

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE & POPULAIRE

MINISTRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR & DE LA
RECHERCHE SCIENTIFIQUE



UNIVERSITE DJILLALI LIABES
FACULTE DES SCIENCES
SIDI BEL-ABBÈS

BP 89 SBA 22000 –ALGERIE-

TEL/FAX 048-54-43-44

THESE DE DOCTORAT

Présenté par:

Mr BENZOU DJI FETHI

*Pour obtenir le grade de
Docteur En Sciences Physiques*

Spécialité : Sciences Physiques.

Option : Physique et chimie des matériaux.

Intitulé

***Investigation des propriétés électroniques et
mécaniques des composés des semi-Heusler MRhSb
(M=Ti, Zr ,Hf)***

Mémoire soutenu le 06/02/2020

Devant le jury composé de :

Président : *Mr TADJER Abdelkader. professeur Univ. Sidi Bel Abbès*

Encadreur : *Mr YAKOUBI Abdelkader. professeur Univ. Sidi Bel Abbès*

Examineurs : *Mr KHACHAI Houari. professeur Univ. Sidi Bel Abbès*

Mr KHENATA Rabah professeur Univ Mascara

Mr DOUMI Bendouma MCA Univ Saida

Mr MOKADEM Assel MCA CU El bayadh

Remerciements

Ce projet n'aurait pas été réalisé sans la bénédiction du Bon Dieu, qui a partagé ses sciences avec nous et qui a entendu nos prières. Je remercie le bon dieu de m'avoir donné la force et le courage afin d'accomplir mes études.

Ce travail a été effectué au laboratoire d'étude des matériaux et instrumentations optiques (lemio), faculté des sciences exactes département des matériaux et développement durable-université djillali liabes-sidi bel-abbès.

Je tiens à exprimer ma plus sincère gratitude à mon directeur de thèse, M^r Yakoubi Abdelkader professeur à l'université de sidi-bel-abbès qui m'a apporté tout au long de ce travail, le précieux soutien de son expérience, pour ses discussions utiles et fructueuses, et ses Conseils précieux. Sa patience et ses conseils m'ont permis, quelles que soit les difficultés rencontrées, de mener à bien mon travail de thèse.

Je tiens à remercier vivement M^r Tadjer abdelkader professeur à l'université de sidi-bel-abbès de bien vouloir me faire l'honneur d'examiner et de présider le jury de cette thèse.

J'adresse aussi mes remerciements aux messieurs:

M^r KHACHAI Houari professeur Univ. Sidi Bel Abbès

M^r KHENATA Rabah professeur Univ Mascara

M^r DOUMI Bendouma MCA . Univ Saida

M^r MOKADEM Allel MCA. CU El bayadh

pour avoir bien voulu faire partis du jury, qu'ils trouvent ici l'expression de mon profond respect.

Mes remerciement vont aussi à mes amis Djillali Bensaid, Abdelhamid dahou, Ferhat Bhehab ,Hadj Belhirane , tidjini ziadi, Mouad Mebrek ,Keira Mami pour leur soutien moral et leur aide durant ces années de recherches et à tous ceux qui m'ont soutenu de près ou de loin.

Dédicace

Je dédie ce travail

A la mémoire de mes parents

A ma femme

A mes enfants Prunelles de mes yeux

mohamed abderahmen , mohamed abdallah ,ahmed

abderahim et mohamed abdelaziz

A mes sœurs et mes frères.

A Mes amis

Djillali Bensaid, Abdelhamid dahou, Ferhat Bhehab ,Hadj

Belhirane , tidjini ziadi, Mouad Mebrek.

Sommaire

Liste des figures	I
Liste des tableaux	II
Introduction générale	1
Références	4

Chapitre I : Généralités sur les Alliages Heuslers.

I. 1. Introduction	5
I. 2. Généralités sur les Alliages Heuslers	5
I.3. Nomenclature des alliages Heuslers	7
I.3.1. Alliages demi-Heuslers (Half-Heuslers)	7
I.3.2. Alliages Full-Heuslers	7
I.4. Classification et structure cristalline des alliages d'Heuslers	7
I.4.1. Structure cristalline des alliages demi-Heuslers (half-Heuslers)	8
I.4.2. Structure cristalline des alliages full-Heuslers	10
Références.....	13

Chapitre II La théorie de la Fonctionnelle de la Densité.

II.1 Introduction	15
II.2 Théorie de la Fonctionnelle de la Densité.....	18
II.2.1 Introduction	18
II.2.2. Approximation de Born-Oppenheimer.....	19
II.2.3. Approximation de Hartree (électron libre).....	19
II.2.4. Approximation de Hartree-Fock.....	21
II.2.5. Théorème de Hohenberg et Kohn.....	21
II.3. La notion de la fonctionnelle de densité :.....	23
II.3.1. Les différentes interactions présentes dans la fonctionnelle.....	24
II.3.2 Energie d'échange et de corrélation.....	25
II.3.3. L'approximation de la densité locale(LDA).....	25
II.3.4 Modèle de Ceperley et alder.....	26

II.3.5	Modèle de Hedin et lundqvist :	27
II.3.6	L'approximation du gradient généralisé(GGA)	28
II.3.7	L'approximation GW :	28
II.3.8	Potentiel de Becke et Jonson modifier mBJ :	29
II.4	Energie totale de Kohn et Sham :	31
II.5	Résolution de l'équation de KOHN et SHAM :	31
	Références	35

Chapitre III Méthodes de calcul ab-initio.

III.1	Introduction	37
III.2	La Méthode des ondes planes linéairement augmentées (FP-LAPW)	38
III.2.1	La Méthode des ondes planes augmentées (APW)	38
III.2.2	Principe de la méthode (FP-LAPW)	40
III.2.3	Les rôles des énergies de linéarisation (E_l) :	41
III.3	Construction des fonctions radiales :	42
III.3.1	Les fonctions radiales non relativistes :	42
III.3.2	Les fonctions radiales relativistes :	44
III.3.3	Détermination des coefficients $A_{\ell m}$ et $B_{\ell m}$:	48
III.4	La solution de l'équation de Poisson	49
III.5	Le potentiel d'échange et de corrélation :	52
III.6	La structure du programme :	53
III.6.1	La méthode de la solution :	53
	Références	56

Chapitre IV : Résultats et Discussion

IV.1	Détails de calcul	57
IV.2	Résultats et discussions	57
IV.2.1	Propriétés structurales	57
IV.2.2	Propriétés élastiques	61
IV.2.3	Propriétés électroniques	63

IV.2.3.1. Structure de bande.....	63
IV.2.3.2. Densité électronique d'états (DOS).....	66
IV.2.3.3 Densité de charge et transfert de charge.....	70
IV.2.4. Propriétés optiques.....	72
IV.2.4.1. Fonction diélectrique	72
IV.2.4.2. calcul de l'indice de réfraction et du coefficient d'extinction.....	75
IV.2.4.3. calcul de la réflectivité.....	77
IV.2.4.4. calcul des spectres de perte d'énergie des électrons.....	78
IV.2.4.5. calcul Coefficient d'Absorption.....	79
IV.2.5. Propriété thermodynamiques:.....	80
IV.2.5.1. Modèle d'Einstein.....	80
IV.2.5.2. Modèle de Debye.....	80
IV.2.5.3. La loi de Dulong et Petit.....	81
IV.2.5.4. Formalisme du Modèle Quasi-harmonique de Debye.....	81
IV.2.6. Propriétés thermoélectrique:.....	85
IV.2.6.1. Introduction.....	85
IV.2.6.2. Généralités sur la thermoélectricité.....	85
IV.2.6.3. Application potentielles.....	86
IV.2.6.4. Effets thermoélectriques.....	86
IV.2.6.4.1 Effet Seebeck.....	86
IV.2.6.4.2. Effet Peltier.....	87
IV.2.6.4.3. Effet Thomson.....	87
IV.2.6.5. Grandeurs caractéristiques d'un matériau thermoélectrique.....	87
IV.2.6.5.1 Coefficient Seebeck.....	87
IV.2.6.5.2. Conductivité électrique.....	88
IV.2.6.5.3. Conductivité thermique.....	88
IV.2.6.5.4. Facteur de mérite.....	89
IV.2.6.6 Formalisme théorique et résolution.....	90
IV.2.6.6.1 La théorie semi-classique de transport.....	90
IV.2.6.6.2 Équation de Transport de Boltzmann.....	90
IV.2.6.6.3. Approximation de temps de relaxation.....	92
Conclusion générale.....	98
Références:.....	100

Liste des figures

Figure I.1 Principales combinaisons de formation d'alliages Heuslers.	6
Figure I.2 Structure générale des composés Heusler (a) structure $L2_1$ alliage Heusler et (b) structure C1b demi-Heusler.....	8
Figure I.3 Composition de la structure cristalline C1b de l'alliage Heusler.	9
Figure I.4 aperçu sur les différents types de structures cristallines pour les alliages Heuslers.....	12
Figure II.1 : Le cycle self –consistant de la densité de la fonctionnelle.....	34
Figure III.1. Figure III.1 : Potentiel « Muffin-Tin »	38
FigureIII-2 : La solution de l'équation de poisson en utilisant l'approche de la pseudo-charge.....	50
Figure III-3 : La construction du potentiel d'échange et de corrélation.....	53
FigureIII.2. organigramme de la méthode FP-LAPW (Wien2k).....	55
Figure IV.1 : structure cristalline du semi-Heusler TiRhSb.....	57
Figure IV.2(a) : Variation de l'énergie totale en fonction du volume de l'alliage : TiRhSb....	59
Figure IV.2(b) : Variation de l'énergie totale en fonction du volume de l'alliage : ZrRhSb...	60
Figure IV.2(c) : Variation de l'énergie totale en fonction du volume de l'alliage : HfRhSb...	60
Figure IV.3(a). Structure de bande de l'alliage TiRhSb en utilisant la LDA et mBJ-LDA.....	64
Figure IV.3(b). Structure de bande de l'alliage ZrRhSb en utilisant la LDA et mBJ-LDA.....	65
FigureIV.3(c). Structure de bande de l'alliage HfRhSb en utilisant la LDA et mBJ-LDA.....	65
Figure IV.4(a) : densité d'état totale (TDOS) et partielle (PDOS) du composé semi-Heusler TiRhSb en utilisant l'approximation mBJ- LDA.....	67
Figure IV.4(b) : densité d'état totalt (TDOS) et partielle (PDOS) du composé semi-Heusler ZrRhSb en utilisant l'approximation mBJ- LDA.....	68

Figure IV.4(c) : densité d'état totale (TDOS) et partielle (PDOS) du composé semi-Heusler HfRhSb en utilisant l'approximation mBJ- LDA.....	69
Figure IV.5(a) : densité de charge électronique du composé TiRhSb dans le plan(100).....	70
Figure IV.5(b) : densité de charge électronique du composé ZrRhSb dans le plan(100).....	71
Figure IV.5(c) : densité de charge électronique du composé HfRhSb dans le plan(100).....	71
Figure.IV.6.(a,b) : variation des parties réelles $\varepsilon_1(\omega)$ et imaginaires $\varepsilon_2(\omega)$ (a) de la fonction diélectrique $\varepsilon(\omega)$ en fonction de l'énergie pour TiRhSb, ZrRhSb et HfRhSb.....	74
Figure.IV.6.c : variation de l'indice de réfraction $n(\omega)$ (c) en fonction de l'énergie pour TiRhSb, ZrRhSb et HfRhSb.....	76
Figure.IV.6.d : variation du coefficient d'extinction $k(\omega)$ (d)en fonction de l'énergie pour TiRhSb, ZrRhSb et HfRhSb.....	76
Figure IV.6.e : variation du coefficient de la réflectivité $R(\omega)$ en fonction de l'énergie pour TiRhSb, ZrRhSb et HfRhSb.....	77
Figure IV.6.f. des spectres de perte d'énergie des électrons $L(\omega)$ en fonction de l'énergie pour TiRhSb, ZrRhSb et HfRhSb.....	78
Figure IV.6.g. Les spectres du coefficient d'absorption en fonction de l'énergie pour TiRhSb, ZrRhSb et HfRhSb.....	79
Figure IV.7.(a,b) : (a) variation de la capacité calorifique à volume constant(C_v J/mol K) (b) dilatation thermique en fonction de la température à la pression $P=0$ pour les trois composés semi-Heusler TiRhSb, ZrRhSb et HfRhSb.....	84
Figure IV.8(a,b) Illustration schématique de a réfrigérateur thermoélectrique (effet peltier) et b générateur thermoélectrique (effet Seebeck).....	86
Figure IV.8.c. Principe de l'effet Seebeck.....	86
Figure IV.8.d. Principe de l'effet Peltier.....	87
Figure IV.8.e. Conductivité électrique σ , coefficient Seebeck S, conductivité thermique k , facteur de puissance $S^2\sigma$ et facteur de mérite ZT en fonction de la concentration des porteurs de charge.....	89
Figure IV.8.f Phénomène de transport de boltzmann.....	90

Figure IV.9 : calcul des coefficients de transport (a,b) coefficient Seebeck (S),(c,d) conductivité électrique (σ/τ), (e,f) conductivité thermique (K/τ), (g,h) facteur de mérite thermoélectrique(ZT) des composés TiRhSb, ZrRhSb et HfRhSb à la température 300K.....**96**

Figure IV.10 : calcul des coefficients de transport (a,b),coefficient Seebeck (S),(c,d) conductivité électrique (σ/τ), (e,f) conductivité thermique (K/τ), (g,h) facteur de mérite thermoélectrique(ZT) des composés TiRhSb, ZrRhSb et HfRhSb à la température 900K.....**97**

Liste des tableaux

Tableau I.1 Les différents possibilités d'occupations des sites non-équivalents dans la structure semi-Heusler C1b.....	10
Tableau I.2. Les différentes structures des composés Full-Heuslers.....	11
Tableau II.1. MBJLDA permet de réduire l'écart du gap qui sépare les valeurs théoriques et expérimentales.....	37
Tableau IV.1 : paramètre du réseau(A), le module de compressibilité(B) et la dérivé du module de compressibilité (B') des semi-Heusler TiRhSb, ZrRhSb, HfRhSb calculés avec LDA et GGA et comparés à d'autres données expérimentales.....	58
Tableau IV.2: les constantes élastiques (C_{11}, C_{12}, C_{44}), le module de compressibilité(B) Le module de Young (E), Les modules de cisaillement (G, G_V, G_R), Le coefficient de Poisson(ν), le paramètre d'anisotropie (A) et le rapport (B/G) des semi-Heusler TiRhSb, ZrRhSb et HfRhSb en utilisant les approximations LDA et GGA.....	63
Tableau IV.3. gap énergétique des semi-Heusler TiRhSb, ZrRhSb et HfRhSb en utilisant l'énergie d'échange et de corrélation LDA, GGA et mBJ-LDA (les énergies en eV).....	64
Tableau IV.4 la fonction diélectrique statique $\epsilon(0)$, l'indice de réfraction statique $n(0)$ et la réflectivité statique $R(0)$ des semi-Heusler TiRhSb, ZrRhSb et HfRhSb.....	73
Tableau IV.5: les propriétés thermiques à 300 K. coefficient thermique($\alpha, 10^{-5} K^{-1}$), variation des capacités calorifiques à volume constant(C_V et C_P en J/mol K) en fonction de la température à la pression $P=0$, module de compressibilité isotherme et adiabatique(B et B_S en GPa), la température de Debye (θ_D) en utilisant les approximation LDA et GGA.....	83
Tableau IV.6 Valeurs des grandeurs thermoélectriques à la température ambiante pour isolants, semi-conducteurs et métaux.....	90

Introduction Générale

Introduction Générale :

Le développement économique de l'ensemble de notre société entraînera de façon inévitable une croissance forte de la demande énergétique mondiale dans les années à venir. Cette demande s'accompagne d'une prise de conscience : celle de la nécessité de diversifier les sources d'énergies en raison de l'épuisement progressif des sources fossiles (pétrole, gaz).

La consommation de l'énergie va augmenter de façon considérable d'ici 2050. Il est d'ores et déjà évident qu'une telle augmentation ne pourra se faire sur le modèle actuel, basé essentiellement sur ces énergies fossiles, dont l'utilisation conduit par ailleurs à des émissions massives de CO₂ responsables d'un changement climatique de grande ampleur.

Ainsi, le développement de nouvelles sources d'énergie non polluantes est retenu comme stratégie incontournable pour relever ces défis énergétiques et environnementaux, quels que soient les efforts que la communauté internationale pourra faire dans la maîtrise de la demande d'énergie.

La conversion thermoélectrique comme d'autres sources alternatives (énergie éolienne, énergie solaire) peut jouer un rôle important dans ce double combat. Elle permet en fait la génération d'électricité à partir de la chaleur disponible, par le biais de dispositifs de conversions thermoélectriques (effet Seebeck) et apparaît donc comme l'un des procédés alternatifs de production d'énergie propre.

La conversion thermoélectrique (conversion de cette énergie thermique en énergie électrique) a déjà fait ses preuves, notamment comme production d'énergie électrique pour les sondes spatiales lointaines. Outre cet aspect d'apport d'électricité, les matériaux thermoélectriques sont utilisés pour la réfrigération (effet Peltier) avec de nombreuses applications dans le domaine de l'électronique. L'application « réciproque » des générateurs thermoélectriques, à savoir la réfrigération, trouve elle aussi des débouchés dans le cadre de problématiques particulièrement actuelles. En effet, le développement de la microélectronique nécessite l'emploi de moyens de refroidissement toujours plus petits et efficaces. Enfin, pour en revenir au domaine énergétique et écologique, la demande de dispositifs de réfrigération fonctionnant sans l'emploi de gaz nocifs est elle aussi en pleine expansion. Les générateurs thermoélectriques sont des dispositifs exempts de partie mobile, silencieux, fiables et adaptables en terme de taille : ils possèdent donc de nombreux atouts. Cependant, les matériaux qui les constituent sont longtemps restés trop peu efficaces et coûteux : la génération thermoélectrique ainsi que la réfrigération se sont donc cantonnés à des applications de niche. Néanmoins, le milieu des années 90 a été marqué par un renouveau de l'activité autour de ces matériaux.

En dépit de sa découverte il y a plus d'un siècle, la conversion thermoélectrique n'est pas encore passée au stade d'application à grande échelle du fait des efficacités limitées des générateurs thermoélectriques dues essentiellement au faible facteur de mérite ZT.

Actuellement, la majorité des dispositifs existants concernent des modèles réalisés à partir de matériaux à base de Bi₂Te₃ solides et de ses dérivés. Mais ces matériaux ne sont à la fois ni biocompatibles (matériaux toxiques), ni intégrables à petite échelle.

Les recherches récentes en matière de thermoélectricité ont conduit à la découverte de différents types de matériaux thermoélectriques au travers desquels plusieurs voies d'optimisation du rendement de conversion des modules thermoélectriques sont explorées.

Ces dernières années, de nombreuses recherches ont été consacrées à l'analyse des performances thermoélectriques de nombreux systèmes ternaires, en particulier ceux contenant du lanthanide et du métal de transition [1-6]. Plus précisément, les composés Heusler ont reçu une grande attention et de bonnes propriétés thermoélectriques ont été rapportées pour les stannides de lanthanide [4, 5] et les antimoines [7]. Ces composés ont été découverts en 1903 par le chercheur allemand Friedrich Heusler, alors qu'il étudiait les alliages Cu₂MnSn [8-10].

Il est étonnamment possible de prédire les propriétés des composés de Heusler à l'état fondamental en ne comptant que le nombre d'électrons de valence [11]. Par exemple, les composés semi-Heusler avec $VE = 18$ sont des semi-conducteurs diamagnétiques et en déplaçant simplement le nombre d'électrons de valence à $VE = 17$ ou 19 , le système devient un métal paramagnétique ou ferromagnétique, par ex. VCoSb et TiCoSn [12-13]; de plus, les composés non magnétiques de Heusler avec environ 27 électrons de valence présentent un caractère supraconducteur à basse température [14].

Dans le même horizon; les semi-conducteurs Heusler présentent une autre grande sous-classe avec plus de 250 représentants et sont considérés comme de nouveaux matériaux pour les applications énergétiques. Simplement en modifiant leur composition chimique, les bandes interdites peuvent facilement être réglées de 0 à 4 eV. Ainsi, ils attirent une attention incroyable en tant que candidats prometteurs pour les cellules solaires et les applications thermoélectriques [14].

Les semi-Heusler issus des phases Heusler, est une classe de matériaux relativement récente, présentant un éventail de propriétés suffisamment large pour que l'on leur prête attention. Ils se sont révélés des candidats potentiels pour la thermoélectricité du fait de leur faible résistivité électrique et de leur fort pouvoir thermoélectrique, mais leur conductivité thermique est élevée.

Les matériaux que nous allons aborder dans ce sujet à savoir TiRhSb , ZrRhSb , HfRhSb appartiennent à la famille des alliages Heusler , ils sont des composés ternaire et se cristallisent dans la structure cubique à face centré leur formule générale est XYZ ou X et Y sont des métaux de transition, Z est un élément de groupe V dans le tableau périodique.

Ce travail se décompose en deux parties : la première partie est consacrée aux fondements théoriques, elle est composée de trois chapitres. Le premier chapitre présente une généralité sur les alliages Heusler, le deuxième chapitre est destiné au fondement de la théorie de la fonctionnelle de densité (DFT). Le troisième chapitre comporte la méthode de l'onde plane augmentée et linéarisé à potentiel total (FP-LAPW) .

La deuxième partie, comporte un seul chapitre, elle est consacré à la présentation et à la discussion de nos résultats de calculs des matériaux semi-Heusler TiRhSb , ZrRhSb et HfRhSb.

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

Références :

- [1] S. Ouardi, *Electronic Structure and Physical Properties of Heusler Compounds for Thermoelectric and Spintronic Applications*, Doctorate thesis, Johannes Gutenberg University, Mainz, 2012.
- [2] P. Larson, S. Mahanti, S. Sportouch, M. Kanatzidis, *Phys. Rev. B* 59 (1999) 15660.
- [3] H. Hohl, A. Ramirez, C. Goldmann, G. Ernst, B. Wolfing, B. Ernst, *J. Phys. Condens. Matter* 11 (1999) 1697.
- [4] C. Uher, J. Yang, S. Hu, D. Morelli, G. Meisner, *Phys. Rev. B* 59 (1999) 8615
- [5] D. Young, P. Khalifah, R. Cava, P. Ramirez, *J. Appl. Phys.* 87 (2000) 317.
- [6] Y. Xia, V. Ponnambalam, S. Bhattacharya, A. Pope, S. Poon, T. Tritt, *J. Phys. Condens. Matter* 13 (2001) 77.
- [7] K. Mastronardi, D. Young, C. Wang, P. Khalifah, A. Ramirez, and R. Cava, *Appl. Phys. Lett.* 74 (1999) 1415.
- [8] F. Heusler, « Über magnetische Manganlegierungen », dans *Verhandlungen der Deutschen Physikalischen Gesellschaft*, 5 219 (1903).
- [9] A. Knowlton and O. Clifford, « The Heusler alloys », *Trans. Faraday Soc.* 8(1912) 195–206
- [10] M. Richard and Bozorth, *Ferromagnetism*, Wiley-VCH, 201 p. (ISBN 0780310322)
- [11] L. Offernes , P. Ravindran, A. Kjekshus, *J. Alloys Compd.* 439 (2007) 37–54
- [12] L. Heyne, T. Igarashi, T. Kanomata, K. Neumann, B. Ouladdiaf, K. Ziebeck, *J. Phys. Condens. Matter* 17 (2005) 4991-9.
- [13] T. Nobata, G. Nakamoto, M. Kurisu, Y. Makihara, T. Tokuyoshi, I. Nakai, *Jpn. J. Appl.*
- [14] T. Graf, C. Felser , S. Parkin , *Prog. Solid State Chem.* 39 1-5 (2011)

Chapitre I

Généralité sur les alliages Heusler

I.1. Introduction

La recherche de nouveaux matériaux dans le domaine de la spintronique conduit à la naissance d'une nouvelle classe de composés nommés les composés Heuslers; il y a environ 30 ans, ils semblent être des matériaux de choix pour beaucoup d'applications en raison de leur structure électronique accordable, en plus, ils ont une multitude de différentes propriétés physiques. Cet atout rend la conception de souhaitable propriétés, allant des composés demi métalliques ferromagnétiques [1,2] des antiferromagnétiques complètement compensés [3] à des semi-conducteurs non magnétiques [4,5], et même supraconducteurs [6,7]. Parmi lesquels, on peut citer quelques exemples : les ferromagnétiques (Cu_2MnAl [8]), les ferrimagnétiques (Mn_2VAl [9]), les semi-conducteurs (Fe_2VAl [10]), les systèmes de fermions lourds (Cu_2CeIn [11]), et les supraconducteurs (Ni_2ZrGa [12]).

Plus de 3000 composés Heuslers ont été découvert pour l'utilisation dans plusieurs domaines, entre autre le domaine de la spintronique, de l'optoélectronique et de la magnéto-optique.

Au cours de ces dernières années, des nouveaux domaines d'applications émergés, comprenant des technologies environnementales comme la thermoélectrique [13, 14] et la technologie des cellules solaires [15], même la découverte récente des isolants topologiques qui présente un nouveau quantum d'état de la matière ; tous ces intéressantes propriétés ouvrent une grande porte aux technologies du futur avec des possibilités inimaginables pour l'utilisation les composés Heuslers [16, 17].

I.2. Généralités sur les Alliages Heuslers

Le prototype des composés Heuslers est l'alliage Cu_2MnAl a été découvert par Friedrich Heusler en 1903 [8], où sa structure cristalline a été déterminée par Bradley et Rodgers en 1934 [18], il a le comportement ferromagnétique et une température de Curie élevée.

En effet, leur particularité et leurs propriétés sont complètement différentes de ces éléments constituants.

Prenons l'exemple de l'alliage Cu_2MnAl qui est un composé magnétique, bien que ni Cu, Mn et ni Al soient naturellement magnétiques par eux-mêmes [8, 19]. Un autre exemple celui de l'alliage TiNiSn [13, 20], qui a le comportement d'un semi-conducteur, même s'il est composé de trois métaux [21]. Autrement dit, les alliages Heuslers sont des composés ternaires de type ferromagnétique. C'est en 1963 a été montré que le Mn a une forte contribution dans le moment magnétique total de l'alliage Cu_2MnSb [22].

I.3. Nomenclature des alliages Heuslers

I.3.1. Alliages demi-Heuslers (Half-Heuslers)

Les alliages de cette famille ont une composition chimique de la forme XYZ; en 1983, Groot et ses collaborateurs ont découvert un alliage demi-Heusler de type NiMnSb [24], les demi-Heuslers peuvent être compris comme des composés constitués de deux parties de caractère différent; une partie covalente et une autre partie ionique. En conséquent, les atomes X et Y ont un caractère cationique distinct, tandis que Z peut être considéré comme l'équivalent anionique [25].

La nomenclature dans la littérature ne varie pas par l'ordre alphabétique des éléments ou d'une façon aléatoire mais elle varie par leur degré de l'électronégativité. L'élément le plus électropositif est placé au début de la formule, il peut être un élément d'un groupe principal, un métal de transition ou un élément des terres rares. L'élément le plus électronégatif se trouve à la fin est considéré comme un élément d'un groupe principal de la seconde moitié de la classification périodique, par exemple le cas des LiAlSi, ZrNiSn, et LuAuSn [26, 27].

