

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

FACULTE DES SCIENCES
DEPARTEMENT PHYSIQUE
N° :Ph/MAT/12/2023



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

Mémoire présenté pour l'obtention
Du diplôme de Master Académique

Par : NAIDJI Lamia

Intitulé

**Simulation numérique de quelques propriétés
physiques des composés Half-Heusler**

Soutenu le 12 /06 /2023 devant le jury composé de :

SAIB Salima	Université de M'Sila	Président
BENYETTOU Samia	Université de M'Sila	Rapporteur
FERAHTIA Samia	Université de M'Sila	Examineur

Année universitaire : 2022/2023

Dédicaces

Je dédie ce travail:

*A mes chers parents, ma mère et mon père pour leur patience,
leur amour, leur soutien et leurs encouragements.*

A mes sœurs et mon frère

A mes très chers amis

A tous ceux qui m'aiment

A tous ce que j'aime

A tous ceux qui m'ont aidé de loin où de près à ce travail

N. Lamia

Remerciement

Avant tout; je dois remercier Allah le tout puissant qui m'a donnée la force, le courage de mener à terme ce travail.

Je tiens à remercier tout particulièrement ma directrice de thèse, Mme Benyettou Samia, qui a proposé le sujet et supervisé le travail et qui a toujours été ouverte aux suggestions en raison de sa modestie. Il est très utile qu'elle puisse trouver que c'est l'expression de ma sincère gratitude pour ces suggestions, sa gentillesse et sa patience avec moi pendant que je terminais ce travail, et son soutien. Sans elle, cet essai n'aurait jamais été achevé.

Un grand merci aux membres du jury qui ont accepté d'examiner et d'évaluer mon travail de recherche. Mme Saib Salima et Mme Ferahtia Samia.

Enfin, je tiens à exprimer ma gratitude à tous mes estimés professeurs de département de physique en général et aux professeurs de physique des matériaux en particulier.

Liste des figures

Figure	Titre de figure	Page
Chapitre 1 : La théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)		
1.1	Diagramme d'algorithme La théorie de la fonctionnelle de la densité	13
Chapitre 2 : La méthode des pseudo-potentiels et ondes planes		
2.1	Illustration schématisé le potentiel de tout-électron (lignes continues) et Pseudo-électron (lignes discontinues) et leurs fonctions d'ondes correspondantes.	20
Chapitre 3 : Résultats et discussions		
3.1	Teste de convergence de l'énergie totale (eV) en fonction de l'énergie de coupure (E_{cut}) pour le composé LiScSi.	29
3.2	Teste de convergence de l'énergie totale (eV) en fonction de l'énergie de coupure (E_{cut}) pour le composé LiScGe.	30
3.3	Teste de convergence de l'énergie totale en fonction du nombre de point (Nkpt) pour le composé LiScSi.	30
3.4	Teste de convergence de l'énergie totale en fonction du nombre de point (Nkpt) pour le composé LiScGe.	31
3.5	Représentation schématique de la structure $C1_b$ du demi Heusler LiScSi (a) et LiScGe (b).	32
3.6	La variation de l'énergie totale en fonction du volume de composé LiScSi.	33
3.7	La variation de l'énergie totale en fonction du volume de composé LiScGe	34
3.8	Structures de bandes électroniques de composé LiScSi	37
3.9	Structures de bandes électroniques de composé LiScGe	37
3.10	La densité d'état totale et partielles en fonction de l'énergie de composé LiScSi.	40
3.11	La densité d'état totale et partielles en fonction de l'énergie de composé LiScGe.	40
3.12	La variation relative du volume (V/V_0) par rapport à la température pour les composés LiScSi et LiScGe.	46
3.13	La variation relative du module de compression (B/B_0) par rapport à la température pour les composés LiScSi et LiScGe	46

3.14	Changement de la capacité calorifique à pression constante (C_P) de LiScSi et LiScGe en fonction de la température.	47
3.15	Changement de la capacité calorifique à volume constant (C_V) de LiScSi et LiScGe en fonction de la température.	48
3.16	La variation de l'entropie (S) par rapport à la température pour les composés LiScSi et LiScGe	49
3.17	La variation du coefficient de dilatation thermique α pour les composés LiScSi et LiScGe en fonction de la température.	50

Liste des tableaux

Tableau	Titre du tableau	Page
Chapitre 3: Résultats et discussions		
3.1	Les numéros atomiques, les configurations électroniques et les configurations électroniques de valence des éléments : Li, Sc, Si et Ge.	28
3.2	Représente les paramètres optimaux de l'énergie de coupure E_{cut} et le nombre de k points N_{kpt} pour les composés LiScSi et LiScGe.	31
3.3	Représente les paramètres optimaux du réseau a (\AA), le module de compressibilité B (GPa), sa dérivée B' et l'énergie d'équilibre E (eV) pour les composés LiScSi et LiScGe.	34
3.4	Valeurs des gaps énergétiques de les deux composés LiScSi et LiScGe comparés avec ceux dans d'autres références.	36
3.5	Les constantes élastiques C_{11} , C_{12} et C_{44} (en GPa) des composés LiScSi et LiScGe pour la structure cubique comparés avec ce dans d'autre référence.	42
3.6	Le facteur de compressibilité B (GPa), l'anisotropie A , le module de cisaillement G (GPa), le module de Young E (GPa), le coefficient de poisson ν et le rapport B/G des composés LiScSi et LiScGe, pour la structure cubique comparés avec ce dans d'autre référence.	44

Sommaire

Sommaire

Dédicace

Remerciements

Liste des figures

Liste des tableaux

Sommaire

Introduction générale..... 1

Références Bibliographiques..... 3

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

1.1. Introduction..... 4

1.2. Les calculs Abinitio en physique du solider 4

1.3. L'équation de Schrödinger d'un solide cristallin 5

1.3.1. L'approximations de Born-Oppenheimer 6

1.3.2. L'approximation de Hartree 6

1.3.3. L'approximation de Hartree-Fock 8

1.4. La théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)..... 8

1.4.1. Principe de La théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) 8

1.4.1.1. Les théorèmes de Hohenberg-Kohn 9

1.4.1.1.1. Premier théorème de Hohenberg et Kohn 9

1.4.1.1.2. Deuxième théorème de Hohenberg et Kohn 9

1.4.1.2. Approche de Kohn-Sham..... 10

1.5. Potentiel d'échange et corrélation..... 11

1.5.1. L'approximation de la densité Locale (LDA)..... 11

1.5.2. Approximation du gradient généralisé (GGA)..... 12

Références Bibliographiques..... 14

Chapitre 2: La méthode des pseudo-potentiels et ondes planes

2.1. Introduction 16

2.2. Méthode de Pseudo-potentiel 16

2.2.1. Construction d'un pseudo-potentiel..... 16

2.2.2. Description schématique de la construction du pseudo-potentiel..... 17

2.2.3. Théorème de Bloch 18

2.2.4. Une base d'onde plane..... 18

2.2.5. Le pseudo-potentiel 19

2.2.6.	Pseudo-potential à norme conservée	21
2.2.7.	Quelque exemple de pseudo-potentielle à norme conservée	22
2.2.7.1.	Pseudo-potentielle de Troulier-Martins	22
2.2.7.2.	Les pseudo-potentiels de Hartwigzen Geodecker Hutter	23
2.3.	Intégration sur la zone de Brillouin et point Speciaux	23
	Références Bibliographiques	26

Chapitre 3: Résultats et discussions

3.1.	Introduction	28
3.2.	Détails et techniques de travail	28
3.3.	Test de convergence de E_{cut} et Nk- point	29
3.4.	Propriétés structurales	31
3.5.	Propriétés électroniques	35
3.5.1.	Structure de bandes d'énergie	35
3.5.2.	Densités d'états électroniques (DOS)	38
3.6.	Propriétés élastiques et mécaniques	40
3.6.1.	La théorie des perturbations de la fonctionnelle de la densité (DFPT)	40
3.6.2.	Constants élastiques	41
3.6.3.	Propriétés mécaniques	42
3.7.	Propriétés thermodynamique	45
3.7.1.	Variation des paramètres thermodynamiques en fonction de la température.....	45
3.7.1.1.	L'effet de la température sur les propriétés structurale	45
3.7.1.2.	L'effet de la température sur les capacités calorifique	47
3.7.1.3.	L'effet de la température sur l'entropie du système S	49
3.7.1.4.	L'effet de la température sur le coefficient de dilatation thermique	
	α	50
	Références Bibliographiques	51
	Conclusion générale	55

Abstract

Résumé

ملخص

Introduction générale

Introduction générale

La science des matériaux est bien connue pour être l'une des sciences les plus interdisciplinaires. Les travaux de recherches réalisés dans ce domaine ont mené à beaucoup de découvertes passionnantes, de nouveaux matériaux et des nouvelles applications. La recherche de nouveaux matériaux solides est un enjeu majeur de l'industrie actuelle et ce quels que soient les domaines d'applications considérés (électronique, micro-électronique, énergie, etc...) [1].

Les méthodes de simulation qui sont importantes pour la détermination des différentes propriétés les méthodes ab-initio qui sont devenues aujourd'hui un outil de base pour le calcul des différentes propriétés des systèmes les plus complexes, parfois elles ont pu remplacer des expériences très coûteuses ou même irréalisables en laboratoire ou très dangereuse, donc l'avantage des méthodes ab-initio se situe dans le fait qu'elles n'exigent aucune connaissance expérimentale pour effectuer de tels calculs. Ces nouvelles méthodes de calculs, qui utilisent l'outil informatique, repose la théorie de la fonctionnelle de la densité. Cette dernière a connu de nombreuses réussites dans le domaine de la prédiction des propriétés des matériaux tel que les propriétés structurales, magnétiques, électroniques, élastiques, thermodynamiques et optiques [2, 3].

Les composés demi-Heusler ont suscité un intérêt considérable à la fois théorique et expérimental en raison de leurs propriétés électriques et mécaniques de haute qualité, de leur point de fusion élevé et de leur permanence thermique à haute température [4], ce qui en fait des candidats potentiels pour les semi-conducteurs, les supraconducteurs, les diodes laser, protection contre les rayons UV, application de cellules solaires, fabrication d'appareils acoustiques à haute température, transfert de chaleur et applications thermoélectriques [5]. La nomenclature de ces composés a été faite sur le nom du scientifique Fritz Heusler [6]. Les demi-Heusler de formule chimique XYZ, où X et Y sont des métaux de transition et Z désigne un élément de la colonne III-V, cristallisent dans la structure cubique de type MgAgAs avec le groupe d'espace $Fm\bar{3}m$. Leurs structures électroniques et leurs propriétés sont déterminées grâce au nombre d'électrons de valence.

L'objectif de cette thèse est de mettre en évidence par simulation numérique les propriétés structurales, électroniques, élastiques et thermodynamique des composés half-Heusler LiScSi et LiScGe, qui se cristallisent dans la structure cubique de type MgAgAs. Afin de réaliser ce travail nous avons utilisé le code de calcul ABINIT qui se base sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT), en utilisant l'approximation du gradient généralisé (GGA) pour le traitement de l'interaction d'échange et de corrélation. Ainsi, nous allons utiliser la méthode de la théorie des perturbations de la densité fonctionnelle (DFPT)

pour étudier les propriétés élastiques. Pour les propriétés thermodynamiques ont été explorées avec le programme GIBBS qu'est basé sur le modèle quasi harmonique de Debye.

Le travail présenté dans cette thèse est organisé comme suit:

L'introduction de cette thèse a été consacrée à faire apparaître l'importance technologique des composés demi-Heusler et l'intérêt de la simulation numérique.

Le premier chapitre, nous présenterons le cadre théorique dans lequel sera effectué ce travail. Il s'agit de mettre en évidence les principes qui sous-tendent un calcul *ab-initio*, fondé sur la DFT, ainsi que d'introduire les méthodes de résolution qui ont été proposées, en particulier les équations de Kohn et Sham et les approximations utilisées pour traiter la partie d'échange et corrélation.

Le deuxième chapitre consiste à l'étude de la méthode des pseudo-potentiels pour traiter l'interaction coulombienne électrons-noyau (potentiel externe) et les ondes planes pour l'expansion des orbitales mono électroniques de Kohn-Sham.

Le troisième chapitre est consacré à la présentation et à la discussion des résultats obtenus concernant les propriétés structurales, électroniques, élastiques et thermodynamiques des composés LiScSi et LiScGe.

Finalement, notre modeste travail est achevé par une conclusion générale de cette étude.

Références Bibliographiques

- [1] K. Boualem, Etude des propriétés structurales, électroniques, mécaniques et optiques d'un alliage de type Heusler KCaSi, Mémoire de Master en Physique, Université Abdelhamid Ibn Badis – Mostaganem, (2021).
- [2] Bahnes Aicha, Étude de deux méthodes de premier principe appliquées aux Heuslers, Mémoire de Magister, Université Mohamed Boudiaf d'Oran, (2014) 102-109.
- [3] GHERMOUL Nedjmeddine, Etude des propriétés magnétiques des alliages CoVX_2 ($\text{X}=\text{P}, \text{As}, \text{Sb}$) par les méthodes ab-initio, Mémoire de Magister, Université Mohamed Boudiaf d'Oran, (2016) 63.
- [4] C. Fu, S. Bai, Y. Liu, Y. Tang, L. Chen, X. Zhao and T. Zhu, Realizing high figure of merit in heavy-band p-type half-Heusler thermoelectric materials, *Nature Communications* 6 (2015) 8144.
- [5] P. K. Kamlesh, R. Gautam, S. Kumari, A.S. Verma, Investigation of inherent properties of XScZ ($\text{X} = \text{Li}, \text{Na}, \text{K}$; $\text{Z} = \text{C}, \text{Si}, \text{Ge}$) half-Heusler compounds: Appropriate for photovoltaic and thermoelectric applications, *Physica B: Physics of Condensed Matter* (2020), doi: [https:// doi.org/10.1016/j.physb. \(2020\) 412536](https://doi.org/10.1016/j.physb. (2020) 412536).
- [6] T. Graf, C. Felser and S. S. P. Parkin, Simple rules for the understanding of Heusler compounds, *Progress in Solid State Chemistry* 39 (2011) 1–50.

Chapitre 1

La théorie de la

fonctionnelle de la

densité (DFT)

1.1. Introduction

Avec le début du vingtième siècle, les lois de la mécanique classique mise en œuvre par Isaac Newton ne permettent plus de décrire le comportement de petites particules [1], telles que les électrons, les noyaux... Afin de résoudre ce problème, la mécanique quantique est apparue permettant ainsi de calculer, et par suite de comprendre, les propriétés physiques et chimiques des systèmes atomiques et moléculaires. En fait, ces propriétés trouvent leur origine dans le comportement des électrons présents au sein du système et leur évaluation se fait à l'aide de méthodes et d'outils numériques [2].

La DFT est une des méthodes quantiques la plus utilisée dans les domaines de la physique du solide et la chimie quantique, employée dans la détermination des grandeurs physiques d'un système [3].

De nombreuses méthodes de calculs de structure électroniques. On distingue deux grandes catégories:

- les méthodes utilisant des paramètres expérimentaux dites semi empiriques.
- les méthodes de premiers principes ou ab-initio, basées sur la résolution d'équation de Schrödinger [3]

1.2. Les calculs Abinitio en physique du solide

Les simulations numériques ont acquis depuis quelques années une place de choix dans les sciences physiques. Il est devenu courant de parler à leur sujet « d'expériences numériques ». Cette appellation définit de fait un champ de la physique apparenté à la fois aux approches expérimentales et théoriques. Il s'agit d'une part d'observer aussi finement que possible le comportement de la matière à l'échelle désirée: en cela, les simulations numériques peuvent seconder les expériences (voire même s'y substituer) [4].

Les méthodes Ab-initio (premiers principe) sont un outil de plus en plus préformant dans le domaine de la simulation numérique des propriétés de la matière moléculaire ou condensée. Ces méthodes utilisent seulement les constantes atomiques comme paramètres d'entrée pour la résolution de l'équation de Schrödinger. D'un autre côté, la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) s'est imposé comme méthode de choix pour le calcul quantique de la structure électronique de la matière aussi bien dans le domaine de la physique de la matière condensée qu'en chimie quantique. Dans les calculs de premiers principes, la quantité primordiale est l'énergie de l'état électronique fondamental pour un arrangement de géométrie donnée. Si nous pouvons obtenir une énergie totale de façon précise, alors d'autres propriétés pourront en être déduites [5].

1.3. L'équation de Schrödinger d'un solide cristallin

L'équation de Schrödinger est l'équation de base de la physique théorique des solides [6], et sa solution nous permet d'obtenir des informations qui distinguent un système de particules quantiques [7], et d'accéder à toutes les propriétés physiques qui sont susceptibles de nous importe: énergie d'état de base, fonction d'onde, et le comportement magnétique. Cette équation est cependant extrêmement complexe et ne peut être résolue exactement pour des systèmes de taille conséquente et comportant un grand nombre de particules, sans les diverses approximations que nous allons énumérer dans ce chapitre. Toutes les situations étudiées seront stationnaires, nous allons donc nous focaliser sur l'équation de Schrödinger indépendante du temps [8]. Pour un système cristallin est constitué de deux types de particules: les noyaux et les électrons. Si on désigne par r_1, r_2, \dots, r_n , les coordonnées spatiales qui constituent le système cristallin et par R_1, R_2, \dots, R_n , celles des noyaux, l'équation de Schrödinger s'écrit:

$$H\Psi(R_n, r_n) = E\Psi(R_n, r_n) \dots\dots\dots (1.1)$$

Où H représente l'hamiltonien de système cristallin, Ψ sa fonction propre et E l'énergie propre. L'hamiltonien exacte du cristal (non relativité) résulte de la présence des forces électrostatique d'interaction: répulsion ou attraction suivant la charge des particules (ions, électron).

$$H_{Totale} = T_e + T_N + V_{e-e} + V_{N-N} + V_{e-N} \dots\dots\dots (1.2)$$

Dans laquelle les termes $T_e, T_N, V_{e-e}, V_{N-N}$ et V_{e-N} correspondent respectivement:

$$T_e = -\frac{\hbar^2}{2m} \sum_i \Delta_i \text{ (Est l'énergie cinétique des électrons).}$$

$$T_N = -\frac{\hbar^2}{2M} \sum_k \Delta_k \text{ (Est l'énergie cinétique des noyaux).}$$

$$V_{e-e} = \frac{1}{2} \sum_{i,j \neq i} U_{ij} = \frac{1}{2} \sum_{i,j \neq i} \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} \text{ (Interaction coulombienne entre électrons)}$$

$$V_{N-N} = \frac{1}{2} \sum_{k,l \neq k} U_{kl} = \frac{1}{2} \sum_{k,k \neq l} \frac{e^2 Z_k Z_l}{|\vec{R}_k - \vec{R}_l|} \text{ (Interaction coulombienne entre noyaux).}$$

$$V_{e-N} = \sum_{i,k} U_{ik} = -\sum_{i,k} \frac{e^2 Z_k}{|\vec{R}_k - \vec{r}_i|} \text{ (Interaction coulombienne entre noyaux et électrons).}$$

r_i, r_j définissent les positions des électron (i) et (j), respectivement.

R_k, R_l définissent les positions des noyaux (k) et (l), respectivement.

Z_k, Z_l Sont les nombres atomique des noyaux (k) et (l), respectivement.

La résolution de l'équation (1.1) nous ramène à la résolution d'un problème avec N Corps qui est analytiquement impossible, et qui n'est résolu que par un certain nombre d'approximations [9, 10].

1.3.1. L'approximations de Born-Oppenheimer

L'approximation proposée par Born et Oppenheimer [8], visant à simplifier l'équation de Schrödinger (1.1), consiste à découpler le mouvement des électrons de celui des noyaux atomiques s'appuyant sur la différence importante entre la masse de l'électron et celle du noyau [11]. Puisque les noyaux sont beaucoup plus lourds que les électrons, ils se déplacent plus lentement [12]. Donc, le mouvement de noyaux est négligeable alors leur énergie cinétique est nul ($T_N = 0$) et l'énergie potentielle d'interaction entre les noyaux devient constante ($V_{N-N} = cte$).

L'Hamiltonien résultante de cette approximation :

$$H_{Totae} = T_e + V_{e-e} + V_{e-N} \dots\dots\dots (1.3)$$

Les solutions de l'équation de Schrödinger avec cet Hamiltonien :

$$H_e \Psi = E_e \Psi \dots\dots\dots (1.4)$$

$$H_e \Psi = (T_e + V_{e-e} + V_{e-N}) \Psi \dots\dots\dots (1.5)$$

$$\left[\left(-\frac{\hbar^2}{2m} \sum_i \Delta_i \right) + \left(\frac{1}{2} \sum_{i,j \neq i} \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} \right) + \left(-\sum_{i,k} \frac{e^2 Z_k}{|\vec{R}_k - \vec{r}_i|} \right) \right] \Psi(\vec{r}_i, \vec{R}_k) = E_e \Psi(\vec{r}_i, \vec{R}_k) \dots\dots\dots (1.6)$$

L'énergie totale est la somme des contributions électroniques et des noyaux. Cette approximation ne suffit cependant pas à elle seule à permettre la résolution de l'équation de Schrödinger, à cause de la complexité des interactions électron-électron. C'est pourquoi elle est très souvent couplée à l'approximation de Hartree [13].

