

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET
POPULAIRE

Ministère De L'enseignement Supérieur
Université 08 mai 1945 Guelma

Faculté de Mathématique et de l'Informatique et des Sciences de la Matière
Département des Sciences de la Matière
Mémoire de fin d'études
Master



Spécialité : Physique de la Matière Condensée

Présenté par :

Belhouchi Housseem Eddine

Etude des propriétés électroniques des composés LiAlSi et LiAlGe

Sous la Direction de : Kalarasse Fateh

Juin 2022

DÉDICACE

A mes très chères parents. Pour leur soutien et leurs encouragements.

A mes chers frères et Ma sœur, Ceux que j'aime beaucoup et qui m'ont soutenu tout au long de ce projet

A Toute ma famille, mes amis qui ont toujours été à mes côtés et avec qui j'ai partagé les meilleurs moments et à tous ceux qui ont contribué de près ou de loin pour que ce projet soit possible, je vous dis merci.

REMERCIEMENTS

Avant tout, El hamdou Li « Allah » qui m'a aidé à réaliser ce travail.

Ce travail de recherche a été réalisé aux laboratoires (LPG) du département de physique de l'Université de Guelma, sous la direction de Monsieur Kalarasse Fateh, à l'Université de Guelma. Je tiens à le remercier vivement, je lui rends un grand hommage pour les encouragements, les conseils et l'aide qu'il m'a apporté tout au long de ce travail. Qu'il trouve ici l'expression de ma profonde gratitude.

Je remercie tous ceux et toutes celles qui m'ont aidé de près ou de loin à dans ce travail et spécialement Monsieur ZANAT Kamel pour son aide, ses précieux conseils et son orientation tout au long de ce travail..

Je remercie le président et les membres de jury d'avoir accepté de présider et d'examiner ce modeste travail.

RÉSUMÉ

Dans ce travail, nous avons réalisé une étude sur les composés demi-Heusler LiAlSi et LiAlGe afin de déterminer ses propriétés structurales et électroniques et ceci en utilisant la méthode FP-LAPW (Full Potential Augmented Linearized Plan Wave), basée sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) et implémentée dans le code WIEN2k. Nous avons estimé le potentiel d'échange-corrélation par l'approximation de la densité locale LDA et celle du gradient généralisé (GGA-PBE). En plus, nous avons utilisé l'approximation TB-mBJ pour calculer les propriétés électroniques. Les propriétés structurales révèlent que les constantes de réseau calculées sont en bon accord avec les valeurs expérimentales. D'autre part, les valeurs des modules de compressibilité (B) et sa dérivation sont déterminés. Le calcul des propriétés électroniques révèle que les composés LiAlSi et LiAlGe dans les phase α et β sont des semi-conducteurs avec une bande interdite étroite et indirecte et les phases γ sont métalliques.

ABSTRACT

In this work, we carried out a study on the half-Heusler compound LiAlSi and LiAlGe in order to determine its structural and electronic properties and this using the FP-LAPW (Full Potential Augmented Linearized Plan Wave) method, based on the density functional theory (DFT) and implemented in the WIEN2k code. We estimated the exchange-correlation potential by the local density approximation (LDA) and the generalized gradient approximation (GGA-PBE). The TB-mBJ approximation is used to predict the electronic properties. The structural properties reveal that the calculated lattice constants agree well with the experimental values. On the other hand, the bulk modulus (B) and its derivative are determined. The calculation of the electronic properties reveals that the LiAlSi et LiAlGe compounds in the α and β are a semiconductors and the γ phases are metallic.

ملخص

في هذا العمل، أجرينا دراسة على المركبين LiAlGe و LiAlSi من أجل تحديد خصائص الهيكلية والالكترونية وذلك باستخدام طريقة FP-LAPW الامواج المستوية المعززة خطيا بتقريب الكمون الكلي (بناء على نظرية الكثافة الوظيفية (dft) المشفرة في Wien2k قدرنا الارتباط التبادلي من خلال تقريب التدرج المعمم GGA و تقريب الكثافة المحلية LDA .

تكشف الخصائص الهيكلية ان ثابت الشبكة a المحسوب يتوافق جيدا مع القيمة التجريبية و كذلك معامل الانضغاط و اشتقاق الضغط الخاص به.

حساب الخصائص الإلكترونية للمركبين LiAlGe و LiAlSi في الحالتين α و β يبين ان المركبات هي انصاف نواقل بفجوة طاقة غير مباشرة ، وفي الحالة γ هو ناقل.

TABLE DES MATIÈRES

1	Introduction général	2
2	La méthode de calcul	4
2.1	Introduction	4
2.2	Équation de Schrödinger :	4
2.3	Approximation de Born-Oppenheimer	5
2.4	L'approximation de Hartree	6
2.5	L'approximation de Hartree - Fock	7
2.6	Théorie de la fonctionnel de la densité (DFT)	7
2.6.1	Théorèmes d'Hohenberg-khon (1964)	8
2.6.2	Equations de Kohn-Sham (1965)	9
2.6.3	Approximations de la fonctionnelle d'échange et corrélation	10
2.6.4	Procédure de résolution des équations de Kohn- Sham	11
2.7	La méthode FP-LAPW	13
2.7.1	La méthode des ondes planes augmentées (APW)	14
2.7.2	Principe de la méthode FP-LAPW	16
2.7.3	Le code Wien2k	17
3	Résultats et discussions	20
3.1	Introduction	20
3.2	Détail de calcul	21
3.3	Tests de convergence	21
3.4	Propriétés structurales	28
3.5	Propriétés électroniques	32
3.5.1	Structure de bandes d'énergie	32

3.5.2	Les densités d'états (DOS)	35
3.5.3	Densité de charge	37
4	Conclusion général	41

TABLE DES FIGURES

2.1	Le schéma des calculs auto cohérent (self consistent) de la fonctionnelle de la densité.	13
2.2	Schéma de la répartition de la maille élémentaire en sphères atomiques et en région interstitielle.	14
2.3	Organigramme du code Wien2k.	19
3.1	Variation de l'énergie totale avec les paramètres RKmax et nkpt pour α -LiAlSi.	22
3.2	Variation de l'énergie totale avec les paramètres RKmax et nkpt pour β -LiAlSi.	23
3.3	Variation de l'énergie totale avec les paramètres RKmax et nkpt pour γ -LiAlSi.	24
3.4	Variation de l'énergie totale avec les paramètres RKmax et nkpt pour α -LiAlGe.	25
3.5	Variation de l'énergie totale avec les paramètres RKmax et nkpt pour β -LiAlGe.	26
3.6	Variation de l'énergie totale avec les paramètres RKmax et nkpt pour γ -LiAlGe.	27
3.7	La variation de l'énergie totale en fonction du volume du composé LiAlSi.	29
3.8	La variation de l'énergie totale en fonction du volume du composé LiAlGe.	30

3.9	La structure de bandes (à gauche), les lignes continus représentent les résultats obtenus par la GGA (PBE) et les lignes discontinus sont celles obtenus par l'approximation TB-mBJ. La densité d'états totales (à droite) de LiAlSi est pour la GGA (PBE).	33
3.10	La structure de bandes (à gauche), les lignes continus représentent les résultats obtenus par la GGA (PBE) et les lignes discontinus sont celles obtenus par l'approximation TB-mBJ. La densité d'états totales (à droite) de LiAlGe est pour la GGA (PBE).	34
3.11	Les densités d'états électroniques totales et partielles du composé LiAlSi.	35
3.12	Les densités d'états électroniques totales et partielles du composé LiAlGe.	36
3.13	Le profil de la densité de charge dans la direction [111] pour α -LiAlSi.	38
3.14	Le profil de la densité de charge dans la direction [111] pour β -LiAlSi.	38
3.15	Le profil de la densité de charge dans la direction [111] pour γ -LiAlSi.	39
3.16	Le profil de la densité de charge dans la direction [111] pour α -LiAlGe.	39
3.17	Le profil de la densité de charge dans la direction [111] pour β -LiAlGe.	39
3.18	Le profil de la densité de charge dans la direction [111] pour γ -LiAlGe.	40

LISTE DES TABLEAUX

3.1	Occupation des sites non équivalents au sein de la structure du type $C1_b$ pour les phases α, β, γ	20
3.2	Paramètres structuraux, paramètre de réseau a_0 en (\AA), le module de compression B(GPa) et sa dérivé B' pour LiAlSi.	31
3.3	Paramètres structuraux, paramètre de réseau a_0 en (\AA), le module de compression B(GPa) et sa dérivé B' pour LiAlGe.	31
3.4	Les gaps d'énergies en (eV) de LiAlSi, LiAlGe en utilisant l'approximation TB-mBJ et l'approximation GGA-PBE (entre parenthèses).	32

CHAPITRE 1

INTRODUCTION GÉNÉRAL

La physique de la matière condensée est l'une des clefs du développement des sciences des matériaux qui a permis entre autres de faire des avancées spectaculaires dans le monde de l'industrie et de la technologie. Elle se focalise sur l'étude théorique et expérimentale de différentes propriétés des matériaux.

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

Le premier composé Heusler Cu_2MnAl a été fabriqué en 1903 par Heusler. De manière surprenante, le composé est ferromagnétique, même si aucun de ses constituants élémentaires ne présente de comportement magnétique par lui-même [2, 3]. Ce type de matériaux remarquables (une vaste collection de plus de 1500 composés) sont aujourd'hui connus sous le nom de composés Heusler et demi-Heusler (ou semi-Heusler). De manière surprenante, leurs propriétés peuvent être prédites simplement en comptant le nombre de leurs électrons de valence [4].

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

Afin d'étudier et de comprendre les propriétés de ces composés demi-Heusler, il est nécessaire d'attribuer correctement les positions atomiques dans le réseau cristallin. En général, les phases demi-Heusler cristallisent dans une structure non centrosymétrique correspondant à l'espace $F43m$, n° 216. est MgAgAs ou $C1_B$. La structure demi-Heusler est une variante ternaire ordonnée de la structure cristalline CaF_2 . Dans la structure demi-Heusler, au sein du réseau, les atomes aux positions Wyckoff 4a (0, 0, 0) et 4b (1/2, 1/2, 1/2) forment la sous-structure ionique de type NaCl, tandis que les atomes en 4a et 4c (1/4, 1/4, 1/4) forment la sous-structure covalente ZnS[5].

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

Deuxième chapitre : la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) utilisée par Wien2k.

troisième chapitre : récapitulation des résultats obtenus lors de nos calculs des propriétés structurales et électroniques et leurs discussions, et finalement une conclusion générale qui résume les principaux résultats de ce travail.

CHAPITRE 2

LA MÉTHODE DE CALCUL

2.1 Introduction

Les solides sont constitués de combinaisons de particules élémentaires : ions et électrons. Le problème théorique fondamental de la physique du solide est découvrir l'organisation de ces particules, d'où proviennent leurs propriétés. Mais dans ce cas, la mécanique classique est insuffisante, il a fallu recourir à la mécanique quantique, qui est basé sur la résolution de l'équation de Schrödinger.

2.2 Équation de Schrödinger :

Toutes les informations que l'on peut obtenir sur un système constitué d'un ensemble de particules où il y a des interactions entre les charges positives et les charges négatives, sont contenues dans la fonction d'onde ψ de ce système car elle permet d'obtenir un paramètre fondamental du système qui est la densité. Cette fonction est obtenue par la résolution de l'équation de Schrödinger suivantes :

$$H\psi = E\psi \quad (2.1)$$

où : H représente l'hamiltonien du système cristallin, et ψ la fonction d'onde et E l'énergie propre.

Généralement, l'hamiltonien est donné par :

$$H = T_e + T_N + V_{ee} + V_{eN} + V_{NN} \quad (2.2)$$

Où :

T_e : est l'énergie cinétique des électrons.

T_N : est l'énergie cinétique des noyaux.
 V_{ee} : est l'énergie d'interaction électron-électron.
 V_{eN} : est l'énergie d'interaction noyau-électron.
 V_{NN} : est l'énergie d'interaction noyau-noyau.

H s'écrit :

$$\begin{aligned}
 H = & -\frac{\hbar^2}{2m} \sum_i^n \nabla_i^2 + \frac{1}{2} \sum_i^n \sum_{i \neq j}^n \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{ij}} - \sum_i^n \sum_k^N \frac{Z_k e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{ik}} - \frac{\hbar^2}{2M} \sum_k^N \nabla_k^2 \\
 & + \frac{1}{2} \sum_k^N \sum_l^N \frac{e^2 Z_k Z_l}{4\pi\epsilon_0 R_{kl}}
 \end{aligned} \tag{2.3}$$

Où

m : est La masse de l'électron.

r_{ij} : est la distance entre l'électron i , et l'électron j .

M_k : est la masse du noyau.

R_{kl} : est la distance entre les centres des noyaux k et l .

Z_k, Z_l : les nombres atomiques des noyaux k et l .

r_{ik} : est la distance entre les centres du noyau k et l'électron i .