I.3.2. Alliages Full-Heuslers

Les alliages Heuslers ont souvent connu sous le nom de *full-Heuslers* qui sont une classe de composés intermétalliques. Les alliages full-Heuslers ont la formule générale X₂YZ, où X et Y sont des métaux de transition et Z est un élément des groupes III, IV ou V dans le tableau périodique de Mendeleïev; ils se distinguent en des cas exceptionnels:

L'élément Y peut être un élément des terres rares, ou bien un métal alcalino-terreux, l'exemple de Co₂MnSi, et Fe₂VAl [28, 29] montre que le métal (X) existe en deux fois, placé au début de la formule (le plus électropositif), tandis que l'élément le plus électronégatif est placé à l'extrémité. Les exceptions sont les composés dans lequel un élément peut être définitivement défini pour devenir plus électropositif, par exemple les composés LiCu₂Sb et YPd₂Sb [30], où l'élément électropositif est mis au début en accord avec la nomenclature IUPAC (l'Union internationale de chimie pure et appliquée).

I.4. Classification et structure cristalline des alliages Heuslers

Les alliages Heuslers sont classés en deux grandes familles: selon la structure cristalline et la structure atomique désordonnée. Cette nouvelle classification se fait en fonction de l'ordre des atomes au sein de la maille cristalline. Les propriétés des alliages Heuslers dépendent fortement de l'ordre atomique, les petites quantités de désordre au sein de la distribution des atomes sur les sites du réseau provoquent des changements notables dans leur structure électronique, et même

un changement sur les propriétés magnétiques et celles du transport [31, 32]. Leurs atomes sont ordonnés en parfaite arrangement suivant les structures C1b, L21 pour le cas des demi-Heuslers et Y-type pour le cas des full-Heuslers. Pour la structure atomique désordonnée, il y a plusieurs types : A2, B2, DO3, et B32a, le détail de ces structures est donné dans les paragraphes qui suivent.

I.4.1. Structure cristalline des alliages demi-Heuslers (half-Heuslers).

Les alliages de cette famille ont une composition chimique de la forme XYZ, les alliages demi-Heuslers sont des alliages ternaires intermétalliques impliquant deux types différents de métaux de transition X et Y, mais Z est un élément de valence *sp*. Ces alliages se cristallisent dans la structure cubique C1b, en contre partie, il a été découvert qu'il est possible de quitter l'un des quatre sous-réseaux inoccupés où un des réseaux de l'atome X est remplacé par le vide, ces sites vacants se trouvent sur les sites c2 de la structure L21. Expérimentalement, cette caractéristique a été confirmée par l'absorption infrarouge [33] et par annihilation de positron résolue en spin [34, 35].

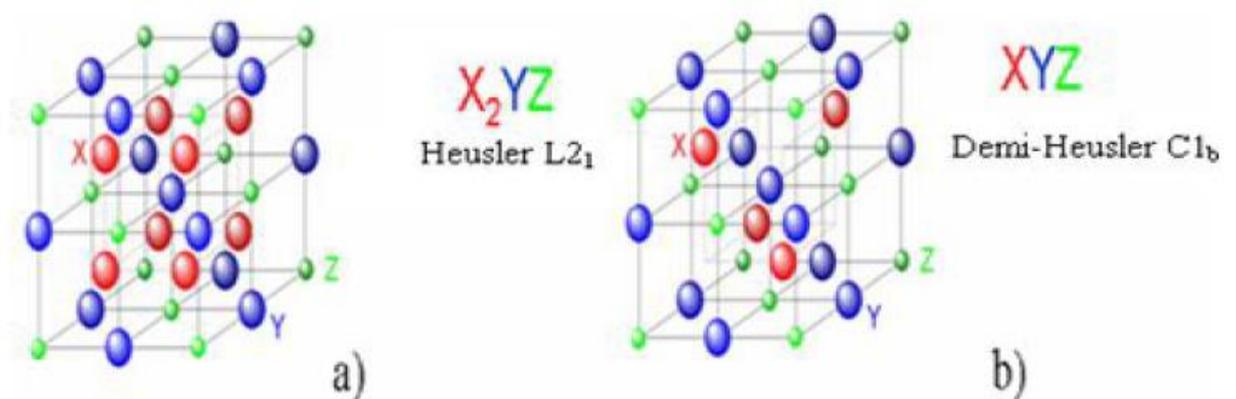


Figure I.2 Structure générale des composés Heusler (a) structure L2₁ alliage Heusler et (b) structure Cb1 demi-Heusler.

I.4.1.1. Structure de type C1b

La structure C1b se compose en trois sous-réseaux remplis et d'un sous-réseau interpénétré vacant de la structure cubique à face centrées (cfc). La troisième structure de cfc est décalée d'un quart de la cellule unitaire par rapport à la diagonale de la structure rock-Salt [37].

En général, la structure des semi-Heuslers peut être considérée comme un sous-réseau ZnS (de positions de Wyckoff placées aux sites 4a et 4c) dans lequel les sites octaédriques (4b) sont occupés.

Cette description met l'accent sur l'interaction de liaison covalente entre deux éléments contenus et qu'elle joue un rôle majeur dans les propriétés électroniques du matériau. En revanche, il est intéressant de mentionner que les atomes sur les sites 4a et 4b construisent un sous-réseau de type NaCl, à savoir leur interaction a un fort caractère ionique [38]. La relation entre ces différents réseaux cristallins est illustrée dans la Figure I.3.

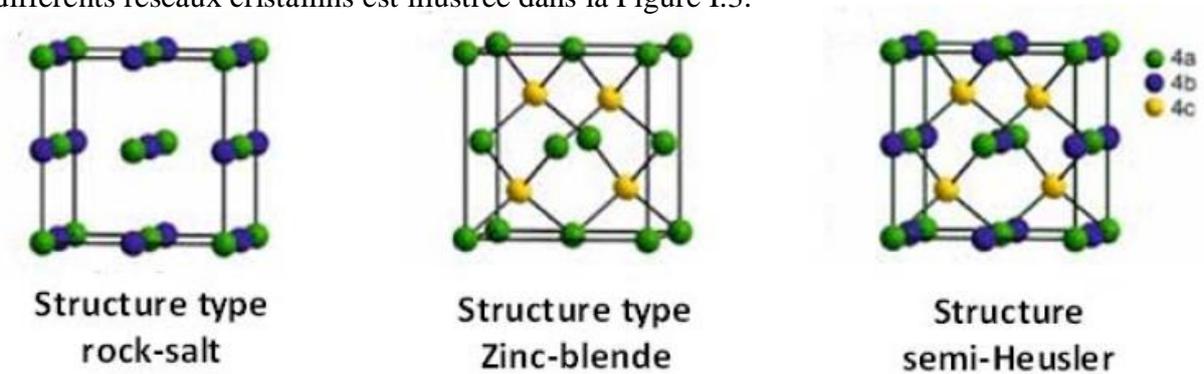


Figure I.3 composition de la structure cristalline C1b de l'alliage Heusler[38].

Ce type de structure a été découvert après 50 ans de la découverte de l'alliage Full-Heusler (Cu_2MnAl) [8]. Il peut être caractérisé par l'interpénétration de trois sous-réseaux cubique à faces centrées (cfc), dont chacun est occupé par les atomes X, Y et Z [39], selon les positions de Wyckoff suivantes: 4a (0, 0, 0), 4b (1/2, 1/2, 1/2), et 4c (1/4, 1/4, 1/4). On peut associer trois arrangements atomiques non-équivalents à ce type de structure (C1b), le Tableau I.1 présente ces différentes possibilités.

Tableau I.1 Les différents possibilités d'occupations des sites non-équivalents dans la structure semi-Heusler C1b.

	4a (0,0,0)	4b (1/4,1/4,1/4)	4c (1/2,1/2,1/2)
1 ^{er} arrangement	X	Y	Z
2 ^{ème} arrangement	Z	Y	X
3 ^{ème} arrangement	Y	X	Z

En règle générale, l'ordre atomique selon deux types 1^{er} et 2^{ème} arrangement (voir le Tableau I.2) est fréquemment observé. Un prototype MgAgAs décrit généralement la structure C1b, où les éléments Y et Z forment un sous réseau covalent de type ZnS, tandis que X et Y construisent une maille de type NaCl (Mg et Ag) [40]. En réalité, ce prototype ne s'accorde pas la majorité des alliages demi-Heuslers [41]. Donc la plupart des composés semi-Heuslers suivent l'arrangement atomique du composé MgCuSb [40, 42], où les éléments Y et Z forment un sous réseau covalent de type ZnS, alors que les éléments X (électropositif) et Y (électronégatif) forme une maille de type NaCl. Dans l'exemple de MgCuSb, l'atome Cu est entouré par quatre atomes Mg et quatre atomes Sb sous la forme d'un cube idéal.

I.4.2. Structure cristalline des alliages full-Heuslers.

Les alliages full-Heuslers sont connus sous la structure L21. la plus connu découverte est par *Heusler*, où tous les atomes sont bien arrangés mais il y a d'autres structures qui sont des résultats de désordre au sein de la distribution des atomes sur les sites du réseau.

Ce désordre dans la structure peut modifier la structure électronique de manière distincte; aussi il a une influence sur les propriétés magnétiques et celles du transport.

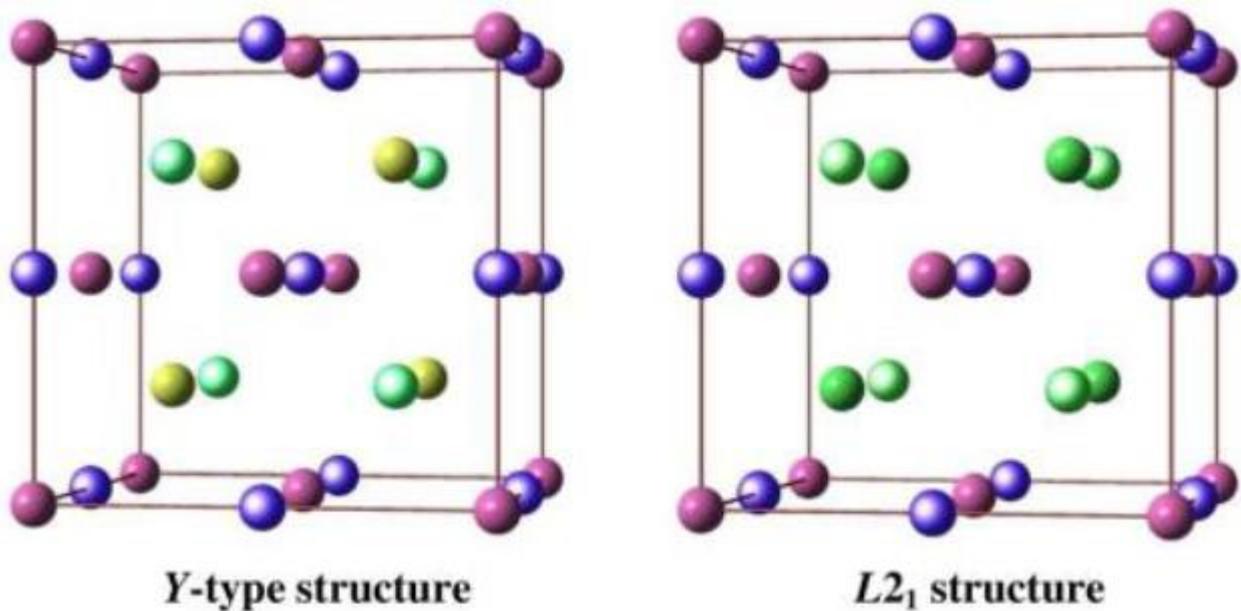
Plusieurs types de structures désordonnées ont été observés dans les alliages full- Heuslers, tel que la structure L21, Y, A2, DO3, et B2 [43].

Les différentes structures possibles sont conformément à la base de données de la structure des cristaux inorganiques (ICSD), à la base de données Strukturberichte (SB) et à celle de Pearson [43, 44, 45]. les alliages full-Heuslers sont résumées dans le **Tableau I.3**.

Tableau I.2 Les différentes structures des composés Full-Heusler

Occupation des Sites	Formule générale	Type de structure			Groupe d'espace
		ICSD	SB	Pearson	
X, X', Y, Z	XX'YZ	LiMgPdSn	Y	cF16	F-43m (N°. 216)
X=X', Y, Z	X ₂ YZ	Cu ₂ MnAl	L2 ₁	cF16	Fm-3m (N°. 225)
X, X'=Y, Z	XX' ₂ Z	CuHg ₂ Ti	X	cF16	F-43m (N°. 216)
X=X'=Y, Z	X ₃ Z	BiF ₃	DO ₃	cF16	Fm-3m (N°. 225)
X=X', Y=Z	X ₂ Y ₂	CsCl	B2	cP2	Pm-3m (N°. 221)
X=Y, X'=Z	X ₂ X' ₂	NaTl	B32a	cF16	Fd-3m (N°. 227)
X=X'=Y=Z	X ₄	W	A2	cI2	Im-3m (N°. 229)

Les structures cristallines correspondantes aux différents types de structures sont présentées dans la Figure I.4.



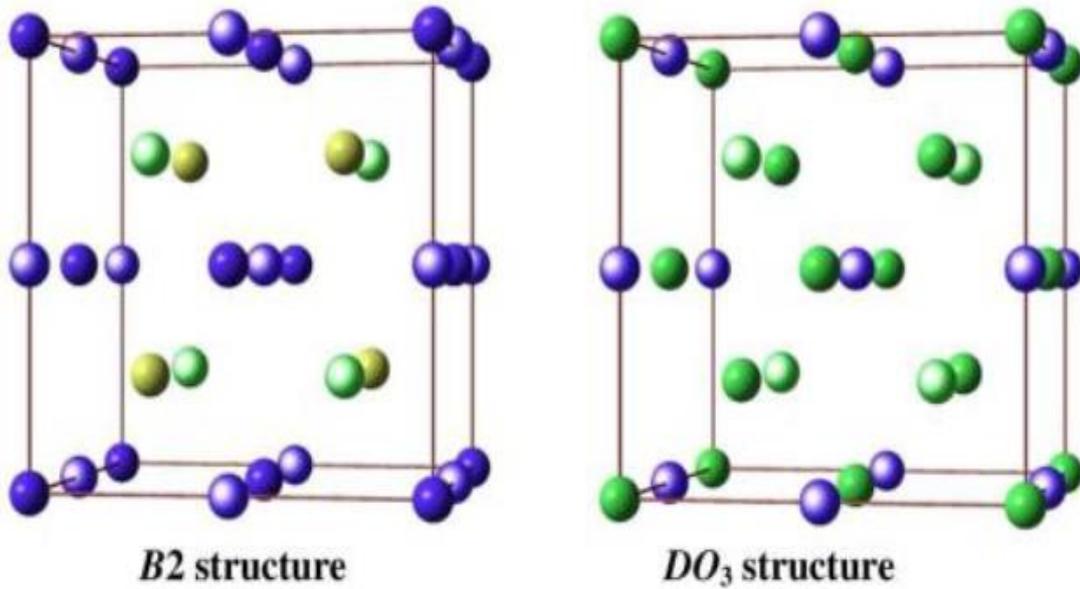


Figure I.4 Un aperçu sur les différents types de structures cristallines pour les alliages Heusler[43].

Les cercles bleus, violets, jaunes et verts représentent les positions 4a (0, 0,0), 4b (1/2,1/2, 1/2), 4c (1/4, 1/4, 1/4) et 4d (3/4, 3/4, 3/4), respectivement. Considérant maintenant X (4c (1/4, 1/4, 1/4)), X' (4d (3/4, 3/4, 3/4)), Y (4b (1/2, 1/2, 1/2)), et Z (4a (0, 0, 0)) pour l'édifice d'un alliage Heusler quaternaire avec la structure de type Y.

Références.

- [1] J.Kübler, A.R.Williams and C.B.Sommers, *Phys.Rev*, B28, pp. 1745–1755 (1983).
- [2] C.Felser, G.H.Fecher and B.Balke, *AngewChem, Int Ed* 46, pp. 668–699 (2007).
- [3] S.Wurmehl, H.C.Kandpal, G.H.Fecher and C.Felser, *J.Phys.Condens.Matter*, 18 pp. 6171–6181 (2006).
- [4] D.Jung, H.J.Koo and M.H.Whangbo, *J.Mol.Struct:Theochem*, 527, pp. 113–119 (2000).
- [5] J.Pierre, R.V.Skolozdra, J.Tobola, S.Kaprzyk, C.Hordequin, M.A.Kouacou, I .Karla, R.Currat, E.Lelievre-Berna, *J.Alloys.Comp* ,262–263, pp. 101–107 (1997).
- [6] J.H.Wernick, G.W.Hull, T.H.Geballe, J.E.Bernadini and J.V.Waszczak, *Mater Lett*, 2, pp. 90–92 (1983).
- [7] J.Winterlik, G.H.Fecher, A.Thomas and C.Felser, *Phys.Rev*, B79, pp. 064508(1-9) (2009).
- [8] F.Heusler, *Verh DPG* 5, pp. 219 (1903).
- [9] H.Itoh, T.Nakamichi, Y.Yamaguchi and N.Kazama, *Trans.Japan.Inst.Met*, 24, pp.265–271(1983).
- [10] Y.Nishino, M. Kato, S. Asano, K.Soda, M. Hayasaki, and U.Mizutani, *Phys. Rev. Lett*, 79, pp. 1909–1912 (1997).
- [11] H. Nakamura, Y. Kitaoka, K. Asayama, Y.Onuki, and T.Komatsubara, *J.Magn. Magn. Mater*, 76, pp. 466–467 (1988).
- [12] J.Winterlik, G.H.Fecher, C.Felser, M.Jourdan, K.Grube, F.Hardy, H.von Lohneysen, K.L.Holman and R.J.Cava, *Phys. Rev*, B78, pp. 184506 (1-9) (2008).
- [13] S.Sakurada and N.Shutoh , *Appl.Phys.Lett* ,86, pp. 082105 (1-3) (2005).
- [14] C.Uher, J.Yang, S.Hu, D.T.Morelli and G.P.Meisner, *Phys Rev*, B59, pp. 8615–8621(1999).
- [15] D.Kieven, R.Klenk, S.Naghavi, C.Felser and T.Gruhn , *Phys. Rev*, B81, pp. 075208(1–6)(2010).
- [16] S.Chadov, X. Qi, J. Kübler, G.H. Fecher, C. S. Felser and S. C. Zhang, *Nat. Mat*, 9, pp. 541–545 (2010).
- [17] H.Lin, A.Wray, Y.Xia, S.Xu, S.Jia, R.J.Cava, A. Bansil and M.Z.Hasan, *Nat.Mater*, 9, pp. 546–549(2010).
- [18] A.J.Bradley and J.W.Rodgers, *Proc. R. Soc*, 57, pp. 115–133(1934).
- [19] F.Heusler, W.Starck, E.Haupt and Verh, *DPG* 5, pp. 220–223(1903).
- [20] P.J.Webster, *J.Phys.Chem.Solids*, 32, pp. 1221–1231(1971).
- [21] U.Hartmann, "Magnetic Multilayers and Giant Magnetoresistance ", ed. Dr.Uwe Hartmann (Berlin:Springer). pp. 1–323(2000).
- [22] K.Endo, T.Ohoyama and R.Kimura, *J.Physical.Society.Japan*, 19, pp. 1494–1495(1964).
- [23] T.Graf, C.Felser, and S.S.P.Parkin, *Prog. Solid State Chem*. 39, 1 (2011).

- [24] K.Watanabe, *Trans.Jpn.Inst.Met*, 17, pp. 220–226(1976).
- [25] H. Zenasni, " Etude théorique des propriétés magnétiques, électroniques et structurales des alliages Heusler ", Université de Tlemcen, Thèse de doctorat (2013).
- [26] H.U.Schuster, H.W.Hinterkeuser, W.Schäfer and G.Will, *Z.Naturforsch*, B31, pp. 1540–1541 (1976).
- [27] P.J.Sebastian, H.Eckert, S.Rayaprol, R.D.Hoffmann and R. Pöttgen, *Solid.State .Sci* 8, pp. 560–566(2006).
- [28] P.Gronberg, R.Schreiber, Y.Pang, M.D.Brodsky and H.Sowers, *Phys. Rev. Lett*, 57, pp. 2442–2445(1986).
- [29] S.S.P.Parkin, N.More and K.P.Roche, *Phys. Rev. Lett*, 64, pp. 2304–2308 (2004).
- [30] N.F.Mott, *Proc. Phys. Soc*, 47, pp. 571–588 (1935).
- [31] Y.Miura, K.Nagao and M.Shirai, *Phys.Rev*, B 69, pp. 144413(1–7) (2004).
- [32] S.Picozzi, A.Continenza and A.J. Freeman, *Phys.Rev*, B69, pp. 094423(1–7) (2004).
- [33] M.M.Kirillova, A.A.Makhnev, E.I.Shreder, V.P.Dyakina, and N.B.Gorina, *Phys. Status.Solidi*, B187, pp. 231–240 (1995).
- [34] K.E.H.M.Hanssen and P.E.Mijnarends, *Phys.Rev*, B34, pp. 094423(5009–5016) (1986).
- [35] K.E.H.M.Hanssen, P.E.Mijnarends, L.P.L.M.Rabou and K.H.J.Bushow, *Phys. Rev*, B42, pp. 1533–1540 (1990).
- [36] G.E.Bacon, J.S.Plant, *J.Phys. F: Met Phys*, 1, pp. 524–532 (1971).
- [37] S.J.Poon, "in *Recent Trends in Thermoelectric Materials Research I* ", ed. T. M.Tritt *Semiconductors and Semimetals* 70, Chap. 2 (Academic, New York), pp. 37–76 (2001).
- [38] F.Casper, T.Graf, S.Chadov, B.Balke, and C.Felser, *Semicond.Sci.Technol*, 27, pp. 063001 (1–8) (2012).
- [39] P.J.Webster and K.R.A. Ziebeck, "Alloys and Compounds of d-Elements with MainGroup Elements ", Part 2, 19C. Ed. H.R.J. Wijn (*Berlin:Springer*) Berlin: Springer, pp. 75–184 (1988).
- [40] H. Nowotny and W. Sibert, *J.Z. Metallkunde*, 33, pp. 391–394 (1941).
- [41] P.Villars and L.D.Calvert, "Pearson's handbook of crystallographic data for intermetallic phases ", American Society of Metals, vol 1-3, pp. 1–3258 (1991). .
- [42] J.Nuss and M.Jansen, *Z.Anorg.Allg.Chem*, 628, pp. 1152–1157 (2002).
- [43] S.Picozzi, A.Continenza and A. J. Freeman, *Phys. Rev*, B66, pp. 094421(1–7) (2002).
- [44] T. Graf, F. Casper, J. Winterlik, B. Balke, G.H. Fecher, C. Felser, *Z.Anorg.Allg.Chem* 635, pp. 976–981 (2009).
- [45] L.Bainsla and K. G. Suresh, *J. Appl. Phys*, 3, pp. 031101 (1–21) (2016).

Chapitre II

La théorie de la fonctionnelle de la densité

II.1 Introduction :

De la recherche fondamentale à la recherche appliquée, cette science a beaucoup progressé au cours de la dernière décennie et trouve de nombreux débouchés, notamment dans la technologie.

Aux cotés de l'expérience et de la théorie, la simulation numérique constitue un moyen d'accès supplémentaire à la compréhension des systèmes physiques. Les implications de certains modèles ne peuvent pas être vérifiées, car l'expérience est impossible ou imprécise. La simulation devient l'expérience du théoricien. Inversement, l'étude expérimentale de certains systèmes conduit à des modélisations complexes dont l'étude analytique n'est pas possible. La simulation permet alors de calculer des quantités mesurables expérimentalement et de valider ou non le modèle.

La simulation numérique permet aussi d'identifier les mécanismes responsables des effets observés et de tester les modèles de forces de cohésion, en particulier en surface, où l'environnement des atomes diffère de ce qu'il est en volume.

L'étude des matériaux, théorique et expérimentale, bénéficie depuis peu de l'apport précieux de la physique numérique, qui a déjà fait ses preuves en science des matériaux. Qu'il s'agisse de tester les modèles théoriques, de prévoir les propriétés des matériaux ou d'examiner des phénomènes inaccessibles à l'expérience, la simulation numérique crée une «troisième voie» d'approche des problèmes.

Les systèmes à analyser ne sont pas aussi simple mais bien au contraire, ils présentent un certain degré de complexité qui augmente avec le nombre des constituants. Dans un sens, toutes les méthodes de simulation connaissent une utilisation plus au moins réduite, si bien sûr le nombre d'atomes a tendance s'accroître.

Alors, les méthodes ab-initio [1] ont été très utilisées et cela plus d'une décennie déjà. La plus part de ces méthodes subissent des mises à jours continues qui s'adaptent et à la rapidité à la capacité mémoire des calculateurs, et ceci pour augmenter le nombre d'atomes qui atteint aujourd'hui quelques dizaine.

De ce fait, le voile peut être levé sur plusieurs problèmes pertinents de la physique.

Cependant, les méthodes de calcul ab-initio sont un outil puissant pour la prédiction et l'étude des matériaux, et cela sous l'effet de différentes conditions où l'expérience est impossible, très coûteuses, dangereuse, destructive et polluante.

Parmi les méthodes ab-initio[1], la méthode la plus connue est celle des ondes planes augmentées totalement linéaires pour le calcul de l'énergie totale. Elle est restée de loin la plus utilisée et la plus efficace pendant plusieurs années. D'ailleurs, son avantage réside dans le fait

qu'elle peut traiter un grand nombre d'atomes. Ce dernier atteint actuellement une dizaine de centaine et pourrait atteindre une centaine de milliers dans les prochaines années à venir.

Contrairement aux méthodes empiriques ou semi-empiriques qui utilisent des valeurs expérimentales pour ajuster les paramètres d'entrée, la méthode des ondes planes augmentées totalement linéaires (FP-LAPW) n'utilise que les propriétés intrinsèques des matériaux.

L'utilisation de la méthode des ondes planes augmentées totalement linéaires (FP-LAPW) dans le formalisme de la fonctionnelle de densité (DFT) (Hohenberg et Kohn 1964, Kohn et Sham 1965) [2,3] a prouvée être d'une grande efficacité dans les dernières années et cela pour le calcul et la prédiction des propriétés de l'état fondamental des solides.

Ce qui a donné un succès considérable à cette méthode c'est le fait qu'il soit possible d'obtenir des résultats qui sont en bon accord avec l'expérience en introduisant l'approximation de la densité locale (LDA) pour l'échange et corrélation.

L'équation d'Erwin Schrodinger (1926) s'est révélée extrêmement difficile à résoudre, même dans les cas les plus simples. Durant les décennies qui ont suivi son apparition, les théoriciens chimistes ont travaillé dur pour progresser dans sa résolution et, effectivement, des progrès significatifs sont arrivés, les plus remarquables étant, sans doute, ceux de John Pople.

Les chimistes sont parvenus, en résolvant cette équation de Schrodinger à décrire des molécules qui sortaient de la catégorie ordinaire des assemblages les plus simples. Et alors que leur nombre d'atomes croissait péniblement, les difficultés du calcul augmentaient, elles, de façon exponentielle. Appliquée directement, la méthode de Schrodinger apparaissait pratiquement limitée à la description d'une poignée de molécules relativement petites, d'un maximum de, peut-être, 10 atomes.

