

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

UNIVERSITE « Dr. TAHAR MOULAY » DE SAIDA

FACULTE DES SCIENCES

DEPARTEMENT DE PHYSIQUE



# MEMOIRE

Présenté en vue de l'obtention du diplôme de

## MASTER

Spécialité : PHYSIQUE

Option : Physique des rayonnements

Par

HADJI Hayat

Sur le thème

*Etude des propriétés électroniques et élastiques du composé LiAlSi*

Soutenu le : 28 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. ELKEURTI Mohammed	Pr	Université Dr. Tahar Moulay de Saida	Co-encadreur
Mr. BOUTALEB Miloud	MCA	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 Pr. ELkeurti Mohammed. 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 Pr. El keurti Mohammed, mon Co-encadreur, 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. El keurti Mohammed, Dr. Zemouli Mostefa et Pr. Amara Kadda, Dr. Boutaleb Miloud.

Dans ces quelques lignes, j'exprime toute ma gratitude et ma profonde reconnaissance à nos chers professeurs Dr. Khelfaoui Friha, Dr. Djaafri Abd Elkader, Dr. chehrouri Mourad, Dr. Rahdi, Dr. Benkhaled nouria, Dr. Kaarour, Dr. saadaoui Fatiha, Dr. Hachmaoui, 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 encoura-  
gé.

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

Hadji Hayat

## Résumé

Dans ce travail, nous avons réalisé une étude sur le composé demi-Heusler LiAlSi 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 expérimentale. 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 0,12 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 compound LiAlSi in order to determine its structural, elastic and electronic properties and this 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 experiential 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 of Bulk modulus (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 0.12 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 LiAlSi half-Heusler من أجل تحديد خصائصه الهيكلية والمرنة والإلكترونية وذلك باستخدام طريقة FP-LAPW (الموجة الخطية المعززة الكاملة المحتملة) ، بناءً على النظرية الوظيفية لـ الكثافة (DFT) ويتم تنفيذها في كود WIEN2k. لقد قدرنا إمكانات الارتباط التبادلي من خلال تقريب التدرج المعمم (GGA-PBE). تكشف الخصائص الهيكلية أن ثابت الشبكة المحسوب يتوافق جيداً مع القيمة التجريبية. 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 (B) واشتقاق الضغط الخاص به. هذه القيم قابلة للمقارنة مع البيانات التجريبية حيث يتم التحقق من الاستقرار الميكانيكي للمادة. يكشف حساب الخصائص الإلكترونية أن المركب عبارة عن شبه موصل به فجوة نطاق تبلغ 0.12 فولت وهو ما يتوافق مع القيمة التجريبية.

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

Remerciements .....	02
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
<b>Chapitre I. Les généralités sur les Heusler et la méthode de calcul</b>	
<b>I.1.</b> Introduction .....	18
<b>I.2.</b> Généralités sur les composés Heusler.....	19
<b>I.3.</b> Classification des alliages d’Heusler.....	19
<b>I.3.A.</b> Les alliages Half-Heusler.....	19
<b>I.3.B.</b> Les alliages full-Heusler.....	20
<b>I.4.</b> Structure cristalline .....	20
<b>I.5.</b> THEORIE DE LA FONCTIONNELLE DE LA DENSITE (DFT).....	21
<b>I.6.</b> Equation de Schrödinger.....	22
<b>I.7.</b> Approximation de Born Oppenheimer.....	23
<b>I.8.</b> Approximation de Hartree-Fock.....	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> L’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> L’approximation de la densité locale (LDA).....	30
<b>I.9.6.</b> Approximation du Gradient Généralisé (GGA).....	31



## TABLE DES MATIÈRES

<b>I.10.</b> Méthode des Ondes Planes Augmentées Linéarisées + Orbitales locales à Potentiel Total [FP /LAPW] .....	31
<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) .....	33
<b>I.10.3.</b> Principe de la méthode FP-LAPW .....	34
<b>I.11.</b> Le code Wien2k .....	35
<b>I.11.1.</b> Les principaux programmes rencontrés dans le code Wien2k .....	36
<b>I.11.2.</b> Programmes pour exécuter un cycle SCF.....	37
<b>I.12.</b> Conclusion .....	39
Références bibliographiques.....	40
<b>Chapitre II. Résultats et discussions</b>	
<b>II.1.</b> Introduction.....	43
<b>II.2.</b> Simulation numérique .....	44
<b>II.3.</b> Tests de convergence.....	44
<b>II.4.</b> Propriétés structurales .....	45
<b>II.5.</b> L'énergie de formation .....	47
<b>II.6.</b> Propriétés élastiques .....	47
<b>II.7.</b> Propriétés électroniques.....	50
<b>II.7.1.</b> Structure de bande.....	50
<b>II.7.2.</b> La densités d'états (DOS) .....	52
<b>II.8.</b> Conclusion.....	52
Références bibliographiques.....	53
Conclusion générale .....	54

## 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)	18
<b>Figure I.2</b> : Schémas représentatifs des mailles cubiques d'un alliage d'Heusler (Full-Heusler) (gauche) et d'un demi Heusler (Half-Heusler) (droite)	21
<b>Figure I.3</b> : Processus d'itération auto-cohérente utilisé pour résoudre les équations de Kohn-Sham	29
<b>Figure I.4</b> : Représentation cellule unité comprend Sphères MT et Région Interstitielle	32
<b>Figure I.5</b> : L'organigramme des programmes du code wien2k	38

## Chapitre II. Résultats et discussions

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

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

**Tableau I.1 :** Les différentes possibilités d'occupations des sites non équivalents dans la Structure demi-Heusler..... 21

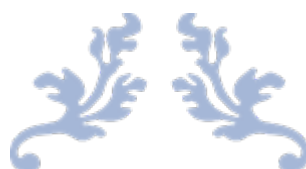
## Chapitre II. Résultats et discussions

**Tableau II.1 :** Occupation des sites inéquivalents au sein de la structure de la phase  $C1_b$  pour les phases  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$  ..... 45

**Tableau II.2 :** Les rayons de la sphère "muffin-tin" ( $R_{MT}$ ) sont choisis automatiquement par le code Wien2k..... 45

**Tableau II.3 :** 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  $V_0$  de LiAlSi pour les trois phases ..... 46

**Tableau II.4 :** 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

---



**L**e développement et l'optimisation des dispositifs optoélectroniques dépendent essentiellement de la disponibilité de matériaux semi-conducteurs appropriés. 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  $F-43m$ , 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-HeuslerLiAlSi. 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

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 :

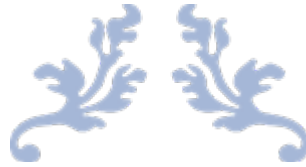
- Premier chapitre : présentation générale des propriétés structurales des Half-Heusler et rappel sur les fondements de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) utilisée par Wien2k [13], la densité du gradient généralisé (GGA) [14], ainsi que le principe de la méthode des ondes planes augmentées 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 **Pr. Elkeurti Mohamed**. 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**

# Chapitre I. Généralités sur les heusler et la méthode de calcul

## I.1. Introduction

Dans ce chapitre, nous donnons un bref aperçu sur la classe de la série des alliages étudiés dans ce travail à savoir les alliages Heusler en décrivant leurs différentes structures, les principales propriétés et les domaines d'utilisation. Ces composés remarquables ont été découverts, la première fois, par Fritz Heusler en 1903 tandis qu'il travaillait sur le ferromagnétisme de l'alliage  $\text{Cu}_2\text{MnAl}$  [1].

Les alliages Heusler sont généralement des composés ternaires qui se comportent comme des demi-métaux, des semi-conducteurs, de supraconducteurs [2]. Ils se divisent en deux grandes classes selon leur composition chimique : les Heusler complets (Full Heuslers) d'une composition  $\text{X}_2\text{YZ}$  et les semi-Heusler (Half Heuslers) d'une composition  $\text{XYZ}$  et se cristallisent généralement dans une structure cristalline cubique. Aujourd'hui, cette classe des matériaux comporte plus de 3000 composés Heuslers avec une variété de propriétés ce qui rend cette classe des matériaux la plus prometteuses. En combinant les différents éléments de tableau périodique tel qu'il est montré dans la **Figure I.1**, on pourra avoir un grand nombre d'alliages Heusler.

1												2					
1 H 2.20											2 He						
3 Li 0.98	4 Be 1.57																
11 Na 0.93	12 Mg 1.31	29 Cu 1.90															
		$\text{X}_2\text{YZ}$ Full Heusler $\text{XYZ}$ Half Heusler															
		5 B 2.04	6 C 2.55	7 N 3.04	8 O 3.44	9 F 3.98						10 Ne					
		13 Al 1.61	14 Si 1.90	15 P 2.19	16 S 2.58	17 Cl 3.16						18 Ar					
19 K 0.82	20 Ca 1.00	21 Sc 1.36	22 Ti 1.54	23 V 1.63	24 Cr 1.68	25 Mn 1.55	26 Fe 1.83	27 Co 1.88	28 Ni 1.91	29 Cu 1.90	30 Zn 1.65	31 Ga 1.81	32 Ge 2.01	33 As 2.18	34 Se 2.55	35 Br 2.96	36 Kr 3.00
37 Rb 0.82	38 Sr 0.95	39 Y 1.22	40 Zr 1.33	41 Nb 1.60	42 Mo 2.16	43 Tc 1.90	44 Ru 2.20	45 Rh 2.28	46 Pd 2.20	47 Ag 1.93	48 Cd 1.69	49 In 1.78	50 Sn 1.96	51 Sb 2.05	52 Te 2.10	53 I 2.66	54 Xe 2.60
55 Cs 0.79	56 Ba 0.89	57-71 LANTHANIDE	72 Hf 1.30	73 Ta 1.50	74 W 1.70	75 Re 1.90	76 Os 2.20	77 Ir 2.20	78 Pt 2.20	79 Au 2.40	80 Hg 1.90	81 Tl 1.80	82 Pb 1.60	83 Bi 1.90	84 Po 2.00	85 At 2.20	86 Rn
87 Fr 0.70	88 Ra 0.90	89-103 ACTINIDE															
LANTHANIDE																	
57 La 1.10	58 Ce 1.12	59 Pr 1.13	60 Nd 1.14	61 Pm 1.13	62 Sm 1.17	63 Eu 1.20	64 Gd 1.20	65 Tb 1.10	66 Dy 1.22	67 Ho 1.23	68 Er 1.24	69 Tm 1.25	70 Yb 1.10	71 Lu 1.27			
ACTINIDE																	
89 Ac 1.10	90 Th 1.30	91 Pa 1.50	92 U 1.70	93 Np 1.30	94 Pu 1.25	95 Am 1.13	96 Cm 1.28	97 Bk 1.30	98 Cf 1.30	99 Es 1.30	100 Fm 1.30	101 Md 1.30	102 No 1.30	103 Lr 1.30			

**Figure I.1** : Les différentes combinaisons des éléments du tableau périodique (alliages 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.