2.3 Approximation de Born-Oppenheimer

Puisque les noyaux sont plus lourds que les électrons, ils se déplacent trop lentement par rapport aux électrons qui réagissent quasi instantanément à une modification de la position des noyaux. L'approximation de Born-Oppenheimer [10] consiste à fixer la position des noyaux et à considérer que les électrons se déplacent dans un champ de noyaux constant. Par conséquence la fonction d'onde totale ψ se partage en deux fonctions : une fonction d'onde électronique qui dépend de la position des noyaux et du mouvement des électrons et une fonction d'onde nucléaire qui dépend uniquement de mouvement des noyaux.

L'hamiltonien du système se réduit à ses seules composantes électroniques s'écrit donc :

$$H_e = T_e + V_{Ne} + V_{ee} \tag{2.4}$$

alors

$$H_{\text{total}} = -\sum_i \frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_{r_i}^2 - \sum_{ii} \frac{z_i e^2}{|R_I - r_i|} + \frac{1}{2} \sum_{i < j} \frac{e^2}{|r_i - r_j|} \tag{2.5}$$

L'équation de Schrödinger réécrite alors de la façon suivante :

$$H_e \Psi_e = E_e \Psi_e \quad (2.6)$$

Où ψ_e et E_e : l'état propre et l'énergie propre du système de N_e électrons.

2.4 L'approximation de Hartree

En 1928, Hartree [11] à proposer une méthode où il suppose qu'on peut remplacer un système d'électrons en interaction par un système d'électrons indépendants. Pour Éviter les complexités des systèmes à plusieurs corps au sein des solides, cette approximation basée sur la fonction d'onde multiélectronique d'un système à N électrons qui s'écrit comme le produit des fonctions d'onde mono-électronique de tous les électrons.

$$\left\{ -\frac{1}{2} \nabla_i^2 + V_{eff}(r_i) \right\} \psi(r_i) = \varepsilon_i \psi_i(r_i) \quad (2.7)$$

Le premier terme correspond à l'énergie cinétique, le deuxième terme $V_{eff}(r_i)$ est un potentiel effectif qui représente l'interaction du i^{eme} électron avec les noyaux noté V_{ext} , et l'interaction moyenne avec les autres électrons noté V_H , et $\psi_i(r_i)$ est la fonction d'onde mono-électronique.

Ce potentiel effectif s'écrit :

$$V_{eff} = V_{ext} + V_H(r) \quad (2.8)$$

Ou

$$V_{ext} = - \sum_k \frac{Z_k}{|\vec{r}_i - \vec{R}_k^0|} \quad (2.9)$$

Et

$$V_H = \sum_j \int |\psi_j(r)|^2 \frac{1}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} d^3 r_j \quad (2.10)$$

Le potentiel de Hartree est exprimé en fonction des fonctions mono-électroniques $\psi_i(r)$, d'où l'appellation approximation du champ auto cohérent.

Le modèle de Hartree [11] consiste à chercher une fonction d'onde qui est produit de fonctions d'ondes d'une particule à variables séparables.

$$\psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N) = \psi_1(\vec{r}_1) \cdot \psi_2(\vec{r}_2) \cdot \dots \cdot \psi_N(\vec{r}_N). \quad (2.11)$$

L'approximation de Hartree est basée sur l'hypothèse d'électrons libres sans tenir compte de l'interaction de spin électronique, ce qui a deux conséquences importantes :

- L'énergie totale de Coulomb V_{ee} du système électronique est surestimé.
- Le principe d'exclusion de Pauli n'est pas vérifié.

2.5 L'approximation de Hartree - Fock

Le système électronique dans l'approximation de Hartree n'est pas complètement décrit, en fait il y a une différence entre l'énergie du système multi-électronique réel et l'énergie obtenue dans l'approximation de Hartree, cette différence représente le reste des interactions électroniques. L'une des interactions manquantes est l'échange, c'est l'effet qui exprime l'antisymétrie de la fonction d'onde par rapport à l'échange de coordonnées de deux électrons quelconques, conduisant à décrire le système à N corps (électrons) par l'égalité :

$$\psi(r_1, r_2, \dots, r_N) = -\psi(r_1, r_2, \dots, r_N) \quad (2.12)$$

ψ : La fonction d'onde antisymétrique. Donc, peut s'écrire sous la forme d'un déterminant de Slater construit à partir de n fonctions d'onde mono-électroniques ψ_i pour tenir compte du principe d'exclusion de Pauli.

$$\psi(\vec{r}_i) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{pmatrix} \psi_1(\vec{r}_1) & \psi_1(\vec{r}_2) & \dots & \psi_1(\vec{r}_N) \\ \psi_2(\vec{r}_1) & \psi_2(\vec{r}_2) & \dots & \vdots \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \psi_N(\vec{r}_1) & \dots & \dots & \psi_N(\vec{r}_N) \end{pmatrix} \quad (2.13)$$

$\frac{1}{\sqrt{N!}}$: Coefficient de normalisation.

Les méthodes de Hartree et Hartree-Fock sont basées sur l'hypothèse d'électrons libres, mais sont moins précises pour les solides. Une méthode plus moderne et probablement plus puissante est la théorie fonctionnelle de la densité (DFT).

2.6 Théorie de la fonctionnel de la densité (DFT)

La théorie fonctionnelle de la densité (DFT) représente l'une des méthodes les plus puissantes pour calculer les propriétés de la matière. C'est une théorie quantique connue pour sa grande précision de calcul des structures électroniques et magnétiques des matériaux.

Le concept de base est que l'énergie d'un système peut être exprimée en fonction de sa densité de charge électronique, cette méthode permet de contourner

le problème d'une fonction d'onde à N électrons .

Les premières idées de la DFT ont été introduites en 1927 dans les travaux de Thomas[13] et Fermi[14] et plus tard améliorées par Dirac (1930). Notez cependant que la DFT a vraiment été fondée avec l'apparition des deux théorèmes fondamentaux précisément par Hohenberg et Kohn 1964[15].

2.6.1 Théorèmes d'Hohenberg-kohn (1964)

Le formalisme fondamental de la DFT est basé sur le théorème de Hohenberg-Kohn (1964) [15]. Cette approche s'applique à tout système à particules multiples interagissant et évoluant à un potentiel externe. Elle est basée sur deux théorèmes :

Premier théorème

L'énergie totale de l'état fondamental E d'un système à N électrons en présence d'un potentiel externe $V_{ext}(r)$ peut-être déterminée uniquement par sa densité électronique $\rho(r)$ et Peut être écrit comme suit :

$$E = E[\rho_{fond}] = F_{HK}[\rho_{fond}] + \int V_{e-n}(r)\rho(r)dr \quad (2.14)$$

Avec :

$$F_{HK}[\rho_{fond}] = T[\rho] + V[\rho] \quad (2.15)$$

où $F_{HK}[\rho_{fond}]$ La fonctionnelle de Hohenberg et Kohn composée de $T[\rho]$ L'énergie cinétique et $V[\rho]$ L'interaction électron-électron.

Deuxième théorème

Hohenberg et Kohn montrent que la fonctionnelle d'énergie $E[\rho]$ est minimum quand une densité électronique quelconque $\rho(r)$ correspond à la densité électronique de l'état fondamental $\rho_{fond}(r)$.

$$E(\rho)_{fond} = \min E(\rho) \quad (2.16)$$

Ce théorème montre que l'énergie est sous la forme d'une fonctionnelle et que la densité qui minimise cette fonctionnelle est la densité exacte de l'état fondamental.

Cependant, la difficulté n'est toujours pas éliminée ; Il n'y a pas d'expression analytique exacte de la fonctionnelle $F_{HK}[\rho]$ pour un système à N électrons en interaction . Pour ces deux théorèmes, nous avons recours à des approximations conformes aux équations de KohnSham.

2.6.2 Equations de Kohn-Sham (1965)

En 1965 Kohn et Sham (KS)[16] proposent une méthode pratique permettant d'utiliser la théorie de la fonctionnelle de la densité. Ces auteurs ont considéré l'équivalence entre un système d'électrons en interaction dans un potentiel extérieur $V(r)$ et un système d'électrons sans interaction dans un potentiel effectif V_{eff} . Par conséquent, la fonctionnelle de l'énergie peut être exprimée par l'expression suivante :

$$E[\rho(\vec{r}')] = T[\rho(\vec{r}')] + V_H[\rho(\vec{r}')] + V_{XC}[\rho(\vec{r}')] + \int V_{ext}(\vec{r}') \rho(\vec{r}') d^3(\vec{r}') \quad (2.17)$$

où

$\mathbf{T}[\rho(\vec{r}')] :$ est l'énergie cinétique du système d'électrons sans interaction.

$\mathbf{V}_H(\vec{r}')$: désigne le terme de Hartree donné par :

$$V_H(\vec{r}') = \iint \frac{\rho(\vec{r}'_1) \rho(\vec{r}'_2)}{|\vec{r}'_1 - \vec{r}'_2|} dr_1 dr_2 \quad (2.18)$$

$\mathbf{V}_{XC}[\rho(\vec{r}')] :$ est le terme qui comprend les effets de l'échange et corrélation. Le potentiel d'échange-corrélation est obtenu à partir de la dérivée de l'énergie d'échange-corrélation E_{XC} par rapport à la densité :

$$V_{XC}(\vec{r}') = \frac{\partial E_{XC}[\rho(\vec{r}')] }{\partial \rho(\vec{r}')} \quad (2.19)$$

$\mathbf{V}_{ext}[\rho(\vec{r}')] :$ inclut l'interaction coulombienne des électrons avec les noyaux et celle des noyaux entre eux.

Donc les équations de Kohn-Sham peuvent s'écrire sous la forme :

$$H\psi_i(\vec{r}') = \left\{ -\frac{1}{2}\nabla_i^2 + V_{eff}(\vec{r}') \right\} \psi_i(\vec{r}') = \varepsilon_i \psi_i(\vec{r}') \quad (2.20)$$

où chaque électron subit à l'effet du potentiel effectif créé par tous les noyaux et les autres électrons, ce potentiel est donné par :

$$V_{eff}(\vec{r}') = V_{ext}[\rho(\vec{r}')] + V_H[\rho(\vec{r}')] + V_{xc}[\rho(\vec{r}')] \quad (2.21)$$

L'expression de la densité électronique en fonction des N fonctions d'onde ψ_i obtenues :

$$\rho(\vec{r}) = \sum_{i=1}^N |\psi_i(\vec{r})|^2 \quad (2.22)$$

Ces trois équations interdépendantes (2.20), (2.21), (2.22) doivent être résolues de manière auto-cohérente pour trouver la densité de l'état fondamental. Jusqu'à présent la DFT est une méthode exacte, mais pour que les équations de Kohn-Sham soient utilisables en pratique il faut proposer une formule pour $E_{XC}[\rho]$ et pour cela il faut passer par d'autres approximations.

2.6.3 Approximations de la fonctionnelle d'échange et corrélation

Comme décrit ci-dessus, la DFT est au niveau des équations de Kohn-Sham, une théorie parfaitement exacte (mis à part l'approximation de Born-Oppenheimer et les approches numériques discutées ci-dessus), puisque la densité électronique qui minimise l'énergie totale est exactement la densité du système d'électrons en interaction. Cependant, la DFT reste inapplicable puisque la fonctionnelle de d'échange-corrélation $E_{XC}[\rho]$ est inconnue, seule la fonctionnelle d'un système d'un gaz d'électrons uniforme était connue, il est donc nécessaire de l'approximer. Il existe deux types d'approximations : l'approximation de la densité locale (LDA) et l'approximation du gradient généralisé (GGA).

Approximation de la densité locale (LDA)

L'approximation de la densité locale (LDA) [17] considère le potentiel d'échange et corrélation comme une quantité locale, définie en un point r , dépendant faiblement des variations de la densité autour de ce point r [18, 20]. Ainsi, en un point r auquel correspond une densité $\rho(r)$, il sera associé un potentiel d'échange et corrélation comparable à celui d'un gaz homogène d'électrons de même densité $\rho(r)$ et constitue l'approximation la plus simple pour exprimer le terme d'échange et de corrélation. L'énergie d'échange et corrélation s'exprime de la manière suivant :

$$E_{XC}^{LDA}[\rho] = \int \varepsilon_{XC}(\rho(\vec{r}))\rho(\vec{r})d\vec{r} \quad (2.23)$$

où $\varepsilon_{XC}[\rho]$ est l'énergie d'échange-corrélation d'une particule d'un gaz d'électrons homogène. Elle peut être décomposée en une contribution d'échange

$\varepsilon_X[\rho]$ et de corrélation $\varepsilon_C[\rho]$:

$$\varepsilon_{XC}[\rho] = \varepsilon_X[\rho] + \varepsilon_C[\rho]$$

Où $\varepsilon_X[\rho]$: est l'énergie d'échange.

$\varepsilon_C[\rho]$: est l'énergie de corrélation.

En conclusion, LDA fournit une description assez précise des propriétés structurales, élastiques et vibrationnelles des systèmes homogènes et présente un mauvais ordre énergétique des systèmes non homogènes.