Voilà où en étaient ce qu'on appelle les «méthodes traditionnelles» qui partaient directement des fonctions d'onde.

Il est clair que lorsque l'on considère un certain nombre d'électron, appelons ce nombre N , ces fonctions d'onde dépendent de leurs N coordonnées tridimensionnelles. En d'autres termes, la fonction globale dépend de $3N$ variables.

On peut donc constater que lorsque N est, par exemple, égal à dix, on parle d'une fonction à trente variables ! Cela devient extrêmement difficile sinon impossible, de visualiser une telle

fonction. On y arrive pour deux, trois ou même quatre variables, mais lorsqu'il s'agit d'une trentaine, c'est au-delà de toute espérance.

Grâce à la «théorie de la fonctionnelle de densité» (DFT), au lieu de travailler avec une fonction d'onde de $3N$ variables, on ne considère que la densité électronique dans l'espace tridimensionnel. Cela est facilement visualisable, il suffit de penser à la densité d'un nuage est plus forte qu'à la périphérie. Grâce à cette limitation-à trois variables d'espace- la densité se conçoit aisément.

La théorie de la fonctionnelle de densité montre d'une façon surprenante, que l'équation de Schrodinger peut se transformer en une nouvelle formulation qui se définit complètement avec les variables d'espace, que l'on parle de molécules à deux, dix ou cent atomes. La difficulté originelle qui croissait exponentiellement avec le nombre d'atomes n'augmente plus que de façon mesurée lorsqu'on applique la(DFT). Grâce à elle nous pouvons aujourd'hui aborder des molécules, ou des systèmes de molécules, de plusieurs centaines d'atomes, et cela n'est pas encore terminé.

La notion de densité était utilisée depuis longtemps et de manière très heuristique par les métallurgistes. Ils réalisaient que l'énergie de liaison entre les atomes d'un mélange de plusieurs atomes de métaux différents était profondément influencée par les changements de répartition électronique qui se produisent en leur sein. C'est pour cela que cette notion apparaît importante. Il vint ensuite une question très importante qu'aujourd'hui semble naturelle. Que ce soit dans les alliages ou dans les molécules, les électrons, qui interagissent entre eux et se déplacent dans n'importe quel champ de potentiel externe, vont se stabiliser dans un état fondamental. Une fois dans cet état, ils présenteront une certaine distribution de densité. Si on change le potentiel externe, la densité changera elle aussi. Pour chaque fonction de potentiel, on obtient aussi une distribution particulière de densité des électrons. La question se pose alors de savoir si, à l'inverse, connaissant la distribution électronique, on peut déterminer le potentiel qui lui a donné naissance.

En fait, une réponse positive à ces deux questions signifie l'équivalence de ces deux notions : la distribution de densité détermine le potentiel de manière unique. la distribution de densité détermine aussi toute la dynamique du système, pas seulement celle de l'état fondamental : l'évolution de la théorie de la fonctionnelle de densité permet, en principe, de reconstituer les mouvement de tous les état excités possibles. Elle caractérise donc entièrement le système, et on peut remplacer la fonction d'onde de Schrodinger par une distribution de densité dans l'état fondamental.

II.2 Théorie de la Fonctionnelle de la Densité

II.2.1 Introduction

Les techniques de calcul de la structure électronique mises au cours des dernière décennies sont nombreuses, et en particulier, les méthodes *ab-initio* qui sont devenues aujourd'hui un outil de base pour le calcul des propriétés électroniques et structurales des systèmes les plus complexes ; elles sont aussi un outil de choix pour la prédiction de nouveaux matériaux, et elles ont pu parfois remplacer des expériences très coûteuses ou même irréalisables dans le laboratoire.

La compréhension des propriétés des matériaux consiste à étudier le système d'électrons et de noyaux fortement interagissant qui le constituent. Malheureusement la résolution de l'équation Schrödinger (équation II.1) pour un tel système est extrêmement difficile, comme l'a déclaré Dirac en 1929.

$$\hat{H}\Psi=E\Psi \quad \text{II.1}$$

Où :

E: Energie totale du système

Ψ : Fonction d'onde (fonction propre)

\hat{H} : Hamiltonien

Un solide est une collection de particules lourdes, chargées positivement (noyaux) et de particules légères, chargées négativement (électrons). Si nous avons N noyaux, nous sommes confrontés à un problème de N particules en interaction électromagnétique. C'est un problème à plusieurs corps. L'hamiltonien exact pour ce système est :

$$\hat{H}_{\text{tot}}=T_{\text{noy}}+T_{\text{él}}+V_{\text{noy-noy}}+V_{\text{noy-él}}+V_{\text{él-él}} \quad \text{II.2}$$

Où, T_{noy} l'énergie cinétique des noyaux, $V_{\text{noy-noy}}$ l'énergie potentielle d'interaction entre les noyaux, $V_{\text{noy-él}}$ l'énergie potentielle d'attraction noyaux-électrons, $V_{\text{él-él}}$ l'énergie potentielle de répulsion entre les électrons et $T_{\text{él}}$ l'énergie cinétique des électrons. La solution de l'équation (II.2) conduit à la résolution d'un problème à N corps. Il est hors de question de résoudre ce problème exactement. Afin de trouver des états propres approximés acceptables, nous avons besoin de faire des approximations. La première approximation qui peut être introduite est l'approximation de Born-Oppenheimer [4].

II.2.2 Approximation de Born-Oppenheimer

Les diverses méthodes de calcul de la structure de bandes électroniques des matériaux à l'état solide mises au point au cours des dernières décennies reposent sur un certain nombre d'approximations. Selon Born et Oppenheimer [4], et du fait que les noyaux sont plus lourds que les électrons et donc plus lents, on commence par négliger le mouvement des noyaux par rapport à celui des électrons et l'on ne prend en compte que celui des électrons dans le réseau rigide périodique des potentiels nucléaires. On néglige ainsi l'énergie cinétique des noyaux et l'énergie potentielle noyaux-noyaux devient une constante qu'on peut choisir comme la nouvelle origine des énergies, et l'équation (II.2) devient :

$$\hat{H}_{\text{tot}} = T_{\text{él}} + V_{\text{noy-él}} + V_{\text{él-él}} \quad \text{II.3}$$

Le problème est maintenant purement électronique et néglige les vibrations du réseau; ce qui donne à cette approximation le nom adiabatique. Cependant, le problème est plus simple que l'original, mais toujours difficile à résoudre.

Plusieurs méthodes existent pour la résolution de l'équation (II.3) dont les premières sont les méthodes de Hartree-Fock basées sur l'hypothèse des électrons libres. Ces méthodes sont beaucoup utilisées en chimie quantique pour traiter les atomes et les molécules, mais elles sont moins précises pour les solides. Il existe une méthode plus moderne et probablement plus puissante qui est la théorie de la fonctionnelle de densité (DFT). Son histoire revient à la première trentaine du 20ème siècle mais elle a été formellement établie en 1964 par les deux théorèmes de Hohenberg et Khon [5]. Ces auteurs ont démontré que tous les aspects de la structure électronique d'un système dans un état fondamental non dégénéré sont complètement déterminés par sa densité électronique $\rho(r)$ au lieu de sa fonction d'onde.

II.2.3 Approximation de Hartree (électron libre)

L'approximation de Hartree [6] consiste à chercher les fonctions propres de \hat{H} sous la forme approchée

$$\Psi_{\text{approchée}} = \Psi_1(r_1) \Psi_2(r_2) \dots \Psi_N(r_N) \quad \text{II.4}$$

Cette approximation est basée sur l'hypothèse d'électrons libres ce qui revient à ne pas tenir compte des interactions entre les électrons et les états de spin. Ceci a deux conséquences importantes :

- La répulsion coulombienne totale V_{e1-e1} du système électronique est surestimée.
- Le principe d'exclusion de Pauli n'est pas pris en compte.

Cette seconde conséquence étant plus grave que la première, l'approximation de Hartree-Fock [7] a été introduite pour prendre en compte le spin des électrons pour la résolution de l'équation de Schrödinger. L'énergie moyenne électronique est obtenue par minimalisation de l'opérateur hamiltonien par la méthode variationnelle:

$$\langle \hat{H} \rangle = \frac{\Psi \hat{H} \Psi}{\langle \Psi | \Psi \rangle} \quad \text{II.5}$$

Le calcul variationnel montre que chaque fonction d'onde $\Psi_i(r)$ doit, pour rendre minimale l'énergie moyenne $\langle \hat{H} \rangle$, être elle-même solution d'une équation différentielle du second ordre qui a la forme d'une équation de Schrödinger à une particule. Dans la suite du texte, nous utiliserons les unités atomique ($\hbar^2 = 2m = e^2/2 = 1$) avec la correspondance 1 u.a. de longueur = 0.529177 Å et 1 Ry=13.605814 eV.

$$\left[-\nabla^2 + W(r) + U_i(r) \right] \Psi_i(r) = E_i \Psi_i \quad \text{II.6}$$

Le premier terme de cette équation est le potentiel $W(r)$, il est issu directement de l'Hamiltonien \hat{H} . Il représente l'interaction coulombienne de l'électron avec tous les noyaux du cristal, et il possède la périodicité du réseau de Bravais.

Le second terme de l'équation (II.6), $U_i(r)$ appelé potentiel moyen auto-cohérent représente la répulsion coulombienne exercée sur l'électron i par tous les autres électrons $j \neq i$, chacun étant dans son état Ψ^j :

$$U_i(r) = \iiint \frac{q_{\rho i}^2(r)}{|r-r'|} d^2r \quad \text{II.7}$$

Avec la densité électronique au point r'

$$\rho_i(r) = \sum_{j \neq i} |U_i(r')|^2 \quad \text{II.8}$$

Il existe N équations de la forme (II.6) (une pour chaque électron), toutes différentes et couplées entre elles par les différents potentiels $U(r)$. Le calcul est donc sans solution en pratique si l'on ne procède pas à des approximations supplémentaires. Par conséquent, il faut résoudre l'équation par des approximations successives.

II.2.4. Approximation de Hartree-Fock

La généralisation de la méthode de Hartree qui prend en considération ces derniers critères proposés en 1930 par Fock [8], Slater est connue par la méthode de Hartree-Fock [9], où cette généralisation est assurée en remplaçant les fonctions d'onde de Hartree par un déterminant de Slater qui fait apparaître le principe d'exclusion de Pauli; on définit ce déterminant comme un déterminant d'ordre N formé sur N fonctions d'onde distinctes qui sont des fonctions mono-électroniques des variables d'espace et de spin [10]. Ce théorème permet d'exprimer les fonctions d'ondes poly-électroniques en termes de combinaison linéaire de déterminant de Slater [10]. Il est décrit selon l'expression suivante [11].

$$\begin{aligned} \psi^S(x_1, x_2, \dots, x_N) &= |\phi_i(x_1)\phi_j(x_2) \dots \phi_k(x_N)\rangle \\ &= \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \phi_i(x_1) & \phi_j(x_1) & \dots & \phi_k(x_1) \\ \phi_i(x_2) & \phi_j(x_2) & \dots & \phi_k(x_2) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \phi_i(x_N) & \phi_j(x_N) & \dots & \phi_k(x_N) \end{vmatrix} \end{aligned} \quad \text{II.9}$$

Ainsi il est donné sous la forme développée suivante:

$$\psi^S(x_1, x_2, \dots, x_N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \sum_{q=1}^{N!} (-1)^{Pq} P_q \{ \phi_i(x_1) \phi_j(x_2) \dots \phi_k(x_N) \} \quad \text{II.10}$$

Où Pq est un opérateur de permutation et pq est le nombre de transpositions nécessaires pour obtenir la permutation.

Dans l'équation (II.10), le facteur $(N!)^{1/2}$ s'assure que la condition de normalisation est réalisée [12] aussi pour le cas des spin-orbitales. En conséquent, ce déterminant présente la propriété d'ortho-normalisation :

$$\langle \Psi^s | | | \Psi^s \rangle = \mathbf{1} \quad \text{II.11}$$

La permutation des coordonnées de deux électrons correspond à la permutation de deux lignes ou deux colonnes dans le déterminant, accompagné d'un changement de signe de déterminant. Cette méthode cherche l'état fondamental à partir du principe variationnel [13] pour trouver le ϕ_{SD} qui correspond à la plus petite valeur de l'énergie, il fallait varier les $\{\chi_i\}$ pour obtenir l'énergie minimale [14, 15].

$$EHF = \min_{\phi_{SD}} [\phi_{SD}] \quad \text{II.12}$$

Qui est traduit par:

$$EHF = \min_{\phi_{SD}} \langle \phi_{SD} | T + V_{ee} + V_{ext} | \phi_{SD} \rangle \quad \text{II.13}$$

La première contribution est l'énergie cinétique des orbitaux non interactifs, le dernier est l'énergie du potentiel externe. Dans le déterminant de Slater, l'interaction coulombienne produit deux termes :

$$\langle \phi_{SD} | V_{ee} | \phi_{SD} \rangle = [\phi_{SD}] + Ex [\phi_{SD}] \quad \text{II.14}$$

✓ Le premier terme est la contribution de Hartree.

✓ Le deuxième terme est l'intégrale d'échange [16].

Notons que cette méthode néglige toute corrélation entre les positions relatives de deux électrons en dehors de celle qui est introduite par la forme antisymétrique de ψ , ceci peut avoir une influence non négligeable sur la précision des calculs. Les équations de Hartree-Fock sont différentes de celles de Hartree par le terme d'échange avec une forme intégrale d'opérateur [17].

II.2.5. Théorème de Hohenberg et Kohn :

La théorie de la fonctionnelle de densité est basée sur le théorème de Hohenberg et Kohn (1965) qui annonce qu'à l'état fondamentale la valeur propre d'une observable est une fonctionnelle unique de la densité.

$$\langle \Psi[\rho] | \hat{O} | \Psi[\rho] \rangle = O[\rho] \quad \text{II.15}$$

Ainsi le potentiel extérieur est déterminé avec une constante si on connaît la densité de l'état fondamental, et tout l'hamiltonien du système est connu si l'énergie cinétique et l'interaction inter-particule sont spécifiées.

Le caractère vibrationnel de la fonctionnelle est donné par :

$$E[\rho] = \langle \Psi[\rho] | T + \hat{w} | \Psi[\rho] \rangle \quad \text{II.16}$$

Où V est le potentiel extérieur.

L'énergie de l'état fondamentale est :

$$E_0 = E[\rho_0] \quad \text{II.17}$$

ρ_0 : la densité de l'état fondamental.

$$E_0 \langle E[\rho] \Rightarrow E_0 = \min E[\rho] \quad \text{II.18}$$

II.3. La notion de la fonctionnelle de densité :

On peut écrire :

$$E[\rho] = \langle \Psi[\rho] | T + \hat{w} | \Psi[\rho] \rangle + \langle \Psi[\rho] | \hat{V} | \Psi[\rho] \rangle \quad \text{II.19}$$

T et \hat{w} sont respectivement l'énergie cinétique et l'interaction inter-particule qui ne dépendent pas du potentiel extérieur.

D'après Hohenberg et Kohn [2] il existe une fonction unique universelle de la densité de charge $\rho(\mathbf{r})$ indépendante du potentiel extérieur tel que :

$$E[\rho] = F_{\text{HK}}[\rho] + \int d^3r V(\mathbf{r}) \rho(\mathbf{r}) \quad \text{II. 20}$$

F_{HK} est appelé fonctionnelle de Schrodinger et Kohn, elle est la même pour (atome, molécule et solide).

II.3.1. Les différentes interactions présentes dans la fonctionnelle :

On ne peut trouver un état d'énergie correct que si F_{HK} est connu. Dans la majorité des cas la forme compliquée de F_{HK} est donnée par :

$$F[\rho]=T[\rho]+V_{e-e}[\rho] \quad \text{II.21}$$

$T[\rho]$ et V_{e-e} représentent respectivement l'énergie cinétique et l'interaction mutuelle entre électron-électron.

L'énergie cinétique de l'état fondamental est donnée par :

$$T= \sum n_i \langle \Psi_i | -1/2 \nabla^2 | \Psi_i \rangle \quad \text{II.22}$$

Ψ_i : Orbitales électronique.

N_i : nombre d'occupation.

Donc on peut imaginer une famille d'électron non interagissant dans un potentiel complexe mais de même densité alors :

$$F[\rho(r) = T^{\text{non-int}}[\rho(r) + J[\rho(r)] + E_{xc}[\rho(r)] \quad \text{II.23}$$

$J[\rho]$: énergie d'interaction de coulomb classique.

$$J[\rho(r)]=1/2 \iint \frac{\rho(r_1)\rho(r_2)}{r_{12}} d^3r_1 d^3r_2 \quad \text{II.24}$$

E_{xc} : Représente l'énergie d'échange et de corrélation, c'est la différence entre T et $T^{\text{non-int}}$ et la partie non classique de l'interaction électron-électron.

Le terme d'échange et de corrélation provient essentiellement de la forme de l'interaction électron-électron qui est l'un des problèmes majeurs rencontrés dans les méthodes quantiques. Cette interaction, de nature électrostatique (coulombienne), traduit la répulsion entre les électrons. Alors pour résoudre ce problème aigu, on considère que les électrons ont des configurations spatiales tout à fait séparées et distinctes, ce qui réduit considérablement leurs énergies d'interaction.

Mais en contrepartie, cela diminue aussi leurs énergies cinétiques. Ce fait est attribué à la déformation de leurs fonctions d'ondes associées.

En outre, les effets de cette interaction sont variés et plus au moins importants. On cite seulement deux effets, c'est l'effet d'échange et l'effet de corrélation.

II.3.2 Energie d'échange et de corrélation :

Le fait que les électrons soient des fermions, alors leurs fonctions d'ondes sont antisymétriques. Par conséquent, elles engendrent une séparation spatiale des électrons de même spins. Autrement dit, deux électrons ne peuvent subsister dans le même état quantique, sauf s'ils changent de spins (l'un parallèle, l'autre antiparallèle). Cela veut dire aussi que leur énergie coulombienne est réduite, cette énergie est dite énergie d'échange. Il est important de souligner sa contribution dans le calcul de l'énergie totale. Sa détermination est fréquemment référée à l'approximation de Hartree-Fock [7], qui suppose que l'électron subit un champ effectif self-consistant dû aux autres électrons. Or dans cette approximation, l'énergie de coulomb associée à tous les électrons est réduite ainsi que celle des électrons de spins opposés. Alors, il faut exclure l'énergie calculée par l'approximation de Hartree-Fock de » l'énergie du système (à plusieurs corps). Cette différence d'énergie est appelée l'énergie de corrélation. On signale que dans le cadre de la fonctionnelle de densité (DFT), Hohenberg & Kohn ont bien montré que l'énergie totale -y compris l'énergie d'échange et de corrélation- est une fonctionnelle unique de la densité de charge électronique. Par suite, Kohn & Sham[18] ont démontré que le problème à plusieurs particules, ramené à un problème à un corps, peut être résolu d'une manière self-consistante (itération successives). D'ailleurs, c'est dans ce sens que l'énergie d'échange et de corrélation d'un gaz électronique est calculé par le concept de la densité de charge locale (LDA)[19,20]. de même, on établira l'expression de l'énergie totale donnée par la fonctionnelle de densité totale(DFT).

II.3.3. L'approximation de la densité locale(LDA) :

Le problème qui reste posé est de trouver une expression de l'énergie d'échange et de corrélation. Précisément, la densité locale(LDA)[21,22] propose une approximation de cette énergie en présumant qu'elle ne dépend que de la densité locale et de l'énergie d'échange et de corrélation relative à chaque particule, cette dernière se trouve plongée dans un gaz d'électron. En d'autres termes, cela veut dire qu'au point \mathbf{r} , l'énergie d'échange et de corrélation (par atome)d'un gaz d'électron homogène, notée $\varepsilon_{xc}(\mathbf{r})$, est égale à l'énergie d'échange et de corrélation d'un gaz

d'électron non homogène mais ayant la même densité $\rho(r)$. Alors, l'énergie d'échange et de corrélation totale $E_{xc}[\rho(r)]$ est donnée pour tout le volume comme étant :

$$E_{xc}[\rho(r)] = \int \varepsilon_{xc}(r)\rho(r)d^3r \quad \text{II.25}$$

Avec :

$$\varepsilon_{xc}(r) = \varepsilon_{xc}^{hom}[\rho(r)] \quad \text{II.26}$$

Où ε_{xc}^{hom} est la densité homogène d'un gaz d'électron elle peut être constante, mais dans la plupart des cas, elle est déterminée par des procédures de para métrisation comme celle de Wigner (1938), de Kohn et Sham, DE Hedine et al (1971), de Vosko et al (1980) ou même de PEDREW et al (1981).

$\varepsilon_{xc}[\rho(r)]$ peut être divisée en deux contributions :

$$\varepsilon_{xc}[\rho(r)] = \varepsilon_x[\rho(r)] + \varepsilon_c[\rho(r)] \quad \text{II.27}$$

II.3.4 Modèle de Ceperley et Alder :

$\varepsilon_x[\rho(r)]$: étant la fonctionnelle d'énergie d'échange de Dirac :

$$\varepsilon_x[\rho(r)] = -C_x\rho(r)^{1/3} \text{ où } C_x = \frac{3}{4}\left(\frac{3}{\pi}\right)^{1/3} \quad \text{II.28}$$

$$\text{Donc : } V_x = \frac{1}{4\pi}(3\pi^2\rho)^{1/3} \quad \text{II.29}$$

$\varepsilon_c[\rho(r)]$: fonctionnelle d'énergie de corrélation para métrisée.

On adopte la para métrisation proposée par Perdew et Zunger [23] des résultats de Ceperley et Alder [24] obtenu d'un calcul Monte-carlo :

$$\text{Ainsi en posant : } r_s = \left(\frac{3}{4\pi\rho}\right)^{1/3} \quad \text{on a :}$$

A/ pour $r_s < 1$:

$$V_c = 0.0311\ln(r_s) - 0.0583 + 0.0013r_s\ln(r_s) - 0.0084r_s \quad \text{II.30}$$

B/ pour $r_s \geq 1$:

$$V_c = -0.1423 \frac{1+1.2284\sqrt{r}+0.445r}{(1+1.0529\sqrt{r}+0.334)} \quad \text{II.31}$$

Le modèle de Ceperley et Alder[24] para métrisé par Perdew et Zunger[25] offre des avantages sur les autres approches pour les motifs suivants :

(i) les résultats de Ceperley et Alder sont basés sur un échantillonnage stochastique d'une solution exacte de l'interaction d'un gaz d'électrons.

(ii) leurs résultats interpolées par Perdew et Zunger [25] donnent des résultats convenables dans les limites de faible densité.

(iii) une extension possible à la polarisation de spin.

II.3.5 Modèle de Hedin et lundqvist :

Une des approximations les plus utilisées est celle de Hedin et Lundqvist [26]. Dans ce modèle les termes d'échange et de corrélation sont déterminés séparément.

Le terme d'échange est défini par :

$$E_x = -\frac{3e^2}{4\pi} (3\pi^2 \rho)^{1/3} = -\frac{3e^2}{4\pi \alpha r_s} \quad \text{II.32}$$

Où r_s est le paramètre du gaz d'électron vérifiant la condition :

$$\frac{4\pi}{3} (r_s a_B)^3 = \frac{1}{\rho} \quad \text{II.33}$$

Le terme du potentiel d'échange devient :

$$V_x(r_s) = \varepsilon_x(r_s) - \frac{r_s}{3} \frac{d\varepsilon_x(r_s)}{dr} = \frac{4}{3} \varepsilon_x(r_s) \quad \text{II.34}$$

L'énergie de corrélation résultante de Hedin et Lundqvist [26]. à la forme :

$$E_c(r_s) = -\frac{ce^2}{2} [(1+X^3) \log(1+1/X) + \frac{X}{2} X^2 - \frac{1}{3}] \quad \text{II.35}$$

Le potentiel de corrélation est :

$$V_c(r_s) = \varepsilon_c(r_s) - \frac{r_s}{3} \frac{d\varepsilon_c}{dr_s}(r_s) = -C \frac{e^2}{2} \log(1 + 1/X) \quad \text{II.36}$$

II.3.6. L'approximation du gradient généralisé (GGA) :

C'est une amélioration de l'approximation GGA dans le traitement de l'énergie d'échange-corrélation qui consiste à la rendre dépendante non seulement de la densité électronique mais également de son gradient $|\nabla \rho(r)|$. ainsi la fonctionnelle $E_{XC}[\rho(r)]$ rend compte du caractère uniforme du gaz d'électron.

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

$$E_{XC}[\rho(r)] = \int \rho(r) \varepsilon_{xc}[\rho(r), |\nabla \rho(r)|] d^3r \quad \text{II.37}$$

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

L'utilisation des fonctionnelles de type GGA (généralized gradient approximation) [27,28] permet d'accroître de façon significative la précision des calculs en comparaison avec la description fournie par la LDA en particulier pour l'énergie de liaison des molécules. ce qui est à l'origine de l'utilisation massive de la DFT par les chimistes dans les années 90.

On trouve différentes paramétrisations pour la GGA dont celles de Perdew et al [29] et de Perdew et al [30] et les versions les plus utilisées sont celles de Perdew et Wang [31] et de Perdew [32]

II.3.7. L'approximation GW :

En 1965, Lars Hedin a proposé un système d'équation qui mène à la self-énergie électronique exacte [33]. ces équations sont basées sur deux outils fondamentaux, qui sont les fonctions de Green G et l'interaction coulombienne écrantée W (Green's function and screened Coulomb interaction GW). En même temps que son système d'équation auto-cohérentes, Hedin a proposé une approximation sur la self-énergie exacte, dite approximation GW. Cette approximation a été publiée par Hybertsen et Louie [34] ainsi que par Godby, Schlüter et Sham [35].

Dans la LDA, l'énergie d'échange-corrélation, est calculée en considérant le système traité sous forme d'un gaz d'électrons localement homogène, et donc d'une densité uniforme. Cependant la GGA, tient en compte de l'inhomogénéité des systèmes et donc de la variation spatiale de la densité électronique. Le domaine d'application de la LDA et de la GGA reste restreint aux états fondamentaux, par contre l'approximation GW basée sur la fonction de Green G et l'interaction coulombienne écrantée W (Green's function G and screened Coulomb interaction GW) [30] peut accéder aux états électroniques excités, grâce à un paramètre de discontinuité du potentiel d'échange-corrélation, noté J.

La fonction de Green G permet d'extraire l'ensemble des observables du système. L'approximation GW a particulièrement fait ses preuves dans le calcul des gaps d'une très large gamme de matériaux. Elle permet une amélioration quasi-systématique des gaps calculés en DFT. L'approximation GW donne des résultats plus proches de l'expérience (notamment la largeur de la bande interdite) mais elle nécessite des moyens de calcul plus puissants. Afin de remédier ce problème, une autre approche a été récemment développée : le potentiel d'échange de Becke et Johnson (MBJ) qui est une manière plus simple et moins coûteuse que la GW pour éliminer la sous-estimation des énergies de gaps produite par les approximations standards de la DFT telles que la LDA et la GGA.

