F. Heusler, "Übermagnetische Manganlegierungen," Verhandlungen Dtsch. Phys. Ges, vol. 5, p. 219, (1903).
- [5] P.G. Van Engen, K.H. J. Bushow, R. Jongebreuer, M. Erman, Appl. Phys. Lett., 42,202 (1983).
- [6] R. A. de Groot, F. M. Mueller, P. G. van Engen, and K. H. J. Buschow. Phys. Rev. Lett., 50 :2024 (1983).
- [7] K. Watanabe, K. Watanabe, Trans. Jpn. Inst. Met. 17, 220 (1976), Trans. Jpn. Inst. Met. 17 (1976) 220.
- [8] H.U. Schuster, H.W. Hinterkeuser, W. Schäfer, G. Will, Z Naturforsch B 31, 1540, (1976).
- [9] P.J. Sebastian, H. Eckert, S. Rayaprol, R.D. Hoffmann, R. Pöttgen, Solid State Sci 8,560, (2006).
- [10] L. Ritchie, G. Xiao, Y. Ji, T.Y. Chen, C.L. Chien, M. Zhang, Phys Rev B 68, 104330, (2003).
- [11] Y. Nishino, M. Kato, S. Asano, K. Soda, M. Hayasaki, U. Mizutani, Phys Rev Lett 79,1909, (1997).
- [12] M. Morcrette, D. Larchera, J.M. Tarascona, K. Edstrom, J.T. Vaughey, M.M. Thackeray, Electrochim Acta 52, 5339, (2007).
- [13] Y. Miura, K. Nagao and M. Shirai, Phys. Rev, B 69, pp. 144413(1-7) (2004).
- [14] P.J. Webster, K.R.A. Ziebeck, Landolt-Börnstein - group III condensed matter, vol. 19C. Berlin : Springer ; 1988. 75-184.
- [15] S. BENAYED, « Étude des propriétés structurales et mécaniques de l'alliage Heusler quaternaire CoFeScP », Université de Mostaganem, Master (2017).
- [16] M. W. MOHAMEDI, « Étude ab-initio des propriétés structurales, élastiques, thermiques, électroniques et magnétiques des alliages Heusler quaternaires CoMnCrZ (Z=Al, As, Si, Ge) », Université de SIDI BEL ABBES, Thèse (2018).

- [17] Schrodinger E, Quantisierung, Ann. D. Physik 79 (1926) 361-376.
- [18] Born M, Oppenheimer J R, Ann. d. Physik. 84 (1927) 457-484.
- [19] .C.J.Cramer, "Essentials of Computational "Chemistry Theories and Models (England: John Wiley & Sons Ltd, 2004).
- [20] Hartree D R, Proc. Camb. Phil. Soc 24 (1928) 89-110.
- [21] Charles Kittel, *Physique de l'Etat Solide* 7e ed, Dunod (1998).
- [22] Samir Matar, *Approches Monoélectroniques*, Institut de Chimie de la Matière Condensée de Bordeaux ICMCB CNRS 33608 PESSAC Cedex Preprint (14 sep 2004).
- [23] Fock V, Z. Phys. 61 (1930) 126-148.
- [24] Thomas L H, Proc. Cambridge, Philos. Soc. 23 (1927) 542.
- [25] Fermi E, Z. Phys. 48 (1928) 73.
- [26] Hohenberg P and Kohn W, Phys. Rev. 136 (1964) 864-871
- [27] Cottenier S, "Density Functional Theory and the family of (L)APW-methods: a step-by-step introduction" (K.U. Leuven, Belgium, (2002)), ISBN: 90-807215-1-4.
- [28] R. M. Dreizler and J. da Provincia, *Density Functional Methods in Physics*, (Plenum, New York), (1985).
- [29] P.H.T. Philipsen, E.J. Baerends, Cohesive energy of 3d transition metals: Density functional theory atomic and bulk calculations, Phys. Rev. B 54 (1996) 5326.
- [30] J.P. Perdew, J. A. Chevary, S. H. Vosko, K.A. Jackson, M.R. Pederson, D.J.Singh, and C. Fiolhais, Phys. Rev. B 46, 6671 (1992).
- [31] P. Perdew, S. Burke and M. Ernzerhof, Phys. Rev. Let.77, 3865 (1996).
- [32] J.C. Slater, Phys. Rev. 51, 846 (1937).
- [33] O.K. Andersen, Phys. Rev. B 12, 3060 (1975).
- [34] Andersen O K, Phys. Rev. B 12 (1975) 3060.
- [35] Singh D, Phys. Rev. B 43 (1991) 6388.