L'approximation du gradient généralisé (GGA)

L'approximation du gradient généralisé (GGA) consiste en la dépendance du terme d'échange et de corrélation du gradient de la densité. Cette approximation est une alternative qui tient compte de l'inhomogénéité de la densité électronique et par conséquent, améliore les résultats de la LDA [21]. L'énergie d'échange et de corrélation est donnée par :

$$E_{XC}^{GGA}[\rho] = \int \varepsilon_{XC}[\rho(\vec{r}), \nabla\rho(\vec{r})] \rho(\vec{r}) d^3\vec{r} \quad (2.24)$$

$\nabla\rho(\vec{r})$: exprimé le gradient de la densité électronique.

L'utilisation de GGA permet d'augmenter la précision des calculs en comparaison avec la description fournie par la LDA.

2.6.4 Procédure de 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, appelée orbitales de Kohn-Sham (KS) :

$$\psi_i(\vec{k}, \vec{r}) = \sum_j C_{ij} \varphi_j(\vec{k}, \vec{r}) \quad (2.25)$$

avec $\varphi_j(\vec{k}, \vec{r})$: Les fonctions de base.

C_{ij} : Les coefficients de développement.

Les solutions aux équations de Kohn-Sham sont équivalentes à la détermination des coefficients C_{ij} pour les orbitales occupées qui minimisent l'énergie totale. La résolution des équations KS pour les points de symétrie dans la première zone de Brillouin permet une simplification des calculs. Cette résolution est celle de Broyden (1965) [22] itérativement en utilisant un cycle d'itération auto-cohérent illustré par l'organigramme de la figure (2.1). Ceci est réalisé en injectant la densité de charge ρ_{in} correspond à la superposition des densités atomiques du système :

$$\rho_{in} = \rho_{systeme} = \sum_{atome} \rho^{atome} \quad (2.26)$$

pour diagonaliser l'équation séculaire :

$$(H - \varphi \varepsilon_i S) C_i = 0 \quad (2.27)$$

Où H représente l'hamiltonien et S la matrice de recouvrement.

Puis calculé la matrice de Kohn-Sham et déterminé l'énergie de Fermi, et en résolvant les équations pour les coefficients d'expansion on obtient les orbitales de Kohn-Sham. Ensuite, la nouvelle densité de charge ρ_{out} est construite avec les vecteurs propres de cette équation séculaire et testée suivant certaines conditions de convergence.

On s'arrête dès que cette densité satisfait aux conditions de convergence ; sinon on mélange les deux densités ρ_{in} et ρ_{out} de la manière suivante :

$$\rho_{in}^{i+1} = (1 - \alpha) \rho_{in}^i + \alpha \rho_{out}^i. \quad (2.28)$$

i : représente la i ème itération.

L'indice "in" indique une donnée entrante.

L'indice "out" indique une donnée résultante.

α : un paramètre de mixage.

Ainsi la procédure itérative peut être poursuivie jusqu'à ce que la convergence soit réalisée. On peut représenter cette procédure par le schéma ci-après.

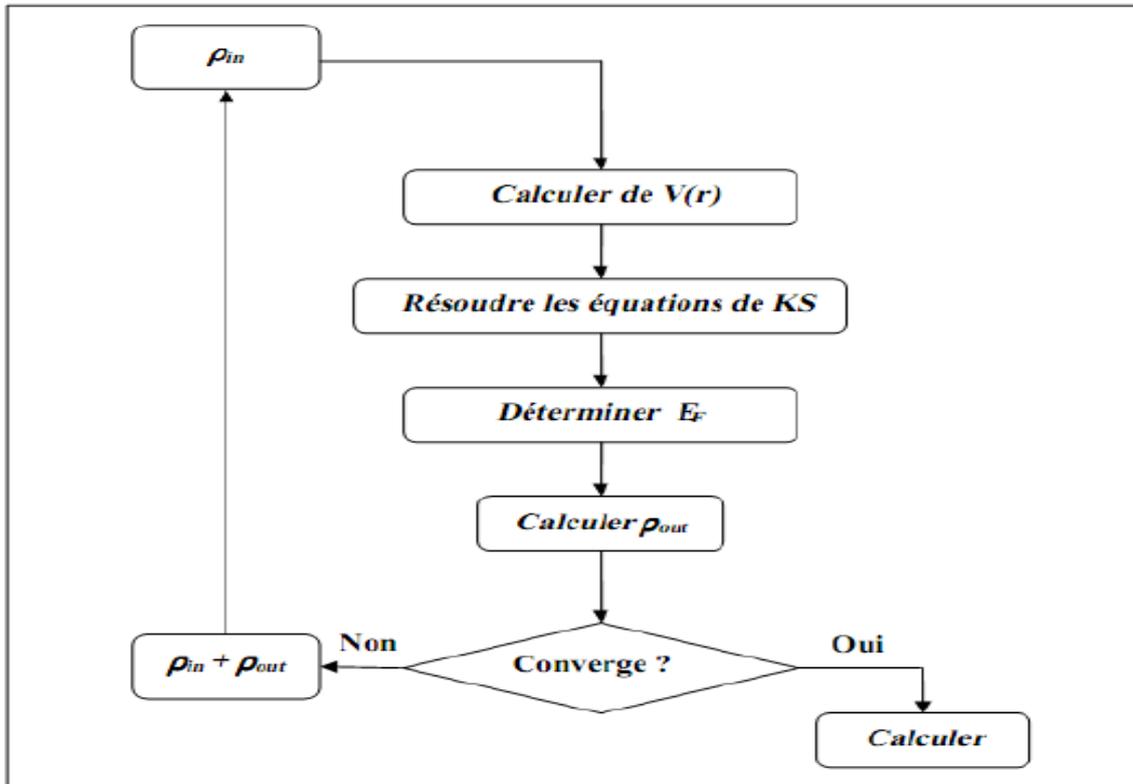


FIGURE 2.1 – Le schéma des calculs auto cohérent (self consistent) de la fonctionnelle de la densité.

2.7 La méthode FP-LAPW

La DFT a besoin d'une base pour exprimer le potentiel et les fonctions d'onde, plusieurs méthodes de calcul ont été développées, basées sur le formalisme DFT, ces méthodes diffèrent par la forme du potentiel utilisé et par les fonctions d'onde utilisées. Parmi ces méthodes, la méthode Full Potential Linearized Augmented Plane Waves (FP LAPW) est l'une des méthodes les plus précises.

Aucune hypothèse particulière n'est faite dans cette méthode au niveau du potentiel. La méthode Linear Augmented Plane Wave (LAPW) est une modification fondamentale de la méthode des ondes planes augmentées de Slater (Augmented Plane Wave (APW)).

Alors avant de nous lancer dans cette nouvelle méthode, commençons d'abord par un rappel de la méthode APW et de ces motivations dans la méthode (LAPW).

2.7.1 La méthode des ondes planes augmentées (APW)

En 1937, Slater [23] proposa les fonctions d'ondes planes augmentées (APW) comme base pour résoudre l'équation de Schrödinger. Au voisinage d'un noyau atomique, le potentiel et les fonctions d'onde sont de la forme «Muffin-Tin» (MT) présentant une symétrie sphérique à l'intérieur de la sphère MT de rayon R_α . Entre les atomes le potentiel et les fonctions d'onde peuvent être considérés comme étant plane. Les fonctions d'onde du cristal sont développées dans des bases différentes selon la région considérée (figure 2.2) : -Des fonctions radiales de l'équation de Schrödinger à l'intérieur de la sphère MT (région I).

-Des ondes planes dans la région interstitielle (région II). Donc la fonction

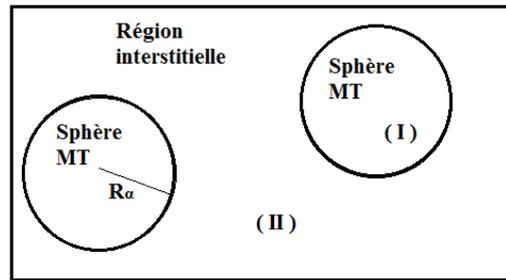


FIGURE 2.2 – Schéma de la répartition de la maille élémentaire en sphères atomiques et en région interstitielle.

d'onde s'écrit sous la forme :

$$U(r) = \begin{cases} \frac{1}{\sqrt{\Omega}} \sum_G C_G e^{i(k+G)r} & \text{pour } r > R_\alpha \\ \sum_{lm} A_{lm} U_l(r) Y_{lm}(r) & \text{pour } r \leq R_\alpha \end{cases} \quad (2.29)$$

où

r_0 est le rayon de la sphère MT.

Ω : le volume de la cellule.

C_G et A_{lm} : les coefficients du développement.

Y_{lm} : Les harmoniques sphériques. $U_l(r)$ est la solution régulière de l'équation de Schrödinger pour la partie radiale et donnée par :

$$\left\{ -\frac{\partial^2}{\partial r^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} + V(r) - E_l \right\} r U_l(r) = 0 \quad (2.30)$$

Où

E_l : est l'énergie de linéarisation.

$V(r)$: est le potentiel Muffin-Tin.

Les fonctions radiales définies par l'équation précédente sont automatiquement orthogonales à chaque état propre du même hamiltonien qui disparaît sur la limite de la sphère [23]. Ceci peut être observé à partir de l'équation de Schrödinger suivante :

$$(E_2 - E_1)rU_1U_2 = U_2 \frac{d^2rU_1}{dr^2} - U_1 \frac{d^2rU_2}{dr^2} \quad (2.31)$$

Où U_1 et U_2 sont les solutions radiales correspondantes aux énergies E_1 et E_2 , respectivement.

Dans cette méthode, Slater justifie a faire un choix particulier pour les fonctions d'ondes, en notant que les ondes planes sont les solutions de l'équation de Schrödinger dans un potentiel constant. Alors que les fonctions radiales sont la solution dans le cas du potentiel sphérique. Donc, Quand E_l est égale à la valeur propre E .

Cette approximation est très bonne pour les matériaux dont la structure est cubique à faces centrées, et de moins en moins satisfaisante avec la diminution de symétrie du matériau.

Cependant, Pour assurer la continuité de la fonction $\phi(r)$ à la surface de la sphère MT, A_{lm} les coefficients doivent être développés en fonction des coefficients C_G des ondes planes existantes dans les régions interstitielles.

Ainsi, après quelques calculs algébriques [24], nous trouvons que l'expression suivante :

$$A_{lm} = \frac{4\pi i^l}{\sqrt{\Omega}U_l(R_\alpha)} \sum_G C_G J_l(|k+G|R_\alpha) Y_{lm}^*(k+G) \quad (2.32)$$

J_l : La fonction de Bessel.

Les fonctions d'onde se comportent comme des ondes planes dans la région interstitielle et croissent dans la région centrale et se comportent comme des fonctions radiales. Les fonctions APW sont des solutions par l'équation de Schrödinger, où E_l est égal à l'indice de bande d'énergie G . Cela signifie que les bandes d'énergie ne peuvent pas être obtenues par simple diagonalisation et cela implique que le déterminant séculaire est traité en fonction de l'énergie. La fonction $U_l(r)$ apparaissant dans l'équation (2.32) est dépendante et peut s'annuler à la surface de la sphère MT , cela conduit à la séparation entre les fonctions radiales et les ondes planes. Plusieurs modifications ont été apportées à la méthode APW, notamment par Anderson [25] et par Koelling et Abrman [26].

2.7.2 Principe de la méthode FP-LAPW

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

$$\left\{ -\frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} + V(r) - E_l \right\} rU'_l(r) = rU_l(r) \quad (2.33)$$

La fonction d'onde s'écrit comme suite :

$$U(r) = \begin{cases} \frac{1}{\sqrt{\Omega}} \sum_G C_G e^{i(G+k)r} & \text{pour } r > R_\alpha \\ \sum_{lm} [A_{lm}U_l(r) + B_{lm}U'_l(r)]Y_{lm}(r) & \text{pour } r \leq R_\alpha \end{cases} \quad (2.34)$$

Où B_{lm} sont les coefficients de la dérivée de fonction par rapport à l'énergie A_{lm} sont les coefficients correspondant la fonctions U_l .

Les fonctions (FP-LAPW) sont des ondes planes uniquement dans les zones interstitielles comme dans la méthode APW. Les fonctions radiales peuvent être développées au voisinage de E_l [23] comme suit :

$$U_l(E, r) = U_l(E_l, r) + (E - E_l)U'_l(r) + 0[(E - E_l)^2] \quad (2.35)$$

Ou $0[(\varepsilon - E_l)^2]$: représente l'erreur quadratique énergtique

Avec cette procédure la précision est moins bonne que celle de la méthode APW. Les erreurs introduites dans le calcul de la fonction d'onde et de l'énergie, sont de l'ordre $(E - E_l)^2$, $(E - E_l)^4$ respectivement.

Les fonctions LAPW forment une bonne base qui permet d'obtenir toutes les bandes de valence dans une large plage d'énergie avec un seul E_l . Si cela n'est pas possible, il est généralement possible de diviser la fenêtre énergétique en deux, ce qui est un grand avantage. Simplification par rapport à la méthode APW. En général, s'il est nul à la surface de la sphère, sa dérivée U'_l est non nulle, donc le problème de continuité à la surface de la sphère MT ne se pose pas dans la méthode FPLAPW.