II.3.8. Potentiel de Becke et Johnson modifié mBJ :

La fonctionnelle de Tran et Blaha notée (mbj) est une version modifiée de la fonctionnelle de Becke et Johnson [36]. Cette dernière a prouvé rapidement son efficacité par rapport aux modes de calcul qui a été implémenté dans la dernière version du code ab-initio Wien2k et combine le plus souvent au potentiel de corrélation de la LDA. Tran et Blaha proposent dans leur article [37]. Tran et Blaha ont testé le potentiel d'échange proposé par Becke et Johnson (mBJ) qui a été conçu pour la reproduction de la forme du potentiel d'échange exacte c-à-d le potentiel effectif optimisé (OEP) [38] afin d'améliorer les énergies de gap sous-estimées. Tran et Blaha ont introduit une simple modification du potentiel BJ original et ils ont obtenu un bon accord avec d'autres approches plus coûteuses (à cause de leur grande auto-cohérence) telles que les fonctionnelles hybrides [39] et la méthode GW [40].

Le potentiel BJ modifié (MBJ) proposé par Tran et Blaha à la forme suivante :

$$V_{x,\sigma}^{MBJ}(r) = CV_{x,\sigma}^{BR}(r) + (3c - 2) \frac{1}{\pi} \sqrt{\frac{5}{12}} \sqrt{\frac{2t_{\sigma}(r)}{\rho_{\sigma}(r)}} \quad \text{II.37}$$

Avec

$$\rho_{\sigma} = \sum_{i=1}^{N_{\sigma}} |\Psi_{i,\sigma}|^2 \quad \text{est la densité électronique} \quad \text{II.38}$$

$$t_{\sigma} = (1/2) \sum_{i=1}^{N_{\sigma}} \left| \nabla \Psi_{i,\sigma}^* \cdot \nabla \Psi_{i,\sigma} \right|^2 \quad \text{est la densité d'énergie cinétique} \quad \text{II.39}$$

$$V_{x,\sigma}^{BR} \quad \text{est le potentiel de Becke-Roussel [41]} \quad \text{II.40}$$

Pour $c=1$ BJ donne un meilleur gap que LDA mais toujours moins bon que le gap expérimental.

Pour $c>1$, les gaps augmentent de manière monotone avec c . on obtient de meilleurs gaps pour Becke et Johnson.

Pour les solides avec de petits gaps (Ge par exemple), cette valeur est comprise entre 1.1 et 1.3 (sans unité).

Pour les solides avec de grands gaps (LiF par exemple), cette valeur est comprise entre 1.4 et 1.7 (sans unité).

De l'équation II.31 a été choisi pour dépendre linéairement de la racine carrée de la moyenne de

$$\frac{\nabla \rho(r)}{\rho(r)} \quad \text{et} \quad c = \alpha + \beta \left(\frac{1}{V_{cell}} \int \frac{\nabla \rho(r')}{\rho(r')} d^3 r' \right)^{\frac{1}{2}} \quad \text{II.41}$$

α et β sont des paramètres ajustables ($\alpha = 0.012$ et $\beta = 1.023 \text{Bohr}^{1/2}$) [42] et V_{cell} est le volume de la maille unitaire

Tableau II.1. MBJLDA permet de réduire l'écart du gap qui sépare les valeurs théoriques et expérimentales [37].

Solide	LDA(ev)	Tran et blaha (MBJLDA)	Expérimental(ev)
C	4.11(75%)	4.93(90.0%)	5.48
S _i	0.47(40.2%)	1.17(100%)	1.17
Ge	0.00	0.85(114.9%)	0.74
S _i C	1.35(56.3%)	2.28(95%)	2.40
LiF	8.94(63%)	12.94(91.1%)	12.94

En s'inspirant du principe des fonctionnelles hybrides écrantées (screened Hybrid Functional ,HSE) [37], Tran et Blaha ont utilisé l'équation II.37 pour ajuster la valeur de c par rapport à la valeur de c_{opt} . Donc, l'équation II.37 est considérée comme étant une sorte du potentiel hybride dont la valeur du potentiel d'échange exacte et donné par c à titre indicatif.

Pour donner une idée de différents gaps nous nous avons référencié dans le Tableau II.1. les résultats des calculs LDA, MBJLDA et les valeurs expérimentales trouvée.

II.4 Energie totale de Kohn et Sham :

Kohn et Sham [18] Ont donné la fonctionnelle de l'énergie totale pour un système électronique, où les états sont doublement peuplés, selon l'expression suivante :

$$E[\Psi_1] = 2 \sum_i \int \Psi_i \left(\frac{\hbar^2}{2m} \right) \Psi_i d^3r + \int V_{ion}(r) \rho(r) d^3r + \frac{e^2}{2} \int \frac{\rho(r_1) \rho(r_2)}{|r_1 - r_2|} d^3r_1 d^3r_2 + E_{xc}[\rho(r)] + E_{ion}[(R_i)] \quad \text{II.42}$$

Où : E est l'énergie de Kohn et Sham.

Ψ_i sont les fonctions d'ondes associées aux états électroniques.

E_{ion} est l'énergie de coulomb associée aux ions sis aux positions R_i .

V_{ion} est le potentiel électrostatique total associé à l'interaction ion-électron.

$P(r)$ est la densité de charge électronique donnée par la relation suivante :

$$P(r) = 2 \sum_i |\Psi_i(r)|^2 \quad \text{II.43}$$

$E_{xc}[\rho(r)]$ est l'énergie d'échange et de corrélation.

Rappelons que seule la valeur minimale de l'énergie de Kohn et Sham a un sens physique, qui correspond à la valeur de l'état fondamental du système. Reste maintenant à déterminer les fonctions d'ondes électroniques Ψ_i qui minimisent l'énergie totale E .

II.5 . Résolution de l'équation de Kohn et Sham :

Ces équations ont pour objectif la détermination des fonctions d'ondes électronique Ψ_i qui minimisent l'énergie totale. Les fonctions d'ondes sont déterminées à partir d'une équation similaire à l'équation de Schrodinger d'une manière self-consistante.

L'équation est donnée par :

$$\left[\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V_{ion}(r) V_H(r) + V_{XC}(r) \right] \Psi_i(r) = \varepsilon_i \Psi_i(r) \quad \text{II.44}$$

I :est l'état caractérisé par la fonction d'onde Ψ_i par la valeur propre particulière de Kohn et Sham [18] et par le potentiel de Hartree-Fock [7] des électrons dont :

$$V_H(r) = \frac{e^2}{2} \int \frac{\rho(r_1)\rho(r_2)}{|r_1-r_2|} d^3r_1 d^3r_2 \quad \text{II.45}$$

Le potentiel d'échange et de corrélation est obtenu à partir de la dérivée de l'énergie d'échange et de corrélation par rapport à la densité :

$$V_{XC}(r) = \frac{\partial Exc[\rho(r)]}{\partial \rho(r)} \quad \text{II.46}$$

Le potentiel ionique est fonction locale simple, réelle et fonction de r dans la théorie de la fonctionnelle de densité. Il est clair que les équations de Kohn et Sham [18] donnent une vue d'ensemble sur un système à plusieurs électrons ou chaque électron subit l'effet du potentiel effectif créé par tous les autres électrons.

$$H\Psi_i = \left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V_{eff}(r) \right] \Psi_i(r) = \varepsilon_i \Psi_i(r) \quad \text{II.47}$$

En utilisant quelques techniques numériques, on peut construire l'équation séculaire suivante :

$$(H - \varepsilon_i S) C_i = 0 \quad \text{II.48}$$

Où H représente la matrice Hamiltonienne et S la matrice de chevauchement. 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.

$$\Psi_i(r) = \sum C_{ij} \varphi_j(r) \quad \text{II.49}$$

Si les calculs ne concordent pas, on mélange les deux densités ρ_{in} et ρ_{out} de la manière suivante :

$$\rho_{in}^{i+1} = (1-\alpha) \rho_{in} + \alpha \rho_{out} \quad \text{II.50}$$

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

Le rayon de convergence devient rapidement petit quand la dimension de la cellule unité augmente, particulièrement pour les systèmes métalliques. Plusieurs techniques de calcul ont été mises en évidence, parmi ces techniques on cite la méthode de Broyden (1965) qui est illustrée sur la figure II.1. ce processus commence par une superposition de densités atomiques pour construire la densité cristalline initiale $\rho^{int}(r)$, cette densité est utilisée par la suite pour calculer le potentiel $V(r)$ qui est utilisé dans la résolution des équations de Kohn et Sham d'une seule particule et la détermination de l'énergie de Fermi. Après cette étape, une nouvelle densité de sortie est créée et testée suivant certaines conditions de convergence. si cette densité obéit à ces conditions, on s'arrête, sinon on mixe les densités de sortie et d'entrée suivant l'équation II.48 et le processus se répète jusqu'à la convergence.

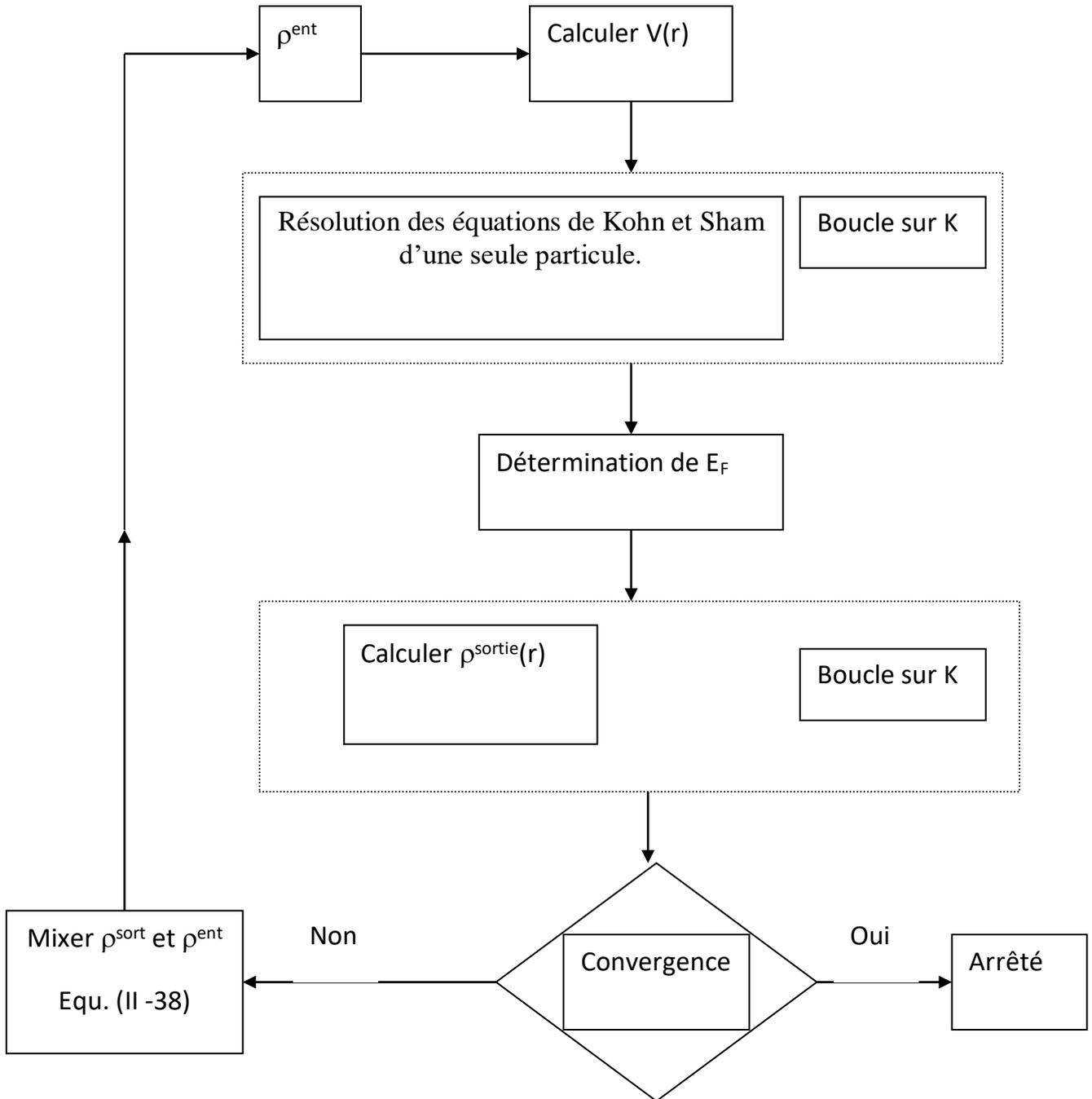


Figure II-1: Le cycle self-consistent dans le calcul de la fonctionnelle de densité [43]

Références :

- [1] C. Pisani, R Dovesi, C . Roetti , Hartree-Fock ab-initio treatment of crystalline système , (Springer Verlag , 1986).
- [2] P . Hohenberg and W . Kohn ,Phys . Rev . B 864 , 136 (1964)
- [3]W . Kohn and L . J . Sham , Phys . Rev . A 1133 , 140 (1965)
- [4] M. Born, J. R. Oppenheimer, Ann. Phys. 87, 457 (1927).
- [5] P. Hohenberg and W. Kohn, Phys. Rev. 136, B864 (1964).
- [6] D. R. Hartree, Proc. Cambridge Philos.Soc.24,89 (1928).
- [7] V. Fock, Z. Phys. 61, 126 (1930) ;ibid 62, 795 (1930).
- [8] V.Fock, Z. Phys, 61, pp. 126-148 (1930).
- [9] F.D.Murnaghan, Proc. Natl. Acad. Sci. USA, 30, pp. 244-247 (1944).
- [10]S.Cottenier, "Density Functional Theory and the Family of (L) APW-methods: a step-by-step introduction", ed. Ghent University Technologiepark, Belgium (1st ed), pp. 1-77 (2002).
- [11] X. Blase, "DFT- les fondements ", Ecole Semat (2000).
- [12] R.M.Martin, "Electronic Structure", ed. Cambridge university press, pp. 1-618 (2004).
- [13] R.Pollet, " Théorie de la Fonctionnelle de la Densité ", Cours M2, Université Paris- sud 11, pp. 1-35 (2007).
- [14]C.J.Cramer, "Essentials of Computational Chemistry Theories and Models ", ed. John Wiley & Sons Ltd (2nd ed), pp. 1-596 (2004).
- [15] ML.Doublet, Les Méthodes Corrélés de la Chimie Quantique Hartree Fock et DFT, Qalern (1999).
- [16] O.K.Andesen, Phys.Rev, B41, pp. 7892-7895 (1990).
- [17] C.Kittel, " Physique de l'Etat Solide ", ed. Dunod (8e ed), pp. 1-640 (2007).
- [18] W. Kohn L. J. Sham, Phys. Rev. 140, A1133 (1965).
- [19] G.B Johnston. and Hall E.O., « Studies on the Heusler alloys—I. Cu₂MnAl and associated structures », dans J. Phys. Chem. Solids, vol. 29, no 2, 1968, p. 193-201 [lien DOI [archive]]
- [20] : Oxley D.P., Tebble R.S. and Williams K.C., « Heusler Alloys », dans J. Appl. Phys., vol. 34, no 4, 1963, p. 1362
- [21] K. Endo., Ohoyama T., and Kimura R., « On the Magnetic Moment of Mn in Aluminum Heusler Alloy », dans J. Phys. Soc. Japan, vol. 19, no 8, 1964, p. 1494–1495 [lien DOI [archive]]
- [22] D.J.W Geldart. and Ganguly P., « Hyperfine Fields and Curie Temperatures of the Heusler Alloys Cu₂MnAl, Cu₂MnIn, and Cu₂MnSn », dans Physical Review, vol. B1, no 7, 1970, p. 3101 [lien DOI [archive]]
- [23]"Magnetic shape memory alloys" sur le site de l'Institut pour la recherche en matériaux et physique du solide de Dresde [archive]
- [24] D. M. Ceperly and B. J. Alder, Phys. Rev. Lett. 45, 566 (1980).
- [25] J. P. Perdew and A. Zunger, Phys. Rev. B 23, 5048 (1981).
- [26] L. Hedin and B. Lundqvist, J. Phys. C 4, 2064 (1971).
- [27] K.Burke, J. P. Perdew and M.Ernzerhof,J.Chem.Phys.109,3760(1998) 11. J. P. Perdew, M. Levy, Phys. Rev. Lett. 51, 1884 (1983).
- [28] J. P. Perdew , K.Burke and Y. Wang, Phys. Rev. B 54, 16533 (1996).
- [29] J. P. Perdew , J. A. Chevary, S. H. Vosko, K. A. Jackson, M. R. Pederson, D. J. Singh and C.Fiolhais, Phys. Rev. B 46, 6671 (1992).

- [30] J. P. Perdew, S. Burke and M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.* 77, 3865 (1996).
- [31] J. P. Perdew and Y. Wang, *Phys. Rev. B* 33, 8800 (1986).
- [32] J. P. Perdew in '*Electronic Structure of Solids*', Academic Verlag, Berlin, 11(1991).
- [33] L. Hedin, *Phys. Rev.* 139A, 796-823 (1965).
- [34] M S.Hybertsen et Louie S G, *Phys. Rev.Lett.*,55(1985)1418.
- [35] R.Godby W,Schluter M, ShamL J ,*Phys.Rev.B* 37 (1988) 10159
- [36] S.Mamoun,thèse de doctorat :étude Ab initio des propriétés électroniques et optiques du niobate de lithium(LiNbO3) stoechiométrique ;à Metz ;Université de lorraine-Energie Mécanique et Matériaux(EMMA)(2013).
- [37] F.Tran,P.Blaha,*Phys.Rev.Lett.*102,226401(2009).
- [38] F.Tran,Blaha P and Schwarz K.*Phys.Condens.Matter* 19.196208 (2007).
- [39] J. Heyd,Peralta J E, Scuseria G E and Martin R L,*J.Chem.Phys.*123.174101(2005).
- [40] W.Aulbur G,Stadele M Gorling A,*Phys.Rev.B*62.7121(2000).
- [41] A .Becke D and Roussel M R,*Phys.Rev.A*393761(1989).
- [42] P.Blaha, K.Schwarz, G.Madsen, D.Kvasnicka and J.Luitz, WIEN2K, ,an Augmented Plane Wave + local Orbitals Program For calculating Crystal Properti,Technical University at Wien, Austria, ISBN 3-9501031-1-2 (2001).
- [43] C. G. Broyden. *Math. Comp*, 19, 577 (1965).

Chapitre III

Méthodes de calculs ab-initio

III.1 Introduction :

La conception des matériaux par ordinateur est devenue actuellement le moyen le plus efficace dans la recherche des sciences des matériaux. Ceci reflète les développements récents dans la théorie électronique pour l'explication de plusieurs résultats expérimentaux et la prédiction des propriétés physiques des matériaux qui n'ont pas encore été conçus.

En plus la technologie des semi-conducteurs a donné la possibilité de mettre en œuvre des matériaux artificiels, tel que les supers réseaux, puits quantiques, couches, molécule et les micros amas fabriqués par plusieurs techniques de la croissance des couches cristallines.

Actuellement on peut fabriquer des matériaux avec des nouvelles propriétés qui ne se trouvent pas dans la nature.

Dans ce but, plusieurs méthodes de calcul ont été développées pour déterminer la structure de bande électronique et l'énergie totale qui sont deux facteurs importants.

➤ Les méthodes empiriques : qui utilisent l'expérience pour trouver les valeurs des paramètres, et qui peuvent être appliquées à des processus de formation des matériaux (écoulements, pulvérisation, cristallisation).

➤ Les méthodes semi-empiriques : qui nécessitent les paramètres atomiques et les résultats expérimentaux pour prédire d'autres propriétés qui ne sont pas encore déterminées expérimentalement et qui permettent d'étudier également des systèmes complexes et parfois, quelques propriétés moléculaires

➤ Les méthodes ab-initio (ou du premier-principes) : utilisent seulement les constantes atomiques comme paramètres d'entrée pour la résolution de l'équation de Schrödinger et qui sont plus limitées par la taille du système à étudier, mais permettent de déterminer avec précision les propriétés spectroscopiques, structurales et énergétiques. Ces dernières années, les chercheurs ont développé des méthodes basées sur des concepts théoriques appelées les méthodes de premier principes, parmi lesquelles on peut citer trois groupes de méthodes pour la résolution de l'équation de Schrödinger basés sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) :

➤ Les méthodes basées sur une combinaison linéaire d'orbitales atomiques (LCAO) [1,2], utilisable, par exemple, pour les bandes «*d*» des métaux de transition.

➤ Les méthodes dérivées des ondes planes orthogonalisées (OPW) [2, 3] mieux adaptées aux bandes de conduction de caractère «*s-p*» des métaux simples.

➤ Les méthodes cellulaires du type ondes planes augmentées (APW) [4] et la méthode de la fonction de Green de Korringa, Kohn et Rostoker (KKR) [5,6] applicables à une plus grande variété de matériaux. Les méthodes linéarisées mises au point par Andersen [7] Ondes planes augmentées linéarisées (LAPW) permet de gagner plusieurs ordres de grandeur dans les temps de calcul.

Nous avons donc maintenant une approximation nous permettant de calculer l'énergie totale d'un système grâce à l'approche de Kohn et Sham de la DFT [8]. Pour résoudre les

équations de Kohn et Sham, on utilise le développement des fonctions d'onde sur une base d'ondes planes $e^{i(k+G).r}$.

La manière standard de choisir la base d'ondes planes est de considérer toutes les ondes planes dont l'énergie cinétique est inférieure à une certaine limite dite, l'énergie de coupure .

III.2 La méthode des ondes planes linéairement augmentées (FP-LAPW) :

La méthode LAPW (linearized augmented plane wave), développée par Andersen [9], est fondamentalement une amélioration de la méthode dite des ondes planes augmentées (APW) élaborée par Slater [4] [10].

Ainsi La méthode LAPW , qui assure la continuité du potentiel à la surface de la sphère « Muffin tin » MT, développe le potentiel sous la forme suivante :

$$V (r) = \begin{cases} \sum_{\ell m} V_{\ell m} (r) Y_{\ell m} (r) & \text{à l'intérieur de la sphère} \\ \sum_K V_K e^{iKr} & \text{à l'extérieur de la sphère} \end{cases}$$

Ce qui est à l'origine du nom de la méthode FP-LAPW « full-potential LAPW ». Ainsi, avant de décrire la méthode FP-LAPW, nous rappellerons les bases de la méthode APW.

III.2. La méthode APW :

Slater expose la méthode APW (augmented plane wave) dans son article [10]. 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. Entre les atomes le potentiel et les fonctions d'onde peuvent être considérés comme étant lisses. En conséquence, les fonctions d'onde du cristal sont développées dans des bases différentes selon la région considérée : Solutions radiales de l'équation de Schrödinger à l'intérieur de la sphère MT et ondes planes dans la région interstitielle (Figure.III.1).

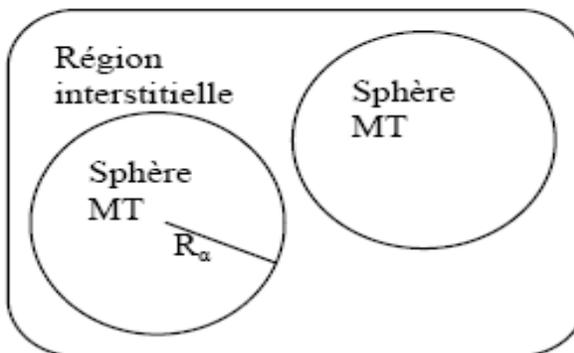


Figure (I.2) : Potentiel «Muffin-Tin»

Alors la fonction d'onde $\phi(r)$ est de la forme :

$$\phi(r) = \begin{cases} \frac{1}{\Omega^{1/2}} \sum_G C_G \cdot e^{i(G+K) \cdot r} & r > R_\alpha \\ \sum_{\ell m} A_{\ell m} U_\ell(r) Y_{\ell m}(r) & r < R_\alpha \end{cases} \quad (\text{III.1})$$

Où R_α représente le rayon de la sphère MT, Ω le volume de la cellule, C_G et $A_{\ell m}$ les coefficients du développement en harmoniques sphériques $Y_{\ell m}$.

La fonction $U_\ell(r)$ est une solution régulière de l'équation de Schrödinger pour la partie radiale qui s'écrit sous la forme :

$$\left\{ -\frac{d^2}{dr^2} + \frac{\ell(\ell+1)}{r^2} + V(r) - E_\ell \right\} r U_\ell(r) = 0 \quad (\text{III.2})$$

$V(r)$ représente le potentiel Muffin-Tin et E_ℓ l'énergie de linéarisation. Les fonctions radiales définies par (III.2) sont orthogonales à tout état propre du coeur. Cette orthogonalité disparaît en limite de la sphère [7] comme le montre l'équation de Schrödinger suivante :

$$(E_2 - E_1) r U_1 U_2 = U_2 \frac{d^2 r U_1}{dr^2} - U_1 \frac{d^2 r U_2}{dr^2} \quad (\text{III.3})$$

Où U_1 et U_2 sont des solutions radiales pour les énergies E_1 et E_2 . Le recouvrement étant construit en utilisant l'équation (III.3) et en l'intégrant par parties.

Slater justifie le choix particulier de ces fonctions en notant que les ondes planes sont des solutions de l'équation de Schrödinger lorsque le potentiel est constant. Quant aux fonctions radiales, elles sont des solutions dans le cas d'un potentiel sphérique, lorsque E_ℓ est une valeur propre. Cette approximation est très bonne pour les matériaux à structure cubique à faces centrées, et de moins en moins satisfaisante avec la diminution de symétrie du matériau.

Pour assurer la continuité de la fonction $\phi(r)$ à la surface de la sphère MT, les coefficients $A_{\ell m}$ doivent être développés en fonction des coefficients C_G des ondes planes existantes dans les régions interstitielles. Ainsi, après quelques calculs algébriques, nous trouvons :

$$A_{\ell m} = \frac{4\pi \cdot i^\ell}{\Omega^{1/2} U_\ell(R_\alpha)} \sum_G C_G j_\ell(K + g | R_\alpha) Y_{\ell m}^*(G + G) \quad (\text{III.4})$$

L'origine est prise au centre de la sphère, et les coefficients $A_{\ell m}$ sont déterminés à partir de ceux des ondes planes C_G . Les paramètres d'énergie E_ℓ sont appelés les coefficients variationnels de la méthode APW. Les fonctions individuelles, étiquetées par G deviennent ainsi compatibles

avec les fonctions radiales dans les sphères, et on obtient alors des ondes planes augmentées (APWs).

Les fonctions APWs sont des solutions de l'équation de Schrödinger dans les sphères, mais seulement pour l'énergie E_ℓ . En conséquence, l'énergie E_ℓ doit être égale à celle de la bande d'indice G ; Ceci signifie que les bandes d'énergie (pour un point k) ne peuvent pas être obtenues par une simple diagonalisation, et qu'il est nécessaire de traiter le déterminant séculaire comme une fonction de l'énergie.

La méthode APW, ainsi construite, présente quelques difficultés liées à la fonction $U_\ell(R_\alpha)$ qui apparaît au dénominateur de l'équation (III.4). En effet, suivant la valeur du paramètre E_ℓ , la valeur de $U_\ell(R_\alpha)$ peut devenir nulle à la surface de la sphère MT, entraînant une séparation des fonctions radiales par rapport aux fonctions d'ondes planes. Afin de surmonter ce problème plusieurs modifications à la méthode APW ont été apportées, notamment celles proposées par Andersen [7] et Koelling [12]. La modification consiste à représenter la fonction d'onde $\phi(r)$ à l'intérieur des sphères par une combinaison linéaire des fonctions radiales $U_\ell(R_\alpha)$ et de leurs dérivées par rapport à l'énergie $\dot{U}(r)$, donnant ainsi naissance à la méthode FP-LAPW.