1.3.2. L'approximation de Hartree

Cette approximation, dite de champ moyen, consiste à supposer que chaque électron se déplace indépendamment dans un champ moyen créé par les autres électrons et noyaux. Donc cette approximation ramène le problème à particules au problème à un seul électron [14, 15]. La fonction d'onde totale s'écrit comme un produit de fonction d'onde mono-électronique, de sorte que [16] :

$$\Psi_e(r) = \prod_{i=1}^N \Psi_i(r_i) = \Psi_1(r_1) \Psi_2(r_2) \dots \Psi_N(r_N) \dots\dots\dots (1.7)$$

Les équations de Schrödinger mono-électroniques dans l'approche de Hartree s'écrivent:

$$H_i \Psi_i = E_i \Psi_i \dots\dots\dots (1.8)$$

$$\text{Avec: } H_i = -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta_i + V(r_i) + \Omega_i(r_i) \dots\dots\dots (1.9)$$

Où $V(r_i)$ représente l'énergie potentielle d'un électron (i) dans le champ moyen produit par tous les noyaux du cristal, et $\Omega_i(r_i)$ représente l'énergie potentielle de cet électron soumis à l'action du champ moyen produit par tous les autres électrons [17], et donnée par [18]:

$$\Omega_i(r_i) = V_H(r_i) = - \int d\vec{r} \rho(\vec{r}) \frac{1}{|\vec{r}_i - \vec{r}|} \dots\dots\dots(1.10)$$

Avec $V_H(r_i)$: C'est le potentiel de Hartree.

$\rho(\vec{r})$: C'est la densité électronique en \vec{r} pour laquelle contribuent tous les états mono-électroniques du système.

Le potentiel effectif donne par l'expression suivante:

$$V_{eff} = V_H(r_i) + V(r_i) \dots\dots\dots(1.11)$$

Par conséquent, l'énergie est la somme des énergies de tous les électrons:

$$E_e = \sum_i E_i \dots\dots\dots(1.12)$$

En substituant les équations (1.9), (1.11) et (1.12) dans (1.8) on obtient les équations dites de Hartree comme suite:

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m} \Delta_i \right) \Psi_i(r_i) + V_{eff}(r_i) \Psi_i(r_i) = E_i \Psi_i(r_i) \dots\dots\dots(1.13)$$

Etant donnée que le potentiel de Hartree, qui détermine les fonctions d'ondes mono-électroniques $\Psi_i(r_i)$, dépend de $\Psi_i(r_i)$, la résolution de l'équation (1.13) doit se faire de manière auto-cohérente, la raison pour laquelle, elle est nommée approximation du champ self-consistant. Pour ce faire, on se donne des fonctions d'ondes mono-électroniques arbitraires et on calcule le potentiel de Hartree $\Omega_i(r_i)$. On peut alors résoudre l'équation de Hartree pour déterminer de nouvelles fonctions d'ondes de sortie. Ce cycle est prolongé jusqu'à ce que les grandeurs de sortie et d'entrée soient égales à une précision près, fixée préalablement [19].

Néanmoins, cette approximation souffre de différents problèmes: l'Hamiltonien de départ n'est qu'une approximation de champ moyen et les électrons ne sont pas traités comme des fermions, où le principe d'exclusion de Pauli est violé [19].

1.3.3. L'approximation de Hartree-Fock

L'approximation de Hartree-Fock a été introduite pour simplifier le problème de Hartree [20], qui viole le principe d'exclusion de Pauli parce qu'elle n'est pas antisymétrique par rapport à l'échange de deux électrons quelconques [19], et prendre en compte le spin des électrons pour la résolution de l'équation de Schrödinger (le principe d'exclusion de Pauli est pris en compte), La fonction d'onde totale est remplacée par un déterminant de Slater [20] :

$$\Psi(\vec{r}_1 \vec{\sigma}_1, \vec{r}_2 \vec{\sigma}_2, \dots, \vec{r}_N \vec{\sigma}_N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{bmatrix} \Psi_1(\vec{r}_1 \vec{\sigma}_1) \Psi_1(\vec{r}_2 \vec{\sigma}_2) & \dots & \Psi_1(\vec{r}_N \vec{\sigma}_N) \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ \Psi_N(\vec{r}_1 \vec{\sigma}_1) \Psi_N(\vec{r}_2 \vec{\sigma}_2) & \dots & \Psi_N(\vec{r}_N \vec{\sigma}_N) \end{bmatrix} \dots\dots\dots(1.14)$$

Où $\frac{1}{\sqrt{N!}}$: est le facteur de normalisation.

σ_i : Représente le spin (s).

L'équation (1.13) est, dans ce cas, remplacée par un système d'équations de Hartree-Fock

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m} \Delta_i\right) \Psi_i(r_i) + V_H(r_i)\Psi_i(r_i) + V(r_i)\Psi_i(r_i) - \sum_j \int \frac{\overrightarrow{dr}}{|\overrightarrow{r_i}-\overrightarrow{r}|} \Psi_j^*(\overrightarrow{r})\Psi_i(\overrightarrow{r})\Psi_j(r_i) = E_i\Psi_i(r_i) \dots\dots\dots (1.15)$$

Le seul terme qui fait la différence entre Les équations de Hartree-Fock (1.15) et celles de Hartree (1.13) est terme d'échange:

$$V_x = -\sum_j \int \frac{\overrightarrow{dr}}{|\overrightarrow{r_i}-\overrightarrow{r}|} \Psi_j^*(\overrightarrow{r})\Psi_i(\overrightarrow{r})\Psi_j(r_i) \dots\dots\dots (1.16)$$

Cette approximation conduit à de bons résultats notamment en physique moléculaire, mais dans le cas des systèmes étendus comme les solides restent difficiles. C'est pourquoi la méthode de la fonctionnelle de densité est souvent utilisée car elle simplifie considérablement et de manière étonnante les calculs [5].

1.4. La théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)

La DFT est équivalente à la résolution de l'équation de Schrödinger [21], et a été à l'origine essentiellement du développement dans le cadre de la théorie quantique non-relativiste (équation de Schrödinger indépendante du temps) et dans l'approximation de Born-Oppenheimer. C'est en fait une idée ancienne datant principalement des travaux de Thomas [22]et Fermi [23]. Et est donc une théorie exacte pour décrire la structure électronique et les propriétés de la matière [21].

1.4.1. Principe de La théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)

La DFT a été élaborée dans les années 60 par Hohenberg-Kohn [24] et Kohn-Sham [25]. C'est une reformulation de l'équation de Schrödinger pour le problème de N fermions en interaction qui donne en principe exactement l'état fondamental solution de cette équation, moyennant la connaissance d'une certaine fonctionnelle de la densité électronique du système. L'objectif principal de la DFT est de remplacer la fonction d'onde multiélectronique par la densité électronique en tant que quantité de base pour les calculs. Alors que la fonction d'onde multiélectronique dépend de 3N variables, la densité est seulement fonction de 3 variables, il s'agit donc d'une quantité plus facile à traiter tant mathématiquement que conceptuellement. Cette théorie est basée sur un principe variations, 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 [5].

1.4.1.1. Les théorèmes de Hohenberg-Kohn

La DFT repose sur le double théorème de Hohenberg et Kohn (1964) [26], qui s'applique à tout système de N électrons interagissant dans un potentiel externe $V_{ext}(r)$ et dont l'état fondamental (**GS**, Grounds-State) est non dégénéré [27].

Pour un système à N électrons interagissant mutuellement l'Hamiltonien s'écrit:

$$H = T_e + V_{e-e} + V_{e-N} \dots\dots\dots (1.17)$$

$$H = \left(-\frac{\hbar^2}{2m} \sum_{i=1}^N \Delta_i + \left(\frac{1}{2} \sum_{i,j \neq i} \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} \right) + \left(\sum_{i=1}^N V_{ext}(r_i) \right) \right) \dots\dots\dots (1.18)$$

1.4.1.1.1. Premier théorème de Hohenberg et Kohn

Un système à l'état fondamental, avec toutes ses propriétés observables, est entièrement déterminé par la donnée de sa densité électronique totale $\rho(r)$ pour un potentiel externe $V_{ext}(r)$ donné. L'énergie en particulier, est donc une fonctionnelle de la densité [19]:

$$E_{HK}[\rho(r)] = T_e[\rho(r)] + V_{e-e}[\rho(r)] + V_{ext}[\rho(r)] \dots\dots\dots (1.19)$$

$$E_{HK}[\rho(r)] = F_{HK}[\rho(r)] + \int dr V_{ext}\rho(r) \dots\dots\dots (1.20)$$

$$\text{Avec } F_{HK}[\rho(r)] = T_e[\rho(r)] + V_{e-e}[\rho(r)] \dots\dots\dots (1.21)$$

Qui est la fonctionnelle de Hohenberg-Kohn contenant l'énergie cinétique et l'énergie potentielle dues à l'interaction répulsive électron-électron.

1.4.1.1.2. Deuxième théorème de Hohenberg et Kohn

Ce deuxième théorème découle du fait que, 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 [20].

$$E[\rho_0] = \min E[\rho] \dots\dots\dots (1.22)$$

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 vibrationnelle [3].

Pour arriver à la résolution de l'équation de Schrödinger il faut chercher la minimisation de selon les deux théorèmes [25]:

$$\int dr \rho(r) = N \dots\dots\dots (1.23)$$

Par ces théorèmes, Hohenberg et Kohn déplacent le problème de la résolution de l'équation de Schrödinger multiélectronique. La DFT suppose que, si l'on connaît la forme de la

fonctionnelle, il est relativement dans un potentiel externe donné. Tout le problème réside donc maintenant dans la formulation de cette fonctionnelle $F[\rho]$ [27].

1.4.1.2. Approche de Kohn-Sham

En 1965 Kohn et Sham [24] 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 [20]:

$$\rho(r) = \sum_{i=1}^N |\Phi_i^{KS}|^2 \dots\dots\dots (1.24)$$

Où Φ_i^{KS} sont les orbitales de Kohn et Sham.

La fonctionnelle exacte d'énergie prend la forme suivante:

$$E[\rho] = T_0[\rho] + V_{e-e}[\rho] + V_{ext}[\rho] + V_{XC}[\rho] \dots\dots\dots (1.25)$$

Où

$$V_{e-e}[\rho] = \frac{1}{2} \int \frac{\rho(r)\rho(\tilde{r})}{|r-\tilde{r}|} dr d\tilde{r} \text{ Est l'énergie potentielle de répulsion entre les électrons,}$$

$$V_{ext}[\rho] = \sum_{i=1}^{Nn} \frac{Z_i \rho(r)}{|r-R_i|} \text{ Est l'énergie potentielle d'attraction noyaux-électrons,}$$

L'énergie cinétique de l'état fondamentale $T_0[\rho]$ de notre système fictif est:

$$T_0[\rho] = \sum_{i=1}^N \int \Phi_i^{KS}(r) \left(-\frac{\hbar^2}{2m} \Delta_i\right) \Phi_i^{KS}(r) dr \dots\dots\dots (1.26)$$

Le dernier terme de l'équation (1.25) s'appelle la fonctionnelle de l'échange-corrélation. Il est constitué de deux termes l'énergie d'échange et l'énergie de corrélation et il contient; la différence ΔT entre l'énergie cinétique du système et l'énergie cinétique calculée à partir du système fictif ($\Delta T = T_{réel} - T_0$ est petit devant $T_{réel}$). Les orbitales de Kohn-Sham qui minimisent l'énergie totale doivent satisfaire à l'équation mono-électronique:

$$H^{KS} \Phi_i^{KS}(r) = E_i \Phi_i^{KS}(r) \dots\dots\dots (1.27)$$

$$(T_e + V_{eff}(r)) \Phi_i^{KS}(r) = E_i \Phi_i^{KS}(r) \dots\dots\dots (1.28)$$

$$\text{Avec } V_{eff} = V_{e-e} + V_{ext} + V_{XC} \dots\dots\dots (1.29)$$

$$\left[\left(-\frac{\hbar^2}{2m} \Delta_i\right) + \sum_{i=1}^{Nn} \frac{Z_i \rho(r)}{|r-R_i|} + \int \frac{\rho(\tilde{r})}{|r-\tilde{r}|} d\tilde{r} + V_{XC}(r) \right] \Phi_i^{KS}(r) = E_i \Phi_i^{KS}(r) \dots\dots\dots (1.30)$$

V_{XC} Est le potentiel d'échange corrélation qui est la dérivée de la fonctionnelle d'énergie d'échange et de corrélation:

$$V_{XC} = \frac{\delta E_{XC}[\rho(r)]}{\delta \rho(r)} \dots\dots\dots (1.31)$$

Les fonctionnelles E_{XC} sont souvent exprimés en termes de densité d'énergie ϵ_{XC} qui dépend de la densité d'électrons:

$$E_{XC}[\rho(r)] = \int \rho(r)\epsilon_{XC}[\rho(r)]dr \dots\dots\dots (1.32)$$

Si nous connaissions la fonctionnel exacte E_{XC} l'approche Kohn-Sham doit être une théorie exacte [17].

L'expression de la fonctionnelle de la densité V_{XC} et donc l'énergie qui s'y rapporte E_{XC} est inconnue. Cependant, de nombreux travaux proposent une forme approchée de cette fonctionnelle, et la recherche d'une fonction toujours plus proche de la véritable fonction fait l'objet de nombreuses recherches [28].

Le calcul de l'énergie et du potentiel d'échange-corrélation repose sur un certain nombre d'approximations [29]. La figure (1.1) représente la méthode pour résolution des équations de Kohn et Sham (cycle auto-cohérent de minimisation de l'énergie électronique).

1.5. Potentiel d'échange et corrélation

Pour pouvoir faire le calcul il nous faut maintenant une approximation pour le terme d'échange et corrélation, qui est le dernier terme pour lequel on ne connaît pas l'expression exacte de l'énergie totale. La recherche d'approximation précise pour l'échange et corrélation est toujours d'actualité [20].

1.5.1. L'approximation de la densité Locale (LDA)

Afin de résoudre le problème de la fonctionnelle d'échange-corrélation, Kohn et Sham proposaient l'approximation de la densité locale (**LDA**, **L**ocal **D**ensity **A**pproximations) (1965) [30], qui consiste à souligner que les solides peuvent souvent être considérés comme proches de la limite du gaz d'électrons homogène pour lequel les effets d'échange et de corrélation sont locaux. A cet effet, on peut choisir pour l'énergie d'échange-corrélation celle d'un gaz homogène d'électrons de densité $\rho(r)$ [19]:

$$E_{XC}^{LDA}[\rho(r)] = \int [\rho]\epsilon_{XC}^{hom}([\rho], r)d^3r \dots\dots\dots (1.33)$$

La fonctionnelle d'échange-corrélation peut être divisée en une contribution d'échange et de corrélation [31]:

$$\epsilon_{XC}^{hom}([\rho], r) = \epsilon_X([\rho], r) + \epsilon_C([\rho], r) \dots\dots\dots (1.34)$$

La contribution d'échange est donnée par la formule de Dirac [32] pour le gaz homogène:

$$\varepsilon_X = -\frac{1}{3} \left(\frac{3}{\pi} \right)^{\frac{1}{3}} \rho(r)^{\frac{1}{3}} \dots\dots\dots (1.35)$$

Le potentiel d'échange-corrélation lui correspondant est [30]:

$$V_{XC} = \frac{\delta E_{XC}^{LDA}[\rho(r)]}{\delta \rho(r)} = \varepsilon_{XC}^{hom}[\rho(r)] + \rho(r) \frac{\delta \varepsilon_{XC}^{hom}[\rho(r)]}{\delta \rho(r)} \dots\dots\dots (1.36)$$

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 [33].

1.5.2. Approximation du gradient généralisé (GGA)

Dans le cadre de la GGA (Generalise Gradient Approximation) [34], la contribution de chaque unité de volume à l'énergie d'échange-corrélation du système ne dépend pas seulement de la densité locale au sein de ce volume, mais également de la densité au sein des autres volumes voisins. L'énergie d'échange-corrélation sera donc exprimée en fonction de la densité électronique mais aussi du gradient de celle-ci:

$$E_{XC}^{GGA}[\rho(r)] = \int f_{XC}^{GGA}[\rho(r), \nabla \rho(r)] d^3r \dots\dots\dots (1.37)$$

Où f_{XC}^{GGA} est une fonctionnelle de la densité locale et son gradient dépendante de la densité électronique et de son gradient [18].

L'approximation GGA donne des meilleurs résultats pour les énergies totales, les énergies de cohésion, les volumes à l'équilibre et les modules de compressibilité que la LDA. Toutefois, les largeurs de bandes pour les isolants et les semi-conducteurs restent trop faibles [18].

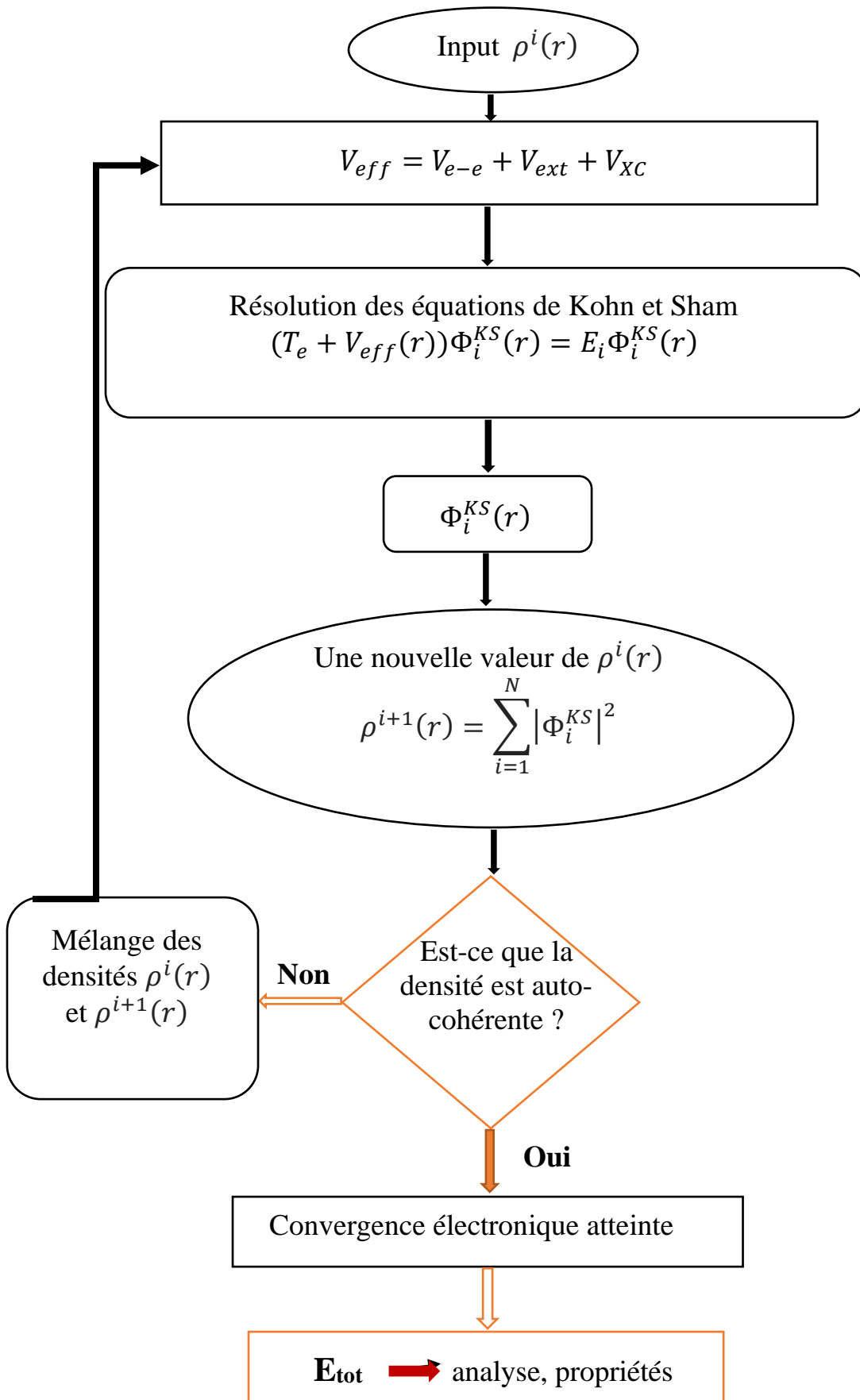


Figure 1.1: Diagramme d'algorithme La théorie de la fonctionnelle de la densité.

