

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE
UNIVERSITE MOHAMED BOUDIAF - M'SILA

FACULTE DES SCIENCES
DEPARTEMENT PHYSIQUE
N° : PH/MAT/17/2022



DOMAINE : Sciences de la matière
FILIERE : Physique
OPTION : Physique des Matériaux

**Mémoire présenté pour l'obtention
Du diplôme de Master Académique**

Par: Djerida Smail

Intitulé

**Etude théorique à base de DFT de quelques propriétés physiques
des semi-conducteurs**

Soutenu le / 06 /2022 devant le jury composé de:

Charifi Zoulikha
Bounab Sabrina
Baaziz Hakim

Université M'sila
Université M'sila
Université M'sila

Président
Rapporteur
Examineur

Année universitaire : 2021/2022

Remerciement

Je remercie ALLAH le tout-puissant qui m'a offert la santé, le courage, la patience et la volonté, me permettant de mener à terme ce présent travail.

*Je remercie très sincèrement mon encadreur madame le Dr. « **BOUNAB Sabrina** » d'avoir proposé et dirigé ce travail, mais surtout d'avoir ménagé son temps pour mettre à ma disposition tous les moyens nécessaires. Je suis très reconnaissant envers lui pour son aide, ses conseils, sa compétence, mais aussi pour sa bonne humeur et sa haute modeste.*

Je tiens aussi à remercier les membres de mon jury de mémoire, pour avoir eu le courage et la patience de lire et juger mon manuscrit de thèse.

*Merci aux professeurs **BAAZIZ Hakim**, et **CHARIFI Zoulikha**.*

Mes remerciements à ma famille, mes collègues et mes amis pour leur soutien, et leur encouragement.

Enfin, Je tiens à remercier tous ceux qui m'ont aidé de près ou de loin.

Dédicace

Je dédie ce mémoire à :

A mes chers parents

A Pour ma femme et ma fille

A toute ma famille

A mes amis en particulier Dilmi Toufik

*Et à tous ceux qui ont donné une contribution ceux de réalisation de ce
mémoire.*

Table des matières

Remerciement

Liste des Figures

Liste des tableaux

Introduction..... 1

Chapitre 1: La théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)

1.1 Introduction 3

1.2 Équation Schrödinger d'un solide cristalline..... 3

1.2.1 Approximation de Born Oppenheimer 5

1.2.2 Approximation de Hartree -Fock 6

1.3 Théorie de la Fonctionnelle de la Densité (DFT) 7

1.3.1 L'approche de Thomas-Fermi 8

1.3.2. La densité électronique..... 9

1.3.3. Théorème de Hohenberg et Kohn 10

1.3.3.1 Théorème 1 10

1.3.3.2 Théorème 2 11

1.3.4 Théorème de Kohn et Sham 11

1.3.4.1 Equations de Kohn-Sham 12

1.3.4.2 Résolution des équations de Kohn-Sham 14

1.3.5 La fonctionnelle de l'échange-corrélation..... 16

1.3.5.1 L'approximation de la densité Local (LDA).....	17
1.3.5.2 Approximation du gradient généralisé GGA	17
1.3.6 Méthodes des Pseudo potentiels et ondes plans.....	18
1.3.6.1 Théorème de Bloch et ondes planes.....	18
1.3.6.2 Intégration de la zone de Brillouin et points k.....	19

Chapitre 2: Propriétés Physiques des matériaux

2.1 Introduction.....	21
2.2 Les Propriétés structurales	21
2.2.1 La constante de maille.....	21
2.3 Les propriétés électroniques.....	22
2.3.1 Bande d'énergie.....	22
2.3.2 Structure de bandes électronique.....	23
2.3.3 Gap direct – Gap indirect.....	23
2.4 Les propriétés élastiques	24
2.4.1 Les tenseurs des contraintes.....	24
2.4.2 Tenseur de déformation.....	25
2.4.3 loi de Hooke.....	26
2.4.4 Quelques définitions.....	28
2.4.4.1 Module de compressibilité (B).....	28
2.4.4.2 Module de cisaillement(G).....	28
2.4.4.3 Module de Young (E).....	29
2.4.4.4 Coefficient de poisson	29

2.4.4.5	Température de Debye.....	29
---------	---------------------------	----

Chapitre 3 : Résultats et Discussions

3.1.	Introduction	31
3.2	Détails de calcul.....	31
3.3.	Propriétés structural de LiZnAs.....	31
3.4	Propriétés électroniques.....	33
3.4.1	Bandes d'énergies.....	34
3.5.	Propriété élastiques.....	36
	Conclusion générale.....	39
	Références.....	40

Liste des Figures

Figures	Titres	Pages
Figure1.1	Interdépendance des équations de Kohn-Sham.	14
Figure1.2	L'organigramme d'un calcul auto-cohérent de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT).	16
Figure2.1	Réseau triclinique primitif de l'espace tridimensionnel	22
Figure2.2	La relation entre la structure cristalline et la structure de bandes des matériaux semiconducteurs	24
Figure2.3	Composantes normales et tangentielles d'un tenseur de contraintes	25
Figure3.1	: Energie totale en fonction du volume pour l'alliage LiZnAs (les symboles montrent les valeurs calculés et les lignes pleines sont les ajustements à l'équation d'état de Murnaghan)	33
Figure3.2	: Structure de bande électronique calculée en utilisant GGA-PBE pour l'alliage LiZnAs	35
Figure3.3	Structure de bande électronique calculée en utilisant HSE06 pour l'alliage LiZnAs.	35

Liste des tableaux

Tableaux	Titres	Pages
Tableau3.1	Les Paramètres structuraux : paramètre du réseau (a , en unité Angstrom), le module de compressibilité (B , en unité GPa) et sa dérivé B' pour l'alliage LiZnAs	33
Tableau3.2	Quelques Énergies de bande interdite directes et indirectes calculées en utilisant la GGA et le HSE06, pour l'alliage semi-Heusler LiZnAs, comparées aux données expérimentales et théoriques disponibles	36
Tableau3.3	Les constants élastiques (C_{ij} , en GPA), et le paramètre d'anisotropie A (sans dimension) pour l'alliage semi-Heusler LiZnAs	36
Tableau3.4	Module de cisaillement G (en GPa), module de Young E (en GPa), Coefficient de poisson ν et le rapport B/G pour l'alliage semi-Heusler LiZnAs	38

Introduction

Introduction

La physique des matériaux constitue un domaine très actif dans la recherche scientifique et le développement technologique qui embrasse les différents secteurs industriels. Ce domaine ne fera que progresser plus en plus dans les applications technologiques, les notions fondamentales de la physique du solide avec un aperçu des principales caractéristiques des matériaux (métaux et alliages, céramiques, verres...), leur élaboration et leurs applications. Une attention particulière est accordée aux propriétés structurales, mécaniques (élasticité, métallurgie physique), électroniques (diélectriques, semi-conducteurs, conducteurs), magnétiques et même thermodynamiques.

L'étude des semi-conducteurs offre de nouvelles propriétés physiques qui constituent la base des dispositifs électroniques et optoélectroniques modernes pour le traitement de l'information et de la communication. Ces semi-conducteurs sont aussi d'une importance considérable dans l'industrie et en technologie. Divers paramètres influent sur le comportement des propriétés physiques des matériaux, on note en particulier la structure cristallographique, la constante de la maille, les contraintes et la température. La compréhension de ces propriétés dépend du milieu où se déplacent les électrons, de la disposition des atomes dans le cristal et de la structure énergétique correspondante à ce milieu.

Certains matériaux Half-Heusler affichent une autre sous-classe des matériaux semi-conducteurs et sont considérés comme des matériaux nouveaux pour la technologie énergétique. Les matériaux Half-Heusler sont considérés comme des matériaux thermoélectriques potentiels [1–3] en raison de leur grande stabilité en température. Les composés half-Heuslers ont suscité un intérêt considérable à la fois théorique et expérimental en raison de leurs propriétés physiques ambitieuses qui leur permettent de les utiliser pour des applications de spintroniques [4], thermodynamiques [5], thermoélectriques [6] et optoélectroniques [7]. Les matériaux Half-Heuslers ont une formule chimique XYZ, où X et Y sont des métaux de transition et Z désigne un élément de la colonne III-V,

Les objectifs principaux du présent travail résident dans la contribution à l'étude des propriétés structurales, électroniques et élastiques des alliages LiZnAs, Ce travail que nous présentons est composé de trois chapitres, l'organisation de ces chapitres est comme suit :

Dans le premier chapitre, tout d'abord, nous présentons un aperçu de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT), qui est à la base des méthodes modernes de calcul de structures électroniques. Puis, nous décrivons les équations de Kohn-Sham qui donnent une nouvelle forme de

Introduction

l'équation de Schrödinger. Ainsi, nous présentons les différentes approximations associées à cette théorie seront exposées à savoir : L'approximation de la densité Local (LDA) avec L'approximation du gradient généralisé (GGA).

Dans le deuxième chapitre, nous allons rappeler quelques propriétés physiques des matériaux à savoir les propriétés structurales, électroniques et élastiques.

Le troisième chapitre est consacré à la présentation et à la discussion des résultats obtenus concernant les propriétés structurales, électroniques et élastiques de composé Half-Heusler le *LiZnAs*.

Finalement, nous terminons par une conclusion générale qui regroupe tous les principaux résultats de ce travail.

CHAPITRE 1

La théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)

Chapitre 1: La théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)

1.1. Introduction

La physique de la matière condensée et la science des matériaux sont concernées fondamentalement par la compréhension et l'exploitation des propriétés des systèmes d'électrons et de noyaux atomiques interagissant. Ceci est bien connu depuis le développement de la mécanique quantique. Avec ceci vient la reconnaissance qu'au moins presque toutes les propriétés des matériaux peuvent être étudiées par des outils de calcul convenable pour résoudre ce problème particulier de la mécanique quantique. Malheureusement, les électrons et les noyaux qui composent les matériaux constituent un système à plusieurs corps fortement interagissant et ceci rend la résolution de l'équation de Schrödinger extrêmement difficile, et comme l'a déclaré Dirac (en 1929) le progrès dépend du développement des techniques approximatives suffisamment précises. Ainsi le développement de la théorie de la fonctionnelle de densité (*DFT*) pour décrire un matériau. Il faut savoir ses propriétés (électroniques, structurales, optique...etc.) et cela implique la connaissance des interactions entre les électrons et les ions qui le constituent. 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.

Dans le formalisme de la théorie de la fonctionnelle de la densité, on exprime l'énergie en fonction de la densité électronique. Les premiers à avoir exprimé l'énergie en fonction de la densité furent H. Thomas (1927), E. Fermi (1927, 1928) P.A. Dirac (1930) sur le modèle du gaz d'électrons non interagissant. Le but des méthodes *DFT* est de déterminer les fonctionnelles qui permettent de donner une relation entre la densité électronique et l'énergie [8].

La *DFT* a véritablement débuté avec les théorèmes fondamentaux de Hohenberg et Kohn en 1964[9], qui établissent une relation fonctionnelle entre l'énergie de l'état fondamental et sa densité électronique.

1.2. Équation Schrödinger d'un solide cristalline

L'équation de Schrödinger est l'équation fondamentale de la mécanique quantique, comme la loi de Newton en physique classique. On la retrouve pour décrire des phénomènes assez variés que ce soit dans l'optique quantique (laser), la physique atomique (supraconductivité, condensation de Bose-Einstein), la technologie électronique (semi-conducteurs, transistors, mémoires). Cette

Chapitre 1: La théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)

équation a été proposée de façon inductive par Schrödinger en 1926. L'objet central de la théorie de Schrödinger, nommée aussi Mécanique Ondulatoire [10]. La résolution de cette équation dépend des approximations utilisées. Il s'agit de rechercher les solutions de l'équation suivante :

$$H\Psi = E\Psi \quad (1.1)$$

Avec : H l'Hamiltonien, E son énergie totale. Généralement, l'Hamiltonien, H est donné par :

$$H = T_e + T_n + V_{e,N} + V_{e,e} + V_{N,N} \quad (1.2)$$

Ψ : La fonction d'onde du système.