2.7.3 Le code Wien2k

Ce programme a été conçu par Blaha et ses collaborateurs [28]. Ses applications sont nombreuses, Le code Wien2K est une implémentation de la méthode FP-LAPW, telles que le gradient du champ électrique, les systèmes supraconducteurs à haute température, les minéraux, les surfaces des métaux de transition [30], les oxydes non ferromagnétiques et les molécules. Le code Wien2K est constitué de plusieurs programmes indépendants liés par le C-SHELL SCRIPT. Le rôle des différents programmes est montré sur la figure Fig.2.3. Le calcul se fait en trois étapes :

1- **L'initialisation** : elle consiste à construire la configuration spatiale (géométrie), les opérations de symétrie, les densités de départ, le nombre de points spéciaux nécessaires à l'intégration dans la zone irréductible de Brillouin...etc. Toutes ces opérations sont effectuées grâce à une série de programmes auxiliaires qui génèrent :

NN : un sous-programme permettant de vérifier les distance entre plus proches voisins et les positions équivalentes (le non chevauchement des sphères) ainsi que de déterminer le rayon atomique de la sphère.

LSTART : il permet de générer les densités atomiques ; il détermine aussi comment les différentes orbitales atomiques sont traitées dans le calcul de la structure de bande.

SYMMETRY : il permet de générer les opérations de symétrie du groupe spatial et de déterminer le groupe ponctuel des sites atomiques individuels.

KGEN : il génère le nombre de points k dans la zone de Brillouin.

DSART : il génère une densité de départ pour le cycle auto-cohérent (le cycle SCF) par la superposition des densités atomiques générées dans LSTART.

2-**Calcul auto-cohérent (ou self-consistant)** : dans cette étape, les énergies et la densité électronique de l'état fondamental sont calculées selon un cri-

tère de convergence (énergie, densité de charge, force). Les sous programmes utilisés sont :

LAPW0 : Génère le potentiel à partir de la densité.

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

LAPW2 : Calcule les densités de valence à partir des vecteurs propres.

LCORE : Calcule les états du coeur et les densités.

MIXER : Mélange les densités d'entrée et de sortie.

3-Le calcul des propriétés Le calcul des propriétés physique se fait à l'aide des programmes suivants :

OPTIMISE : ce programme détermine l'énergie totale en fonction du volume pour trouver le paramètre de réseau et le module de compressibilité.

LAPW5 : ce programme génère la densité de charge.

TETRA : ce programme détermine la densité d'état totale et partielle.

SPAGHETTI : ce programme utilise les valeurs propres générées par LAPW1 pour construire la structure de bande.

OPTIC : calcule les propriétés optiques.

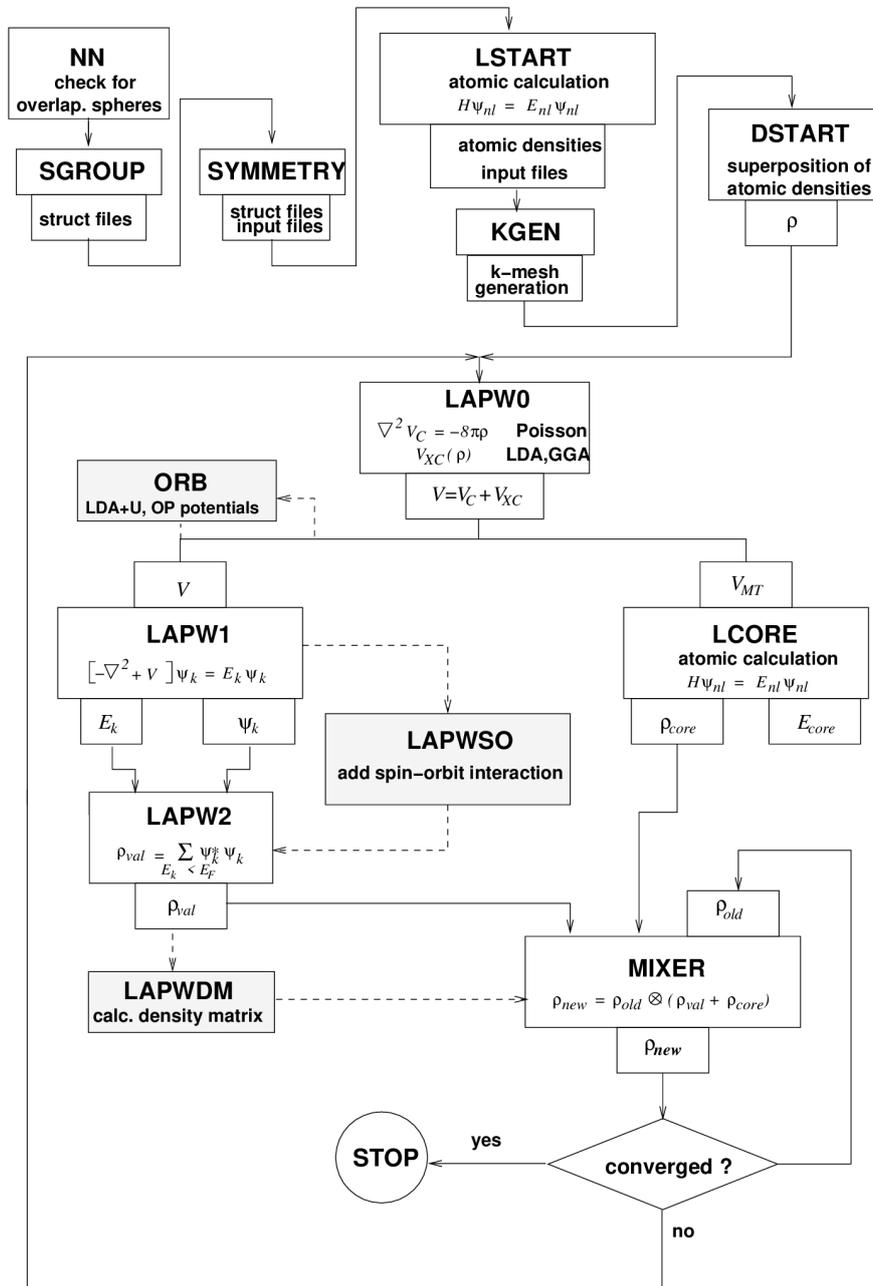


FIGURE 2.3 – Organigramme du code Wien2k.

CHAPITRE 3

RÉSULTATS ET DISCUSSIONS

3.1 Introduction

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

Nous nous sommes intéressés à l'étude des propriétés structurales et électroniques des alliages demi-Heusler qui se cristallisent, généralement, dans la structure cubique à face centrée (groupe spatial F-43m, Numéro 216).

Ils ont une structure non centro-symétrique de formule générale XYZ, où X et Y sont des métaux de transition et Z représente un élément non magnétique du groupe III, IV, ou V dans le tableau périodique.

La structure demi-Heusler est caractérisée par l'interpénétration de trois sous-réseaux cubique à faces centrées (cfc). En principe, trois arrangements atomiques non équivalents α, β, γ sont possibles dans ce type de structure.

Ces phases sont résumées dans le Tableau avec les positions 4a (0, 0, 0), 4b (1/2, 1/2, 1/2) et 4c (1/4, 1/4, 1/4).

TABLE 3.1 – Occupation des sites non équivalents au sein de la structure du type $C1_b$ pour les phases α, β, γ

LiAlX	Li	Al	X
Phase α	(0.5, 0.5, 0.5)	(0, 0, 0)	(0.25, 0.25, 0.25)
Phase β	(0, 0, 0)	(0.25, 0.25, 0.25)	(0.5, 0.5, 0.5)
Phase γ	(0.25, 0.25, 0.25)	(0, 0, 0)	(0.5, 0.5, 0.5)

Les configurations électroniques des atomes constituant les alliages demi-Heusler étudiés, sont :

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

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

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

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

3.2 Détail de calcul

Dans notre travail, nous avons utilisé la méthode des ondes planes augmentées et linéarisées à potentiel complet (FP-LAPW) [27, 28, 29]. Cette méthode de premier principe basée sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) est implémentée dans le code Wien2k. L'énergie d'échange et de corrélation est traitée par la LDA [19] et la GGA.

Les rayons de muffin-tin de tous les atomes est égale à 2. Les fonctions de base, les densités d'électrons et le potentiel sont développées en combinaison des harmoniques sphériques à l'intérieur des sphères muffin-tin jusqu'à $l = 10$ et en série de Fourier dans la région interstitielle avec un rayon de coupure $RK_{max} = Rmt_{min} \times K_{max} = 8$. Pour l'intégration dans la zone de Brillouin nous avons utilisé 120 points pour les phases α et β (Après les tests de convergence), et 511 points pour la phase γ .

Les bandes d'énergie et les densités d'états sont calculées en utilisant les approximations GGA de Perdew, Burke et Ernzerhoff (PBE) [21] et l'approximation de Becke-Johnson modifié (TB-mBJ) [31, 32] qui donne de bonne résultats pour le gap d'énergie.

3.3 Tests de convergence

Avant chaque étude, il est recommandé d'optimiser les paramètres numériques pour réaliser un bon compromis avec précision.

Pour cela, nous avons commencé cette étude par l'optimisation des paramètres utilisés dans le code WIEN2k, c'est-à-dire RK_{max} et le nombre de points K (nkpt). Cette optimisation est faite par l'étude de la variation de l'énergie totale E . Dans un premier temps, nous avons calculé l'énergie totale en faisant varier RK_{max} de 5 à 12 avec un pas de 1 et ceci pour une valeur fixe de K points égale à 1000. Par la suite, nous avons fixé le RK_{max} à la valeur optimale obtenue 8 et nous avons fait varier le nombre de points K dans

l'intervalle [200, 4000] pour les phases α et β et jusqu'à 18000 pour la phase γ . Les résultats de cette étude sont illustrés sur les Figures Fig.3.1–Fig.3.6.

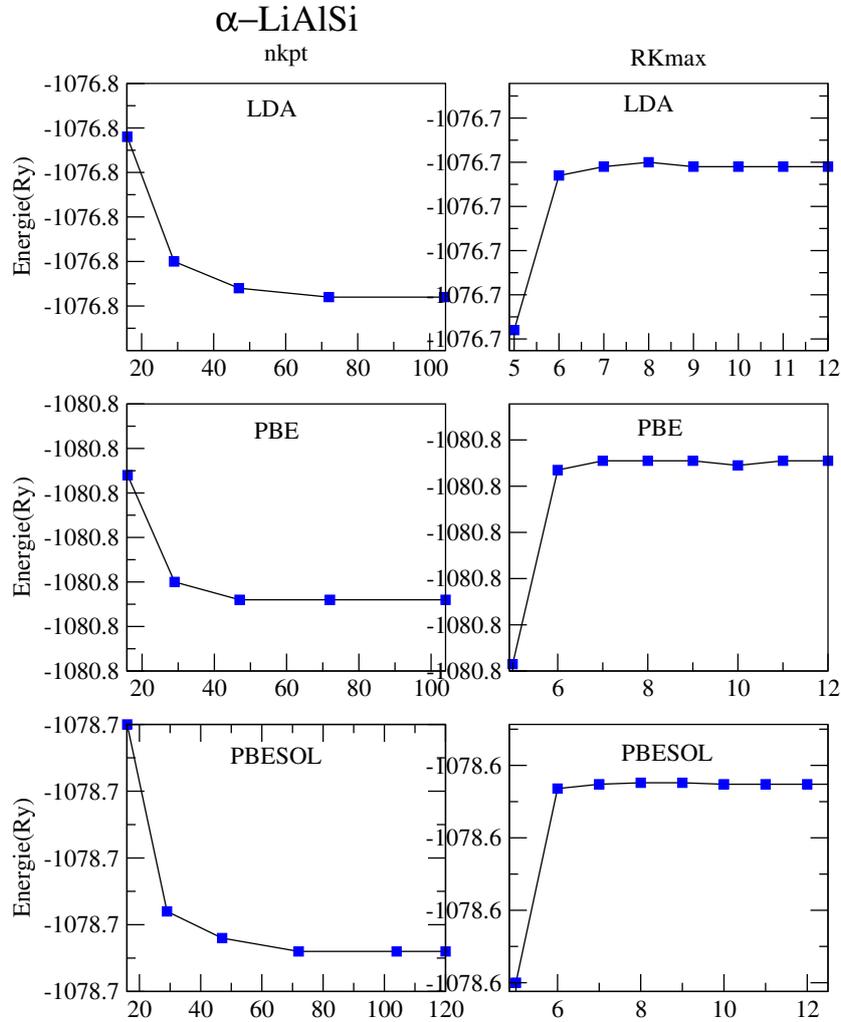


FIGURE 3.1 – Variation de l'énergie totale avec les paramètres RKmax et nkpt pour α -LiAlSi.

En examinant les courbes, nous remarquons que les valeurs optimales obtenues pour le RKmax et le nombre de points K sont respectivement égales à 8 et 1000 (73 points non équivalents par symétrie) pour les phases α et β et jusqu'à 18000 (511 points) pour la phase γ . Ce sont ces deux valeurs qui vont être utilisées dans nos calculs ultérieurement, à savoir l'étude des propriétés structurales et électroniques.