Références Bibliographiques

- [1] W. Kohn and L. Sham, *phys. Rev.* 1965.
- [2] D. Yagoubi, Etude des propriétés structurales, élastiques, électroniques et magnétiques du composé full heusler, Mémoire de Master en Physique, Université Dr. Tahar Moulay de Saida, 2017.
- [3] W. Benmokhtar, Etude théorique des propriétés fondamentales du matériau ternaire Nowotny-Juza LiBeSb, Mémoire de Master en Physique. Université Mohamed Boudiaf-M'sila, 2021.
- [4] O. Allal, Etude des propriétés structurales, électroniques, élastiques et optiques de l'Oxyde de Magnésium (MgO), Thèse de Doctorat, Université Mohamed Boudiaf, Oran, 2010.
- [5] S. FERAHTIA, Calcul de premier principe de quelques propriétés physiques de quelques semi-conducteurs dans des phases structurales différentes, Thèse de Doctorat en Sciences Physique, Université Mohamed Khider Biskra, 2016.
- [6] P. Giannozzi, S. Gironcoli, P. Pavone, S. Baroni, *Phy. Rev. B* 43 (1991) 7231.
- [7] E. Schrödinger, An Undulatory Theory of the Mechanics of Atoms and Molecules, *Phys. Rev.* 28 (1926) 1049.
- [8] M. Born and R. Oppenheimer. Zur Quanten theorie der Molekeln. *Annalen der Physik*, 389(20) (1927) 457- 484.
- [9] N. Belkhouane, Etude théorique des propriétés structurales, électroniques et magnétiques d'alliages semi-Heusler, Mémoire de Master, Université Abou Bakr Belkaid de Tlemcen, (2018) 47.
- [10] C. Kittel, Introduction à la physique du solide. 5^{ème} édition Dunod
- [11] Wolfram Koch, Max C. Holthausen, A Chemist's Guide to Density Functional Theory. Second Edition Wiley-VCH Verlag, Germany, 2001.
- [12] J. Kohanoff, Electronic Structure Calculations for Solids and Molecules- Theory and Computational Methods, Cambridge University Press UK, 2006.
- [13] <http://www.physics.ohio-state.edu/~aulbur/dft.html>.
- [14] D. J. Chadi and M. L. Cohen, *Phys. Rev. B* 8, (1973) 5747.
- [15] J. D. Joannopoulos and M. L. Cohen, *J. Phys. C* 6, (1973) 1572.
- [16] B. E. Mellander, *Phys. Rev. B* 26, (1982) 5886.
- [17] S. BENYETTOU, Calcul de premier principe de quelques propriétés physiques de quelques alliages semi-conducteurs, Thèse de Doctorat en Sciences Physique, Université Mohamed Khider de Biskra, 2016.

- [18] I. BRAKAT, Etude du premier principe des propriétés structurales, électroniques, magnétiques et élastiques des composés: CoVTiX (X=As, Si), Mémoire de Master, Université Mohamed Boudiaf-M'sila, 2017.
- [19] S. BOUNAB, Simulation numérique des propriétés optoélectroniques, dynamiques et thermodynamiques des alliages semi-conducteurs: ZAsxSb1-x (Z = B, Al, Ga et In) et Ca1-xSrxSe, Thèse de Doctorat en Sciences Physique, Université A.mira-Bejaia, 2017.
- [20] R. NOUIBAT, Propriétés Physiques Des carbures De Métaux De Transition Par DFT, Mémoire de Master, Université Mohamed Boudiaf-M'sila, 2020.
- [21] J. Libero, K. Flurchik, An introduction to density functional theory, North Carolina supercomputing center, MCNC, research triangle Park, North Carolina, 27709.
- [22] G. Vignale, Rasolt, Mark, Physical. Review. Lett. 59, (1987) 2360-2363
- [23] <http://chemistry.ncssm.edu/book/Chap9DFT>.
- [24] P. Hohenberg, W. Kohn, Phy Rev, B136, (1964) 864.
- [25] W. Kohn, L.J. Sham, Phy Rev, A140, (1965) 1133.
- [26] E. Runge, E. K. U. Gross, Physical. Review. Lett. 52, (1984) 997.
- [27] M. ADER Lakhdar, Investigation des propriétés physiques du composé ReCrTe, Mémoire de Master, Université « Dr. Tahar Moulay » de Saida, 2018.
- [28] P.H.T. Philipsen, E.J. Baerends, Cohesive energy of 3d transition metals: Density functional theory atomic and bulk calculations, Phys. Rev. B, 54 (1996) 5326.
- [29] S. Lardjane. Etude des propriétés structurales, électroniques et magnétiques du semiconducteur magnétique dilué : ZnO dopé au Cobalt. Autre. Université de Technologie de Belfort-Montbeliard; Université Abou Bekr Belkaid de Tlemcen, 2013.
- [30] E. Wigner, Phys. Rev, 46 (1934) 1001.
- [31] G. Ortiz, P. Ballone, Pseudopotentials for non-local-density functionals, Physical Review, B43 (1991) 6376-6387.
- [32] P. A. Dirac, Proc. Cambridge Philos. Soc. 26, (1930) 376.
- [33] Ch. Sifi, Etude des propriétés structurales, électroniques, optiques et thermodynamiques des composés PbS, PbSe, PbTe et leurs alliages Pb(1-x)CaxS, Pb(1-x) CaxSe et Pb(1-x) CaxTe, Thèse de Doctorat, Université de Badji Mokhtar-Annaba, 2010
- [34] Perdew, J. P. and A. Zunger, Self-interaction correction to density-functional approximations for many-electron systems. Physical Review B, 23(10) (1981) 5048-5079.

Chapitre 2

*Méthode des pseudo-
potentiels et ondes planes*

2.1. Introduction

Le formalisme de la DFT nous fournit un bon cadre théorique pour le calcul de l'énergie totale électronique d'un système à une infinité d'électrons interagissant dans un potentiel externe fixe crée par une infinité de noyaux d'atomes. Cependant, la résolution des équations de Kohn-Sham d'un tel système est loin d'être évident, Ce problème peut être surmonté en se basant sur le fait de la propriété de symétrie par translation propre aux systèmes cristallins périodiques. Sa conséquence naturelle est l'utilisation des ondes planes comme base d'expansion pour la fonction d'onde. Après avoir résolu le problème de l'interaction électron-noyau grâce à l'approche des pseudo-potentiels [1].

La méthode du pseudo-potentiel [2], a été utile dans le formalisme de la fonctionnelle de densité [3, 4], elle a fait ses preuves en donnant des résultats efficaces ces dernières années dans les calculs et les prédictions des propriétés de l'état fondamental des solides [5, 6].

2.2. Méthode de Pseudo-potentiel

Il est bien connu que la plupart des propriétés physiques des solides dépendent des électrons de valence beaucoup plus que ceux du cœur, car les premiers sont les seuls à intervenir dans l'établissement des liaisons chimiques. Les fonctions d'onde de valence oscillent rapidement dans la région occupée par les électrons du cœur et ceci est dû au potentiel ionique fort dans cette région. Ces oscillations permettent de conserver l'orthogonalité entre les fonctions d'onde du cœur et celles de valence, "condition oblige" du principe d'exclusion. L'idée fondamentale du "pseudo-potentiel" est de remplacer un problème par un autre. L'application primordiale dans la structure électronique, consiste à remplacer le potentiel fort de Coulomb, provenant des noyaux et des effets des électrons du cœur étroitement liés, par un potentiel ionique effectif agissant sur un ensemble de pseudo-fonctions d'onde, plutôt que sur les vraies fonctions d'onde de valence. La plupart des pseudo-potentiels sont construits à partir de calculs sur l'atome isolé impliquant tous les électrons (AE calculations) et ensuite utilisés pour déterminer les propriétés des électrons de valence dans le cas des molécules ou des solides [7, 8, 9].

2.2.1. Construction d'un pseudo-potentiel

Le pseudo-potentiel doit vérifier un certain nombre de propriétés [10] :

1. Il doit être additif, c'est-à-dire il doit être la somme des pseudo-potentiels lorsque plusieurs atomes sont en présence.

2. Il doit être transférable c'est à dire qu'on doit pouvoir utiliser le même pseudo-potentiel dans des environnements chimiques différents.
3. Il induit des variations de potentiel plus faibles que dans le cas du potentiel de cœur réel par la réduction du nombre d'onde planes nécessaires à la description des fonctions d'onde.

Les méthodes de construction des pseudo-potentiels sont divisées en deux catégories selon la base utilisée pour développer les pseudo-fonctions. La méthode de conservation de la norme et la méthode de la non-conservation de la norme [11].

2.2.2. Description schématique de la construction du pseudo-potentiel

Le concept de pseudo-potentiels a été étudié dans les années 1970 [12]. Il consiste à substituer des potentiels ioniques V_{e-N} par un pseudo-potentiel V_{PS} qui agit sur un ensemble de pseudo-fonctions d'ondes ψ^{PS} plutôt que les vraies fonctions d'onde et ont les mêmes conditions que l'équation de Schrödinger atomique. Cette idée c'est développée depuis la fin des années 1950 et les travaux de Phillips, Kleinman et Antoncik [13, 14].

$$V_{PS}(R) = V_{e-N}(r) \dots\dots\dots (2.1)$$

$$\psi^{PS}(r) = \psi(r) \dots\dots\dots (2.2)$$

Pour: $\|r\| > r_C$

Considérons le pseudo-potentiel modèle pour remplacer celui du noyau et des électrons de cœur, qui, au-delà de la région de cœur se réduit au potentiel de Coulomb: $\frac{-Z_{ion}}{r}$

Le pseudo-potentiel est écrit de façon générale comme un développement sur les harmoniques sphériques $|Y_{l,m}\rangle$ soit [12]:

$$V_{PS} = \sum_{l,m} |Y_{l,m}\rangle V_l(r) \langle Y_{l,m}| \dots\dots\dots (2.3)$$

Ce terme est local à la variable r mais pas aux variables angulaires θ et φ

Puis appelé pseudo local. Cependant, le potentiel du coulomb original est local car il ne dépend pas du nombre quantique l .

En conséquence, le pseudo-potentiel est également localement en delà la région de cœur et vérifié. On peut alors des composer sous la forme [12]:

$$V_{PS}(r) = V_{loc}(r) + \delta V_{nl}(r) \dots\dots\dots (2.4)$$

Avec $\delta V_{nl}(r) = 0$ pour $r > r_C$

Où V_{loc} est une contribution locale et δV_{nl} est non locale.

Pour déterminer toute l'information, on peut soit utiliser une approche empirique en ajustant le potentiel à des données atomiques, soit construire le pseudo-potentiel de façon à reproduire les propriétés de valence calculées pour l'atome isolé [12].

2.2.3. Théorème de Bloch

Le théorème de Bloch [15] utilise la périodicité du cristal pour réduire le nombre infini de fonctions d'ondes électroniques au nombre d'électrons dans la maille élémentaire du cristal. La fonction d'onde est alors écrite comme le produit d'une onde plane $e^{i\vec{K}\cdot\vec{r}}$ et d'une fonction $f_i(\vec{r})$ de même période que le cristal:

$$\Psi_i(\vec{K}, \vec{r}) = e^{[i\vec{K}\cdot\vec{r}]} \cdot f_i(\vec{r}) \dots\dots\dots (2.5)$$

Où $f_i(\vec{r}) = f_i(\vec{r} + \vec{R})$ est fonction périodique et peut être exprimée comme une somme discrète d'ondes planes dont les vecteurs \vec{G} d'onde sont des vecteurs du réseau réciproque du cristal:

$$f_i(\vec{r}) = \sum_G C_{i,\vec{G}} e^{[i\vec{G}\cdot\vec{r}]} \dots\dots\dots (2.6)$$

D'où:

$$\Psi_i(\vec{K}, \vec{r}) = \sum_G C_{i,\vec{K}+\vec{G}} e^{[i(\vec{K}+\vec{G})\cdot\vec{r}]} \dots\dots\dots (2.7)$$

Où : \vec{K} est appelé vecteur de Bloch et joue le rôle d'un nombre quantique de translation. Il caractérise la fonction d'onde à un électron Ψ_i et les valeurs propres correspondantes ε_i . Le vecteur \vec{K} est un vecteur du réseau réciproque qui est confiné dans la première zone de Brillouin, la plus petite unité du réseau réciproque permettant de reconstruire totalement le système par symétrie. Le théorème de Bloch permet de simplifier le problème, c'est-à-dire, au lieu de devoir le résoudre sur l'espace entier (cristal de dimensions presque infinies), il peut être résolu dans une maille élémentaire du cristal infini (en fait il s'agit de la première zone de Brillouin), mais en un nombre infini de points \vec{K} [16].

2.2.4. Une base d'onde plane

L'idée pour représenter les fonctions d'ondes $\Psi_i(\vec{K}, \vec{r})$ dans l'équation (2-15) est un développement en ondes planes (**PW**, **Plane Wave**), ces dernières présentent les avantages d'un formalisme simple et de former une base complète.

Avec une telle décomposition, les équations de Kohn et Sham peuvent être théoriquement résolues. En pratique deux considérations font obstacle à la représentation des fonctions d'ondes $\Psi_i(\vec{K}, \vec{r})$. D'une part, il existe une infinité de vecteurs \vec{G} , combinaison linéaire des

vecteurs du réseau réciproque, d'autre part, les vecteurs \vec{K} appartenant à la première zone de Brillouin sont également en nombre infini. La taille de la base d'ondes planes pour la description des fonctions d'ondes électroniques est déterminée par un **cutoff** ou énergie de coupure qui représente l'énergie cinétique maximale (E_{cut}), elle limite le nombre d'onde employé.

$$\frac{\hbar^2}{2m} (\vec{K} + \vec{G})^2 \leq E_{cut} \dots\dots\dots (2.8)$$

La valeur de cette énergie dépend du système étudié et en particulier du choix du pseudo-potential pour la description de l'interaction cœur-valence.

Si E_{cut} est trop faible, le nombre d'ondes planes dans le calcul est insuffisant pour bien représenter les fonctions d'onde et la densité de charge. Cependant, le temps de calcul augmente fortement avec la valeur de E_{cut} , de sorte qu'il est nécessaire de spécifier un E_{cut} réaliste au niveau du temps de calcul pour lequel l'énergie totale converge avec la précision souhaitée [17].

2.2.5. Le pseudo-potential

Le pseudo-potential (**PP**, **P**seudopotential) a été introduit pour la première fois par Fermi (1934) pour l'étude des niveaux atomiques observés. La technique du pseudo-potential s'est avérée, depuis son introduction, très efficace dans l'investigation et la compréhension des propriétés électroniques des solides [18,19,20,21].

Un potential, une fonction d'onde de valence ainsi que les pseudo-potentiels et pseudo-fonctions d'onde correspondants sont illustrés sur la figure (2.1).

En pratique, les fonctions d'onde $\psi(r)$ représentant les électrons de valence sont remplacées par des pseudo-fonctions d'onde $\psi^{Ps}(r)$. L'égalité $\psi^{Ps}(r)=\psi(r)$ est imposée à l'extérieur d'une sphère de rayon r_c autour de l'atome et à l'intérieur de cette sphère, la forme de $\psi^{Ps}(r)$ est choisie de manière à supprimer les nœuds et les oscillations dues à l'orthogonalité des fonctions d'onde [22].

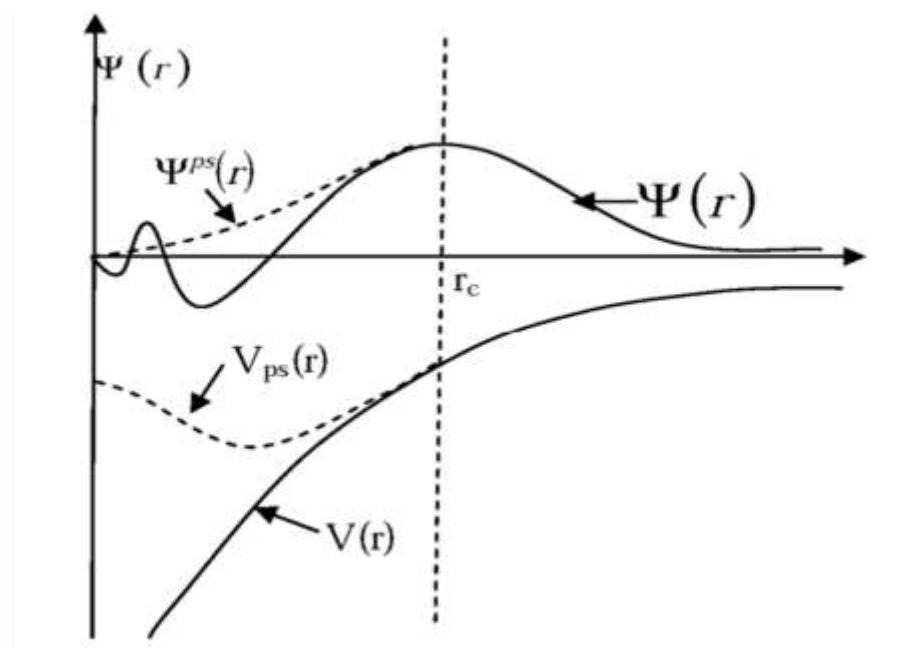


Figure 2.1 : Illustration schématisée le potentiel de tout-électron (lignes continues) et Pseudo-électron (lignes discontinues) et leurs fonctions d'ondes correspondantes.

Ces pseudo-fonctions d'onde ainsi obtenues offrent l'avantage d'être représentées dans l'espace de Fourier par un nombre très réduit d'ondes planes, et cela réduirait considérablement les calculs numériques. Le potentiel subit un traitement similaire. La forme du pseudo-potential est choisie de manière à ce que les pseudo-fonctions d'onde et les fonctions d'onde de valence aient les mêmes énergies propres [23]. L'interaction entre les électrons de valence et les ions comprend l'interaction coulombienne des électrons de valence avec les noyaux écrantés par les électrons de cœur, la répulsion cœur-valence due au principe de Pauli et le phénomène d'échange-corrélation. Cette dernière est prise en compte par l'introduction d'une dépendance par rapport au moment orbital du pseudo-potential [24].

Le rayon r_c est le rayon qui délimite la région du cœur, plus ce rayon sera élevé, et plus les pseudo-fonctions d'ondes et le pseudo-potential seront lisses [23].

Ce pseudo-potential possède deux choses importants: sa douceur et sa transférabilité. Le terme douceur caractérise la possibilité de calculer l'énergie du système avec une petite valeur d'énergie de coupure. Plus ce paramètre est petit plus le pseudo-potential est considéré comme doux. La transférabilité du pseudo-potential est sa capacité à prédire ou reproduire correctement un grand nombre de propriétés du matériau considéré, c-à-d qu'il soit utilisable dans le plus grand nombre possible de systèmes (dans des environnements thermodynamiques différents) [25].

2.2.6. Pseudo-potential à norme conservée

La construction d'un pseudo-potential est guidée par la volonté d'obtenir les mêmes énergies propres pour l'atome qu'avec un calcul incluant tous les électrons. Par ailleurs, le pseudo-potential ne doit pas diverger au voisinage du noyau afin de ne pas faire apparaître de terme de fréquence élevée dans l'espace réciproque [26]. Hamman, Schluter et Chiang [27], puis Bachelet, Hamman et Schluter [28] ou Troullier et Martins [29] ont mis au point, dans ce contexte, une méthode qui garantit une description de la densité de charge de valence. Celle-ci consiste à conserver la norme: les pseudo-fonctions d'onde de valence sont normées à l'unité. Les pseudo-potentiels associés ont été appelés pseudo-potentiels à norme conservée (normconserving pseudopotentials). Mais la conservation de la norme trouve ses limites dans l'étude des systèmes ayant des orbitales de valence localisées (plusieurs ondes planes sont nécessaires pour les décrire au voisinage du noyau).

Ces chercheurs travaillaient sur la reproduction dans une gamme d'énergie aussi large que possible, avec un réel potential dans différents environnements. Il s'agit du concept de la transférabilité: le pseudo-potential des états nucléaires est créé pour être utilisé dans un solide. Puisque l'énergie du système est fonction de la densité, il est alors nécessaire de décrire avec précision que la pseudo-fonction d'onde en dehors du cœur génère la même intensité que la fonction de l'onde réelle.

La configuration électronique de l'atome peut être choisie arbitrairement. Généralement il s'agit de l'atome à l'état neutre. Le calcul se fait au départ de l'équation de Kohn-Sham écrite sous sa forme radiale [10] :

$$\left[-\frac{1}{2} \frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{2r^2} + \frac{-Z}{r} + V_H + V_{XC} \right] r R_{nl}(r) = \epsilon_{nl} r R_{nl}(r) \dots\dots\dots (2.9)$$

Cette idée conduit à l'identification d'un ensemble de critères pour construire un bon pseudo-potential [27]:

- Dans la même configuration atomique, les énergies d'équivalence de la fonction d'onde électronique et la fonction pseudo-onde de sont égales.
- La fonction pseudo-onde est déterminée avec la fonction d'onde électronique complète derrière le faisceau de cœur r_c .
- La charge intégrée est maintenue dans la zone du cœur :

$$\int_0^{r_c} r^2 |R_{nl}^{AE}(r)|^2 dr = \int_0^{r_c} r^2 |R_{nl}^{ps}(r)|^2 dr \dots\dots\dots (2.10)$$

Cette caractéristique garantit que la capacité électrostatique supérieure à est la même pour la répartition de la charge, grâce à la théorie de Gauss. C'est la condition de conservation de la norme.