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 de corrélation et de façon plus générale simplifier le potentiel cristallin, ainsi que le principe de la méthode des ondes planes augmentées linéarisées (FP-LAPW). Nous terminons ce chapitre par une brève description du code Wien2k (utilisé dans notre travail).

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

Les alliages Heusler sont des composés ternaires qui se comportent comme des demi-métaux, semi-conducteurs ou supraconducteurs [2]. Cette famille a été découverte en 1903 [1]. L'Allemand Friedrich Heusler a découvert que le composé qu'il étudie a un caractère ferromagnétique, alors qu'aucun des atomes le constituant n'est ferromagnétique.

Cette famille de composés revient au premier plan en 1983, avec la prédiction théorique de la propriété de demi-métallicité pour le demi-Heusler NiMnSb[4,5]. Où sont potentiellement de parfaits matériaux pour la réalisation de dispositifs hyperfréquences ou spintroniques.

Ces alliages sont classés en deux groupes selon de composition chimique le premier est le groupe des " Full-Heusler" de formule chimique générale  $X_2YZ$ , où X et Y sont des métaux de transition et Z est un élément du groupe III, IV ou V dans le tableau périodique, le deuxième est le groupe des "Half-Heusler" de formule chimique générale XYZ.

### I.3. Classification des alliages d'Heusler

Il existe deux familles d'alliages heusler, l'une avec la composition XYZ et l'autre avec la composition de  $X_2YZ$  [6].

#### I.3.A. Les alliages Half-Heusler

Les alliages de ce groupe ont une composition chimique XYZ ; en 1983 Groot et ses collaborateurs [7] ont découvert un alliage Half-Heusler de type NiMnSb[4], les Half-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.

## Chapitre I. Généralités sur les heusler et la méthode de calcul

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 par exemple le cas des LiAlSi, ZrNiSn, et LuAuSn [8,9].

### I.3.B. Les 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, nous avons tout de même souhaité les mentionner.

Les alliages de cette famille ont une composition chimique de la forme  $X_2YZ$  cristallisent dans une maille cubique. Les trois différents éléments chimiques s'arrangent sur un réseau cubique comportant 4 sites cristallographiques différents (deux sites d'atomes X, un d'atome Y et un d'atomes Z) où 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 alcalin ou alcalino-terreux.

Cependant 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, par exemple  $Co_2MnSi$ ,  $Fe_2VAI$  [10,11] sauf exception où l'ordre peut changer et l'élément le plus électropositif peut être mis au début, par exemple  $LiCu_2Sb$  et  $YPd_2Sb$  [12].

### I.4. Structure cristalline

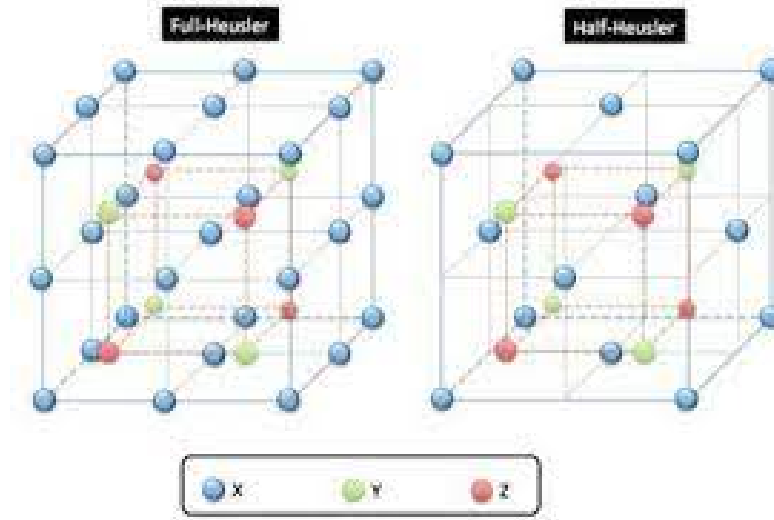
La maille cristalline des alliages Heusler est cubique, dans le cas des Full-Heusler (de formule générale  $X_2YZ$  selon une stœchiométrie de 2 :1 :1), est formée par quatre mailles cubiques faces centrées (deux mailles d'atomes X, un d'atome Y et une d'atomes Z).

Les trois différents éléments chimiques s'arrangent sur un réseau cubique comportant 4 sites cristallographiques différents. L'atome X se trouve sur les sites c que l'on peut différencier en deux autres sites c1 et c2 qui s'alternent périodiquement (le site c2 est présent uniquement pour les Full-Heusler), l'atome Y sur les sites b et l'atome Z sur les sites a de la structure L21.

Dans le cas des alliages Half-Heusler de formule générale XYZ selon une stœchiométrie de (1 :1 :1), ils cristallisent dans une structure cubique non-centree symétrique (groupe d'espace  $N^\circ 216$ , F-43m) connue sous la structure cubique  $C1_b$ , en contrepartie, il a

## Chapitre I. Généralités sur les heusler et la méthode de calcul

été découvert qu'il est possible de quitter l'un des quatre sous-réseaux inoccupés où un des réseaux de l'atome X est remplacé par le vide, ces sites vacants se trouvent sur les sites c2 de la structure L21.



**Figure I.2** : Schémas représentatifs des mailles cubiques d'un alliage : Full-Heusler (à gauche) et Half-Heusler (à droite)

La maille cristalline des composés Half-Heusler est formée par trois mailles cfc interpénétrées. Selon les positions occupées : 4a (0, 0, 0), 4b (1/2, 1/2, 1/2), et 4c (1/4, 1/4, 1/4), Cette structure admet trois possibilités d'arrangements atomiques non équivalents résumés dans le **Tableau I.1**.

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

**Tableau I.1**: Les différentes possibilités d'occupations des sites non équivalents dans la Structure demi-Heusler.

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

Le solide est un ensemble d'atome, où les atomes sont constitués par une association de particules élémentaires : les ions et les électrons. Le problème fondamental de la physique des solides est de comprendre l'organisation de ces particules à l'origine de leurs propriétés.

Mais dans ce cas, la mécanique classique s'avère être insuffisante et il faut faire appel à la mécanique quantique dont la base est la résolution de l'équation de Schrödinger.

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

### I.6. Equation de Schrödinger

En 1926, Schrödinger mettait à la base de la mécanique quantique son équation célèbre qui permette de calculer toutes les propriétés des matériaux à l'échelle macroscopique et comprendre la façon dans laquelle les particules (les noyaux et les électrons) constituant leurs systèmes s'organisent et réagissent entre eux. La résolution de l'équation de Schrödinger [13]. Permet l'étude des propriétés des matériaux d'un point de vue théorique.

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

Pour un système à n électrons et N noyaux l'équation de Schrödinger indépendante du temps (stationnaire) s'écrit sous la forme :

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

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

Avec :

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

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

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

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

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

La résolution de l'équation Schrödinger (**équation I.1**) pour un tel système est extrêmement difficile. Donc des approximations sont nécessaires pour simplifier la forme du potentiel et permettre la résolution de cette équation.

## I.7. Approximation de Born Oppenheimer

Puisque les noyaux sont plus lourds que les électrons, ils se déplacent trop lentement par rapport aux électrons qui réagissent quasi instantanément à une modification de la position des noyaux. L'approximation de Born-Oppenheimer [14] consiste à fixer la position des noyaux et à considérer que les électrons se déplacent dans un champ de noyaux constant. Par conséquent la fonction d'onde totale  $\Psi$  se partage en deux fonctions : une fonction d'onde électronique qui dépend de la position des noyaux et du mouvement des électrons et une fonction d'onde nucléaire qui dépend uniquement de mouvement des noyaux.

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

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

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

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

Après cette approximation, l'énergie cinétique nucléaire devient nulle  $\hat{T}_N = 0$  et l'énergie de répulsion noyau-noyau est considérée comme constante  $\hat{V}_{NN} = cst$

L'hamiltonien du système se réduit à :

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

L'énergie totale est donnée par :

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

Avec :

$$E_{nuc} = \frac{1}{2} \sum_{I \neq J}^N \frac{Z_I Z_J}{|\vec{R}_I - \vec{R}_J|} \quad (\text{I.7})$$

Cependant, cette approximation ne suffit pas pour résoudre l'équation de Schrödinger, à cause de la complexité des interactions électron-électron. C'est pourquoi d'autres approximations sont nécessaires tel que l'approximation de Hartree-Fock.

## I.8. Approximation de Hartree-Fock

Cette approximation est due à Douglas Hartree en 1928 [15], qui consiste à supposer que L'équation de Schrödinger à n électrons peut être séparée en n équations chacune à un seul électron. Dans cette approximation, les électrons sont considérés se déplacer

## Chapitre I. Généralités sur les heusler et la méthode de calcul

indépendamment les uns aux autres, où le terme de répulsion inter électronique 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[16]. L'hamiltonien s'écrit alors :

$$\hat{H}_{eff}^{(i)} \Psi(\vec{r}_i) = \left( \frac{-1}{2} \vec{\nabla}_i^2 + \hat{V}_{Hartree} + \hat{V}_{ext} \right) \Psi_i(\vec{r}) = E \Psi(\vec{r}_i) \quad (\text{I.8})$$

Le potentiel de Hartree est défini par :

$$\hat{V}_{Hartree}(\vec{r}_i, \vec{r}_j) = \sum_j^n \int d\vec{r}_j \frac{|\Psi_j(\vec{r}_j)|^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} \quad (\text{I.9})$$

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) :

$$\Psi(\vec{r}) = \prod_{i=1}^n \Psi_i(\vec{r}_i) \quad (\text{I.10})$$

Malgré les progrès réalisés, 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 sauf pour un atome a un seul électron.

