

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

FACULTE DES SCIENCES
DEPARTEMENT PHYSIQUE
N° : Ph/Mat/06/2021



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

Mémoire présenté pour l'obtention
Du diplôme de Master Académique

Par : Ben Redjem Zeyneb

Intitulé

Stabilité de phase et effet de la pression et de la
température sur les alliages Half Heusler

Soutenu le / /2021 devant le jury composé de :

Charifi Zoulikha	Université de M'sila	Président
Bounab Sabrina	Université de M'sila	Rapporteur
Baaziz Hakim	Université de M'sila	Examineur

Année universitaire : 2020/2021

Remerciement

Je remercie Dieu le tout puissant de m'avoir donnée courage, patience et for durant toutes ces années d'étude et qui m'a offert la volonté et la Santé et m'a aidé à réaliser et accomplir ce travail.

Je suis très heureuse de témoigner de ma profonde estime à mon encadreur madame le Dr. BOUNAB Sabrina, je lui suis très reconnaissante de m'avoir fait bénéficiaire de ses compétences scientifiques et d'avoir proposé et dirige ce travail.

*Je tiens aussi à remercier les membres de mon jury de mémoire, pour avoir eu le courage et la patience de lire et juger mon manuscrit de thèse. Merci aux professeurs **BAAZIZ Hakim**, et **CHARIFI Zoulikha**.*

Mes remerciements à mes chers parents et ma famille, mes collègue et amis pour leurs soutiens et leurs encouragements.

Enfin Mes remerciements les plus sincères à toutes les personnes qui aidé mois de près ou de loin à l'élaboration de ce mémoire.

Dédicace

Je dédie ce mémoire à :

A mes chers parents

A mes frères et sœur

A toute ma famille

A mes amis

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

Ben Redjem Zeyneb

Table des matières

Remerciement

Liste des Figures

Liste des tableaux

Introduction 1

Chapitre 1

Généralités sur Les Half –Heusler

1.1 Introduction 3

1.2 Nomenclature des composés de Heusler 4

1.2.2 Composés Heusler 4

1.3 Structure cristallin 4

1.4 Semi-conducteurs 9

1.4.1 Phases de Nowotny-Juza 10

1.4.2. Composés de Half-Heusler 11

1.4.3. Composés de Heusler 15

Chapitre 2

Formalisme et méthodes De calcul

1. Introduction 17

2.2.1 L'approximation de Born-Oppenheimer 18

2.2.2 L'approximation de Hartree 19

2.2.3L'approximation de Hartree –Fock 20

2.3. Theorie De La Fonctionnelle De La Densite (DFT) : 21

2.3.1L'approche de Thomas-Fermi Dirac : 21

2.3.2 Théorème de Hohenberg-Kohn 22

2.3.3 Les équations de Kohn- Sham : 23

2.3.3.1 Résolution des équations de Kohn-Sham : 25

2.4 Fonctionnelles d'échange-corrélation : 26

2.4.1. L'approximation de la densité Locale (LDA) : 26

2.4.2 L'approximation du Gradient généralisé (GGA) 27

2.5. Méthodes des Pseudo potentiels et ondes plans 28

2.5.1. Introduction 28

2.5.2. Théorème de Bloch et ondes planes 28

2.5.3. Intégration de la zone de Brillouin et points k	29
2.5.4. Approximations des Pseudo potentiels.....	29
2.5.4.1 Méthode de Philips et Kleinman	30
2.5.4.2. Pseudo potentiel à norme conservée.....	31
2.5.4.3. <i>Pseudo potentiel de Hartwigsen Goedecker Hutter</i>	32

Chapitre 3

Résultats et Discussions

3.1. Introduction	34
3.2 Détails de calcul.....	34
3.3. Propriétés structural de LiCaAs.....	34
3.4. Stabilité de phase et transition de phase de LiCaAs.....	37
3.4.1 L'enthalpie du système.....	37
3.5 Propriétés thermodynamiques	38
3.5.1 Volume	38
3.5.2 Module de Compressibilité.....	40
3.5.3 La capacité calorifique.....	42
3.5.4 Coefficient de dilatation thermique	43
Conclusion.....	45
References	47

Liste des Figures

Figures	Titres	Pages
Figure1.1	Tableau périodique des éléments. Le grand nombre de matériaux Heusler peut être formé par la combinaison des différents éléments selon le schéma de couleurs	3
Figure1.2	(a) Structure Rock Salt, (b) structure zinc blende et leurs relations avec la structure de Half-Heusler (c), et avec la structure de Heusler (d).	5
Figure1.3	(a) Structure du CsCl et (b) la structure de Heusler qui est décalée de (1/4, 1/4, 1/4) par rapport à la cellule standard pour rendre visible la superstructure du CsCl.	7
Figure1.4	(a) La structure inverse de Heusler CuHg ₂ Ti et (b) la version quaternaire LiMgPdSn.	8
Figure1.5	Les composés Heusler à base de Mn ₂ forment à la fois la structure inverse et la structure régulière, en fonction de l'élément en position Y.	9
Figure1.6	<i>Illustration schématique de l'hybridation des phases semi-conductrices de Nowotny-Juza en utilisant l'exemple de LiAlSi. Les orbitaux hybrides sont formés par le sous-réseau covalent [AlSi]-, l'état vide anti liaison Li s est situé au-dessus de ces orbitaux hybrides.</i>	11
Figure1.7	Illustration schématique de l'hybridation du TiCoSb semi-conducteur. (a) Le sous-réseau covalent de blende de zinc [CoSb] ⁴⁻ est formé à partir des états atomiques Co et Sb, et (b) les orbitales hybrides [CoSb] ⁴⁻ interagissent avec Ti ⁴⁺	13
Figure1.8	Illustration schématique de l'hybridation du Fe ₂ VAl semi-conducteur. (a) L'hybridation d'un atome de Fe et de Al est représentée. (b) Les états formés interagissent avec les orbitales de V et du second atome de Fe	16
Figure2.1	Interdépendance des équations de Kohn-Sham.	24
Figure2.2	L'organigramme d'un calcul auto-cohérent de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT).	26
Figure2.3	Tracé d'un pseudo potentiel et d'un pseudo fonction par rapport au potentiel et à la fonction d'onde exacte.	30
Figure3.1	Energie totale en fonction du volume pour LiCaAs dans la phase α , β et γ .	36

Figure3.2	Enthalpie en fonction de la pression pour LiCaAs dans les trios phases (α , β et γ).	38
Figure3.3	Variation du volume de LiCaAs en fonction de la pression à plusieurs températures dans la phase	39
Figure3.4	Variation du volume de LiCaAs en fonction de la température à plusieurs pressions dans la phase- α .	40
Figure3.5	Variation du module de compressibilité en fonction de la pression à plusieurs températures de LiCaAs dans la phase- α .	41
Figure3.6	Variation du module de compressibilité en fonction de la température à plusieurs pressions de LiCaAs dans la phase- α .	42
Figure3.7	Variation de la capacité calorifique en fonction de la température à plusieurs pressions de LiCaAs dans la phase- α .	43
Figure3.8	8 La variante du coefficient de dilatation thermique en fonction de la température à différentes pressions de LiCaAs dans la phase α .	44
Figure3.9	La variation du coefficient de dilatation thermique en fonction de la pression à différentes températures de LiCaAs dans la phase α .	44

Liste des tableaux

Tableaux	Titres	Pages
Tableau1.1	<i>Occupations inégales des sites dans la structure de type C1b. Les atomes sur les positions de Wyckoff 4a et 4c forment un sous-réseau de type ZnS ; les atomes sur 4b occupent les trous octaédriques.</i>	6
Tableau3.1	Les positions des atomes de l'alliage LiCaAs selon les trois phases possibles.	35
Tableau3.2	Paramètre structuraux ; paramètre de réseau a_0 en (Å), module de compression B_0 en (GPa) et sa dérivé B'_0 de LiCaAs dans les trois phases à 0 GPa et 0K° par rapport aux données disponibles	36

Introduction

Introduction

Grâce à développement technologique de la recherche scientifique, en particulier la science des matériaux dans divers domaines, ou elle a conduit à l'émergence de nouveaux matériaux multifonctionnels qui ont le potentiel de révolutionner les applications technologiques et les applications énergétiques futures, comme les matériaux thermoélectriques en raison de ses propriétés physiques importantes.

Parmi ces substances d'importance technologique et technique figurent les composés de Heusler et semi-Heusler. Les alliages Heusler ont une catégorie particulière de composés intermétallique.

Ils portent le nom de Friedrich Heusler, qui a découvert en 1903 que Cu_2MnAl était ferromagnétique, bien que l'alliage soit constitué d'éléments ne soit magnétiques [1]. Depuis la prédiction de la moitié minérale par Groot et al. En 1983, à partir de l'alliage NiMnSb , l'intérêt scientifique pour l'alliage Heusler a été renouvelé et ces matériaux ont commencé à avoir des intérêts théoriques et expérimentaux. Parmi les avantages des alliages Heusler c'est que les propriétés de nombreux composés de cette famille peuvent être prédites en comptant simplement le nombre d'électrons de valence [2]. Par exemple, les composés de Heusler non magnétiques avec environ 27 électrons de valence sont supraconducteurs.

Les semi-conducteurs affichent une autre sous-classe majeure avec plus de 250 représentants et sont considérés comme des matériaux nouveaux pour la technologie énergétique. Leurs bandes interdites peuvent facilement être réglées de 0 à 4 eV en modifiant leur composition chimique. Ainsi, ils attiré une attention remarquable en tant que candidats potentiels pour des applications dans les cellules solaires et les matériaux thermoélectriques [3]. A cet effet nous s'intéressons à étudier le cas d'un alliage semi-Heusler.

Aujourd'hui, les méthodes de simulation ont joué un rôle très important pour la détermination de différentes propriétés des matériaux .Il a contribué à résoudre de nombreux problèmes de recherche scientifique comme parfois elles ont pu remplacer les expériences très coûteuses et qui ne sont pas réalisables en laboratoire, ainsi ils ont pu calculer des différentes propriétés des systèmes les plus complexes. Parmi ces méthodes, les méthodes ab initio. Ces méthodes de calculs qui exploite l'outil informatique et repose sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT).

Ce dernier a obtenu de nombreux succès dans le domaine de la prédiction des propriétés des matériaux telles que les propriétés structurales, électroniques, élastiques, optiques et thermodynamiques.

Le but de cette mémoire d'étudier les propriétés structurales (les paramètres du réseau cristallin, module de compression) d'alliage Half-Heusler LiCaAs dans les trois phases α , β et γ , ainsi étudier la stabilité des phases et

déterminer la pression de transition structurale, à partir d'une étude théorique en utilisant la méthode des pseudopotentiels combiné avec les ondes planes dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de la densité [4,5], nous avons utilisé également le modèle quasi harmonique de Debye implémenté dans le programme Gibbs2 [6,7] pour étudier l'effet de la pression et la température sur quelques propriétés thermodynamiques de notre matériau LiCaAs dans la phase la plus stable.

Ce mémoire est organisé comme suit :

- ✓ .Le premier chapitre, on a donne quelque Généralités et des informations sur les alliages Heusler et Half Heusler avec les applications les plus connus.
- ✓ Le deuxième chapitre, on a expliqué brièvement la méthode de calcul, basée sur la DFT, avec les méthodes de résolution proposées. , en particulier les équations de Cohn et Sham et les approximations utilisées pour manipuler la partie échange et corrélation.
- ✓ Le troisième chapitre, a été consacré à la présentation et à la discussion des résultats obtenus concernant les propriétés structurales, et l'effet de la pression et la température sur les propriétés thermodynamiques de l'alliage LiCaAs.
- ✓ Finalement nous terminons par une conclusion.

Chapitre 1
Généralités sur
Les Half –Heusler

1.1 Introduction

L’histoire de l’un des classes des matériaux les plus passionnantes remonte, a l’année 1903, lorsque Fritz Heusler à découvert qu’un alliage de la composition Cu₂MnAl se comporte comme un Ferro-aimant, bien que ses éléments constitutifs ne sont pas magnétique par lui-même [1,8]. Ce matériau remarquable et ses parents, qui comprennent une vaste collection de plus de 1000 composés, sont maintenant connus les composés Heusler, ce sont des matériaux semi-conducteurs ou métalliques ternaires avec a 1 : 1 : 1 (il est également appelé ‘SemiHeusler’) ou un alliage 2 : 1 : 1 stœchiométrique .La figure 1.1 donne un aperçu des compositions possibles d’éléments formant ces matériaux. Les propriétés de nombreux composés de Heusler peuvent être prédites en connaissant le nombre des électrons de valence [2]. Par exemple, les composés de Heusler ne soient pas magnétiques avec 27 électrons de valence ils considèrent des supraconducteurs, par contre Les semi-conducteurs représentent une autre sous-catégorie importante avec plus de 250 nouvelles substances pour technologies énergétique, ils ont donc attiré une attention particulière en tant que candidats potentiels pour les cellules solaires et les applications thermoélectrique.

X₂YZ Heusler compounds

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

Figure 1.1 : Tableau périodique des éléments .Le grand nombre de matériaux Heusler peut être formé par la combinaison des différents éléments selon le schéma de couleur

1.2 Nomenclature des composés de Heusler

1.2.1 Composés de semi-Heusler

En général, les matériaux de Half-Heusler XYZ peuvent être perçus comme des composés constitués d'une partie covalente et d'une partie ionique. Les atomes X et Y ont tous deux une propriété cationique distincte, tandis que Z peut être considéré comme l'autre partie constitutive anionique. Dans la littérature, la nomenclature est très variable, allant du tri des éléments au hasard, en fonction de leur électronégativité ou par ordre alphabétique, ce qui permet de trouver les trois permutations possibles. Dans ce mémoire, nous nous en tiendrons à un ordre reflétant l'électronégativité. L'élément le plus électropositif est placé au début de la formule. Il peut s'agir d'un élément du groupe principal, d'un métal de transition ou d'une terre rare. L'élément le plus électronégatif, à la fin, est un élément de groupe principal de la seconde moitié du tableau périodique.

1.2.2 Composés Heusler

Dans le passé, les composés Heusler étaient souvent considérés comme des alliages intermétalliques. Bien que la description d'un composé intermétallique soit plus appropriée en raison de leur ordre atomique caractéristique, les composés ternaires de Heusler ont la formule générale X_2YZ , où X et Y sont des métaux de transition et Z est un élément du groupe principal. Cependant, dans certains cas, Y est remplacé par un élément de terre rare ou métal alcalino-terreux. Généralement, le métal, qui existe deux fois, est placé au début de la formule, tandis que l'élément du groupe principal est placé à la fin, par exemple Co_2MnSi , Fe_2VAl [9], [10]. Les exceptions sont les composés dans lesquels un élément peut être définitivement défini comme étant le plus électropositif, par exemple $LiCu_2Sb$ et YPd_2Sb [11]. Ici, l'élément électropositif est placé au début, conformément à la nomenclature de l'IUCPA.

1.3 Structure cristalline

Il existe deux catégories distinctes de composés de Heusler : l'une avec la composition 1:1:1 et l'autre avec la stœchiométrie 2:1:1. Les composés de la première catégorie ont la formule générale XYZ et cristallisent dans une structure cubique non centrosymétrique (groupe spatial n° 216, F_{-43m} , C1b) qui est une variante ternaire ordonnée de la structure CaF_2 et peut être obtenue à partir de la structure tétraédrique de type ZnS en

remplissant les sites octaédriques du réseau (**Figure1. 2**). Un trait caractéristique de ce type de structure de Half-Heusler est la présence de trois sous-réseaux fcc interpénétrés, chacun d'entre eux étant occupé par les atomes X, Y et Z [12]. Les positions de Wyckoff occupées correspondantes sont 4a (0, 0, 0), 4b (1/2, 1/2, 1/2), et 4c (1/4, 1/4, 1/4). En principe, trois arrangements atomiques non équivalents sont possibles dans ce type de structure, comme le résume le **tableau1.1**.

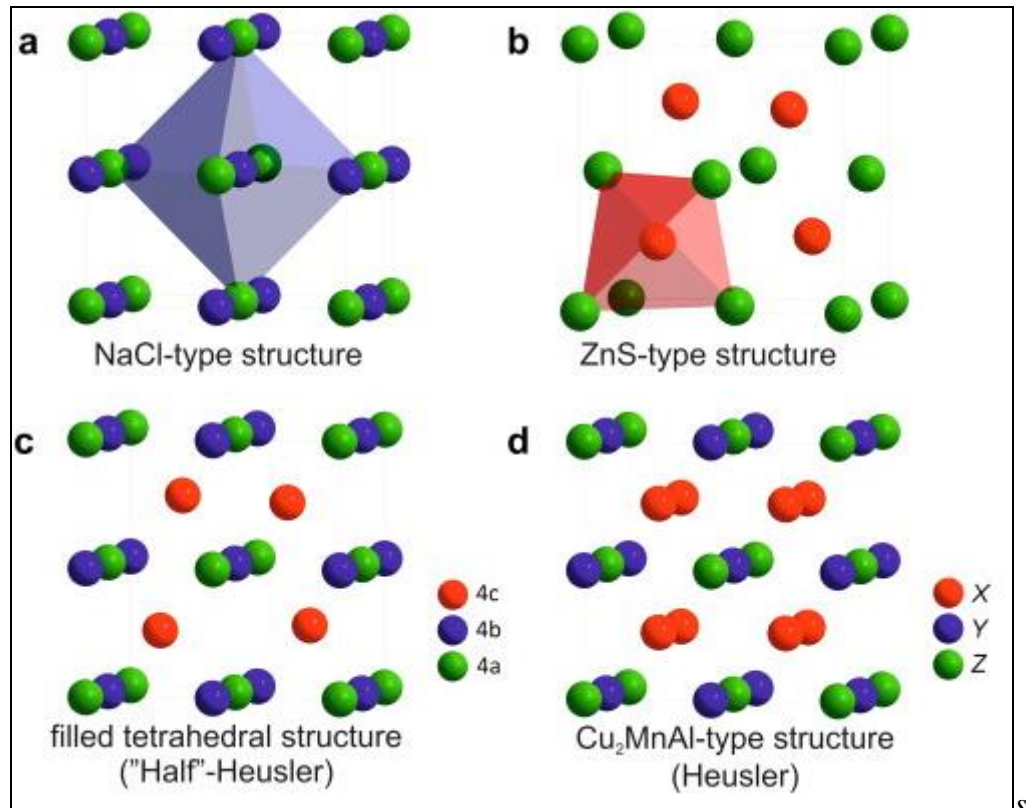


Figure1. 2 : (a) Structure Rock Salt, (b) structure zinc blende et leurs relations avec la structure de Half-Heusler (c), et avec la structure de Heusler (d).