2.2.7. Quelque exemple de pseudo-potentielle à norme conservée

2.2.7.1. Pseudo-potentielle de Troulier-Martins

Troulier et Martins [30] ont proposé un para métrisation pour des pseudo-potentiels à normes conservée. Tout d'abord, il étend le pseudo fonction d'onde à l'intérieur du rayon de coupure avec une fonction analytique, qui agit comme r^l un pour petit r et qui n'a pas de nœuds:

$$R_l^{ps}(r) = \begin{cases} R_l^{AE} & r \geq r_{cl} \\ r^l e^{p(r)} & r \leq r_{cl} \end{cases} \dots\dots\dots (2.11)$$

$$\text{Où } p(r) = c_0 + c_2 r^2 + c_4 r^4 + c_6 r^6 + c_8 r^8 + c_{10} r^{10} + c_{12} r^{12} \dots\dots\dots (2.12)$$

Les coefficients c_n du polynôme $p(r)$ sont déterminés à partir des conditions suivantes:

- Conservation de la norme à l'intérieur du rayon de coupure :

$$2c_0 - \ln \int_0^{r_c} r^{2l+1} e^{[2p(r)-2c_0]} dr = \ln \int_0^{r_c} r^2 |R_l^{AE}(r)|^2 dr \dots\dots\dots (2.13)$$

- La continuité du pseudo fonction d'onde et de ses quatre premières dérivées a r_c :

$$p(r) = \ln \left[\frac{p(r_c)}{l+1} \right] \dots\dots\dots (2.14)$$

$$p'(r_c) = \frac{p'(r_c)}{p(r_c)} - \frac{l(l+1)}{r_c} \dots\dots\dots (2.15)$$

$$p''(r_c) = 2V''_{AE}(r_c) - 2\epsilon_1 - \frac{2(l+1)}{r_{cl}} p'(r_c) - [p'(r_c)]^2 \dots\dots\dots (2.16)$$

$$p'''(r_c) = 2V'_{AE}(r_c) + \frac{2(l+1)}{r_c^2} p'(r_c) - \frac{2(l+1)}{r_c} p''(r_c) - 2p'(r_c)p''(r_c) \dots\dots\dots (2.17)$$

$$p^4(r_c) = 2V''_{AE}(r_c) - \frac{4(l+1)}{r_c^3} p'(r_c) + \frac{4(l+1)}{r_c} p''(r_c) - \frac{2(l+1)}{r_c^2} p'''(r_c) - [p''(r_c)]^2 - 2p'(r_c)p''(r_c) \dots\dots\dots (2.18)$$

- La courbure nulle du pseudo-potentiel écranté à l'origine $V''_{scr,l}(0) = 0$, qui se transforme à la condition $c_2^2 + c_4(21 + 5) = 0$ pour obtenir un pseudo-potentiel bien lisse.

Où $p(r) = rR_l^{AE}(r)$ et $V_{AE}(r)$ est le potentiel écranté « tous électrons ». Les dérivées sont par rapport à r .

2.2.7.2. Les pseudo-potentiels de Hartwigzen Geodecker Hutter

Hartwigzen Geodecker Hutter a présenté de petites modifications sous la forme d'un pseudo-potential analytique de Bachelet-Hamman-schluter. La caractéristique de conservation de la norme proposée par Bachelet et Schluter [28] a également été utilisée dans sa construction [31]. La partie locale du pseudo-potential est donnée par:

$$V_{loc}(r) = \frac{-Z_{ion}}{r} erf\left(\frac{r}{\sqrt{2}r_{loc}}\right) + exp\left[-\frac{1}{2}\left(\frac{r}{r_{loc}}\right)^2\right] \times \left[C_1 + C_2\left(\frac{r}{r_{loc}}\right)^2 + C_3\left(\frac{r}{r_{loc}}\right)^4 + C_4\left(\frac{r}{r_{loc}}\right)^6\right] \dots (2.19)$$

Où Z_{ion} est la charge ionique du cœur atomique et erf est la fonction erreur; c.-à-d. la charge de valence est plus la charge totale.

La contribution non locale au pseudo-potential est donné par:

$$V_l(r, r') = \sum_{i=1}^3 \sum_{j=1}^3 \sum_{m=-1}^{+1} Y_{l,m}(r) p_i^l(r) h_i^l p_i^l(r') Y_{l,m}^*(r') \dots (2.20)$$

Où $Y_{l,m}$ sont les harmoniques sphériques, l est le moment angulaire et les projecteurs $p_i^l(r)$ sont de la forme Gaussiens:

$$p_i^l(r) = \frac{\sqrt{2} r^{l+2(i-1)} \exp\left(\frac{-r^2}{2r_i^2}\right)}{r^{l+(4i-1)/2} \sqrt{\Gamma(l+\frac{4i-1}{2})}} \dots (2.21)$$

Γ : Représente la fonction gamma.

Dans cette construction, les paramètres sont trouvés en minimisant la différence entre les valeurs intrinsèques et les charges dans la région de cœur de l'atome et le pseudo-atome. Une particularité de leur pseudo-potential est qu'ils "ajustent" les paramètres directement à partir des valeurs intrinsèques et des charges calculées en impliquant tous les électrons, plutôt que de faire un fit analytique ou numérique qui répète des pseudo-fonctions qui ont la même construction pour ce dernier [12].

2.3. Intégration sur la zone de Brillouin et point Spéciaux

Les équations de Kohn Sham sont résolues pour un vecteur d'onde \vec{K} donné de la zone de Brillouin. Pour calculer les propriétés électroniques du système comme l'énergie totale, il est nécessaire d'intégrer sur toute la zone Brillouin. En conséquence on a besoin de discrétiser les expressions pour pouvoir résoudre numériquement le problème. Une très bonne approximation pour surmonter cette difficulté consiste à choisir une base réduite de points spéciaux \vec{K}_S auxquels sont associés respectivement un poids ω_S qui sont choisis de façon à représenter entièrement la zone de Brillouin. Ainsi, dans le cas d'une fonction $f(\vec{K})$ périodique $f(\vec{K} +$

$\vec{G}) = f(\vec{K})$. Avec un vecteur \vec{G} de réseau réciproque, symétrique et dont les variations sont douces, la moyenne de cette fonction sur la zone Brillouin peut facilement être calculée:

$$\int_{1\text{ère zone } ZB} f(K, dK) = \sum_S \omega_S K_S \dots\dots\dots (2.22)$$

Et, il suffit de calculer les valeurs de $f(\vec{K})$ pour certains points. Une méthode pratique concernant le choix des points spéciaux est la méthode de Monkhorst-Pack [32, 33] qui consiste à obtenir un maillage régulier de la zone de Brillouin.

La détermination des diverses propriétés physiques tel que l'énergie totale et la nombre d'électrons requièrent un calcul intégral sur la zone de Brillouin. Ceci exige un calcul de la fonction d'onde finie pour un nombre infini de points K. Une approche consiste à calculer cette fonction d'onde sur un région de l'espace K en des points singuliers. Ceci est possible à cause de la fonction d'onde électronique qui est la même pour des points K suffisamment proches. Dans ce cas l'intégration sur la zone de Brillouin est remplacée par une sommation sur un nombre d'états discret et finie correspondant à différents points K [16].

Des points spéciaux sont choisis pour l'intégration des fonctions périodiques, le premier point le plus spécial est le point de Baldereschi [34], ou l'intégration se réduit à un point. Son choix est basé sur, il y toujours quelques points, point de la valeur moyenne, ou la valeur de l'intégrale vaut à la valeur calculée à ce point, et en utilisant la symétrie de cristal on peut avoir approximativement ces points, les coordonnées de point de la valeur moyenne pour un système cubique sont trouvées d'avoir les valeurs suivantes :

- Cubique Simple $\frac{2\pi}{\alpha} \left(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}\right)$
- Cubique Centré $\frac{2\pi}{\alpha} \left(\frac{1}{6}, \frac{1}{6}, \frac{1}{2}\right)$
- Cubique à Faces Centrés $\frac{2\pi}{\alpha} \left(0.6223, 0.6223, \frac{1}{2}\right)$

Chadi et Cohn [16] ont généralisé cette idée et ont donné des équations pour « les meilleurs » ensembles de points.

La méthode générale proposé par Monkhorst et Pack [32] et maintenant la plus utilisée puisqu'elle donne des ensembles uniformes de points déterminés par une formules simple valide quel que soit le cristal, qui est la suivante, pour un système trois dimensions :

$$\vec{k}_{n_1, n_2, n_3} = \sum_1^3 \frac{2n_i - N_i - 1}{2N_i} \vec{G} \dots\dots\dots (2.23)$$

Où \vec{G} sont les vecteurs de réseau réciproque, et $n_i = 1, 2, \dots, N_i$.

La relation précédente permet de sélectionner k points uniformément répartis dans la zone de Brillouin. Ces k sont ensuite divisés en un certain nombre de groupes. Chaque groupe

contient un nombre bien déterminé de points k reliés par les opérations de symétrie du groupe ponctuel considéré. Un seul point représentatif est choisi de chaque groupe pour contribuer dans le calcul des valeurs moyennes à travers la zone de Brillouin. On associe à chaque point un facteur de pondération qui traduit le poids avec lequel le groupe qui est représenté par ce point entre dans le calcul [35].

Références Bibliographiques

- [1] S. Bounab, Simulation numérique des propriétés optoélectroniques, dynamiques et thermodynamiques des alliages semi-conducteurs : ZAs_xSb_{1-x} ($Z = B, Al, Ga$ et In) et $Ca_{1-x}Sr_xSe$, thèse de doctorat en sciences Physique, Université A.MIRA-BEJAIA. 2017.
- [2] D. J. Singh, K. Schwarz et P. Blaha, *Phys. Rev. B* 46, (1992) 5849.
- [3] P. Hohenberg and W. Kohn, *Phys. Rev.* 136, B864,(1964).
- [4] W. Kohn and L. J. Sham, *Phys. Rev.* 140, A1133, (1965).
- [5] Yin M. T. and Marvin L. Cohen, *Phys. Rev. B* 24, (1981) 6121 .
- [6] Nielsen. O. H, and Martin. R. M, *Phys. Rev. Lett.* 50, (1983) 697.
- [7] E. Fermi, Displacement by pressure of the high lines of the spectral series, *Nuovo Cimento*, 11 (1934) 157.
- [8] H. Hellmann, A new approximation method in the problem of many electrons, *J. Chem. Phys*, 3 (1935) 61.
- [9] H. Hellmann, Metallic binding according to the combined approximation procedure, *J. Chem. Phys*, 4 (1936) 324.
- [10] S. Ferahtia, Calcul de premier principe de quelques propriétés physiques de quelques semi-conducteurs dans des phases structurales différentes, thèse de doctorat en sciences Physique, université Mohamed Khider Biskra, 2016.
- [11] M. Ferhat, B. Bouhafas, A. Zaoui et al, *J. Phys. : condens-Matter.* 10 (1995) 7995.
- [12] D, Bacha. K, Saidane, Etude ab initio des propriétés structurales et électroniques des composés PbS et $PbSe$. Mémoire de master en physique, Université de Larbi Tébessi–Tébessa, 2018.
- [13] E. Antoncik, “Approximate formulation of the orthogonalized plane-wave Method,” *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, vol. 10, (1959) 314–320,
- [14] J. C. Phillips et L. Kleinman, *Phys. Rev.*, vol. 116, (1959) 287–294.
- [15] F. Bloch, *Z. Phys*, 59 (1929) 208.
- [16] D. J. Chadi and M. L. Cohen, *Phys. Rev. B* 8 (1973) 5747.
- [17] M. Boualleg. Étude des propriétés vibrationnelles et thermodynamiques des composés : Na_2S , Na_2Se , Na_2Te . Mémoire de magister en physique, Université 8 mai 1945 de Guelma, 2012.

- [18] P. Y. Yu and M Cardona Fundamentals of Semiconductor and Materials Properties, Springer-Verlag, 2001.
- [19] C. Herring, Phys. Rev. 57 (1940) 1169.
- [20] D. Brust, J. C,Phillips and F. Bassani, Phys. Rev. Lett. 9 (1962) 94.
- [21] J. R. Chelikowsky and M. L. Cohen, Phys. Rev. B14 (1976) 552.
- [22] W. E. Pickett, Pseudopotential Methods in Condensed Matter Applications. Elsevier, Science Publishers, 1989.
- [23] M. Ferhat, A. Zaoui, M. certier et al, Physica. B 252 (1998) 2295.
- [24] A. Zaoui and F. Elhadj Hassan, J. Phys, Condens-Matter. 18 (2006) 3647.
- [25] S. Aouadi, Calcul ab initio des propriétés structurales, électroniques, élastique et dynamique des semiconducteurs 3-4 à base de phosphore thèse de doctorat en matière et rayonnement, Université BADJI MOKHTAR-ANNABA.2009.
- [26] W.E. Pickett, Comput. Phys. Rep., 9, (1989) 115.
- [27] D.R. Hamman, M. Schluter, et C. Chiang, Phys. Rev. Lett., 43 1494, 1979.
- [28] G.B. Bachelet, D.R. Hamman, et M. Schluter, Phys. Rev., B 26, 4199, 1982.
- [29] N. Troullier, et J. L. Martins, Phys. Rev., B 43, (1991) 8861.
- [30] N. Troullier and J. L. Martins, Phys. B 43, (1991) 1993.
- [31] C. Hartwigsen, S. Geodecker and J. Hutter. Phys. Rev. B. 58, (1998) 3641.
- [32] H. J. Monkhorst, J. D. PACK, Phys. Rev. B13, (1976) 5188–5192 .
- [33] H. J. Monkhorst, J. D. PACK, Phys.Rev, B18, (1978) 5897.
- [34] Balderchie, J. B. Mann, T. M. Wilson, J. H. Wood, Phys. Rev. 184 (1969) 672.
- [35] A. Bechiri, thèse de doctorat d'état, Université Mentouri- Constantine, 2006.

Chapitre 3
Résultats et discussions

3.1. Introduction

Au cours de ce chapitre nous allons étudier les propriétés structurales, électroniques, élastiques et thermodynamiques des deux alliages Half- Heusler LiScSi et LiScGe, Les alliages de cette famille ont une composition chimique de la forme XYZ [1], et peuvent être compris comme des composés constitués de deux parties, une partie covalente et une autre partie ionique. Les atomes X et Y ont un caractère cationique distinct, tandis que Z peut être considéré comme l'équivalent anionique [2]. Compte tenu de leurs applications dans de nombreux domaines, les alliages ternaires de Half- Heusler ont attiré une attention significative dans les études théoriques et pratiques.

3.2. Détails et techniques de travail

Dans notre travail, nous avons effectué des calculs ab-initio basée sur la méthode des pseudo potentiels (PP) et des ondes planes (PW), sous le formalisme de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) [3,4] implémentée dans le code Abinit qui permet de calculer l'énergie totale, la densité et la structure de bande des cristaux, et la théorie de perturbation de la fonctionnelle de la densité (DFPT) pour le calcul des constants élastiques. Dans notre calcul, nous avons utilisé l'approximation du gradient généralisé (GGA) paramétrisée par Perdew-Burk-Ernzerhof (PBE) [5]. Nous avons utilisé la forme de pseudo-potential à norme conservée proposée par Hartwigsen-Geodecker-Hutter [6]. Les propriétés thermodynamiques ont été explorées avec le programme GIBBS basé sur le modèle quasi-harmonique de Debye [7].

Les configurations électroniques et les configurations électroniques de valence des atomes constituant les composés étudiés, ainsi que leurs numéros atomiques sont rassemblés dans le **Tableau (3.1)**.

Les atomes	Numéros atomiques	Les configurations électroniques	Les configurations électroniques de valence
<i>Li</i> (Lithium)	3	$1s^2 2s^1$	$2s^1$
<i>Sc</i> (Scandium)	21	$[Ar]3d^1 4s^2$	$3s^2 3p^6 4s^2 3d^1$
<i>Si</i> (Silicium)	14	$[Ne]3s^2 3p^2$	$3s^2 3p^2$
<i>Ge</i> (Germanium)	32	$[Ar]3d^{10} 4s^2 4p^2$	$4s^2 4p^2$

Tableau (3.1): Les numéros atomiques, les configurations électroniques et les configurations électroniques de valence des éléments: *Li*, *Sc*, *Si* et *Ge*.

Avant de calculer les propriétés électronique, élastique et thermodynamique, il faut optimiser la structure avec un bon choix des paramètres de convergence telles que l'énergie de coupure (E_{cut}) et nombre de point (Nkpt) (l'échantillonnage dans la première zone de Brillouin). La méthode de Monkhorst et Pack standard a été utilisée pour remplacer l'intégration sur la zone Brillouin par une sommation discrète sur un ensemble spécial de points-K [8].

3.3. Test de convergence de E_{cut} et Nk- point

Nous avons effectué une étude de convergence de l'énergie totale en fonction de l'énergie de coupure (E_{cut}) d'une part, et d'autre part en fonction du nombre de k points (Nkpt) dans la zone réduite de Brillouin. Les bonnes valeurs de l'énergie cinétique de coupure et le nombre de points k assurant la convergence de l'énergie totale du système sont obtenus en faisant varier l'énergie E_{cut} , en déterminant l'énergie totale, puis tracer la courbe de l'évolution de l'énergie totale en fonction de l'énergie E_{cut} . Après avoir déterminé la valeur d' E_{cut} , nous utilisons les mêmes procédures de convergence pour déterminer le nombre de points k dans la première zone de Brillouin. Nous faisons ensuite varier le nombre de points k, et pour chacune de ces valeurs, nous calculons l'énergie totale et traçons son évolution en fonction de Nkpt. Les résultats de cette étude de convergence sont présentés dans les **Figures (3.1), (3.2), (3.3) et (3.4)**.

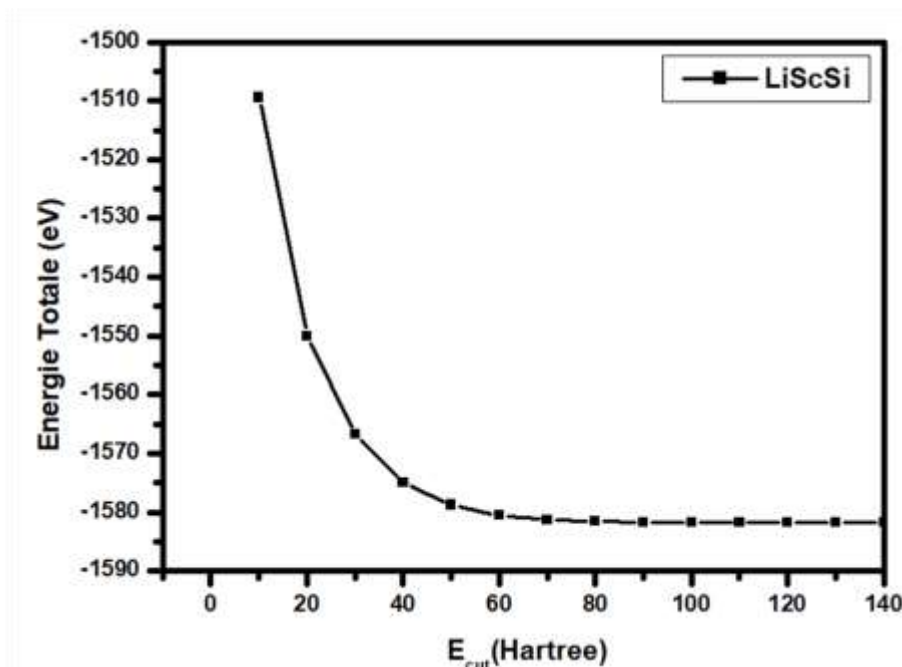


Figure 3.1: Teste de convergence de l'énergie totale (eV) en fonction de l'énergie de coupure (E_{cut}) pour le composé LiScSi.