III.2.1. Principe de la méthode FP-LAPW :

Dans la méthode FP-LAPW, les fonctions de base dans les sphères MT sont des combinaisons linéaires des fonctions radiales $U_\ell(r) Y_{\ell m}(r)$ et de leurs dérivées $\dot{U}_\ell(r) Y_{\ell m}(r)$ par rapport à l'énergie. Les fonctions U_ℓ sont définies comme dans la méthode APW, équation (III.2) et la fonction $\dot{U}_\ell(r) Y_{\ell m}(r)$ doit satisfaire la condition suivante :

$$\left\{ -\frac{d^2}{dr^2} + \frac{\ell(\ell+1)}{r^2} + V(r) - E_\ell \right\} r \dot{U}_\ell(r) = r U_\ell(r) \quad (\text{III.5})$$

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

$$\phi(r) = \begin{cases} \frac{1}{\Omega^{1/2}} \sum_G C_G e^{i(G+K)r} & r > R_\alpha \\ \sum_{\ell m} [A_{\ell m} U_\ell(r) + B_{\ell m} \dot{U}_\ell(r)] Y_{\ell m}(r) & r < R_\alpha \end{cases} \quad (\text{III.6})$$

Où les coefficients $B_{\ell m}$ correspondent à la fonction \dot{U}_ℓ et sont de même nature que les coefficients $A_{\ell m}$. Les fonctions LAPWs sont des ondes planes uniquement dans les zones

interstitielles comme dans la méthode APW. A l'intérieur des sphères, les fonctions LAPWs sont mieux adaptées que les fonctions APWs. En effet, si E_ℓ diffère un peu de l'énergie de bande E, une combinaison linéaire reproduira mieux la fonction radiale que les fonctions APWs. Par conséquent, la fonction U_ℓ peut être développée en fonction de sa dérivée \dot{U}_ℓ et de l'énergie E_ℓ .

$$U_\ell(E, r) = U_\ell(E_\ell, r) + (E - E_\ell)\dot{U}_\ell(E, r) + O((E - E_\ell)^2) \quad (\text{III.7})$$

Où $O((E - E_\ell)^2)$ représente l'erreur quadratique énergétique.

La méthode FP-LAPW assure ainsi la continuité de la fonction d'onde à la surface de la sphère MT. Mais, avec cette procédure, les calculs perdent en précision, par rapport à la méthode APW qui reproduit, elle, les fonctions d'onde très correctement, tandis que la méthode FP-LAPW entraîne une erreur sur les fonctions d'onde de l'ordre de $(E - E_\ell)^2$ et une autre sur les énergies de bandes de l'ordre de $(E - E_\ell)^4$. Malgré cet ordre d'erreur, les fonctions LAPWs forment une bonne base qui permet, avec un seul E_ℓ , d'obtenir toutes les bandes de valence dans une grande région d'énergie. Lorsque cela n'est pas possible, on peut généralement diviser en deux parties la fenêtre énergétique, ce qui est une grande simplification par rapport à la méthode APW. En général, si U_ℓ est égale à zéro à la surface de la sphère, sa dérivée \dot{U}_ℓ sera différente de zéro. Par conséquent, le problème de la continuité à la surface de la sphère MT ne se posera pas dans la méthode FL-LAPW.

Takeda et Kubler [13] ont proposé une généralisation de la méthode LAPW dans laquelle N fonctions radiales et leurs (N-1) dérivées sont utilisées. Chaque fonction radiale possédant son propre paramètre E_{li} de sorte que l'erreur liée à la linéarisation soit évitée. On retrouve la méthode FP-LAPW standard pour N=2 et E_{l1} proche de E_{l2} , tandis que pour N > 2 les erreurs peuvent être diminuées. Malheureusement, l'utilisation de dérivées d'ordre élevé pour assurer la convergence nécessite un temps de calcul beaucoup plus grand que dans la méthode FP-LAPW standard. Singh [14] a modifié cette approche en ajoutant des orbitales locales à la base sans augmenter l'énergie de cutoff des ondes planes.

III.2.2. Les rôles des énergies de linéarisation (E_l) :

Les fonctions U_ℓ et \dot{U}_ℓ sont orthogonales à n'importe quel état de coeur strictement limité à la sphère MT. Mais cette condition n'est satisfaite que dans le cas où il n'y a pas d'états de coeur avec le même ℓ , et, par conséquent, on prend le risque de confondre les états de semi-coeur avec les états de valence. Ce problème n'est pas traité par la méthode APW, alors que la non orthogonalité de quelques états de coeur dans la méthode FP-LAPW exige un choix délicat de E_ℓ . Dans ce cas, on ne peut pas effectuer le calcul sans modifier E_ℓ .

La solution idéale dans de tels cas est d'utiliser un développement en orbitales locales. Cependant, cette option n'est pas disponible dans tous les programmes, et, dans ce cas, on doit choisir un rayon de la sphère le plus grand possible.

Finalement, il faut remarquer que les divers E_ℓ devraient être définis indépendamment les uns des autres. Les bandes d'énergie ont des orbitales différentes. Pour un calcul précis de la structure électronique, E_ℓ doit être choisi le plus proche possible de l'énergie de la bande si la bande a le même ℓ .

III.3. Construction des fonctions radiales :

Les fonctions de base de la méthode FP-LAPW sont des ondes planes dans la zone Interstitielle, elles sont développées sous la forme de fonctions radiales numériques à l'intérieur des sphères MT à condition que les fonctions de base et leurs dérivées soient continues à la surface de la sphère MT. Ainsi, la construction des fonctions de base de la méthode FP-LAPW revient à déterminer :

- Les fonctions radiales $U_\ell(r)$ et leurs dérivées par rapport à l'énergie $\dot{U}_\ell(r)$.
- Les coefficients a_{lm} et b_{lm} qui satisfont aux conditions aux limites.

Les conditions aux limites fournissent un moyen simple pour la détermination du cutoff du moment angulaire ℓ_{\max} et pour la représentation du cutoff G_{\max} des ondes planes dans la sphère de MT pour un rayon R_α . Une stratégie raisonnable consiste à choisir ces cutoff, tels que $R_\alpha G_{\max} = \ell_{\max}$, ce qui est réalisé en pratique puisque la convergence des calculs de FP-LAPW est assurée pour $R_\alpha G_{\max}$ compris entre 7 et 9.

III.3.1. Les fonctions radiales non relativistes :

Dans le cas non relativiste, les fonctions radiales U_ℓ sont des solutions de l'équation de Schrödinger avec un potentiel sphérique et pour une énergie de linéarisation E_ℓ .

$$\left\{ -\frac{d^2}{dr^2} + \frac{\ell(\ell+1)}{r^2} + V(r) - E_\ell \right\} rU_\ell(r) = 0 \quad \text{(III.8)}$$

où $V(r)$ est la composante sphérique du potentiel dans la sphère MT pour $\ell = 0$.

La condition aux limites $rU_\ell(r) = 0$ ayant été appliquée, et La dérivée par rapport à l'énergie E_ℓ est :

$$\left\{ -\frac{d^2}{dr^2} + \frac{\ell(\ell+1)}{r^2} + V(r) - E_\ell \right\} r\dot{U}_\ell(r) = rU_\ell(r) \quad \text{(III.9)}$$

Les solutions radiales doivent être normalisées dans la sphère MT.

$$\int_0^{R\alpha} r^2 \cdot U_\ell^2(r) dr = 1 \quad (\text{III.10})$$

U_ℓ est une solution homogène de l'équation inhomogène (III.9) de la forme $h_\ell \dot{U}_\ell - E \dot{U}_\ell = U_\ell$. En utilisant la condition de normalisation (III.10), il apparaît immédiatement que la fonction U_ℓ et sa dérivée sont orthogonales :

$$\int_0^{R\alpha} r^2 \cdot U_\ell(r) \dot{U}_\ell(r) dr = 0 \quad (\text{III.11})$$

La fonction \dot{U}_ℓ est normalisée :

$$N_1 \equiv \int_0^{R\alpha} r^2 \cdot \dot{U}_\ell^2(r) dr \quad (\text{III.12})$$

Cette condition de normalisation dans la méthode FP-LAPW peut être remplacée par l'équation suivante :

$$R_\alpha^2 [U'_\ell(R_\alpha) \dot{U}_\ell(R_\alpha) - U_\ell(R_\alpha) \dot{U}'_\ell(R_\alpha)] = 1 \quad (\text{III.13})$$

Avec,

$$U'_\ell(E, r) \equiv \left(\frac{\partial U_\ell(E, r)}{\partial r} \right) \text{ et } \dot{U}_\ell(E, r) \equiv \left(\frac{\partial U_\ell(E, r)}{\partial E} \right)$$

Cette équation sert à déterminer numériquement les fonctions $U_\ell(r)$ et $\dot{U}_\ell(r)$.

Avec cette normalisation on peut développer $U_\ell(r)$ sous la forme :

$$U_\ell(E + \delta) = U_\ell(E) + \delta \dot{U}_\ell(E) + \dots \quad (\text{III.14})$$

Avec ce choix, la norme de $\dot{U}_\ell(r)$, soit $\|\dot{U}_\ell\|$, indique l'ordre de grandeur de l'énergie El . En particulier, les erreurs sur l'énergie de linéarisation sont acceptables selon Andersen [7] quand : $\|\dot{U}_\ell\| |E_1 - E| \leq 1$

Si un tel choix n'est pas possible, plusieurs options sont disponibles :

- Diviser le domaine d'énergie en fenêtres, et traiter chaque fenêtre séparément avec une énergie E_l appartenant à chaque état.
- Utiliser un développement sous la forme d'orbitales locales (méthode quadratique)
- Réduire la taille des sphères, ce qui revient à réduire la norme de la dérivé de $U_\ell(r)$

Les deux premières options sont les plus utilisées et seront exposées dans la suite.

La dernière n'est pas disponible dans tous les programmes et elle n'a été appliquée, que par Goedecker [15].

III.3.2. Les fonctions radiales relativistes :

Les corrections relativistes sont importantes uniquement lorsque la vitesse de l'électron est du même ordre de grandeur que la vitesse de la lumière. Dans la méthode FPLAPW, les effets relativistes sont pris en compte à l'intérieur de la sphère MT, et sont négligés dans la région interstitielle. En effet, la vitesse de l'électron est limitée par le cutoff dans l'espace des k.

La modification relativiste consiste à remplacer (III.9) et (III.10) par les équations de Dirac correspondantes et leurs dérivées par rapport à l'énergie. Koellin et Harmon [16] (voir aussi Rosicky [17], Wood et Boring[18], Takeda [19], Macdonald et al [20]) ont présenté une technique pour résoudre ces équations de Dirac, avec un potentiel sphérique dans lesquelles l'effet de spin-orbite est initialement négligé, mais peut être inséré ultérieurement .

L'Hamiltonien de Dirac est donné par :

$$H_D = C\alpha.p + (\beta - 1)m.c^2 + V(r) \quad (\text{III.15})$$

Avec les deux matrices α et β :

$$\alpha = \begin{bmatrix} 0 & \sigma \\ \sigma & 0 \end{bmatrix}; \quad \beta = \begin{bmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{bmatrix} \quad (\text{III.16})$$

Si ψ sont les vecteurs propres de H_D , ils s'écrivent à l'aide des deux fonctions Φ et χ :

$$\psi = \begin{bmatrix} \Phi \\ \chi \end{bmatrix} \quad (\text{III.17})$$

Φ Est appelée la grande composante de la fonction d'onde et χ la petite.

L'équation de Schrödinger conduit à :

$$c(\sigma.p)\chi = (\varepsilon - V)\Phi \quad (\text{III.18})$$

$$c(\sigma.p)\Phi = (\varepsilon - V + 2m.c^2)\chi \quad (\text{III.19})$$

A partir de ces deux équations, il vient

$$\frac{1}{2m}(\sigma.p)\left(1 + \frac{\varepsilon - V}{2m.c^2}\right)^{-1}(\sigma.p)\Phi + V\Phi = \varepsilon\Phi \quad (\text{III.20})$$

En utilisant l'approximation

$$\left(1 + \frac{\varepsilon - V}{2m.c^2}\right)^{-1} \approx 1 - \frac{\varepsilon - V}{2m.c^2} \quad (\text{III.21})$$

Avec :

$$p.V = V.p - i\hbar\nabla V \quad (\text{III.22})$$

$$(\sigma\nabla V)(\sigma.p) = (\sigma\nabla.p) + i\sigma[\nabla, p] \quad (\text{III.23})$$

On obtient l'équation différentielle vérifiée par Φ :

$$\left[\left(1 - \frac{\varepsilon - V}{2m.c^2}\right)\frac{p^2}{2m} - V\right]\Phi - \frac{\hbar^2}{4m^2.c^2}(\nabla V\nabla\Phi) + \frac{\hbar^2}{4m^2.c^2}(\sigma[\nabla V, p]\Phi) = \varepsilon\Phi \quad (\text{III.24})$$

Dans le cas où le potentiel possède une symétrie sphérique, l'équation (III.10) devient :

$$\left[\frac{p^2}{2m} + V - \frac{p^4}{8m^3.c^2} - \frac{\hbar^2}{4m^2.c^2} \frac{dV}{dr} \frac{\partial}{\partial r} + \frac{1}{2m^2.c^2} \frac{1}{r} \frac{dV}{dr} (\vec{L}.\vec{s})\right]\Phi = \varepsilon\Phi \quad (\text{III.25})$$

Les deux premiers termes correspondent à l'équation de Schrödinger non relativiste, le troisième et le quatrième proviennent respectivement de la correction de masse. Quant au dernier terme, il correspond au couplage spin-orbite. A cause de ce dernier terme, ψ n'est plus une fonction propre du moment de spin.

La solution de l'équation de Dirac à l'intérieur de la sphère MT devient :

$$\psi_{\kappa\infty} = \begin{bmatrix} g_{\kappa} \chi_{\kappa\infty} \\ -if_{\kappa} \sigma_r \chi_{\kappa\infty} \end{bmatrix} \quad (\text{III.26})$$

Et les fonctions f_{κ} et g_{κ} vérifient les équations radiales suivantes :

$$\frac{df_{\kappa}}{dr} \equiv f'_{\kappa} = \frac{1}{c}(V - E)g_{\kappa} + \left(\frac{\kappa - 1}{r}\right)f_{\kappa} \quad (\text{III.27})$$

$$\frac{dg_{\kappa}}{dr} \equiv g'_{\kappa} = -\frac{(\kappa + 1)}{r}g_{\kappa} + 2Mc f_{\kappa} \quad (\text{III.28})$$

Où

$$M \equiv m + \frac{1}{2c^2}(E - V) \quad (\text{III.29})$$

κ , est le numéro quantique relativiste donné par ℓ et j , $\chi_{\kappa\infty}$ l'opérateur de spin, m et c , la masse et la vitesse de la lumière.

Le traitement des deux équations couplées (III.27) et (III.28) donne :

$$\left(\frac{-1}{2M}\right)\left[g_{\kappa}'' + \frac{2}{r}g_{\kappa}' - \frac{\ell(\ell+1)}{r^2}g_{\kappa}\right] - \frac{V'g_{\kappa}'}{4M^4c^2} + Vg_{\kappa} - \frac{\kappa+1}{r}\frac{V'g_{\kappa}'}{4M^4c^2} = Eg_{\kappa} \quad \text{(III.30)}$$

Le dernier terme qui représente le couplage spin-orbite et qui dépend de la valeur de k ($k=\ell$ ou $k=-(\ell+1)$) est négligeable dans un premier temps et sera pris en compte par la suite. Ainsi, Koelling et Harmon [16] (voir aussi Rosicky [17], Wood et Boring[18], Takeda [19], Macdonald et al. [20]) ont aussi élaboré une technique pour résoudre ces équations avec un potentiel sphérique et une nouvelle fonction :

$$\phi_{\kappa} \equiv \frac{1}{2Mc}g_{\kappa}' \quad \text{(III.31)}$$

Qui donne, compte tenu de l'équation (IV.54)

$$f = \phi_{\kappa} + \frac{1}{2Mc}(\kappa+1)g_{\kappa} \quad \text{(III.32)}$$

A partir de l'équation (IV.30), en négligeant le dernier terme et en remplaçant g_{κ} par sa valeur, on obtient l'expression :

$$\phi_{\ell}' = -\frac{2}{r} + \left[\frac{\ell(\ell+1)}{2Mc} + \frac{1}{c}(V-E)\right]g_{\ell} \quad \text{(III.33)}$$

Dans laquelle on a remplacé l'indice k par ℓ . Les équations (III.31) et (III.32) forment un système d'équations couplées ; On peut le résoudre de la même façon que pour l'équation radiale standard de Dirac. L'équation (III.26) devient :

$$\Psi_{\kappa\infty} \cong \begin{bmatrix} \tilde{\Phi} \\ \tilde{\chi} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} g_{\ell}\chi_{\kappa\infty} \\ -i\left(-\phi_{\ell} + \frac{(k+1)}{2Mc}\right)\sigma_r\chi_{\kappa\infty} \end{bmatrix} \quad \text{(III.34)}$$

Et l'équation (III.34) écrite avec les nombres quantiques ℓ et m :

$$\Psi_{\ell ms} = \begin{bmatrix} \tilde{\Phi} \\ \tilde{\chi} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} g_{\ell} Y_{\ell m} \chi_s \\ \frac{i}{2Mc} \sigma_r \left(-g_{\ell}' + \frac{1}{r} g_{\ell} \sigma \cdot \mathbf{L} \right) Y_{\ell m} \chi_s \end{bmatrix} \quad (\text{III.35})$$

Où χ_s est l'opérateur de spin non relativiste (spin-haut, spin-bas).

Pour faciliter la résolution des équations séculaires relativistes (III.32) et (III.33) Louks[21] définit les fonctions suivantes :

$$\begin{aligned} P_{\ell} &= r g_{\ell} \\ \text{Et} \\ Q_{\ell} &= r c \phi_{\ell} \end{aligned} \quad (\text{III.36})$$

Alors :

$$P_1' = 2MQ_1 + \frac{1}{r} P_1 \quad (\text{III.37})$$

$$Q_{\ell}' = -\frac{1}{r} Q_{\ell} + \left[\frac{\ell(\ell+1)}{2Mr^2} + (V - E) \right] P_{\ell} \quad (\text{III.38})$$

Ces équations peuvent être résolues numériquement de la même façon que pour l'équation de Schrödinger non relativiste à l'aide de la condition aux limites suivante :

$$\lim_{r \rightarrow 0} \frac{Q}{P} = c \frac{[\ell(\ell+1) + 1 - (2Z/c)^2]^{1/2} - 1}{(2Z/c)} \quad (\text{III.39})$$

La dérivée par rapport à l'énergie conduit à des équations semblables à celles du cas non relativiste, soit :

$$\dot{P}_{\ell}' = 2(\dot{M}Q_{\ell} + M\dot{Q}_{\ell}) + \frac{1}{r} \dot{P}_{\ell} \quad (\text{III.40})$$

$$\dot{Q}_{\ell}' = -\frac{1}{r} \dot{Q}_{\ell} + \left[\frac{\ell(\ell+1)}{2Mr^2} + (V - E_{\ell}) \right] \dot{P}_{\ell} - \left[\frac{\ell(\ell+1)\dot{M}}{2M^2 r^2} + 1 \right] P_{\ell} \quad (\text{III.41})$$

On détermine les composantes g_{ℓ} et f_{ℓ} à partir des solutions de P_{ℓ} et Q_{ℓ} . Ces mêmes composantes vont être utilisées pour le calcul de la densité de charge et de l'élément de matrice. Ainsi, la quantité U^2 est remplacée dans l'équation (III.10) par $g_{\ell}^2 + f_{\ell}^2$. Cependant, à la surface de la sphère, la composante f_{ℓ} disparaît et il ne reste plus que la composante g_{ℓ} et sa dérivée.

Dans le cas où les effets de spin-orbite sont pris en compte, l'équation séculaire de l'Hamiltonien s'écrit à l'aide des fonctions de base initiales sous la forme :

$$\langle \ell \ m \ s | H | \ell' \ m' \ s' \rangle \quad (\text{III.42})$$

Où la matrice de recouvrement est :

$$\langle \ell \ m \ s | \ell' \ m' \ s' \rangle = \delta_{\ell' \ell} \delta_{m' m} \delta_{s' s} N_{\ell} - S_{\ell} \int d^2 r \chi_s^+ Y_{\ell m}^* \sigma \cdot \mathbf{L} Y_{\ell' m'} \chi_{s'} \quad (\text{III.43})$$

Avec

$$N_{\ell} \equiv \int dr r^2 \left\{ g_{\ell}^2 + \frac{1}{(2Mc)^2} \left[g_{\ell}^{\prime 2} + \frac{\ell(\ell+1)}{r^2} g_{\ell}^2 \right] \right\} \quad (\text{III.44})$$

Et

$$S_{\ell} \equiv \int dr r^2 \left(\frac{1}{2Mc} \right)^2 \left(2g_{\ell} g_{\ell}' + \frac{1}{r^2} g_{\ell}^2 \right) \quad (\text{III.45})$$

En résumé, le deuxième terme dans les équations (III.41) et (III.42) provient de l'interaction spin-orbite, et ces deux équations ont été obtenues à partir d'un potentiel à symétrie sphérique indépendant du spin. Si on avait choisi un potentiel dépendant du spin, on aurait dû utiliser une expression semblable tout en gardant toutefois le signe des spins (spin haut et spin bas).

III.3.3. Détermination des coefficients $A_{\ell m}$ et $B_{\ell m}$:

Les coefficients $A_{\ell m}$ et $B_{\ell m}$ sont déterminés, pour chaque vecteur d'onde, et pour chaque atome, en imposant aux fonctions de base ainsi qu'à leurs dérivées premières d'être continues aux limites des sphères de MT.

Les fonctions de base sont des ondes planes dans la région interstitielle

$$\phi(\mathbf{k}_n) \equiv \Omega^{-1/2} \exp(i\mathbf{k}_n \cdot \mathbf{r}) \quad (\text{III.46})$$

Avec $\mathbf{k}_n \equiv \mathbf{k} + \mathbf{K}_n$

Et s'écrivent sous la forme d'une combinaison linéaire de solutions sphériques dans les sphères MT.

$$\phi(\mathbf{k}_n) = \sum \left[A_{\ell m} U_{\ell}(E_{\ell}) + B_{\ell m} \dot{U}_{\ell}(E_{\ell}) \right] Y_{\ell m}(r) \quad (\text{III.47})$$

Dans cette équation, Ω est le volume de la cellule, \mathbf{k} le vecteur d'onde, et \mathbf{k}_n un vecteur du réseau réciproque. A l'opposé du formalisme de la méthode APW standard, dans laquelle l'énergie E_{ℓ} est constante, la méthode FP-LAPW permet de choisir des valeurs différentes du paramètre E_{ℓ} suivant la valeur du moment angulaire.

La condition aux limites à la surface de la sphère de MT permet d'utiliser un développement en ondes planes de Rayleigh.

$$\phi(\mathbf{k}_n, R_\alpha) = 4\pi\Omega^{-1/2} \sum i^\ell j_\ell(\mathbf{k}_n, R_\alpha) Y_{\ell m}^*(\mathbf{k}_n) Y_{\ell m}(R_\alpha) \quad (\text{III.48})$$

En tenant compte de la continuité du moment angulaire, on obtient :

$$\begin{aligned} A_{\ell m}(\mathbf{k}_n) &= 4\pi R_\alpha^2 \Omega^{-1/2} i^\ell \cdot Y_{\ell m}^*(\mathbf{k}_n) a_\ell(\mathbf{k}_n) \\ a_\ell(\mathbf{k}_n) &= \frac{\dot{U}_\ell(d/dr) j_\ell(\mathbf{k}_n R_\alpha) - (d\dot{U}_\ell/dr) j_\ell(\mathbf{k}_n R_\alpha)}{R_\alpha^2 [(dU_\ell/dr) \dot{U}_\ell - U_\ell (d\dot{U}_\ell/dr)]} \\ B_{\ell m}(\mathbf{k}_n) &= 4\pi R_\alpha^2 \Omega^{-1/2} i^\ell Y_{\ell m}(\mathbf{k}_n) b_\ell(\mathbf{k}_n) \\ b_\ell(\mathbf{k}_n) &= \frac{(dU_\ell/dr) j_\ell(\mathbf{k}_n R_\alpha) - U_\ell(d/dr) j_\ell(\mathbf{k}_n R_\alpha)}{R_\alpha^2 [(dU_\ell/dr) \dot{U}_\ell - U_\ell (d\dot{U}_\ell/dr)]} \end{aligned} \quad (\text{III.49})$$

Et, compte tenu de l'équation (III.13), l'équation (III.49) devient :

$$\begin{aligned} A_{\ell m}(\mathbf{k}_n) &= 4\pi R_\alpha^2 \Omega^{-1/2} i^\ell \cdot Y_{\ell m}^*(\mathbf{k}_n) a_\ell(\mathbf{k}_n) \\ a_\ell(\mathbf{k}_n) &= [\dot{U}_\ell j'_\ell(n) - \dot{U}'_\ell(n)] \\ B_{\ell m}(\mathbf{k}_n) &= 4\pi R_\alpha^2 \Omega^{-1/2} i^\ell Y_{\ell m}(\mathbf{k}_n) b_\ell(\mathbf{k}_n) \\ b_\ell(\mathbf{k}_n) &= [U'_\ell j_\ell(n) - U_\ell j'_\ell(n)] \end{aligned} \quad (\text{III.50})$$

Où $j_\ell(\mathbf{k}_n R_\alpha)$ est remplacé par $i_\ell(n)$.

Cette procédure dans la méthode FP-LAPW a ainsi éliminé le problème de l'asymptote qui apparaissait dans la méthode APW.

III.4. La solution de l'équation de Poisson

Le potentiel utilisé dans l'équation de Kohn et Sham contient le potentiel d'échange et de corrélation $V_{XC}(\rho)$ et le potentiel du *Coulomb* $V_C(\rho)$ qui est la somme des potentiels nucléaires. $V_C(\rho)$ est donné par la résolution de l'équation de Poisson (*en unité atomique, $e^2 = 1$*) de la forme :

$$\Delta^2 V_C(r) = 4\pi\rho(r) \quad (\text{III-51})$$

L'intégration de cette équation peut être efficace, mais seulement dans une petite région. Cependant, la solution dans l'espace réel n'est pas toujours facile, autant que dans l'espace réciproque, c'est la raison pour laquelle que l'intégration de cette équation peut être calculée sous la solution triviale :

$$V_c(G) = 4\pi \frac{\rho(G)}{G^2} \tag{III-52}$$

Avec G : est le vecteur du réseau réciproque.

Malheureusement, dans la méthode *LAPW*, $\rho(r)$ contient la densité de cœur qui varie rapidement, alors, le développement de *Fourier* pour $\rho(G)$ ne converge pas. Cependant, un comportement à courte portée de la densité dans le cœur atomique complique la formulation dans l'espace réciproque, ainsi que le comportement du potentiel de *Coulomb* qui complique l'approche dans l'espace réel. Hamon (1979) [22] et Weinert (1981) [23] ont développés la méthode hybride, qui est utilisée pour surmonter ces problèmes. nous montrons sur la figure (III.3) le schéma de la méthode de résolution. Cette méthode est basée sur trois observations :

- 1/- La densité de charge interstitielle est lisse et le composant qui varie rapidement est confiné dans la sphère.
- 2/- Le potentiel de Coulomb à l'extérieur de la sphère dépend de la charge interstitielle et les multiples de la charge à l'intérieur de la sphère.
- 3/- Les ondes planes sont une description bien complète de la densité de charge interstitielle, autant que la transformation de Fourier de chaque fonctions confinée dans la sphère peut être ajoutée.