Table 1.1 : Occupations inégales des sites dans la structure de type C1b. Les atomes sur les positions de Wyckoff 4a et 4c forment un sous-réseau de type ZnS ; les atomes sur 4b occupent les trous octaédriques.

	4a	4b	4c
I	X	Y	Z
II	Z	X	Y
III	Y	Z	X

En général, la structure de Half-Heusler peut être considérée comme un sous-réseau ZnS (positions de Wyckoff 4a et 4c) dans lequel les sites octaédriques sont occupés (4b). Cette description met l'accent sur l'interaction de liaison covalente entre deux des éléments contenus, qui contribue de manière importante aux caractéristiques électroniques du matériau. En revanche, il convient de mentionner que les atomes en position 4a et 4b ont construit un sous-réseau de type NaCl, c'est-à-dire que leur interaction a un fort caractère ionique. L'ordonnement spécifique des atomes dépend beaucoup de la nature chimique des éléments. En général, un

ordonnement atomique selon deux types I et II (voir **tableau 1.1**) est régulièrement observé. Dans MgAgAs, l'Ag et l'As anionique forment le sous-réseau covalent ZnS, tandis que le Mg et l'Ag construisent le réseau de type NaCl [13]. Par conséquent, l'As est coordonné huit fois par des cations monovalents et divalents. Bien que MgAgAs soit le prototype désigné de tous les composés de Half-Heusler, il faut préciser que ce matériau cristallise en fait avec un ordre atomique différent de celui de la plupart des autres composés de Half-Heusler [14]. Les composés de Heusler X_2YZ cristallisent dans le groupe spatial Fm-3m (groupe spatial n° 225) avec Cu_2MnAl (L21) comme prototype [1], [8], [15], [16]. Les atomes X occupent la position de Wyckoff 8c (1/4, 1/4, 1/4), les atomes Y et Z sont situés respectivement à 4a (0, 0, 0) et 4b (1/2, 1/2, 1/2). Comme pour les matériaux de Half-Heusler, cette structure est constituée de quatre sous-réseaux *fcc* interpénétrés, dont deux sont également occupés par X. Un réseau de type sel gemme est formé par l'élément le moins et le plus électropositif (Y et Z). En raison du caractère ionique de leur interaction, ces éléments sont coordonnés de manière octaédrique. D'autre part, tous les trous tétraédriques sont remplis par X. Cette structure peut également être comprise comme un sous-réseau de type mélange de zinc, composé d'un X et d'un Z, le second X occupant les trous tétraédriques restants, tandis que Y est situé dans les trous octaédriques. Ces relations sont illustrées à la **figure 1.2**. Dans la littérature, les composés de Heusler sont souvent décrits par une superstructure de

type CsCl. Ceci est raisonnable dans l'hypothèse d'un désordre sur les sites Y et Z et si les bords de la cellule unitaire de Heusler sont décalés de $(1/4, 1/4, 1/4)$ par rapport à la cellule Fm-3m. La combinaison des deux réseaux *fcc* du site X conduit à un réseau cubique simple. Les atomes Y et Z occupent les centres du réseau cubique simple, ce qui donne lieu à une superstructure de type CsCl. Ce type de désordre entre les sites Y et Z est souvent observé dans les systèmes semi-métalliques de Heusler, mais heureusement, il n'affecte pas les propriétés de manière significative. La cellule de Heusler décalée, ainsi que la superstructure de type CsCl, sont représentées sur la **figure1. 3**. Cette description permet une compréhension intuitive d'une règle de conception : La combinaison de deux alliages binaires cristallisant dans la structure de type CsCl conduit à la formation de composés de Heusler [17]

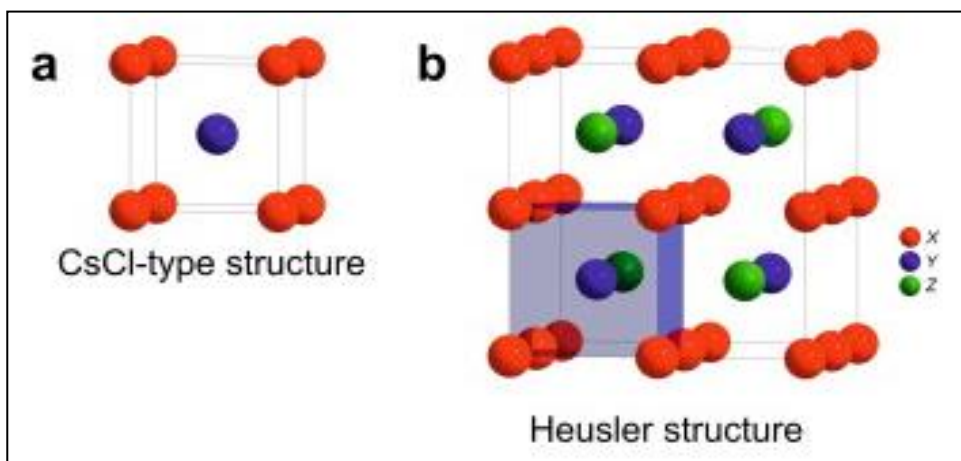


Figure 3 : (a) Structure du CsCl et (b) la structure de Heusler qui est décalée de $(1/4, 1/4, 1/4)$ par rapport à la cellule standard pour rendre visible la superstructure du CsCl.

En plus de la structure décrite ci-dessus, une structure inverse de Heusler est observée, si le numéro atomique de Y est plus élevé que celui de X de la même période ($Z(Y) > Z(X)$), cependant, elle peut également apparaître dans les composés avec des métaux de transition de différentes périodes [18]. Dans tous les cas, l'élément X est plus électropositif que Y. Par conséquent, X et Z créent un réseau de sel gemme pour obtenir une coordination octaédrique pour X. Les autres atomes X et Y remplissent les trous tétraédriques avec une symétrie quadruple. La structure est toujours décrite par quatre sous-réseaux *fcc* interpénétrés, mais les atomes X ne forment pas un réseau cubique simple. Au lieu de cela, ils sont placés sur les positions de Wyckoff 4a $(0, 0, 0)$ et 4d $(3/4, 3/4, 3/4)$, tandis que les atomes Y et Z sont situés à 4b $(1/2, 1/2, 1/2)$ et 4c $(1/4, 1/4, 1/4)$, respectivement. Le prototype de cette structure est CuHg_2Ti avec le groupe spatial F-43m (groupe spatial n° 216). Il est également possible de

souligner la différence avec les composés Heusler normaux en exprimant la formule sous la forme $(XY) X'Z$. Cette structure inverse de Heusler est fréquemment observée pour les matériaux à base de Mn_2 avec $Z(Y) > Z(Mn)$ comme illustré dans la **Figure 1. 5**. Un exemple bien étudié est le composé Mn_2CoSn ou $(MnCo) MnSn$ [19], [20]. Dans le cas des composés quaternaires de Heusler, il existe deux éléments différents X et X' . Ils sont situés respectivement aux positions 4a et 4d, Y est placé sur 4b et Z sur 4c. Cette structure a le prototype $LiMgPdSn$. Une illustration de la structure inverse de Heusler et de la variante quaternaire est donnée dans la **figure 1.4**.

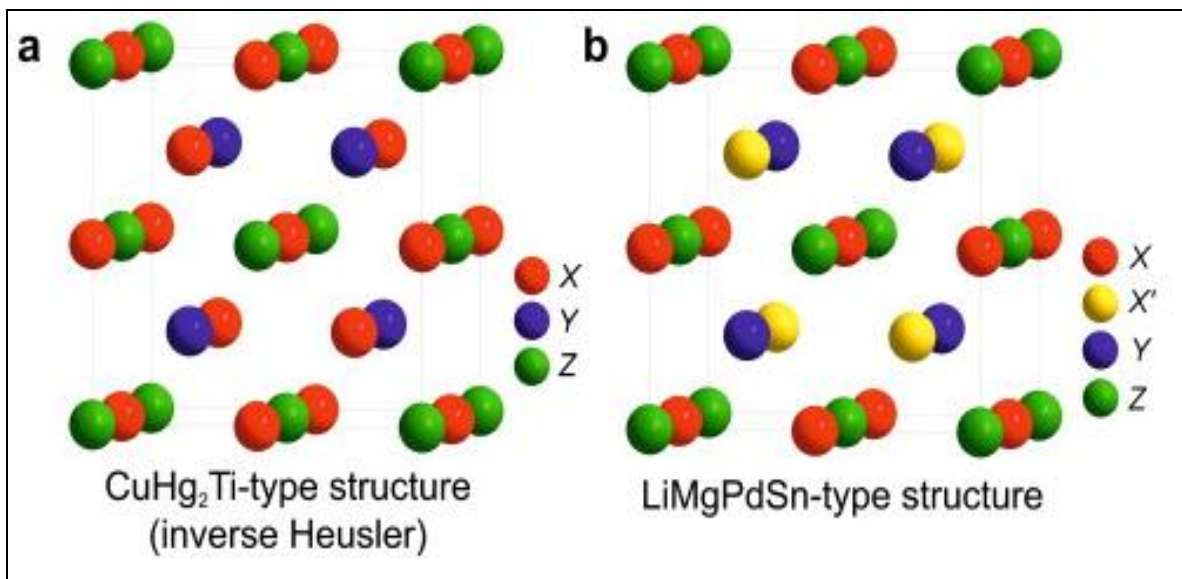


Figure 1. 4 : (a) La structure inverse de Heusler $CuHg_2Ti$ et (b) la version quaternaire $LiMgPdSn$.

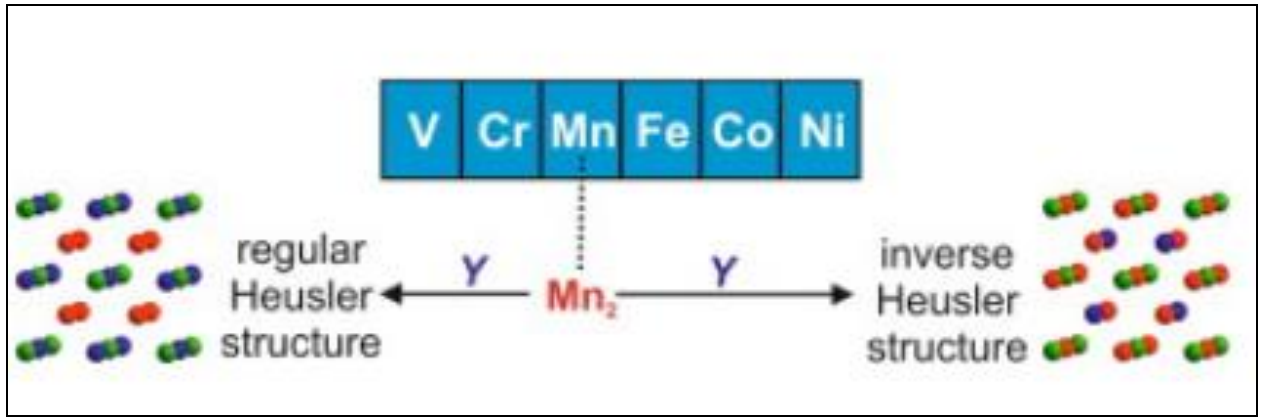


Figure 1. 5 : Les composés Heusler à base de Mn_2 forment à la fois la structure inverse et la structure régulière, en fonction de l'élément en position Y .

1.4 Semi-conducteurs

Les semi-conducteurs ternaires avec une stœchiométrie de 1:1:1 sont étroitement liés au silicium et aux semi-conducteurs binaires tels que le GaAs. Les matériaux ternaires peuvent être dérivés par l'ajout d'atomes dans les sites vacants du réseau, en partant du réseau binaire. Par conséquent, ces composés sont appelés "structures tétraédriques remplies". Au sein de cette classe de matériaux, plusieurs sous-groupes doivent être différenciés : Les phases de Nowotny-Juza AIBICV avec $A^I = \text{Li, Cu, Ag}$, $B^{II} = \text{Be, Mg, Zn, Cd}$, et $C^V = \text{N, P, As, Sb, Bi}$ sont des semi-conducteurs à large bande interdite bien connus [21], [22], [23], [24]. Ils ont été signalés pour la première fois par Juza et Hund dans les années 1940 [21], [22] et ont fait l'objet d'un examen théorique approfondi dans les années 1980 [25], [26], [27], [28]. Les phases $A^I B^{II} C^V$ sans nom (par exemple LiAlSi [29] et LiGaSi [30]) et $A^{II} B^{II} C^{IV}$ (par exemple Mg_2Si [31]) appartiennent également au groupe des structures tétraédriques remplies. Si les matériaux contiennent des métaux de transition, on les appelle des composés de Half-Heusler. La comparaison de diverses structures tétraédriques remplies donne lieu à des divergences distinctes dans la distribution de la densité de charge, le composé parent Si est un matériau covalent avec des liaisons dirigées le long des lignes de connexion. Dans le LiAlSi, la majeure partie de la densité de charge est située au niveau du silicium, cependant, une liaison dirigée dans le sous-réseau [AlSi] est toujours observée. Cette interaction covalente devient plus faible lorsqu'on passe au LiMgN où la densité de charge est accumulée au niveau des atomes d'azote. TiCoSb présente un cas intermédiaire, où une combinaison de liaisons

non dirigées (interaction ionique) et dirigées (interaction covalente) joue un rôle. Ces considérations montrent que la différence

d'électronégativité est un facteur important qui détermine la nature des liaisons entre des matériaux qui, à première vue, semblent très similaires.

Les sections suivantes abordent plus en détail les modèles de liaison pour les phases Nowonty-Juza, Half-Heusler et Heusler et passent en revue les propriétés exceptionnelles de ces matériaux semi-conducteurs.

1.4.1 Phases de Nowotny-Juza

L'ordre cristallin et la structure électronique résultante des phases de Nowonty-Juza déterminent fortement leurs propriétés. La liaison chimique dans ces composés est illustrée à la figure 1.7 en utilisant LiAlSi comme exemple. Comme décrit dans la section 3, Al et Si forment un sous-réseau de type mélange de zinc. Li et Al, par analogie avec MgAgAs, forment un sous-réseau ionique de type NaCl. En raison de la nature covalente du sous-réseau tétraédrique, la liaison chimique entre les orbitales atomiques correspondantes peut être décrite par une approche orbitale moléculaire. Les orbitales atomiques hybridées sp^3 de l'Al et du Si forment un ensemble de quatre orbitales de liaison et d'anti liaison dégénérées, qui sont séparées par un écart énergétique distinct. D'autre part, le lithium transfère son électron 2s à ces orbitales, et par conséquent, l'orbitale 2s vide du lithium est située au-dessus des états d'anti liaison de [AlSi]-. Sur la base de ce schéma, une règle simple de comptage des électrons peut être dérivée pour ces composés : Les phases de Nowotny-Juza avec huit électrons de valence sont des semi-conducteurs.

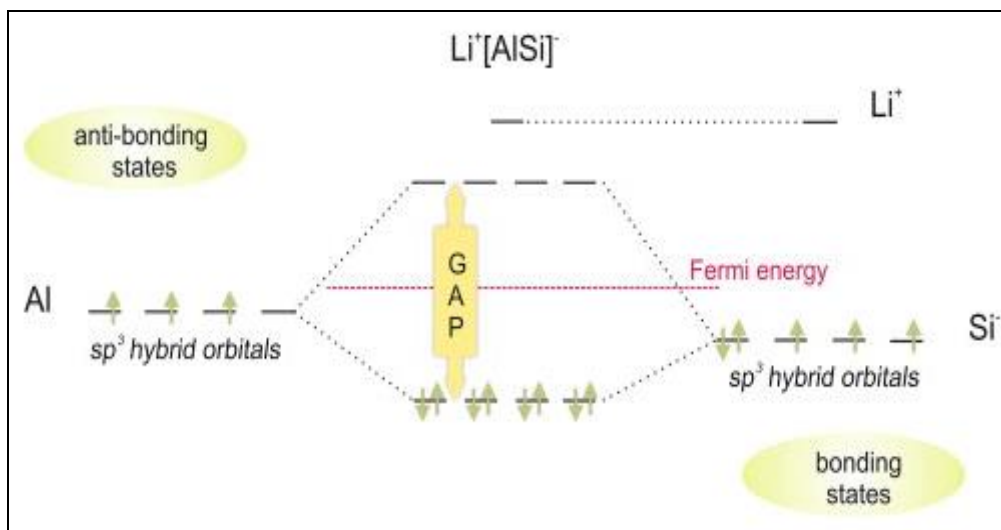


Figure 1. 6 : Illustration schématique de l'hybridation des phases semi-conductrices de Nowotny-Juza en utilisant l'exemple de LiAlSi . Les orbitaux hybrides sont formés par le sous-réseau covalent $[\text{AlSi}]^-$, l'état vide anti liaison Li s est situé au-dessus de ces orbitaux hybrides.