L'approximation de Hartree ne présente pas encore une solution de l'équation de Schrödinger, Parce qu'elle ne satisfait pas au principe de Pauli, et la permutation de deux électrons n'est pas antisymétrique ainsi le manque de l'énergie d'échange corrélation [17]

En 1930 Fock [18] a montré que les solutions de l'hamiltonien de l'expression (équation I.1) 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  $\Psi_i$ [19]. La fonction d'onde totale est donc :

$$\Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2 \dots \vec{r}_n) = \frac{1}{\sqrt{n!}} \begin{bmatrix} \Psi_1(\vec{r}_1) & \Psi_1(\vec{r}_2) & \dots & \Psi_1(\vec{r}_n) \\ \Psi_2(\vec{r}_1) & \Psi_2(\vec{r}_2) & \dots & \Psi_2(\vec{r}_n) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \Psi_n(\vec{r}_1) & \Psi_n(\vec{r}_2) & \dots & \Psi_n(\vec{r}_n) \end{bmatrix} \quad (\text{I.11})$$

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



## Chapitre I. Généralités sur les heusler et la méthode de calcul

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

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

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

Les  $K_{ij}$  sont des intégrales d'échange :

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

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 :

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

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 :

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

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

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

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'adresse 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 : DensityFunctionaltheory) s'avère bien plus adaptée.

### I.9. Théorie de la Fonctionnelle de la Densité (DFT)

La théorie de la fonctionnelle de la densité est assurément une des théories les plus populaires et les plus efficaces pour traiter les problèmes. Cette théorie a été développée par Hohenberg et Kohn en 1964 dans la revue *PhysicalReview*, intitulée « Gaz à électrons inhomogènes ». C'est une théorie basée sur la densité électronique comme une variable de base au lieu de la fonction d'onde comme c'est le cas dans la méthode de Hartree et Hartree-Fock.

L'idée est initiée par l'approche de Thomas et Fermi en 1927 [20,21] à la fin des années 30. La théorie de Thomas et Fermi est moins précise que celle de Hartree-Fock à cause de l'absence du terme d'échange-corrélation, mais beaucoup plus simple et plus facile à l'emploi.

Cette théorie est la conséquence de deux théorèmes développés par Hohenberg et Kohn [22] en 1964 ils ont prouvé la possibilité de déterminer les propriétés d'un système à l'aide de la densité électronique  $\rho(\vec{r})$ .

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

La théorie DFT est un outil pratique en chimie quantique et peut être appliquée à divers systèmes tels que les matériaux covalents et ioniques.

#### I.9.1 Théorèmes de Hohenberg et Kohn

Le formalisme de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) est basé sur les théorèmes de Hohenberg et Kohn [22]. Cette formulation s'applique à tout système à plusieurs corps situé dans un potentiel externe  $\hat{V}_{ext}$ .

##### I.9.1.A. Premier théorème

Pour tout système des particules en interaction dans un potentiel externe, le potentiel externe est uniquement déterminé par la densité de particules dans l'état fondamental. En d'autres termes, il existe une relation biunivoque entre le potentiel que ressentent les électrons (le potentiel généré par les noyaux) et la densité électronique de l'état fondamental  $\rho^{fond}$ . c'est-à-dire que toutes les propriétés du système peuvent être complé-

## Chapitre I. Généralités sur les heusler et la méthode de calcul

déterminées (on peut construire l'hamiltonien) si on connaît cette densité électronique fondamentale. Celle-ci s'écrit sous la forme :

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

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

$E[\rho(\vec{r})]$  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

### I.9.1.B. Deuxième théorème

La fonctionnelle de l'énergie totale de tout système à plusieurs particules possède un minimum qui correspond à l'état fondamental. La densité de particules de l'état fondamental vérifie :

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

Hohenberg et Kohn ont montré que la densité réelle ou vraie de l'état fondamental est celle qui correspond au minimum de l'énergie [23]. Et toutes les autres propriétés sont aussi une fonctionnelle de cette densité.

### I.9.2. L'approche de Kohn et Sham

En 1965 Walter Kohn et Lu Sham proposent une méthode pratique permettant d'utiliser la théorie de la fonctionnelle de la densité [24]. Ils ont décrit la densité électronique comme une somme de densités à une particule. Une autre signification, on remplace le système d'électrons en interaction dans un potentiel extérieur  $\hat{V}_{ext}(\vec{r})$  par un système fictif de particules indépendantes (sans interaction) dans un potentiel effectif  $\hat{V}_{eff}(\vec{r})$  où la même densité que le système dans l'état fondamental.

La différence entre l'énergie cinétique réelle et celle des électrons sans interaction ainsi que la différence entre l'énergie d'interaction réelle et celle de Hartree sont prises en compte dans l'énergie d'échange-corrélation  $E_{XC}[\rho(\vec{r})]$  avec :

$$E_{XC}[\rho(\vec{r})] = E_C[\rho(\vec{r})] + E_X[\rho(\vec{r})] \quad (\text{I.22})$$

Kohn et Sham ont trouvé une relation qui lie les termes complexes, dans une fonctionnelle d'échange-corrélation  $E_{XC}[\rho(\vec{r})]$  :

## Chapitre I. Généralités sur les heusler et la méthode de calcul

$$F_{HK}[\rho(\vec{r})] = \hat{T}[\rho(\vec{r})] + \hat{V}_{ee}[\rho(\vec{r})] + \hat{T}_{cin}^{ind}[\Psi_i(\vec{r})] - \hat{T}_{cin}^{ind}[\Psi_i(\vec{r})]$$

$$F_{HK}[\rho(\vec{r})] = \hat{T}_{cin}^{ind}[\Psi_i(\vec{r})] + \hat{V}_{ee}[\rho(\vec{r})] + \underbrace{(\hat{T}_{cin}[\rho(\vec{r})] - \hat{T}_{cin}^{ind}[\Psi_i(\vec{r})])}_{E_C[\rho(\vec{r})]}$$

$\hat{T}_{cin}^{ind}[\Psi_i(\vec{r})]$ : Est la fonctionnelle de l'énergie cinétique d'un gaz d'électrons indépendants et  $\Psi_i(\vec{r})$  sont les orbitales de Kohn et Sham.

$$F_{HK}[\rho(\vec{r})] = \hat{T}_{cin}^{ind}[\Psi_i(\vec{r})] + \hat{V}_{ee}[\rho(\vec{r})] + E_C[\rho(\vec{r})] + \hat{V}_H[\rho(\vec{r})] - \hat{V}_H[\rho(\vec{r})]$$

$$F_{HK}[\rho(\vec{r})] = \hat{T}_{cin}^{ind}[\Psi_i(\vec{r})] + \hat{V}_H[\rho(\vec{r})] + E_C[\rho(\vec{r})] + \underbrace{(\hat{V}_{ee}[\rho(\vec{r})] - \hat{V}_H[\rho(\vec{r})])}_{E_X[\rho(\vec{r})]}$$

$$F_{HK}[\rho(\vec{r})] = \hat{T}_{cin}^{ind}[\Psi_i(\vec{r})] + \hat{V}_H[\rho(\vec{r})] + E_{xc}[\rho(\vec{r})] \quad (\text{I.23})$$

$\hat{T}[\rho(\vec{r})]$  L'énergie cinétique du gaz électronique sans interaction

$E_H[\rho(\vec{r})]$  Le terme de Hartree des électrons

$E_{XC}[\rho(\vec{r})]$  L'énergie d'échange-corrélation (exchange corrélation, XC)

La fonctionnelle de l'énergie totale du système peut être exprimée par l'expression suivante :

$$E[\rho(\vec{r})] = \hat{T}_{cin}^{ind}[\Psi_i(\vec{r})] + \hat{V}_H[\rho(\vec{r})] + E_{XC}[\rho(\vec{r})] + \int \rho(r) \hat{V}_{ext}(r) dr^3 \quad (\text{I.24})$$

Après l'approche de KohnSham, on obtient un système de « n » équation appelées équations de Kohn-Sham, et l'hamiltonien de ce système est appelé l'hamiltonien de Kohn-Sham  $\hat{H}_{KS}$  :

$$\hat{H}_{KS} \Psi_i(\vec{r}) = E_i \Psi_i(\vec{r}) \quad (\text{I.25})$$

$$\left( -\frac{1}{2} \vec{\nabla}_i^2 + \hat{V}_{ext}(\vec{r}) + \hat{V}_H(\vec{r}) + \hat{V}_{XC}(\vec{r}) \right) \Psi_i(\vec{r}) = E_i \Psi_i(\vec{r}) \quad (\text{I.26})$$

$$\hat{V}_{eff}(r) = \hat{V}_{ext}(\vec{r}) + \hat{V}_H(\vec{r}) + \hat{V}_{XC}(\vec{r}) \quad (\text{I.27})$$