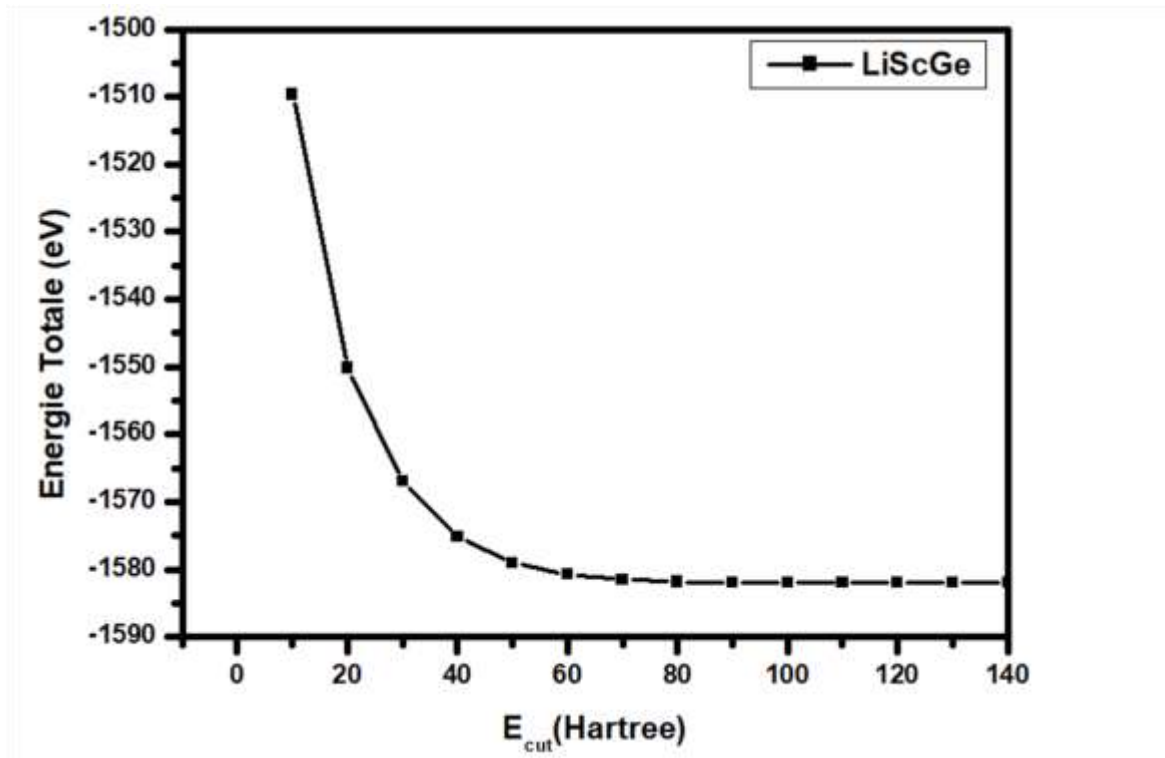


Figure 3.2: Teste de convergence de l'énergie totale (eV) en fonction de l'énergie de coupure (E_{cut}) pour le composé LiScGe.

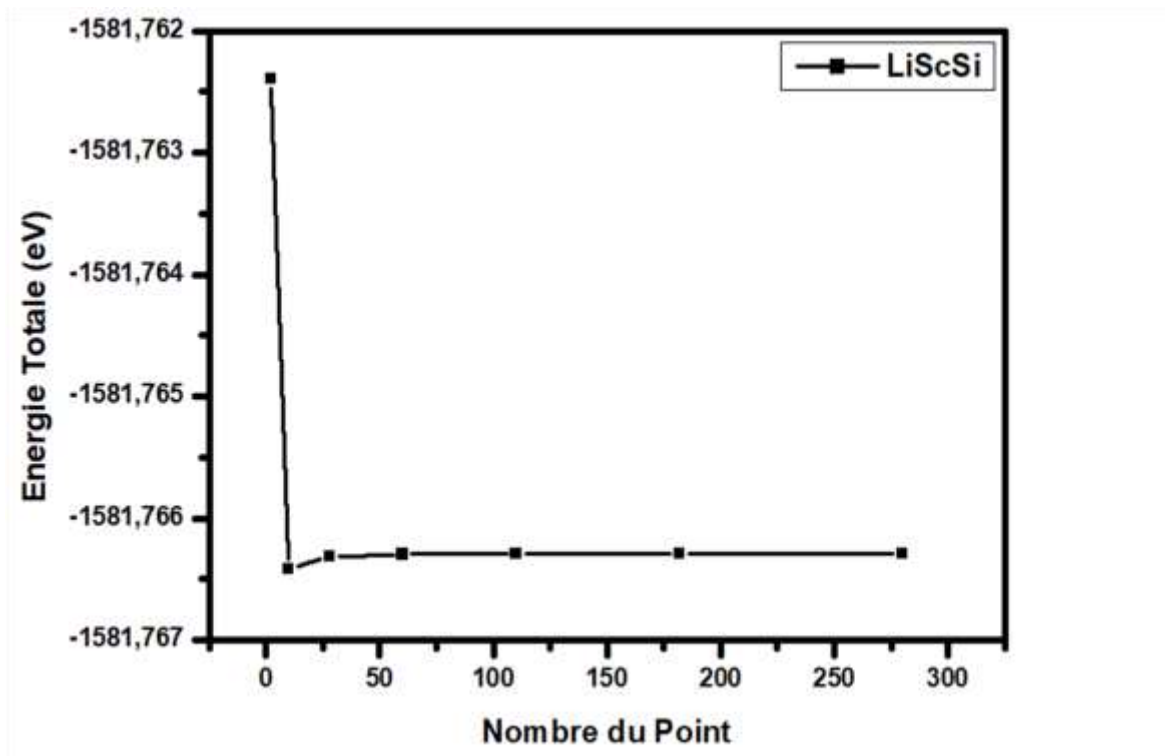


Figure 3.3: Teste de convergence de l'énergie totale en fonction du nombre de point (Nkpt) pour le composé LiScSi.

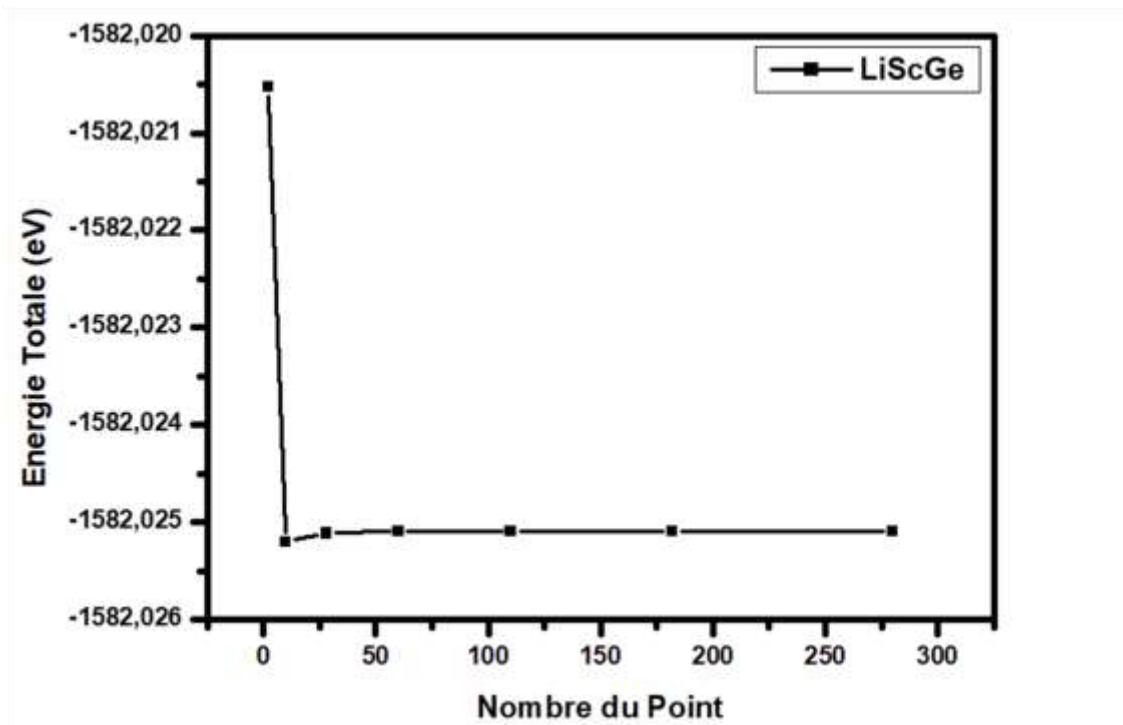


Figure 3.4: Teste de convergence de l'énergie totale en fonction du nombre de point ($Nkpt$) pour le composé $LiScGe$.

En utilisant l'approximation GGA, et à travers les figures précédentes. **Le Tableau (3.2)** enregistré les paramètres optimaux de l'énergie de coupure E_{cut} ($1Hartree = 27.2113961317875 eV$) et le nombre de k points $Nkpt$ (selon la méthode de Monkhorst et Pack) pour l'étude.

Le composé	E_{cut} (Hartree)	$Nkpt$
$LiScSi$	70	$6 \times 6 \times 6$
$LiScGe$	70	$6 \times 6 \times 6$

Tableau (3.2) : Représente les paramètres optimaux de l'énergie de coupure E_{cut} et le nombre de k points $Nkpt$ pour les composés $LiScSi$ et $LiScGe$.

3.4. Propriétés structurales

L'étape la plus importante dans le calcul de premier principe consiste à déterminer les propriétés structurales du matériau étudié. Nous pouvons alors accéder à d'autres propriétés physiques (comme élastiques, électroniques...) grâce à la connaissance de ces détails.

La plupart des composés demi-Heusler contenant deux métaux de transition, ils sont désignés par la structure de type $MgAgAs$ [9], ont la formule générale XYZ et cristallisent dans la structure cubique à face centrée ($C1_b$, groupe spatial $F - \bar{4}3m(n^\circ 216)$) qui peut être dérivée

d'une combinaison de la structure tétraédrique de type zinc blende et la structure de type rock salt [10]. Ce type de structure demi-Heusler peut être caractérisé par l'interpénétration de trois sous-réseaux cubiques à faces centrées (cfc), dont chacun est occupée par les atomes X, Y et Z [11].

En principe, pour déterminer la géométrie la plus stable, il faut modifier les positions atomiques de ces composés en 6 configurations différentes (dans le phase α) sont possibles dans ce type de structure [12].

Dans notre cas, LiScSi et LiScGe sont des alliages ternaires Half-Heusler, ont la formule générale XYZ et cristallisent dans la structure cubique à face centrée ($C1_b$, groupe spatial $F - \bar{4}3m(n^\circ 216)$). Nous avons observé que ces composés présentent le même comportement et avons également constaté que le type 1 de $\alpha - phase$ est la géométrie la plus stable de ces composés, avec des positions occupées X(Li) : $4b(1/2,1/2,1/2)$, Y(Sc) : $4a(0,0,0)$ et Z(Si, Ge) : $4c(1/4,1/4,1/4)$.

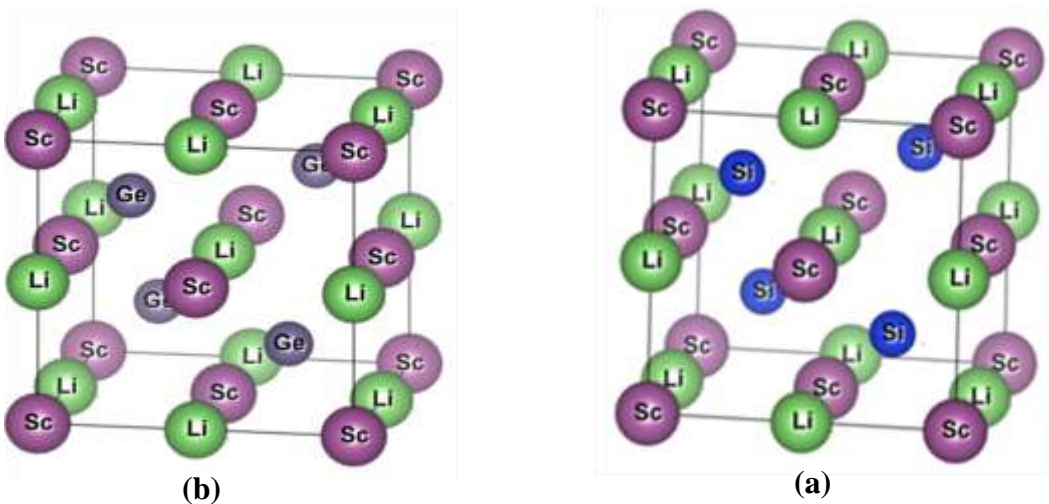


Figure 3.5: Représentation schématique de la structure $C1_b$ du demi Heusler **LiScSi (a)** et **LiScGe (b)**.

Parmi ceux-ci, nous avons calculé différentes propriétés structurales qui distinguent nos composés. Ces composés sont caractérisés par le paramètre de maille (a), le module de compressibilité (B) et son dérivé par rapport à la pression (B'), pour obtenir la valeur optimale de ces paramètres, l'énergie totale est calculée pour plusieurs valeurs de volume puis ajustée à l'équation de Murnaghan [13] :

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

Où: E_0 est l'énergie totale au volume d'équilibre.

Avec
$$V = V_0 \left(1 + \frac{B'P}{B} \right)^{-1/B'} \dots \dots \dots (3.2)$$

Et le module de compressibilité B est déterminé par:

$$B = -V \left(\frac{\partial P}{\partial V} \right)_T \dots\dots\dots (3.3)$$

Où: $P = - \left(\frac{\partial E}{\partial V} \right)_S \dots\dots\dots (3.4)$

Donc: $B = V \frac{\partial^2 E}{\partial V^2} \dots\dots\dots (3.5)$

B' : Et la première dérivée de B par rapport à la pression.

$$B' = \frac{\partial B}{\partial P} \dots\dots\dots (3.6)$$

Les paramètres d'équilibre correspondant à l'état fondamental est déduit à partir du minimum de la courbe $E_{\text{tot}}(V)$. Les **Figures (3.6)** et **(3.7)** représentent les courbes obtenues de l'énergie totale du LiScSi et LiScGe respectivement en fonction du volume, et les résultats numériques de nos études sont résumés avec d'autres résultats obtenus par d'autre calcul dans le **Tableau (3.3)**. Les résultats sont en bon accord avec d'autres résultats pour les deux composés.

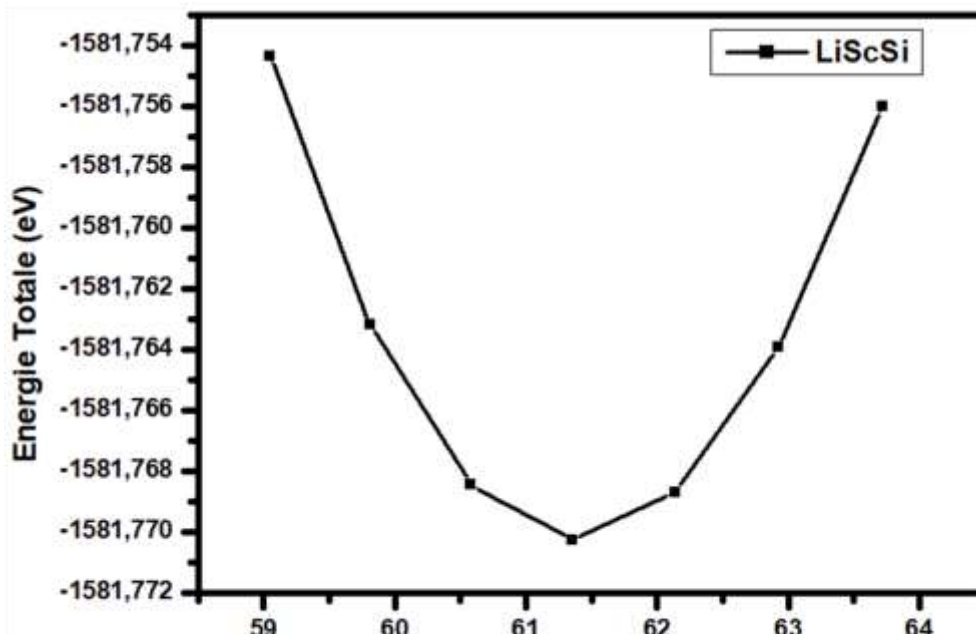


Figure 3.6 : La variation de l'énergie totale en fonction du volume de composé **LiScSi**.

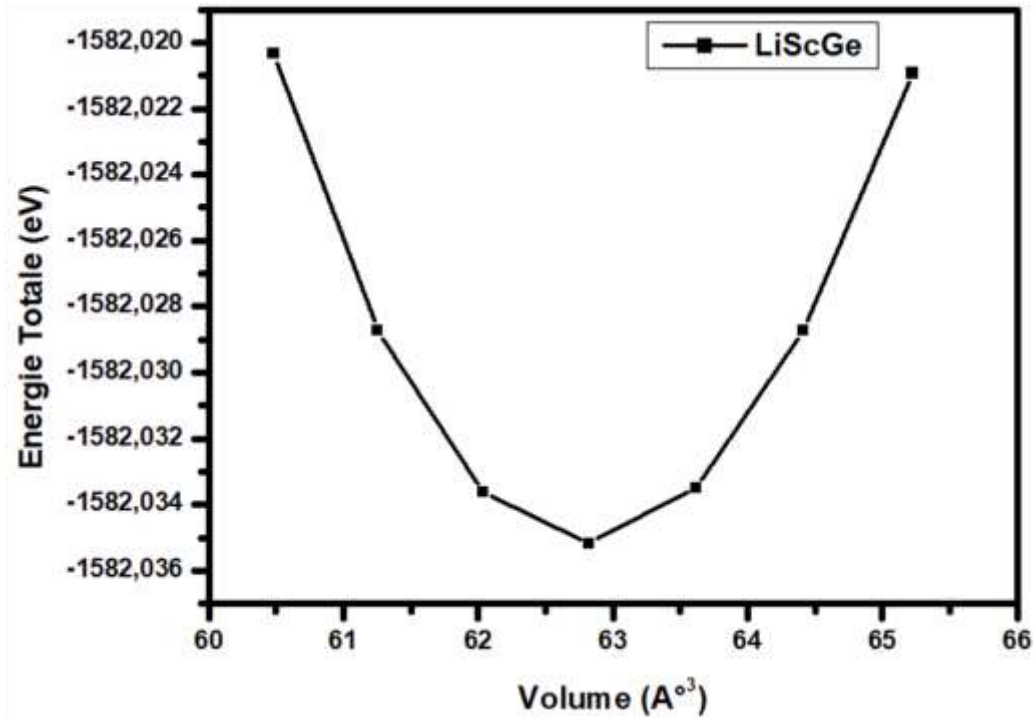


Figure 3.7 : La variation de l'énergie totale en fonction du volume de composé *LiScGe*.

GGA						
Les Composés	a (Å°)	B (GPa)	B'	E (eV)	Volume (Å°³)	Référence
LiScSi	6.261 ¹⁾	54.24 ¹⁾	3.658 ¹⁾	-1581.77	61.379	¹⁾ nos calculs ²⁾ Réf Thé[12] ³⁾ Réf Thé[14] ⁴⁾ Réf Thé[15]
	6.222 ²⁾	56.75 ²⁾	3.719 ²⁾			
	6.267 ³⁾	51.80 ⁶⁾				
	6.264 ⁴⁾					
LiScGe	6.309 ¹⁾	52.04 ¹⁾	3.804 ¹⁾	-1582.035	62.804	⁵⁾ Réf Thé[16] ⁶⁾ Réf Thé[17]
	6.306 ²⁾	56.26 ²⁾	3.958 ²⁾			
	6.30 ⁵⁾	49.11 ⁶⁾				

Tableau (3.3): Représente les paramètres optimaux du réseau a (Å°), le module de compressibilité B (GPa), sa dérivée B' et l'énergie d'équilibre E (eV) pour les composés *LiScSi* et *LiScGe*.

D'après Le Tableau (3.3) et par comparaison de plusieurs références, on constate que nos résultats sont en bon accord avec les résultats théoriques où:

- Pour le composé LiScSi la constante de réseau (a) obtenue est très proche de ces valeurs tirées des références [12, 14, 15], avec une erreur relative de 0.6%, 0.09% et 0.04% respectivement. Et en ce qui concerne le paramètre de compressibilité (B), il est également proche de la valeur théorique mentionnée en référence [12, 17] avec une erreur relative de 4.4%.
- La constante de réseau (a) résultante pour le composé LiScGe est remarquablement proche de ces valeurs obtenues des références [12, 16], avec des erreurs relatives de 0.04%, et 0,1%, respectivement. Ainsi qu'avec une erreur relative de 7.5%, et 5.6% le paramètre de compressibilité (B) reste proche de la valeur théorique mentionnée dans la référence [12, 17].
- Les valeurs de la dérivée (B') calculées pour LiScSi et LiScGe sont en très bon accord avec les valeurs théoriques rapportés dans les références [12] avec une erreur relative inférieure à 4%.

3.5. Propriétés électroniques

L'importance des propriétés électroniques d'un matériau réside dans leur capacité à nous aider à analyser et à comprendre la nature des liaisons formées par les divers éléments qui composent ce matériau. Pour mieux comprendre les propriétés physiques qui en résultent et le type de métaux physiques (métal, semi-conducteur, isolant), il est essentiel d'étudier les structures de bandes et les densités d'états électroniques [18].

3.5.1. Structure de bandes d'énergie

La structure de bande est l'un des concepts les plus importants en physique à l'état solide, il fournit les niveaux électroniques dans les structures idéales, cette dernière est une gamme continue d'énergies appelée bande d'énergie qui a été utilisée avec succès pour expliquer plusieurs propriétés physiques, électronique, etc., des cristaux [19]. Une bande d'énergie électronique est créée en combinant les différents niveaux d'énergie de l'atome. La bande de valence est formée par des orbitales liantes, tandis que la bande de conduction est formée par des orbitales anti-liantes. Ces deux bandes sont séparées par une bande d'énergie interdite de largeur E_g appelée « gap ». Ce dernier est défini par la différence d'énergie absolue entre le minimum de la bande de conduction et le maximum de la bande de valence [20].