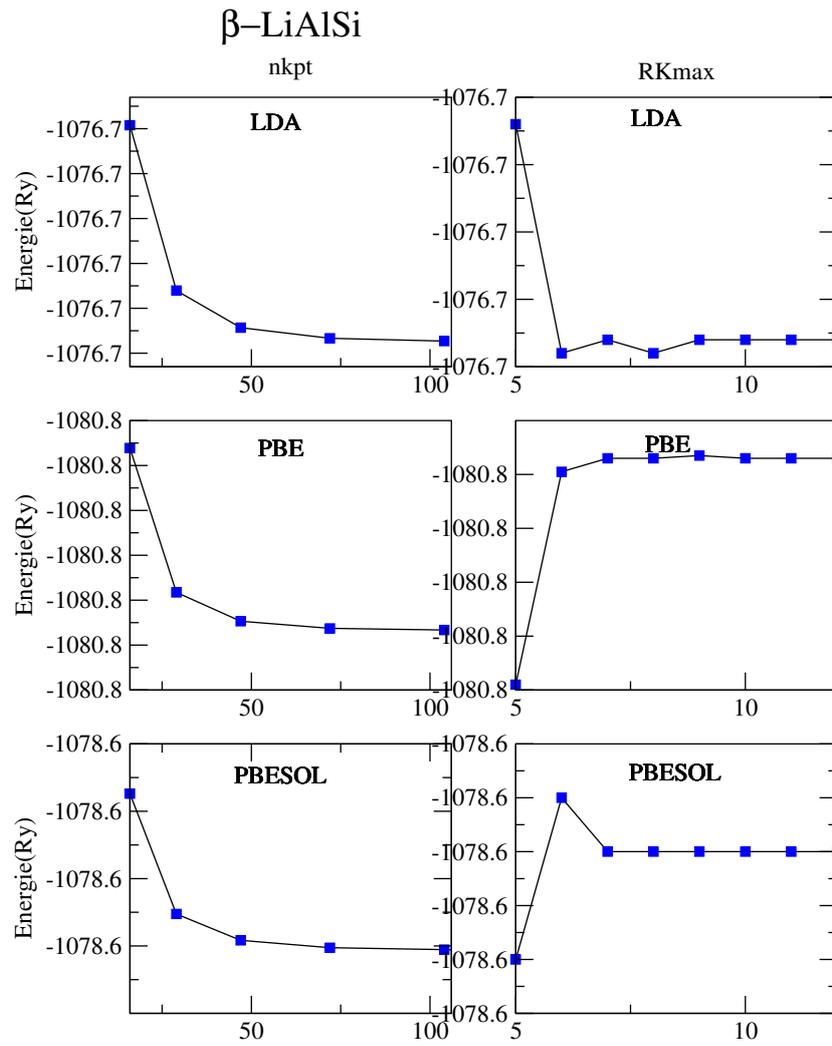


FIGURE 3.2 – Variation de l'énergie totale avec les paramètres RKmax et nkpt pour β -LiAlSi.

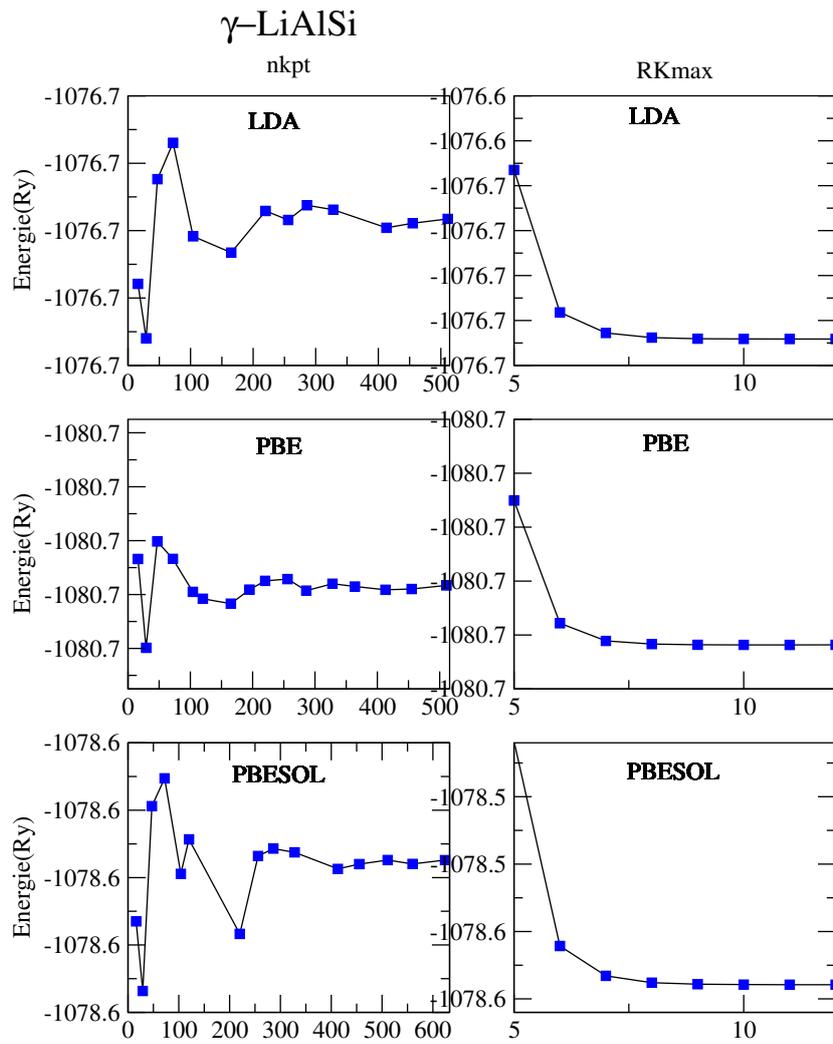


FIGURE 3.3 – Variation de l'énergie totale avec les paramètres RKmax et nkpt pour γ -LiAlSi.

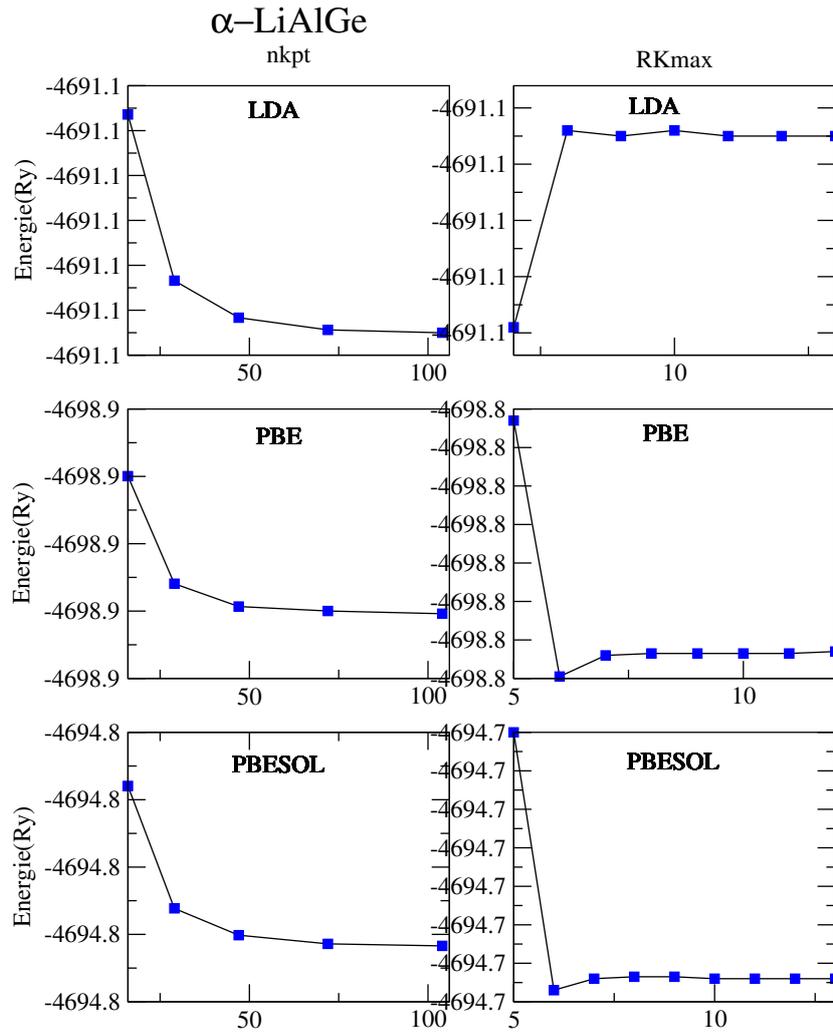


FIGURE 3.4 – Variation de l'énergie totale avec les paramètres RKmax et nkpt pour α -LiAlGe.

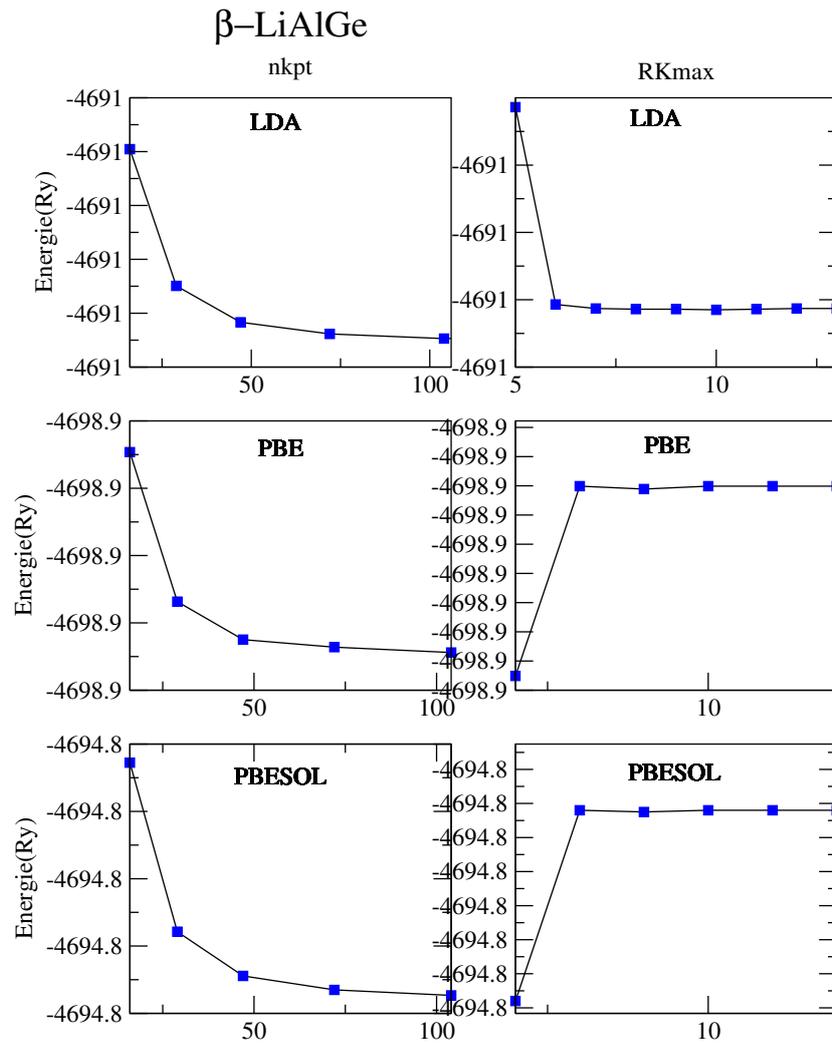


FIGURE 3.5 – Variation de l'énergie totale avec les paramètres RKmax et nkpt pour β -LiAlGe.

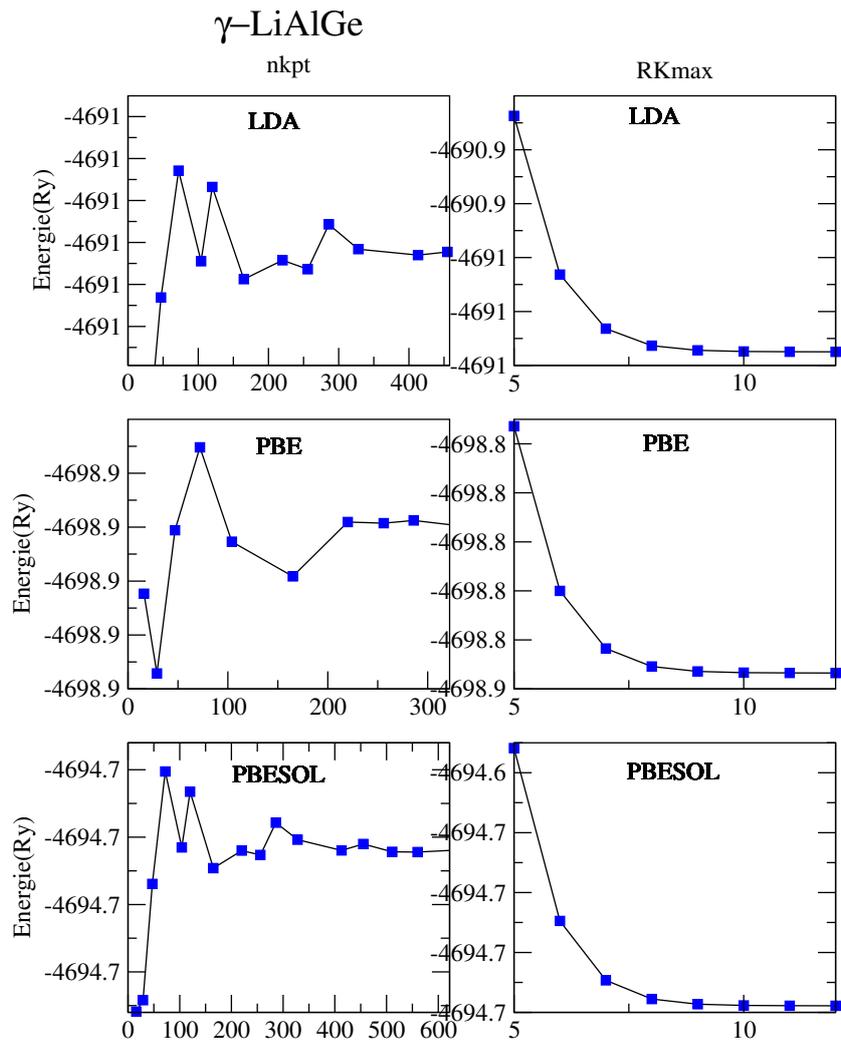


FIGURE 3.6 – Variation de l'énergie totale avec les paramètres RKmax et nkpt pour γ -LiAlGe.