T_e : L'énergie cinétique totale des électrons, et elle est définie comme :

$$T_e = \sum_{i=1}^{N_e} \frac{p_i^2}{2m_i} = \sum -\frac{\hbar^2(\nabla_i^2)}{2m_i} \quad (1.3)$$

T_N : L'énergie cinétique totale des noyaux, et elle est définie comme :

$$T_N = \sum_{\alpha=1}^{N_\alpha} \frac{p_\alpha^2}{2m_\alpha} = \sum_{\alpha=1}^{N_\alpha} -\frac{\hbar^2(\nabla_\alpha^2)}{2m_\alpha} \quad (1.4)$$

T_{e-e} : L'énergie d'interaction des électrons entre eux, et elle est définie comme :

$$V_{e-e} = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{i \neq j} \frac{1}{2} \left(\frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} \right) \quad (1.5)$$

V_{N-N} : L'énergie d'interaction des noyaux entre eux, et elle est définie comme :

$$V_{n-n} = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{\alpha \neq \beta} \frac{1}{2} \frac{Z_\alpha Z_\beta e^2}{|\vec{R}_\alpha - \vec{R}_\beta|} \quad (1.6)$$

V_{e-N} : L'énergie d'interaction noyaux-électrons, et elle est définie comme :

$$V_{e-N} = -\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{i,\alpha} \frac{e^2 Z_\alpha}{|\vec{R}_N - \vec{r}_i|} \quad (1.7)$$

Z_α et Z_β . sont les number atomique des noyaux α et β .

Chapitre 1: La théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)

i, j Sont les coordonnées des électrons.

m_i, M_α Sont les masses des électrons et des noyaux respectivement.

L'équation de Schrödinger doit être représentée sous la forme :

$$(T_e + T_N + V_{e-E} + V_{N-N} + V_{e-N})\Psi(r_1, r_2, \dots, \dots; R_1, R_2, \dots, \dots) = E\Psi(r_1, r_2, \dots, \dots; R_1, R_2, \dots) \quad (1.8)$$

La résolution de cette équation est trop complexe, voir même impossible car il s'agit d'un problème de N Corps en interaction entre eux, alors et pour résoudre cette équation, il faut parvenir à utiliser un certain nombre d'approximations.

1.2.1 Approximation de Born-Oppenheimer

Cette approximation se base sur le fait que la masse d'un noyau quelconque est nettement supérieure à celle de l'électron. Pour cette raison, le mouvement des noyaux par rapport aux électrons peut être négligé, c'est-à-dire que les noyaux seront considérés comme figés. Dans ce contexte, l'énergie cinétique des noyaux est nulle ($T_N = 0$) et l'énergie coulombienne (V_{N-N}) due à la répulsion entre noyaux devient une constante. A ce stade, nous passons d'un problème pour lequel il nous fallait résoudre l'équation de Schrödinger d'un système à N électrons +M noyaux, à la résolution de l'équation de Schrödinger pour un système à N électrons ressentant le potentiel des noyaux Potentiel extérieur

$$H_e = T_e + V_{e,e} + V_{e,N} \quad (1.9)$$

L'équation Schrödinger électronique peut s'écrire alors comme suite :

$$\sum_{i=1}^{N_e} -\frac{\hbar^2 \Delta_i}{2m_i} + \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{i \neq j} \frac{1}{2} \left(\frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} \right) - \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{i,\alpha} \frac{e^2 Z_\alpha}{|\vec{r}_i - R_\alpha|} = E_e \Psi_e. \quad (1.10)$$

E_e : représente l'énergie des électrons qui se déplacent dans le champ électrique créé par les noyaux fixes

L'approximation adiabatique réduit le degré de complexités mais reste difficile à résoudre l'équation, pour cela d'autres approximations sont nécessaires comme la méthode de Hartree et de Hartree-Fock

Chapitre 1: La théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)

1.2.2 Approximation de Hartree -Fock

Cette approximation consiste à supposer que chaque électron se déplace indépendamment dans un champ moyen créé par les autres électrons et noyaux. On ramène donc le problème relatif à un grand nombre d'électrons à un problème à un seul électron.

L'hamiltonien peut alors être écrit comme une somme d'hamiltoniens décrivant un seul électron comme suit:

$$H = \sum H_i \quad (1.11)$$

$$\text{Avec } H = \frac{-\hbar^2}{2m} \Delta_i + U_i(r_i) + V_i(r_i) \quad (1.12)$$

Tel que :

$$U_i(r_i) = \frac{1}{2} \sum_k \frac{z_k e^2}{4\pi\epsilon |r_i - R_k|} \quad (1.13)$$

est l'énergie potentielle de l'électron (i) dans le champ de tous les noyaux (k).

R_k est la position fixe des noyaux (k)

$$V_i(r_i) = \frac{1}{2} \sum_j \frac{e^2}{4\pi\epsilon |r_i - r_j|} \quad (1.14)$$

$V_i(r_i)$ est le champ effectif de Hartree.

La fonction d'onde du système électronique entier, quant à elle, a la forme d'un produit de fonctions d'ondes de chacun des électrons, et l'énergie de ce système est égale à la somme des énergies de tous les électrons, soit :

$$\Psi_e(r_1, r_2, \dots, r_N) = \prod_i \Psi(r_i) \quad (1.15)$$

$$\text{Et } E_e = \sum_i E_i \quad (1.16)$$

$$\text{Avec } H_i \Psi_i = \epsilon_i \Psi_i \quad (1.17)$$

Chapitre 1: La théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)

Le système d'équation (1-16) se résout de manière auto-cohérente. Le champ de Hartree permet de ramener l'équation multiple à un système d'équation d'un seul électron. Mais tant que l'électron est un fermion donc la fonction d'onde totale doit être antisymétrique par rapport à l'échange de deux particules quelconques qui est négligé par Hartree. Pour corriger ce défaut, Fock [11], a proposé d'appliquer le principe d'exclusion de Pauli, donc la fonction d'onde électronique s'écrit sous la forme d'un déterminant de Slater [11]

$$\Psi_e = \Psi(r_1, r_2, \dots, r_n) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \Psi_1(r_1)\Psi_1(r_2) \dots \dots \Psi_1(r_n) \\ \Psi_2(r_1)\Psi_2(r_2) \dots \dots \Psi_2(r_n) \\ \dots & \dots & \dots \\ \Psi_n(r_1)\Psi_n(r_2) \dots \dots \Psi_n(r_n) \end{vmatrix} \quad (1.18)$$

Où $\frac{1}{\sqrt{N!}}$ est la constante de normalisation.

Cette approximation conduit à de bons résultats, notamment en physique moléculaire, elle ne peut donc traiter que des systèmes avec peu d'électrons comme des petites molécules. Elle ne tient pas compte des effets de corrélations électroniques, et pour le traitement des systèmes étendus comme les solides reste difficile à appliquer [12].

1.3 Théorie de la Fonctionnelle de la Densité (DFT)

L'idée fondamentale de la DFT est de prendre la densité électronique de l'état fondamental $\rho(r)$ comme la variable principale, et décrire toutes les autres grandeurs en fonction de cette variable. La base de cette théorie c'est le principe variationnel, qui impose à l'énergie totale d'être une seule et unique fonctionnelle de la densité, et que cette énergie est minimale pour la densité de l'état fondamental. La DFT s'est donné pour but de déterminer, à l'aide de la seule connaissance de la densité électronique $\rho(r)$, les propriétés de l'état fondamental d'un système composé d'un nombre fixes d'électrons en interaction avec les noyaux.

La meilleure procédure de réalisation de la DFT est celle de Kohn - Sham [13]. Ils ont traité le problème de N corps à l'aide des équations de Schrödinger à une seule particule, nommées les équations de Kohn - Sham, la résolution de ces équations conduit directement à l'énergie $E(\rho)$ et la densité $\rho(r)$ de l'état fondamental. La fonctionnelle $E(\rho)$ contient une contribution non classique,

Chapitre 1: La théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)

qu'on appelle énergie d'échange et de corrélation $E_{xc}(\rho)$ et sa dérivée par rapport à (r) qui représente le potentiel d'échange et de corrélation $V_{xc}(\rho)$

1.3.1 L'approche de Thomas-Fermi

La théorie de la fonctionnelle de densité considère l'énergie d'un système d'électrons en interaction dans un potentiel dépendante de la distribution de densité $\rho(r)$ de ces électrons. Cette idée forme la base de la méthode de Thomas-Fermi. Peu de temps après la formulation des lois de la mécanique quantique Thomas et Fermi (1927) [14,15] avaient déjà essayé d'exprimer l'énergie totale en fonction de la densité. Ils ont utilisé l'expression locale de l'énergie cinétique et l'énergie d'échange et de corrélation du gaz d'électrons homogènes pour construire les mêmes quantités pour le système inhomogène de la façon suivant :

$$E_\alpha = \int E_\alpha[\rho(r)]d^3r \quad (1.19)$$

Ou $E_\alpha = [\rho(\vec{r})]$ représente la densité d'énergie correspondante à la portion α pour le gaz homogène d'électrons, cette méthode repose sur un modelé statistique afin d'approximer la distribution électronique autour d'un atome. La base mathématique utilisée était de postuler que les électrons sont distribués d'une manière uniforme dans l'espace des phases, dans chaque volume $V = L^3$ on a un certain nombre fixe des électrons N et nous supposons que les électrons de chaque cellule sont des fermions indépendants a la température 0K [16] . Pour chaque élément volumique $d^3\vec{r}$ il est possible de remplir une sphère d'espace de mouvement jusqu'au rayon de Fermi [17] R_f :

$$V = \frac{4}{3}\pi R_f^3(r) \quad (1.20)$$

Le nombre d'électrons en coordonnées spatiales dans cet espace des phases donne :

$$n(r) = \frac{8}{3L^3}\pi R_f^3(r) \quad (1.21)$$

La distribution de Fermi-Dirac donnant la densité de charge sous la forme suivante :

$$R = \frac{1}{3\pi^2} \left(\frac{2m}{\hbar^2} \right)^{\frac{3}{2}} E_f^{\frac{3}{2}} \quad (1.22)$$

Chapitre 1: La théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)

E_f est l'énergie de Fermi. Avec l'énergie cinétique du gaz homogène est donnée par la formule suivante :

$$T = \frac{3}{5} \rho E_f \quad (1.23)$$

Ça veut dire que la densité de l'énergie cinétique est donnée comme suit :

$$E_\rho = \frac{3}{5} \frac{\hbar}{2m} (3\pi^2)^{\frac{2}{3}} \rho^{\frac{5}{3}} \quad (1.24)$$

Donc l'énergie cinétique est écrite sous la forme :

$$T_F = C_k \int \rho(r)^{\frac{5}{3}} d^3\vec{r} \quad (1.25)$$

Où $C_k = \frac{3(3\pi^2)^{\frac{2}{3}}}{10}$ c'est-à-dire que le système inhomogène est considéré

Localement comme étant un système homogène, c'est la même approximation utilisée dans la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT). Un peu plus tard, Dirac [18] a proposé que les effets d'échanges soient pris en compte en incorporant un terme correspondant à la densité d'énergie d'échange dans un gaz homogène d'électrons. Toutes ces approximations auparavant ont contribué au développement de la théorie de la fonctionnelle de densité.