- [36] David J. Singh, "Planewaves, Pseudopotentials and the LAPW Method", (1994), ISBN: 978-1-4757-2314-4.
- [37] G. K.H. Madsen, P Blaha, K Schwarz, E Sjöstedt and L Nordström 2001, Phys. Rev.B64,195134.
- [38] P. Blaha, K. Schwarz, and J. Luitz, WIEN97. Technical University, Vienna, (1997).
- [39] P. Blaha and K. Schwarz, Hyperf. Interact. 52, 153 (1989).
- [40] P. Dufek, P. Blaha and K. Schwarz, Phys. Rev. Lett. 75, 3545 (1995).
- [41] K. Schwarz, C. Ambrosch-Draxl, and P. Blaha, Phys. Rev. B 42, 2051 (1990).
- [42] B. Winkler, P. Blaha and K. Schwarz, Am. Mineralogist 81, 545 (1996).
- [43] P. Blaha, K. Schwarz, G. Madsen, D. Kvasnicka, J. Luitz, WIEN2k, an Augmented Plane, Wavep Local Orbitals Program for Calculating Crystal Properties, 2001.

---

# CHAPITRE II. RESULTATS ET DISCUSSION

---

*« Que chacun examine ses pensées, il les retrouvera toutes occupées au passé et à l'avenir. Nous ne pensons presque point au présent »*

**Blaise Pascal**

## II.1. Introduction :

Dans ce chapitre, nous avons calculé les propriétés structurales, élastiques, électroniques de LiBGe. Nous avons utilisé dans notre étude les calculs des premiers principes de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) [1] et la méthode des ondes planes linéairement augmentées (FP-LAPW) [2] introduite dans le code WIEN2K [3].

Dans les conditions ambiantes, ce composé se cristallise dans la structure cubique avec un groupe spatial (F-43m). En fonction de ces données, nous allons débiter ce chapitre par une partie optimisation des paramètres numériques relatifs à la méthode de calcul. Ces paramètres sont l'énergie de coupure et qui est contrôlée par le paramètre  $R_{MT} \times K_{MAX}$  et le maillage dans la zone de Brillouin contrôlé par le paramètre k-point.

Selon les paramètres optimisés, nous étudierons ce composé et interpréterons les résultats obtenus à travers des graphiques et des tableaux.

## II.2. Détails de calcul :

Nous nous sommes intéressés à l'étude des propriétés structurales, électroniques et élastiques du les alliages half Heusler qui cristallisent, généralement, dans la structure (F-43m, groupe spatial  $N^0216$ ). Ils ont une structure non-centro- symétrique de formule générale XYZ, ou X et Y sont des métaux de transition et Z représente un élément non magnétique du groupe III, IV ou V dans le tableau périodique.

La structure half Heusler est caractérisée par l'interpénétration de trois sous réseaux cubique à faces centrées (cfc) [4]. En principe, trois arrangements atomiques non équivalents  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$  sont possibles dans ce type de structure. Ces phases sont résumées dans le **Tableau II.1** avec les positions 4a (0, 0, 0), 4b (1/2, 1/2, 1/2) et 4c (1/4, 1/4, 1/4).

LiBGe	Li	B	Ge
Phase $\alpha$	(0,0,0)	(0.25,0.25,0.25)	(0.5,0.5,0.5)
Phase $\beta$	(0.25 ;0.25,0.25)	(0,0,0)	(0.5,0.5,0.5)
Phase $\gamma$	(0.5 ,0.5,0.5)	(0,0,0)	(0.25,0.25,0.25)

**Tableau II.1.** Occupation des sites inéquivalents au sein de la structure du type  $C1_b$  pour les phases  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$