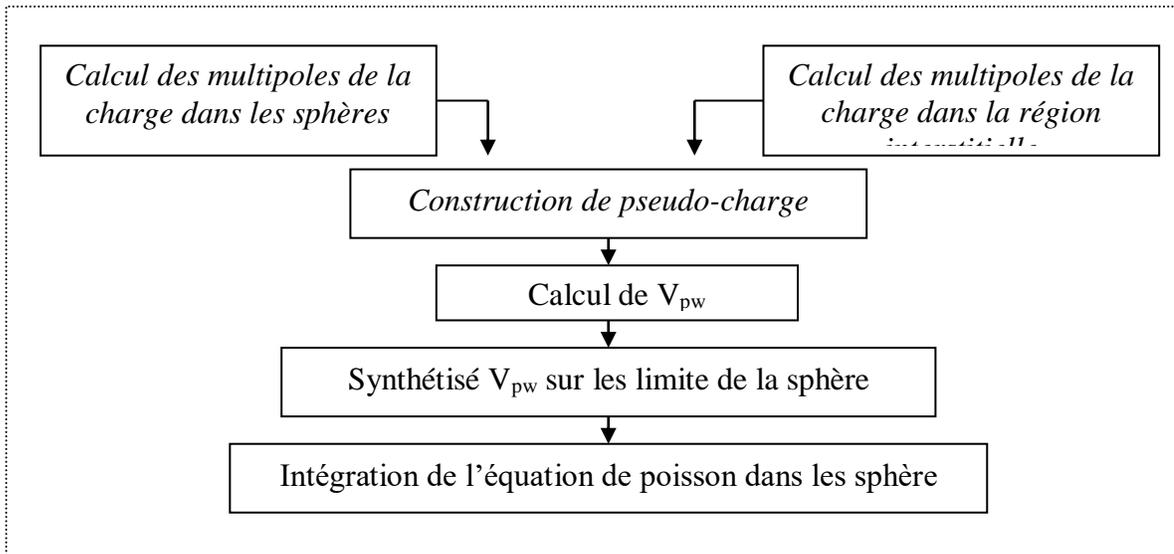


Figure III-2 : La solution de l'équation de poisson en utilisant l'approche de la pseudo-charge.

La procédure illustrée dans la figure (III-2) est connue sous le nom de la méthode *pseudo-charge*. Les multipoles de la densité de charge interstitielle sont calculés par l'expression :

$$q_{lm} = \sum_{\nu} C_{\nu,m} \int_0^{R_{\nu}} r^{l+2} \rho_{\nu}(r) \delta_{l,\nu} dr \tag{III-53}$$

Avec $\rho_v(r)$ est l'harmonique du réseau, r est la coordonnée radiale, et r_α est la position de la sphère de rayon R_α . Les multipoles q^{pw} sont calculés à partir de l'expansion en fonction de *Bessel*.

$$e^{iG.r} = 4\pi e^{iG.r_\alpha} \sum_l i^l j_l(|G||r - r_\alpha|) Y_{lm}^*(G) Y_{lm}(r - r_\alpha) \quad (\text{III-54})$$

L'intégrale exigée est :

$$\int_0^R r^{l+2} j_l(Gr) dr = \begin{cases} R^{l+3} j_l(G.R) & G \neq 0 \\ \frac{R^3}{3} \delta_{R,0} & G = 0 \end{cases} \quad (\text{III-55})$$

La pseudo-charge ainsi construite est égale à la charge originale dans la région interstitielle, mais a les mêmes multipoles à l'intérieur de chaque sphère, toute comme la vraie densité de charge

sphérique ; Ceci est réalisé par l'ajout des fonctions d'ondes lisses qui s'annulent à l'extérieur de la sphère et qui ont des multipoles égales à la différence entre les multipoles de charge sphérique et ceux des ondes planes originales. Le choix de ces fonctions est arbitraire, et consiste à utiliser une forme polynomiale.

$$\tilde{\rho}_\alpha(r) = \sum_{lm} Q_{lm} \frac{1}{R_\alpha^{l+3}} \left(\frac{r}{R_\alpha}\right)^l \left(1 - \frac{r^2}{R_\alpha^2}\right)^N Y_{lm}(\hat{r}) \quad (\text{III-56})$$

Où r est la position par rapport au centre de la sphère. Cette forme a $(N-1)$ dérivées continues. En utilisant l'expansion de la fonction de *Bessel* (III-54), les moments multipoles \tilde{q}_{lm} s'écrivent sous la forme :

$$\tilde{q}_{lm} = Q_{lm} \frac{\Gamma(l + \frac{3}{2}) \Gamma(N + 1)}{2\Gamma(l + N + \frac{5}{2})} = Q_{lm} \frac{2^N N! (2l + 1)!!}{(2l + 2N + 3)!!} \quad (\text{III-57})$$

En 1982, Weinert [23] a montré que la convergence de la transformée de Fourier dépend de N , et comme valeur pratique, on prend : $N \approx \frac{1}{2} R_\alpha G_{\max}$, avec G_{\max} est le vecteur d'onde maximum dans la représentation interstitielle. Après l'ajout de la transformée de Fourier (III-57) aux coefficients d'onde plane interstitiel, le potentiel de Coulomb, V_{pw} , peut être calculé directement en utilisant l'équation (III-53). Le problème qui se pose, c'est l'intégration de l'équation de Poisson dans chaque sphère avec une vraie densité de charge. Puisque le potentiel interstitiel est correct sur les surfaces des sphères, les conditions aux limites sont connues, et il est convenable d'intégrer dans l'espace réel. La procédure consiste à utiliser l'équation (III-55) pour déterminer le potentiel V_{pw} aux bords des limites des sphères dans l'expansion des

harmoniques du réseau. Ceci peut être fait avec une très grande efficacité, parce que les k_v sont orthonormaux, ainsi que :

$$V_{pw}(r) = \sum_{lm} V_{lm}^{pw}(r) Y_{lm}(r) = \sum_v V_v^{pw}(\hat{r}) \quad (\text{III-58})$$

Alors :

$$V_v^{pw}(r) = \sum_m C_{v,m} V_{lm}^{pw}(r) \quad (\text{III-59})$$

ℓ correspond à k_v . L'approche de la fonction de *Green* standard est utilisée dans l'espace réel pour calculer le potentiel sphérique :

$$V_v(r) = V_{lm}^{pw}(r) \left[\frac{r}{R} \right]^l + \frac{4\pi}{2l+1} \left[\frac{1}{r^{l+1}} \int_0^r dr' r'^{l+2} \rho_v(r') + r^l \int_r^R dr' r'^{l-1} \rho_v(r') - \frac{r^l}{R^{2l+1}} \int_0^R dr' r'^{l+2} \rho_v(r') \right] \quad (\text{III-60})$$

Où R dénote le rayon de la sphère, $\rho_v(r)$ est la partie radiale de l'expansion des harmoniques du réseau de la densité de charge. Pour $\ell=0$, la charge du noyau est incluse dans ρ_0 . Ceci, entraînera un ajout de la contribution du noyau au potentiel du Coulomb.

III.5. Le potentiel d'échange et de corrélation :

Le potentiel d'échange et de corrélation [24-25] peut être résolu en utilisant l'approximation de la densité locale (LDA) [26-27] et l'approximation de gradient généralisé (GGA) [28-29]. Ce potentiel qui est différent du potentiel de Coulomb est calculé dans l'espace réel, où il est diagonal. Le problème donc consiste à transformer la densité de charge dans l'espace réel, pour calculer le potentiel d'échange et de corrélation $V_{xc}(r)$. Et en le transformant par la suite dans la représentation

LAPW (la procédure est illustrée dans la figure (III-4)). Dans le cas des matériaux magnétique, on généralise la procédure précédente avec l'introduction de spins polarisés. Cette dernière consiste à transformer les deux densités de spin haut (up \uparrow) et de spin bas (down \downarrow) à l'espace réel, en calculant les deux composantes de $V_{xc}(r)$, et en les transformant par la suite à la représentation *LAPW*. La figure (III.-4) représente La procédure de construction du potentiel d'échange et de corrélation. La représentation de l'espace réel de la charge interstitielle est obtenue directement par la transformée de Fourier rapide [30] (en utilisant la méthode de la transformée de Fourier rapide *FFT*). Le potentiel d'échange et de corrélation est calculé à chaque points de la maille (inclus même ce qui trouve à l'intérieur de la sphère, pour éviter les oscillations de Gibbs entre les points de la maille). La transformée de Fourier rapide est utilisée par la suite pour transformer $V_{xc}(r)$ de l'espace réel à la représentation d'onde plane.

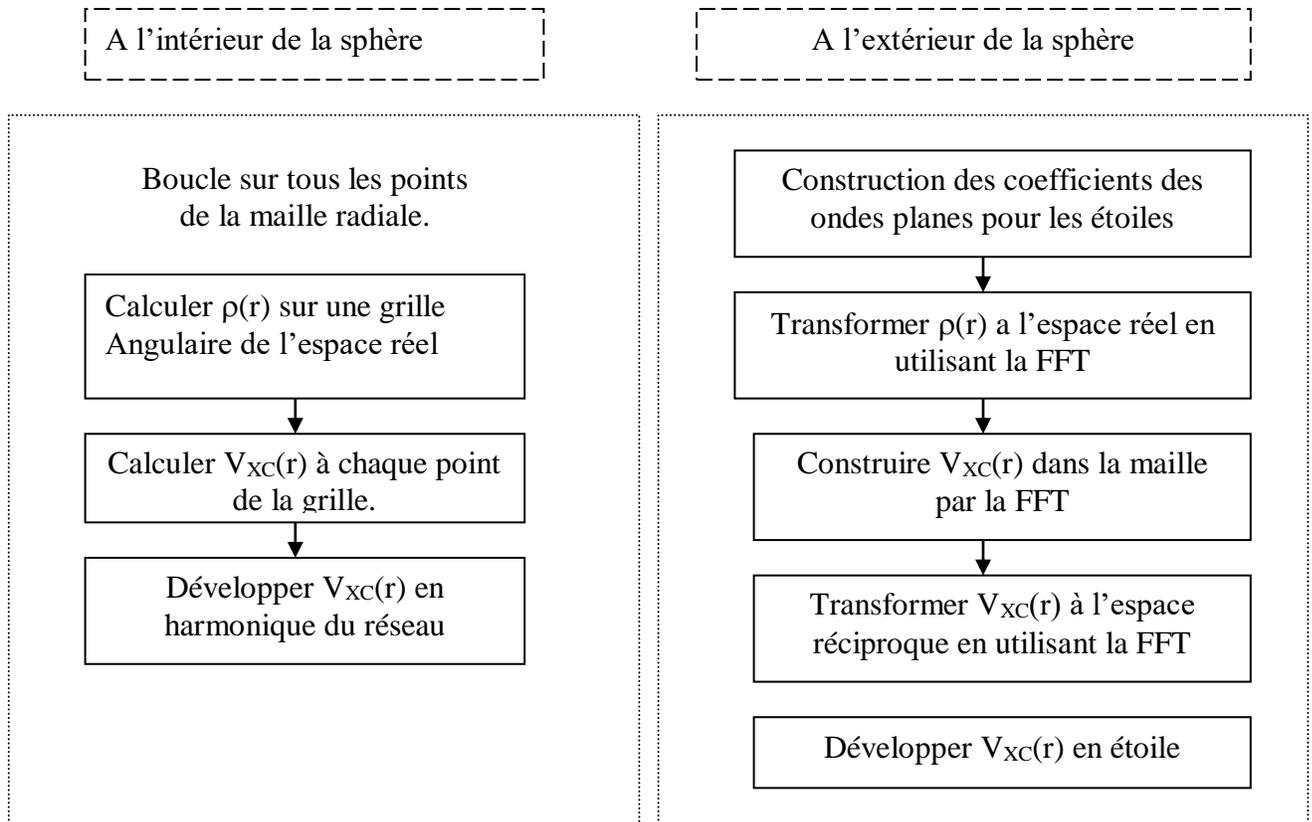


Figure III-3 : La construction du potentiel d'échange et de corrélation.

Un schéma très similaire est utilisé à l'intérieur de la sphère, sauf que les transformations sont différentes à cause des différentes représentations de ρ . Puisque la variation radiale se trouve déjà sur la grille de l'espace réel, on n'aura besoin d'aucune transformation pour ces coordonnées, et le potentiel d'échange et de corrélation peut être calculé séparément pour chaque valeur de la grille radiale.

III.6. La structure du programme

Dans ce travail, nous avons utilisé la méthode FP-LAPW, implémentée dans le code Wien2k [31] qui est une implémentation de cette méthode. Ce code est réalisé par une équipe de l'université d'Autriche sous la direction des professeurs ; P. Blaha, K. Schawrz, et P. Sorantin.

III.6.1. La méthode de la solution

Les orbitales de *Kohn* et *Sham* sont développées dans une base d'onde plane linéairement augmentés qui est utilisée dans la construction des équations séculaires généralisées (i.e. *inclus même la base de la matrice de chevauchement*) à partir d'un potentiel de départ qui est la superposition des potentiels atomiques tranqué au rayon muffin-tin (*le rayon des sphères non chevauchées centrées à chaque site nucléaire*). La diagonalisation

produit les premières valeurs propres et les vecteurs propres en chaque point-k de la zone de *Brillouin*. Les densités du spin sont construites par la suite. A partir desquelles des nouveaux potentiels sont obtenus par la combinaison des multipoles, *Fourier*, et des techniques numériques pour résoudre l'équation de *Poisson*. Donc, une nouvelle matrice séculaire est générée. Ce cycle est répété plusieurs fois jusqu'à atteindre une certaine condition de convergence. La correction relativiste peut être incluse pour les états du cœur, et approximativement pour les états de valence (*correction scalaire relativiste*).

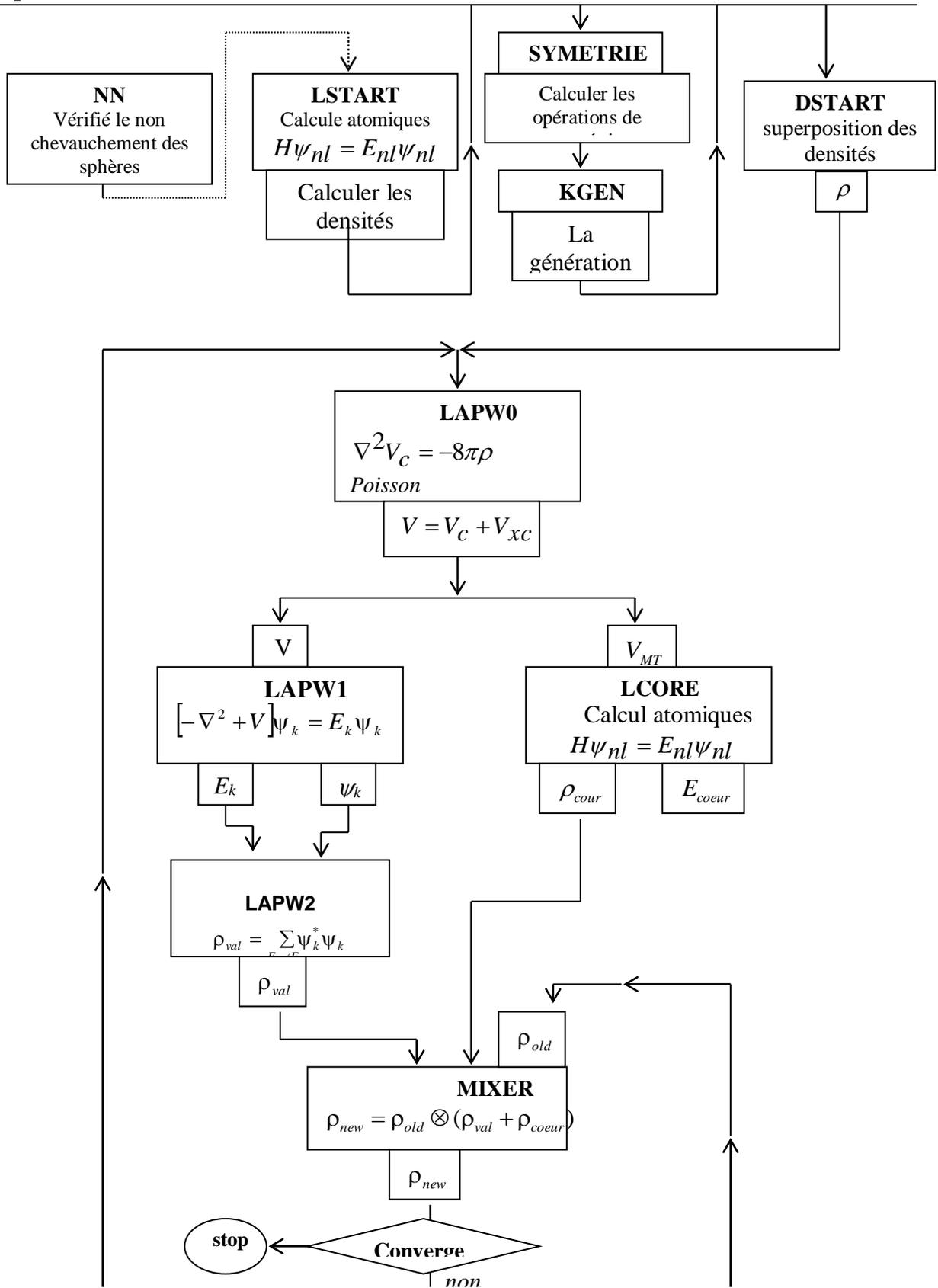


Figure III-4 : Organigramme du code Wien2k[31]

Références

- [1] F. Bloch, Z. Phys. **52**, 555(1928).
- [2] J. C. Slater, « Quantum Theory of Molecules and Solids », V2, Ch. 8 (1965).
- [3] C. Herring, Phys. Rev. **57**, 1169 (1940).
- [4] J. C. Slater, Phys. Rev. **51**, 846 (1937).
- [5] J. Koringa, Physica **13**, 392 (1947).
- [6] F. S. Ham, B. Segall, Phys. Rev. **124**, 1786 (1961).
- [7] O. K. Andersen, Phys. Rev. B **12**, 3060 (1975).
- [8] W. Kohn and L. J. Sham, Phys. Rev. A **1133**, 140 (1965)
- [9] O. K. Andersen, Solid State Commun. **13** (1973) 133; Phys. Rev. B **12** (1975) 3060. [10] Slater, J. C. (1964). Advances in quantum Chemistry **1**, 35
- [11] J.S Slater Wave function in a periodic potential, phy.Rev.51:846-851.(1937).
- [12] D.D. Koelling and G.O. Arbman, J. Phys. F **5**, 2041 (1975).
- [13] T. Takeda and J. Kubler, J. Phys. F **5**, 661 (1979).
- [14] D. Singh, Phys. Rev. B **43**, 6388 (1991).
- [15] S. Goedecker, Phys. Rev. B **47**, 9881 (1993).
- [16] D.D. Koelling and B.N. Harmon, J. Phys. C **10**, 3107 (1977).
- [17] F. Rosicky, P. Weinberg and F. Mark, J. Phys. B **9**, 2971 (1976).
- [18] J.H. Wood and A.M. Boring, Phys. Rev. B **18**, 2701 (1978).
- [19] T. Takeda, J. Phys. F **9**, 815 (1979).
- [20] A. H. Macdonald, W.E. Pickett and D.D. Koelling, J. Phys. C **13**, 2675 (1980).
- [21] T.L. Louks « The Augmented-Plane-Wave Method », Benjamin, New York (1967).
- [22] Hamann, D. R., Schluter, M. and Chiang, C. (1979). Phys. Rev. Lett **43**, 1494
- [23] Weinert, M. (1981) J. Math, Phys. **22**, 2433
- [24] O. Jepsen, O. K. Andersen, and A. R. Mackintosh, Phys. Rev. B **12**, (1957) 3083
- [25] F. W. Averill, Phys. Rev. B **4**, 3315 (1971) ; T. M. Hattox, J. B. Conklin, Jr., J. C. Slater, and S. B. Trickey, J. Phys. Chem. Solids **34**, 1927 (1973).
- [26] G. Ortiz. Phys. Rev. B **45**, 11328 (1992)
- [27] C. Bower, G. Sugiyama., and B. J. Alder, Phys. Rev. B **50**, 14838 (1994) ; S. Morocri, D. M. Ceperley, and G. S. Senatore, Phys. Rev. Lett **75**, 689 (1995)
- [28] J. P. Perdew, J. A. Chevary. S. H. Vosko, K. A. Jackson, M. R. Pederson ; D. J. Singh, and C. Fiolhais, Phys. Rev. B **46**, 6671 (1992) ; **48**, 4978 (E) (1993).
- [29] D. C. Langreth and M. J. Mechl, Phys. Rev. B **28**, 1809 (1983) ; A. D. Becke, Phys. Rev. A **38**, 3098 (1988).
- [30] Koelling, D.D. and Arbman, G. O (1975) J. Phys. F **5**, 2041.
- [31] P. Blaha, K. Schwarz, P. Blaha, K. Schwarz, J. Luitz, WIEN97, *A Full Potential Linearized Augmented Plane Wave Package for Calculating Crystal Properties*, Vienna University of Technology, Austria, 1999.

Résultats et Discussions

IV.1. Détails de calcul

Les calculs des propriétés structurales, électroniques, élastiques, thermodynamiques et optiques des composés MRhSb (M = Ti, Zr et Hf) ont été réalisés en utilisant la méthode des ondes planes augmentées et linéarisées (FP-LAPW) [1], basée sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) [2,3], implémentée dans le code WIEN2K [4,5]. Le potentiel d'échange et de corrélation est traité par l'approximation de la densité locale de Perdew et Wang [6], et l'approximation à gradient généralisé de Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE) (PBE-GGA) [7]. Pour le calcul des propriétés électroniques, l'approximation récemment développée par Becke-Johnson (mBJ modified Becke-Johnson) [8-10] a été également appliquée pour améliorer les valeurs des gaps énergétiques et par conséquent résoudre la défaillance de la DFT pour les états excités. Les solutions auto cohérentes des équations de Kohn et Sham [11] qui décrivent l'électron de valence dans un potentiel créé par un réseau périodique, ont été trouvés en utilisant un $R_{MT} * K_{max}$ égal à 9 (où R_{MT} est le rayon moyen des sphères muffin-Tin et K_{max} est un rayon de coupure pour la valeur maximale du vecteur d'onde plane $K = (k + G)$). Il est à noter que dans ces calculs, l'énergie de -6,0 Ry est utilisé pour séparer les états de valence et les états du cœur. en utilisant l'approche spéciale aux points k de Monkhorst-Pack [12] le nombre des points spéciaux intégrales dans la zones de Brillouin sont réalisées avec 104 k-points (grille de k-points de 14x14x14). Le RMT (rayons muffins-Tin) sont considérés comme étant 2,2, 2,0, 2,2, 2,3 et 2,2 unités atomiques (a.u.) pour Rh, Ti, Zr, Hf et Sb, respectivement. Les configurations électroniques pour Rh, Ti, Zr, Hf et Sb sont les suivantes: Rh: [Kr] 4d8 5s1, Ti: [Ar] 3d2 4s2, Zr: [Kr] 4d2 5s2, Hf: [Xe] 4f14 5d2 6s2, Sb: [Kr] 4d10 5s2 5p3.

IV.2. Résultats et discussions.

IV.2.1. Propriétés structurales.

Les composés semi-Heusler MRhSb (M = Ti, Zr et Hf) se cristallisent dans la structure cubique à faces centrées (groupe d'espace: F-43m) où les atomes de Rh sont positionnés à (0.25; 0.25; 0.25), l'atome M à (0.0; 0.0; 0.0) et l'atome de Sb à (0.5; 0.5; 0.5) comme l'indique la Fig. IV.1.

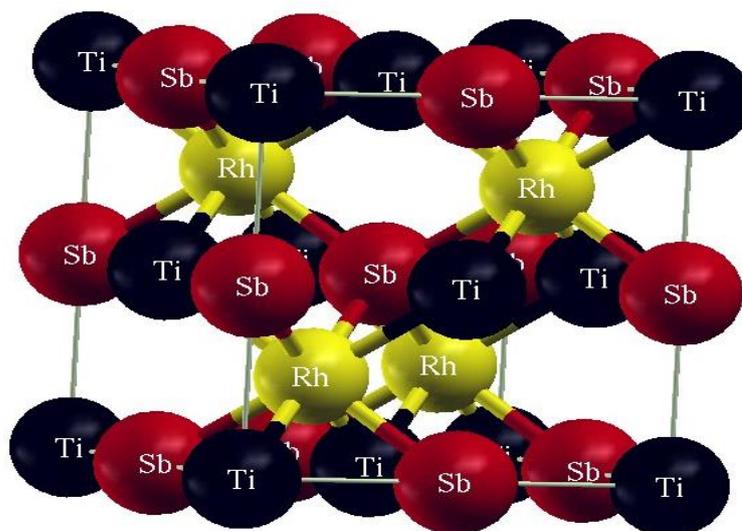


Figure IV.1 : structure cristalline du semi-Heusler TiRhSb

Nous avons utilisé la constante de réseau expérimentale pour démarrer les calculs. Nous varions alors ces paramètres jusqu'à atteindre le minimum d'énergie. La figure IV.2(a, b et c) montre la variation de l'énergie en fonction du volume avec les approximations LDA et GGA. Les constantes du réseau et les modules de compressibilité sont déterminés en ajustant l'énergie totale par rapport au volume à l'aide de l'équation de l'état de Murnaghan [13].

Les propriétés structurales calculées telles que la constante de réseau, le module de compressibilité B et sa dérivée B' par rapport à la pression de TiRhSb, ZrRhSb et HfRhSb avec les approximations LDA et GGA sont résumés dans le tableau IV.1.