1.3.2 La densité électronique

En effet, un electron ne peut être localiser en tant que particule individuelle [19] , par contre sa probabilité de présence dans un élément de volume peut être estimée et correspond à la densité électronique $\rho(\vec{r})$. Les électrons doivent donc être considérés dans leur aspect collectif (nuage électronique) et la densité électronique permet de connaître les régions de L'espace ou les électrons séjournent le plus souvent. La densité électronique $\rho(r)$ est une fonction positive dépendant uniquement des trois coordonnées (x,y,z) de l'espace. Cette quantité s'annule à l'infini et vaut N_e (nombre total).

$$\begin{cases} \rho(\vec{r} \rightarrow \infty) = 0 \\ \int \rho(\vec{r}) dr = N_e \end{cases} \quad (1.29)$$

Chapitre 1: La théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)

$\rho(\vec{r})$ représente donc, par définition, la probabilité de trouver un électron dans un volume unitaire $d\tau$ défini par r . Ainsi, la densité électronique à la différence de la fonction d'onde, est une observable qui peut être mesurée expérimentalement (par diffraction X). Finalement on peut remarquer que $\rho(r)$ semble contenir assez d'informations pour décrire le système tandis que Ψ dispose de beaucoup plus d'informations dont certaines ne sont pas nécessaires pour la description de la liaison chimique.

L'ensemble de ces arguments semble indiquer que la densité électronique suffit à la détermination complète des propriétés d'un système atomique et c'est pour cette raison plusieurs tentatives de mise en place d'un formalisme quantique basé sur cette quantité ont été proposées. Mais c'est à Hohenberg et Kohn que nous devons la proposition d'un formalisme exact énoncé sous la forme de deux postulats.

1.3.3 Théorème de Hohenberg et Kohn

En 1964, Hohenberg et Kohn [19] ont formulé et ont démontré le théorème qui a mis, sur des bases mathématiques solides, les idées précédentes, qui ont été proposées la première fois par Thomas et Fermi. Le théorème montre que le potentiel externe s'exprime de façon unique à partir de la densité électronique $\rho(r)$ de l'état fondamental à une constante près. D'après ce théorème la variable de base n'est plus nécessairement la fonction d'onde ; la variable de base est désormais la densité électronique $\rho(r)$ qui décrit complètement l'état fondamental et toutes ses propriétés, ceci conduit à la formulation du second théorème Hohenberg et Kohn.

1.3.3.1 Théorème 1

Pour tout système de particule en interaction un potentiel externe V_{ext} détermine, à un constant près. Par la densité électronique $\rho(r)$ du système dans son état fondamental, et à partir de là, l'énergie totale du système à l'état fondamental est également une fonctionnelle unique universelle de densité électronique de la densité électronique soit [20] :

$$E = E(\rho) \tag{1.30}$$

Chapitre 1: La théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)

1.3.3.2 Théorème 2

Ce théorème montre que la fonctionnelle d'énergie $E(\rho)$ est minimum quand une densité électronique quelconque ρ correspond à la densité de l'état fondamental ρ_0 [20] :

$$E(\rho_0) = \text{Min } E[\rho(r)] \quad (1.31)$$

Hohenberg et Kohn ont montré que la vraie densité de l'état fondamental c'est celle qui minimise l'énergie $E[\rho]$, et toutes les autres propriétés sont aussi une fonctionnelle de cette densité. L'énergie de l'état fondamental d'un système électronique dans un potentiel extérieur est déterminée par la méthode variationnelle.

1.3.4 Théorème de Kohn et Sham

Les approximations précédentes restent insuffisantes pour décrire complètement le système à un électrons. Alors que, les équations de Kohn et sham [20] permettent d'obtenir l'énergie de l'état fondamental d'un système électronique. L'idée est de remplacer par un système fictif N à un d'électron. Ces électrons doivent être plongés dans un potentiel extérieur effectif, c'est la première équation de Kohn et sham. L'énergie totale des électrons E .

$$E = T + V \quad (1.32)$$

$$E_{HF} = T_0 + V_H + V_X \quad (1.33)$$

Avec V_X : potentiel d'échange ($V_X = V - V_H$)

L'énergie Hartree -Fock donnée par :

$$E_{HF}[\rho] = T_0[\rho] + V_H[\rho] + V_X[\rho] + V_C[\rho] \quad (1.34)$$

Le potentiel d'échange et corrélation set donne par la fonctionnelle dérivée :

$$V_{XC} = \frac{\partial E_{XC}[\rho(r)]}{\partial \rho(r)} \quad (1.35)$$

Donc l'énergie totale du système s'écrit sous la forme :

Chapitre 1: La théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)

$$E[\rho] = T_0[\rho] + V_H[\rho] + V_{XC}[\rho] + V_{ext}[\rho] \quad (1.36)$$

Et l'Hamiltonien du système (appelé l'Hamiltonien de Kohn-Sham) devient

$$\hat{H}_{KS} = T_0 + V_H + V_{XC} + V_{ext} \quad (1.37)$$

Alors que Les équations de Kohn-Sham s'écrivent du formulaire suivant :

$$\hat{H}_{KS}\phi_i(r) = \varepsilon_i\phi_i(r) \quad (1.38)$$

La fonctionnelle d'échange-corrélation se doit de tenir compte, en plus du calcul auto cohérent, de la différence d'énergie cinétique entre le système fictif non interactif et le système réel ainsi le calcul de l'énergie et du potentiel d'échange -corrélation repose sur un certain nombre d'approximations qui sont la *LDA* et la *GGA*

1.3.4.1 Equations de Kohn-Sham

Puisqu'il existe une solution unique pour la densité de l'état fondamental, il ne manque plus que la façon de calculer cette densité. En 1965 Kohn et Sham .mettent alors en place une méthode pratique pour réaliser ce calcul de manière approchée. L'idée géniale est de remplacer le système de particules réelles par un système équivalent à particules indépendantes, tel que dans l'état fondamental ces deux systèmes aient la même densité. Ainsi le système de départ est remplacé par un système fictif de particules indépendantes plongées dans un potentiel moyen. Le minimum d'énergie du système fictif de Kohn-Sham correspond à l'état fondamental souhaité pour lequel on obtient la densité associée.

La densité de Kohn-Sham s'écrit en fonction des N fonctions d'ondes des particules libres :

$$\rho(r) = \sum_{i=1}^N [\phi_i(r)^2] \quad (1.39)$$

La fonctionnelle de Kohn-Sham s'écrit :

$$E_{KS}(\rho) = T_{KS} + E_{XC}(\rho) + E_H(\rho) + \int \rho(r)V_{ext}(r)dr \quad (1.40)$$

Avec T_{ks} l'énergie cinétique.

Chapitre 1: La théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)

$$T_{KS} = \sum_{i=1}^N \langle \varphi_i(r) | \frac{\vec{\nabla}_i^2}{2} | \varphi_i(r) \rangle = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N |\vec{\nabla} \varphi_i(r)|^2 \quad (1.41)$$

E_H L'énergie d'Hartree.

$$E_H(r) = \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(r)\rho(r')}{|r-r'|} dr dr' \quad (1.41)$$

Et E_{XC} L'échange-correlation.

Les fonctions d'onde φ sont alors obtenues par la solution d'une équation de type Schrodinger avec un potentiel effectif.

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \Delta + V_{ext}(r) \right] \varphi_i(r) = \xi_i \varphi_i(r) \quad (1.42)$$

Avec

$$V_{eff}(r) = V_{ext}(r) + V_H(r) + V_{XC}(r) \quad (1.43)$$

Et Le potentiel d'échange et de corrélation qui est donné par :

$$V_{XC}(r) = \frac{\partial E_{XC}[\rho(r)]}{\partial \rho(r)} \quad (1.44)$$

$$V_H(r) = \frac{1}{2} \int \frac{\rho(r')}{|r-r'|} dr' \quad (1.45)$$

V_H (r) est le potentiel de Hartree ou potentiel d'interaction coulombienne classique entre les particules de gaz électronique

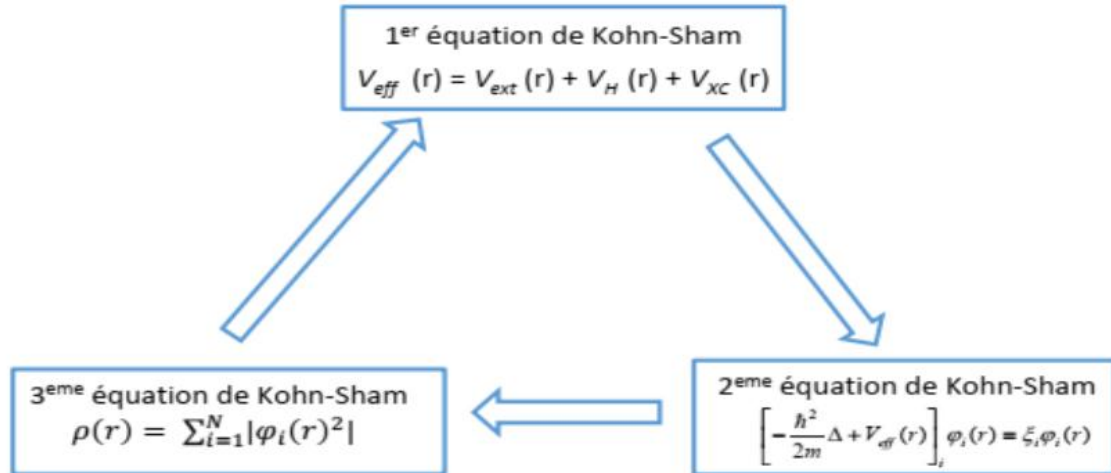


Figure. 1.1 : Interdépendance des équations de Kohn-Sham.

1.3.4.2 Résolution des équations de Kohn-Sham

Pour résoudre les équations de Kohn-Sham, il faut choisir une base pour les fonctions d'onde que l'on peut prendre comme une combinaison linéaire d'orbitales, appelé orbitales de Kohn-Sham (KS) :

$$\psi_i(r) = \sum C_{ij} \phi_i(r) \tag{1.46}$$

Où les $\phi_i(r)$: sont les fonctions de base et les C_{ij} les coefficients de développement.

La résolution des équations de Kohn et Sham revient à déterminer les coefficients C_{ij} pour les orbitales occupées qui minimisent l'énergie totale. La résolution des équations de KS pour les points de symétrie dans la première zone de Brillouin permet de simplifier les calculs. Cette résolution se fait d'une manière itérative en utilisant un cycle d'itérations auto cohérent (Figure 1.1). Ceci est réalisé en injectant la densité de charge initiale ρ pour diagonaliser l'équation séculaire :

$$(H - \xi S) C_i = 0 \tag{1.47}$$

Où H représente la matrice hamiltonienne et S la matrice de recouvrement.

Chapitre 1: La théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)

Ensuite, la nouvelle densité de charge ρ_{out} est construite avec les vecteurs propres de cette équation séculaire en utilisant la densité de charge totale qui peut être obtenue par une sommation sur toutes les orbitales occupées (1.47). Si l'on n'obtient pas la convergence des calculs, on mélange les densités de charges ρ_{out} et ρ_{in} de la manière suivante :

$$\rho_{in}^{i+1} = (1 - \alpha)\rho_{in}^i + \alpha\rho_{out}^i \quad (1.48)$$

i représente la i_{eme} itération et α un paramètre de mixage. Ainsi la procédure itérative peut être poursuivie jusqu'à ce que la convergence soit réalisée.