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

LiBGe	Li	B	Ge
$R_{mt}$	1.95	1.75	2.24

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

*Li:*  $1s^2 2s^1$

*B:*  $1s^2 2s^2 2p^1$

*Ge:*  $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^2$

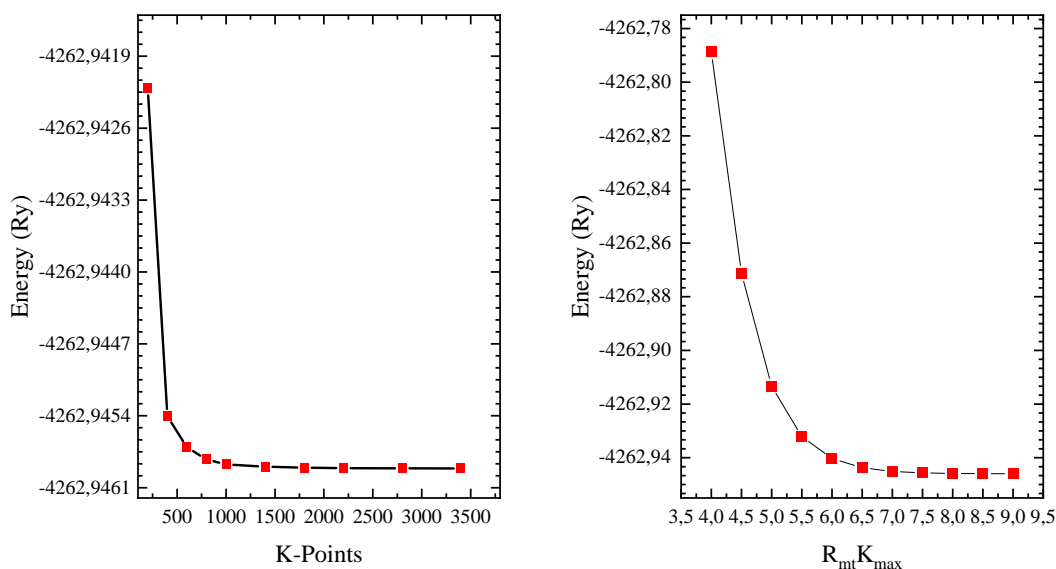
### II.3. Test de convergence :

Dans toute étude numérique, il est recommandé d'optimiser les paramètres numériques utilisés lors de la simulation afin d'éviter des calculs longs et coûteux, Dans notre cas, il existe deux paramètres à ajuster :

- La taille de la base qui exprime le nombre d'ondes planes utilisées dans le développement en série de Fourier, et qui dépend de ce qu'on appelle l'énergie de coupure. Cette base est gouvernée par le paramètre (utilisé dans le code Wien2k) :  $R_{MT} \times K_{MAX}$  ( $R_{MT}$  est le rayon minimum des sphères muffin-tin et  $K_{MAX}$  le vecteur d'onde de coupure dans l'espace réciproque).

➤ L'échantillonnage dans la zone de Brillouin donné par le nombre de K points. Dans la littérature, le teste de convergence est réalisée par l'étude de l'énergie total en fonction des deux paramètres à ajuster. Cependant beaucoup de travaux scientifiques [5] montrent que les propriétés physiques dépendent de l'évolution de la variation de l'énergie en fonction des paramètres en question. Pour réaliser ceci, nous avons calculé dans un premier temps l'énergie totale pour deux volumes différents (0% et 5%), en faisant varier  $R_{MT} \times K_{MAX}$  de 4 à 9 avec un pas de 0.5 et tout ceci pour une valeur fixe de K points égale à 1000. Dans la seconde étape, nous avons fixé le  $R_{MT} \times K_{MAX}$  à la valeur optimale obtenue (8) et nous avons fait varier le nombre de points K dans l'intervalle [200, 3500]. Les résultats de cette étude sont reportés dans le **figure II.1**.

En examinant attentivement ces courbes, nous pouvons retenir que les valeurs optimales obtenues pour le  $R_{MT} \times K_{MAX}$  et le nombre K- points sont égales à 8 et 1500 respectivement. Ce sont ces deux valeurs qui vont être utilisées dans nos calculs ultérieurement.