3.4 Propriétés structurales

La structure cubique des composés LiAlSi et LiAlGe est totalement caractérisé par le paramètre de maille a_0 , les positions atomiques sont fixées par symétrie.

La procédure commune utilisée pour déterminer les propriétés structurales telles que le paramètre de maille a_0 , le module de compressibilité B et sa dérivée B' , au voisinage de l'équilibre consiste à évaluer l'énergie totale du système pour différentes valeurs de volume de la maille élémentaire au voisinage de sa valeur expérimentale.

Les résultats obtenus sont ajustés par l'équation d'état de Murnaghan [33] qui est donnée par l'expression suivante :

$$E_T(V) = \frac{BV}{B'} \left[\frac{(V_0/V)^{B'}}{B' - 1} \right] + E_0 - \frac{V_0 B}{B' - 1} \quad (3.1)$$

avec E : l'énergie totale.

B : le module de compressibilité.

B' : la dérivée première du module de compressibilité par rapport à la pression.

V : le volume de la maille.

V_0 : le volume de la maille élémentaire à l'équilibre.

Le paramètre du réseau à l'équilibre statique est donné par le minimum de la courbe $E_T(V)$, tandis que le module de compressibilité B est déterminé à partir de la relation :

$$B = V \frac{\partial^2 E}{\partial V^2} \quad (3.2)$$

Le volume est lié à la pression P par la relation suivante :

$$V = V_0 \left[1 + \frac{B'P}{B} \right] \frac{1}{B'} \quad (3.3)$$

Les variations de l'énergie totale en fonction du volume pour les deux matériaux sont représentées dans les figures (3.7) et (3.8). L'examen des résultats exposés sur ces figures montre que les matériaux étudiés LiAlSi et LiAlGe sont plus stable dans la phase α .

Les résultats obtenus pour les valeurs du paramètre de réseau, module de compressibilité et sa dérivée première des deux composés sont donnés dans les tableaux 3.2 et 3.3, comparés aux valeurs expérimentales. Pour la phase la plus stable, α , nos résultats indiquent que le paramètre de maille est sous

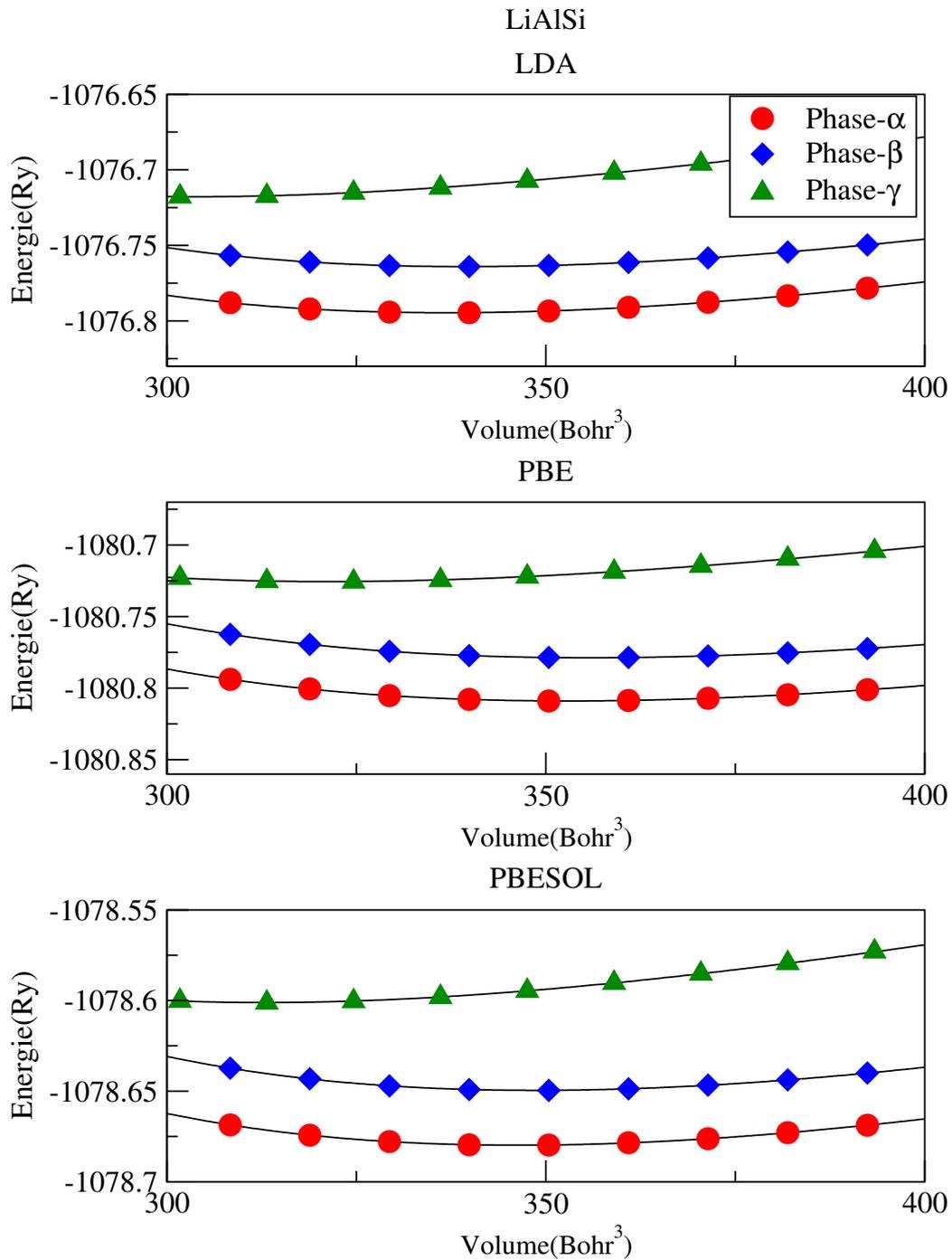


FIGURE 3.7 – La variation de l'énergie totale en fonction du volume du composé LiAlSi.

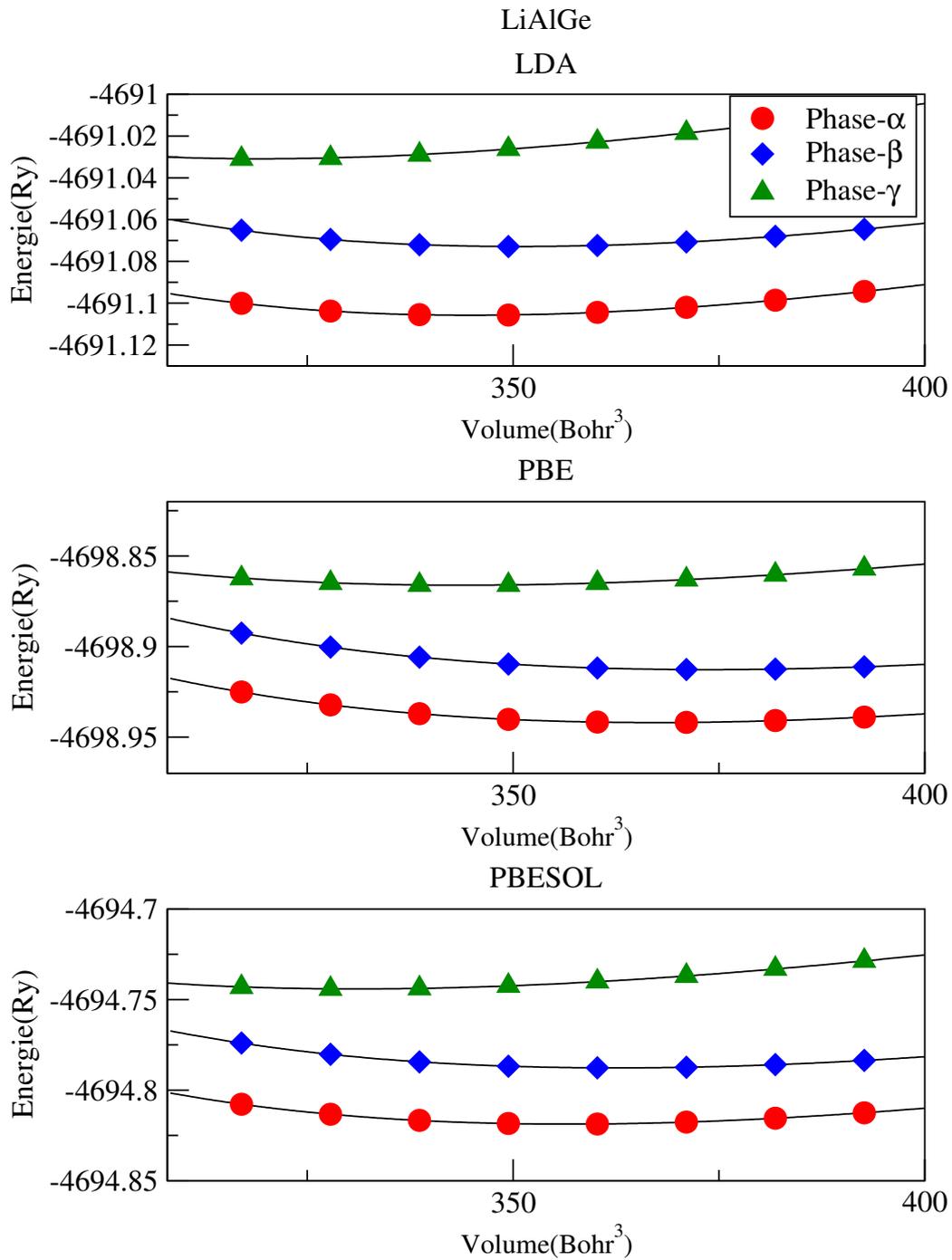


FIGURE 3.8 – La variation de l'énergie totale en fonction du volume du composé LiAlGe.

estimé par la LDA et la GGA(PBESOL), et surestimés par la GGA(PBE). Pour LiAlSi le meilleur résultats est obtenu par la GGA (PBE) est pour LiAlGe c'est la GGA(PBESOL) qui donne le meilleur résultat.

TABLE 3.2 – Paramètres structuraux, paramètre de réseau a_0 en (Å), le module de compression B (GPa) et sa dérivé B' pour LiAlSi.

		a_{cal}	B	B'
	Expt.	5.922 ¹		
α -LiAlSi	<i>LDA</i>	5.85	68.09	4.27
	<i>PBE</i>	5.94	62.42	4.05
	<i>PBESOL</i>	5.9	64.97	4.09
β -LiAlSi	<i>LDA</i>	5.86	65.30	4.32
	<i>PBE</i>	5.95	59.57	4.08
	<i>PBESOL</i>	5.91	62.28	4.14
γ -LiAlSi	<i>LDA</i>	5.65	64.15	5.00
	<i>PBE</i>	5.75	55.55	4.65
	<i>PBESOL</i>	5.70	60.24	4.76

¹Ref. [34]

TABLE 3.3 – Paramètres structuraux, paramètre de réseau a_0 en (Å), le module de compression B (GPa) et sa dérivé B' pour LiAlGe.

		a_{cal}	B	B'
	Expt.	5.977 ¹		
α -LiAlGe	<i>LDA</i>	5.89	63.62	4.84
	<i>PBE</i>	6.02	55.74	4.17
	<i>PBESOL</i>	5.96	59.57	4.25
β -LiAlGe	<i>LDA</i>	5.92	59.03	4.44
	<i>PBE</i>	6.05	51.72	4.13
	<i>PBESOL</i>	5.99	55.44	4.24
γ -LiAlGe	<i>LDA</i>	5.74	55.97	4.33
	<i>PBE</i>	5.89	48.00	4.04
	<i>PBESOL</i>	5.81	52.55	4.15

¹Ref. [34]

3.5 Propriétés électroniques

Les propriétés électroniques des semi-conducteurs sont déterminées essentiellement à partir du calcul de la structure de bande et la densité d'états électronique ainsi de la valeur de l'énergie séparant le maximum de la bande de valence et le minimum de la bande de conduction dite "gap d'énergie". Ce dernier paramètre est très important, cependant, sa valeur est généralement sous-estimée par LDA et GGA. Pour améliorer la valeur du gap nous avons utilisé l'approximation TB-mBJ.