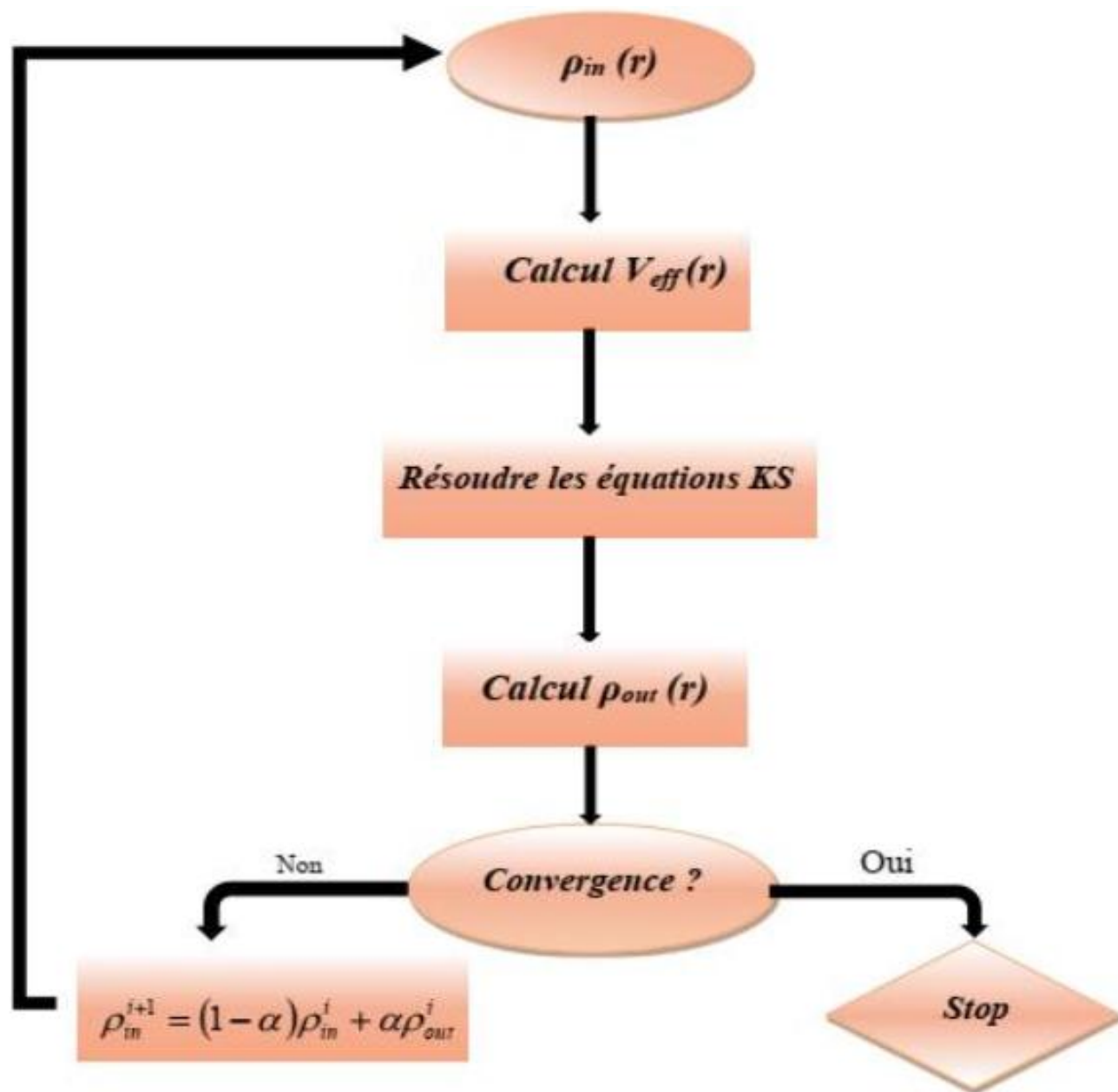


Figure 1.2 : L'organigramme d'un calcul auto-cohérent de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT).

1.3.5 La fonctionnelle de l'échange-corrélation

Le but de la méthode de la fonctionnelle de la densité est la détermination de la fonctionnelle d'échange-corrélation. C'est le dernier terme pour lequel nous ne connaissons pas d'expression en fonction de la densité ou les orbitales. La recherche d'approximation précise pour l'échange-

Chapitre 1: La théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)

corrélation est toujours d'actualité et nous ne présentons ici que les fonctionnels standards, qui ont déjà été largement utilisées.

1.3.5.1 L'approximation de la densité Local (LDA)

L'idée de la LDA est de considérer l'énergie d'échange et de corrélation comme une quantité locale, définie en un point r , dépendant faiblement des variations de la densité au tour de ce point r . Ainsi, en un point r auquel correspond une densité $\rho(\vec{r})$, il sera associé un potentiel d'échange et de corrélation comparable à celui d'un gaz d'électrons de même densité $\rho(\vec{r})$. L'énergie d'échange et de corrélation totale E_{xc} s'exprime alors en fonction de l'énergie d'échange-corrélation par particule ε_{xc} de la manière suivante :

$$E_{xc}^{LDA}[\rho(\vec{r})] = \int \rho(\vec{r}) \varepsilon_{xc}^{hom}[\rho(\vec{r})] d^3r \quad (1.49)$$

$E_{xc}^{LDA}[\rho(r)]$: représente l'énergie d'échange-corrélation des électrons en interaction mutuelle de densité uniforme $\rho(r)$.

Dans la pratique, la LDA donne des résultats d'une précision satisfaisante à première vue. Cette méthode permet d'obtenir l'énergie d'échange-corrélation en divisant le matériau en de petits volumes ayant une densité électronique constante. De ce fait, la LDA se révèle très performante pour des systèmes dont la densité varie peu ou lentement. Mais les résultats sont moins bons pour des systèmes où la densité électronique est moins homogène. En particulier, certaines quantités telles que l'énergie de cohésion sont fortement surestimées, d'autres telles que les paramètres de maille et longueur de liaison sont sous-estimées.

L'expression des énergies d'échange-corrélation doit donc prendre en compte les variations locales de la densité $\rho(\vec{r})$, d'où le développement de nouvelles méthodes.

1.3.5.2 Approximation du gradient généralisé GGA

Pour améliorer certains nombres de problème de la LDA pour certaines applications, il faut introduire des termes en gradient dans l'expression de l'énergie d'échange et de corrélation, c'est à dire tenant compte de l'inhomogénéité de la densité électronique. Cette amélioration est connue sous

Chapitre 1: La théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)

le nom de L'approximation du gradient généralise (GGA, Généralized Gradient Approximation) ^[21]. Ainsi la fonctionnelle $E_{xc}[\rho(\vec{r})]$ rend compte du caractère non uniforme du gaz d'électrons.

Dans ce cas, la contribution de $E_{xc}[\rho(\vec{r})]$ à l'énergie totale du système peut être additionnée de façon cumulée à partir de chaque portion du gaz non uniforme comme s'il était localement non uniforme. Elle s'écrit de la forme :

$$E_{XC}^{GGA}[\rho(\vec{r})] = \int [\rho(\vec{r})] \xi_{xc}[\rho(\vec{r}), |\nabla, [\rho(\vec{r})]|^2] d^3r \quad (1.50)$$

Où $\xi_{xc}[\rho(\vec{r}), |\nabla, [\rho(\vec{r})]|^2]$ représente l'énergie d'échange-corrélation par électron dans un système d'électrons en interaction mutuelle de densité non uniforme.

1.3.6 Méthodes des Pseudo potentiels et ondes plans

L'idée du pseudo potentiel a été développée par Phillips et Kleinman à la des années 1950 [22], et par Heine et Cohen 1970 [23] et Yin et Cohen 1982 [24].

L'approche du pseudo potentiel (PP) utilise une description quantique des interactions électroniques, dans le cadre de la DFT. Elle est basée sur un couplage d'ondes planes et de PP, via une technique de transformée de Fourier. Cette méthode est extrêmement précise, et raisonnablement rapide (faisant abstraction des électrons de cœur) pour la modélisation des matériaux. Dans les méthodes PP, les forces agissant sur les atomes au sein de la maille peuvent être calculées une fois que la description des interactions électroniques est achevée. L'état fondamental du système est alors déterminé. Plusieurs codes ont été créés dans ce cadre, tels que CASTEP ^[25], SIESTA [26], ABINIT [27], et le code VASP [28] ...etc.

1.3.6.1 Théorème de Bloch et ondes planes

Le théorème de Bloch [29] stipule que dans un cristal parfait, à 0⁰K, les atomes sont arrangés de manière parfaitement périodique. Cette périodicité est aussi caractéristique du potentiel cristallin, de sorte qu'en un point quelconque r , on peut écrire : $V_{ext}(r) = V_{ext}(r + R)$, avec R un vecteur du réseau direct. La fonction d'onde (ψ_i), en fonction des vecteurs de l'espace réciproque, peut alors s'exprimer :

Chapitre 1: La théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)

$$\psi_i(r) = u_i(r)e^{iK \cdot r} \quad (1.51)$$

où k est un vecteur d'onde de l'espace réciproque. Le deuxième terme de cette équation est la fonction d'onde périodique au sein de la cellule unitaire. Elle peut être développée en série d'ondes planes, avec des vecteurs d'ondes du réseau réciproque comme suit :

$$u_i(r) = \sum_G C_G(K)e^{iG \cdot r} \quad (1.52)$$

En combinant les équations (1.44) et (1.45) on obtient la fonction d'onde mono-particule écrite comme une somme d'ondes planes :

$$\psi_i = \sum_G C_G(K)e^{i(k+G)r} \quad (1.53)$$

Pour décrire une fonction d'onde mono-particule, il faudrait logiquement un nombre infini d'ondes planes. Néanmoins, en pratique, ce nombre est limité par une énergie de coupure notée E_{cut} « Cut-off énergie ». Cette énergie de coupure permet de limiter la base aux ondes planes dont le vecteur $K \cdot G$ vérifie :

$$\frac{\hbar^2}{2m} |K + G|^2 \leq E_{cut} \quad (1.54)$$

Où m est la masse de l'électron. Plus E_{cut} est grande, plus la base est étendue mais plus le temps de calcul est important.

1.3.6.2 Intégration de la zone de Brillouin et points k

Le théorème de Bloch a permis de simplifier un système infini d'équations en un système fini mais pour un nombre infini de points k . Pour calculer l'énergie du système, il faut intégrer dans la zone de Brillouin (ZB). Pour une intégration précise, il faut échantillonner la ZB le plus finement possible. Ceci nécessite l'utilisation d'un maillage très dense, ce qui allonge considérablement le temps de calcul. Pour diminuer le nombre de points d'intégration, on peut utiliser les symétries du système. La méthode d'échantillonnage la plus répandue est celle proposée par Monkhorst et Pack ^[30] qui permet d'obtenir une grille uniforme de points k de dimension choisie.

Chapitre 1: La théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)

En pratique, le choix du maillage en points k est un point crucial de chaque calcul. Ces points appartiennent au réseau réciproque dont la taille est inversement proportionnelle au réseau direct. Donc, plus ce dernier est grand moins le réseau réciproque l'est, le nombre de points k nécessaire pour un bon échantillonnage est donc plus faible. Par contre, dans le cas où le réseau direct est de petite dimension, le réseau réciproque sera grand et le nombre de points k devra donc être plus important pour intégrer la ZB correctement. De plus, le nombre de points k dans une direction de l'espace doit également être proportionnel à celui des autres directions. Par exemple, si dans une direction la maille est deux fois plus grande que dans une autre il faudra deux fois moins de points k . Ceci est pour garder une répartition spatiale des points k la plus uniforme possible.

CHAPITRE 2

Propriétés Physiques des matériaux

2.1 Introduction

Les propriétés des matériaux sont souvent les limites de performances des systèmes conçus. La conscience de ces propriétés s'avère capitale mais il faut nécessairement savoir que ces propriétés macroscopiques sont très liées aux structures élémentaires de ces matériaux, c.à.d. descendre jusqu'à l'échelle atomique [31].

Dans ce chapitre, nous donnons les définitions de quelques propriétés physiques telles que les propriétés structurales, électroniques et élastiques des matériaux.

2.2 Les Propriétés structurales

L'état cristallin se distingue des autres états solides par le fait que, les atomes s'organisent suivant un ordre défini. Cet état est engendré par la répétition périodique d'atomes ou de groupement d'atomes (de même nature ou de nature différente) appelé motif du cristal ou maille suivant les trois directions de l'espace et qui permet, par translation, de générer la structure cristalline. Le résultat est un ensemble ordonné de noyaux et d'électrons liés entre eux par des forces essentiellement coulombiennes.