1.4.2. Composés de Half-Heusler

Outre les parents ternaires des semi-conducteurs binaires classiques, composés de métaux et contenant au moins un métal de transition, les composés de Heusler constituent également un groupe impressionnant de semi-conducteurs non conventionnels. Jusqu'à présent, les propriétés de ces matériaux exceptionnels sont pratiquement inexplorées. Parmi les composés de Half-Heusler, TiNiSn et TiCoSb appartiennent au groupe des matériaux non-magnétiques et semi-conducteurs, MnNiSb , cependant, est un ferromagnétique semi-métallique [32]. Pour mieux comprendre leurs propriétés physiques, des études de la structure électronique des composés de Half-Heusler ont été menées. La description de la liaison chimique dans les matériaux de Half-Heusler correspond à un sous-réseau covalent de blende de zinc $[\text{YZ}]^n$, rempli d'ions positifs Xn^+ . L'importance de la covalence, qui est une condition préalable à l'existence de la structure plutôt ouverte de Half-Heusler, a également été soulignée par Tobola et Pierre [33]. La Figure 8 montre une illustration de La liaison chimique dans le semi-conducteur TiCoSb , en utilisant l'approche de l'orbitale moléculaire. L'interaction covalente du sous-réseau de blende de zinc $[\text{CoSb}]^{4-}$ est représentée sur la **Figure 1.7(a)**. Ici, les états S et P de l'antimoine sont entièrement occupés et s'hybrident avec les états $5s$ et $5p$ inoccupés du cobalt, formant une ensouple d'orbitales a_1 et t_2 triple-dégénérées de faible énergie et de liaison, ainsi qu'un ensemble d'orbitale a_1^* et t_2^* triple-dégénérées de haute énergie anti liaison et inoccupées. Les orbitales 3d de Co présentent le dédoublement octaédrique, mais

elles ne forment pas d'orbitaux hybrides avec Sb. La liaison chimique entre cette sous-structure $[\text{CoSb}]^{4-}$ et l'ion Ti^{4+} , qui a une contribution ionique distincte, est esquissée sur la figure 8(b). Les orbitales 3d entièrement occupées du Co forment, avec les orbitales 3d vides des Ti, deux ensembles d'orbitales e doublement dégénérées et d'orbitales t triplement dégénérées, l'une ayant un caractère de liaison et l'autre un caractère d'anti liaison, ce qui entraîne une faible interaction covalente. Les orbitales hybrides sont bien séparées par un écart d'énergie. Les états occupés les plus élevés ont principalement un caractère Co, tandis que les états inoccupés les plus bas ont une forte contribution Ti. La distribution de la densité de charge calculée confirme cette image : une forte interaction de liaison covalente entre le cobalt et l'antimoine (densité entre le Co et le Sb) et un caractère ionique plus fort de la liaison entre le Ti et le réseau tridimensionnel Co-Sb (comparer la **figure 1.6**). L'interaction ionique entre le sous-réseau de blende de zinc et l'atome X devient plus forte avec l'augmentation du caractère électropositif de X. Puisque dans les composés à 18 électrons de valence (ici TiCoSb), seuls les états de liaison sont occupés, ils sont particulièrement stables, alors que pour les composés à 17 ou 19 électrons, les états de liaison ne sont pas complètement occupés ou les états d'anti liaison doivent être peuplés. Cela conduit à un affaiblissement de l'interaction de liaison, et il n'est

donc pas surprenant que seuls quelques exemples soient connus qui montrent une déviation de la règle des 18 électrons de valence. Cette relation entre la stabilité et la conformité aux règles de valence connues pour les composés ioniques ou covalents a été mentionnée pour la première fois par Jeitschko en 1970 [34].

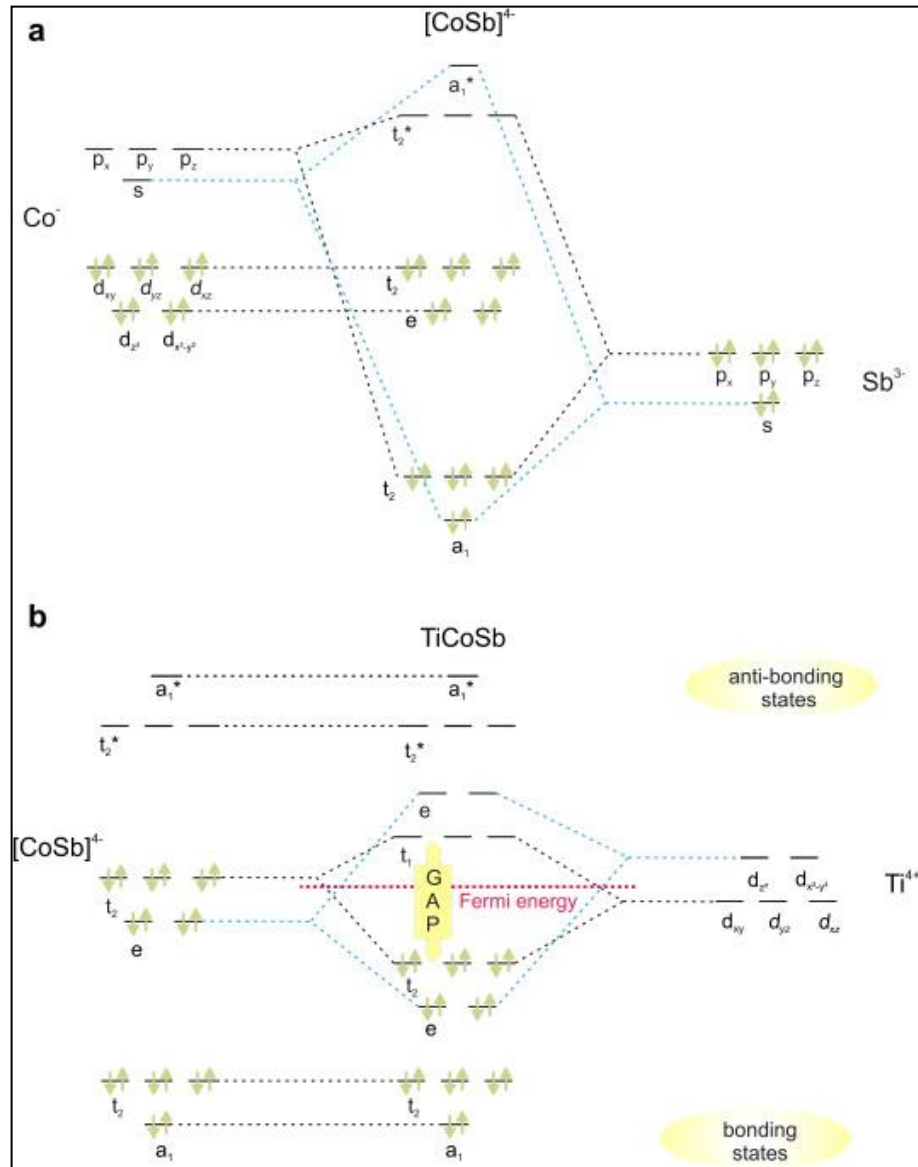


Figure 1.7 : Illustration schématique de l'hybridation du TiCoSb semi-conducteur. (a) Le sous-réseau covalent de blende de zinc $[\text{CoSb}]^{4+}$ est formé à partir des états atomiques Co et Sb, et (b) les orbitales hybrides $[\text{CoSb}]^{4+}$ interagissent avec Ti^{4+} .

Dans une large mesure, la taille de la bande interdite est liée à la différence d'énergie entre les états d de liaison et d'anti liaison [33]. À son tour, cette différence dépend des différences d'électronégativité entre les métaux, qui déterminent également la force de liaison entre eux. En effet, ce schéma intuitif relatif a été vérifié à l'aide de calculs LMTO [35]. Les études sur la liaison chimique dans le TiCoSb basées sur la population Hamiltonienne orbitale cristalline (COHP) révèlent que les interactions de liaison Co-Sb sont les plus fortes, mais que les interactions Ti-Co jouent également un rôle. Dans ce cas, l'absence totale d'états anti-liaison

sous le bord supérieur de la bande de valence soutient la stabilité électronique. Si l'on considère les propriétés physiques, les composés de Half-Heusler avec $VE = 18$, tels que TiCoSb ou TiNiSn (voir ci-dessus), sont dans le cas idéal des semi-conducteurs diamagnétiques. Le système se transforme en un métal paramagnétique ou ferromagnétique, en changeant le nombre d'électrons de valence pour $VE = 17$ ou 19 , par exemple VCoSb et TiCoSn [36], [37]. Par conséquent, on observe différents types de transitions semi-conducteur-métal accompagnées d'un passage du diamagnétisme au paramagnétisme ou au ferromagnétisme [38]. Ces faits expliquent pourquoi la plupart des matériaux de Half-Heusler sont des composés à 18 ou 18^+ électrons de valence n $4f$ localisés. En dehors de cela, seuls quelques composés sont connus pour $VE = 16$ ou 20 , ce qui peut être attribué à des instabilités dans la structure électronique comme décrit ci-dessus. Enfin, les composés avec $VE = 22$ n'existent que pour

$X = Mn$ et sont stabilisés par la forte localisation des électrons d de Mn.

Il est intéressant de noter que l'introduction de métaux de terres rares dans un matériau semi-conducteur de Half-Heusler ne change pas la structure électronique et les propriétés de manière significative. Cela s'explique par le fait que les états f des matériaux de terres rares sont fortement localisés et ne contribuent pas à la densité d'états à ϵ_F . Formellement, un élément de terre rare ajoute seulement trois électrons au nombre total d'électrons. Un exemple de composés semi-conducteurs avec des métaux de terres rares est la famille des matériaux RE PdBi [39], dans lesquels Pd apporte dix électrons de valence, le métal RE trois et Bi cinq, respectivement, ce qui donne 18 électrons de valence.

En général, les composés de Half-Heusler ne sont stables que si le nombre d'électrons de valence s'élève à 18 , ou si l'ajout d'éléments de terres rares conduit à $18 + 4fn$ électrons de valence. Les exceptions sont le nombre d'électrons de valence de 22 qui est atteint pour $18 + 3d4$, c'est-à-dire le Mn dans l'état d'oxydation formel $+3$, et très peu de matériaux avec des nombres d'électrons de valence différents, par exemple VCoSb [40]. Le Mn semble jouer un rôle exceptionnel dans la famille de Half-Heusler.

1.4.3. Composés de Heusler

La règle "des 24 électrons" a été trouvée pour la famille des composés de Heusler contenant plus d'un métal de transition, similaire à la "règle des 18 électrons" pour les composés de Heusler avec une structure C1b, c'est-à-dire que les composés avec 24 électrons de valence sont semi-conducteurs, par exemple Fe_2VAl [11], [41], [42]. Comme dans les alliages de Half-Heusler, l'état s et p de l'élément du groupe principal sont de faible énergie et ne sont que partiellement occupés [43]. Par conséquent, une absorption partielle des électrons d du métal de transition par ces orbitales est possible, ce qui réduit formellement le nombre d'électrons dans les états d correspondants (cinq électrons d pour $Z = \text{Al, Ga}$, et quatre pour $Z = \text{Si, Ge, Sn}$). Les états s sont séparés des états p par une lacune énergétique dont la taille dépend de l'élément du groupe principal. Il a été démontré qu'elle est très petite pour les composés contenant de l'Al ; pour les matériaux contenant du Sn, cependant, elle est beaucoup plus grande [44], [45].

Dans ce qui suit, un modèle basé sur une approche classique des orbitaux moléculaires est formulé afin d'avoir un aperçu de la structure électronique du point de vue du chimiste : Pour expliquer l'interaction des états d, il faut d'abord décrire l'hybridation des atomes occupant le sous-réseau de blende de zinc, comme le montre la figure 10(a) en utilisant l'exemple de Fe_2VAl . Les états s et p du Fe et de l'Al s'hybrident, formant un ensemble d'orbitales a_1 et t_2 de liaison et un ensemble d'orbitales anti liaison, ce qui donne une sous-structure $[\text{FeAl}]$. Les états Fe 3d montrent une division entre les orbitales $d_{x^2-y^2}$, d_{z^2} et les orbitales d_{xy} , d_{xz} , d_{yz} , ce qui est typique pour un entourage tétraédrique. Ces états forment des orbitales hybrides avec les états 3d du second atome de Fe, ce qui donne lieu à deux ensembles d'orbitales e et t_{2g} , c'est-à-dire que les orbitales $dd_{x^2-y^2}$ et d_{z^2} se couplent et qu'une paire d'orbitales e dégénérées de liaison et d'anti liaison est créée (comparer la figure 1.8 (b)). D'autre part, les orbitales dxy, dxz et dyz forment des ensembles d'orbitales t_{2g} à triple dégénérescence. Enfin, les orbitales atomiques de V sont insérées entre ces états hybrides Fe et sont situées près du niveau de Fermi. La petite bande interdite entre ces états V est responsable des propriétés semi-conductrices. Il faut noter que cette bande interdite dans les composés de Heusler avec 24 électrons de valence est considérablement plus petite que dans les composés de Half-Heusler. De petites quantités de désordre atomique modifient déjà la densité d'états au voisinage de ϵ_F , ce qui entraîne une perte des propriétés semi-conductrices et l'apparition du magnétisme.

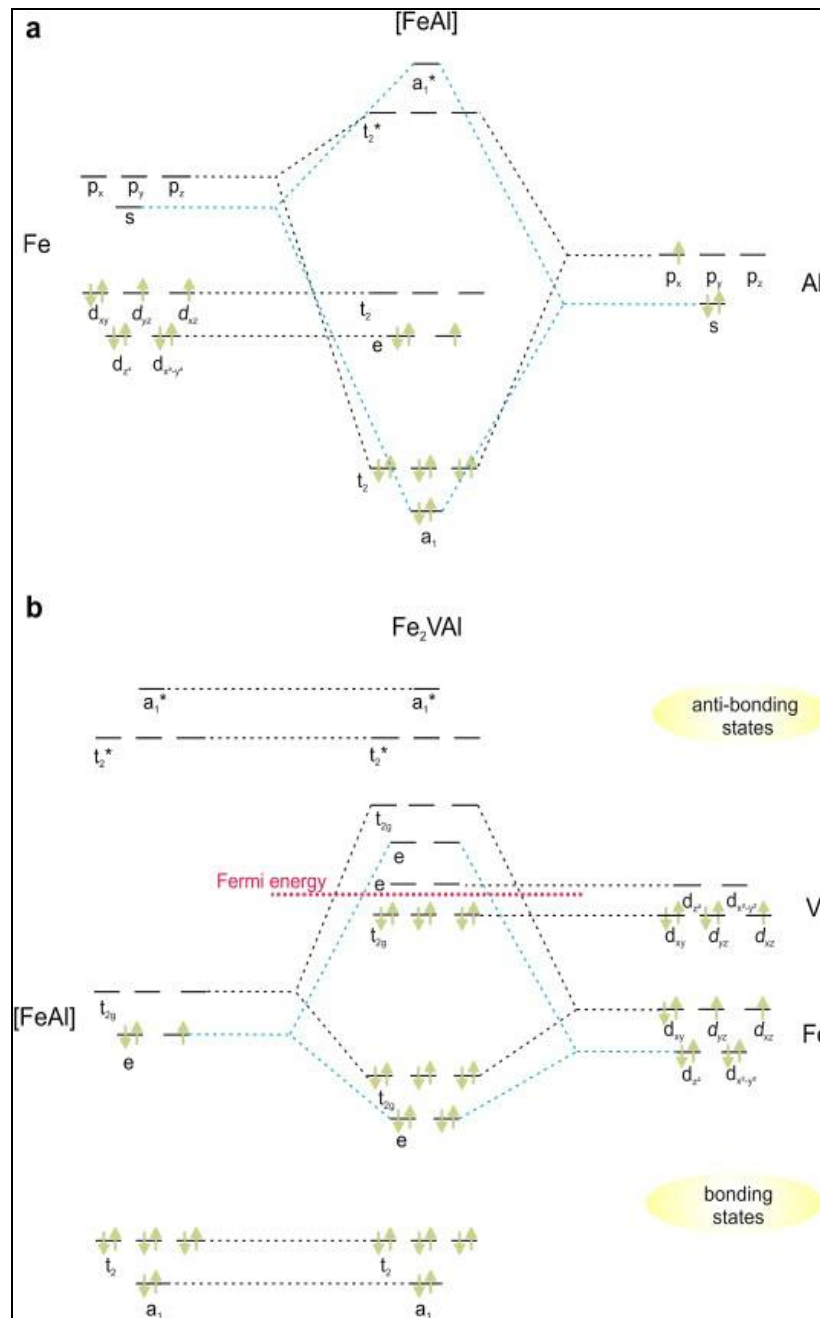


Figure 1.8 : Illustration schématique de l'hybridation du Fe₂VAI semi-conducteur. (a) L'hybridation d'un atome de Fe et de Al est représentée. (b) Les états formés interagissent avec les orbitales de V et du second atome.

•

Chapitre 2
Formalisme et méthodes
De calcul

1. Introduction

Pour découvrir les propriétés physique et chimique d'un matériau, il faut étudier la structure électronique d'un cristal et les interactions entre le grand nombre des électrons et noyaux ce qui rend la résolution directe de l'équation de Schrödinger Independent de temps impossible. Nous commençons ce chapitre par un rappel sur l'équation de Schrödinger qui représente le point de départ de tous les développements des méthodes des calculs ab initio et décrire brièvement l'approximation de Born Oppenheimer, la théorie de Hartree-Fock. Et à la fin nous présentons les fondements de la théorie de la fonctionnelle de la densité.

2.2 L'équation de Schrödinger d'un solide cristallin

En 1925 Erwin Schrödinger mettre une équation fondamentale décrire d'un corps cristallin contient plusieurs des électrons et noyaux [46]. Appelés l'équation de Schrödinger. Les solides sont constitués des noyaux lourds de charge positive et des électrons légers de charge négative, le problème générale est d'essayer de calculer toutes les propriétés de ces particules à partir de l'équation de Schrödinger [47]

$$\mathbf{H}\Psi = E\Psi \quad (2.1)$$

Dans laquelle :

H : l'Hamiltonienne du cristal qui contient tous les termes d'énergie (énergie cinétique et potentielle).

E : l'énergie totale du cristal

Ψ : la fonction d'onde du système

L Hamiltonienne H du système ou l'électron et les noyaux sont en interaction est donnée par :

$$\mathbf{H}_{\text{tot}} = \mathbf{T}_n + \mathbf{T}_e + \mathbf{V}_{n-e} + \mathbf{V}_{e-e} \quad (2.2)$$

T_n : est l'énergie cinétique de noyaux

$$\mathbf{T}_n = \sum_{\alpha=1}^{N\alpha} T\alpha = \sum_{\alpha=1}^{N\alpha} ((-\hbar^2 / 2m\alpha)\Delta\alpha) \quad (2.3)$$

Avec $m\alpha$ la masse du noyau

T_e : est l'énergie cinétique des électrons :

$$T_e = \sum_{i=1}^{N_e} \mathbf{T}_i \sum_{i=1}^{N_e} \frac{-\hbar^2}{2m} \Delta_i \quad (2.4)$$

Avec m la masse de l'électron

V_{e-n} : est l'énergie d'interaction coulombienne entre électron-noyau

$$V_{e-n} = \sum_{i=1}^{N_e} \sum_{\alpha=1}^{N_\alpha} V_{i\alpha} = \sum_{i=1}^{N_e} \sum_{\alpha=1}^{N_\alpha} \frac{Z_\alpha e^2}{|r_i - R_\alpha|} \quad (2.5)$$

Avec r_i les cordones des électrons et R_α les cordonnées des noyaux.