3.5.1 Structure de bandes d'énergie

Les courbes de structure de bande représentent les énergies possibles d'un électron en fonction du vecteur d'onde. Par conséquent, ces courbes ont une présentation dans l'espace réciproque. Généralement, on peut distinguer sur le spectre de ces courbes trois régions différentes, appelée bande de valence, bande de conduction ainsi que la bande qui les sépare et qu'on la nomme bande interdite ou le gap. Les bandes d'énergies illustrées sur les figures 3.9-?? montrent que dans les phases α et β les deux matériaux sont des semi-conducteurs tandis que la phase γ est métallique. En plus, l'utilisation de l'approximation TB-mBJ donne des valeurs des gaps plus élevées par rapport à l'approximation GGA (PBE) (voir tableau 3.4).

TABLE 3.4 – Les gaps d'énergies en (eV) de LiAlSi, LiAlGe en utilisant l'approximation TB-mBJ et l'approximation GGA-PBE (entre parenthèses).

Composes	phase	$\Gamma - \Gamma$	$\Gamma - L$	$\Gamma - X$	Nature
LiAlSi	α	2.11 (1.74)	1.76 (1.23)	0.51 (0.11)	indirect
	β	2.44 (2.06)	1.44 (1.00)	0.88 (0.49)	indirect
LiAlGe	α	1.95 (1.22)	1.48 (0.95)	0.54 (0.06)	indirect
	β	1.77 (1.10)	0.98 (1.04)	0.78 (0.38)	indirect

Pour la phase α des deux matériaux figures (3.9 et 3.10) on observe que le maximum de la bande de valence (VBM) est situé au point Γ , par contre le minimum de la bande de conduction (CBM) est situé au point X, ce qui entraîne une transition de bande d'énergie interdite indirecte ($\Gamma - X$), c'est-à-dire gap indirect.

Les bandes d'énergie de la phase β sont presque similaire aux bandes de la phase α , avec de petit différence dans les détails. La différence la plus importante est dans les gap d'énergie. On remarque une augmentation des

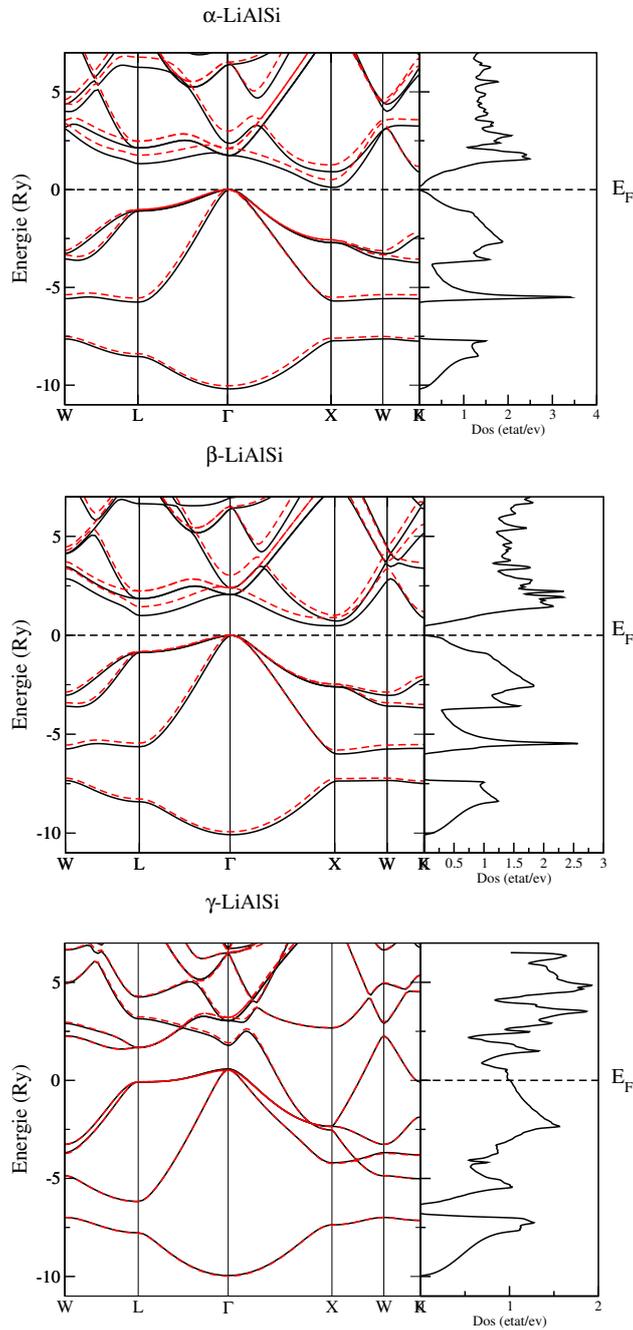


FIGURE 3.9 – La structure de bandes (à gauche), les lignes continues représentent les résultats obtenus par la GGA (PBE) et les lignes discontinus sont celles obtenus par l’approximation TB-mBJ. La densité d’états totales (à droite) de LiAlSi est pour la GGA (PBE).

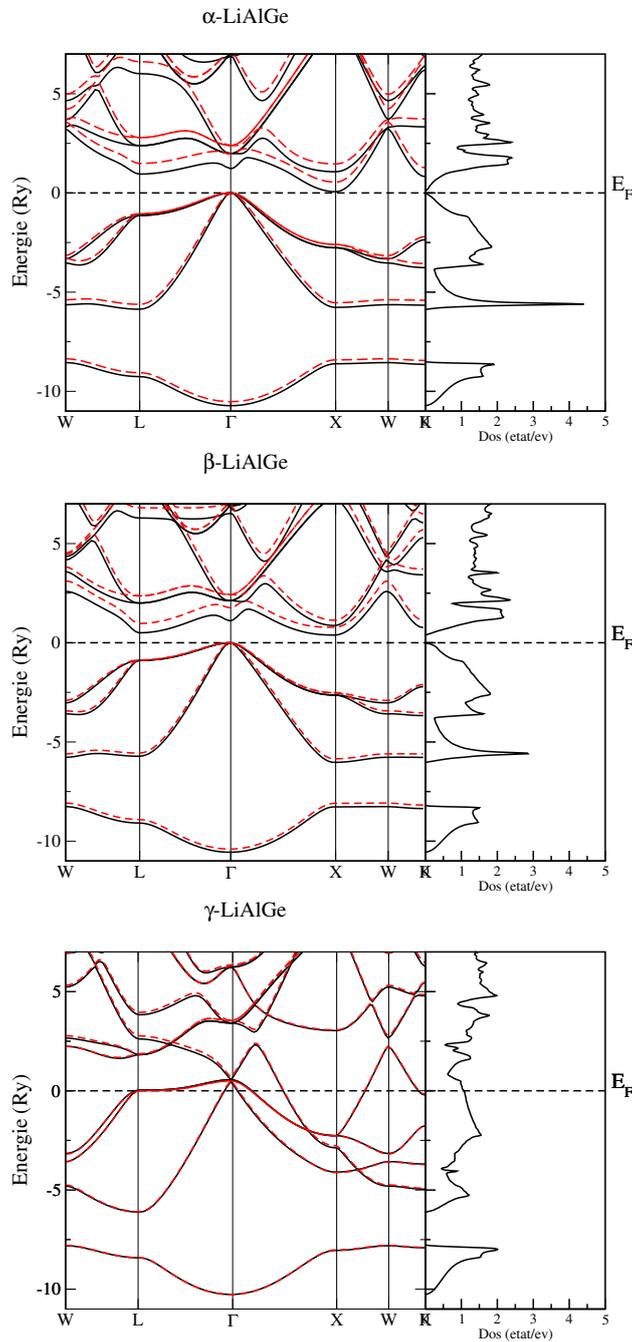


FIGURE 3.10 – La structure de bandes (à gauche), les lignes continues représentent les résultats obtenus par la GGA (PBE) et les lignes discontinus sont celles obtenus par l’approximation TB-mBJ. La densité d’états totales (à droite) de LiAlGe est pour la GGA (PBE).

gaps par rapport à la phase α .

Pour la phase γ , selon les figures (3.9 et 3.10), on observe un chevauchement entre les bandes au niveau de Fermi qui confirme le caractère métallique de cette phase pour les deux composés.

3.5.2 Les densités d'états (DOS)

La densité d'états électronique est une grandeur essentielle pour estimer la distribution d'énergie d'électron dans les bandes de valence et de conduction. Pour déterminer la nature de la structure électronique de bandes, nous avons calculé la densité d'états (DOS) totale et partielle de LiAlSi et LiAlGe.

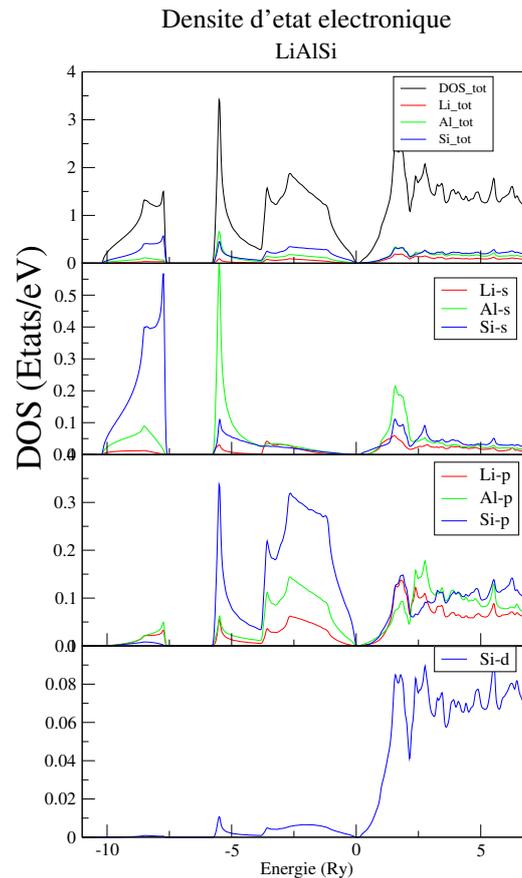


FIGURE 3.11 – Les densités d'états électroniques totales et partielles du composé LiAlSi.

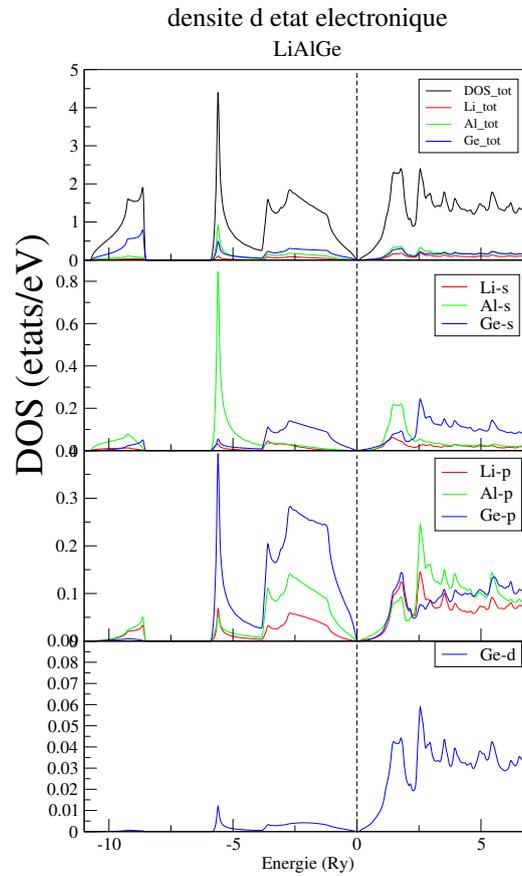


FIGURE 3.12 – Les densités d'états électroniques totales et partielles du composé LiAlGe.

Les figures (3.11) et (3.12) illustrent les densités d'états totales et partielles de ces composés.

Les densités d'états partielles (PDOS), illustrées sur la figure (3.11), montrent que les bandes d'énergie de LiAlSi sont décomposées en trois régions :

- La première région indiquant les énergies plus basses autour de -7.5 eV LiAlSi est dominée par les états s de l'atome *Si* avec une petite contribution des états p des atomes *Li*.
- La deuxième région [-4.5 eV - 0 eV]; les hautes bandes de valence est dominée essentiellement par les états p de l'atome *Si* avec des états s de l'atome *Al*.
- La dernière région [1 eV-8 eV]; les bandes de conduction est un mé-

lange des états s, p de tous les atomes.