**Figures II.1.** Convergence de l'énergie en fonction des nombres de K - points et des  $R_{MT} \times K_{MAX}$ .

## II.4. Propriétés structurales :

Comme nous l'avons mentionné précédemment, la structure half Heusler est caractérisée par l'interpénétration de trois arrangements atomiques non équivalents  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$  possibles dans ce type de structure. Dans cette partie, nous allons voir dans quelle arrangements notre matériau est plus stable.

Les données structurales à l'équilibre sont obtenues par ajustement de l'énergie totale en fonction du volume à l'aide de l'équation d'état de Birch-Murnaghan [6, 7]

$$E(V) = E_0 + \frac{9V_0 B_0}{16} \left\{ \left[ \left( \frac{V_0}{V} \right)^{\frac{2}{3}} - 1 \right]^3 B'_0 + \left[ \left( \frac{V_0}{V} \right)^{\frac{2}{3}} - 1 \right]^2 \left[ 6 - 4 \left( \frac{V_0}{V} \right)^{\frac{2}{3}} \right]^{\frac{2}{3}} \right\} \quad (II.1)$$

L'équation de Birch-Murnaghan donne un bon fit de l'énergie en fonction du volume de la maille primitive pour chacune des courbes réalisées.

Les paramètres de cette équation fournissent le volume ( $V_0$ ) à l'équilibre statique, ( $E_0$ ) l'énergie totale par unité de cellule, ( $B_0$ ) est le module de compressibilité à l'équilibre et ( $B'_0$ ) la première dérivée de ( $B_0$ ) par rapport à la pression.

## RESULTAT ET DISCUSSION

Le module de compressibilité  $B_0$  est déterminé par la relation suivante :

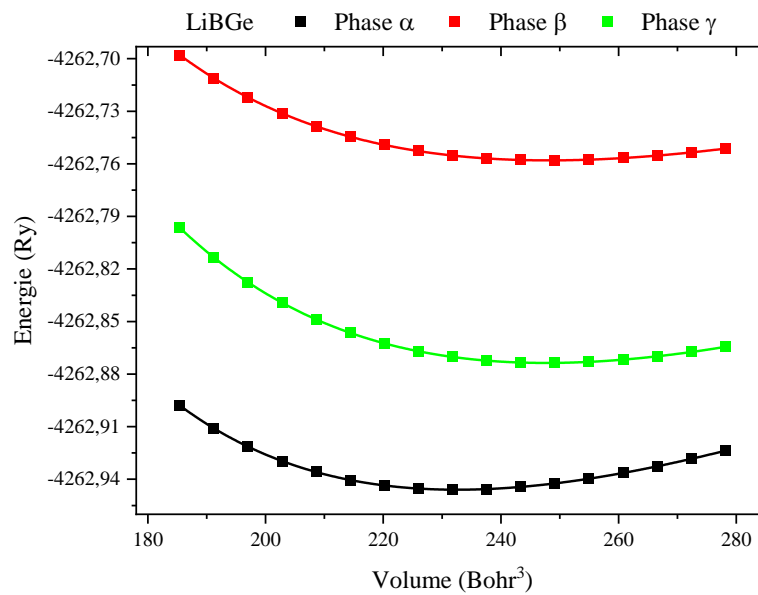
$$B_0 = -V \left( \frac{\partial P}{\partial V} \right)_{P=0} \quad (\text{II.2})$$

$B'_0$ : la dérivée du module de compressibilité :

$$B'_0 = \left( \frac{\partial B}{\partial P} \right)_{P=0} \quad (\text{II.3})$$

Afin de trouver la phase la plus favorable dans la structure half- Heusler, l'énergie totale est minimisée selon trois arrangements atomiques  $\alpha$ ,  $\beta$  et  $\gamma$ .

En examinant attentivement ce courbe, l'optimisation de l'énergie totale révèle que le composé a une énergie plus faible dans la phase  $\alpha$  par rapport aux deux autres phases  $\beta$  et  $\gamma$ . Les résultats obtenus sont montrés sur **Figures II.2**.



**Figures II.2.** L'énergie totale en fonction du volume du LiBGe pour les trois arrangements atomiques  $\alpha$ ,  $\beta$  et  $\gamma$ .

**Le Tableau II.2** donne les valeurs calculées du paramètre de réseau  $a_0$ , le module de compressibilité  $B_0$  ainsi que sa dérivée par rapport à la pression  $B'_0$  pour le composé LiBGe ainsi que d'autres résultats théoriques.