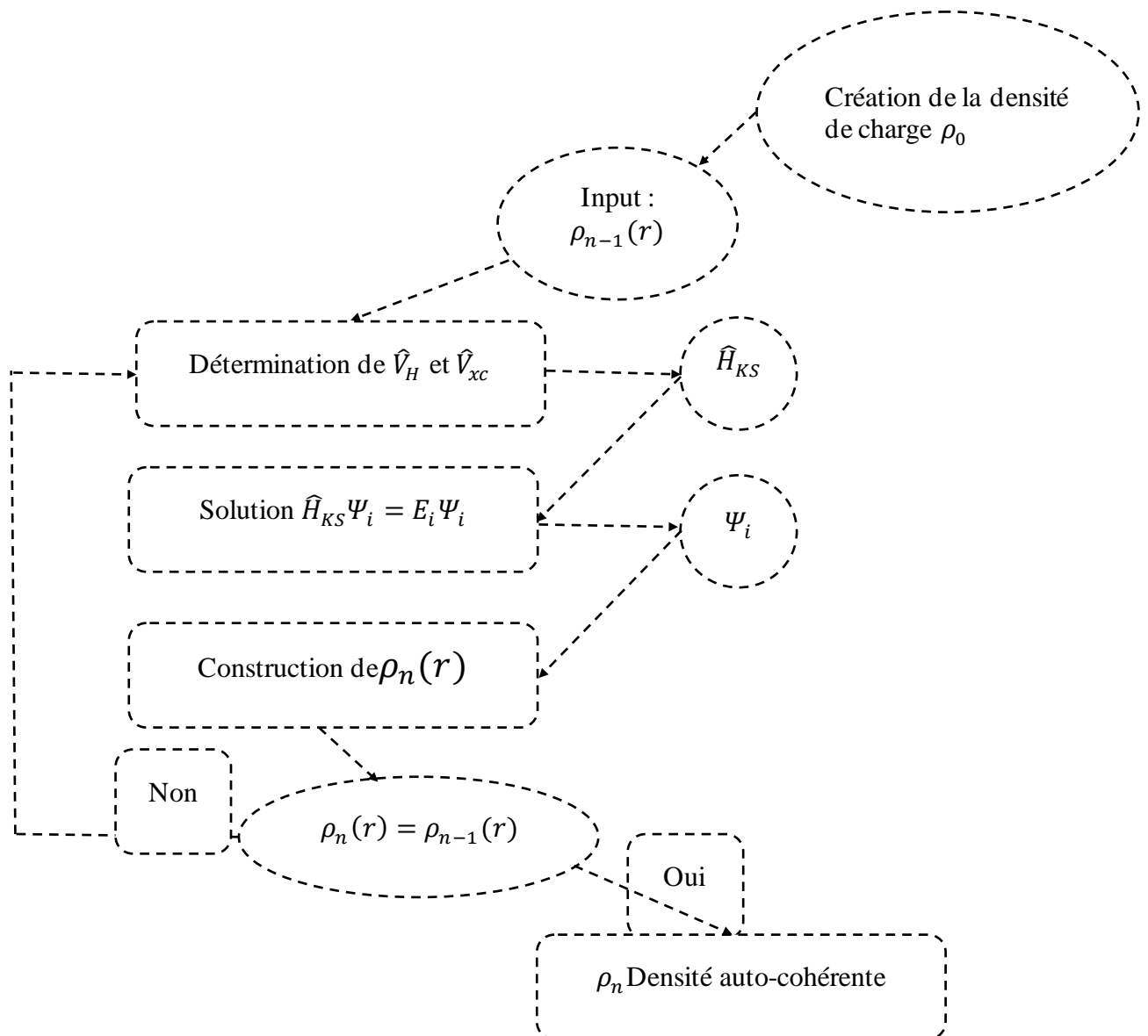
$$\hat{V}_{XC}[\rho(r)] = \frac{\delta E_{XC}[\rho(r)]}{\delta \rho(r)} \quad (\text{I.28})$$

$\hat{V}_{eff}(r)$  Le potentiel effectif

$\hat{V}_{xc}[\rho(r)]$  Le potentiel d'échange et de corrélation

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

La résolution des équations de Kohn et Sham se fait d'une manière auto cohérente, c'est-à-dire on commence par construire une densité de charge de départ, trouver le potentiel, résoudre les équations de Kohn-Sham, mixer la charge obtenue et la charge de départ pour construire une nouvelle charge.



**Figure I.3 :** Processus d'itération auto-cohérente utilisé pour résoudre les équations de Kohn-Sham

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

Puisque la DFT ne donne aucune information sur la forme de la fonctionnelle échange-corrélation, l'approximation introduite pour sa détermination doit être applicable pour différents systèmes. Les effets qui résultent des interactions entre les électrons sont de trois catégories : L'effet d'échange (corrélacion de Fermi), résulte de l'antisymétrie de la fonction d'onde totale. Il correspond au principe de Pauli et ne fait absolument pas intervenir la charge de l'électron.

La corrélation de coulomb, l'effet de corrélation désigne la corrélation entre les mouvements électroniques résultants de la répulsion interélectronique coulombienne en  $\frac{1}{|r-r'|}$  cet effet est dû à la charge de l'électron mais il est indépendant du spin.

Le troisième effet est de corriger la réaction subjective selon laquelle les fonctions d'onde électronique sont formulées en termes de particules indépendantes. La résolution des équations de Kohn et Sham n'est pas possible qu'en donnant une forme analytique à l'énergie d'échange corrélation de prendre en charge la correction du terme d'énergie cinétique. Le calcul de l'énergie et du potentiel d'échange-corrélation repose sur un certain nombre d'approximations parmi eux : LDA et GGA ...etc.

### I.9.5. L'approximation local de la densité (LDA)

La plus simple est l'approche LDA (local Density Approximation) Elle a été proposée dans le document original de Kohn-Sham en 1965, qui consiste à considérer la densité comme celle d'un gaz d'électrons homogènes pour lequel la densité électronique est constante en tout point de l'espace, c'est-à-dire que la densité varie lentement en fonction de la position. La densité électronique est supposée localement uniforme. L'influence des variations de la densité autour d'un point  $r$  sur l'échange-corrélation est négligée, et la fonctionnelle d'échange-corrélation s'écrit :

$$E_{xc}^{LDA}[\rho] = \int \rho(\vec{r}) \varepsilon_{xc}[\rho(\vec{r})] d\vec{r} \quad (\text{I.29})$$

$E_{xc}(\rho)$  L'énergie d'échange-corrélation d'un gaz d'électrons homogène de densité  $\rho(\vec{r})$ . On peut décomposer cette énergie en deux termes, comme suit :

$$\varepsilon_{xc}(\rho) = \varepsilon_x(\rho) + \varepsilon_c(\rho) \quad (\text{I.30})$$

Elle est donnée explicitement par la relation suivante [25].

$$\varepsilon_{xc}(\rho) = -\frac{3}{4} \left( \frac{3}{\pi} \rho(\vec{r}) \right)^{\frac{3}{4}} \quad (\text{I.31})$$

Où  $\varepsilon_x(\rho)$  est l'énergie d'échange et  $\varepsilon_c(\rho)$  est l'énergie de corrélation.

Il existe plusieurs formes pour le terme d'échange et corrélation d'un gaz d'électrons homogène entre celles de Kohn et sham [26].

### I.9.6. L'approximation du gradient généralisé (GGA)

Dans la LDA, on emploie la connaissance de la densité au point  $r$ , alors que dans un système réel la densité est spatialement, inhomogène, et par conséquent, il sera plus convenable d'introduire une correction à cette fonctionnelle qui tiendra compte du taux de variation de  $\rho(r)$ : La manière la plus naturelle d'améliorer la LDA est de tenir compte de l'inhomogénéité de la densité électronique en introduisant dans l'énergie d'échange et corrélation des termes dépendant du gradient de la densité. La GGA (Generalised Gradient Approximation) [27] permet d'introduire une combinaison entre les termes locaux et des termes dépendant du gradient. De telles fonctionnelles ont la forme générale donnée par l'équation :

$$E_{xc}^{GGA}[\rho] = \int \rho(r) \varepsilon_{xc}(\rho, |\nabla \rho|) d\vec{r} \quad (\text{I.32})$$

Où  $\varepsilon_{xc}^{GGA}$  dépend en particulier de la GGA utilisée.

### I.10. La méthode des ondes plane linéairement augmentées (FP-LAPW)

La DFT a besoin d'une base pour exprimer le potentiel et les fonctions d'ondes, différentes méthodes de calcul ont été développées, basées sur le formalisme de la DFT. Ces méthodes diffèrent par la forme utilisée du potentiel et par les fonctions d'onde prises comme base.

Parmi ces méthodes la méthode des ondes planes augmentées et linéarisées "Full Potential Linearized Augmented Plane Waves" (FP LAPW) [28] est l'une des méthodes les plus précises.

Dans cette méthode aucune hypothèse de forme particulière n'est faite au niveau du potentiel. La méthode linéaire des ondes planes augmentées (LAPW) est une modification fondamentale de la méthode des ondes planes augmentées (APW) de Slater (1937-1964) donc, avant d'entamer cette nouvelle méthode, on commence tout d'abord par un petit rappel sur la méthode (APW) et ces motivations dans la méthode (LAPW) [29].

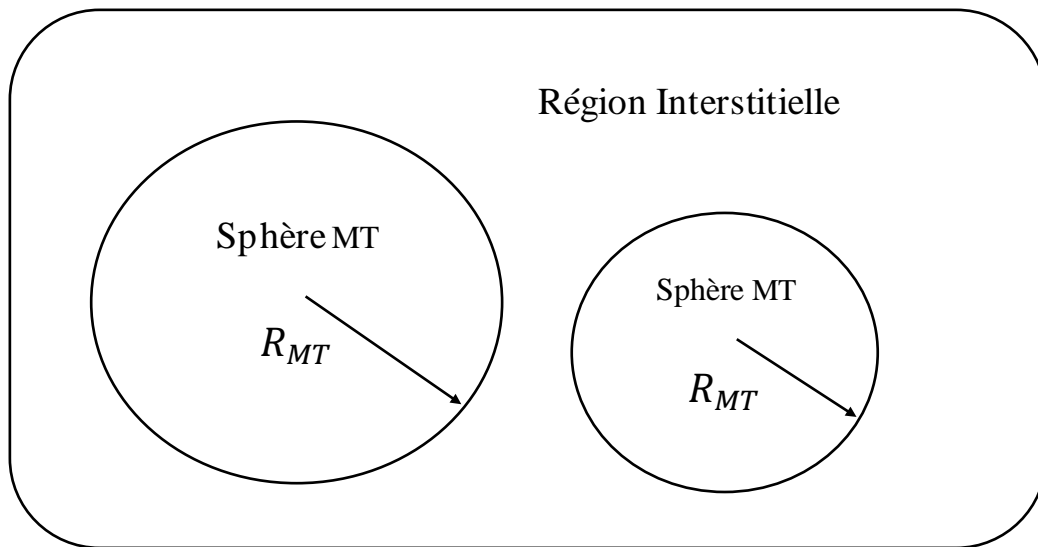
## I.10.1. La méthode des ondes planes augmentées (APW)

En 1937, Slater proposa les fonctions d'ondes planes augmentées (APW) (Augmented Plane Wave) [30], comme base pour résoudre l'équation de Schrödinger. On mentionne que la solution de l'équation de Schrödinger pour un potentiel constant est une onde plane, tandis que pour un potentiel sphérique c'est une fonction radiale.