Pour LiAlGe les densités d'états partielles (PDOS) obtenues, illustrées sur la figure (3.12), montrent que les bandes d'énergie sont décomposées en trois régions :

- La première région indiquant les énergies plus basses autour de -7.5 eV est dominée par les états s et p de l'atome *Al* avec une petite contribution des états s de l'atome *Ge* et p de l'atome *Li*.
- La deuxième région [-4.5 eV-0 eV]; les hautes bandes de valence sont formées essentiellement par les états p de l'atome *Ge* et avec des états s de l'atome *Al*.
- La dernière région [1 eV-8 eV]; les bandes de conduction sont un mélange des états s et p de tous les atomes.

3.5.3 Densité de charge

Pour connaître la nature et le caractère des liaisons entre les atomes, et pour expliquer le transfert de charge, nous avons calculé les densités de charge des composés LiAlSi et LiAlGe.

Nous avons étudié la densité de charge de valence en traçant le profil dans la direction [111] (voir figures 3.13-3.18).

Pour la phase α le profil présente un maximum du côté des atomes Si et Ge ce qui montre la forte localisation de la densité de charge dans cette région. L'attraction exercée par les atomes de Silicium et de Germanium sur les électrons est plus forte que celle exercée par les atomes de lithium et aluminium ceci est naturel puisque les atomes de Si et Ge sont plus électronégatifs que Li et Al. Le profil de la densité de charge met clairement en évidence la nature fortement ionique des liaisons Li-Si dans LiAlSi et Li-Ge dans LiAlGe. En remarque aussi la présence d'une charge importante dans la région entre les atomes Al et Si dans LiAlSi, et les atomes Al et Ge dans LiAlGe. Ce qui montre la nature covalente des liaisons Al-Si et Al-Ge. On peut dire que la phase alpha contient deux type de liaisons chimique, le premier avec un caractère covalent dominant et le deuxième avec un caractère ionique dominant.

De même pour la phase β , le profil présente un maximum du côté des atomes Si et Ge. On observe la présence d'une charge importante dans la région entre les atomes Al et Si dans LiAlSi, et les atomes Al et Ge dans LiAlGe. On constate aussi une faible densité entre les atomes Li et Al ce qui indique la nature ionique de cette liaison. Donc la phase β est aussi caractérisée par le caractère dual des liaisons.

Dans la phase γ on remarque l'absence de charge entre les atomes Al-Li, Li-Si et Li-Ge ce qui montre que ces liaisons ne sont pas covalentes. Alors, la charge n'est localisée entre les atomes, dans ce cas on peut dire que la charge est distribuée dans toute la cellule. On parle ainsi de nature métallique de la phase γ en accord avec les bandes d'énergie.

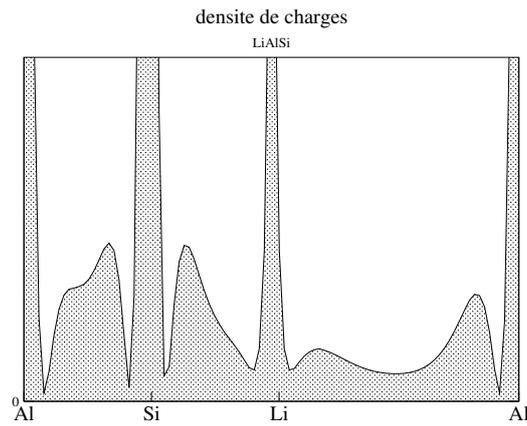


FIGURE 3.13 – Le profil de la densité de charge dans la direction [111] pour α -LiAlSi.

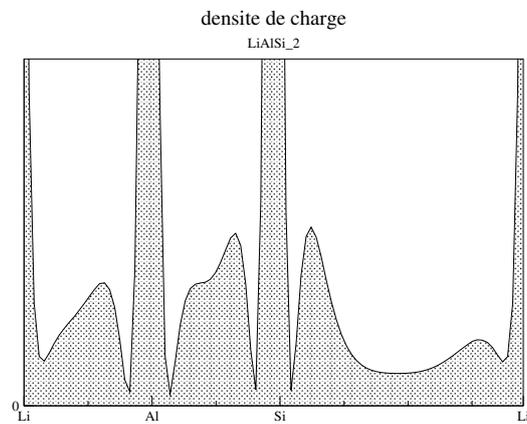


FIGURE 3.14 – Le profil de la densité de charge dans la direction [111] pour β -LiAlSi.

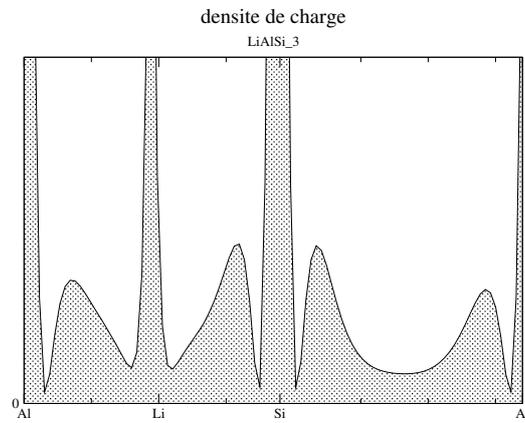


FIGURE 3.15 – Le profil de la densité de charge dans la direction $[111]$ pour γ -LiAlSi.

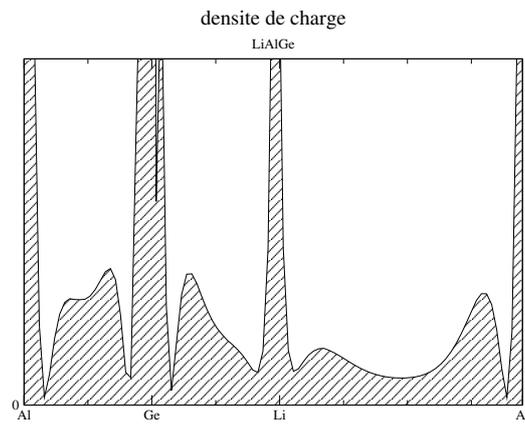


FIGURE 3.16 – Le profil de la densité de charge dans la direction $[111]$ pour α -LiAlGe.

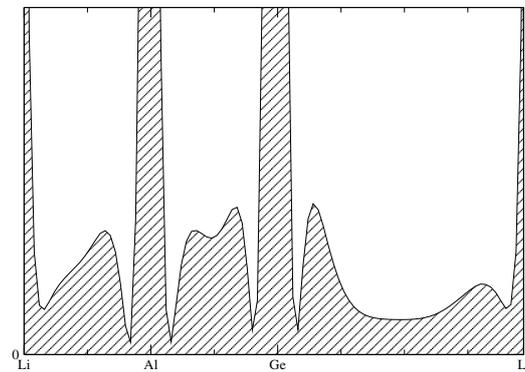


FIGURE 3.17 – Le profil de la densité de charge dans la direction $[111]$ pour β -LiAlGe.

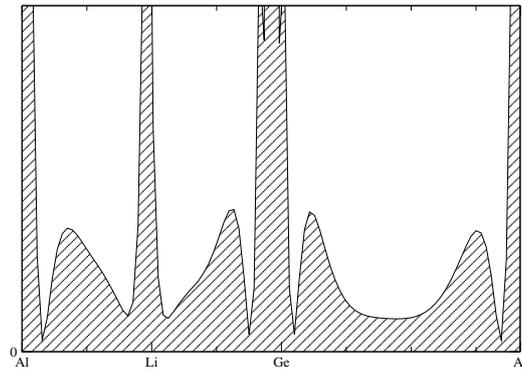


FIGURE 3.18 – Le profil de la densité de charge dans la direction $[111]$ pour γ -LiAlGe.

CHAPITRE 4

CONCLUSION GÉNÉRAL

Les travaux de recherche menés dans le cadre de ce mémoire sont portés sur une étude théorique des propriétés structurales et électroniques des composés demi-Heusler LiAlSi et LiAlGe à l'aide de la méthode FP-LAPW dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de la densité. L'énergie d'échange et de corrélation est traitée par l'approximation de la densité moyenne et celle du gradient généralisé (GGA).

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

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

Les densités de charge le long de la direction [111] montrent le caractère covalent des liaisons dans les phases α et β , et le caractère métallique des liaisons dans la phase γ , ces résultats sont consistents avec les bandes d'énergies.

BIBLIOGRAPHIE

- [1] H. Nowotny, K. Bachmayer, Monatsch. Chem. 81 (1950) 488.
- [2] Heusler F, Starck W and Haupt E 1903 Verh. D. DPG 5 220.
- [3] Felser C, Fecher G H and Balke B 2007 Angew. Chem. Int. Ed. 46 668–99
- [4] R. Juza, F. Hund, Z. Anorg. Chem. 257 (1948) 1.
- [5] L. Damewood, B. Busemeyer, M. Shaughnessy, C. Y. Fong, L. H. Yang, and C. Felser, Phys. Rev. B 91 (2015) 064409.
- [6] F. Heusler, “Übermagnetische Manganlegierungen,” Verhandlungen Dtsch. Phys. Ges, 5 (1903) 219.
- [7] H. Tuzcuoglu, « Corrélation entre les propriétés structurales et magnétiques des couches minces et nanostructures de Co_2FeAl », Laboratoire des sciences des procédés et des matériaux (LSPM) Université Paris Nord-Paris XIII, Thèse (2014).
- [8] H. ZENASNI. Thèse de doctorat. Université Abou Bakur Belkaid de Tlemcen (2013).
- [9] R. Nesper. Progr. Solid St. Chem., 20 :1, 1990.
- [10] Schrodinger E, Quantisierung, Ann. D. Physik 79 (1926) 361-376.
- [11] D .R. Hartree. Proc. “The Wave Mechanics of an Atom with a Non-Coulomb Central Field. Part I. Theory and Methods” Cambridge Philos. Soc., 24 (1928) 89.
- [12] V.A. Fock, Z. Phys. 15, (1930) 126 .
- [13] L.H. Thomas, “The calculation of atomic fields” Proc. Camb. Phil. Sos. 23 (1927) 542.
- [14] E.Z. Fermi, “Eine statistische Methode zur Bestimmung einiger Eigenschaften des Atoms und ihre Anwendung auf die Theorie des periodischen Systems der Elemente” Phys. 48 (1928) 73.

-
- [15] P. Hohenberg, W. Kohn : “ Inhomogeneous Electron Gas” Phys. Rev. B 136 (1969) 864.
- [16] W. Kohn, L. J. Sham, Phys. Rev. A 1133 (1965) 140.
- [17] R. M. Dreizler and J. da Provincia, “Density Functional Methods in Physics“, (Plenum, New York), (1985).
- [18] A. D. Becke, “Density-functional exchange-energy approximation with correct asymptotic behavior” Phys. Rev. A 38 (1988) 3098.
- [19] J. P. Perdew. and Y. Wang, Phys. Rev. B **45**, 13244 (1992).
- [20] J. P. Perdew, J. A. Chevary, S. H. Vosko, K. A. Jackson, M. R. Peederson, D. J. Singh and C. Fiolhais, “Atoms, molecules, solids, and surfaces : Applications of the generalized gradient approximation for exchange and correlation” Phys. Rev. B 46 (1992) 6671.
- [21] J.P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof, Generalized gradient approximation made simple, Phys. Rev. Lett. 77, (1996) 3865.
- [22] C. G. Broyden. Math. Comp, 19, (1965) 577
- [23] J.C. Slater, “Wave Functions in a Periodic Potential” Phys. Rev. 51 (1937) 846.
- [24] M. B. Kanoun. thèse de doctorat. First-Principles study of Structural, Elastic and Electronic Properties of AlN and GaN Semiconductors under Pressure Effect and Magnetism in AlN :Mn and GaN : Mn systems, Univesité de Tlemcen. (2004).
- [25] O. K. Andersen, Phys. Rev. B12 (1975) 3060.
- [26] D.D. Koelling and G.O. Arbman, “Use of energy derivative of the radial solution in an augmented plane wave method : application to copper” J. Phys. F 5 (1975) 2041.
- [27] D. Singh, *Planes waves, pseudo-potentiels and the LAPW method*, (Kluwer Academic Publishers1994).
- [28] P. Blaha, K. Schwarz and J. Luitz, WIEN97, Vienna University of Technology, 1997. Improved and updated Unix version of the original copyrighted WIEN code, which was published by P. Blaha, K. Schwarz, P. I. Sorantin and S. B. Trickey, Comput. Phys. Commun, 59, 399 (1990).
- [29] P. Blaha, K. Schwarz, G. K. H. Madsen, D. Kvasnicka, J. Luitz, WIEN2K, An Augmented Plane Wave + Local Orbitals Program for Calculating Crystal Proprieties, Kalheinz Scharz, Techn. Universität Wien, Austria, 2001, ISBN 3-9501031-2.
- [30] D. Shifert, Phys. Rev. B 10 (1974) 3316.
- [31] A.D. Becke, E.R. Johnson, J. Chem., 124 (2006) 221101.

-
- [32] F. Tran, P. Blaha, Phys. Rev. Lett., 102 (2009) 226401. .
- [33] F.D. Murnaghan, Proc. Nat.Acad. Sci. USA 30 (1944) 5390.
- [34] W. Bockelmann, H.U. Schuster, Z. für Anorg. Allg. Chem. 410 (1974) 233–240.