V_{e-e} : est l'énergie d'interaction coulombienne entre électron-électron

$$V_{e-e} = \frac{1}{2} \sum_{\substack{i,j=1 \\ (i \neq j)}}^{N_e} V_{ij} = \frac{1}{2} \sum_{\substack{i,j=1 \\ (i \neq j)}}^{N_e} \frac{e^2}{|r_i - r_j|} \quad (2.6)$$

V_{n-n} : est l'énergie d'interaction coulombienne entre noyau-noyau

$$V_{n-n} = \frac{1}{2} \sum_{\alpha, \beta=1}^{N_\alpha} V_{\alpha\beta} = \frac{1}{2} \sum_{\alpha, \beta} \frac{Z_\alpha Z_\beta e^2}{|R_\alpha - R_\beta|} \quad (\alpha \neq \beta) \quad (2.7)$$

Avec Z_α est la charge d'électron et Z_β est la charge de noyau.

Alors Hamiltonienne totale écrit :

$$\left\{ \sum_{\alpha=1}^{N_\alpha} \left((-\hbar^2 / 2m_\alpha) \Delta_\alpha \right) + \sum_{i=1}^{N_e} \mathbf{T}_i \sum_{i=1}^{N_e} \frac{-\hbar^2}{2m} \Delta_i + \sum_{i=1}^{N_e} \sum_{\alpha=1}^{N_\alpha} \frac{Z_\alpha e^2}{|r_i - R_\alpha|} + \frac{1}{2} \sum_{\alpha, \beta} \frac{Z_\alpha Z_\beta e^2}{|R_\alpha - R_\beta|} \right\} \quad (2.8)$$

Donc l'équation de Schrödinger écrit comme suit :

$$(T_n + T_e + V_{n-e} + V_{e-e}) \Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{R}_1, \dots) = E \Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{R}_1, \vec{R}_2, \dots) \quad (2.9)$$

Cette équation (2.9) est trop complexe car il s'agit d'un problème de N Corps en interaction entre elle pour résoudre cette équation, il faut parvenir à utiliser un certain nombre d'approximation. la première approximation c'est l'approximation de Born-Oppenheimer (approximation adiabatique) [46].

2.2.1 L'approximation de Born-Oppenheimer

Plusieurs approximations ont été introduites pour faciliter la résolution de l'équation de Schrödinger, la première approximation c'est l'approximation de Born-Oppenheimer Elle consiste à découpler le mouvement des noyaux de celui des électrons, en tenant en compte que la masse de noyaux très lourd par rapport à la masse des électrons, par conséquent le mouvement des noyaux est négligeable par rapport le mouvement des électrons, l'hypothèse la plus grossière que l'on pourrait faire est celle qui imposerait que les noyaux atomiques soient fixes [47]. Alors l'énergie cinétique des noyaux devient nulle ($T_n=0$) et l'énergie d'interaction

des noyaux devient constante, mais que l'on peut rendre nulle par un choix convenable de l'origine (Vn-n=0) nous pouvons écrire une fonction d'onde Ψ Comme fonction d'onde des électrons, et un nouveau Hamiltonienne, c'est l'Hamiltonienne Des électrons qui est donné par :

$$\mathbf{H}_e = \mathbf{T}_e + \mathbf{V}_{e-e} + \mathbf{V}_{e-n} \quad (2.10)$$

L'équation de Schrödinger électronique peut s'écrire alors comme suit :

$$\mathbf{H}_e \Psi_e(\mathbf{r}_i, \mathbf{R}_\alpha^0) = E_e \Psi_e(\mathbf{r}_i, \mathbf{R}_\alpha^0) \quad (2.11)$$

$$\left[\left(\sum_{i=1}^{N_e} \frac{-\hbar^2}{2m} \Delta_i \right) + \frac{1}{2} \sum_{\substack{i,j=1 \\ i \neq j}}^{N_e} \frac{e^2}{|r_i - r_j|} - \sum_{i=1}^{N_e} \sum_{\alpha=1}^{N_\alpha} \frac{Z_\alpha e^2}{|r_i - R_\alpha^0|} \right] \Psi_e(\mathbf{r}, \mathbf{R}_\alpha^0) = E_e \Psi_e(\mathbf{r}, \mathbf{R}_\alpha^0) \quad (2.12)$$

Ou $\Psi_e(\mathbf{r}, \mathbf{R}_\alpha^0)$ dépend des coordonnées des électrons \mathbf{r}_i et celle des noyaux immobiles \mathbf{R}_α^0 qui décrit le mouvement des électrons dans un champ de noyau au repos. Cette nouvelle équation (II.12) a réduit le problème à N_e particules, mais reste la complexité des interactions électrons-électrons, Alors l'approximation de Born Oppenheimer ne suffit pas à elle seule de résoudre l'équation de Schrödinger. Par conséquence, pour simplifier la résolution, il faut introduire d'autres approximations supplémentaires.

2.2.2 L'approximation de Hartree

Cette approximation suppose que chaque électron se déplace indépendamment dans un champ moyen crée par les autres électrons [48,49]. Ce qui permet de décrire la fonction d'onde du système électronique $\Psi_e(\mathbf{r})$ comme le produit direct des fonctions d'ondes mono électronique $\Psi_i(\mathbf{r}_i)$ [47] telle que :

$$\Psi_e(\mathbf{r}) = \prod_{i=1}^{N_e} \Psi_i(\mathbf{r}_i) = \Psi_1(\mathbf{r}_1) \Psi_2(\mathbf{r}_2) \dots \dots \Psi_{N_e}(\mathbf{r}_{N_e}) \quad (2.13)$$

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

$$H_i \Psi_i = E_i \Psi_i \quad (2.14)$$

$$\text{Avec : } H_i = \frac{-\hbar^2}{2m} \Delta_i + V_{ext}(\mathbf{r}) + V_i(\mathbf{r}) \quad (2.15)$$

$V_{ext}(\mathbf{r})$: représente le potentiel dû aux interactions entre les noyaux et les interactions entre les électrons et les noyaux du système.

$V_i(\mathbf{r})$: Le potentiel de Hartree pour le première électron qui remplace l'interaction « électron-électron » de tous les électrons du système, et il est donné par la relation suivante :

$$V_i(\mathbf{r}) = \int d^3 r' \frac{\rho_i(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} \quad (2.16)$$

Ou $\rho(r')$ est la densité électronique en r' pour laquelle contribuent tous les états mono-électroniques du système, elle est exprimée par :

$$\rho(r') = \sum_{j=1}^{N_e} |\Psi_j(r')|^2 \quad (2.17)$$

En substituant les équations (2.15), (2.16) et (2.17) dans (2.14) on obtient les équations dites de Hartree comme suite :

$$\left[\frac{-\hbar^2}{2m} \Delta_i + V_{\text{ext}}(\mathbf{r}) \right] \Psi_i(\mathbf{r}) + \sum_{j=1}^{N_e} \int d^3 r' \frac{|\Psi_j(r')|^2}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} \Psi_i(\mathbf{r}) = E_i \Psi_i(\mathbf{r}) \quad (2.18)$$

Etant donné que le potentiel de Hartree, qui détermine les fonctions d'ondes mono-électroniques $\Psi_i(\mathbf{r})$ dépend de $\Psi_j(\mathbf{r})$, La résolution de l'équation (2.18) doit se faire de manière auto-cohérente, Alors on donne des fonctions d'ondes mono-électroniques arbitraires et on calcule le potentiel de Hartree $V_i(\mathbf{r})$. On peut 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. Mais cette approximation insuffisante par ce que le principe d'exclusion de Pauli n'est pas respecté dans cette approximation.

2.2.3L'approximation de Hartree –Fock

Le système électronique dans l'approximation de Hartree est non complètement décrit. En 1930, Fock [50] a montré que la fonction d'onde de Hartree (2.13) viole le principe d'exclusion de Pauli parce qu'elle n'est pas antisymétrique par rapport à l'échange de deux électrons. Il a remplacé la fonction d'onde de Hartree par un déterminant de Slater [51] :

$$\Psi(r_1, \sigma_1, r_2, \sigma_2, \dots, r_{N_e}, \sigma_{N_e}) = \frac{1}{\sqrt{N_e!}} \begin{vmatrix} \Psi_1(r_1, \sigma_1) & \Psi_1(r_2, \sigma_2) & \dots & \Psi_1(r_{N_e}, \sigma_{N_e}) \\ \Psi_2(r_1, \sigma_1) & \Psi_2(r_2, \sigma_2) & \dots & \Psi_2(r_{N_e}, \sigma_{N_e}) \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ \Psi_{N_e}(r_1, \sigma_1) & \Psi_{N_e}(r_2, \sigma_2) & \dots & \Psi_{N_e}(r_{N_e}, \sigma_{N_e}) \end{vmatrix} \quad (2.19)$$

Ou $\frac{1}{\sqrt{N_e!}}$ est le facteur de normalisation, et σ représente le spin de l'électron. Ce

Déterminant nous conduit à une nouvelle équation dites de Hartree-Fock d'un système à une particule qui s'écrit :

$$\left[\frac{-\hbar^2}{2m} \Delta_i + V_{ext}(r) + \sum_{j \neq i}^{N_e} \int d^3 r' \frac{|\psi_j(r')|^2}{|r-r'|} \right] \Psi_i(r) - \sum_{j \neq i}^{N_e} \delta_{\sigma_i \sigma_j} \int d^3 r' \frac{\psi_j^*(r') \psi_i(r')}{|r-r'|} \Psi_i(r) = E_i \Psi_i(r) \quad (2.20)$$

Le dernier terme à gauche de l'équation (2.20) est appelé le terme d'échange de Fock, qui résulte de l'application du principe de Pauli. Ce terme, affaiblit le caractère répulsif des interactions coulombiennes entre électrons. Il traduit le fait que deux électrons de même spin ne peuvent occuper la même position.

Cette approximation de Hartree-Fock néglige une interaction quantique importante qui est l'énergie de corrélations entre électrons de spins opposés.

2.3. Theorie De La Fonctionnelle De La Densite (Dft) :

Cette théorie permet une grande simplification de la résolution de l'équation de Schrödinger (2.1). D'où, les N_e électrons ($3N_e$ coordonnées spatiales) sont remplacés par la densité électronique. La théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) s'est donnée pour objectif de reformulation du problème quantique à N corps par un problème mono-corps, en remplaçant la fonction d'onde multiélectronique par la densité électronique qui ne dépend que de 3 variables spatiales.

La DFT trouve ses origines dans le modèle développé par Thomas [5] et Fermi [52] à la fin des années 1920. Pendant lequel, Thomas et Fermi ont considéré le système comme gaz homogène son énergie cinétique comme fonction de densités. Ou ils ont écarté les interactions et négligé les effets d'échange-corrélation qui apparaît entre les électrons. En 1930 Dirac [53] a amélioré cette théorie en ajoutant l'énergie d'échange fonctionnelle de la densité électronique, sauf que dans cette approche le terme de corrélation électronique reste absent.

Néanmoins, au milieu des années 1960 ou les contributions de Pierre Hohenberg, Walter Kohn et Lu Sham [54, 4] établissaient le formalisme théorique sur lequel repose la méthode actuelle.

2.3.1L'approche de Thomas-Fermi Dirac :

Dans ce modèle de Thomas-Fermi, dont ils ont considéré l'énergie d'un système d'électrons en interaction dans un potentiel dépendante de la distribution de densité $\rho(r)$ de ces électrons. Cette idée forme la base de la méthode de Thomas-Fermi (1927) [5,55], ils ont utilisé l'expression locale de l'énergie cinétique et l'énergie d'échange et de corrélation du gaz

d'électrons homogène pour construire les mêmes quantités pour le système inhomogène sous cette façon :

$$\mathbf{E} = \int \epsilon_i [\rho(\mathbf{r})] d\mathbf{r} \quad (2.21)$$

La densité du gaz homogène :

$$\rho = \frac{1}{3\pi^2} \left(\frac{2m}{\hbar^2} \right)^{\frac{3}{2}} E_f^{\frac{3}{2}} \quad (2.22)$$

Avec : E_f est l'énergie de Fermi.

L'énergie cinétique du gaz homogène :

$$\mathbf{T} = \frac{5}{3} \rho E_f \quad (2.23)$$

De (2.21) et (2.22), on obtient la densité d'énergie cinétique comme suit :

$$\mathbf{T} = \frac{3\hbar^2}{10m} (3\pi^2)^{\frac{2}{3}} \rho^{\frac{5}{3}} \quad (2.24)$$

L'énergie cinétique de Thomas-Fermi par unité de volume dans un tel gaz dépend seulement de la densité ρ des électrons donnée comme suit :

$$\mathbf{T}_{TF} = \int \mathbf{T} d\mathbf{r} \Rightarrow \mathbf{T}_{TF} = \frac{3\hbar^2}{10m} (3\pi^2)^{\frac{2}{3}} \int \rho^{\frac{5}{3}} d\mathbf{r} \quad (2.25)$$

Donc l'énergie totale d'un système d'électrons :

$$E = \frac{3\hbar^2}{10m} (3\pi^2)^{\frac{2}{3}} \int \rho^{\frac{5}{3}} d\mathbf{r} + \int V(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r})d\mathbf{r} + \frac{1}{2} \int \frac{\rho(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} d\mathbf{r}d\mathbf{r}' \quad (2.26)$$

2.3.2 Théorème de Hohenberg-Kohn

Le développement de la théorie de la fonctionnelle de densité a commencé dans les années 1964 et 1965 avec les publications de Hohenberg et Kohn [56] Les deux théorèmes sont comme suit :

Théorème 01 :

L'énergie totale d'un système à l'état fondamental E est une fonctionnelle unique de la densité électronique $\rho(\mathbf{r})$ pour un potentiel externe $V_{ext}(\mathbf{r})$ donné. L'énergie totale E d'un système d'électrons en interaction dans un potentiel extérieur est représentée comme une fonctionnelle de la densité électronique de l'état fondamental, comme suite :

$$\mathbf{E} = [\rho(\mathbf{r})] \quad (2.27)$$

$$E_{HK} = \mathbf{T}[\rho] + V_{ee}[\rho] + \int d^3r V_{ext}(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r}) = \mathbf{F}[\rho] + \int d^3r V_{ext}(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r}) \quad (2.28)$$

$$\mathbf{F}[\rho] = \mathbf{T}[\rho] + V_{ee}[\rho]$$

Théorème 02 :

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

$$E_0(\rho_0) = \text{Min} E[\rho(r)] \quad (2.29)$$

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

2.3.3 Les équations de Kohn- Sham :

La Difficile à décrire Le mouvement des électrons à partir de leur densité ; et effet, de principe de Pauli rend les choses beaucoup plus complexes à cause des différents états à considérer.

en 1965, Kohn et Sham [4] ont remplacés le system de particule réelle 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. En regroupant tous les termes compliqués et difficiles à évaluer, dans une fonctionnelle d'échange corrélation $E_{xc}[\rho]$ tout en prenant en compte le principe de Pauli :

$$E_{ks} = F[\rho] + \int d^3r V_{ext}(r)\rho(r) = T_s(\rho) + E_H[\rho] + E_{xc}[\rho] + \int d^3r V_{ext}(r)\rho(r) \quad (2.30)$$

T_s : L'énergie cinétique des électrons indépendants.

On peut l'écrire sur une base d'états électroniques à un corps (Ψ_i) :

$$T_s = \sum_{i=1}^{Ne} \langle \Psi_i | \frac{-\hbar^2}{2m} \Delta_i | \Psi_i \rangle \quad (2.31)$$

E_H : L'énergie de Hartree ou l'énergie d'interaction de coulomb associée à l'auto interaction de la densité électronique.

Définie par :

$$E_H = \frac{e^2}{2} \int d^3 r \frac{\rho(r)\rho(r')}{|r-r'|} \quad (2.32)$$

Le terme de Hartree et celui de l'énergie cinétique très important dans la description des états des électrons libres. Ces termes sont les plus importants dans le traitement de l'interaction des

électrons. La différence entre l'énergie cinétique réelle et celle des électrons non interagissant ainsi que la différence entre l'énergie d'interaction réelle et celle de Hartree sont prises en compte dans l'énergie d'échange et corrélation E_{xc} définie par :

$$E_{xc}[\rho] = (T[\rho] - T_s[\rho]) + (V_{ee}[\rho] - E_H[\rho]) \quad (2.33)$$

L'application du principe variation elle [16] à l'équation (2.29) donne :

$$\frac{\delta E_{ks}}{\delta \Psi_i^*(r)} = \frac{\delta T_s}{\delta \Psi_i^*} + \left[\frac{\delta E_H}{\delta \rho(r)} + \frac{\delta E_{xc}}{\delta \rho(r)} + \frac{\delta E_{ext}}{\delta \rho(r)} \right] \frac{\delta \rho(r)}{\delta \Psi_i^*} \quad (2.34)$$

Sous la contrainte de conservation de l'ortho-normalisation $\langle \Psi_i | \Psi_j \rangle$, on obtient les équations dites de Kohn-Sham :

$$H_{ks} \Psi_i(r) = (T_s + V_{eff}(r)) \Psi_i(r) = E_i \Psi_i(r) \quad (2.35)$$

$$\rho(r) = \sum_{i=1}^{occ} |\Psi_i(r)|^2 \quad (2.36)$$

V_{eff} : Le potentiel effectif constitue de la somme des trois termes

$$V_{eff}(r) = V_H + V_{xc} + V_{ext} \quad (2.37.a)$$

$$V_{eff}(r) = \frac{\delta E_H}{\delta \rho(r)} + \frac{\delta E_{xc}}{\delta \rho(r)} + \frac{\delta E_{ext}}{\delta \rho(r)} \quad (2.37.b)$$

$V_{xc} = \frac{\delta E_{xc}}{\delta \rho(r)}$: Appelé potentiel d'échange-corrélation.