Selon cette approximation les fonctions d'onde sont écrites dans selon la région considérée. Des fonctions radiales de l'équation de Schrödinger au voisinage d'un noyau (région I) le potentiel et les fonctions d'onde sont de la forme « Muffin-Tin » (MT) présentant une symétrie sphérique à l'intérieur de la sphère MT de rayon  $R_{MT}$ .

Entre les atomes, dans la région interstitielle (région II), le potentiel et les fonctions d'onde peuvent être considérés comme étant plane.

Selon ce qui a été mentionné, la cellule unitaire se divise en deux régions, illustrées sur la **Figure I.4**.



**Figure I.4** : Répartition de la maille unitaire en sphères MT et en région interstitielle.

Alors la fonction d'onde comme suite

$$\Psi_{\vec{K}}(\vec{r}, E) = \begin{cases} \frac{1}{\sqrt{\Omega}} e^{i(\vec{K}+\vec{K}')\vec{r}} & \vec{r} \in I \\ \sum_{lm} A_{lm}^{\alpha, \vec{K}+\vec{K}'} U_l^{\alpha}(\vec{r}, E) Y_{lm}(\hat{r}) & \vec{r} \in S \end{cases} \quad (\text{I.33})$$

$\Omega$       Volume de la cellule unitaire



$Y_{lm}$  Harmoniques sphériques

$A_{lm}^{\alpha\vec{K}+\vec{K}}$  Coefficients du développement

$U_l^\alpha$  Solution la partie radiale de l'équation de Schrödinger qui s'écrit sous la forme

$$\left\{ -\frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} + V(r) - E_l \right\} rU_l(r) = 0 \quad (\text{I.34})$$

$V(r)$  Représente le potentiel de Muffin-Tin

$E_l$  L'énergie de linéarisation

Slater a montré que les fonctions d'ondes se comportent comme des ondes planes dans la région interstitielle, et elles augmentent dans la région de cœur et se comportent comme des fonctions radiales.

Cependant, le problème de cette méthode est qu'elle n'assure pas la continuité é aux limites des sphères, peut devenir nulle à la surface de la sphère MT, cela conduit à la séparation entre les fonctions radiales et les ondes planes et par conséquent les calculs deviennent moins précis aux niveaux des limites sphériques.

Pour maintenir la continuité aux limites des sphères, les  $A_{lm}$  ont été définis en termes des coefficients  $C_G$  des ondes planes existantes dans la région interstitielle.

$$A_{lm} = \frac{4\pi i^l}{\sqrt{\Omega} U_l(R_{mt})} \sum_G C_G J_l(|K + G|R_{MT}) Y_{ml}(K + G) \quad (\text{I.35})$$

Cette méthode a toujours un problème de qu'elle n'assure pas la continuité é aux limites des sphères. Ainsi et afin de surmonter ces problèmes, plusieurs modifications ont été apportées à la méthode APW, notamment celles proposées par Koelling[29] et Andersen [31]. Cela nous amènera à nous familiariser avec la méthode LAPW.

### **I.10.2. La méthode des ondes plane linéairement augmentées (LAPW)**

La méthode d'onde plane augmentée linéarisée (LAPW- Linearized Augmented plane Wave) est l'une des méthodes les plus précises pour effectuer des calculs de structure électronique pour les cristaux, est une modification par rapport à la méthode APW de la fonction de base à l'intérieur de la sphère Muffin-Tin (MT) pour assurer la continuité à la surface de la sphère atomique (pour une  $E_l$  énergie fixée).

## Chapitre I. Généralités sur les heusler et la méthode de calcul

Dans la méthode des ondes planes augmentées et linéarisées LAPW, les fonctions de base à l'intérieur de la sphère sont des combinaisons linéaires des fonctions radiales  $U_l(r, E_l)Y_{lm}(r)$  et leurs dérivés  $U_l(r, E_l)Y_{lm}(r)$  par rapport à l'énergie. Les fonctions sont définies comme dans la méthode (APW) et la fonction doit satisfaire la condition suivante :

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

$$\text{Avec : } \underbrace{\dot{u}_l(r, E_l) = \frac{\partial u_l(r, E_l)}{\partial E_l} \Big|_{E_l=E_0}}_{\dot{u}_l(r, E_0)} \quad (\text{I.37})$$

Dans le cas non relativiste ces fonctions radiales  $U_l$  et  $\dot{U}_l$  assurent à la surface de la sphère MT, la continuité avec les ondes planes de l'extérieur les fonctions d'onde ainsi augmentées, deviennent les fonctions de base (LPAW) de la méthode FP-LAPW :

$$\varphi(r) = \begin{cases} \frac{1}{\sqrt{\Omega}} \sum_G C_G e^{i(\vec{G} + \vec{K})\vec{r}} & \vec{r} \in I \\ \sum_{lm} [A_{lm} U_l(r) + B_{lm} \dot{U}_l(r)] Y_{lm}(r) & \vec{r} \in S \end{cases} \quad (\text{I.38})$$

Où :

$A_{lm}$  : Sont des coefficients correspondant à la fonction  $U_l$ .

$B_{lm}$  : Sont des coefficients correspondants à la fonction  $\dot{U}_l$ .

Les coefficients  $B_{lm}$  sont de même nature que  $A_{lm}$ .

Les fonctions radiales peuvent être développées au voisinage de  $E_l$  [32] comme suit

$$u_l(r, E) = u_l(r, E_l) + (E - E_l) \dot{u}_l(r, E_l) + O((E - E_l)^2) \quad (\text{I.39})$$

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

Avec cette procédure la précision est moins bonne que celle de la méthode APW. Alors les erreurs commises sur les fonctions d'onde et l'énergie de bande sont respectivement,  $(E - E_l)^2, (E - E_l)^4$

Le but de la méthode FP-LAPW est d'obtenir des énergies de bande précises au voisinage des énergies de linéarisation  $E_l$

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

La méthode des ondes planes augmentées linéarisées à potentiel total [33] combine le choix de groupe de base LAPW avec traitement complet de potentiel et la densité de charge.

## Chapitre I. Généralités sur les heusler et la méthode de calcul

Aucune approximation n'est faite pour la forme du potentiel ni de la densité de charge. Il n'existe pas d'approximation de forme dans la région interstitielle et à l'intérieur des Muffin Tins, le potentiel n'est pas contraint d'être sphérique dans les sphères et il est constant entre elles [34,35]. Le potentiel et la densité de charge sont plutôt développés en des Harmoniques du réseau à l'intérieur de chaque sphère atomique, et en des séries de Fourier dans les régions interstitielles. Ce qui est à l'origine du nom « Full-potential »

Cette méthode assure donc la continuité du potentiel à la surface de la sphère MT qui se développe sous la forme suivante

$$U(\vec{r}) = \begin{cases} \sum_K U_K e^{iK\vec{r}} & \vec{r} \in I \\ \sum_{lm} U_{lm} Y_{lm}(\vec{r}) & \vec{r} \in S \end{cases} \quad (\text{I.40})$$

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

$$\rho(r) = \begin{cases} \sum_{lm} \rho_{lm}(r) Y_{lm}(r) & r < R_\alpha \\ \sum_{lm} \rho_K(r) e^{iKr} & r > R_\alpha \end{cases} \quad (\text{I.41})$$

FP-LAPW est une méthode qui présente un double avantage d'offrir une description complète du potentiel ainsi que des électrons. Elle sera une méthode de choix dès que les propriétés visées feront intervenir les électrons de cœur et dès que la précision sur l'énergie devra être extrême.

### I.11. Le code WIEN2k

Le code de simulation WIEN2k a été développé à l'institut de Chimie des Matériaux à l'université Technique de Vienne et publié par **Blaha.P, Schwarz .K, Sorintin.P et Trickey.S.B**[36]. Dans les années qui suivirent, ce code a été continuellement révisé et a subi plusieurs mises à jour. Des versions du code WIEN original ont été développées (appelées, selon l'année de leur parution, WIEN93, WIEN95 et WIEN97). Nous avons utilisé la version WIEN2k (année 2000) qui a subi une amélioration notable, particulièrement en termes de vitesse, d'universalité (multiplateformes) et de convivialité (interface utilisateur) [36].

Le package WIEN2k est écrit en FORTRAN90 et fonctionne sous un système d'exploitation UNIX (LINUX dans notre cas, qui est la version d'UNIX disponible sur les ordinateurs personnels PC à microprocesseurs Intel). Il est constitué de plusieurs programmes

## Chapitre I. Généralités sur les heusler et la méthode de calcul

indépendants qui exécutent des calculs de structure électronique dans les corps solides en se basant sur la théorie de la fonctionnelle de densité (DFT). Plusieurs propriétés des matériaux peuvent être calculées avec ce code, parmi lesquelles :

- Les bandes d'énergie, la densité des états et le surface de Fermi.
- La densité d'électrons, la densité de spins, et les facteurs de structure aux rayons X.
- L'énergie totale, les forces atomiques, les géométries d'équilibre, les optimisations de structure.
- Les gradients de champ électrique, les décalages isométriques, les champs hyperfins,
- La polarisation des spins (structures Ferro-, antiferromagnétique ou autres), le couplage spin-orbite.
- Les spectres d'émission et d'absorption aux rayons X.
- Les propriétés optiques.