LiBGe	Type $\alpha$	Type $\beta$	Type $\gamma$
$E_0$ (Ry)	-4262.945564	-4262.757236	-4262.872964
$a$ (Å)	5.1670	5.2847	5.2784
$B_0$ (GPa)	100.2854	66.619814	87.7855
$B'_0$	4.2736	4.4223	4.3460
$V_0$	232.7286	248.9930	248.1141

**Tableau II.2.** Le paramètre du réseau  $a$ , le module de compressibilité  $B_0$  et sa dérivée

$B'_0$ , l'énergie totale minimale  $E_0$  et le volume minimale  $V_0$

L'examen des résultats exposés sur le **figures II.2** et le **tableau II.2** montrent que notre matériau étudié LiBGe est plus stable dans la phase  $\alpha$ , toutes les études suivantes seront menées dans cette phase.

### II.5. Propriétés élastiques :

La connaissance des propriétés élastiques des matériaux a une importance capitale tant sur le plan de recherche fondamentale, notamment pour la compréhension des mécanismes des liaisons entre les atomes, que sur celui de la recherche appliquée où il s'agit de dimensionner des systèmes pour des applications spécifiques. Sur un autre plan, les propriétés élastiques permettent de prédire, au travers de leur variation, l'évolution d'autres propriétés.

Le domaine dans lequel la relation entre force et déformation est linéaire et réversible est dit domaine d'élasticité où les déformations sont petites et le solide reprend sa forme initiale lorsqu'on cesse la force. La loi de Hooke établit que la déformation est directement proportionnelle à la contrainte [8]. La constante de proportionnalité présente les modules d'élasticité  $C_{ij}$  [9].

Cette loi est représentée par la relation suivante :

$$\sigma_i = C_{ij}\varepsilon_j \quad (i, j = 1,2,3)$$

Les modules d'élasticité sont liés à la force de cohésion interatomique et à la nature des liaisons dans un solide. Pour un matériau donné, ils sont donc le reflet de tous les changements microstructuraux causés par exemple par des traitements thermiques [10] ou des changements de pression [11,12].

Dans le but de comprendre la stabilité mécanique nous avons étudié les constantes élastiques pour le composé LiBGe, dans la phase cubique. Le système cubique est caractérisé

## RESULTAT ET DISCUSSION

par trois modules d'élasticités indépendants :  $C_{11}$ ,  $C_{12}$ ,  $C_{44}$ , et la matrice des  $C_{ij}$  peut s'écrire sous la forme :

$$C_{ij} = \begin{bmatrix} C_{11} & C_{12} & C_{12} & 0 & 0 & 0 \\ C_{12} & C_{11} & C_{12} & 0 & 0 & 0 \\ C_{12} & C_{12} & C_{11} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & C_{44} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & C_{44} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & C_{44} \end{bmatrix} \quad (\text{II.4})$$

La constante  $C_{11}$  est la mesure de la résistance à la déformation produite par une contrainte appliquée sur le plan (100), (010) et (001) suivant les directions  $\langle 100 \rangle$  (élasticité de la longueur).

$C_{44}$  représente la mesure de la résistance à la déformation dans le cas d'une contrainte de cisaillement appliquée sur les plans (100), (010) et (001) suivant les diagonales (élasticité de la forme).

La stabilité de la structure d'un solide est requise à partir des quantités d'élasticité. Le besoin d'une stabilité mécanique dans un cristal cubique mène à des restrictions au niveau des constantes élastiques données par :

$$C_{11} - C_{12} > 0, C_{44} > 0, C_{11} + 2C_{12} > 0 \quad (\text{II.5})$$

Le  $C_{12}$  ne possède aucune interprétation physique simple, mais ces combinaisons linéaires avec le  $C_{11}$  nous donnent le module de compression  $B$ . le module de compression est défini comme le rapport de la pression (l'élasticité en volume). L'expression de ce module est donnée par relation suivante :

$$B = \frac{1}{3}(C_{11} + C_{12}) \quad (\text{II.6})$$

Le module de compression  $B$  indique la résistance à la fracture lors que  $G$  représente la résistance à la déformation plastique.