2.2.1 La constante de maille

La maille cristalline est définie par trois paramètres a , b , c et par trois angles qu'ils font entre eux comme c'est présenté sur la figure 2.1, suivant les valeurs relatives de six grandeurs on définit les différentes structures cristallines.

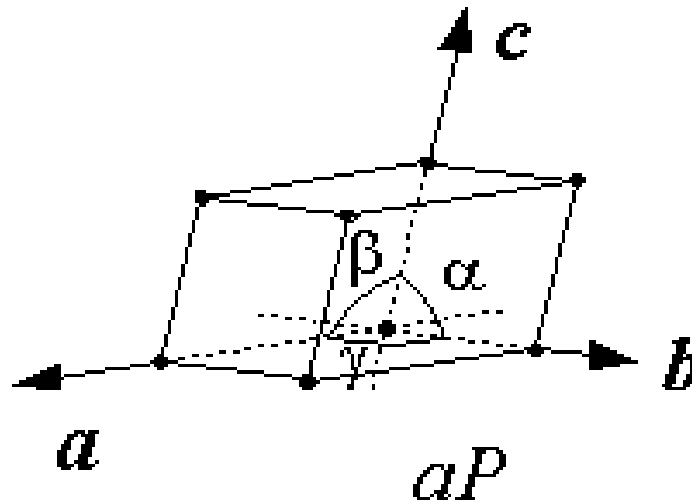


Figure 2.1: Réseau triclinique primitif de l'espace tridimensionnel

La constante de maille est définie comme étant la distance séparant deux mailles consécutives, notée a [32]. Sa détermination est la première étape à faire pour déterminer la structure d'un cristal. La connaissance de cette constante de maille permet de calculer la densité des atomes et donc également la densité électronique, il peut varier en fonction de la température et de la pression [33].

2.3 Les propriétés électroniques

2.3.1 Bande d'énergie

Les électrons dans un atome isolé ont des niveaux d'énergie bien définis. Les électrons d'un matériau de réseau cristallin périodique génèrent une interaction entre les niveaux permis. Cette interaction entraîne des états quasi continus très proches appelés bandes d'énergie. Les électrons dans un matériau sont circonscrits dans des bandes d'énergie séparées par des domaines d'énergie ne contenant plus d'orbitale ondulatoire d'électrons appelés bandes interdites ou trous d'énergie. La plus haute bande permise occupée et remplie est la bande de valence, celle la plus basse permise et vide est la bande de conduction [34].

Chapitre 2: Propriétés Physiques des matériaux

Les semiconducteurs II-VI ont longtemps constitué le prototype de matériaux radiatifs, grâce à leur bande interdite directe qui leur confère une forte efficacité radiative ainsi qu'à leur grande énergie du gap, conduisant à l'émission de photons situés dans le spectre du visible [35].

Les propriétés électroniques des matériaux sont dirigées par celles des électrons qui sont soumis à un potentiel périodique généré par les ions situés aux nœuds du réseau cristallin. Dans un cristal infini les porteurs de charge sont libres de se mouvoir dans les trois directions de l'espace et le vecteur d'onde de l'électron peut prendre toutes les valeurs possibles dans la première zone de Brillouin [36] .

2.3.2 Structure de bandes électronique

La structure de bandes d'un matériau permet de déterminer la nature du gap et sa valeur, ainsi que les transitions optiques possibles. On représente le diagramme énergétique en étudiant l'énergie E comme fonction du vecteur d'onde \vec{k} dans une direction cristallographique du réseau réciproque. Ce diagramme définit les extrema des bandes de conduction et de valence et montre les différents points de symétrie de la première zone de Brillouin.

2.3.3 Gap direct – Gap indirect

Pour un matériau semiconducteur, le maximum de la bande de valence et le minimum de la bande de conduction sont caractérisés par une énergie E et un vecteur d'onde \vec{k} . Dans l'espace réciproque, si ce maximum et ce minimum correspondent à la même valeur de \vec{k} : on dit que le semiconducteur est à gap direct. Si au contraire, ce maximum et ce minimum correspondent à des valeurs de \vec{k} différentes :on dit que le semiconducteur est à gap indirect; c'est le cas du silicium et du germanium. Cette distinction entre matériaux semiconducteurs à gap direct ou indirect est importante, particulièrement pour les applications optoélectroniques qui mettent en jeu à la fois des électrons et des photons. La figure 2.2 représente La relation entre la structure cristalline et la structure de bandes des matériaux semi-conducteurs.

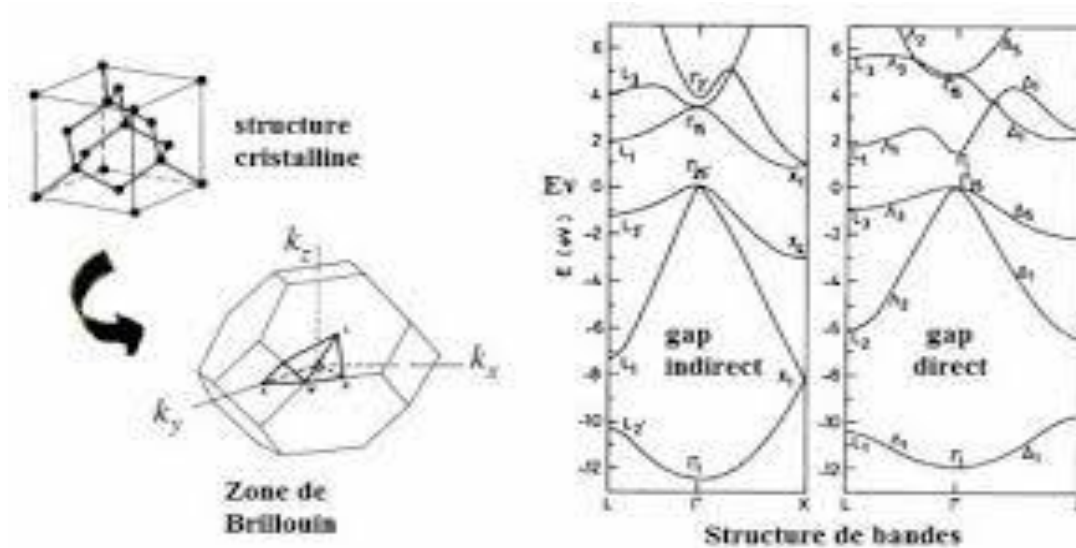


Figure 2.2 : La relation entre la structure cristalline et la structure de bandes des matériaux semi-conducteurs.

2.4 Les propriétés élastiques

Les propriétés élastiques des solides traduisent leurs réactions à l'intervention de certains facteurs extérieurs. Dans le cas le plus simple de tels facteurs sont les actions mécaniques : compression, traction, flexion, choc, torsion. Outre les interventions mécaniques, elles peuvent être thermiques, magnétiques, etc. Ces propriétés sont déterminées, en premier lieu, par les forces de liaisons qui interviennent entre les atomes ou les molécules constitutives d'un solide.

2.4.1 Les tenseurs des contraintes

La notion de contrainte résulte de la réflexion des forces intérieures qui naissent dans un objet lorsqu'on le déforme. Une contrainte est une force divisée par une surface, est donc homogène à une pression et exprimée en pascal. Le tenseur des contraintes noté σ , est une matrice 3×3 symétriques [37]. Les neuf composantes du tenseur de contrainte σ sont représentées sur la figure 2.3

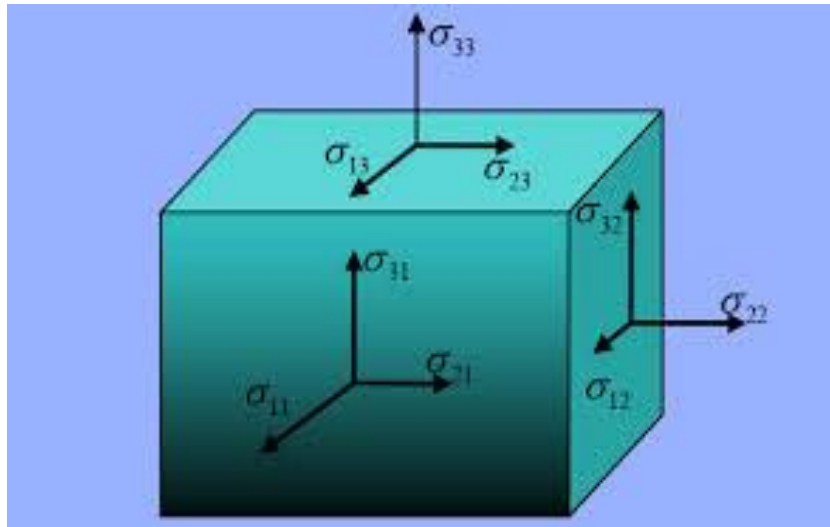


Figure 2.3 : Composantes normales et tangentielles d'un tenseur de contraintes

Dans cette notation, le premier indice (i) indique la direction de la force et le deuxième indice (j) indique la normale au plan sur lequel s'applique la force. Les composantes sont appelées contraintes normales, car elles agissent perpendiculairement aux différentes faces du cube (figure 2.3). Les éléments σ_{ij} avec $i \neq j$ sont les contraintes tangentielles puisqu'elles agissent sur les plans des surfaces. Les composantes de la contrainte ont la dimension d'une force par unité de surface ou d'une énergie par unité de volume.

Le tenseur des contraintes est symétrique et il s'écrit :

$$\sigma = \begin{vmatrix} \sigma_{xx} & \sigma_{xy} & \sigma_{xz} \\ \sigma_{yx} & \sigma_{yy} & \sigma_{yz} \\ \sigma_{zx} & \sigma_{zy} & \sigma_{zz} \end{vmatrix} \quad (2.1)$$

2.4.2 Tenseur de déformation

Un milieu est dit élastique s'il ne subit que des déformations réversibles, si en supprimant les forces responsables de ces déformations, le milieu retrouve sa forme initiale, cette déformation linéaire par rapport à une contrainte σ_{ij} , l'indice i correspond à la normale au plan sur lequel s'applique la force, par exemple la contrainte σ_{xy} est la force appliquée dans la direction x sur une

Chapitre 2: Propriétés Physiques des matériaux

surface unitaire d'un plan dont la normale est y , les neuf composantes σ_{ij} constituent un tenseur de contrainte d'ordre.

Lorsque le solide change de configuration subit une modification de volume sans changement de masse; c'est donc un processus dans lequel varie la distance entre certains points du corps, les formes les plus simples de la déformation sont la traction, la compression, la flexion, le cisaillement.

Le tenseur de déformation décrit la déformation propre du corps, c'est un tenseur symétrique par rapport à la diagonale principale sont égales entre elles ($e_{ij}=e_{ji}$).

$$T_d = \begin{vmatrix} e_{11} & 1/2 (e_{12} + e_{21}) & 1/2 (e_{13} + e_{31}) \\ 1/2 (e_{21} + e_{12}) & e_{22} & 1/2 (e_{23} + e_{32}) \\ 1/2 (e_{31} + e_{13}) & 1/2 (e_{32} + e_{23}) & e_{33} \end{vmatrix} \quad (2.33)$$

On note par T_d et ϵ on écrit

$$\epsilon = \begin{vmatrix} \epsilon_{11} & \epsilon_{12} & \epsilon_{13} \\ \epsilon_{21} & \epsilon_{22} & \epsilon_{23} \\ \epsilon_{31} & \epsilon_{32} & \epsilon_{33} \end{vmatrix} \quad (2.34)$$

Les composantes ϵ_{ii} décrivent les allongements ou les compressions les autres composants représentent la déformation de cisaillement

2.4.3 loi de Hooke

R.Hooke a été le premier à étudier expérimentalement les lois principales du comportement des matériaux dans le domaine élastique, il a établi qu'en traction d'un corps isotrope (pour un corps isotrope toutes les directions sont identiques) lorsque les déformations et les contraintes sont assez faibles, la déformation est proportionnelle à la contrainte appliquée, cela implique que le tenseur de déformation peut être relié au tenseur de la contrainte par une loi

linéaire (loi de Hooke) [38].

$$\epsilon_{ij} = \sum_{K,l} S_{ijkl} \sigma_{kl} \quad (2.35)$$

Où $i,j,k,l=1 \text{ à } 3$.