### I.11.1. Les principaux programmes rencontrés dans le code Wien2k

On peut distinguer deux parties : la partie initialisation et la partie concernant le cycle SCF. Parmi les principaux qui s'exécutent durant la partie initialisation on trouve :

- **NN** : est un sous-programme qui énumère les distances entre plus proches voisins jusqu'à une limite spécifiée (définie par un facteur de distance  $f$ , d'habitude pris égal à 2) et qui donc aide à déterminer la valeur du rayon de la sphère atomique. En outre, il permet un contrôle additionnel très utile du fichier de structure cas. Struct (équivalence des atomes). Le fichier de sortie de ce sous-programme est appelé cas. Outputnn.
- **SGROUP** : détermine le groupe spatial (space group) de la structure qui est définie dans le fichier cas. struct, et rend en sortie le fichier cas.struct-sgroup.
- **SYMMETRY** : est un programme qui énumère les opérations de symétrie du groupe spatial de notre structure à partir des informations contenues dans le fichier cas. struct (type de réseau, positions atomiques, ect.), et détermine le groupe ponctuel des différents emplacements atomiques, et les matrices des opérations de rotation correspondantes.
- **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.

## Chapitre I. Généralités sur les heusler et la méthode de calcul

- **KGEN** : génère une maille de point K dans la partie irréductible de la première zone de Brillouin (Z.B). On spécifie le nombre des points K dans toute la 1<sup>ère</sup>Z.B.
- **DSTART** : produit une densité initiale pour le cycle SCF (cycle auto-cohérent ou 'self-consistent') par une superposition de densités atomiques produites dans le sous-programme LSTART.

### I.11.2. Programmes pour exécuter un cycle SCF

Une fois la partie initialisation est finie, le cycle SCF débute par l'utilisation des programmes suivants :

**LAPW0** : génère le potentiel à partir de la densité.

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

**LAPW2** : calcule les densités de valence à partir des vecteurs propres

**LCORE** : calcule les états du cœur et les densités.

**MIXER** : mélange les densités d'entrée et de sortie.

En résumé, on donne ci-dessous le schéma représentatif des différentes étapes qu'on vient de décrire.

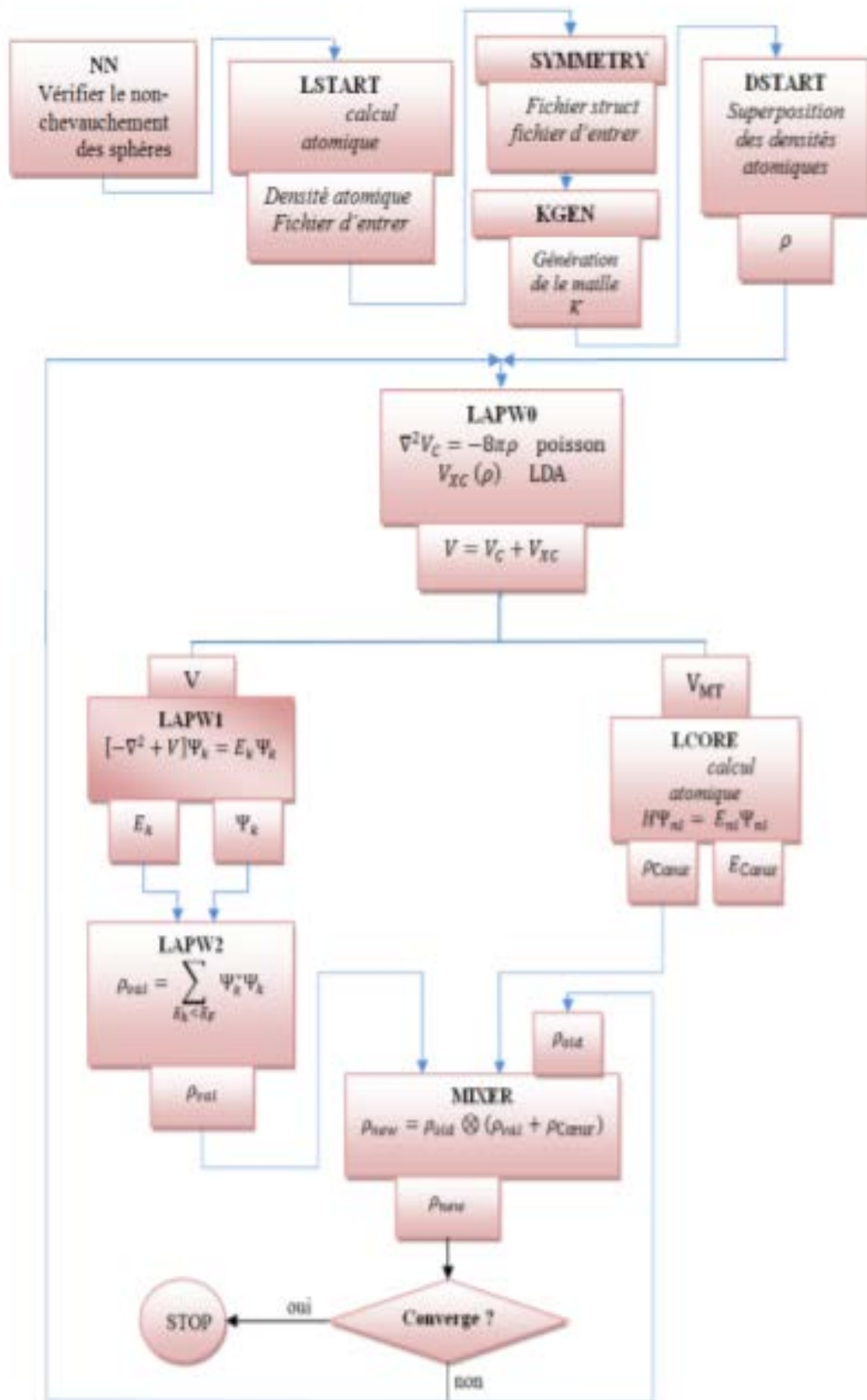


Figure I.5 : L'organigramme des programmes du code wien2k.

### I.12. Conclusion

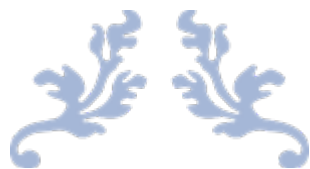
Ce chapitre peut être subdivisé principalement en deux parties : La première partie, On a présenté différentes familles des alliages Heusler, tandis que dans la deuxième partie nous avons montré que l'équation de Schrödinger générale c'est à-dire sous sa forme initiale et sans aucune simplification demeure 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 suffisent 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] F. Heusler, "Übermagnetische Manganlegierungen," Verhandlungen Dtsch. Phys. Ges, vol. 5, p. 219, (1903).
- [2] H. Tuzcuoglu, « Corrélation entre les propriétés structurales et magnétiques des couches minces et nanostructures de  $\text{Co}_2\text{FeAl}$  », Laboratoire des sciences des procédés et des matériaux (LSPM) Université Paris Nord-Paris XIII, Thèse (2014).
- [3] M. ALLAL. Mémoire de Master. UNIVERSITE Mohamed Boudiaf de M'SILA (2018).
- [4] K. Watanabe, K. Watanabe, Trans. Jpn. Inst. Met. 17, 220 (1976), Trans. Jpn. Inst. Met. 17 (1976) 220.
- [5] R. De Groot, F. Mueller, P. Van Engen, K. Buschow, New class of materials: half-metallic ferromagnets, Physical Review Letters 50(25) (1983) 2024.
- [6] H. ZENASNI. Thèse de doctorat. Université Abou Bakur Belkaid de Tlemcen (2013).
- [7] R. A. de Groot, F. M. Mueller, P. G. van Engen, and K. H. J. Buschow. Phys. Rev. Lett., 50 :2024 (1983).
- [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, ElectrochimActa 52, 5339, (2007).
- [13] Schrodinger E, Quantisierung, Ann. D. Physik 79 (1926) 361-376.
- [14] Born M, Oppenheimer J R, Ann. d. Physik. 84 (1927) 457-484.
- [15] C.J.Cramer, "Essentials of Computational Chemistry Theories and Models (England: John Wiley & Sons Ltd, 2004).
- [16] Hartree D R, Proc. Camb. Phil. Soc 24 (1928) 89-110.
- [17] Charles Kittel, *Physique de l'Etat Solide* 7e ed, Dunod (1998).



- [18] Samir Matar, *Approches Monoélectroniques*, Institut de Chimie de la Matière Condensée de Bordeaux ICMCB CNRS 33608 PESSAC Cedex Preprint (14 sep 2004).
- [19] Fock V, Z. Phys. 61 (1930) 126-148.
- [20] Thomas L H, Proc. Cambridge, Philos. Soc. 23 (1927) 542.
- [21] Fermi E, Z. Phys. 48 (1928) 73.
- [22] Hohenberg P and Kohn W, Phys. Rev. 136 (1964) 864-871
- [23] D. M. Ceperley and B. J. Alder, Phys. Rev. Lett. 45, 566, (1980).
- [24] Kohn W and Sham L J Phys. Rev. A 140 (1965) 1133–1137.
- [25] P. A. M. Dirac, Proc. Cam. Phil. Soc. 23, 542, (1927).
- [26] W. Kohn and L.J. Sham, Phys. Rev. 140, A1133 (1965).
- [27] J.P. Perdew, S. Burke et M. Ernzerhof, Phys. Lett. 77, 3865 (1996).
- [28] D. Hamann, Semiconductor charge densities with hard-core and soft-core pseudopotentials, Physical Review Letters 42(10) (1979) 662
- [29] A. Boumaza. Etude abiinition des pc structurales, électroniques et thermique des ternaires et quaternaires these de doctorat en physique université badji-Mokhtar 2014.
- [30] ImTsidilkovski, Band structure of semiconductors, 19, 35 (1982).
- [31] D.D.Koelling and G.O.Arbman, j.phys.F5, 2041(1975).
- [32] O.K. Andersen, phys. Rev B12, 3060(1975).
- [33] P. Hohenberg and W. Kohn, «Inhomogeneous electron gas », Phys. Rev.B 136: 864, 1964.
- [34] S.BlugeletG.Bihlmayer, "Full-Potential Linearized Augmented Planewave Method" (John von Neumann Institute for Computing, 2006).
- [35] D. R Hamann, Phys. Rev. Lett. 212, 662 (1979).
- [36] Blaha P., Schwarz K., Madsen G., Kvasnicka D., Luitz J., Wien2k, An Augmented Plan Wave Plus Local Orbitals Program for Calculating Crystal Properties, Techn. Universitat, Vienna, Austria, (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

Jusqu'à présent, nous avons appris que la théorie de la DFT dans le cadre de la méthode FP-LAPW est un outil bien approprié pour la détermination des propriétés physiques des matériaux cristallins.