Dans la partie suivante, nous avons calculé la structure de bandes électroniques (**BS**, Band Structure) des composés LiScSi et LiScGe, en utilisant la constante de réseau optimisée

trouvé précédemment, De même, les énergies de coupure et les grilles de points spéciaux mentionnés précédemment sont utilisées dans ce calcul.

Les Figures (3.8) et (3.9) représentent les structures des bandes électroniques calculées le long des directions de haute symétrie de la zone de Brillouin associée à la structure cubique dans la phase par l'utilisation de la GGA pour les deux composés LiScSi et LiScGe respectivement.

D'après ces figures, On note la bonne compatibilité dans la structure des bandes d'énergie pour les deux composés LiScSi et LiScGe, on remarque la valeur maximale de la bande de valence pour ces composés est au point (X) et que la valeur minimale de la bande de conduction est au point (X), c'est-à-dire que les deux composés LiScSi et LiScGe sont des semiconducteurs avec un gap énergétique direct qui sont égale $E_X^X = 0.75eV$ et $E_X^X = 0.81eV$ respectivement.

Nos résultats sont en bon accord avec celle calculés par d'autres références comme il est résumé dans le Tableau (3.4), en les comparants, on constate que leurs valeurs sont proches de ces valeurs obtenues des références [12, 15], avec des erreurs relatives de 13%, et 5.3%, respectivement pour le composé LiScSi. Ainsi qu'avec une erreur relative de 11%, 0% et 10% pour le composé LiScGe reste proche des valeurs mentionnées dans les références [12, 14, 16].

GGA						
Les Composés	$E^{X \rightarrow X}$ (eV)	$E^{X \rightarrow L}$ (eV)	$E^{X \rightarrow \Gamma}$ (eV)	$E^{X \rightarrow W}$ (eV)	$E^{X \rightarrow K}$ (eV)	Référence
LiScSi	0.75 ¹⁾	2.44 ¹⁾	2.28 ¹⁾	1.38 ¹⁾	1.30 ¹⁾	¹⁾ nos calculs ²⁾ Réf Thé[12] ³⁾ Réf Thé[14]
	0.65 ²⁾					
	0.71 ⁴⁾					
LiScGe	0.81 ¹⁾	2.44 ¹⁾	2.30 ¹⁾	1.42 ¹⁾	1.35 ¹⁾	⁴⁾ Réf Thé[15] ⁵⁾ Réf Thé[16]
	0.72 ²⁾					
	0.81 ³⁾					
	0.91 ⁵⁾					

Tableau (3.4) : Valeurs des gaps énergétiques de les deux composés *LiScSi* et *LiScGe* comparés avec ceux dans d'autres références.

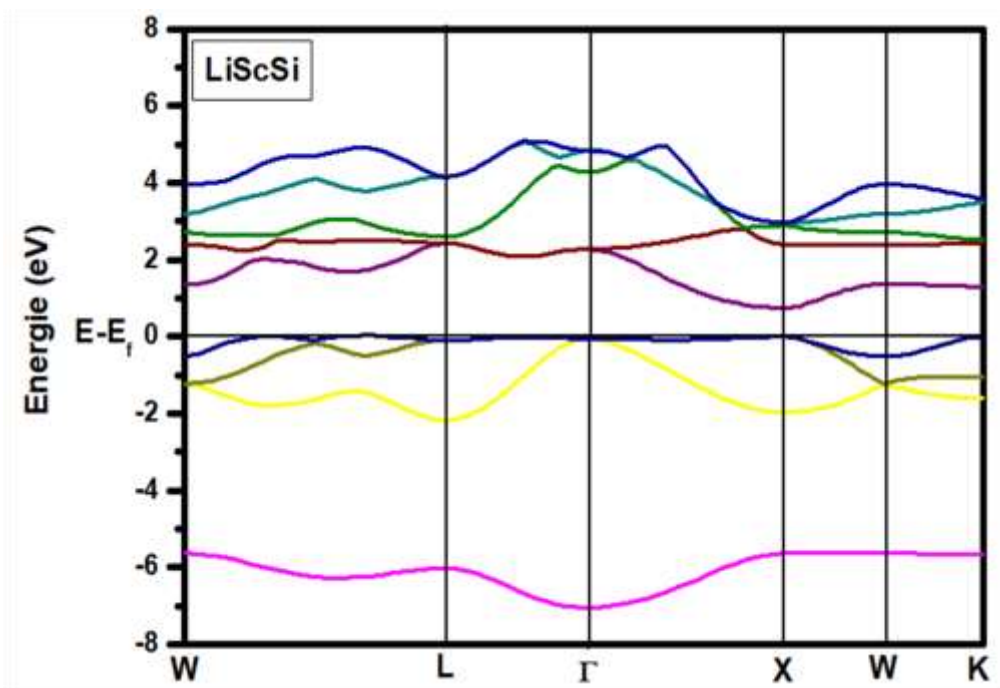


Figure 3.8: Structures de bandes électroniques de composé LiScSi.

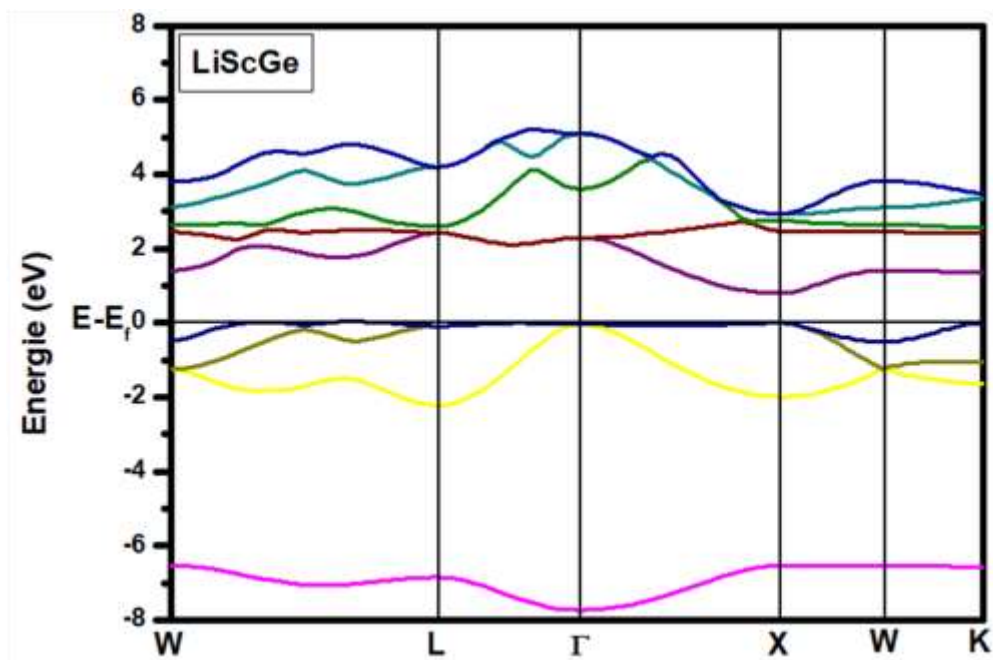


Figure 3.9: Structures de bandes électroniques de composé LiScGe.

3.5.2. Densités d'états électroniques (DOS)

La densité des états électroniques (**DOS, Density Of States**) est une grandeur nécessaire pour déterminer la distribution d'énergie des électrons dans les bandes de valence et de conduction. Le DOS est utilisé pour une analyse visuelle rapide de la structure des bandes d'énergie. Il peut également aider à comprendre les changements dans la structure électronique lorsque la primitive maille est influencée par des contraintes externes. Les études de densités d'états partiels (**PDOS, Partiel Density Of State**), qui permettent de déterminer la contribution de chaque orbitale atomique à une bande d'énergie donnée, peuvent être souvent utile de savoir si les crêtes principales dans le DOS sont de caractère s, p, ou d [21].

Pour mieux comprendre les propriétés électroniques des deux semi-Heusler étudiés et pour expliquer la contribution des différents états dans les structures de bande, la densité totale (**TDOS, Total Density Of State**) et les densités partielles des états (PDOS) (obtenues par l'approximation GGA) ont été évalués comme le montrent **Les Figures (3.10) et (3.11)**. Le niveau de Fermi (E_F) est fixé à 0 eV, et les états Li ($2s^1$), Sc ($3s^2 3p^6 4s^2 3d^1$) et Si ($3s^2 3p^2$) sont traités comme des électrons de valence du composé LiScSi, alors que pour le composé LiScGe les électrons de valence sont Li ($2s^1$), Sc ($3s^2 3p^6 4s^2 3d^1$) et Ge ($4s^2 4p^2$).

La forme des courbes est la même pour les deux composés, nous avons analysé la contribution des anions et cations à chaque série de bandes en décomposant la densité totale des états en contributions d'orbitales s, p et d. Où nous pouvons distinguer à partir de l'origine des énergies 3 régions importantes sont:

- Dans la bande de valence il y a deux ensembles, au-dessous du niveau de Fermi, la première région est située sur le domaine [-6.5, -5.5] eV et [-7.5, -6.5] eV pour les deux composés LiScSi, LiScGe respectivement. Dans cette région la contribution de l'orbitale s de (Si) pour le composé LiScSi et l'orbitale s de (Ge) pour le composé LiScGe, est dominante avec une très faible contribution des orbitales d, p et s de (Sc) et s de (Li). La deuxième région est située entre [-2, 0] eV pour les deux composés. Elle provient avec une forte participation de l'orbitale d de (Sc) pour le composé LiScSi et d de (Sc), p de (Ge) pour le composé LiScGe et une très faible contribution de les orbitales restantes : s de (Li), s de (Sc), p de (Sc) et p de (Si) pour le composé LiScSi et s de (Li), s de (Sc), p de (Sc) et s de (Ge) pour le composé *LiScGe*.
- La bande de conduction est située sur le domaine [1, 2.7] eV et [1, 3] eV pour les deux composés LiScSi et LiScGe respectivement. Dans cette zone la contribution qui est dominante est pour l'orbitale d de (Sc) pour les deux composés avec une faible participation de les orbitales s de (Li), s de (Sc), p de (Sc), s de (Si) et p de (Si) pour le

composé LiScSi et les orbitales s de (Li), s de (Sc), p de (Sc), s de (Ge) et p de (Ge) pour le composé LiScGe.

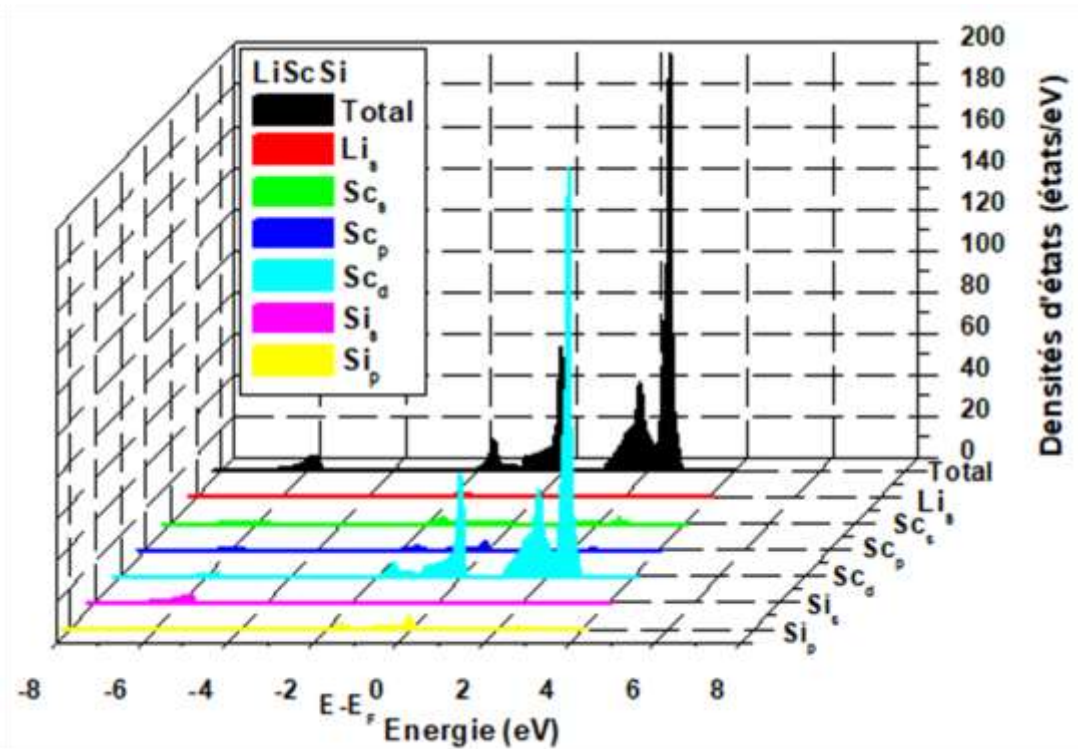


Figure 3.10: La densité d'état totale et partielles en fonction de l'énergie de composé LiScSi.

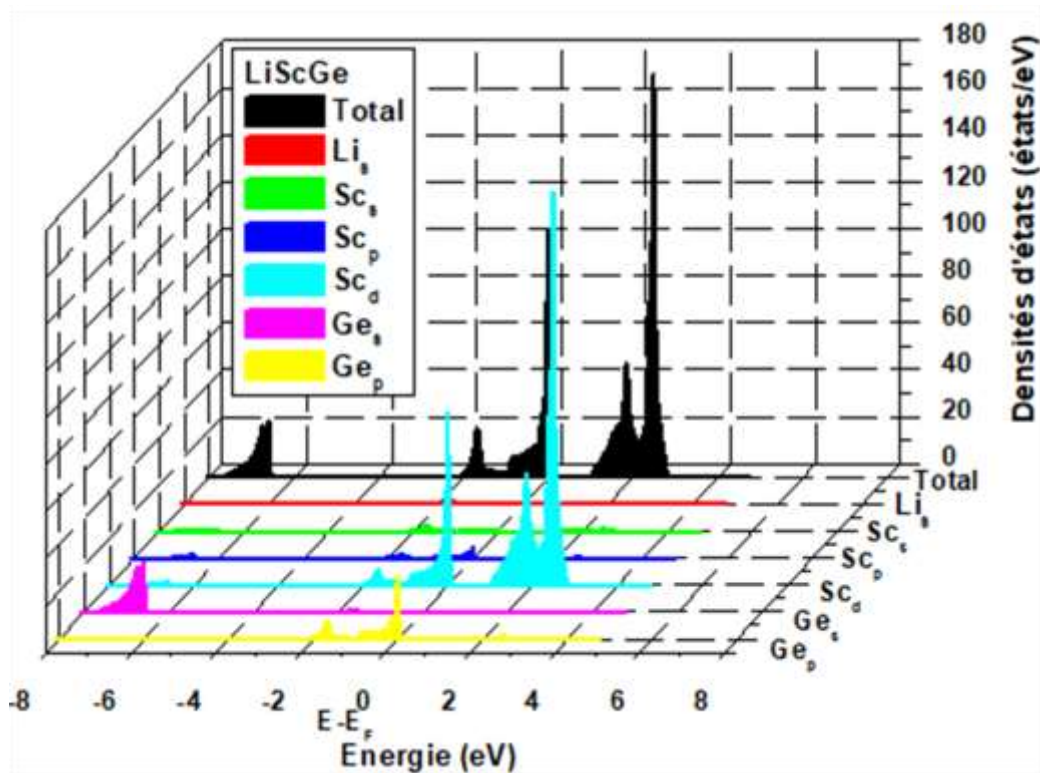


Figure 3.11: La densité d'état totale et partielles en fonction de l'énergie de composé LiScGe.

3.6. Propriétés élastiques et mécaniques

Les propriétés élastiques des solides ont un grand intérêt pour connaître des informations importantes sur la mécanique et les propriétés dynamiques des matériaux [22]. La connaissance de ces propriétés conduit à la pleine connaissance de la réponse du matériau à un stress que les forces externes appliquées. Les différents modules élastiques sont exprimables en termes de constantes élastiques de sorte que la détermination de ces constantes permettra leur calcul [23].

3.6.1. La théorie des perturbations de la fonctionnelle de la densité (DFPT)

La **DFPT** (**D**ensity **F**unctional **P**erturbation **T**heory) est une méthode bien établie pour l'étude *ab initio* de la dynamique des réseaux des solides [24, 25]. Elle donne accès à l'ensemble des propriétés vibrationnelles et diélectriques des solides.

La théorie fondamentale de la vibration date des années 1930, et le travail de Born-Huang de 1954 est considéré comme une référence à cet égard. Ses premières formulations concernent principalement l'établissement des propriétés générales des matrices dynamiques, telles que la symétrie et/ou les propriétés analytiques qui sont liées à l'étude des propriétés électroniques déterminées. Avant les années 1970, l'étude systématique de cette théorie n'était pas très réussie (De Cicco et Johnson en 1969; Pick, Cohen et Martin en 1970). Les relations entre les propriétés électroniques et le réseau dynamique d'un système sont importantes, non pas en tant que question centrale, mais plutôt en tant que relations qui ne sont utilisées que dans les calculs des propriétés du réseau dynamique d'un système [26].

Il existe plusieurs méthodes de premier principe pour obtenir les constantes élastiques, la plus largement utilisée est celle de Nielsen et Martin [27] qui est basée sur la déformation du cristal dans différentes directions et de calculer la déformation résultante à l'aide de la mécanique quantique. Les relations entre la contrainte et la déformation sont résolues par la décomposition en valeurs singulières pour obtenir les constantes élastiques. Récemment, Hamman et al. [28] ont développé une méthode de tenseur réduite pour la réponse linéaire des perturbations de contrainte, qui pourraient être calculées à l'aide de la théorie des perturbations de la densité fonctionnelle (DFPT).

Les deux méthodes précédentes ont montré leurs succès pour le calcul des constantes élastiques et peuvent être utilisées pour prédire les propriétés élastiques qui ne sont pas encore établies expérimentalement.

3.6.2. Constants élastiques

D'un point de vue pratique, les constantes élastiques C_{ij} mesurent la résistance d'un solide aux contraintes externes macroscopique appliquées et caractérise sa capacité à retrouver sa forme originale après la suppression de la contrainte. Ainsi, ils fournissent des informations importantes concernant les propriétés mécaniques des matériaux, telles que la fragilité, la ductilité et la dureté. En outre, certains modules élastiques macroscopique, tels que le module de compressibilité, le module de Young, coefficient de cisaillement et le coefficient de Poisson, qui caractérisent les propriétés mécaniques des solides, peuvent être obtenus à partir des C_{ij} . D'un point de vue théorique, les constantes élastiques peuvent être déduites de la seconde dérivée de l'énergie totale par rapport à la contrainte. Par conséquent, à partir des constantes élastiques, on peut déduire des informations précieuses sur la stabilité mécanique et la rigidité des liaisons entre les plans atomiques adjacents, les vitesses des ondes sonores, l'anisotropie des liaisons chimiques, la température de Debye... [29, 30].

Les constantes élastiques calculées dans le présent travail sont obtenues par la méthode de Hamman implémentée dans le code ABINIT basé sur la théorie des perturbations de la fonctionnelle de la densité (DFPT), en utilisant l'approximations GGA. La structure cubique de nos composés (LiScSi et LiScGe) est caractérisée par trois constantes élastiques (C_{11} , C_{12} et C_{44}). La constante élastique C_{11} reflète la résistance à la contrainte (compression ou traction) appliquée sur les plans $\{100\}$ suivant les directions $\langle 100 \rangle$. La constante C_{44} représente la résistance à la contrainte de cisaillement appliqué sur le plan (100) suivant la direction [010]. La constante C_{12} n'a pas de signification physique simple mais sa combinaison avec d'autres constantes fournit des informations supplémentaires au sujet du comportement élastique des matériaux cubiques [31, 32].

Dans le **Tableau (3.5)**, nous avons listé les constantes élastiques (C_{ij}) de nos composés LiScSi et LiScGe, en comparaison avec d'autres résultats de Y. O. Ciftci & M. Evecen [33] et A. Amudhavallia et al [16] calculés à partir de la théorie fonctionnelle de la densité (DFT) telle qu'implémentée dans le VASP code.

GGA				
Les Composés	C_{11} (GPa)	C_{12} (GPa)	C_{44} (GPa)	Référence
LiScSi	99.151 ¹⁾	31.935 ¹⁾	26.963 ¹⁾	¹⁾ nos calculs ²⁾ Réf Thé[33]
	95.596 ²⁾	34.276 ²⁾	19.032 ²⁾	
LiScGe	95.237 ¹⁾	30.500 ¹⁾	27.084 ¹⁾	³⁾ Réf Thé[16]
	70.429 ³⁾	35.507 ³⁾	14.063 ³⁾	

Tableau (3.5) : Les constantes élastiques C_{11} , C_{12} et C_{44} (en GPa) des composés **LiScSi** et **LiScGe** pour la structure cubique comparés avec ce dans d'autre référence.