Dans l'approche de Kohn et Sham le terme d'échange-corrélation a pu résoudre la marge d'erreur qui est en réalité que de petites contributions à l'énergie totale du système, ce terme ne peut être déterminé que par l'introduction de certaines approximations qu'on va les développer par la suite.

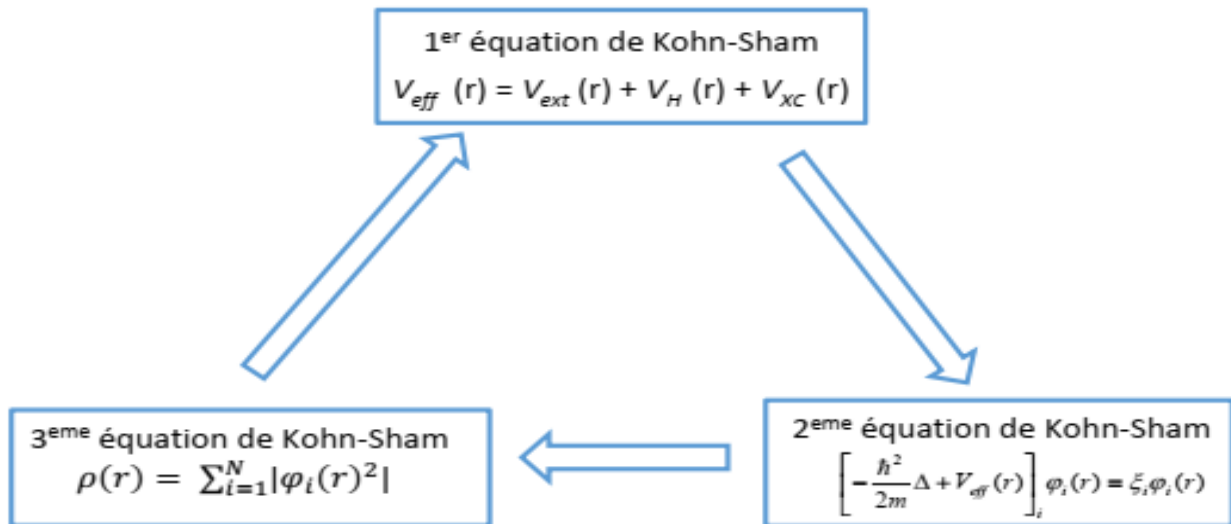


Figure 2.1 : Interdépendance des équations de Cohen-Sham

2.3.3.1 Résolution des équations de Kohn-Sham :

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

$$\Psi_i(r) = \sum C_{ij} \phi_i(r) \quad (2.38)$$

ϕ_i : Les fonctions de base.

C_{ij} : Les coefficients de développement.

La résolution des équations de Kohn et Sham revient à déterminer les coefficients C_{ij} pour les orbitales occupées qui minimisent l'énergie totale. La résolution des équations de KS pour les points de symétrie dans la première zone de Brillouin permet de simplifier les calculs.

Cette résolution se fait d'une manière itérative en utilisant un cycle d'itérations auto cohérent. Ceci est réalisé en injectant la densité de charge initial ρ pour diagonaliser l'équation séculaire :

$$(H - \xi S) C_i = 0 \quad (2.39)$$

Où H représente la matrice Hamiltonienne et S la matrice de recouvrement. Ensuite, la nouvelle densité de charge ρ_{out} est construite avec les vecteurs propres de cette équation séculaire en utilisant la densité de charge totale qui peut être obtenue par une sommation sur toutes les orbitales occupées (2.39). Si l'on n'obtient pas la convergence des calculs, on mélange les densités de charges ρ_{in} et ρ_{out} de la manière suivante :

$$\rho_{in}^{i+1} = (1 + \alpha)\rho_{in}^i + \alpha\rho_{out}^i \quad (2.40)$$

i représente la 1_{eme} itération et α un paramètre de mixage. Ainsi la procédure itérative peut être poursuivie jusqu'à ce que la convergence soit réalisée (voir la Figure 2.2).

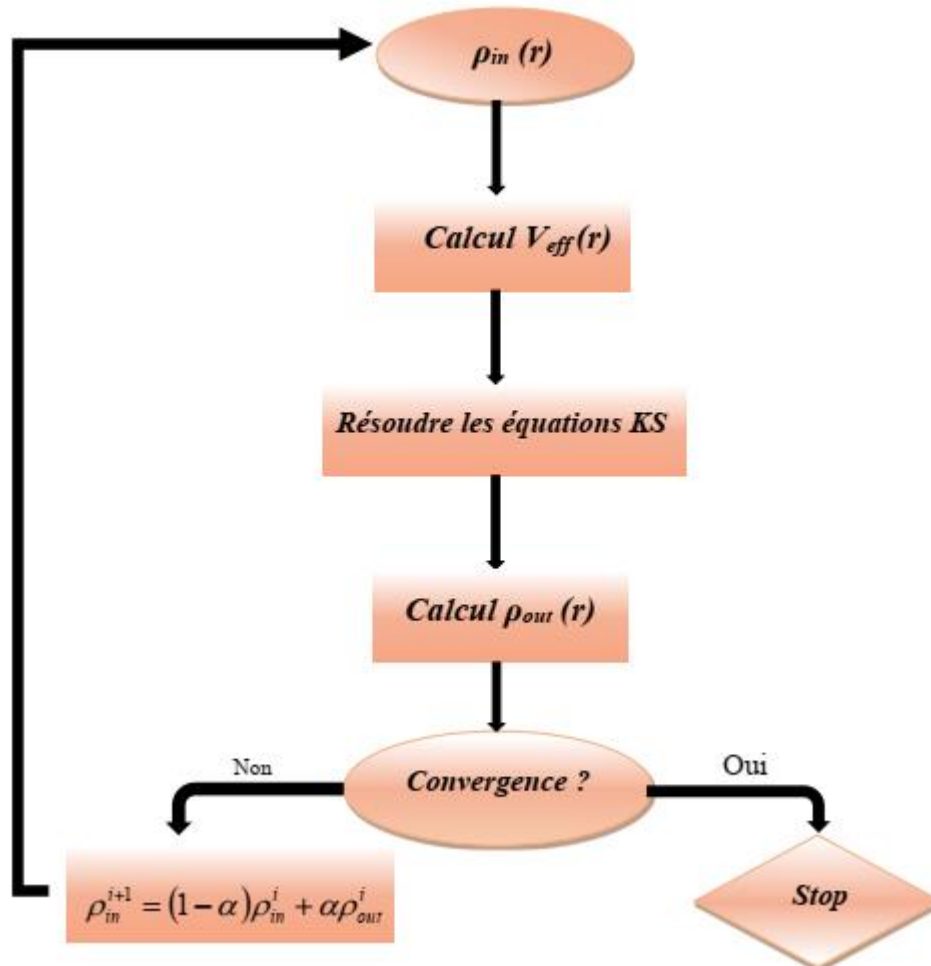


Figure 2.2 : L'organigramme d'un calcul auto-cohérent de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT).

2.4 Fonctionnelles d'échange-corrélation :

Le but de méthode DFT est déterminé la fonctionnelles d'échange-corrélation, pour lequel ne ce connaissons pas d'expression en fonction de densité. la recherche d'approximation précisée pour l'échange-corrélation est toujours d'actualité. Nous présentons ici des approximations standards, qui ont déjà été largement utilise.

2.4.1. L'approximation de la densité Locale (LDA) :

Kohn et Sham en 1965 proposaient l'approximation de la densité locale (Local Densité Approximation, LDA), L'idée de LDA est de substituer la densité électronique d'un système réel

par celle d'un gaz d'électrons homogène. Avec interaction et échange locaux. On peut choisir pour l'énergie d'échange-corrélation celle d'un gaz homogène d'électrons de densité

$\rho(\mathbf{r})$:

$$E_{xc}^{LDA}[\rho] = \int [\rho] \varepsilon_{xc}^{LDA}([\rho], \mathbf{r}) d^3 \quad (2.41)$$

Avec :

ε_{xc}^{LDA} : représente l'énergie d'échange-corrélation par électron dans un gaz d'électrons dont la distribution est supposée uniforme.

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

$$\varepsilon_{xc}^{LDA}([\rho], \mathbf{r}) = \varepsilon_x([\rho], \mathbf{r}) + \varepsilon_c([\rho], \mathbf{r}) \quad (2.42)$$

La contribution d'échange est donnée par la formule de Dirac [57] pour le gaz homogène :

$$\varepsilon_x = -\frac{3}{4} \left(\frac{3}{\pi} \right)^{\frac{1}{2}} \rho(\mathbf{r})^{\frac{1}{2}} \quad (2.43)$$

Étant donné que les contributions de corrélation sont difficiles à évaluer, est généralement déterminée à partir des simulations quantiques de Monte-Carlo par Ceperley et Alder (CA) [55] et ensuite paramétrée en différentes formes, nous citons par exemple celle de Vosko et Wilk [56], de Teter et Pade [58] et de Perdew et Zunger [59] que nous avons utilisés dans ce travail.

2.4.2 L'approximation du Gradient généralisé (GGA)

Malgré la simplicité de la LDA, elle a donné un résultat fiable dans plusieurs cas par ce que se fondait sur le modèle du gaz d'électrons homogène et supposait que densité électronique uniforme mais les systèmes atomiques ou moléculaires sont le plus souvent très différents d'un gaz d'électrons homogène.

L'approximation de gradient généralisé (GGA) [60] consiste à considérer que tous les systèmes réels sont inhomogènes c'est-à-dire que la densité électronique possède une variation spatiale, d'une telle manière que la fonctionnelle $E_{xc}[\rho]$ dépendante non seulement de la densité électronique mais également de son gradient Δ_ρ (c'est-à-dire sa dérivée première). Grâce à cette modification la fonctionnelle $E_{xc}[\rho]$ s'écrit sous la forme suivante :

$$E_{xc}^{GGA} = \int [\rho] \varepsilon_{xc}([\rho], |\nabla_\rho|) d^3 \mathbf{r} \quad (2.44)$$

Il existe de nombreuses expressions pour décrire la fonctionnelle $\varepsilon_{xc}([\rho], |\nabla_\rho|)$ les plus fréquemment utilisées sont celles de Becke [61], de Perdew et Wang [62] et la plus populaire, de Perdew, Burke et Enzerhofs [63]

2.5. Méthodes des Pseudo potentiels et ondes plans

2.5.1. Introduction

L'idée du pseudo potentiel a été développée par Phillips et Kleinman à la fin des années 1950 [64], et par Heine et Cohen 1970 [65] et Yin et Cohen 1982 [66]. L'approche du pseudo potentiel (PP) utilise une description quantique des interactions électroniques, Elle est basée sur un couplage d'ondes planes et de PP via une technique de transformée de Fourier. Cette méthode est extrêmement précise, et raisonnablement rapide (faisant abstraction des électrons de cœur) pour la modélisation des matériaux. Dans les méthodes PP, une fois la description des interactions électroniques terminée, la force agissant sur les atomes de réseaux peut-être calculée. L'état fondamental du système est alors déterminé. Plusieurs codes ont été créés dans ce cadre, tels que CASTEP [67], SIESTA [68], ABINIT [69], et le code VASP [70] ...etc.

2.5.2. Théorème de Bloch et ondes planes

Le théorème de Bloch [71] utilise la périodicité du cristal pour réduire le nombre infini de fonctions d'onde électroniques au nombre d'électrons dans la maille élémentaire du cristal. Cette périodicité est aussi caractéristique du potentiel cristallin.

De sorte qu'en point \mathbf{r} quelconque on peut écrire :

$$\mathbf{V}_{\text{ext}}(\mathbf{r}) = \mathbf{V}_{\text{ext}}(\mathbf{r} + \mathbf{R}) \quad (2.45)$$

Avec \mathbf{R} un vecteur des réseaux directs

La fonction d'onde est alors écrite comme le produit d'une onde plane ($e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}}$) et d'une fonction $U_{i\mathbf{k}}$ de même périodicité que le cristal :

$$\Psi_{i\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = U_{i\mathbf{k}}(\mathbf{r}) e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} \quad (2.46)$$

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

$$U_{i\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{G}} c_{i,\mathbf{G}} e^{i\mathbf{G}\cdot\mathbf{r}} \quad (2.47)$$

$$\Psi_{ik}(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{G}} c_{i,\mathbf{k}+\mathbf{G}} e^{i(\mathbf{G}+\mathbf{k})\mathbf{r}} \quad (2.48)$$

Où \mathbf{K} est un vecteur de réseau réciproque qui est confiné dans la première zone de Brillouin (BZ).

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

$$\frac{\hbar^2}{2m} |\vec{\mathbf{K}} + \vec{\mathbf{G}}|^2 \leq E_{cut} \quad (2.49)$$

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

2.5.3. Intégration de la zone de Brillouin et points \mathbf{k}

Le théorème de Bloch change le problème du system infini des équations à un system fini des équations mais avec un nombre infini de points \mathbf{k} . Il faut intégrer dans la Zone de Brillouin. Pour une intégration précise, on prend un maillage très dense puis on prélève des échantillons de ZB le plus finement possible. Ce qui allonge considérablement le temps de calcul. Pour diminuer le nombre de points d'intégration, on peut utiliser les symétries du système. Monkhorst et Pack [72] proposent une méthode d'échantillonnage la plus répandue qui permet d'obtenir une grille uniforme de points \mathbf{k} de dimension choisie.

En pratique, de chaque calcul le choix du maillage en points \mathbf{k} est un point crucial. Ces points appartiennent au réseau réciproque dont la taille est inversement proportionnelle au réseau direct.

Alors, chaque fois que le réseau direct est de grande dimension le réciproque sera petite, le nombre de points \mathbf{k} nécessaire pour un bon échantillonnage est donc plus faible. Pour intégrer la ZB correctement doit être le réseau direct est de petite dimension, le réseau réciproque sera grand et le nombre de points \mathbf{k} devra donc être plus important et dans une direction de l'espace doit également être proportionnel à celui des autres directions.

2.5.4. Approximations des Pseudo potentiels

Dans la plupart des system, les électrons de valence sont les seuls à intervenir dans les liaisons chimiques, les électrons du cœur, qui sont proches du noyau, sont très peu sensibles à l'environnement, en outre elles sont difficiles à représenter sur une base d'onde planes car elles possèdent généralement de fortes oscillations autour du noyau. On peut donc regrouper les électrons du cœur avec les noyaux, pour former des ions rigides, dont les états électroniques

resteront inchangés quel que soit l'environnement dans lequel l'atome sera placé; c'est l'approximation du cœur gelé.

On peut aller plus loin en remplaçant l'interaction des électrons de valence avec l'ensemble {Noyau et électrons de cœur} par un potentiel effectif, beaucoup moins attractif que le Potentiel créé par le noyau avec tous les électrons, c'est ce potentiel effectif qu'on appelle un Pseudo potentiel, voir la figure2.3.

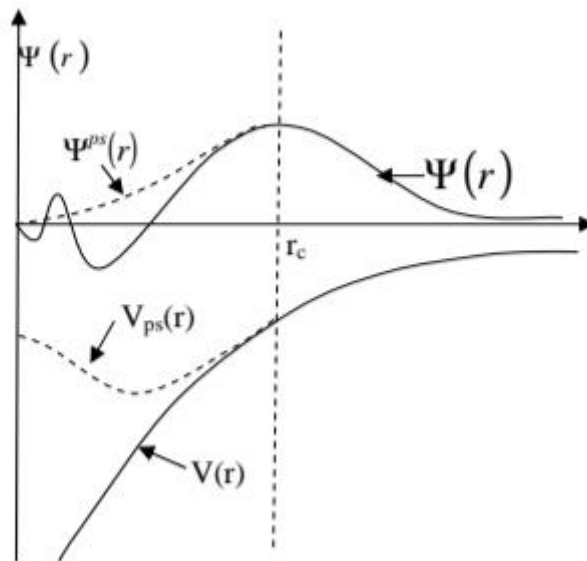


Figure2.3 : Tracé d'un pseudo potentiel et d'un pseudo fonction par rapport au potentiel et à la fonction d'onde exacte.

Il existe trois grands types de pseudo potentiels, qui ont chacun leurs avantages et leurs inconvénients.

- Le pseudo potentiel à norme conservée introduits par Haman et al. [73]
- Les pseudos potentiels ultra- doux (US-PP) introduits par Venderbilt et al. [74]
- Les pseudos potentiels « dual –spaceb Gaussian » introduit par Goedecker et al. [75,76]

2.5.4.1 Méthode de Philips et Kleinman

Le développement de la méthode ondes planes orthogonalités O.P.W [37] a donné naissance à la méthode des pseudo potentiels développée par Philips et Kleinman [38] et qui est considéré comme une extension de cette dernière, dans cette méthode, comme dans la méthode O.P.W, on utilise les propriétés d'orthogonalité des états de valence et de conduction avec les états du cœur, la fonction d'onde de valence est donnée par la somme d'ondes planes et des états atomiques occupés du cœur ϕ_{ci} :

$$\psi_v = \phi_v - \sum_i \langle \phi_{ci} | \phi_v \rangle \phi_{ci} \quad (2.50)$$

La fonction de valence exacte ψ_v est une solution de l'équation de Schrödinger pour la valeur propre ε_v donc :

$$\mathbf{H}\psi_v = \left(-\frac{\hbar^2}{2m}\Delta + V_{eff}\right)\psi_v = \varepsilon_v\psi_v \quad (2.51)$$

En substituant l'expression (II.49) dans l'équation (II.50), on obtient :

$$\mathbf{H}\phi_v - \sum_i \langle \phi_{ci} | \phi_v \rangle \mathbf{H}\phi_{ci} = \varepsilon_v (\phi_v - \sum_i \langle \phi_{ci} | \phi_v \rangle \phi_{ci}) \quad (2.52)$$

On sait que :

$$\mathbf{H}\phi_c = \varepsilon_c \phi_c \quad (2.53)$$

Où ε_c représente les valeurs propres des fonctions de cœur, donc l'équation (2.51) devient :

$$\mathbf{H}\phi_v + \sum_i (\varepsilon_v - \varepsilon_{ci}) \langle \phi_{ci} | \phi_v \rangle \phi_{ci} = \varepsilon_{ci} \phi_v \quad (2.54)$$

L'équation (II.54) peut être écrite d'une façon condensée :

$$(\mathbf{H} + \mathbf{V}_R)\phi_v = \varepsilon_v \phi_v \quad (2.55)$$

$$\text{Avec : } \mathbf{V}_R = \sum_i (\varepsilon_v - \varepsilon_{ci}) |\phi_{ci}\rangle \langle \phi_{ci}| \quad (2.56)$$

D'où on définit le pseudo potentiel V_{ps} comme la somme du potentiel cristallin périodique V_{eff} et V_R comme suite :

$$\mathbf{V}_{ps} = \mathbf{V}_{eff} + \mathbf{V}_R = \mathbf{V}_{eff} + \sum_i (\varepsilon_v - \varepsilon_{ci}) |\phi_{ci}\rangle \langle \phi_{ci}| \quad (2.57)$$

Les énergies des états de valence étant supérieures à celles des états de cœur ($\varepsilon_v - \varepsilon_{ci} > 0$), V_R représentent alors un potentiel de répulsion, rendant le pseudo potentiel beaucoup plus faible que le vrai potentiel à proximité du cœur. Tout cela implique que les pseudo-fonctions d'onde seront lisses et n'oscilleront pas dans la région du cœur, comme désiré. L'équation à résoudre s'écrit alors :

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m}\Delta + \mathbf{V}_{ps}\right)\phi_v = \varepsilon_v \phi_v \quad (2.58)$$

L'expression (2.56) montre bien que par suite ne dépendent pas uniquement de la position mais aussi de l'énergie des états considérés. Ces potentiels sont dites non-locaux. La résolution de l'équation mono-électronique (2.51) est donc remplacée par la résolution de l'équation (2.58).