Chapitre 2: Propriétés Physiques des matériaux

Les symétries des tenseurs de contrainte et de déformation font qu'on se ramène généralement à une matrice 6×6 (notation de Voigt [39]).

Alors le tenseur de contrainte est :

$$\sigma = \begin{vmatrix} \sigma_{xx} & \sigma_{xy} & \sigma_{xz} \\ \sigma_{yx} & \sigma_{yy} & \sigma_{yz} \\ \sigma_{zx} & \sigma_{zy} & \sigma_{zz} \end{vmatrix} = \begin{vmatrix} \sigma_1 & \sigma_6 & \sigma_5 \\ \sigma_6 & \sigma_2 & \sigma_4 \\ \sigma_5 & \sigma_4 & \sigma_3 \end{vmatrix} \quad (2.36)$$

De meme pour le tenseur de déformation

$$\varepsilon = \begin{vmatrix} \varepsilon_{xx} & \varepsilon_{xy} & \varepsilon_{xz} \\ \varepsilon_{yx} & \varepsilon_{yy} & \varepsilon_{yz} \\ \varepsilon_{zx} & \varepsilon_{zy} & \varepsilon_{zz} \end{vmatrix} = \begin{vmatrix} \varepsilon_1 & 1/2 \varepsilon_6 & 1/2 \varepsilon_5 \\ 1/2 \varepsilon_6 & \varepsilon_2 & 1/2 \varepsilon_4 \\ 1/2 \varepsilon_5 & 1/2 \varepsilon_4 & \varepsilon_3 \end{vmatrix} \quad (2.37)$$

En notation contracté de Voigt, la relation entre déformation et contrainte s'écrit :

$$\varepsilon_j = \sum_j S_{ij} \sigma_j \quad (2.38)$$

Où $i,j=1,6$.

Les constantes S_{ij} [$i,j=1\grave{a}6$] sont appelées constantes d'élasticité. Et inversement, chaque composante des contraintes est liée linéairement à toutes les composantes du tenseur de déformation par relation :

$$\sigma_{ij} = \sum_{K,l} C_{ijkl} \varepsilon_{kl} \quad (2.39)$$

Où $i,j,k,l=1\grave{a}3$.

Pour un cristal cubique le nombre de constantes élastique est égal à 3, C_{11} C_{12} et C_{44} les autres composantes sont nulles, la matrice des constantes élastiques s'écrit dans ce cas :

$$\begin{bmatrix} C_{11} & C_{12} & C_{12} & 0 & 0 & 0 \\ C_{12} & C_{11} & C_{12} & 0 & 0 & 0 \\ C_{12} & C_{12} & C_{11} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & C_{44} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & C_{44} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & C_{44} \end{bmatrix} \quad (2.40)$$

2.4.4 quelques définitions

Les propriétés élastiques nous permettent de déterminer la réponse du cristal à des forces extérieures. Ils se caractérisent par des constantes élastiques, le module de Young, et le coefficient de poisson. Ils jouent un rôle important dans la déformation de la résistance des matériaux.

2.4.4.1 Module de compressibilité (B)

C'est une compression sous une pression P, on peut l'appeler Module de rigidité, qui peut être s'exprimé comme suit [40].

$$B = -V \frac{dP}{dV} \quad (2.41)$$

Ou V le volume du matériau.

Pour un système cubique, B peut être exprimer comme une combinaison linéaire de C_{11} et C_{12}

$$B = 1/3(C_{11} + 2C_{12}) \quad (2.42)$$

2.4.4.2 Module de cisaillement(G)

Appelé aussi module de glissement. Est une grandeur physique propre à chaque matériau qui intervient dans la caractérisation des déformations causées par des efforts de cisaillement.

L'expression de **G** dans la structure cubique :

$$\mathbf{G} = (\mathbf{G}_V + \mathbf{G}_R) / 2 \quad (2.43)$$

Tel que G_V : module de cisaillement de Voigt[41].

G_R : module de cisaillement de Reuss[42].

Avec:
$$G_V = \frac{c_{11}-c_{12}+3c_{44}}{5} \quad \text{et} \quad G_R = \frac{5c_{44}(c_{11}+c_{12})}{4c_{44}+3(c_{11}+c_{12})}$$

2.4.4.3 Module de Young (E)

Ou le module d'élasticité longitudinale, est la constante qui relie la contrainte de traction ou de compression et la déformation pour un matériau élastique isotrope.

$$E = \frac{9GB}{3B+G} \quad (2.44)$$

2.4.4.4 Coefficient de poisson

Est défini comme le rapport de la déformation latérale et la déformation axiale. Il mesure la stabilité d'un cristal contre le cisaillement.

$$\sigma = \frac{3B-2G}{2(3B+G)} \quad (2.45)$$

2.4.4.5 Température de Debye

La température de Debye θ_D définie la valeur maximale des énergies des vibrations, cette grandeur physique peut être déterminée à partir de chaleur spécifique ou bien à partir des coefficients élastiques

Les vitesses de l'onde sonore transversale et longitudinale sont données par les expressions :

$$V_l = \sqrt{\frac{B+4G/3}{\rho}} \quad (2.46)$$

$$V_t = \sqrt{\frac{G}{\rho}} \quad (2.47)$$

Ou ρ est la densité de masse du matériau.

La vitesse du son moyenne est la température de Debye peuvent être calculées à partir des relations :

$$v_{moy} = \left[\frac{3V_t^3 V_l^3}{2V_l^3 + V_t^3} \right]^{1/3} \quad (2.48)$$

$$\theta_D = \frac{\hbar}{K_B} (6\pi^2 n/V)^{1/3} v_{moy} \quad (2.49)$$

\hbar : est la constante de planck.

K_B : est la constante de Boltzman.

V : volume de la maille élémentaire.

n : nombre d'atomes

CHAPITRE 3

Résultats et Discussions

3.1. Introduction

Les matériaux Half-Heusler ont toujours fait l'objet de recherche et de développement approfondis, ils sont considérés comme des nouveaux matériaux pour la technologie énergétique. Leurs bandes interdites peuvent facilement être réglées de 0 à 4 eV en modifiant leur composition chimique. Ainsi, ils attirent une attention remarquable en tant que candidats potentiels pour des applications dans les cellules solaires et les matériaux thermoélectriques [43]. A cet effet nous nous intéressons dans ce mémoire à étudier les propriétés structurales, électroniques et élastiques de l'alliage semi-Heusler LiZnAs .

3.2 Détails de calcul

Dans ce travail, les calculs ont été réalisés en utilisant le code Castep (the Cambridge Serial Total Energy) [44], qui est une implémentation de la méthode des pseudo potentiels combinés avec les ondes planes (PP-PW) dans le cadre de la DFT [45]. On a étudié les propriétés structurales, électroniques et élastiques de l'alliage Half-Heusler LiZnAs . Dans la méthode (PP-PW), il y a deux paramètres de base, d'abord : l'énergie de coupure (cutoff) qui détermine le nombre d'ondes planes utilisées pour décrire les fonctions d'ondes électroniques, et le deuxième paramètre est le nombre de points d'intégration spécifiques à k dans la région de Brillouin, en utilisant la méthode standard de Monkhorst et Pack [46]. Pour assurer la convergence, l'énergie de coupure de l'onde plane a été choisie de 500 eV. Le maillage de la zone de Brillouin a été employé avec $8 \times 8 \times 8$ points de Monkhorst-Pack. L'approximation du gradient généralisé GGA-PBE développée par Perdew-Burke –Ernzerhof [47] pour toutes les propriétés étudiées. En plus, Il est bien connu que la GGA sous-estime les gaps d'énergie. Pour cela nous avons utilisé une fonctionnel hybride de Heyd-Scuseria-Ernzerhof noté HSE06 [48] pour étudier les propriétés électroniques, où les gaps énergétiques sont mieux prédits.

3.3. Propriétés structural de LiZnAs

L'étape la plus importante dans un calcul est la détermination des propriétés structurales du matériau étudié. Connaître ces informations nous permet Pour accéder ultérieurement à d'autres propriétés physiques (élastiques, électroniques, etc,...). Les alliages Half- Heusler ont une formule de XYZ. Dans notre cas X est Li, Y est Zn et Z est le As. Dans la structure Zinc blende l'anion occupe la position T_1 (0,0,0) et le cation occupe T_2 (1/4,1/

Chapitre 3: Résultats et Discussions

4,1/4), et les deux sites interstitiels $T_3(1/2,1/2,1/2)$ et $T_4(3/4,3/4,3/4)$ voisins du cation, sont vacants. Pour obtenir les composés Half Heusler il existe trois possibilités pour remplir les sites : l'anion occupe toujours la position $T_1(0,0,0)$ (dans notre cas c'est l'atome Zn). Si l'atome Z occupe le site T_2 et si l'atome X occupe le site T_3 , on obtient la phase α , et si l'atome X occupe T_4 on obtient la phase β . Et on obtient la phase γ si l'atome Z occupe le site T_3 et l'atome X occupe le site T_2 . Mais Les matériaux Half- Heusler sont généralement stable dans phases α ou l'atome de Li occupe le site interstitiels $T_3(1/2,1/2,1/2)$ et l'atome de Zn occupe $(0,0,0)$ et As occupé $(1/4,1/4,1/4)$, par ailleurs dans ce mémoire, on étudie le matériau LiZnAs dans la phase α .

pour obtenir les valeurs optimales des paramètres structurales à savoir le paramètre de réseau (a), le module de compressibilité (B) et sa dérivé par rapport à la pression B' , les énergies totales de l'alliage LiZnAs dans la phase α sont calculées pour plusieurs valeurs de volume puis ajustée à l'équation de Murnaghan [49] :

$$E(V) = E_0 + \frac{B}{B'(B'-1)} \left(V \left(\frac{V_0}{V} \right) - V_0 \right) + \frac{B}{B'} (V - V_0) \quad (3.1)$$

La Figure 3.1 représente les énergie totales en fonction du volume avec les ajustements de l'équation d'état de Murnaghan pour le composé LiZnAs. Les symboles montrent les valeurs calculés et les lignes pleines sont les ajustements à l'équation d'état de Murnaghan.

Les résultats obtenus pour le paramètre du réseau a_0 , le module de compressibilité B et sa dérivée B' des états d'équilibres de composé LiZnAs sont regroupés dans le Tableau 3.1, accompagnés avec les data disponibles dans la littérature à titre de comparaison. Nos résultats sont en accord avec les résultats expérimentaux [50] et théoriques disponibles[51].

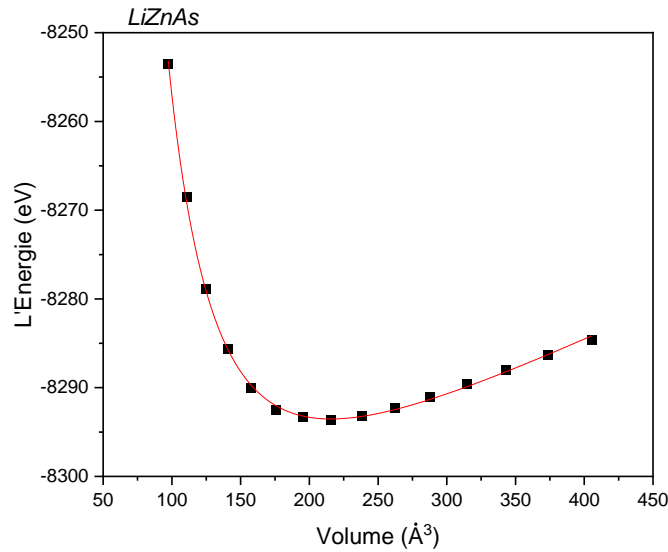


Figure 3.1 : Energie totale en fonction du volume pour l'alliage LiZnAs (les symboles montrent les valeurs calculés et les lignes pleines sont les ajustements à l'équation d'état de Murnaghan).