Selon la formule empirique de Pugh [13], qui stipule que la valeur critique du rapport  $B/G$  séparant le comportement ductile et fragile des matériaux est inférieur à 1.75, c'est à dire, si  $B/G > 1.75$ , le matériau se comporte d'une manière ductile, sinon le matériau à un comportement fragile. De plus, nous avons le module de Young ( $E$ ), pour fournir une mesure de la rigidité solide, plus la valeur du module de Young plus rigide sera le composé.



## RESULTAT ET DISCUSSION

La connaissance de l'anisotropie élastique d'un cristal est d'une grande importance car elle nous renseigne sur la possibilité de formation de microfissure où d'anisotropie pour de cristaux cubiques s'écrit :

$$A = \frac{2C_{44}}{C_{11} - C_{12}} \quad (\text{II.7})$$

Pour un matériau ayant une parfaite isotropie élastique  $A=1$ . L'écart positif ou négatif de la valeur de  $A$  par rapport à l'unité est une mesure du degré d'anisotropie élastique du matériau considéré.

Les forces de liaison dans les solides sont décrites par le rapport de Poisson ( $\nu$ ) (La valeur du coefficient de Poisson nous renseigne sur la nature des liaisons interatomiques), si ( $\nu$ ) est compris entre 0.25 et 0.50 la force interatomique dans un matériau est centrale [14].

Dans le but d'évaluer les propriétés mécaniques des systèmes étudiés, nous avons calculé leurs constants élastiques  $C_{ij}$ , module de compressibilité  $B$ , le module de cisaillement  $G$ , module d'Young  $E$ , le coefficient de Poisson ( $\nu$ ) et le paramètre d'anisotropie  $A$  et le rapport  $B / G$  sont résumées dans le **Tableau II.3**.

$C_{11}$	$C_{12}$	$C_{44}$	$B$	$G$	$E$	$\nu$	$A$	$B/G$
279.4700	13.5689	107.8429	102.202	117.270	254.477	0.085	0.8111	0.8715

**Tableau II.3 :** Constantes élastiques calculées  $C_{ij}$  (GPa), module de compressibilité  $B$  (GPa), module de cisaillement  $G$  (GPa), module de Young  $E$  (GPa), rapport de Poisson  $\nu$ , facteur d'anisotropie  $A$  et rapport  $B/G$  pour le composé

Les constantes élastiques de composé LiBGe obéissent aux critères de stabilité (II.4), imposant le fait que  $C_{12}$  devrait être plus petite que  $C_{11}$ . Par conséquent, le composé sont mécaniquement stables. Il est à noter aussi que le composé a un facteur d'anisotropie  $A$  supérieur à la valeur critique ( $A=1$ ) séparant les matériaux isotropiques et anisotropes. De ce fait on peut déduire que LiBGe sont anisotropes.

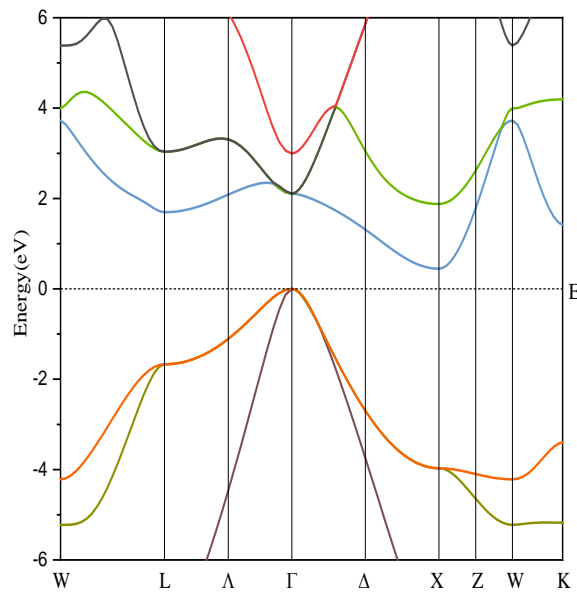
La force interatomique dans un matériau est centrale. La valeur  $\nu$  obtenue est 0.085 pour le composé LiBGe, ce qui signifie que les forces interatomiques dans le composé sont non-centrales. Il est clair que la valeur du rapport de Pugh de notre composé est inférieure à 1.75 qui signifie que le composé LiBGe est fragile.