On remarque d'après ce tableau, que nos valeurs pour les C_{ij} des composés LiScSi et LiScGe sont en accord avec les valeurs rapportées dans la référence [33, 16], tandis que nos valeurs pour C_{11} et C_{44} de composé LiScGe sont avec un accord raisonnable avec ceux dans la référence [16]. Les déviations qui existent peuvent être dues aux différences entre la méthode utilisée.

3.6.3. Propriétés mécaniques

La considération de la stabilité mécanique de la maille cristalline a été originellement formulée par Born et Huang [34, 35], qui ont montré qu'en développement l'énergie interne d'un cristal en un série de puissance (power series) des contraintes, il est possible d'obtenir des critères de stabilité en termes de conditions sur les constantes élastique, tous en considérant l'énergie positive. Ainsi une condition nécessaire à la stabilité mécanique est que la matrice des constantes élastique soit positivement définie (critère de Born). Une matrice est positivement définie si ses déterminants d'ordre successifs qui la composent sont tous positifs. La condition de stabilité dynamique ou mécanique d'un réseau implique que la variation d'énergie sous toute petite déformation est positive. Cette condition peut être formulée en termes des constantes élastique [35].

Pour le système cubique, ces critères sont donnés par les relations suivantes [36, 37]:

$$C_{11} + 2C_{12} > 0$$

$$C_{11} - C_{12} > 0$$

$$C_{44} > 0$$

$$C_{11} > 0$$

Et le module de compression B doit satisfaire le critère :

$$C_{12} < B < C_{11}$$

Selon les valeurs obtenues précédemment (**Tableau 3.5**), les critères ci-dessus sont satisfaits, confirmant la stabilité mécanique du LiScSi et LiScGe en phase cubique. En outre on observe que les deux composés étudiés sont caractérisés par une grande valeur de C_{11} par rapport à C_{12} et C_{44} dans l'approximations GGA, signifiant qu'ils sont plus résistants à la compression unidirectionnelle qu'aux déformations de cisaillement.

A partir des constantes élastiques on peut déterminer des propriétés élastiques très importantes telles que :

Pour un cristal cubique, le module de compressibilité B est lié aux constantes élastiques par la formule suivante [38]:

$$B = \frac{1}{3}(C_{11} + 2C_{12}) \dots\dots\dots (3.7)$$

L'anisotropie A qui est égal à 1 pour un cristal isotrope, tandis qu'une autre valeur supérieure ou inférieure à 1 signifie qu'il s'agit d'un cristal anisotrope :

$$A = \frac{2C_{44}}{C_{11}-C_{12}} \dots\dots\dots (3.8)$$

Les modules de cisaillement (G , G_V , G_R) qui mesurent la résistance au mouvement du glissement des plans à l'intérieur du solide avec les plans parallèles à ces derniers :

$$G_V = \frac{1}{5}(C_{11} - C_{12} + 3C_{44}) \dots\dots\dots (3.9)$$

$$G_R = \frac{5C_{44}(C_{11}-C_{12})}{4C_{44}+3(C_{11}-C_{12})} \dots\dots\dots (3.10)$$

$$G = \frac{1}{2}(G_V + G_R) \dots\dots\dots (3.11)$$

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

$$E = \frac{9G.B}{G+3B} \dots\dots\dots (3.12)$$

Le coefficient de Poisson ν qui permet de caractériser la traction du solide Perpendiculairement à la direction de l'effort appliqué [39]:

$$\nu = \frac{1}{2} \left[\frac{B-(2/3)G}{B+(1/3)G} \right] \dots\dots\dots (3.13)$$

Les résultats obtenus sont présentés dans le **Tableau (3.6)**:

GGA							
Les Composés	B (GPa)	A	G (GPa)	E (GPa)	ν	B/G	Référence
LiScSi	54.34 ¹⁾	0.802 ¹⁾	29.45 ¹⁾	74.831 ¹⁾	0.27 ¹⁾	1.845 ¹⁾	¹⁾ nos calculs
	50.468 ²⁾	0.805 ²⁾	21.444 ²⁾	60.66 ³⁾	0.292 ²⁾	2.353 ²⁾	²⁾ Réf Thé[16]
LiScGe	52.079 ¹⁾	0.837 ¹⁾	29.087 ¹⁾	73.565 ¹⁾	0.265 ¹⁾	1.79 ¹⁾	³⁾ Réf Thé[33]
	47.147 ²⁾	1.053 ²⁾	25.704 ²⁾	65.253 ²⁾	0.4687 ²⁾	1.154 ²⁾	

Tableau (3.6) : Le facteur de compressibilité B (GPa), l'anisotropie A , le module de cisaillement G (GPa), le module de Young E (GPa), le coefficient de poisson ν et le rapport B/G des composés LiScSi et LiScGe, pour la structure cubique comparés avec ce dans d'autre référence.

D'après **Le Tableau (3.6)**, on observe que :

- Pour les deux composés étudiés, les valeurs calculées pour le module de compressibilité (B), le module de cisaillement (G) et le coefficient de Poisson (ν) concordent avec les valeurs théoriques trouvées dans la référence [16], tout comme l'anisotropie (A) pour le composé LiScSi, bien que son accord avec le composé LiScGe est raisonnable. Du reste, les valeurs calculées pour le module de Young (E) et le rapport B/G correspondent logiquement aux valeurs indiquées dans la référence [33, 16].
- La valeur calculée du module de compressibilité (B) à partir des constants élastiques est conforme au résultat obtenu à partir des ajustements de l'équation de Birch Murnaghan (EBM) (voir **Tableau (3.3)**) pour les deux composés LiScSi et LiScGe.
- Le coefficient A est inférieur de l'unité ($A < 1$) pour les deux composés étudiés, ce qui nous permet de dire que ces composés sont des matériaux anisotropes.
- Du point de vue ductilité et fragilité, le rapport B/G pour les matériaux étudiés est en général en dessus de la valeur critique 1.75 qui sépare les comportements ductile/ fragile (fragile $< 1.75 <$ ductile) [40, 41], ce qui nous permet de classer les deux composés LiScSi et LiScGe comme des matériaux ductiles.
- Le module de Young (E) fournit une mesure de la rigidité du solide [16], c'est-à-dire, plus la valeur du module de Young, plus rigide est le matériau par lequel, LiScSi est le matériau le plus rigide.
- Le rapport de Poisson (ν) est directement lié à la liaison dans le matériau [42], afin que détermine la nature des forces de liaisons. Les valeurs du rapport de Poisson (ν) qui

correspondent aux liaisons covalentes et ioniques sont approximativement 0.1 et 0.25 pour la structure C1_b, respectivement [43]. Les valeurs obtenues de ν sont près 0.26. C'est à dire que la nature ionique est la plus dominante dans nos composés.

3.7. Propriétés thermodynamiques

La thermodynamique a pour objet principal l'étude des phénomènes mécaniques (travail, pression, ...) couplés aux phénomènes thermiques (chaleur, température, ...), tous deux considérés du point de vue macroscopique [44]. Pour améliorer notre connaissance du comportement unique d'un matériau sous de fortes contraintes de pression ou de température, il devient essentiel d'étudier ses propriétés thermodynamiques.

Cette partie est consacrée à l'étude des propriétés thermodynamiques pour les deux composés LiScSi et LiScGe sous l'effet de la température, nous avons employé l'approximation quasi-harmonique de Debye. Implémentés dans le programme Gibbs, pour rendre compte des réactions de ces matériaux. Nous allons présenter et discuter les résultats obtenus concernant l'évolution en fonction de la température jusqu'à 1500 K du module de compression, le volume, capacité calorifique à volume constant, capacité calorifique à pression constante, l'entropie et le coefficient de dilatation thermique des composés LiScSi et LiScGe.

3.7.1. Variation des paramètres thermodynamiques en fonction de la température

3.7.1.1. L'effet de la température sur les propriétés structurales

La **Figure (3.12)** représente les changements relatifs de V/V_0 en fonction de changements de température des composés LiScSi et LiScGe, On remarque pour les deux matériaux, la variation relative du le volume dans l'intervalle de température de (0 à 100 K) est presque constant. Au- dessus de cette température ($T > 100$ K), le volume augmente linéairement avec l'augmentation de la température, Cela peut s'expliquer par le fait que le système ne se dilate pas tant que cette température (100 K) n'est pas dépassée. Il parait que le composé LiScSi a plus de résistance à la déformation aux compressions par rapport à le composé LiScGe.

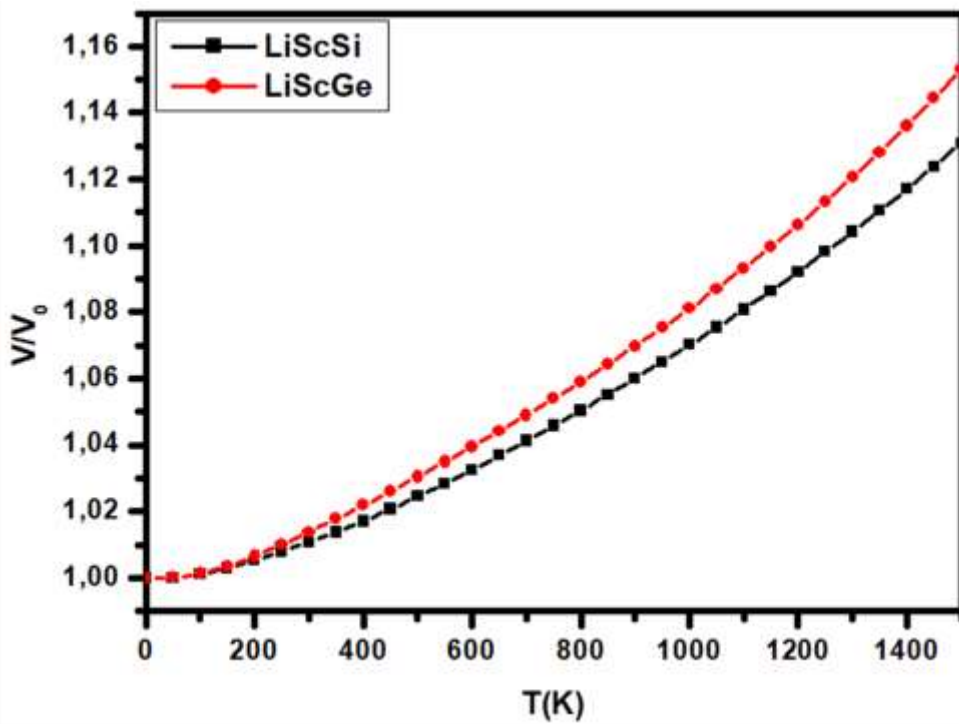


Figure 3.12: La variation relative du volume (V/V_0) par rapport à la température pour les composés $LiScSi$ et $LiScGe$.

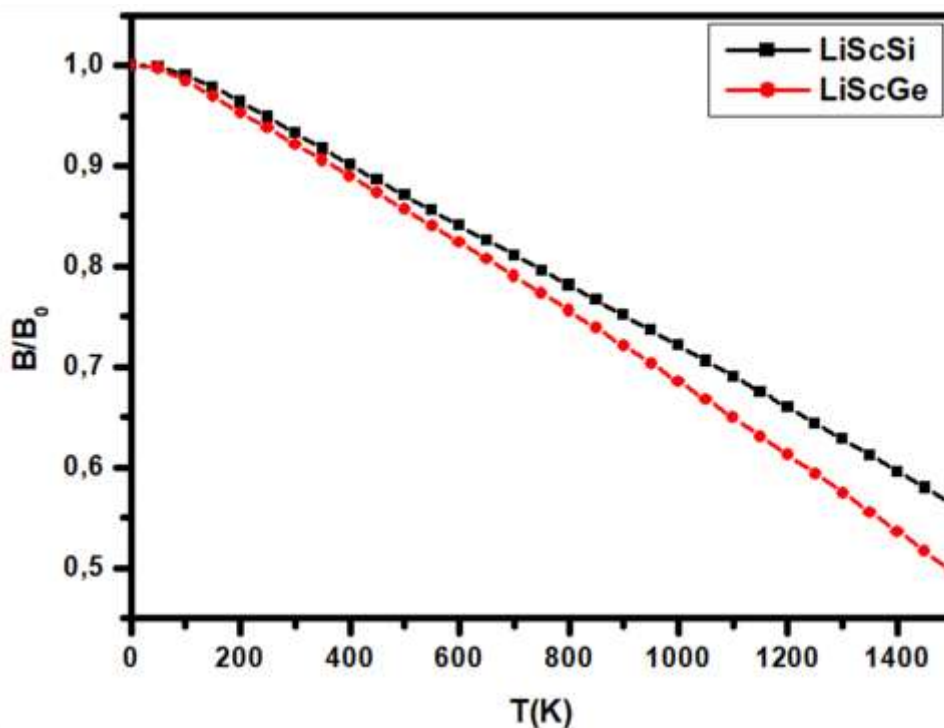


Figure 3.13: La variation relative du module de compression (B/B_0) par rapport à la température pour les composés $LiScSi$ et $LiScGe$.

La **Figure (3.13)** présente la variation relative du module de compression B/B_0 en fonction de la température. Dans la plage de température de 0 à 100 K, le module de compression B est presque constant, cependant, au-dessus de cette température ($T > 100$ K), le module de compression diminue à mesure que la température augmente. L'augmentation du volume des matériaux à l'étude, provoquée par une augmentation de la température, sert à expliquer pourquoi le module de compression décroît à mesure que la température augmente.

3.7.1.2. L'effet de la température sur les capacités calorifique

La quantité d'énergie ou la quantité de phonons nécessaires pour élever la température d'un matériau d'un degré Kelvin est exprimée comme la chaleur spécifique. D'un point de vue expérimental, c'est la chaleur spécifique à pression constante (C_p) qui est déterminée pour les solides, mais elle diffère légèrement de la chaleur spécifique à volume constant (C_v) qui est une grandeur fondamentale. Elle représente la fluctuation de l'énergie d'excitation thermique liée aux vibrations du réseau [45], qui causent des vibrations ioniques. Le mouvement des électrons libres représente une petite partie de la chaleur qui devient significative à des températures élevées [46].

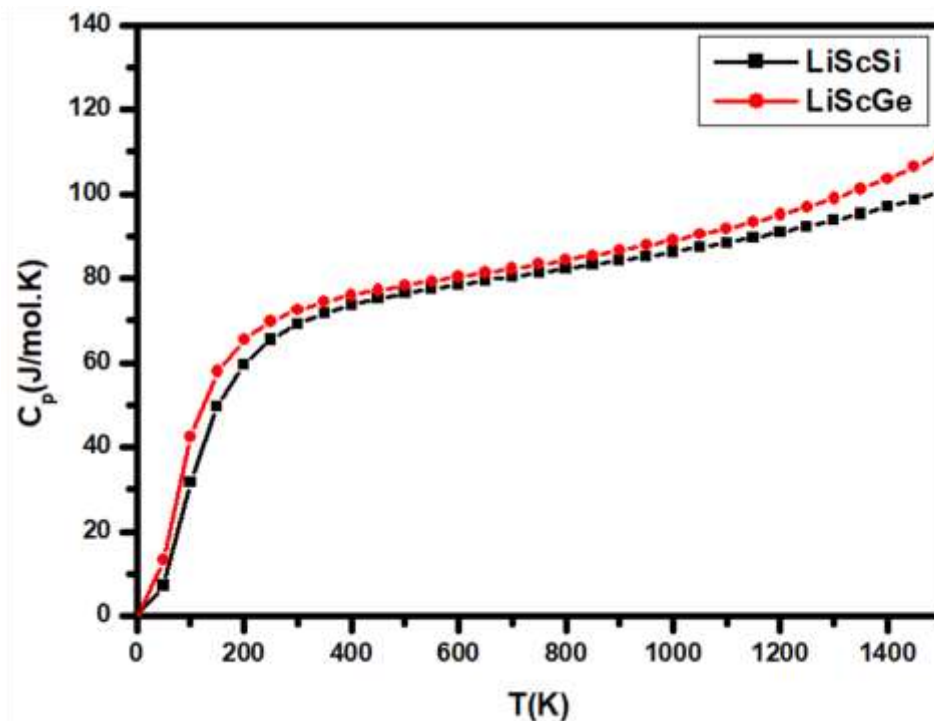


Figure 3.14 : Changement de la capacité calorifique à pression constante (C_p) de *LiScSi* et *LiScGe* en fonction de la température.

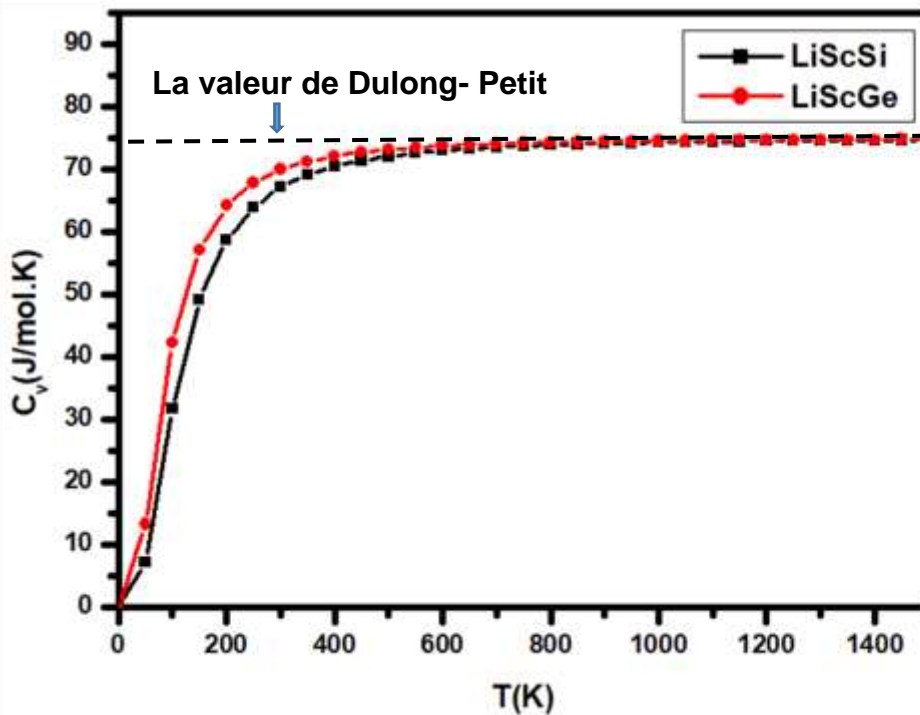


Figure 3.15: Changement de la capacité calorifique à volume constant (C_V) de **LiScSi** et **LiScGe** en fonction de la température.

Les **figures (3.14)** et **(3.15)** représentent les changements de la capacité calorifique à pression constante et à volume constant successivement en fonction de la température pour les composés **LiScSi** et **LiScGe**, où nous notons :

- La capacité calorifique à pression constante (C_P) augmente rapidement à mesure que la température augmente à basses températures ($T < 400\text{K}$) et elle est proportionnelle à T^3 [47], mais à des températures élevées qui dépassent le degré 400K La capacité thermique à pression constante se comporte de manière linéaire (**Figure 3.13**).
- La capacité calorifique (C_V) des composés étudiés affiche deux comportements différents en fonction de la température dans la gamme considérée (**Figure 3.14**), à des températures suffisamment basses ($T < 400\text{K}$), C_V augmente rapidement avec l'augmentation de T , elle est proportionnelle à T^3 . Alors aux températures élevées ($T > 400\text{K}$), elle augmente lentement et converge vers une limite égale à $74.7 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ en bon accord avec la loi de Dulong-Petit [48]. Par ailleurs, elle est aussi indépendante de la température. Ce comportement est commun à tous les solides à haute température indiquant que l'énergie thermique à haute température excite tous les modes de phonons.

3.7.1.3. L'effet de la température sur l'entropie du système S

Pour tout système en équilibre thermodynamique, il existe une fonction d'état notée S, appelée entropie, grandeur extensive additive exprimée en J/mol.K, à l'échelle microscopique, l'entropie mesure le degré de désordre d'un système: plus l'entropie est élevée, plus le désordre est important [49].

Les variations de l'entropie (S) en fonction de la température pour les composés LiScSi et LiScGe sont illustrées sur la **Figure (3.16)**. A des températures très basses, nous montrons que l'entropie S augmente plus rapide avec l'augmentation de la température. En fait, à des températures suffisamment basses, les excitations de vibrations proviennent uniquement de vibrations acoustiques; à des températures élevées, elle augmente lentement et devient plus semblable à un comportement sous-linéaire (l'entropie proportionnelle à T^α , $\alpha < 1$). L'entropie de l'atome Ge est plus importante que l'entropie de l'atome Si.