La variation de l'énergie totale en fonction du volume est donnée par la relation suivante :

$$E(v) = E_0 + \frac{B}{B'(B'-1)} \left[V \left(\frac{V_0}{V} \right) - V_0 \right] + \frac{B}{B'} (V - V_0) \quad \text{IV.1}$$

Où V_0 est le volume d'équilibre statique de la maille primitive, E_0 est l'énergie totale par maille primitive de l'état d'équilibre, B est le module de compressibilité et B' sa dérivée par rapport à la pression à température constante.

$$B' = \left(\frac{\partial B}{\partial P} \right)_T \quad \text{IV.2}$$

Le volume V_0 et l'énergie E_0 sont donnés par le minimum de la courbe $E_{\text{tot}}(v)$

le module de compressibilité B est déterminé par la relation :

$$B_0 = V \frac{\partial^2 E}{\partial V^2} \quad \text{IV.3}$$

Tableau IV.1 : paramètre du réseau(a), le module de compressibilité(B) et la dérivé du module de compressibilité (B') des semi-Heusler TiRhSb, ZrRhSb, HfRhSb calculés avec LDA et GGA et comparés à d'autres données expérimentales **a: ref[15], b: ref [16]**

Matériaux XYZ		Paramètre du réseau (Å)	B(Gpa)	B'
TiRhSb	LDA	6.02	166.38	4.63
	GGA	6.14	142.43	4.15
	Exp	6.08 ^a		
	Autre			
ZrRhSb	LDA	6.21	160.36	4.40
	GGA	6.33	138.03	4.47
	Exp	6.26 ^a		
	Autre			
HfRhSb	LDA	6.18	166.17	4.50
	GGA	6.31	143.10	4.19
	Exp	6.23 ^a		
	Autre	6.32 ^a 6.31 ^b	141.8 ^a 139.38 ^b	4.31 ^a 4.33 ^a

L'analyse de nos résultats montre que les paramètres de réseau obtenus sont en bon accord avec les valeurs des données expérimentales disponibles et d'autres calculs [14-17]. Nous remarquons que l'approximation LDA sous-estime légèrement le paramètre du réseau et par contre la GGA les surestime, ce qui est la tendance bien connue des deux approximations. En

outre, nous remarquons que le composé HfRhSb présente une constante de réseau inférieure à celle du ZrRhSb, même si le hafnium a un numéro atomique plus grand que le zirconium, ce qui est quelque peu inhabituel. En général, la taille atomique d'un groupe augmente avec l'augmentation du numéro atomique. Cette augmentation de taille est due à l'ajout d'une nouvelle couche. Mais cette tendance n'est pas suivie par tous les groupes de la série de transition en raison de la contraction des lanthanides. L'effet de la contraction des lanthanides annule l'augmentation attendue de la taille de l'atome. Ce phénomène, découvert en 1920 par le chimiste norvégien Victor Goldschmidt [18], vient en raison que les lanthanides sont caractérisés par le remplissage de la couche inférieure 4f, et l'orbitale f du noyau atomique est moins efficace que d'autres orbitales: par ordre d'efficacité, le filtrage atomique ligne orbitale dans $s > p > d > f$. En raison de ce filtrage imparfait, la charge nucléaire agit plus sur les électrons de la couche extérieure lorsque le nombre atomique augmente, de sorte que le rayon des atomes et les ions des lanthanides diminuent de lanthane à lutétium. Notre calcul reproduit bien cette tendance de la contraction des lanthanides, et on peut facilement le constater en considérant les paramètres de réseau obtenus. Le calcul des modules de compressibilité B trouvés sont égal à 166.38 (142.43), 160.36 (138.03) et 166.17 (143,10) GPa avec LDA (GGA) pour TiRhSb, ZrRhSb et HfRhSb, respectivement. Ces valeurs importantes peuvent être la cause d'une rigidité et d'une stabilité importantes. De plus, nous remarquons que les valeurs globales décroissent dans l'ordre inverse de la constante de réseau, ce qui est en bon accord avec la relation bien connue entre B et les constantes de réseau : $B \sim V_0^{-1}$, où V_0 est le volume d'équilibre de la cellule primitive. En général une plus grande constante de réseau conduit à un plus petit module de compressibilité [19].

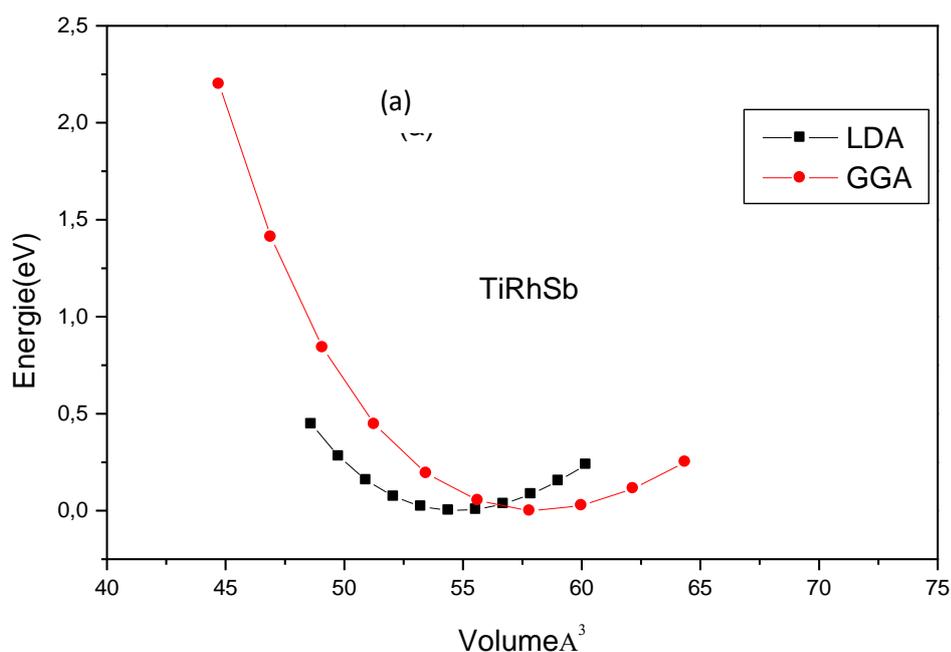


Figure IV.2(a) : Variation de l'énergie totale en fonction du volume de l'alliage TiRhSb

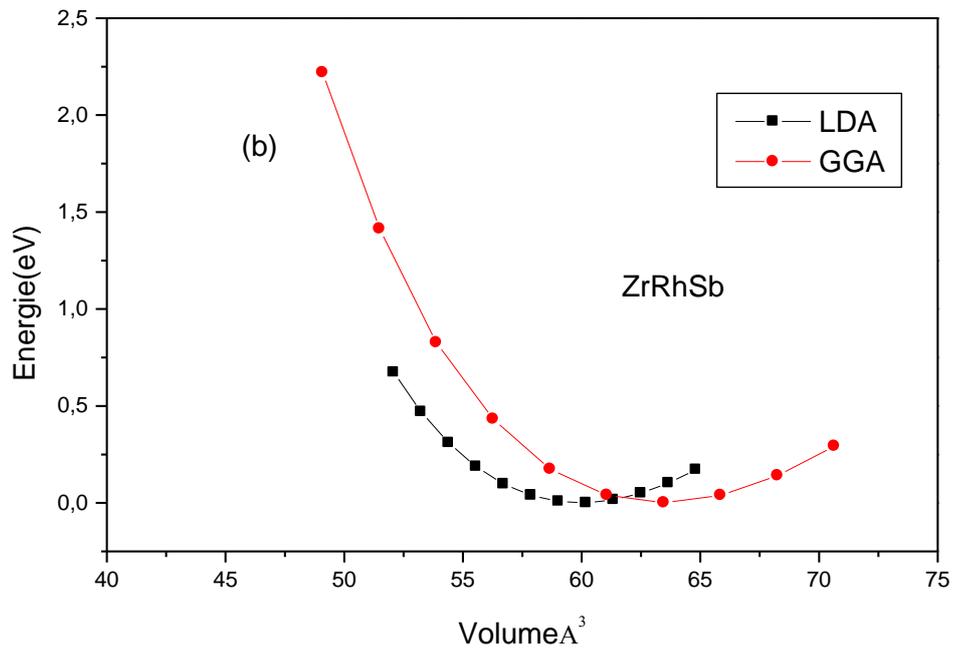


Figure IV.2(b) : Variation de l'énergie totale en fonction du volume de l'alliage ZrRhSb

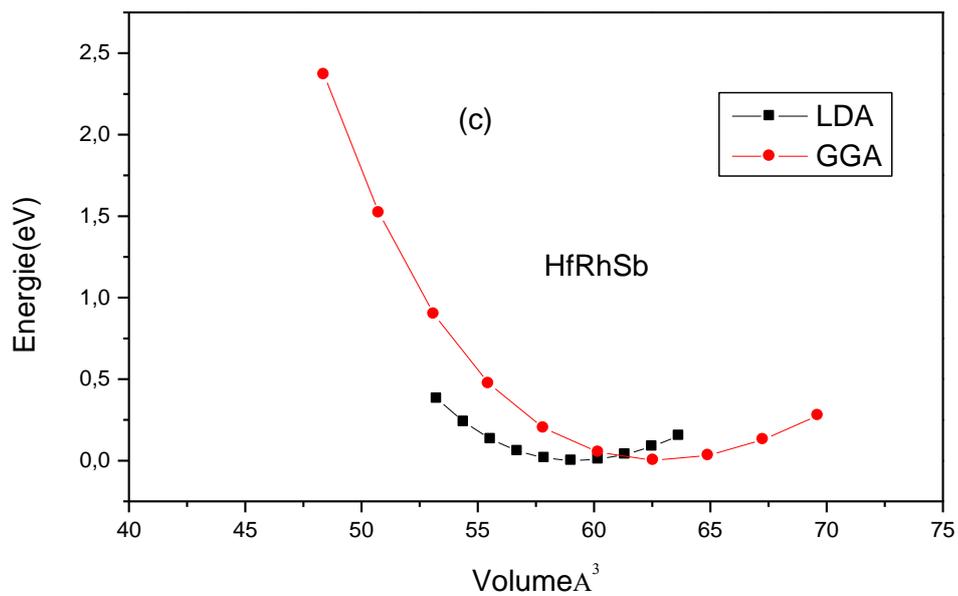


Figure IV.2(c) : Variation de l'énergie totale en fonction du volume de l'alliage : HfRhSb

IV.2.2. Propriétés élastiques

L'évaluation des constantes élastiques est très important de collecter des informations sur les caractéristiques de liaison entre les plans atomiques adjacents, les caractères anisotropes de liaison, l'élasticité et stabilité mécanique d'un cristal. La méthode Ab-initio nous permet de calculer les propriétés élastiques à partir de l'énergie totale selon la méthode développé par Thomas Chaprin et implémentée dans le code Wien2k [7].

Puisque TiRhSb, ZrRhSb et HfRhSb sont des composés cubiques, seuls les trois constantes élastiques indépendantes C_{11} , C_{12} et C_{44} sont nécessaires pour évaluer tous les modules élastiques. En utilisant les expressions suivantes: [20]

$$A = \frac{2C_{44}}{C_{11} - C_{12}} \quad \text{IV.4}$$

L'anisotropie A qui est égal à 1 pour un cristal isotrope, tandis que une valeur superieur ou inferieur à 1 cela signifie que le cristal est anisotrope.

$$B = \frac{1}{3}(C_{11} + 2C_{12}) \quad \text{IV.5}$$

Par ailleurs, pour un cristal cubique isotrope, le module de compressibilité B est lié aux constantes élastiques par la formule suivante :

Le module de Young E qui mesure la résistance du solide lorsqu' il change de longueur.

$$E = \frac{9GB}{G + 3B} \quad \text{IV.6}$$

Le coefficient de Poisson ν qui permet de caractériser la traction du solide perpendiculaire à la direction de la contrainte appliquée.

$$\nu = \frac{1}{2} \left[\frac{\left(B - \frac{2}{3}G \right)}{\left(B + \frac{1}{3}G \right)} \right] \quad \text{IV.7}$$

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

$$G_V = \frac{1}{5}(C_{11} - C_{12} + 3C_{44}) \quad \text{IV.8}$$

$$\frac{5}{G_R} = \frac{4}{C_{11} - C_{12}} + \frac{3}{C_{44}} \quad \text{IV.9}$$

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

IV.10

où G_V est le module de cisaillement de Voigt correspondant à la limite supérieure de la valeur G et G_R est le coefficient de Reuss, module de cisaillement correspondant à la limite inférieure de la valeur G .

Les valeurs des constantes élastiques calculées à savoir (C_{11}, C_{12}, C_{44}), le module de compressibilité (B) Le module de Young (E), Les modules de cisaillement (G, G_V, G_R), le coefficient de Poisson (ν), le paramètre d'anisotropie (A) et le rapport (B/G) de nos matériaux semi-Heusler TiRhSb, ZrRhSb et HfRhSb en utilisant les approximations LDA et GGA sont listés dans le tableau IV.2.

Les constantes élastiques obtenues sont en bon accord avec le calcul donné par GGA [16], sinon LDA stipule des constantes élastiques plus grandes que celles de GGA. Les critères de stabilité [21 22]: $C_{11} - C_{12} > 0$, $C_{11} > 0$, $C_{44} > 0$, $(C_{11} + 2C_{12}) > 0$ sont bien remplies, indiquant que les composés TiRhSb, ZrRhSb et HfRhSb sont élastiquement stables. C'est bien On sait que C_{11} mesure la compression unidirectionnelle induite le long de la directions cristallographie principale. D'après le tableau IV.2, les valeurs de C_{11} pour les trois composés sont beaucoup plus élevées que C_{44} ce qui implique que les composés étudiés présenteront une faible opposition au déformation de cisaillement pur par rapport à la résistance de la compression unidirectionnelle. Les valeurs des constantes élastique montrent que le HfRhSb est plus rigide que le ZrRhSb et que le ZrRhSb est plus rigide que le RhTiSb. On note que les constantes élastiques de ces composés n'ont pas été mesurées expérimentalement; le travail actuel peut être une référence pour des recherches futures. Le tableau IV.2 montre que le facteur d'anisotropie (A) est supérieur à 1 pour les trois composés, TiRhSb, HfRhSb et ZrRhSb, cela signifie que nos matériaux sont anisotropes. Les valeurs obtenues du module de Young (E) et du module de cisaillement (G) sont importantes, cela signifie que nos composés sont d'une grande rigidité. Cependant, nous notons que E et G pour HfRhSb sont plus grands que ceux du TiRhSb à son tour le matériau TiRhSb présente un module de Young (E) et un module de cisaillement (G) plus grands que ceux de ZrRhSb, ce qui indique que le composé HfRhSb est plus résistant à la traction et au cisaillement que ZrRhSb et TiRhSb. Les valeurs obtenues du coefficient de Poisson (ν) pour les trois composés TiRhSb, ZrRhSb et HfRhSb est de 0,29 (0,28), 0,29 (0,28), 0,28 (0,29), respectivement. Pour comparer ces valeurs à la règle du critère de Frantsevich [23], nous concluons que les composés étudiés sont de nature ductile. Aussi, quand on compare les valeurs de (B / G) pour nos composés au critère d'indice de Pugh [24], nous constatons que nos matériaux sont de nature ductile. Enfin, on peut indiquer que les valeur de B (module de compressibilité) calculée pour les trois composés à partir des constantes élastiques sont pratiquement les même que celles obtenues en ajustant la courbe de l'énergie Vs volume dans l'équation de Murnaghan. C'est une indication forte de la précision et de l'efficacité du calcul des constantes élastiques des trois composés TiRhSb, ZrRhSb et HfRhSb.

Tableau IV.2: les constantes élastiques (C_{11}, C_{12}, C_{44}), le module de compressibilité (B) Le module de Young (E), Les modules de cisaillement (G, G_v, G_R), Le coefficient de Poisson (ν), le paramètre d'anisotropie (A) et le rapport (B/G) des semi-Heusler TiRhSb, ZrRhSb et HfRhSb en utilisant les approximations LDA et GGA **a:ref [16]**

		C_{11} (GPa)	C_{12} (GPa)	C_{44} (GPa)	B (GPa)	E (GPa)	G (GPa)	ν	A	(B/G)
TiRhSb	LDA	244.849	132.503	110.947	169.951	217.282	84.42	0.286	1.97	2.01
	GGA	208.66	110.79	94.11	143.42	187.73	73.23	0.28	1.92	1.95
ZrRhSb	LDA	249.602	117.896	91.367	161.798	206.483	80.20	0.287	1.38	2.01
	GGA	213.03	98.86	81.12	136.92	181.51	70.96	0.28	1.42	1.92
HfRhSb	LDA	258.813	123.973	105.475	168.919	225.437	88.229	0.277	1.56	1.91
	GGA	213.35	105.41	79.72	141.39	176.91	68.49	0.29	1.47	2.06
	Autres	221.85 ^a	104.51 ^a	85.04 ^a	143.62 ^a	161.18 ^a	73.29 ^a	0.31 ^a	1.17 ^a	1.96 ^a

IV.2.3. Propriétés électroniques

L'importance des propriétés électronique d'un matériau réside dans le fait qu'elles nous permettent d'analyser et de comprendre la nature des liaisons qui se forment entre les différents éléments de ce matériau. Ces propriétés comprennent les structures de bandes, les densités d'états et les densités de charges. elles dépendent essentiellement de la répartition des électrons dans les bandes de valence et de conduction ainsi que la valeur du gap.

IV.2.3. a. Structure de bande

Les structures de bandes électroniques de nos matériaux TiRhSb, ZrRhSb et HfRhSb suivant les directions de la haute symétrie dans la première zone de Brillouin sont calculées aux paramètres de réseau d'équilibre en utilisant les approximations LDA, GGA et TB-mBJ. Celles-ci sont illustrées dans le figure IV.3(a, b et c).

Les valeurs des énergies de gap sont comparées aux résultats théoriques [25-27] dans le tableau IV.3 : Les valeurs obtenues des bandes interdites indirectes sont de 0,77 (0,73), 1,25 (1,17) et 1,19 (1,10) eV avec LDA (GGA) pour TiRhSb, ZrRhSb et HfRhSb, respectivement. Nos résultats sont en bon accord avec les résultats des valeurs théoriques de 0,77, 1,22 et 1,14 eV pour TiRhSb, ZrRhSb et HfRhSb respectivement. TiRhSb a une faible valeur de bande interdite par rapport aux composés ZrRhSb et HfRhSb. Les valeurs du gap obtenues avec l'approximation GGA sont légèrement inférieures à ceux obtenus avec la LDA en raison de l'inverse relation entre la bande interdite et les paramètres de réseau. L'utilisation du potentiel de mBJ augmente légèrement le gap d'énergie pour les composés TiRhSb et ZrRhSb, et il diminue légèrement celui de HfRhSb.

Les **Figures IV.3(a,b et c)**. montrent que les profils de structure de bande calculés pour les composés étudiés en utilisant les approximations LDA et mBJ sont similaires, sauf quelques bandes de conduction externes qui sont légèrement poussé avec l'approximation mBJ. Le maximum de la bande de valence (VBM) se situe au point (Γ) et le minimum de la bande de

conduction est au point (X), et par conséquent nos matériaux sont des semi-conducteurs qui présentent un gap énergétique indirect aux point($\Gamma \rightarrow X$).

Tableau IV.3. gap énergétique des semi-Heusler TiRhSb, ZrRhSb et HfRhSb en utilisant les approximations LDA ,GGA et mBJ-LDA (les énergies en eV).

Matériaux XYZ	Eg(eV) (LDA)	Eg(eV) (GGA)	Eg(eV) (mBJ- LDA)	Autres calculs
TiRhSb	0.77	0.73	0.94	0.77 ^a
ZrRhSb	1.25	1.17	1.28	1.22 ^a
HfRhSb	1.19	1.10	1.17	1.14 ^a 1.21 ^b

a:ref [25] ,b:ref[27]

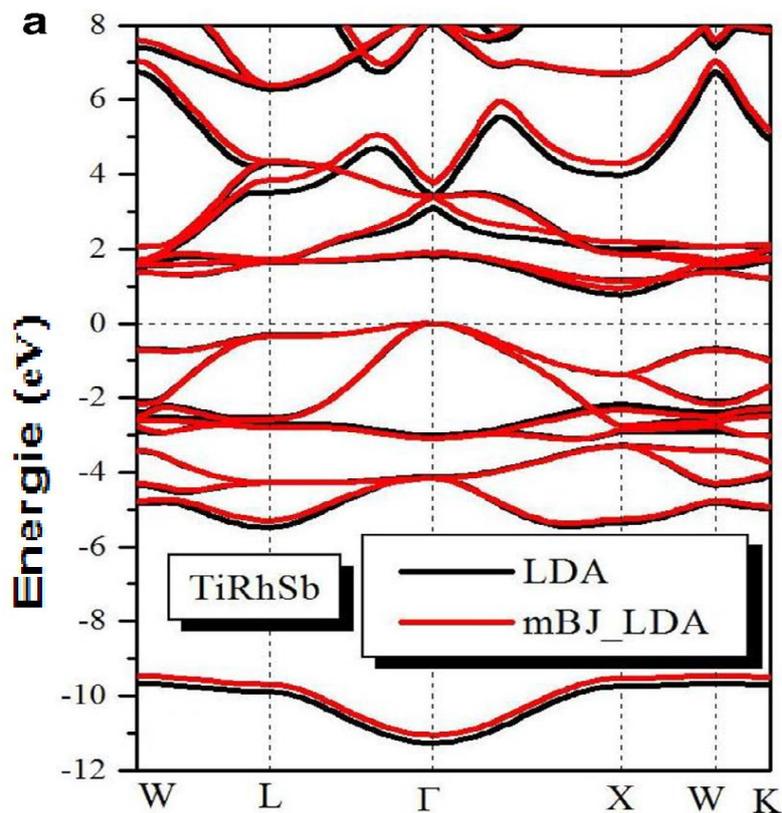


Figure IV.3(a). structure de bande de l'alliage TiRhSb en utilisant la LDA et mBJ-LDA.

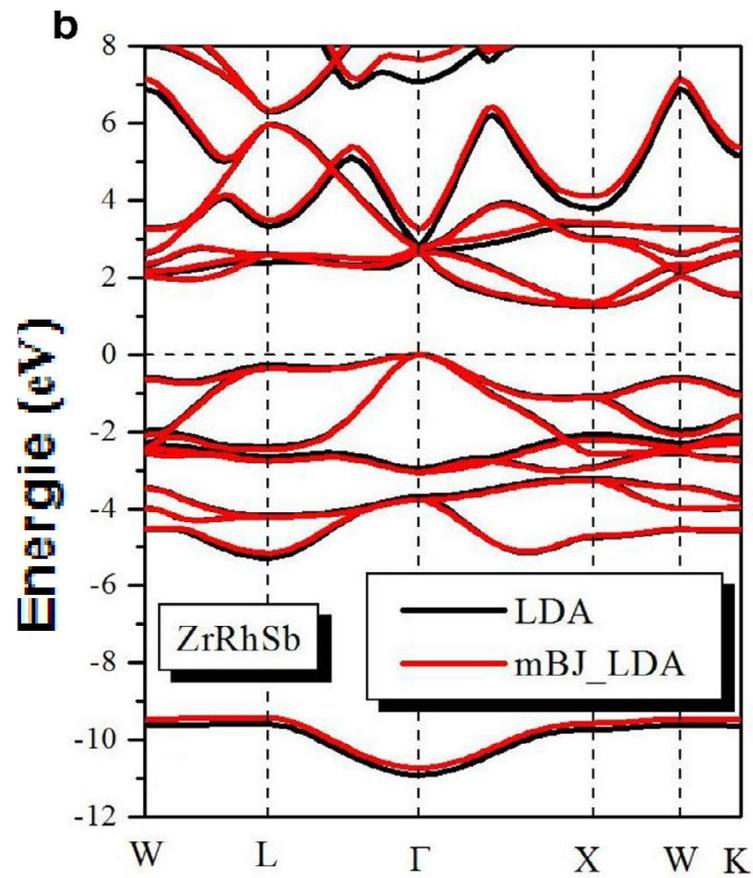


Figure IV.3(b). structure de bande de l'alliage ZrRhSb en utilisant la LDA et mBJ-LDA.

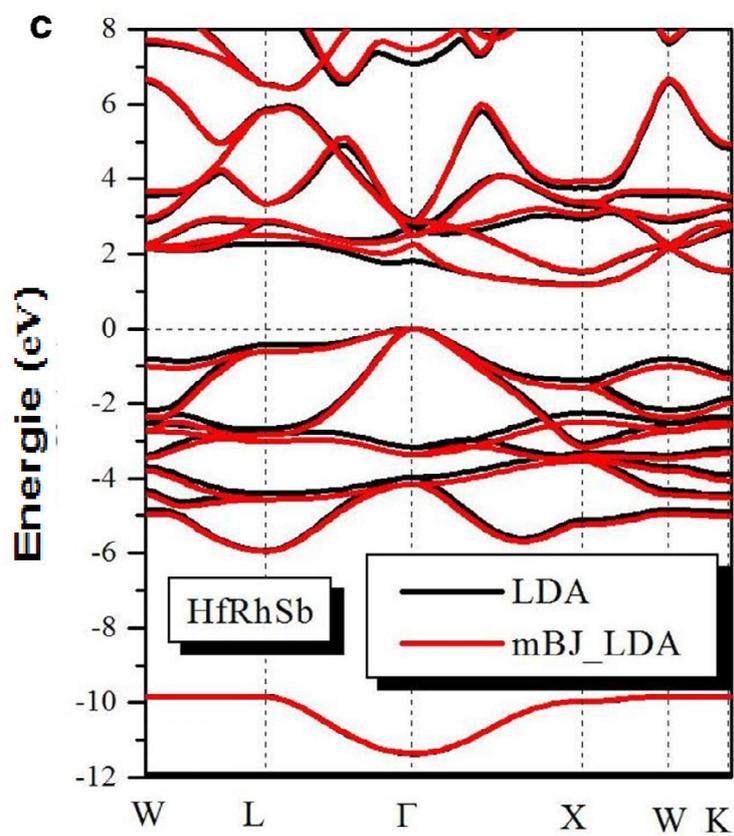


Figure IV.3(c). structure de bande de l'alliage HfRhSb en utilisant la LDA et mBJ-LDA.

IV.2.3.b. Densité d'états électronique (DOS)

Pour mieux comprendre la nature de la structure de bandes électronique, nous avons également calculé les densités d'états totales projetées sur le site atomique (PDOS) des composés TiRhSb, ZrRhSb et HfRhSb. Les densités d'états électronique (total et partiel) sont illustrés dans la figure IV.4 (a, b et c). Les densités totales et partielles des états (DOS) nous donnent des informations sur l'influence des propriétés électroniques des atomes constitutionnels sur leur liaison chimique. Les profils DOS sont assez similaires pour les trois composés. Comme on le voit, certaines bandes de crêtes situées autour du niveau de Fermi ont principalement un caractère **d**. Ces groupes sont composés essentiellement par hybridation des états **d** du **Rh** avec les états **d** de Ti ou Zr ou Hf. En dessous du niveau de Fermi E_f , la contribution principale provient des états **Rh-d**, tandis que les états situés au-dessus E_f sont principalement dues aux états **d** Ti-Hf ou Zr. La figure IV.4 (a, b et c). montre que les états correspondant à Ti 3d, Zr 4d et Hf 5d ont conservé des caractéristiques similaires dans ces composés. Nous concluons que les électrons de valence de $M = (\text{Ti}, \text{Zr} \text{ et } \text{Hf})$ apportent la contribution principale à la conductivité dans le Composé MRhSb. La seule différence entre ces composés est la position du pic due aux états **d** au-dessus de l' E_f . Les états des atomes de Sb sont situés en dessous du niveau de Fermi E_f . Les états **S** des atomes d'antimoine (Sb) contribuent fortement entre -11,20 eV et -9,5 eV, -10,90 eV et - 9,52 eV et -12 eV et -9,80eV pour les composés TiRhSb, ZrRhSb et HfRhSb, respectivement, et entre -6 eV et le niveau de Fermi, la contribution provient essentiellement de l'orbite **p** des atomes d'antimoine.