2.5.4.2. Pseudo potentiel à norme conservée

En 1979 Hamann, Schlüter et Chiang [77] fut développé le pseudo potentiel à norme conservée, qui représente l'accès le plus significative dans le traitement des électrons de cœur.

La première étape dans la génération d'un pseudo potentiel à norme conservée consiste à réaliser un calcul atomique ab initio tous-électrons. Le calcul se fait au départ de l'équation de Kohn-Sham rédigée sous sa forme radiale :

$$\left[\frac{-1}{2} \frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{2r^2} + \frac{-Z}{r} + V_H + V_{xc}\right] r R_{nl}(r) = \varepsilon_{nl} r R_{nl}(r) \quad (2.59)$$

Ensuite remplace La fonction d'onde réelle par un pseudo fonction d'onde à laquelle est associé un pseudo potentiel choisi pour reproduire correctement les propriétés des états de valence. Pour obtenir un pseudo potentiel à norme conservée le plus efficace envisageable, Hamann, Schlüter et Chiang [77] ont proposés un ensemble de critères nécessaires à la construction d'un bon pseudo potentiel :

- i. Les valeurs propres de valence dans les deux types de calculs : calcul avec tous les électrons et calcul avec le pseudo potentiel correspondent à la même valeur propre de la configuration atomique de référence.
- ii. La fonction d'onde exacte et la pseudo-fonction d'onde doivent être identiques au-delà du rayon de coupure r_c (Figure 2.3) :

$$\psi_v(r) = \phi_v(r) \text{ pour } r > r_c \quad (2.60)$$

- iii. Les dérivées logarithmiques des deux types de fonctions d'onde : tous électrons et pseudo-valence doivent être identiques au rayon r_c :

$$\left. \frac{\partial \ln \Psi_v(r, \epsilon_v)}{\partial r} \right|_{r=r_c} = \left. \frac{\partial \ln \phi_v(r, \epsilon_v)}{\partial r} \right|_{r=r_c} \quad (2.61)$$

- iv. Propriété de la conservation de la norme :

$$\langle \phi_v^k(r) | \phi_v^k(r) \rangle = \langle \psi_v^k(r) | \psi_v^k(r) \rangle \quad (2.62)$$

Donc l'intégrale de la densité électronique dans la sphère de rayon r_c pour les deux fonctions d'onde est la même.

Plus le rayon de coupure sera grand, plus E_{cut} sera faible, et moins justes seront les énergies calculées à l'aide du pseudopotentiels (voir la figure 2.3).

D'autres classes de pseudo-potentiels ont été proposées pour contourner la contrainte de conservation de la norme. Ce sont les pseudo-potentiels à norme non conservée ou relaxée.

2.5.4.3. Pseudo potentiel de Hartwigsen Goedecker Hutter

Hartwigsen-Geodecker Hutter ont introduit des petites modifications sur la forme analytique du pseudo-potentiel de Bachelet-Hamann-Schlüter. La propriété de conservation de la norme proposée par Bachelet et Schluter [78] est aussi utilisée dans leur construction [79] La partie locale du pseudo-potentiel est donnée par :

$$V_{loc}(r) = \frac{-Z_{ion}}{r} \operatorname{erf}\left(\frac{r}{\sqrt{2}r_{loc}}\right) + \exp\left[-\frac{1}{2}\left(\frac{r}{r_{loc}}\right)^2\right] \times \left(C_1 + C_2 \left(\frac{r}{r_{loc}}\right)^2 + C_3 \left(\frac{r}{r_{loc}}\right)^4 + C_4 \left(\frac{r}{r_{loc}}\right)^6\right) \quad (II.63)$$

Où erf est la fonction erreur, et Z_{ion} est la charge ionique du cœur atomique (la charge totale moins la charge de valence). Et la contribution non locale $V_1(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$ au pseudo potentiel est donnée par [79] :

$$V_1(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = \sum_{i=1}^3 \sum_{j=1}^3 \sum_{m=-l}^{+l} Y_{l,m}(\mathbf{r}) P_i^l(\mathbf{r}) h_{ij}^l P_j^l(\mathbf{r}') Y_{l,m}^*(\mathbf{r}') \quad (2.64)$$

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

$$P_i^l = \frac{\sqrt{2} r^{l+2(i-1)} \exp\left(-\frac{r^2}{2r_j^2}\right)}{r_i^{l+(4i-1)/2} \sqrt{\Gamma\left(l+\frac{4i-1}{2}\right)}} \quad (2.65)$$

Avec Γ représente la fonction gamma. Les projecteurs satisfont la condition de normalisation :

$$\int_0^\infty P_i^l(\mathbf{r}) P_i^l(\mathbf{r}) r^2 dr = 1 \quad (2.66)$$

Dans cette méthode, les paramètres sont trouvés en minimisant la différence entre les valeurs propres et les charges à l'intérieur de la région de cœur pour l'atome et le pseudoatom. Et ces paramètres sont ajustés directement à partir des valeurs propres et des charges calculées en faisant intervenir tous les électrons, au lieu de faire un fit analytique ou numérique qui reproduit les pseudo-fonctions qui sont-elles même construites à partir de ces derniers. Ce qui fait la spécificité caractéristique de ces pseudos potentiels.

Chapitre 3

Résultats et Discussions

3.1. Introduction

Les matériaux thermoélectriques ont toujours fait l'objet de recherches et de développements approfondis, puisque ils suivent le principe de la conversion de la chaleur perdue en électricité utilisable. L'utilisation de cette technologie spécialisée dans diverses industries d'utilisateurs finaux telles que les moyens de transport, l'industrie et la santé pourrait entraîner une utilisation appropriée de l'énergie, ce qui finirait par réduire la demande de ressources énergétiques. Parmi les matériaux thermoélectriques on trouve les alliages Half-Heusler, dans ce chapitre nous allons présenter les résultats qu'on a obtenus et la discussion sur les propriétés structurales, la stabilité des phases et effet de la pression et de température, du composé LiCaAs

3.2 Détails de calcul

Dans ce travail, en étude les propriétés structurales et thermodynamiques de l'alliage Half-Heusler LiCaAs. Dans la méthode (PP-PW), il y a deux paramètres de base, d'abord : l'énergie de coupure (cutoff) qui détermine le nombre d'ondes planes utilisées pour décrire les fonctions d'ondes électroniques, et le deuxième paramètre est le nombre de points d'intégration spécifiques à k dans la région de Brillouin, en utilisant la méthode standard de Monkhorst et Pack[80]. Pour assurer la convergence, L'énergie de coupure E_{cut} de l'onde plane a été choisie de 190Ha (1 Ha = 27.211396 eV). Le maillage de la zone de Brillouin a été employé avec 8x8x8 points de Monkhorst-Pack. L'approximation du gradient généralisé GGA-PBE développée par Perdew-Burke -Ernzerhof [63]. Les interactions électrons-ion sont évaluées à l'aide de pseudo potentiel non local, conservateurs de normes, générés en utilisant le schéma proposé par Hartwigsen-Goedecker-Hutter [79]

3.3. Propriétés structural de LiCaAs

L'étape la plus importante dans un calcul est la détermination des propriétés structurales du matériau étudié. Connaître ces informations nous permet Pour accéder ultérieurement à d'autres propriétés physiques (élastiques, électroniques, optiques,...). Les alliages Half- Heusler ont une formule de XYZ. Dans notre cas X est Li, Y est Ca et Z est le As. Dans la structure zinc-blende $T_1 = (0, 0, 0)$, et l'anion C occupe $T_2 = (1/4, 1/4, 1/4)$, et les deux sites interstitiels $T_3 = (1/2, 1/2, 1/2)$ $T_4 = (3/4, 3/4, 3/4)$ voisin du cation D, sont vacants. Pour obtenir les composés Half Heusler aussi II) dont le nombre d'électrons de valence est conservé. Il existe trois possibilités pour remplir les

1 est toujours occupé par l'atome Ca.

- ❖ Si l'atome Li occupe T_3 et l'atome AS occupé le site T_2 , on obtient la phase α .
V dans T_2 , on obtient la phase β .
- ❖ Si l'atome As occupé T_2 et C^V occupe T_3 , on obtient la phase γ .

Tableau .3.1 : Les positions des atomes de l'alliage LiCaAs selon les trois phases possibles.

Atom	Phase- α	Phase- β	Phase- γ
Li	(0.5 ,0.5 ,0.5)	(0.75 ,0.75 ,0.75)	(0.25 ,0.25 ,0.25)
Ca	(0 , 0 , 0)	(0 , 0 , 0)	(0 , 0 , 0)
As	(0.25 ,0.25 ,0.25)	(0.25 ,0.25 ,0.25)	(0.5 ,0.5 ,0.5)

Le groupe d'espace de LiCaAs est F-43m ; la structure cristalline est cubique à face centré avec liaison tétraédrique rempli, pour obtenir les valeurs optimales des paramètres structurales à savoir le paramètre de réseau (a), le module de compressibilité (B) et sa dérivé par rapport à la pression B' , les énergies totales de l'alliage LiCaAs dans les trois phases (α, β , et γ) sont calculées pour plusieurs valeurs de volume puis ajustée à l'équation de Murnaghan [82] :

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

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

Avec

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

Et le module de compressibilité B est déterminé par :

$$B = V \frac{d^2 E}{dV^2} \quad (3.3)$$

B' est la première dérivée de B par rapport à la pression.

La Figure 3.1, représentent les ajustements des points $E_{tot}(V)$ par l'équation d'état de Murnaghan pour l'alliage LiCaAs dans les phases α , β , et γ .

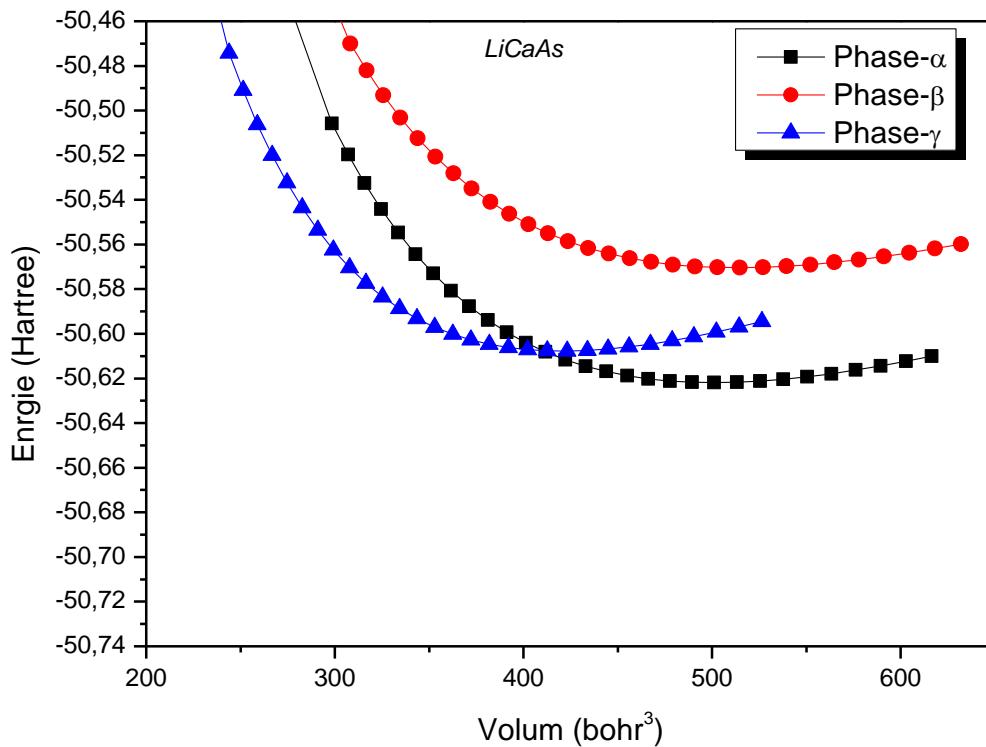


Figure 3.1 : Energie totale en fonction du volume pour LiCaAs dans la phase α , β et γ .

D'après la figure 3.1, on remarque que la phase α a la plus basse énergie ; par conséquent la phase α est la plus stable que les deux phases β et γ . la phase γ à une énergie plus élevée que les autres phases ce qui signifie que cette structure est instable.

0), le module de rigidité (B_0) et sa dérivée (B') pour l'alliage LiCaAs dans les trois phases α , β , et γ sont illustrés dans le Tableau 3.2 accompagnés avec les data disponibles dans la littérature à titre de comparaison. Nos résultats sont en accord avec les seuls résultats théoriques disponibles [85].

Tableau 3.2 : Paramètre structuraux ; paramètre de réseau a_0 en (Å), module de compression B_0 en (GPa) et sa dérivé B'_0 de LiCaAs dans les trois phases à 0 GPa et 0K° par rapport aux données disponibles.

S	a_0 (Å)	B_0 (Gpa)	B'_0 (Gpa)
Phase- α	6.694	36.352	3.859
	6.673 [85] Th	36.684[85] Th	3.995 [85] Th
Phase β	6.751	31.591	3.871
Phase- γ	6.317	42.161	4.041

3.4. Stabilité de phase et transition de phase de LiCaAs

La seconde partie de notre étude concerne l'investigation des propriétés thermodynamiques des alliages LiCaAs. Nous avons utilisé le modèle quasi-harmonique de Debye implémenté dans le logiciel Gibbs2 [83,84] Ce logiciel nous permet de déterminer la dépendance des propriétés thermodynamiques en fonction de la température et de la pression sur la base des données d'énergie constante $E(V)$ obtenues à partir des calculs des premiers principes, calculant ainsi l'énergie libre de Gibbs $G(V, P, T)$ et réduisant G dans le cadre de l'approximation quasi-harmonique.

3.4.1 L'enthalpie du système

Nous présentons dans la Figure 3.2, les enthalpies calculées en fonction de la pression pour les différentes structures α , β , et γ de l'alliage LiCaAs.

Sur cette figure on remarque que l'enthalpie du LiCaAs augmente avec l'augmentation de la pression pour les trois phases, On constate aussi que l'enthalpie dans la phase α est la plus basse dans l'intervalle $[0, 5.78 \text{ GPa}]$, Alors que l'enthalpie dans la phase γ est la plus basse dans l'intervalle $[5.78, 10 \text{ GPa}]$. On peut dire que la phase α est la plus stable dans l'intervalle $[0, 5.78 \text{ GPa}]$, Alors que la phase γ est la plus stable dans l'intervalle $[5.78, 10 \text{ GPa}]$. Donc il y a une transition de phase de α vers γ dans la pression environ $P_t=5.78 \text{ GPa}$.

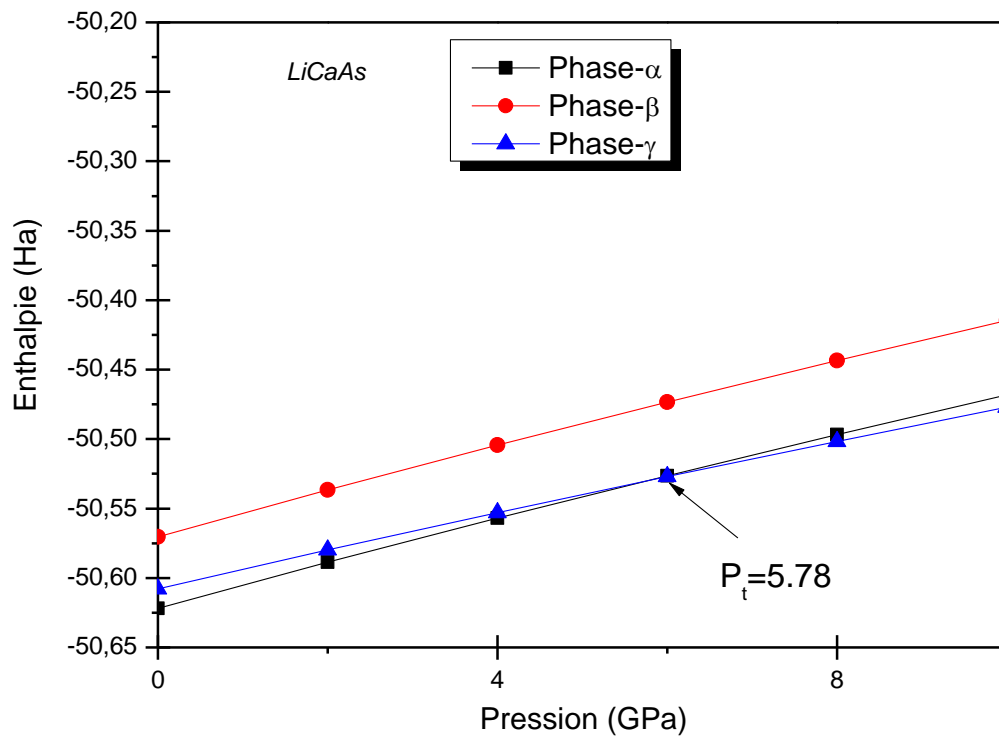


Figure 3.2 : Enthalpie en fonction de la pression pour LiCaAs dans les trois phases (α , β et γ).