## II.6. Propriétés Electroniques :

L'étude des propriétés électroniques prennent une place très importante parce qu'elles nous permettent d'analyser et de comprendre la nature des liaisons qui se forment entre les différents éléments de ce matériau. Ces propriétés incluent la structure de bande, la densité d'états [15] et la densité de charge.

### II.6.1. Structures de bande :

Les courbes de structure de bande représentent les énergies possibles d'un électron en fonction du vecteur d'onde. Par conséquent, ces courbes sont une présentation dans l'espace réciproque. Généralement, on peut distinguer sur le spectre de ces courbes trois régions différentes, appelée bande de valence, bande de conduction ainsi que la bande qui les sépare et qu'on la nomme bande interdite ou le gap.

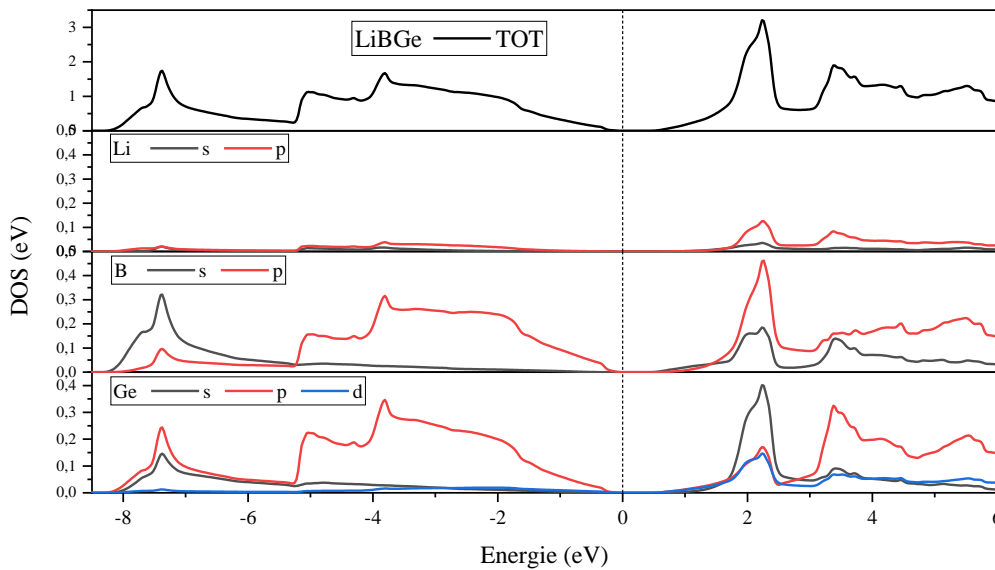


**Figure II.3 :** structure de bande électronique du composé LiBGe

Pour étudier et comprendre l'état électronique de notre composé, nous avons calculé les structures de bande à l'aide de la méthode (GGA-PBE). D'après la **figure II.3**, on observe que le maximum de bande de valence (VBM) pour se situe LiBGe au point X, alors que le minimum de bande de conduction (CBM) se situe au point  $\Gamma$ , indique que LiBGe sont semi-conducteurs à faible bande interdite estimée à 0,44 eV.

## II.6.2. La densité d'états (DOS) :

Pour bien comprendre la structure de bande électronique des demi-alliages Heusler dans cette étude, nous allons présenter les courbes représentant la densité d'état totale (TDOS) ainsi que les densités d'états partielles (PDOS) relatives aux différents éléments constituant le composé. La **figure II.4** illustre les densités d'états totales et partielles de ce composé.



**Figure II.4** : La densité d'états totale (TDOS) et partielle (PDOS) du LiBGe.

Le profil global du TDOS et du PDOS, dans la gamme d'énergie considérée, Les résultats montrent qu'au-dessus du niveau de Fermi la bande autour de 2 eV correspond à l'état p de l'atome B et l'état s de l'atome Ge. Et pour sous le niveau de Fermi la bande dans l'intervalle des énergies [-1.5, -5] eV, composante dominante est l'état p de l'atome B et l'atome Ge. Le (DOS) montre un pic net dans la bande de valence à -7.3 eV. Ce pic provient d'état s de l'atome B et l'état p de l'atome Ge.