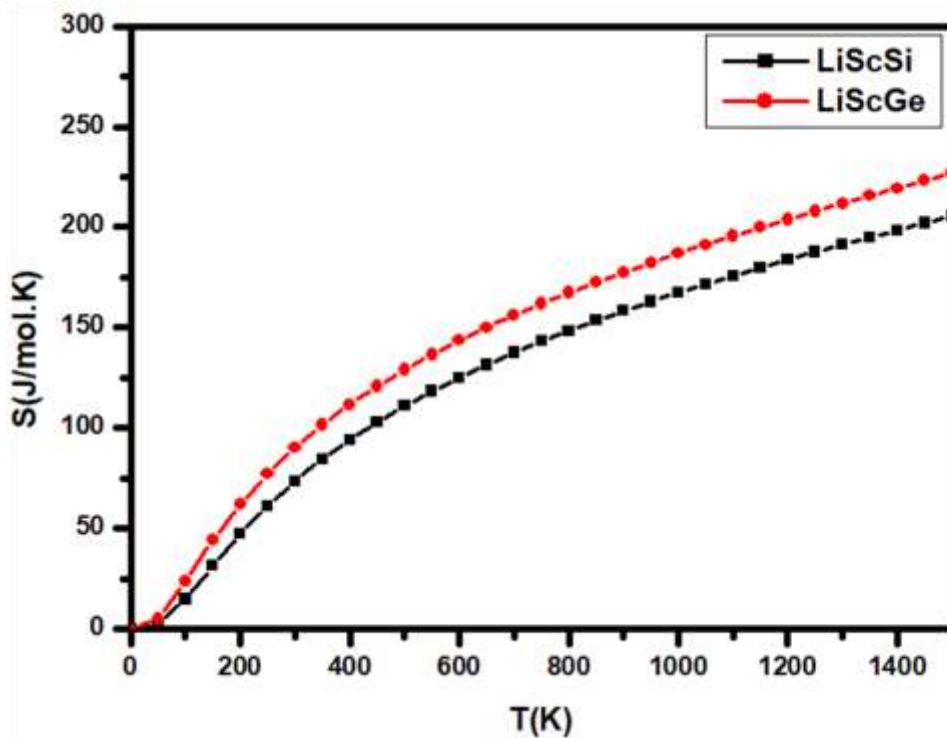


Figure 3.16 : La variation de l'entropie (S) par rapport à la température pour les composés LiScSi et LiScGe.

3.7.1.4. L'effet de la température sur le coefficient de dilatation thermique α

La dilatation thermique est l'expansion à pression constante du volume d'un corps occasionné par son réchauffement, généralement imperceptible. Les solides se dilatent au chauffage et se contractent de façon inverse au cours de leur refroidissement [23].

En utilisant le modèle semi-harmonique de Debye pour calculer le coefficient de dilatation thermique, et les résultats obtenus pour les composés étudiés sont représentés sur la **Figure (3.17)**. De ces courbes, nous notons que le coefficient de dilatation thermique α augmente avec une augmentation de température jusqu'à 200K, au-dessus de cette température l'augmentation du coefficient de dilatation thermique est lente et presque linéaire. Nous observons également que le composé LiScGe présente une dilatation thermique plus importante que le composé LiScSi.

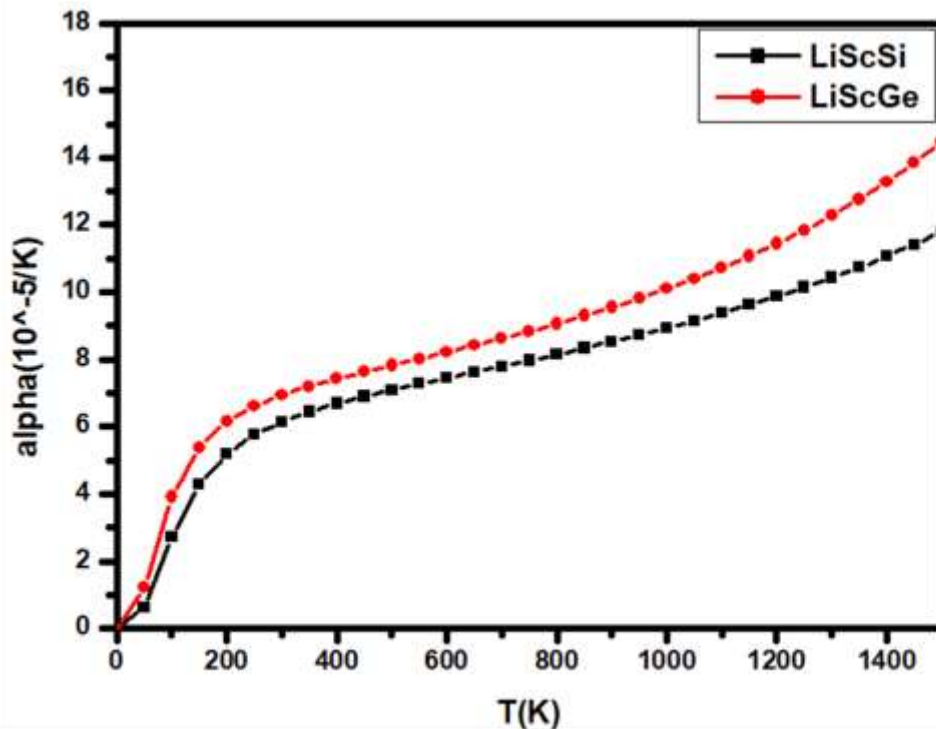


Figure 3.17: La variation du coefficient de dilatation thermique α pour les composés LiScSi et LiScGe en fonction de la température.

Références Bibliographiques

- [1] R. A. de Groot, F.M. Mueller, P. G. Van Engen and K. H. J. Buschow. Phys. Rev. Lett, 50 (1983) 2024–2027.
- [2] K. Boualem, Etude des propriétés structurales, électroniques, mécaniques et optiques d'un alliage de type Heusler KCaSi, Mémoire de Master en Physique, Université Abdelhamid Ibn Badis – Mostaganem, (2021).
- [3] N. E. Christensen, I. Gorezyca, Phys. Rev. B 50 (1994) 4397.
- [4] ABINIT: first principle approach to material and nanosystem properties, computer physics communications, 180 (2009) 2582.
- [5] Ashcroft, N. W. and N. D. Mermin, Physique des solides: EDP Sciences, 2012.
- [6] C. Hartwigsen, S. Geodecker and J. Hutter. Phys. Rev. B. 58 (1998) 3641.
- [7] A. A. Maradudin, E.W. Montroll, G.H. Weiss, I.P. Ipatova, *Theory of Lattice Dynamics in the Harmonic Approximation*, Academic Press, New York (1971).
- [8] H.J. Monkhorst, J.D. Pack, Special points for Brillouin-zone integrations, Phys. Rev, B13 (1976) 5188–5192.
- [9] P. Villars, L. D Calvert. Pearson's handbook of crystallographic data for intermetallic phases. American Society of Metals, 1991.
- [10] J. Carrete, W. Li, N. Mingo, SH. Wang, and S. Curtarolo. Finding Unprecedentedly Low-Thermal-Conductivity Half-Heusler Semiconductors via High-Throughput Materials Modeling. Phy. RevX,4(1) (2014) 011019,
URL: <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevX.4.011019>, [doi:10.1103/PhysRevX.4.011019](https://doi.org/10.1103/PhysRevX.4.011019).
- [11] S. Chadov, X. Qi, J. Kübler, G.H. Fecher, C. S. Felser, S. C. Zhang, Nat. Mat 9 (2010) 541.
- [12] P. K. Kamlesh, R. Gautam, S. Kumari, A.S. Verma, Investigation of inherent properties of XScZ (X = Li, Na, K; Z = C, Si, Ge) half-Heusler compounds: Appropriate for photovoltaic and thermoelectric applications, Physica B: Physics of Condensed Matter (2020), doi: [https:// doi.org/10.1016/j.physb. \(2020\) 412536](https://doi.org/10.1016/j.physb. (2020) 412536).
- [13] F. D. Monaghan, Proc. Natl. Acad. Sci. USA, 30 (1944) 5390.
- [14] S. Kacimi, H. Mehnane and A. Zaoui, I–II–V and I–III–IV half–Heusler compounds for optoelectronic applications: Comparative ab initio study, J. Alloys and Compounds 587 (2014) 451–458.

- [15] Y. O. Ciftci and M. Evecen, First principle study of structural, electronic, mechanical, dynamic and optical properties of half-Heusler compound LiScSi under pressure, *Phase Transitions* 91 (2018) 1206–1222.
- [16] A. Amudhavalli, R. Rajeswarapalanichamy, K. Iyakutti and A. K. Kushwaha, First principles study of structural and optoelectronic properties of Li based half Heusler alloys, *Computational Condensed Matter* 14 (2018) 55–66.
- [17] A. Saini, R. Singh, A. A. AlShaikhi and R. Kumar, Effect of temperature dependent relaxation time of charge carriers on the thermoelectric properties of LiScX (X=C, Si, Ge) half-Heusler alloys, *J. Alloys and Compounds* 806 (2019) 1536–1541.
- [18] M. S. Hybertsen and S. G. Louie, *Phys. Rev.* B34 (1986) 2920.
- [19] F. Z. Saadallah, Etude des propriétés structurales, électroniques, magnétiques, élastiques et thermodynamiques de l'alliage quaternaire MnNiCuSb, *Mémoire de Master en Physique, Universitaire Belhadj Bouchaib d'Ain-Temouchent*, 2019.
- [20] S. DENIDNI, Propriétés structurales, électroniques et magnétiques de l'état fondamentales des Alliages half Heusler, *Mémoire de Master en Physique, Université Mohamed Boudiaf-Msila*, 2021.
- [21] P. Vajeeston, P. Ravindran, A. Kjekshus, H. Fjellvag, *J. Alloys Compds*, 97 (2005) 387.
- [22] B. H. Lee, *J. Appl. Phys.* 44 (1970) 2984.
- [23] A. BENNADJI, Contribution à l'étude des propriétés structurales, électroniques, élastiques, thermodynamiques et optiques des alliages $\text{EuFe}_4\text{Sb}_{12}$, Co_2XSi (X=Mn, Fe) et $\text{Co}_2\text{Fe}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{Si}$ par la méthode de premier principe, *Thèse de Doctorat en Sciences Physique, Université Djillali Liabes de Sidi-BelAbbés*, (2016) 103.
- [24] S. Baroni, P. Pavone, P. Gianozzi, S. de Gironcoli and E. Molinari, in *light scattering in Semiconductor Structure and Super lattices*, ed. D. J. Lockwood and J. F. Young, *Nato Advanced Study Institutes Ser. B*, Plenum Press, New York (1990).
- [25] P. Giannozzi, S. Gironcoli, P. Pavone, S. Baroni, *Phy. Rev. B* 43 (1991) 7231.
- [26] S. BENYETTOU, Calcul de premier principe de quelques propriétés physiques de quelques alliages semi-conducteurs, *Thèse de Doctorat en Sciences Physique, Université Mohamed Khider de Biskra*. 2016.
- [27] O. H. Nielsen, and R. M. Martin, *Phys. Rev. Lett.* 50 (1983) 697.
- [28] D. R. Hamman, X. Wu, K. M. Rabe and D. Vanderbilt, *Phys. Rev. B* 71 (2005) 035117.

- [29] S.J. Clark, M.D. Segall, C.J. Pickard, P.J. Hasnip, M.J. Probert, K. Refson, M.C. Payne, First principles methods using CASTEP, *Zeitschrift für Kristallographie*, 220 (2005) 567-570.
- [30] D. Vanderbilt, Soft self-consistent pseudopotentials in a generalized eigenvalue formalism, *Physical Review*, B41 (1990) 7892-7895.
- [31] T. Ouahran, A. Otero-de-la -Roza, R. Khenata, V. Luaña, B. Amrani, *Computational Materials Science*, 47 (2010) 655.
- [32] O. Sahnoun, H. Bouhani-Benziane, M. Sahnoun, M. Driz, C, Ab initio study of structural, electronic and thermodynamic properties of tungstate double perovskites Ba₂MWO₆ (M = Mg, Ni, Zn), *Computational Materials Science*, 77 (2013) 316- 321.
- [33] Y. O. Ciftci & M. Evecen (2018): First principle study of structural, electronic, mechanical, dynamic and optical properties of half-Heusler compound LiScSi under pressure, *Phase Transitions*, DOI: 10.1080/01411594.2018.1515433.
- [34] M. Born, *Proc, Cambridge Philos, Soc* 36 (1940) 160.
- [35] M. Born et K. Huang, *Dynamical Theory of Crystal Lattices*, édité par Clarendon, Oxford, 1956.
- [36] G. Grimvall, *Thermophysical Properties of Materials*, Elsevier/North-Holland, Amsterdam, enlarged and revised edition, 1999.
- [37] J. P. Perdew and Y. Wang, *Phys. Rev*, B45 (1992) 13244.
- [38] A. Reuss, *Z. Angew. Math. Mech*, 9 (1929) 49.
- [39] W. Voigt, *Lehrbuch der Kristallphysik*, édité par Taubner, Leipzig, 1929.
- [40] S. F. Pugh, Relations between the elastic moduli and the plastic properties of polycrystalline pure metals, *Philos, Mag* 45 (1954) 823-843.
- [41] I. R. Shein, A.L. Ivanovskii, Elastic properties of mono- and polycrystalline hexagonal AlB₂-like diborides of s, p and d metals from first-principles calculations, *J. Phys : Condens. Matter*. 20 (2008) 415218(1) -415218(9).
- [42] V.V. Bannikov, I.R. Shein and A.L. Ivanovskii, Electronic structure, chemical bonding and elastic properties of the first thorium-containing nitride perovskite TaThN₃, *Phys. Status Solidi (RRL)*. 3 (2007) 89-91.
- [43] K. Selçuk and K. Nazmiye, *Intermetallics* 46, (2014) 45.
- [44] F. Doumenc, Université Paris VI, Licence de mécanique, Module LA200, 2009.
- [45] A. Sekkal, Etude ab initio des propriétés physiques et les effets de défaut dans les composés intermétallique a base de terre rare, Thèse de doctorat en Physique de la

matière condensée et Semi-conducteurs, Université Abou Bekr Belkaid-Tlemcen, (2014) 128.

[46] A. Bahnes, Étude de deux méthodes de premier principe appliquées aux Heuslers, Mémoire de Magister, Université Mohamed Boudiaf d'Oran, (2014) 102-109.

[47] P. Debye, Ann. Phys 39 (1912) 789.

[48] A. T. Petit, P. L. Dulong, Ann. Chim. Phys 10 (1819) 395.

[49] C. Baruteau, Introduction à la thermodynamique et à la physique statistique, Livre. Ecole Normale Supérieure de Cachan, 2002.

Conclusion générale

Conclusion générale

Dans ce mémoire, nos travaux contribuent à l'étude des propriétés structurales, électroniques, élastiques et thermodynamiques des composés demi-Heusler LiScSi et LiScGe. Dans le cadre formel de la théorie de la densité fonctionnelle (DFT), nous avons utilisé un calcul *ab initio* basé sur la méthode du pseudo-potentiel et de l'onde plane (PP-PW), en utilisant l'approximation de gradient généralisée (GGA) pour le terme du potentiel d'échange et de corrélation (XC). Pour étudier les propriétés élastiques, nous avons utilisé la méthode de la théorie des perturbations fonctionnelles de densité (DFPT). Le programme GIBBS, qui est basé sur le modèle quasi-harmonique de Debye, a été utilisé pour explorer les propriétés thermodynamiques.

Les résultats principaux obtenus dans ce travail sont :

Dans la première partie, nous avons porté notre attention sur l'étude des propriétés structurales en déterminant le paramètre de maille (a), le module de compressibilité (B) et sa dérivée première (B'). Les résultats obtenus pour nos composés sont en bon accord avec ceux déterminés théoriquement.

Dans la deuxième partie on analyse la structure électronique des deux composés étudiés. Nos calculs de la structure de bandes des composés LiScSi et LiScGe adoptent un gap d'énergie direct (respectivement) c'est-à-dire que les deux composés sont des semi-conducteurs. Les origines des bandes de valences et des conceptions de ces composés ont été étudiées et analysées en calculant la densité d'états totale (TDOS) et partielle (PDOS).

En plus, nous avons également calculé les constants élastiques C_{ij} et les modules d'élasticité, le module de Young et le module de cisaillement à l'état d'équilibre. Pour mieux comprendre la stabilité de phase, nous avons calculé les critères de stabilité généralisés pour ces composés. Nous avons trouvé que le LiScSi et LiScGe sont mécaniquement stable dans la phase cubique. Nous avons calculé le facteur d'anisotropie élastique A , et les résultats montrent que les deux composés sont des anisotropes ($A < 1$). Les valeurs des rapports de B/G et basant sur la proposition de Pugh on a montré que le LiScSi et LiScGe doit être classé comme des matériaux ductiles.

Nous avons aussi étudié la variation des grandeurs thermodynamiques en fonction de la température telles que le volume, le module de compressibilité, le coefficient d'expansion thermique α , la capacité calorifique à volume constant C_V , la capacité calorifique à pression constant C_P et l'entropie S .

Notre contribution à l'étude de cette famille de matériaux n'est que le début pour l'étude de toutes les propriétés que présente cette famille c'est pourquoi nous proposons comme une nouvelle perspective l'étude d'autres propriétés physiques : optiques, dynamiques et diélectriqueà effet de pression.

Abstract

In this work, we have studied the structural, electronic, elastic and thermodynamic properties of the two Half-Heusler compounds LiScSi et LiScGe in the cubic phase (F- 43m). We performed ab-initio study based on the pseudo potential and plane wave (PP-PW) method under the formalism of the functional theory of density (DFT), using the approximation of the generalized gradient approximation (GGA) for the term of the potential for exchange and correlation (XC), we also used the Density Functional Perturbation Theory (DFPT) for the calculation of the elastic constants. The thermodynamic properties have been investigated by using the GIBBS program, which is based on the quasi-harmonic model of Debye. The structural parameters (lattice constant a , bulk modulus B), electronic (Band structures, DOS), elastic (elastic constant, young's modulus, Poisson's ratio and shear modulus) and thermodynamic properties (the variation of the volume, bulk modulus and thermal expansion coefficient, heat capacity at constant volume C_V , heat capacity at constant pressure C_P and entropy) as function of temperature of the two compounds LiScSi and LiScGe, are studied. The results of our simulations are discussed and compared to theoretical results when available.

Keywords: Density fonctional theory (DFT), Half-Heusler, LiScSi and LiScGe, GIBBS, physics properties.

Résumé

Dans ce travail, nous avons étudié les propriétés structurales, électroniques, élastiques et thermodynamiques des deux composés Half- Heusler LiScSi et LiScGe dans la phase cubique (F- 43m). Nous avons utilisé un calcul ab-initio basée sur la méthode des pseudos potentiels et des ondes planes (PP-PW), sous le formalisme de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT), en utilisant l'approximation du gradient généralisé (GGA) pour le terme du potentiel d'échange et de corrélation (XC), Ainsi, nous avons utilisé la Théorie de Perturbation de la Fonctionnelle de la Densité (DFPT) pour le calcul des constantes élastiques. Les propriétés thermodynamiques ont été explorées avec le programme GIBBS qui est basé sur le modèle quasi-harmonique de Debye. Les propriétés structurales (le paramètre de maille a_0 , le module de compression B_0 , sa dérivée première B'_0), électronique (structures de bandes, DOS), élastiques (constantes élastiques, module de Young, coefficient de Poisson et module de cisaillement) et thermodynamiques (La variation du volume, le module de rigidité, le coefficient d'expansion thermique α , la capacité calorifique à volume constant C_V , capacité calorifique à pression constant C_P et l'entropie) en fonction de la température des deux composés LiScSi et LiScGe, ont été calculées. Les résultats de notre simulation ont été interprétés et comparés aux résultats théoriques disponibles.

Mots clés : Théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT), Half-Heusler, LiScSi et LiScGe, GIBBS, Propriétés physiques.

ملخص:

في هذا العمل قمنا بدراسة الخواص البنيوية، الالكترونية، والمرنوية والخواص الترموديناميكية للمركبين النصف - هاسلر LiScSi و LiScGe في البنية المكعبة (F- 43m). أجرينا الدراسة باستخدام حساب المبدأ الأول ab-initio، وتستند هذه الدراسة على الكمون الكاذب والموجات المستوية (PP-PW)، والتي تركز على نظرية الكثافة الوظيفية (DFT) في تقريب التدرج المعمم (GGA) لأجل حساب كمون التبادل-الارتباط (XC)، أيضا استعملنا نظرية تابع الكثافة المتار (DFPT) لحساب ثوابت المرنة. وتم حساب الخصائص الترموديناميكية باستخدام برنامج جيبس (GIBBS) الذي يعتمد على النموذج الشبه التوافقي ل Debye. لقد قمنا بدراسة الخواص البنيوية (ثابت الشبكة a ، معامل الانضغاط B و المشتقة الأولى B')، الخصائص الإلكترونية (عصابات الطاقة و الكثافة الالكترونية)، الخصائص المرنوية (معاملات المرنة و معامل يونغ و معامل بوسون و معامل القص) و الخصائص الترموديناميكية (ثابت الشبكة، معامل الانضغاط، معامل التمدد الحراري، السعة الحرارية بثبوت الحجم و الضغط، الأنتروبي) بدلالة درجة الحرارة للمركبين LiScSi و LiScGe. كما قمنا بمقارنة نتائجنا مع النتائج النظرية المتوفرة.

الكلمات المفتاحية: نظرية الكثافة الوظيفية، النصف - هاسلر LiScSi و LiScGe، جيبس، الخواص الفيزيائية.