3.5 Propriétés thermodynamiques

Les propriétés thermodynamiques des matériaux sont à la base de la physique du solide et des applications industrielles. Par ailleurs, l'étude des propriétés thermodynamiques des matériaux est d'un grand intérêt afin d'approfondir les connaissances sur leur comportement spécifique lorsqu'ils sont exposés à des contraintes de pression ou de température élevées (stabilité chimique et thermique, stabilité, comportement mécanique, phases, microstructures...).

Dans ce mémoire nous avons calculé les propriétés thermiques dans la plage de température de 0 à 1200 K, et l'effet de pression est étudié dans la gamme 0-10 GPa pour l'alliage LiCaAs dans la phase la plus stable la phase α .

3.5.1 Volume

Les effets de la température et de la pression sur le volume sont représentés sur les Figure 3-3 Figure 3-4 respectivement. D'après la figure 3.3, Il est clair que le volume diminue presque linéairement avec l'augmentation de la pression à une température donnée. Cela est dû au fait que la pression appliquée rapproche les atomes les uns des autres et réduit ainsi le paramètre de

maille, ce qui entraîne à son tour une diminution de la taille. Par contre dans la figure 3.4 On remarque que lorsque la température augmente, le volume augmente a une pression donnée Cela est expliqué du fait que l'augmentation de la température engendre la dilatation du réseau, ce qui entraîne une augmentation de la taille.

-α.

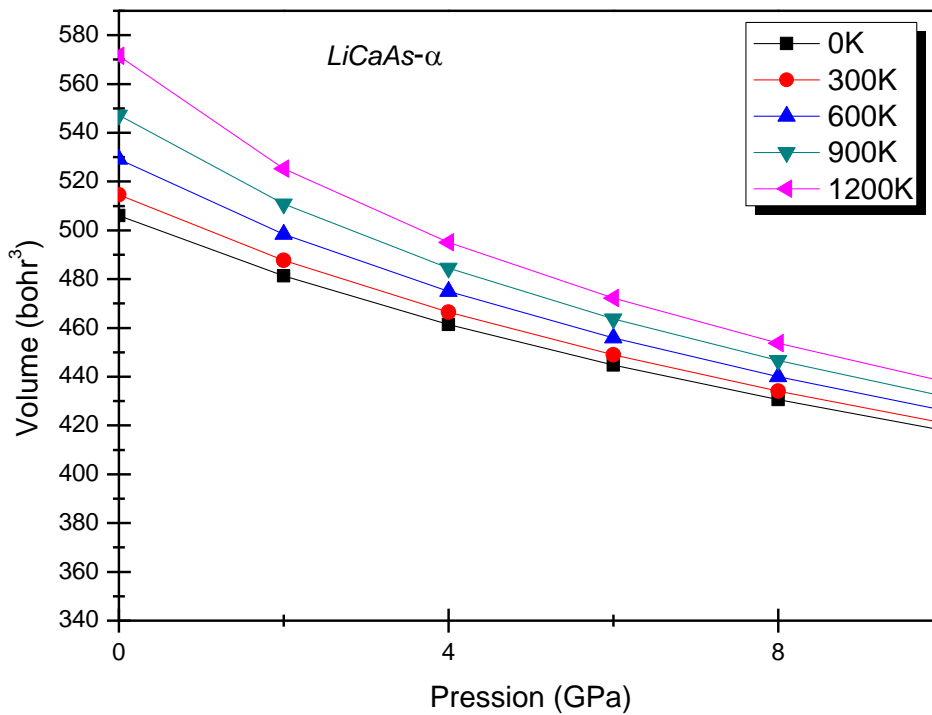


Figure 3.3 Variation du volume de LiCaAs en fonction de la pression à plusieurs températures dans la phase

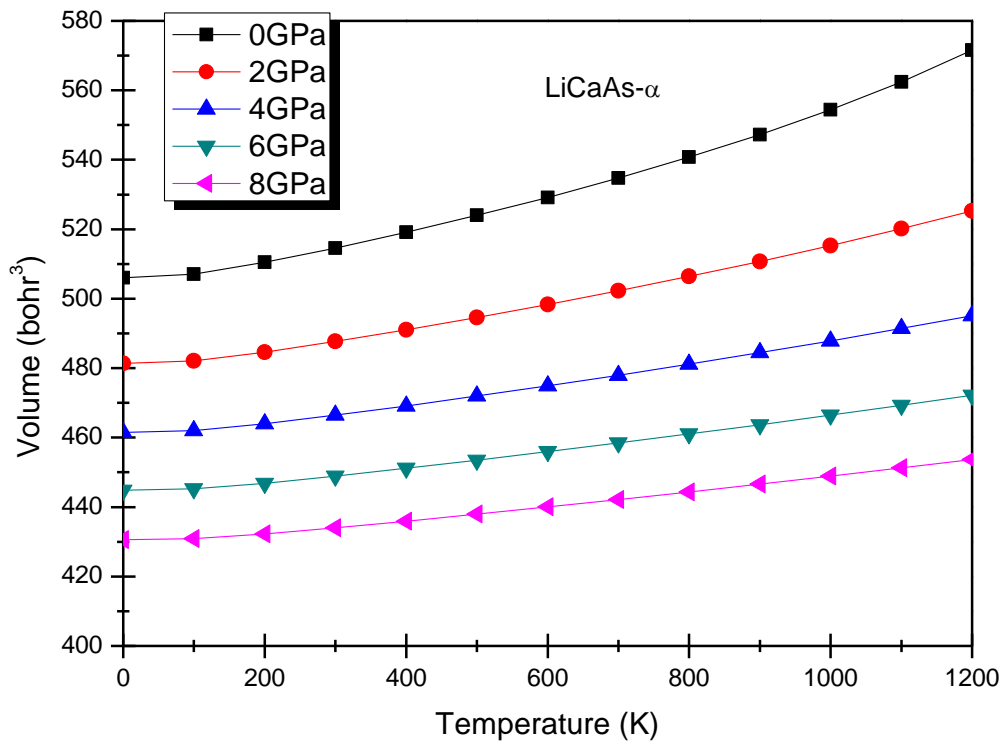


Figure 3.4 Variation du volume de LiCaAs en fonction de la température à plusieurs pressions dans la phase- α .

3.5.2 Module de Compressibilité

Le module de compressibilité est une mesure de la capacité d'un matériau à résister à la compressibilité. Les figures 3-5 et 3-6 représentent la variation du module de compressibilité du LiCaAs en fonction de la pression et de la température respectivement. D'après ces figures on remarque que la variation du module de compressibilité augmente avec l'augmentation de la pression pour toutes les températures considérées, et diminue avec l'augmentation de la température pour toutes les pressions considérées. Alors On peut ainsi conclure que le matériau étudié devient plus dur avec une pression croissante ou une température décroissante.

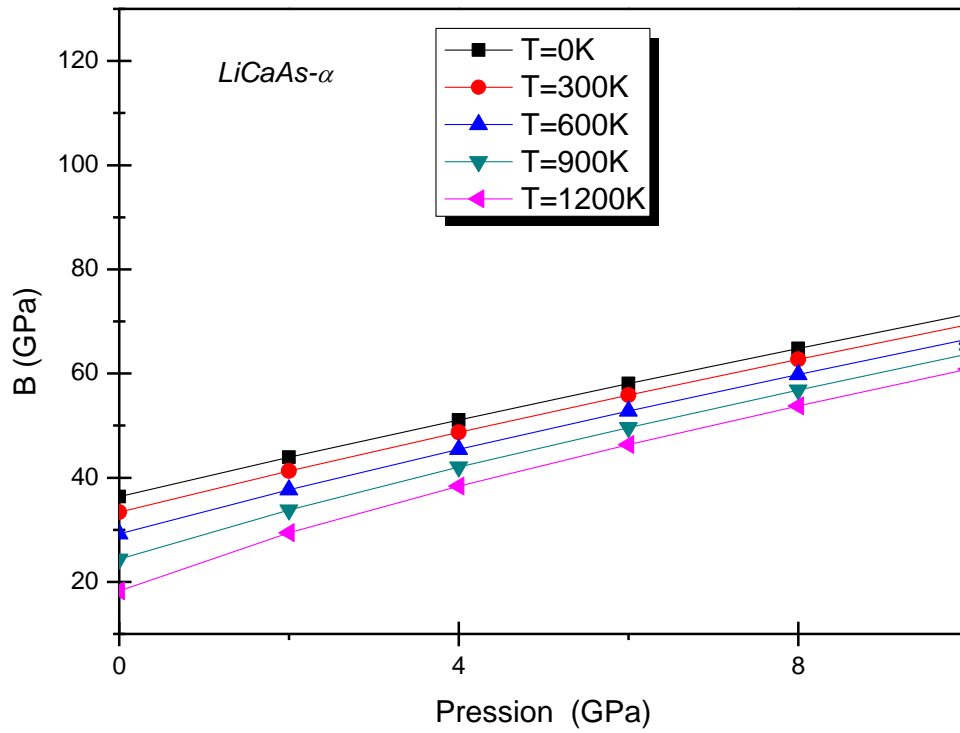


Figure 3.5 Variation du module de compressibilité en fonction de la pression à plusieurs températures de LiCaAs dans la phase- α .

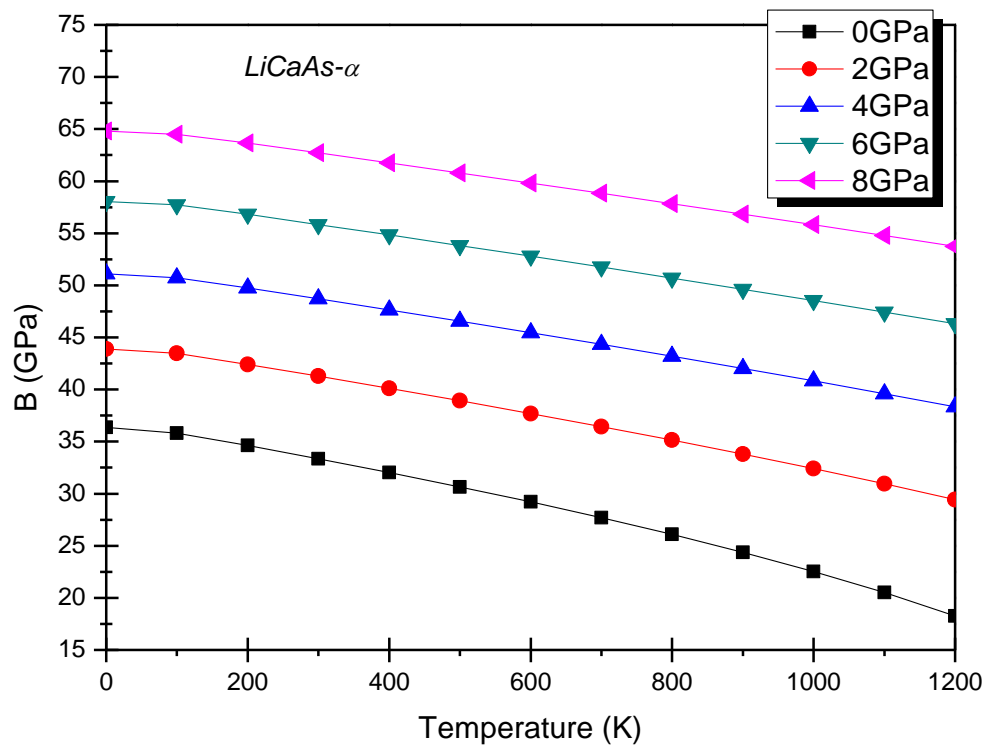


Figure 3.6 Variation du module de compressibilité en fonction de la température à plusieurs pressions de LiCaAs dans la phase- α

3.5.3 La capacité calorifique

La capacité calorifique d'un matériau, donne un aperçu important de ses propriétés vibratoires. L'évolution de la capacité calorifique à volume constant C_v avec la température pour différents pressions de l'alliage LiCaAs dans la phase α est présentée dans la Figure 3-7. A partir de cette figure, on remarque que pour les basses températures la capacité calorifique augment rapidement avec T , et elle est proportionnelle à T^3 , tandis que pour les hautes températures la capacité calorifique augmente lentement et tend vers une limite en bon accord avec la loi de Dulong-Petit. On note aussi que pour une température donnée C_v diminue avec la pression appliquée.

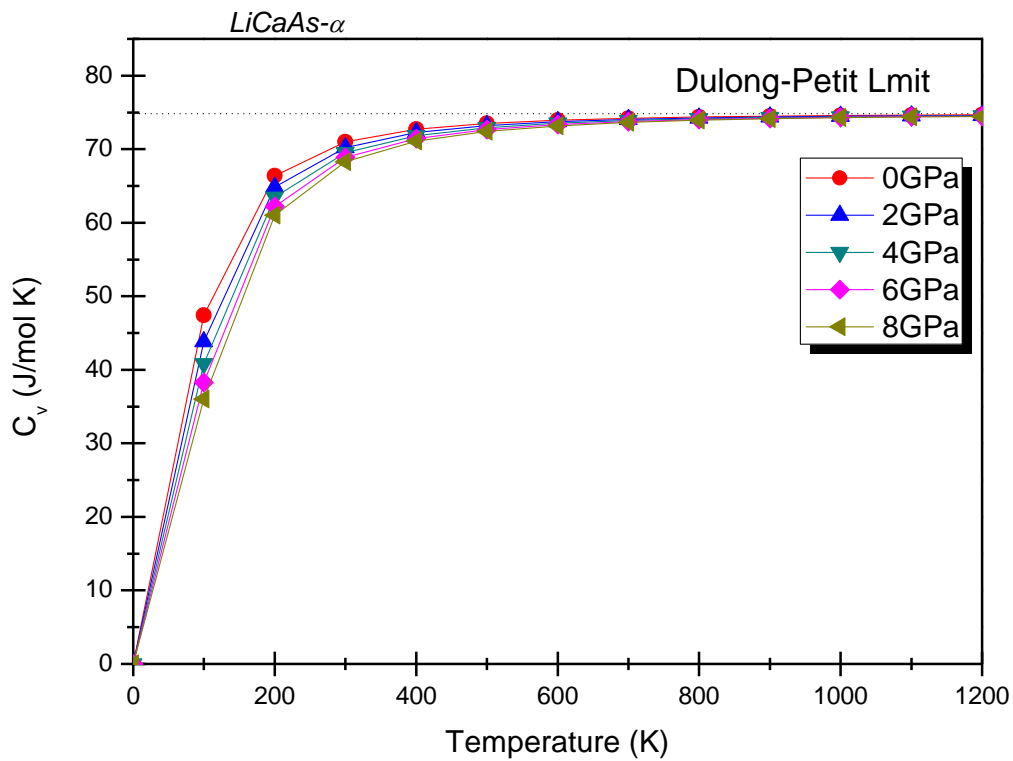


Figure 3.7 Variation de la capacité calorifique en fonction de la température à plusieurs pressions de LiCaAs dans la phase- α .

3.5.4 Coefficient de dilatation thermique

Le coefficient de dilatation thermique reflète la dépendance volumique de la température. La variation du coefficient de dilatation thermique en fonction de la température à différentes pressions pour la phase α de l'alliage LiCaAs est représentée dans la Figure 3-8. Alors que l'effet de la pression sur le coefficient de dilatation thermique pour des différentes températures est montré dans la figure 3-9. D'après la figure 3-8 il est clair que le coefficient de dilatation thermique augmente rapidement avec l'augmentation de température à basse température ($T < 1500 K$). Lorsque $T > 1500 K$ Il augmente lentement avec l'augmentation de la température et devient presque linéaire à haute températures. Par contre, lorsque la pression augmente (voir Figure 3-9) le coefficient de dilatation thermique diminue à une température donnée.

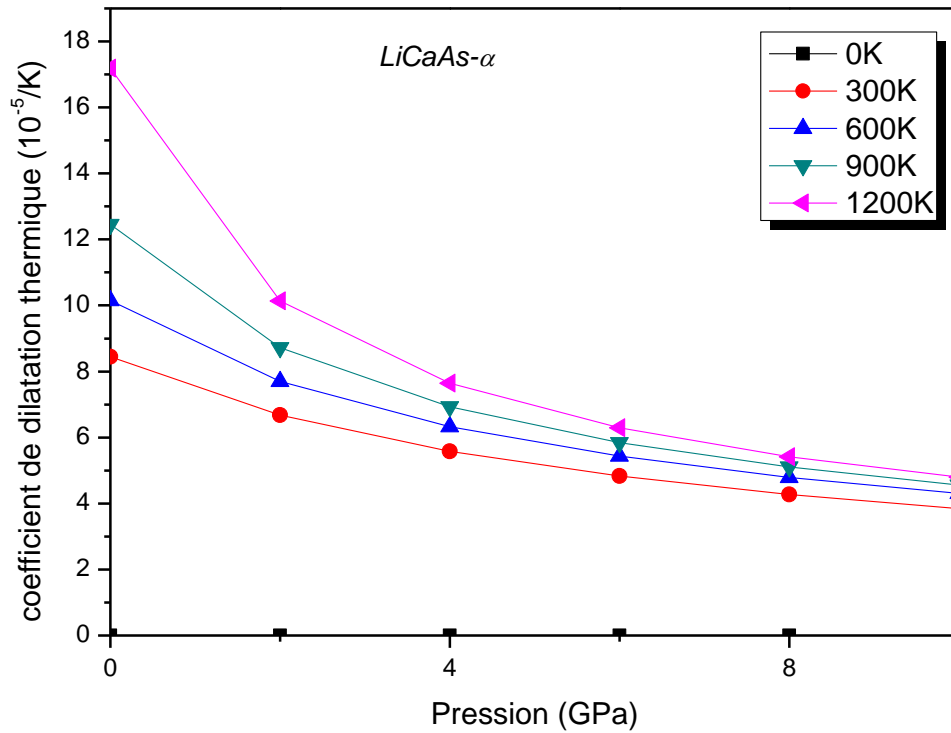


Figure 3.8 La variante du coefficient de dilatation thermique en fonction de la température à différentes pressions de LiCaAs dans la phase α .