Nous nous sommes intéressés à l'étude des propriétés structurales, électroniques et élastiques des 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, où 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) [1]. 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).

LiAlSi	Li	Al	Si
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 choisis automatiquement par le code Wien2k à partir de la configuration atomique proposée comme indiqué dans le **Tableau II.2** suivants :

LiAlSi	Li	Al	Si
$R_{mt}$	2.0300	2.4200	2.0800

Les Configurations électroniques de valence, des atomes constituant l'alliage Half-Heusler étudié, sont :

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

*Al:*  $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^1$

*Si:*  $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^2$

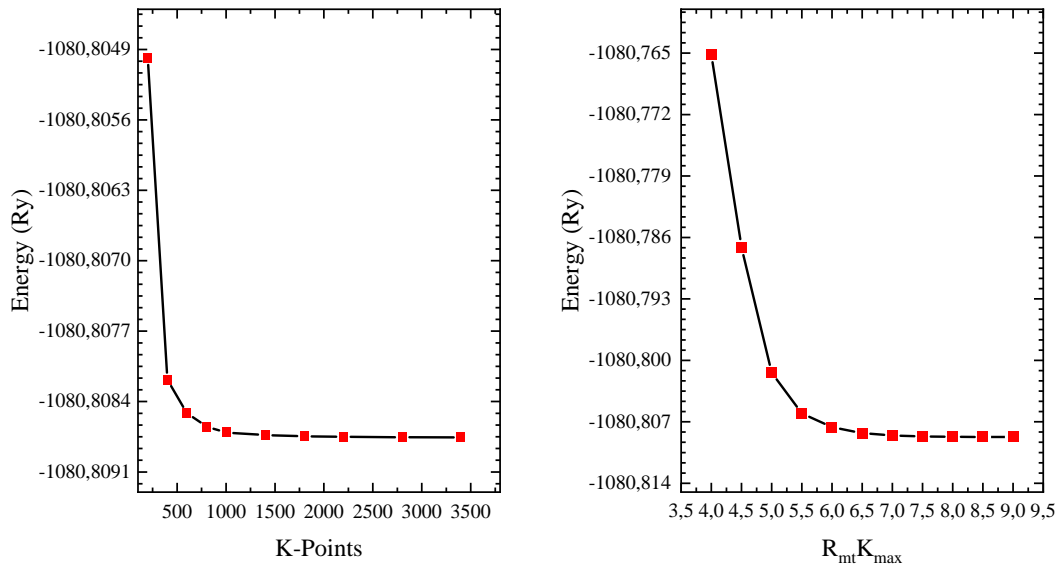
### II.2. Simulation numérique

Les résultats que nous avons obtenus sont réalisés en utilisant le code Wien2k dans le cadre de la Théorie de la Fonctionnelle de Densité, implémenté dans la méthode FP-LAPW. Concernant le potentiel d'échange et corrélation, nous avons choisi l'Approximation du Gradient Généralisé (GGA) paramétrées par Perdew-Burke-Ernzerhof (GGA-PBE). Pour débiter la simulation, nous commençons par l'étape d'initialisation (détaillée antérieurement) qui consiste en une série de programmes générant des fichiers d'entrée dans le but de définir une densité de départ pour la détermination du potentiel, et permettre ainsi la résolution de l'équation de Schrödinger. Ensuite, ce cycle (opération) est répété jusqu'à ce que les résultats se stabilisent, c'est ce qu'on appelle la convergence et c'est ce qu'on va voir dans le paragraphe suivant.

### II.3. Tests de convergence

Avant chaque étude, il est recommandé d'optimiser les paramètres numériques pour réaliser un bon compromis avec précision. Pour cela, nous avons commencé cette étude par l'optimisation des paramètres utilisés dans le code WIEN2k, c'est-à-dire  $R_{MT} * K_{MAX}$  ( $R_{MT}$  est le rayon minimum des sphères muffin-tin et  $K_{MAX}$  le vecteur d'onde de coupure dans l'espace réciproque) et le nombre de points  $K$ . Cette optimisation est faite par l'étude de la variation  $\Delta E$  pour deux volumes différents. En effet, nous avons calculé dans un premier temps l'énergie totale en faisant varier  $R_{MT} * K_{MAX}$  de 4 à 9 avec un pas de 0.5 et ceci pour une valeur fixe de  $K$  points égale à 1000. Par la suite, nous avons fixé le  $R_{MT} * K_{MAX}$  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 sur **les Figures II.1**.

En examinant ces deux courbes (**Figures II.1**), nous remarquons que les valeurs optimales obtenues pour le  $R_{MT} * K_{MAX}$  et le nombre de points  $K$  sont respectivement égales à valeurs 8 et 1500. Ce sont ces deux valeurs qui vont être utilisées dans nos calculs ultérieurement, à savoir l'étude structurale, électronique et magnétique. Dans ce qui suit, nous rappelons (pour plus de précision) les paramètres numériques de notre structure et qui sont nécessaire pour mener à bien notre étude.



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

### 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  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$  sont possibles dans ce type de structure. Dans cette partie, nous allons voir dans quel arrangement notre matériau est plus stable.

Les données structurales à l'équilibre sont obtenues par ajustement de l'énergie totale en fonction du volume (à  $T=0K$ ) à l'aide de l'équation d'état de Birch-Murnaghan [2,3]

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

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.

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

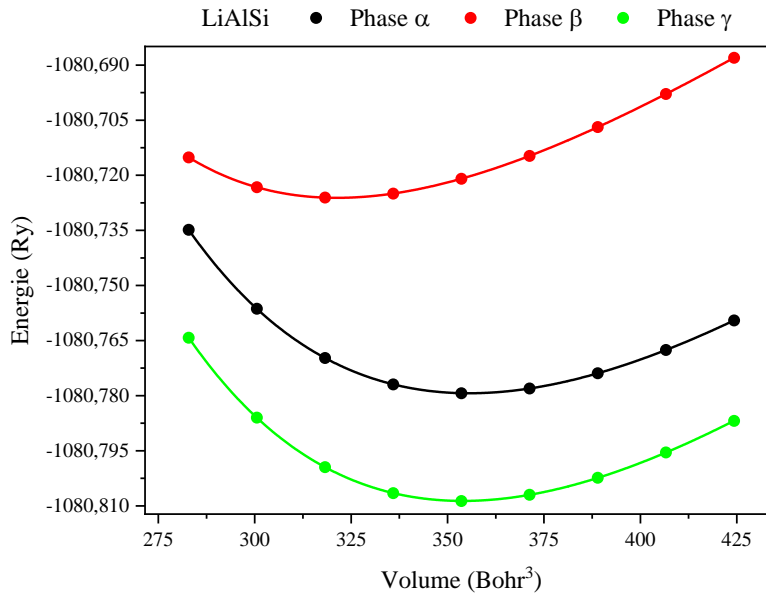
$$B_0 = -V \left( \frac{\partial P}{\partial V} \right)_{P=0} \quad (\text{II.2})$$

## Chapitre II. Résultats et discussions

$B'_0$ : 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 demi-Heusler, l'énergie totale est minimisée selon trois arrangements atomiques  $\alpha$ ,  $\beta$  et  $\gamma$ .



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

En examinant attentivement cette courbe, l'optimisation de l'énergie totale révèle que le composé a une énergie plus faible dans la phase  $\gamma$  par rapport aux deux autres phases  $\alpha$  et  $\beta$ . **Le Tableau II.3** 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 LiAlSi ainsi que d'autres résultats théoriques et l'énergie totale minimale  $E_0$  et le volume minimale  $V_0$ .

LiAlSi	Phase $\alpha$	Phase $\beta$	Phase $\gamma$
$E_0$ (Ry)	-1080.779341	-1080.726139	-1080.808655
$a$ (Å)	5.9511	5.7534	5.9420
$B_0$ (GPa)	59.5404	56.0857	62.6272
$B'_0$	4.1534	4.3970	4.1123
$V_0$	355.5762	321.3039	353.9513

**Tableau II.3** : 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  $V_0$  de LiAlSi pour les trois phases

L'examen des résultats exposés sur le **Figures II.2** et le **Tableau II.3** montrent que notre matériau étudié LiAlSi est plus stable dans la phase  $\alpha$ , toutes les études suivantes seront menées dans cette phase.

### II.5. Energie de formation

L'énergie de formation est la grandeur thermodynamique, la plus importante, le calcul de cette grandeur nous permet d'évaluer la stabilité de nos systèmes en comparant leurs énergies de formation. Le système qui possède une énergie de formation plus faible sera considéré plus stable, car il exige beaucoup plus d'énergie pour se former et aussi pour casser les liaisons. Après le calcul de paramètre de maille et l'obtention d'énergie totale de système étudié ainsi que les énergies des éléments constitutifs, nous avons calculé l'énergie de formation de système proposé suivant l'équation suivante :

$$E_{for} = E_{tot}(LiAlSi) - [E_{tot}(Li) + E_{tot}(Al) + E_{tot}(Si)] \quad (\text{II.4})$$

Où  $E_{total}(LiAlSi)$  est l'énergie totale du composé, et  $E_{total}(X = Li, Al, et Si)$  sont les énergies totales calculées par atome des atomes dans leurs états standards. Les valeurs des énergies totales sont obtenues à partir des calculs effectués par le code WIEN2k [4], tout en respectant les conditions de convergence que nous avons limités à l'ordre de  $10^{-6}$  Ry.