Tableau 3.1: Les Paramètres structuraux : paramètre du réseau (a , en unité Angstrom), le module de compressibilité (B , en unité GPa) et sa dérivé B' pour l'alliage LiZnAs.

Matériau	a (Å)	B (GPa)	B'	Références
LiZnAs	5.973	45.85	3.88	Nos Calculs(GGA)
	5.94			[50] ^{Exp.}
	5.98	55.91	3.9	[51] ^{Th.}

3.4 Propriétés électroniques

En physique du solide, la théorie des bandes est une modélisation des valeurs d'énergie que peuvent prendre les électrons d'un solide à l'intérieur de celui-ci. A partir de l'équation de dispersion $E(k)$, qui représente une propriété très importante dans le cas des semi-conducteurs, on peut déduire des grandeurs importantes telles que l'énergie du gap (E_g), la masse effective, les transitions électroniques et la largeur de la bande de valence....

3.4.1 Bandes d'énergies

En utilisant deux approximations de fonctionnels d'échange et de corrélation la GGA-PBE et le HSE06, nous avons calculé la structure de bande de l'alliage LiZnAs, les résultats sont présentés dans les figures (3.2 et 3.3)

Les structures de bandes obtenues pour le LiZnAs en utilisant la GGA et le HSE06 ont des allures très similaires. On définit le gap d'énergie comme la différence entre le maximum de la bande de valence (VBM : valence band maximum) et le minimum de la bande de conduction (CBM : conduction band minimum). Pour l'alliage LiZnAs, L'énergie maximale de la bande de valence et l'énergie minimale de la bande de conduction se trouvent sur le même point Γ . Par conséquent, ce matériau est un semi-conducteur à gap direct, avec une largeur de la bande interdite de l'ordre de 0.504 eV et 1.464 eV en utilisant la GGA et le HSE06 respectivement.

Tous les résultats des importants gaps d'énergies direct et indirect en utilisant les valeurs optimisées des paramètres de réseau obtenues par les deux approximations, la GGA et la HSE06 pour LiZnAs sont rassemblés dans le Tableau 3.2, accompagnés avec les résultats disponibles dans la littérature à titre de comparaison.

D'après ce Tableau, il est évident que la valeur du gap fondamental calculée en utilisant le HSE06 est plus proche de la valeur expérimental par comparaison avec celle obtenue en utilisant la GGA. Le HSE06 apporte alors une amélioration considérable à la valeur du gap comparativement à celle obtenue en utilisant la GGA.

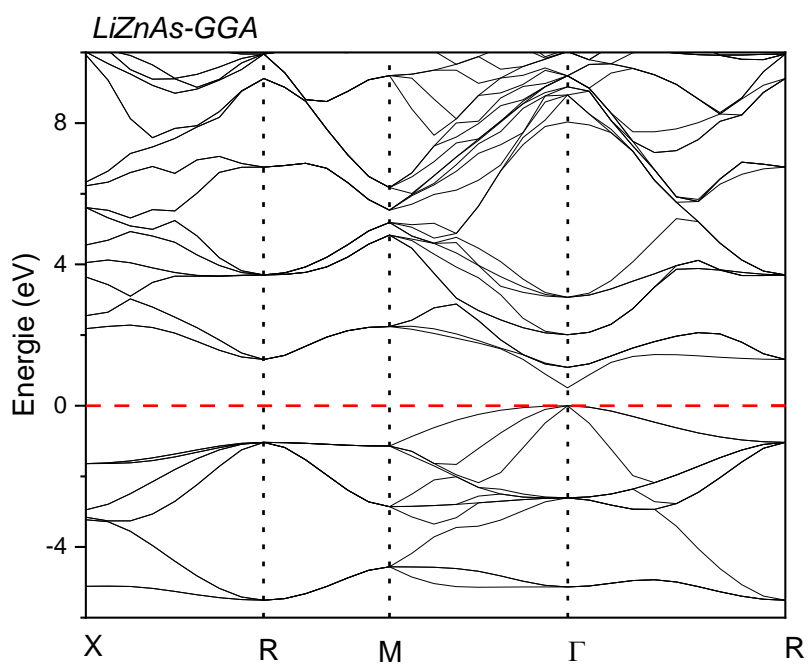


Figure 3.2 : Structure de bande électronique calculée en utilisant GGA-PBE pour l'alliage LiZnAs.

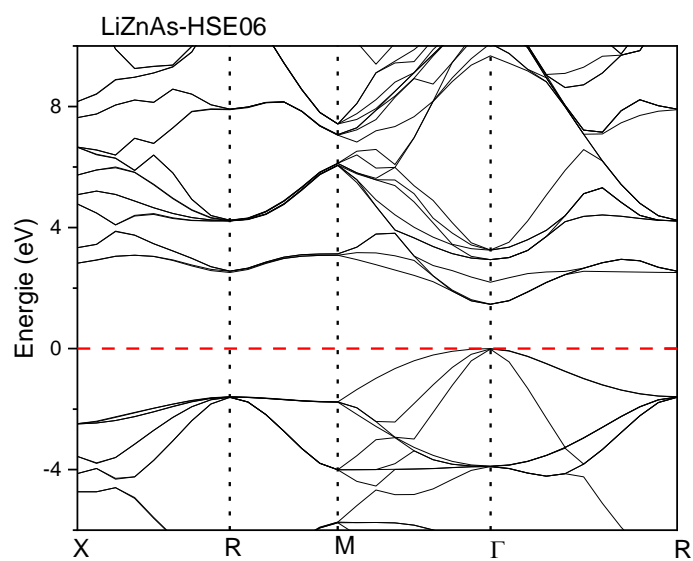


Figure 3.3 : Structure de bande électronique calculée en utilisant HSE06 pour l'alliage LiZnAs.

Chapitre 3: Résultats et Discussions

Tableau 3.2: Quelques Énergies de bande interdite directes et indirectes calculées en utilisant la GGA et le HSE06, pour l'alliage semi-Heusler LiZnAs, comparées aux données expérimentales et théoriques disponibles.

	$E_g^{\Gamma-\Gamma}$	$E_g^{\Gamma-X}$	$E_g^{\Gamma-R}$	Nature/gap	Références
LiZnAs	0.504	2.86	1.31	Direct	Nos Calculs (GGA)
	1.464	2.82	2.52	Direct	Nos Calculs (HSE06)
	1.51			Direct	[50] ^{Exp.}
	0.491; 1.581			Direct	[52] ^{Th.}

3.5. Propriété élastiques

Le tenseur élastique des cristaux cubiques à seulement trois constantes indépendantes C_{11} , C_{12} et C_{44} . Les valeurs des constantes élastiques calculées sont données dans le tableau 3.3, ainsi que le paramètre d'anisotropie A de l'alliage LiZnAs. d'après ce tableau ; on remarque Le matériau étudié est caractérisé par une grande valeur de C_{11} par rapport à C_{12} et C_{44} , signifiant qu'il est plus résistant à la compression unidirectionnelle qu'aux déformations de cisaillement. A partir des constantes élastiques nous obtenons le paramètre d'anisotropie A [53]. Pour un cristal isotropique A est égal à 1, tandis qu'une autre valeur supérieure ou inférieure à 1 signifie qu'il s'agit d'un cristal anisotrope. L'importance de la déviation de 1 est une mesure du degré d'anisotropie élastique possédé par le cristal. D'après la valeur de A listée dans le Tableau (3.3), nous pouvons observer que cette valeur n'approchent pas à 1, ce qui signifie que cet alliage est un matériau anisotrope.

Tableau 3.3: Les constants élastiques (C_{ij} , en GPA), et le paramètre d'anisotropie A (sans dimension) pour l'alliage semi-Heusler LiZnAs.

Matériau	C_{11}	C_{44}	C_{12}	A
LiZnAs	95.68	34.48	26.09	0.001

Chapitre 3: Résultats et Discussions

La stabilité mécanique d'un système de structure cubique nécessite que les trois constantes élastiques indépendantes C_{11} , C_{12} et C_{44} obéissent les conditions de Born et Huang [54,55] suivantes :

$$C_{11} - C_{12} > 0 ; C_{11} > 0, C_{44} > 0 ; (C_{11} + 2C_{12}) > 0 \quad (3-1)$$

D'après nos résultats, nous constatons que les critères de stabilité sont satisfaits pour ce composé; par conséquent ce composé est élastiquement stables. On peut obtenir d'autres propriétés élastiques importantes pour les différentes applications technologiques et fournissent une description fondamentale du comportement mécanique d'un matériau.

ν : le coefficient de Poisson qui permet de caractériser la traction du solide perpendiculairement à la direction de l'effort appliqué.

E : le module de Young qui mesure la résistance du solide au changement de sa longueur.

G : le module de cisaillement qui mesure la résistance au mouvement du glissement des plans à l'intérieur du solide avec les plans parallèles à ces derniers.

B : est le module de compressibilité qui mesure la résistance à une modification du volume dans les solides et donne ainsi une estimation de la réponse élastique d'un matériau à une pression hydrostatique,

B' : sa dérivée par rapport à la pression.

Nos résultats concernant le module de Young (E), le module de cisaillement (G) et le coefficient de Poisson (ν) de composé en utilisant la GGA est énuméré dans le Tableau 3.4. D'après ce tableau, on constate les résultats suivants :

- En comparant les valeurs de module de compressibilité B calculées par l'ajustement de l'équation d'état $E(V)$ avec celles déterminées à partir des constantes élastiques C_{ij} , on trouve qu'elles s'accordent parfaitement.
- La valeur du module de cisaillement G est inférieure à celle de B , par conséquent on déduit que le LiZnAs est plus résistant à la compression volumique qu'au cisaillement.
- Le module de Young E est relativement élevé, donc l'alliage LiZnAs est rigide.
- Pour déterminer si un matériau est fragile ou ductile, Pugh [56], a proposé la relation empirique ($B/G = 1.75$) reliant le module de compressibilité B au module de

Chapitre 3: Résultats et Discussions

cisaillement. Pour $B/G > 1.75$, le matériau est ductile, autrement, pour $B/G < 1.75$, le matériau est fragile. La valeur du rapport B/G pour notre composé est énumérés dans le Tableau 3.4. Dont, on voit clairement que B/G est inférieure à 1,75 ($B/G=1,42$ de LiZnAs), ce qui classifie le LiZnAs comme un matériau fragile.

Tableau 3.4: Module de cisaillement G (en GPa), module de Young E (en GPa), Coefficient de poisson ν et le rapport B/G pour l'alliage semi-Heusler LiZnAs.

Matériau	B	G	E	ν	B/G
LiZnAs	49.28	34.61	85.13	0.21	1.42

Conclusion générale

Chapitre 3: Résultats et Discussions

Dans le présent mémoire de master, nous avons présenté une étude par la méthode (PP-PW) dans le cadre de la DFT des propriétés structurales, électroniques et élastiques des composés LiZnAs.

Nous avons utilisé l'approximation du gradient généralisé (GGA-PBE) pour le terme du potentiel d'échange et de corrélation pour calculer les propriétés structurales, électroniques et élastiques, bien que, pour les propriétés électroniques nous avons utilisés aussi une fonctionnel hybride le HSE06, pour mieux prédire le gap énergétique.