## II.7. Conclusion :

Le travail présenté dans cette partie a visé à établir une image plus claire de notre composé LiBGe. A partir de là, nous discutons les résultats de nos calculs concernant les propriétés structurales, propriétés élastiques, propriétés électroniques, en appliquant pour cela la méthode ab initio FP-LAPW (basée sur la théorie de la fonctionnelle de densité).

## Références bibliographies

- [1] W. Kohn and L. J. Sham, Physical review 140, A1133 (1965).
- [2] E. Sjöstedt, L. Nordström, and D. Singh, Solid state communications 114, 15 (2000).
- [3] P. Blaha, K. Schwarz, G. K. Madsen, D. Kvasnicka, and J. Luitz, An augmented plane wave+ local orbitals program for calculating crystal properties (2001).
- [4] R. A. de Groot, F. M. Mueller, P. G. van Engen and K. H. J. Buschow: Appl. Phys. 55 2151 (1984)
- [5] Cottenier S, "Density Functional Theory and the family of (L)APW-methods: a step-by-step introduction" (K.U. Leuven, Belgium, (2002)), ISBN: 90-807215-1-4.
- [6] F. Birch, Physical review 71, 809 (1947).
- [7] F. Murnaghan, Proceedings of the national academy of sciences of the United States of America 30, 244 (1944).
- [8] C. Kittel, physique de l'état solide, 7th édition (Dunod, paris 1998).
- [9] N. W. Ashcroft et N. D. Mermin, Physique des solides (EDP Science, 2002).
- [10] R. C. Bradt, "Elastic moduli, Strength and fracture characteristics of refractories, "Key Engineering Materials vol. 88, 165-192(1993).
- [11] H. J. HcSKimin, P. andreath Jr. and R. N. Thurston, J. Appl. Phys. Vol. 36, N0 5 1624-1632 (1965).
- [12] K. Weishaupt, H. Krbecek, M. Pietralla, H. D. Hochheimer and P. Mayr, polymer Vol. 36, N0 17 3267- 3271(1965).
- [13] S. Pugh, The London, Edinburgh, and Dublin Philosophical Magazine and Journal of Science 45, 823 (1954).
- [14] (a) E. Montanari, L. Righi, G. Calestani, A. Migliori, E. Gilioli, and F. Bolzoni, Chemistry of materials 17, 1765 (2005). (b) R. Seshadri and N. A. Hill, Chemistry of materials 13, 2892 (2001).
- [15] P. Y. Yu et M. Cardona, "Fundamentals of Semiconductors"(New York: Springer, 2010).

---

# CONCLUSION

# GENERALE

---

*« On ne peut rien apprendre aux gens. On peut seulement les aider à découvrir qu'ils possèdent déjà en eux tout ce qui est à apprendre. »*

Le but de mémoire concerne l'étude ab initio des propriétés structurales, élastiques, électroniques du composé. Ce travail a été effectué en utilisant la méthode des Ondes Planes Linéairement Augmentées avec Potentiel total (FP-LAPW) dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT). Le calcul a été effectué en utilisant l'approximation du gradient généralisé (GGA) intégré dans le code Wien2k pour le potentiel d'échange-corrélation.

Nous avons expliqué dans la premier chapitre quelques concepts qui concerne des études que nous ferons, comme les alliages Heusler. Comme nous l'avons fait présentation des méthodes de calcul permettent le calcul des propriétés des matériaux.

La deuxième section de notre travail nous avons étudié des propriétés structurales de composer LiBGe. L'énergie totale montre que notre matériau est plus favorable dans la phase  $\alpha$ .

En plus, La structure électronique confirme qu'est un LiBGe semi-conducteur a une bande interdite (gap) indirecte égale à 0,44 eV. Ensuite, les constantes élastiques  $C_{ij}$  obéissent aux conditions de stabilité cubique et indiquent qu'est LiBGe ductile et anisotrope.

Enfin, nous précisons que nos prédictions qui démontrent qu'a un LiBGe candidat potentiel pour la génération d'énergie renouvelable pour des applications thermoélectriques sont ouvertes à des vérifications expérimentales.