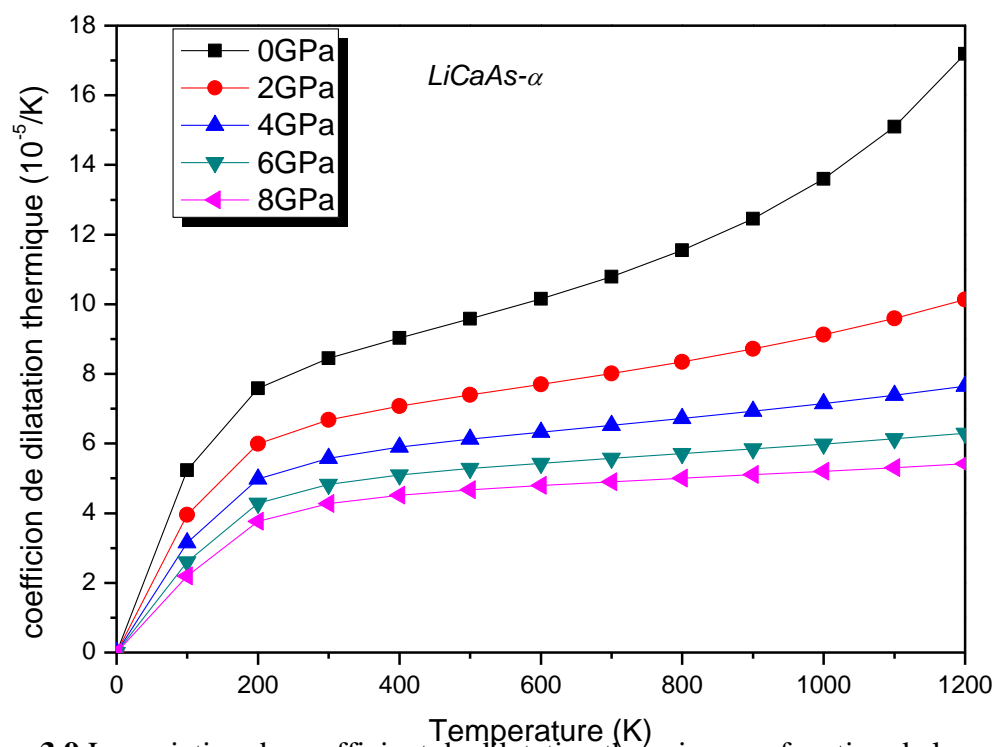


Figure 3.9 La variation du coefficient de dilatation thermique en fonction de la pression à différentes températures de LiCaAs dans la phase α .

Conclusion

Conclusion générale

Dans ce travail, nous avons étudié les propriétés structurales et thermodynamiques de l'alliage Half-Heusler le LiCaAs dans les trois phases (α , β et γ). Notre étude est basée sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) avec la méthode des pseudopotentiels (PP), en utilisant une base d'ondes planes (PW) comme sont implémentées dans le code de calcul ABINIT. Dans le traitement du terme d'échange et de corrélation, nous avons utilisé l'approximation de gradient généralisé (GGA). En plus, nous avons utilisé également le modèle quasi-harmonique de Debye implémenté dans le logiciel Gibbs2.

Ce travail nous permet d'aboutir aux conclusions suivantes :

- ❖ Nous avons calculé les propriétés structurales du matériau LiCaAs, où on a déterminé le paramètre du réseau (a_0) et le module de compressibilité (B) et la dérivée du module de compressibilité (B') et de l'énergie totale en fonction du volume pour les trois phases (α , β et γ) en utilisant l'approximation GGA. Ces résultats sont des prédictions et peuvent être utilisés ou exploités.
- ❖ Nous avons étudié la variation de l'énergie totale en fonction du volume pour le matériau LiCaAs, et on a trouvé que la phase α a la plus basse énergie, par conséquent la phase α est la plus stable que les deux phases β et γ .
- ❖ L'enthalpie augmente régulièrement avec l'augmentation de la pression.
- ❖ L'alliage LiCaAs subit à une transition de phase de la structure α vers la structure γ à une pression de transition $P_t=5.78$ GPa.
- ❖ Les effets de la température et de la pression sur le volume de la cellule unitaire ont été étudiés et on a trouvé que le volume diminue presque linéairement avec l'augmentation de la pression à une température donnée, tandis que le volume augmente lorsque la température augmente à une pression donnée.
- ❖ La capacité calorifique augmente rapidement à basses températures, tandis que pour les hautes températures elle augmente lentement et tend vers une limite en bon accord avec la loi de Dulong-Petit. On note aussi que pour une température donnée C_v diminue avec la pression appliquée.

Conclusion

- ❖ Le coefficient de dilatation thermique est directement proportionnel au changement de température et inversement proportionnel à la pression appliquée
- ❖ La température et la pression ont des effets opposés sur la variation des propriétés thermodynamiques étudiés.

Enfin, l'étude des alliages Half Heusler, notamment l'alliage LiCaAs, laisse les portes de la recherche grandes ouvertes du fait de ses propriétés physiques distinctives.

References

- [1] F. Heusler, W. Starck, E.Haupt, Verh DPG 5 (1903) 220.
- [2] C. Felser, G.H. Fecher, B. Balke, Angew Chem Int Ed 46 (2007) 668.
- [3] T. Graf, C. Felser, Stuart S.P. Parkin, Progress in Solid State Chemistry 39 (2011)1.
<https://doi.org/10.1016/j.progsolidstchem.2011.02.001>.
- [4] W. Kohn, L. J. Sham, Phys. Rev. A 1133 (1965) 140.
- [5] L. H. Thomas, Pro. Cambridge Philos. Soc. 23 (1927) 542.
- [6] A. Otero-de-la-Roza, V. Luaña, GIBBS2. Comput. Phys. Commun.182 (2011) 1708.
- [7] A. Otero-de-la-Roza, V. Luaña, GIBBS2. Phys. Commun.182 (2011) 2232.
- [8] F. Heusler, Verh DPG 5(1903) 219.
- [9] S Chadov, X Qi, J Kubler, GH Fecher, C Felser, SC Zhang. Nat. Mat (2010) 541.
- [10] I. Ritchie, G Xiao, Y Ji, TY Chen, CL Chien, M Zhang, et al. Phys Rev B (2003) 104330.
- [11] Y Nishino, M Cato, S Asano, K Soda, M Hayasaki, U Mizutani. Phys Rev Lett (1997) 1909.
- [12] M Morcrettea, D Larchera, JM Tarascona, K Edstromb, JT Vaugheyc, MM Thackerayc. Electrochim Acta (2007) 5339.
- [13] PJ Webster, KRA Ziebesk. Landolt-Börnsten .group iii condensed matter, Vol.19C. Berlin: Springer; (1988) 184.
- [14] H Nowotny, W Sibert. Z. Metallkunde (1941) 391.
- [15] P Villars, LD Pearson's handbook of crystallographic data for inter-metallic Phases. American Society of Metals (1991)
- [16] O Heusler, Ann Phys (1934) 155.
- [17] AJ Bradley, JW Rodger, A Proc Roy Soc (1934) 340.
- [18] WH Butler, CKA Mewes, C Liu, Xu, T. arXiv: 1103.3855v1.
- [19] M Puselj, Z Ban, Croat Chem Acta (1969) 79.
- [20] W Surikov, VN Zhordochkin, TY Astakhova. Hyperfine Interact (1990)469.
- [21] N Lakshmi, A Pandey, K Venugopalan, Bull Mater Sci (2002) 309.
- [22] R Juza, F Hund .Naturwiss (1946) 121.
- [23] R Juza, F Hund. Z Anorg Chem (1948) 1.
- [24] H Nowotny, K Bachmayer, Monatsh Chem (1950) 488.
- [25] F Kalarasse, B Bennecer.J Phys Chem Sol (2006) 846.
- [26] AE Carlsson, A Zunger, DM W00d.Phys Rev B (1985)1386.

References

- [27] DM Wood, A Zunger, RA de Groot. Phys Rev B (1985) 2570.
- [28] S-H Wei, A Zunger, Phys Rev Lett (1986) 528.
- [29] L Spina, Y-Z Jia, B Ducourant, M Tillard, C Belin, Z Kristallogr (2003) 740.
- [30] H Nowotny, F Holub. Monatsh Chem. (1960)877.
- [31] JJ Martin, J Phys Chem Solids (1972) 1139.
- [32] RA de Groot, FM Mueller, PG Van Engen, KHJ Buschow. Phys Rev Lett (1983) 2024.
- [33] J Tobola, J Pierre, J Alloy Compd (2000) 243.
- [34] W Jeitschko. Met Trans (1970)3159.
- [35] HC Kandpal, C Felser, R Seshadri. J Phys D Appl Phys (2005) 1.
- [36] L Heyne, T Igarashi, T Kanomata, K-U Neumann, B Ouladdiaf, KRA Ziebeck. J Phys Condens Matter (2005) 4991.
- [37] T Nobata, G Nakamoto, M Kurisu, Y Makihara, T Tokuyoshi, I Nakai. Jpn J Appl Phys (1999) 429.
- [38] J Pierre, RV Skolozdra, J Tobola, S Kaprzyk, C Hordequin, MA Kouacou, et al .J Alloy Compd (1997)101.
- [39] K Gofryk, D Kaczorowski, T Plackowski, A Leithe-Jasper, Y Grin. Phys Rev B (2005) 094409.
- [40] L Heyne, T Igarashi, T Kanomata, K-U Neumann, B Ouladdiaf, KRA Ziebeck. J Phys Condens Matter (2005) 4991.
- [41] K Endo, H Matsuda, K Ooiwa, M Iijima, K Ito, T Goto , et al . J Phys Soc Jpn (1997) 1257.
- [42] N Kawamiya, Y Nishino, M Matsuo, S Asano. Phys Rev B (1991) 12406.
- [43] I Galanakis, PH Dederichs, N Papanikolaou. Phys Rev B (2002) 174429.
- [44] T Graf, GH Fecher, J Barth, J Winterlik, C Felser. J Phys D Appl Phys (2009) 084003.
- [45] J Barth, B Balke , GH Fecher, H Stryhanyuk, A Gloskovskii, SNaghavi, et al J Phys D Appl Phys (2009) 185401.
- [46] M. Born and R. Oppenheimer, Ann. Phys. 74(1927) 1.
- [47] P. Kiréev. La physique des semiconducteurs. 2e édition, édition Mir. Moscou, (1975).
- [48] D. R. Hartree, Proc. Cambridge Philos. Soc. 24 (1928) 89.
- [49] D. R. Hartree, the Calculation of Atomic Structures, p 376 (Wiley, New York, 1957).
- [50] V. Fock, Z. Phys. 61, (1930) 126.
- [51] J. C. Slater, Phys. Rev. 35 (1930) 210.
- [52] E. Fermi, Z. Phys. 5 (1927) 2466.
- [53] P.A.M. Dirac, Proc. Cambridge .Phil. Roy .Soc. 26 (1930) 376.
- [54] P. C. Hohenberg and W. Kohn, Phys. Rev. B. 136 (1964) 864.

References

- [55] E. Fermi, *Z. Phys.* 48 (1928) 73.
- [56] P. Hohenberg, W. Kohn, *Phys. Rev. B.* 136 (1964) 864.
- [57] P. A. Dirac, *Proc. Cambridge Philos. Soc.* 26 (1930) 376.
- [58] S. Goedecker, M. Teter, and J Hutter, *Phys. Rev. B* 54 (1996) 1703.
- [59] J.P.Perdew, A.Zunger, *Phys.Rev.B* 23 (1981) 5048.
- [60] J. A. White, D. M. Bird. Implementation of gradient-corrected exchange-correlations potentials in Car-Parrinello total-energy calculations. *Phys. Rev. B.* 50 (1994) 4957.
- [61] A. D. Becke, *Phys. Rev. A* 38, 3098 (1988).
- [62] J. P. Perdew, Y. Wang, *Phys. Rev. B* 45, 13244 (1992).
- [63] J. P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.* 77, 3865 (1996).
- [64] J. C. Phillips, L. Kleinman *Phys. Rev.* 116, 287 (1959).
- [65] Volker Heine, *Solid State. Phys.* 24. New York, Academic Press (1970).
- [66] M. T. Yin, L. Marvin. Cohen, *Phys. Rev. B* 24, 6121 (1981).
- [67] [Http: //www.castep.org](http://www.castep.org)
- [68] [http: //www.icmab.es/siesta/](http://www.icmab.es/siesta/)
- [69] [http: //www.abinit.org](http://www.abinit.org)
- [70] [http: //cms.mpi.univie.ac.at/vasp/](http://cms.mpi.univie.ac.at/vasp/)
- [71] C. Kittel, *Introduction to solid state physics*, 8e edition, (Wiley, New York, 2005).
- [72] H.J. Monkhorst, J.D. Pack, On Special Points for Brillouin Zone Integrations, *Phys. Rev. B* 13, 5188 (1976).
- [73] D. R. Hamman, M. Shülter and C. Chiang, *Phys. Rev. Lett.* 43, 1494 (1979).
- [74] D. Vanderbilt, *Phys. Rev. B* 41, 7892 (1990).
- [75] S. Goedecker, M. Teter and J. Hutter, *Phys. Rev. B* 58, 1703 (1996).
- [76] C. Hartwigsen, S. Goedecker and J. Hutter, *Phys. Rev. B* 58, 3641 (1998).
- [77] D. R. Hamman, M. Schlüter, C. Chiang, *Phys. Rev. Lett.* 43, 1494 (1981).
- [78] G. B. Bachelet, Hamman et M. L. Schluter, *Phys. Rev. B* 26, 4199 (1982).
- [79] C. Hartwigsen, S. Geodecker ET J. Hutter. *Phys. Rev. B* 58, 3641 (1998).
- [80] H. J. Monkhorst and J.D. Pack, *Phys. Rev. B* 61, 7877 (2000).
- [81] R. Juza, F. Hundi and Z. Anorg, *allg. Chem.* 257, 1 (1948).
- [82] F.D. Murnaghan, *Proc. Natl. Acad. Sci.* 30, 244 (1944).
- [83] A. Otero-de-la-Roza, V. Luaña, *GIBBS2. Comput. Phys. Commun.* 182, 1708 (2011).
- [84] A. Otero-de-la-Roza, V. Luaña, *GIBBS2. Phys. Commun.* 182, 22232 (2011).

References

-
- [85] H.Mehnane, B.Bekkouche, S.Kacimi, A.Hallouche, M.Djermouni, and A. Zaoui. Superlattices and Microstructures, 51, 6, 772 (2012).<http://dx.doi.org/10.1016/j.spmi.2012.03.020>

Abstract

We have studied the structural properties of the Half-Heusler LiCaAs alloy in the three phases α , β and γ , have deduced the stability of the phases, and determined the structural transition pressure. Based on the density functional theory (DFT), and using the method of pseudopotentials coupled with plane waves (PP-PW) with pseudopotentials constructed according to the Hartwigsen-Goedecker-Hutter method as well as L approximation of the generalized gradient (GGA) for the treatment of the exchange and correlation term. We have determined structural properties such as crystal lattice constant, compressibility modulus and its derivative. We have found that the LiCaAs alloy is more stable in the phase. A phase transition occurs from α to γ at a transition pressure of about 5.78 GPa. Using Debye's quasi-harmonic model, we have also studied the effect of temperature and pressure on some thermodynamic properties such as volume, modulus of compressibility, heat capacity at constant volume, and coefficient of thermal expansion of a single cell.

Résumé

Dans ce mémoire nous avons étudié les propriétés structurales de l'alliage Half-Heusler LiCaAs dans les trois phases α , β et γ et ont déduire la stabilité des phases et déterminer la pression de transition structurale. En se basant sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT), et en utilisant la méthode des pseudopotentiels couplés avec les ondes planes (PP-PW) avec des pseudopotentiels construits selon la méthode de Hartwigsen-Goedecker-Hutter ainsi que L'approximation du gradient généralisé (GGA) pour le traitement du terme d'échange et de corrélation. Nous avons déterminé les propriétés structurales comme la constante du réseau cristallin, le module de compressibilité et sa dérivée. Nous avons trouvé que l'alliage LiCaAs est plus stable dans la phase α . Un changement de phase se produit de la α vers γ à une pression de transition environ égale 5,78 GPa. En utilisant le modèle quasi harmonique de Debye, nous avons également étudié l'effet de la température et de la pression sur quelques propriétés thermodynamiques tels que le volume, le module de compressibilité, la capacité calorifique à volume constant, et le coefficient de dilatation thermique.

ملخص

في هذه الأطروحة درسنا الخصائص الهيكلية لسبائك Half-Heusler LiCaAs في المراحل الثلاث α و β و γ واستنتجنا استقرار المراحل وحددنا ضغط الانتقال البلوري. استناداً في حساباتنا على نظرية الكثافة الوظيفية (DFT)، وباستخدام طريقة الكمون الوهمي المقترنة بالموجات المستوية (PP-PW). مع الكمون الوهمي الذي تم إنشاؤه وفقاً لطريقة Hartwigsen-Goedecker-Hutter بالإضافة إلى تقريب التدرج المعمم (GGA) من أجل معالجة مصطلح التبادل والارتباط. لقد حددنا الخصائص البلورية مثل معامل الشبكة البلورية، ومعامل الصلابة ومشتق بالنسبة له، لقد وجدنا أن سبيكة LiCaAs أكثر استقراراً في المرحلة α . يحدث تغيير الطور من α إلى γ عند ضغط انتقال يساوي تقريباً 5.78 GPa، باستخدام نموذج Debye شبه التوافقي، درسنا أيضاً تأثير درجة الحرارة والضغط على بعض الخصائص الديناميكية الحرارية مثل الحجم، ومعامل الصلابة، والسعة الحرارية عند الحجم الثابت، ومعامل التمدد الحراري.