Ce travail nous permet d'aboutir aux conclusions suivantes :

- ✓ Nos résultats concernant les propriétés structurales (le paramètre du réseau a , le module de compressibilité B et sa dérivée par rapport à la pression B') de l'état d'équilibre sont en bon accord avec d'autres calculs théoriques et les données expérimentales.
- ✓ Nos calculs montrent que LiZnAs est un matériau semi-conducteur à gap direct, en utilisant la GGA-PBE et le HSE06.
- ✓ Les valeurs calculées du gap de ce composé en utilisant le HSE06 est en accord avec ceux d'autres calculs théoriques et expérimentaux. Alors le HSE06 apporte une amélioration considérable à la valeur du gap comparativement à celle obtenue en utilisant la GGA.
- ✓ Nous avons calculé les constantes élastiques C_{ij} , et nous avons trouvé que la valeur de C_{11} est plus élevée par rapport à C_{12} et C_{44} , ce qui montre que le LiZnAs est plus résistant à la compression unidirectionnelle qu'aux déformations de cisaillement.
- ✓ On a trouvé que les trois constantes élastiques indépendantes C_{11} , C_{12} et C_{44} obéissent aux conditions de stabilités de Born et Huang, donc ce composé est mécaniquement.
- ✓ D'après la valeur de A ($A = 0,001$) nous pouvons observer que la valeur du A de ce composé n'approchent pas à 1, ce qui signifie que le LiZnAs est caractérisé par une profonde anisotropie.
- ✓ La valeur calculée de B/G et basant sur la proposition de Pugh, on a montré que LiZnAs doit être classés comme un matériau fragile.

Références

- [1] H. Hohl, A.P. Ramirez, C. Goldmann, G. Ernst, B. Wlfing, E. Bucher, J. Phys. Condens. Matter 11 (1999) 1697.
- [2] G.S. Nolas, J. Poon, M. Kanatzidis, MRS Bull. 31 (2006) 199.
- [3] C. Yu, T.-J. Zhu, R.-Z. Shi, Y. Zhang, X.-B. Zhao, J. He, Acta Mater. 57 (2009) 2757
- [4] I.Galanakis, P.Mavropoulos, P.H.Dederichs, J.Phys. D.Appl. Phys. 39: 765 (2006).
- [5] V.A.Dinh, K.Sato, H.K.Yoshida, J Supercond Nov Magn 23: 75 (2010).
- [6] Lihong Huang, et al, Recent progress in half-Heusler thermoelectric materials, Materials Research Bulletin, 76 : 107-112 (2016).
- [7] D.Kieven, R.Klenk, S.Naghavi, C.Felser, and T.Gruhn, I-II-V half-Heusle rcompounds for optoelectronics: Ab initio calculations, Phys. Rev. B81, 075208(2010).
- [8] R. G. Parr. And W. Yang. « Density Functional Theory », Oxford University Press, (1989).
- [9] P. Hohenberg, W. Kohn, Phys. Rev. B 136, 864 (1964).
- [10] H. Chemouri (2011), Étude théorique des réactions diels-alder : régio sélectivité, stéréo sélectivité, effet de solvant et de catalyseur, Thèse de doctorat, Université Abou-Bekr Belkaid, Tlemcen.
- [11] V. Fock, Z. Phys. 61, 126(1930); 62, 795 (1930).
- [12] N.Richard, CEA/DAM-Direction Ile de France (2002).
- [13] W. Kohn and L.J. Sham „Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects. Phys. Rev. 140 (1965) 1133 .
- [14] L. H. Thomas, Pro. Cambridge Philos. Soc. 23 (1927)542W. Heisenberg, Z. Physik 43 (1927) 172.
- [15] E. Fermi, Z. phys. 48 (1928) 73.

Références

- [16] P. A. M. Dirac, Proc. Cambridge Philos. Soc. 26 (1930) 376.
- [17] P. Hohenberg, W. Kohn, Phys. Rev. B 136 (1964) 864 D. R. Hamman, M. Shülter and C. Chiang, Phys. Rev. Lett. 43, 1494 (1979).
- [18] Norman H. March, Electron Density Theory of atoms and Molecules, Elsevier Science & Technology Books, 339 (1997).
- [19] W. Heisenberg, Z. Physik 43 (1927) 172.
- [20] A. Rouabhia, Thèse de Magister. Université des Sciences et de la Technologie d'Oran-Mohamed Boudiaf, (2010).
- [21] E. Bruyer (2012), Propriétés structurales, électroniques et ferroélectriques de systèmes $\text{Ln}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ (Ln = lanthanides) et d'hétéro structures $\text{SrTiO}_3/\text{BiFeO}_3$, Thèse Doctorat, Université d'Artois, France. S. Goedecker, M. Teter and J. Hutter, Phys. Rev. B 58, 1703 (1996).
- [22] J. C. Phillips and L. Kleinman Phys. Rev. 116 (1959) 287
- [23] Volker Heine, Solid State. Phys. 24. New York, Academic Press (1970).
- [24] M. T. Yin and L. Marvin . Cohen, Phys. Rev. B 24 (1981) 6121
- [25] <http://www.castep.org>
- [26] <http://www.icmab.es/siesta/>
- [27] <http://www.abinit.org>
- [28] <http://cms.mpi.univie.ac.at/vasp>
- G. Kresse, J. Furthmüller, Phys. Rev. B 54 (1996) 11169.
- G. Kresse, J. Furthmüller, Comput. Mater. Sci. 6 (1996) 15.
- G. Kresse, D. Joubert, Phys. Rev. B 59 (1999) 1758
- [29] N.W. Ashcroft, N.D. Mermin, Solid State Physics. Saunders College Publishing, Florida, 1976.

Références

- [30] H.J. Monkhorst, J.D. Pack, On Special Points for Brillouin Zone Integrations, Phys. Rev. B 13 (1976) 5188. [31] Francis Lévy, " physique et technologie des semiconducteurs ", édition première, 1995, lausanne
- [32] bechiri. abderrachid. Effets du désordre et du substrat sur la structure électronique dans les alliages semi-conducteurs III-V, thèse doctorat. Université mentouri. Umc (Algerie).(2006).
- [33] Bahi Wafa. Les semi-conducteurs binaires utilisés dans la composante optoélectronique.
- [34] S. Bouras, Thèse de Doctorat, Université Ferhat Abbas de Setif (2015).
- [35] F. Mezrag, Thèse de doctorat, Univ Mohamed Khider Biskra (2015).
- [36] M . Labidi, Thèse de Doctorat, Univ Badji Mokhtar Annaba (2016).
- [37] R. E. Newnham, Properties of Materials, Anisotropy, Symmetry, Structure, (Oxford University Press, 2005).
- [38] Daniel Royer, Ondes élastique dans les solides. Masson (1996).
- [39] J.F Nye, Physical properties of crystal, Oxford university Press, Oxford, (1957).
- [40] S. Adachi, Properties of Group-IV, III-V and II-VI Semiconductors, (Jon Wiley & Sons, New York, (2005).
- [41] W. Voigt, Lehrbuch der Kristallphysik, Taubner, Leipzig, (1928).
- [42] A. Reuss, Z. Angew. Math. Mech. 9, 49 (1928).
- [43] T. Graf, C. Felser, Stuart S.P. Parkin, Progress in Solid State Chemistry 39 (2011) 1. <https://doi.org/10.1016/j.progsolidstchem.2011.02.001>.
- [44] S J Clark, M D Segall, C J Pickard, P J Hasnip, M J Probert, K Refson and M C Payne Zeitschrift für Kristallographie - Crystalline Materials 220 567 (2005)
- [45] P. Hohenberg, W. Kohn, Phys. Rev. B 136 (1964) 864.
- [46] H. J. Monkhorst and J.D. Pack, Phys. Rev. B 61, 7877 (2000).
- [47] J. P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof, Phys. Rev. Lett. 77, 3865 (1996).

Références

- [48] J. Heyd, G.E. Scuseria, M. Ernzerhof, Hybrid functionals based on a screened Coulomb potential. *J.chem.phys* 118, 8207(2003).
- [49] F.D. Murnaghan, *Proc. Natl. Acad. Sci.* 30, 244 (1944).
- [50] K. Kuriyama, T. Kato, K. Kawada, *Phys. Rev. B* 49 (1994) 11452.
- [51] H. Mehnane, B.Bekkouche, S.Kacimi, A.Hallouche, M. Djermouni, A. Zaoui. *Superlattices and Microstructures*, 51 6 (2012)772.
- [52] S. Kacimi, H. Mehnane, A. Zaoui. *Journal of Alloys and Compounds* 587 (2014) 451–458.
- [53] C. Zener . *Elasticity and anelasticity of metals* . Chicago:University of Chicago Press(1948).
- [54] M. Born, *Proc. Cambridge Philos. Soc.*, 36, 160 (1940).
- [55] M . Born et K . Huang , *Dynamical Theory of Crystal Lattices*, édité par Clarendon, Oxford (1956).
- [56] S. F. Pugh , *Phil . Mag* . 45 (1954) 823.

Résumé

Les propriétés structurales, électroniques et élastiques de l'alliage Half-Heusler LiZnAs a ont été étudié par la méthode des pseudopotentiels combinés avec les ondes planes (PP-PW) dans le cadre de la DFT. Nous avons utilisé l'approximation du gradient généralisé (GGA-PBE) pour le terme du potentiel d'échange et de corrélation pour calculer les propriétés structurales, électroniques et élastiques, bien que, pour les propriétés électroniques nous avons utilisés aussi une fonctionnel hybride le HSE06. Nous avons déterminé les propriétés structurales comme la constante du réseau cristallin, le module de compressibilité et sa dérivée. Nos résultats étaient en bon accord avec les résultats expérimentaux et théoriques disponibles. Les résultats obtenus pour les propriétés électroniques en utilisant HSE06 montrent une amélioration considérable par rapport aux autres travaux théoriques et sont plus proches aux données expérimentales. Nous avons aussi calculé les constants élastiques de ce matériau.

Mots clés : Half-Heusler , LiZnAs, DFT, PP-PW, propriétés structurales, propriétés électroniques , propriétés élastiques.

Abstract

The structural, electronic and elastic properties of the Half-Heusler LiZnAs a alloy were studied by the method of pseudopotentials combined with plane waves (PP-PW) within the framework of DFT. We used the generalized gradient approximation (GGA-PBE) for the term of the exchange and correlation potential to calculate the structural, electronic and elastic properties, although, for the electronic properties we also used a hybrid functional the HSE06. We have determined the structural properties like the crystal lattice constant, the modulus of compressibility and its derivative. Our results were in good agreement with available experimental and theoretical results. The results obtained for electronic properties using HSE06 show considerable improvement over other theoretical work and are closer to experimental data. We also calculated the elastic constants of this material.

Keywords: Half-Heusler, LiZnAs, DFT, PP-PW, structural properties, electronic properties, elastic properties.

ملخص

تمت دراسة الخواص الهيكلية والإلكترونية والمرنة لسبائك Half-Heusler LiZnAs بواسطة طريقة القوى الكامنة الزائفة جنباً إلى جنب مع الموجات المستوية (PP-PW) في إطار DFT. استخدمنا تقريب التدرج المعمم (GGA-PBE) لمصطلح إمكانية التبادل والارتباط لحساب الخصائص الهيكلية والإلكترونية والمرنة ، على الرغم من أننا استخدمنا أيضاً HSE06 للخصائص الإلكترونية. لقد حددنا الخصائص الهيكلية مثل ثابت الشبكة البلورية ، ومعامل الانضغاط ومشتقاته. كانت نتائجنا في توافق جيد مع النتائج التجريبية والنظرية المتاحة. أظهرت النتائج التي تم الحصول عليها للخصائص الإلكترونية باستخدام HSE06 تحسناً كبيراً على الأعمال النظرية الأخرى وأقرب إلى البيانات التجريبية. حسبنا أيضاً الثوابت المرنة لهذه المادة. الكلمات المفتاحية: Half-Heusler ، LiZnAs ، DFT ، PP-PW ، الخصائص الهيكلية ، الخصائص الإلكترونية ، الخصائص المرنة.