Nous pouvons constater que l'énergie de formation pour notre composé est une valeur négative égale à -0.66 eV, calculées à partir de l'équation (II.4), signifient l'existence et la stabilité et qu'il est possible de synthétiser cet alliage expérimentalement.

### II.6. Propriétés élastiques

Les propriétés élastiques, comme on le sait bien, renseignent sur l'énergie d'un corps solide subissant de légères déformations quand il est soumis à des contraintes mécaniques extérieures.

Les informations sur le caractère contraignant entre les plans atomiques, le caractère anisotrope et le type de liaisons dans la cellule cristalline, sont fournies par ces propriétés qui sont d'une importance capitale. Ce sont les tenseurs, déterminant la direction des forces et le plan sur lequel elles s'appliquent, qui décrivent les contraintes.

## Chapitre II. Résultats et discussions

Le régime dans lequel la loi de Hooke s'applique, constitue le cas où le tenseur des contraintes est relié linéairement avec les déformations par les modules d'élasticité. [5,6]

Dans le but de comprendre la stabilité mécanique nous avons étudié les constants élastiques pour le composé LiAlSi, dans la structure cubique. Le système cubique est caractérisé par trois modules d'élasticités indépendantes :  $C_{11}$ ,  $C_{12}$ ,  $C_{44}$ , et la matrice des  $C_{ij}$  peut s'écrire sous la forme :

$$C_{ij} = \begin{bmatrix} C_{11} & C_{12} & C_{12} & 0 & 0 & 0 \\ C_{12} & C_{11} & C_{12} & 0 & 0 & 0 \\ C_{12} & C_{12} & C_{11} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & C_{44} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & C_{44} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & C_{44} \end{bmatrix} \quad (\text{II.5})$$

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 :

$$C_{11} - C_{12} > 0, C_{44} > 0, C_{11} + 2C_{12} > 0 \quad (\text{II.6})$$

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 :

$$B = \frac{1}{3}(C_{11} + C_{12}) \quad (\text{II.7})$$

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

Selon la formule empirique de Pugh [7], 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



## Chapitre II. Résultats et discussions

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.

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 cette anisotropie pour des cristaux cubiques s'écrit :

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

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 [8].

Dans le but d'évaluer les propriétés mécaniques des systèmes étudiés, nous avons calculé leurs constantes 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.4**.

C11	C12	C44	B	G	E	$\nu$	A	B/G
129.3863	31.8192	67.6698	64.341	59.354	136.185	0.14	1.387	1.084

**Tableau II.4 :** 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 LiAlSi obéissent aux critères de stabilité (II. 4), imposant le fait que  $C_{12}$  devrait être plus petite que  $C_{11}$ . Par conséquent, le composé est mécaniquement stable. Il est à noter aussi que le composé a un facteur d'anisotropies A supérieur à la valeur critique ( $A=1$ ) séparant les matériaux isotropes et anisotropes. De ce fait on peut déduire que LiAlSi est anisotropes.

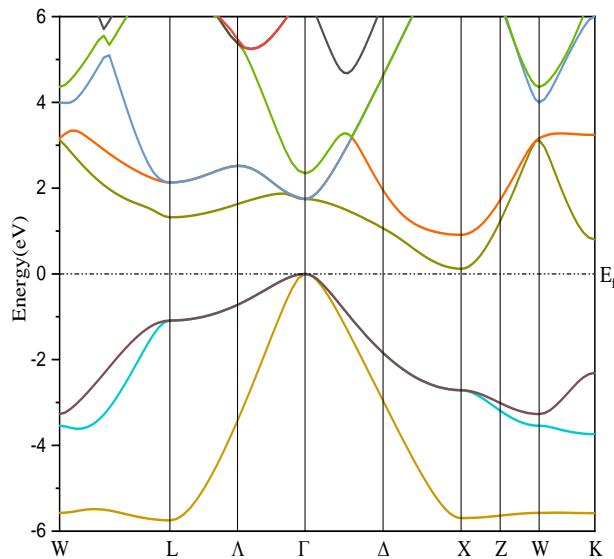
La valeur  $\nu$  obtenue est 0.14 pour le composé LiAlSi, ce qui signifie que les forces interatomiques dans le composé sont non-centrales. Il est clair que la valeur du rapport de Pugh de notre composé est inférieure à 1.75 qui signifie que le composé LiAlSi est fragile.

### II.7. Propriétés Electroniques

L'importance des propriétés électroniques d'un matériau réside dans le fait qu'elles nous permettent d'analyser et de comprendre la nature des liaisons qui se forment entre les différents atomes de ce matériau. Cette étude va être divisée en deux parties, la première est consacrée à l'étude de la structure de bande. Quant à la deuxième, elle est dédiée à la densité d'état électronique.

#### II.7. 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.



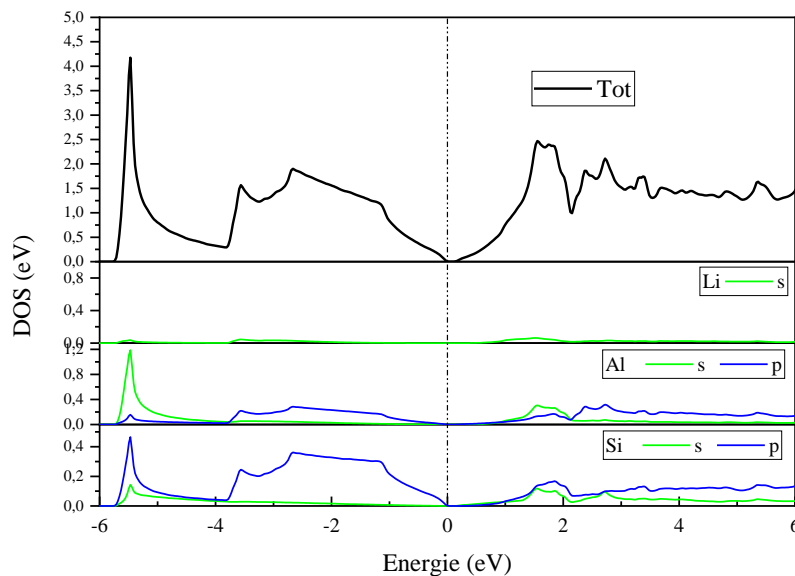
**Figure II.3** : structure de bande électronique du composé LiAlSi

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 le **figure II.3**, on observe que le maximum de bande de valence (VBM) pour LiAlSi se situe au point  $\Gamma$ , alors que le minimum de bande de conduction (CBM) se situe au point X, indique que LiAlSi est semi-conducteurs à faible bande interdite estimé à 0,12 eV.

### II.7. 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'états 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.

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 composante dominante est l'état s de l'atome Al et l'état p de l'atome Si, et pour sous le niveau de Fermi la composante dominante est l'état p de l'atome Si. Le (DOS) montre un pic net dans la bande de valence a -5.5 eV. Ce pic provient d'état s de l'atome Al et l'état p de l'atome Si.



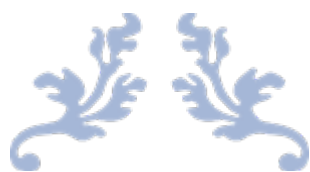
**Figure II.4** : Densité d'états totale (TDOS) et partielle (PDOS) du LiAlSi.

### II.8. Conclusion

Le travail présenté dans cette partie a visé à établir une image plus claire de notre composé LiAlSi. 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 bibliographiques

- [1] P.J. Webster, K.R.A. Ziebeck, Landolt-Börnstein - groupe III condensedmatter, vol. 19C. Berlin :Springer ; 1988. 75-184.
- [2] F. Birch, Physical review 71, 809 (1947).
- [3] F. Murnaghan, Proceedings of the national academy of sciences of the United States of America 30, 244 (1944).
- [4] P. Blaha, K. Schwarz, G. Madsen, D. Kvasnicka, J. Luitz, An Augmented Plane Wave+ Local Orbitals Program for Calculating Crystal Properties, Techn, Universitat Wien, Austria (2001).
- [5] C. Kittel, physique de l'état solide, 7th édition (Dunod, paris 1998).
- [6] N. W. Ashcroft et N. D. Mermin, Physique des solides (EDP Science, 2002).
- [7] S. Pugh, The London, Edinburgh, and Dublin Philosophical Magazine and Journal of Science 45, 823 (1954).
- [8] (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).



---

# 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. »*

## CONCLUSION GENERALE

Les travaux de recherche effectués dans le cadre de ce mémoire portaient sur une étude théorique des propriétés structurales, électroniques, élastiques d'un demi-Heusler LiAlSi, en utilisant la méthode des ondes planes linéairement augmentées avec potentiel complet (FP-LAPW) dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT). L'énergie d'échange et corrélation est traitée par l'approximation du gradient généralisé (GGA).

En premier lieu nous avons déterminé les propriétés structurales afin de pouvoir prédire les autres propriétés de ces alliages. Le paramètre du réseau et le module de compressibilité du composé LiAlSi concorde bien avec les données théoriques disponibles dans la littérature.

Les constantes élastiques et les propriétés mécaniques ont été calculées. Sur la base de ces résultats, il apparaît que le composé LiAlSi est mécaniquement stable et se comporte comme un matériau fragile. La valeur calculée du paramètre d'anisotropie ( $A$ ) indique que notre alliage est élastiquement anisotrope.

Notre calcul de la structure électronique du composé LiAlSi révèle la présence d'un gap indirect M-X de valeur 0.12 eV. Les états constituant la bande de valence et de conduction ont été étudiés et analysés en calculant les densités d'états totale et partielles.