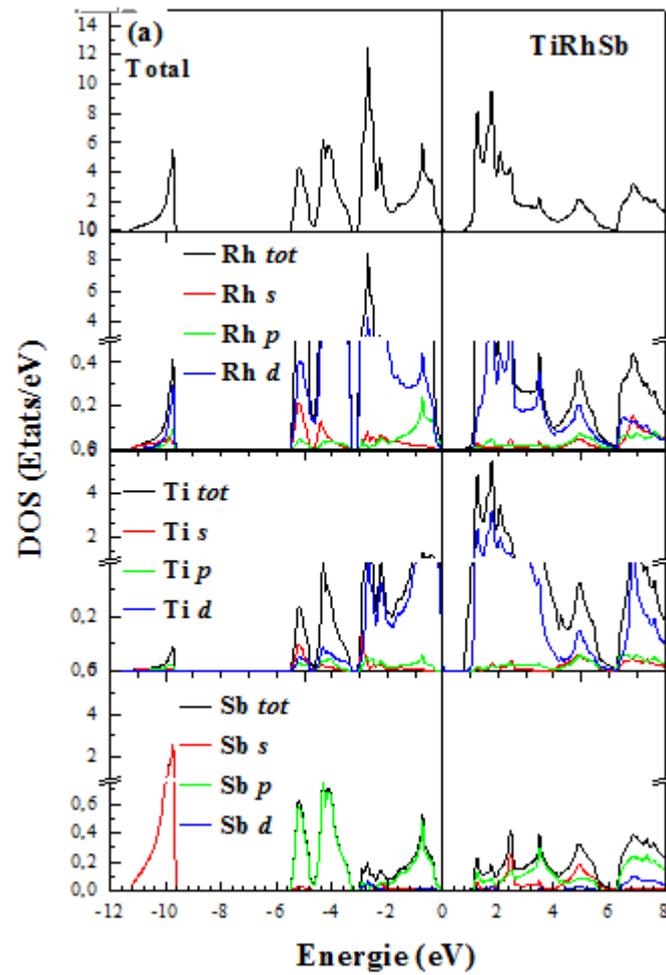


Figure IV.4(a) : densité d'état totale (TDOS) et partielle (PDOS) du composé semi-Heusler TiRhSb en utilisant l'approximation mBJ-LDA.

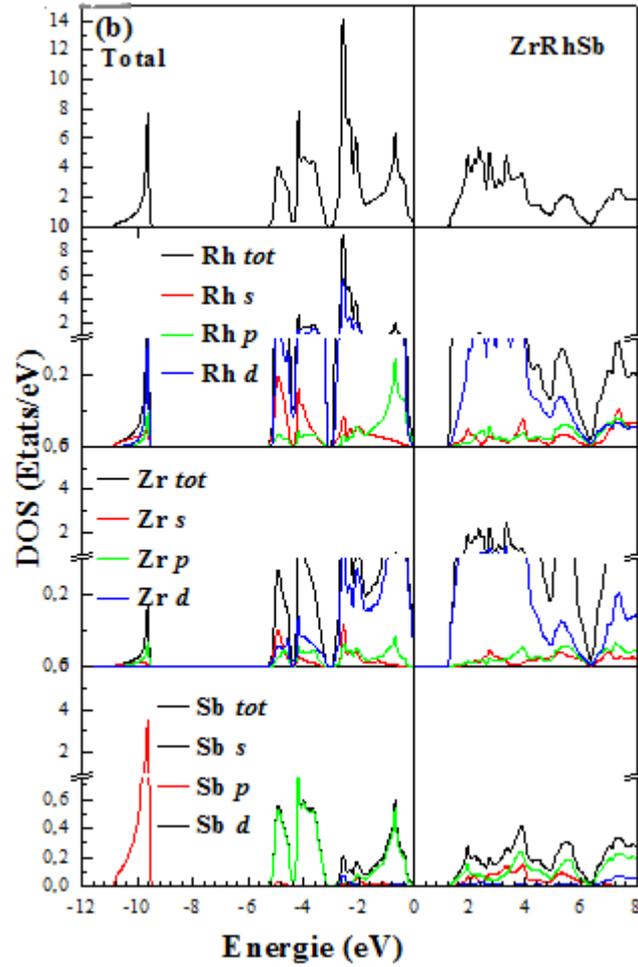


Figure IV.4(b) : densité d'état totale (TDOS) et partielle (PDOS) du composé semi-Heusler ZrRhSb en utilisant l'approximation mBJ- LDA.

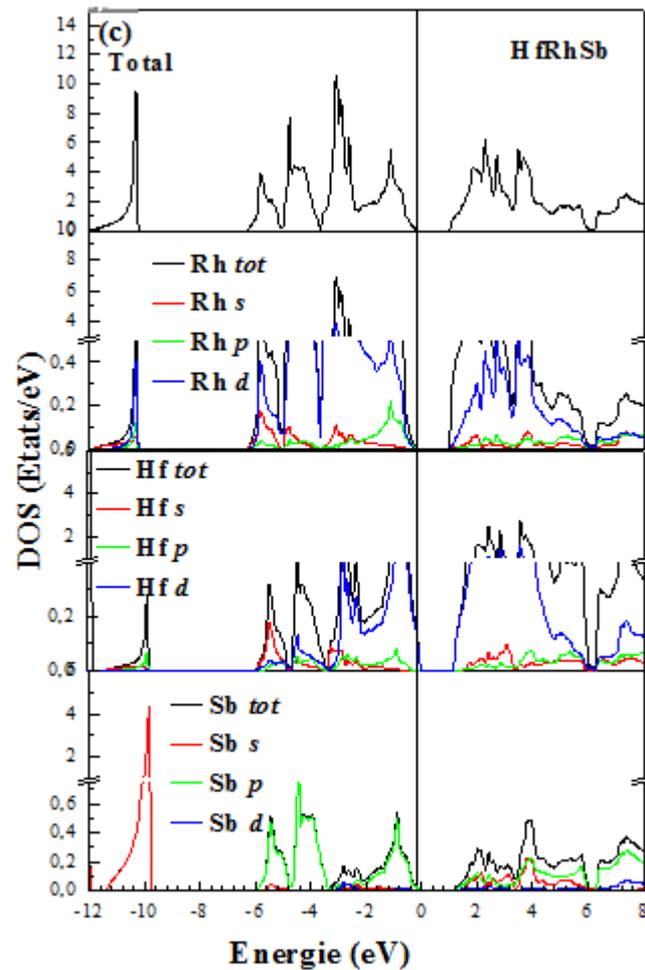


Figure IV.4(c) : densité d'état totale (TDOS) et partielle (PDOS) du composé semi-Heusler HfRhSb en utilisant l'approximation mBJ- LDA.

IV.2.3.c. Densité de charge.

Du point de vue théorique, il est bien connu que beaucoup de composés XYZ demi-Heusler peuvent également être considérés comme comprenant un X^{+n} ion occupant un sous-réseau YZ^{-n} de zinc blende où le nombre d'électrons de valence associé au sous-réseau YZ^{-n} est de 18 ($d_{10}s_{2}p_6$) [28,29]. Dans ce modèle simple, l'élément X transfère ses électrons de valence aux éléments plus électronégatifs Y et Z et ils deviennent des ions de couche fermés et stables, c'est-à-dire une configuration d_{10} et une configuration $s_{2}p_6$ pour les éléments Y et Z, respectivement.

Pour mieux expliquer les caractéristiques de liaison dans les composés semi-Heusler MRhSb ($M = \text{Ti, Zr et Hf}$), nous avons calculé la densité de charge dans le plan (1 1 0). La densité de charge pour les composés MRhSb ($M = \text{Ti, Zr, Hf}$) le long du plan (1 1 0) est illustré dans la figure IV.5 (a, b et c), où les lignes de contour des régions de densité supérieure sont omises. dans les figures IV.5 (a, b et c). On peut observer une densité électronique élevée entre Rh et $M = (\text{Ti, Zr et Hf})$ et entre les atomes de Rh et de Sb, mais la densité électronique entre les atomes ($M = \text{Ti, Zr, Hf}$) et Sb est comparativement plus petite. De plus, les figures IV.5 (a, b et c) montrent qu'il existe une différence significative de transfert de charge de la région des sphères atomiques de Rh et ($M = \text{Ti, Zr et Hf}$) vers la région interstitielle entre eux, indiquant un caractère directionnel de liaison covalente du Rh- ($M = \text{Ti, Zr et Hf}$).

Les figures IV.5(a, b et c) montrent aussi que les atomes de Rh sont presque sphériques, tandis que les atomes M (Ti, Hf et Zr) sont un peu déformés. Ce résultat peut être dû aux valeurs d'électronégativité (selon l'échelle de Pauling [30]) de 1,3, 1,2, 1,2, 1,4 et 1,8 pour les atomes de Ti, Zr, Hf, Rh et Sb, respectivement. Toutes les affirmations ci-dessus nous incitent à stipuler un mélange de caractère de liaison covalente et ionique dans les Composés TiRhSb, ZrRhSb et HfRhSb.

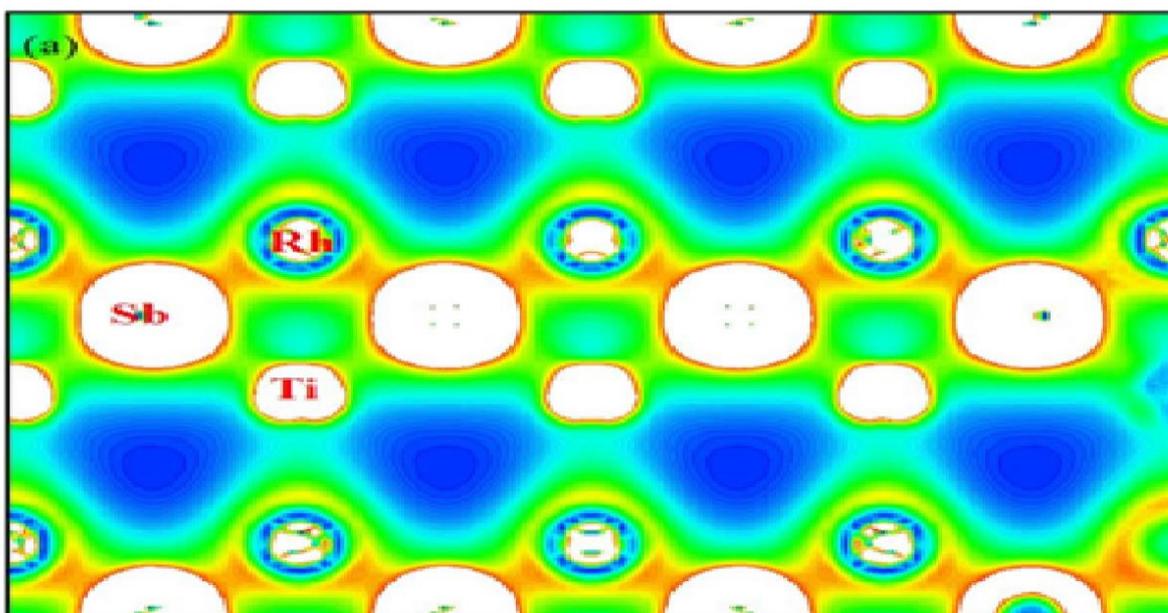


Figure IV.5(a) : densité de charge électronique du composé TiRhSb dans le plan(110).

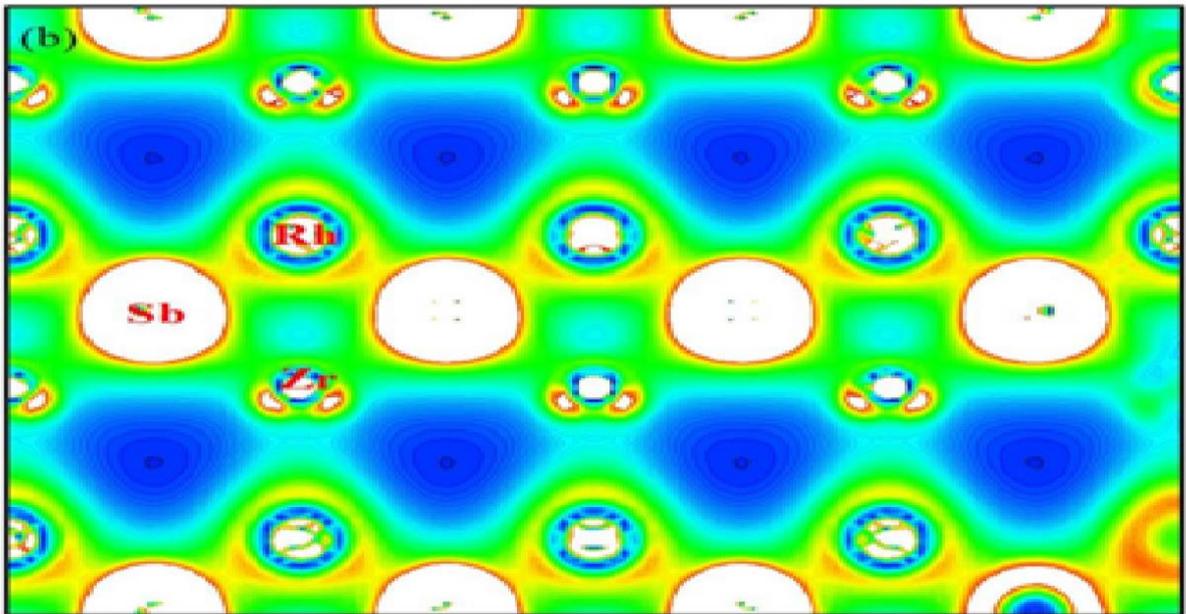


Figure IV.5(b) : densité de charge électronique du composé ZrRhSb dans le plan(110).

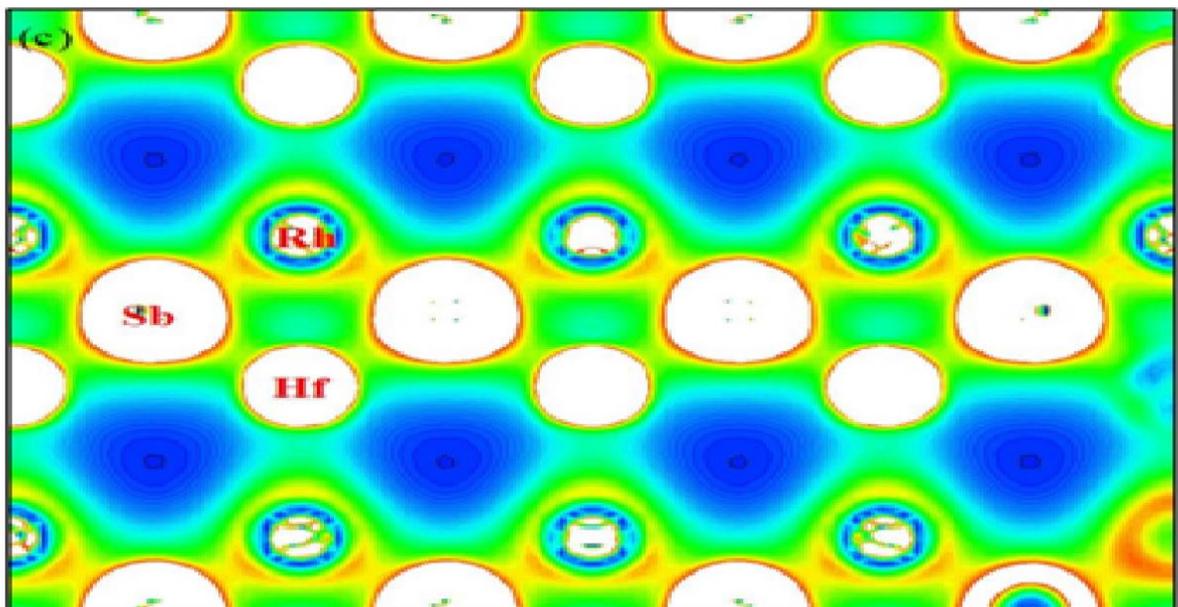


Figure IV.5(c) : densité de charge électronique du composé HfRhSb dans le plan(110).

IV.2.4. Propriétés optiques

L'étude des propriétés optiques aide à la compréhension des phénomènes d'interaction du rayonnement lumineux avec la matière, y compris l'interaction des photons avec le solide. Dans cette section, nous présentons les différentes propriétés optiques des trois semi-Heusler : TiRhSb, ZrRhSb et HfRhSb.

IV.2.4.1. Fonction diélectrique

La fonction diélectrique d'un cristal est déterminée principalement par les transitions entre les bandes de valence et les bandes de conduction, selon la théorie de perturbation [31] nous avons:

$$\varepsilon_2(\omega) = \frac{4\pi^2 e^2}{3m^2 \omega^2} \sum_{i,n} \int_{BZ} \frac{2}{(2\pi)^3} d^3k |P_{ni}|^2 x \delta[E_i(k) - E_n(k) - \hbar\omega] \quad \text{IV.11}$$

Où m et e sont respectivement la masse et la charge en électrons électriques. $\sum_{i,n}$ représente la sommation de toutes les bandes de conduction (i) et de valence (n); et $P_{n,i}$ représentent des éléments du Moment de matrice donné par Yan Voon et Ram-Mohan [32] sous la forme:

$$P_{n,i} = \frac{m}{\hbar} \langle nk | \nabla_k H(k) | lk \rangle \quad \text{IV.12}$$

Où $H(k)$ est l'hamiltonien et $\langle nk | , | lk \rangle$ est la fonction d'onde dans l'espace k .

La partie réelle $\varepsilon_1(\omega)$ de la fonction diélectrique dépendante de la fréquence peut être déduite de la partie imaginaire utilisant les relations de Kramers – Kronig. [33, 34]:

$$\varepsilon_1(\omega) = 1 + \frac{2}{\pi} \int_0^\infty \frac{\omega' \varepsilon_2(\omega')}{\omega'^2 - \omega^2} d\omega' \quad \text{IV.13}$$

$$\varepsilon_2(\omega) = -\frac{2}{\pi} \int_0^\infty \frac{\omega' \varepsilon_1(\omega')}{\omega'^2 - \omega^2} d\omega' \quad \text{IV.14}$$

La connaissance des parties réelles et imaginaires de la fonction diélectrique permet le calcul de diverses constantes optiques, telles que la réflectivité spectrale $R(\omega)$, l'indice de réfraction $n(\omega)$ et la fonction de perte d'énergie électronique $L(\omega)$ en utilisant des expressions standard [35]. Les paramètres optiques obtenus: $\varepsilon_2(\omega)$, $\varepsilon_1(\omega)$, $n(\omega)$, $R(\omega)$ et $L(\omega)$ à fréquence zéro sont résumées dans le tableau IV.4.

Tableau IV.4 la fonction diélectrique statique $\epsilon(0)$, l'indice de réfraction statique $n(0)$ et la réflectivité statique $R(0)$ des semi-Heusler TiRhSb, ZrRhSb et HfRhSb.

	$\epsilon(0)$	$n(0)$	$R(0)$
TiRhSb	19.6	4.5	0.4
ZrRhSb	16.1	4.0	0.4
HfRhSb	16.6	4.1	0.4

Les parties réelle et imaginaire de la fonction diélectrique pour les trois matériaux TiRhSb, ZrRhSb et HfRhSb sont montrés dans la figure. **IV.6.(a,b)**. On voit que les spectres $(\epsilon)_2$ sont assez similaires pour tous les cas des composés étudiés. De plus, on peut voir que l'énergie de seuil (premier point critique) la fonction diélectrique apparaît à environ 0,72, 1,15 et 1,23 eV pour le TiRhSb, le HfRhSb et le ZrRhSb, respectivement. Ces points sont la division $\Gamma_v - \Gamma_c$, ce qui donne le seuil pour la transmission optique directe entre la bande de valence la plus haute et la bande de conduction la plus basse. Ceux-ci sont connus comme le bord d'absorption fondamentale. Ces points critiques sont suivis des principaux pics situés à environ 2,08eV, 2,78eV, 3,11eV pour TiRhSb, ZrRhSb et HfRhSb, respectivement. L'occurrence des pics dans l'intervalle d'énergie d'environ 2,8 eV à 17 eV est due aux transitions électroniques des bandes de valence aux bandes de conduction. Les constantes diélectriques statiques à la fréquence zéro déterminées à partir de $(\epsilon)_1$ spectres sont 19,59, 16,63 et 16,11 pour TiRhSb, ZrRhSb et HfRhSb, respectivement.

La partie réelle de la fonction diélectrique $(\epsilon)_1$ est subdivisée en trois régions:

- i. Première région dans laquelle les principaux pics se produisent à 1,83, 2,27 et 2,43 eV pour TiRhSb, ZrRhSb et HfRhSb, respectivement.
- ii. Région médiane dans laquelle $(\epsilon)_1$ commence à diminuer et devient négative pour atteindre une valeur minimale de (-7.63 à 4,31),(-5.08 à 6,57)et(-6.22 à 6,68 eV) pour TiRhSb, ZrRhSb et HfRhSb, respectivement.
- iii. Troisième région dans laquelle $(\epsilon)_1$ présente une forte diminution, indiquant que les matériaux n' interagissent pas avec le photon; alors une légère augmentation est montrée à zéro aux énergies supérieures à 10 eV montrant que les composés deviennent transparents.

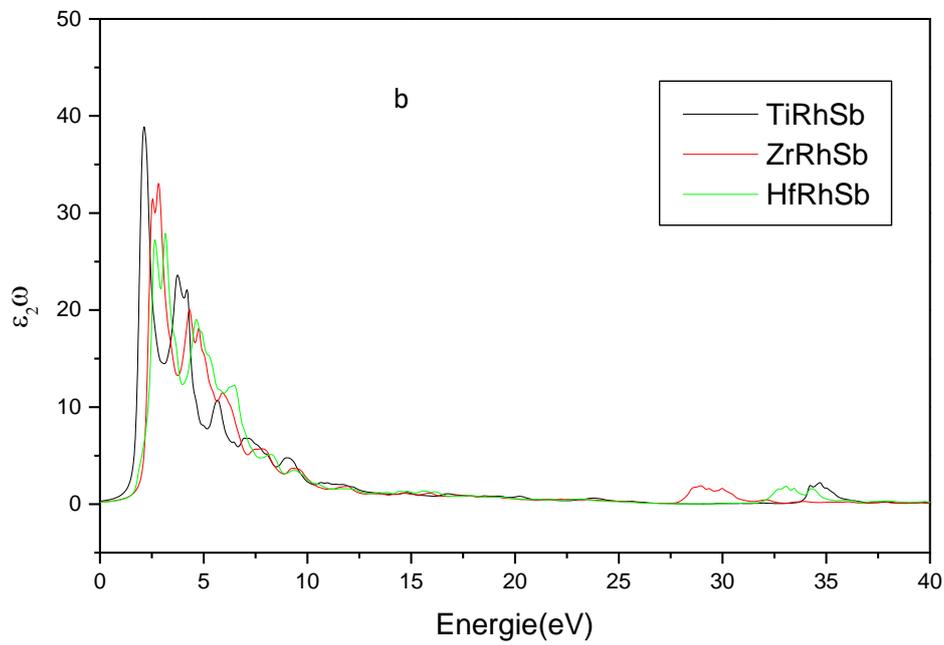
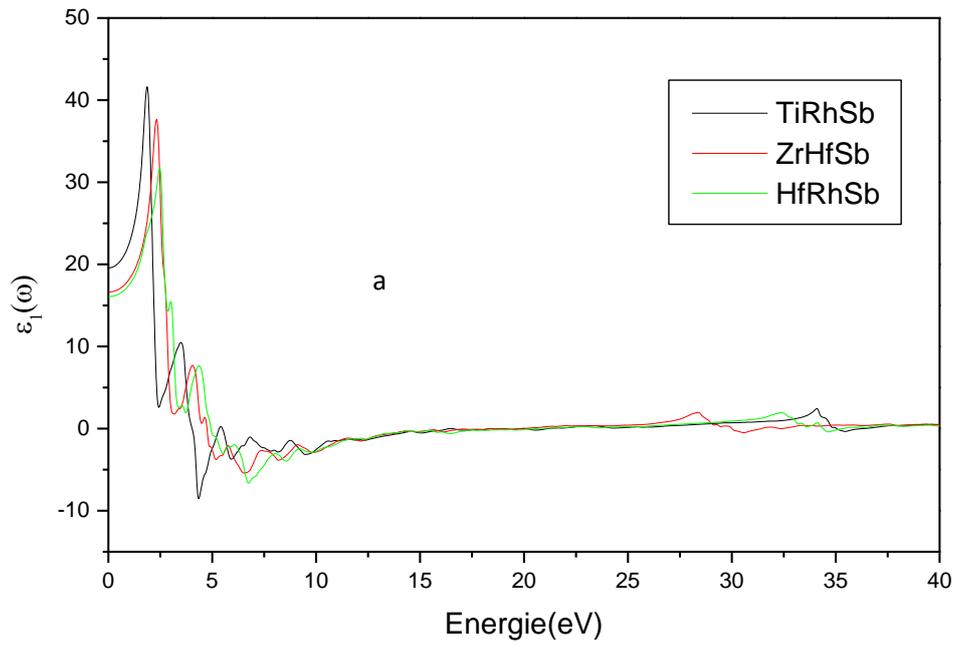


Figure .IV.6.(a, b) :variation des parties réelles $\epsilon_1(\omega)$ et imaginaires $\epsilon_2(\omega)$ de la fonction diélectrique $\epsilon(\omega)$ en fonction de l'énergie pour composés TiRhSb, ZrRhSb et HfRhSb.

IV.2.4.2..calcul de l'indice de réfraction et du coefficient d'extinction.

Sur la base $(\epsilon)_1$ et $(\epsilon)_2$, deux autre grandeurs complexes sont utilisés pour décrire le milieu, en l'occurrence l'indice de réfraction $n(\omega)$ et le coefficient d'extinction $k(\omega)$ et qui sont exprimés comme suit:

$$n(\omega) = \frac{1}{2} \left[\left(\epsilon_1(\omega)^2 + \epsilon_2(\omega)^2 \right)^{1/2} + \epsilon_1(\omega) \right]^{1/2} \quad \text{IV.15}$$

$$k(\omega) = \frac{1}{2} \left[\left(\epsilon_1(\omega)^2 + \epsilon_2(\omega)^2 \right)^{1/2} - \epsilon_1(\omega) \right]^{1/2} \quad \text{IV.16}$$

Les indices de réfraction $n(\omega)$ sont affichés dans la figure **IV.6.c**. A la fréquence zéro, les indices de réfraction $n(0)$ sont respectivement 4,47, 4,12 et 4,0 pour TiRhSb, ZrRhSb et HfRhSb. Les résultats obtenus pour l'indice de réfraction statique de la partie réelle de la fonction diélectrique s'avèrent être satisfaisant à la condition $n(\omega) = \sqrt{\epsilon_1(\omega)}$, qui valide également les résultats obtenus à partir de la figure **IV.6.c**. L'indice de réfraction augmente à partir de la valeur statique pour atteindre un maximum de 6,16 à 1,86 eV pour TiRhSb, 6,29 à 2,32 eV pour le ZrRhSb et 5,80 à 2,46 eV pour le HfRhSb. Ce maximum d'indice de réfraction coïncide approximativement avec l'énergie qui annule la partie réelle de la fonction diélectrique, puis diminue rapidement jusqu'à sa valeur minimale qui est inférieure à un. Les indices de réfractons, comme ils sont des valeurs, supérieurs à 1 pour les trois composés, les photons entrant dans ces matériaux sont ralentis par les interactions avec les électrons dans les matériaux. Il est clair que ces indices de réfraction ont plusieurs pics dans la région visible et deviennent nuls à environ 10 eV. Ces pics proviennent de la transition inter-bande entre la plus haute bande de valence et la plus basse bande de conduction.

Le coefficient d'extinction d'une substance particulière noté $k(\omega)$, mesure la perte d'énergie d'un rayonnement électromagnétique traversant ce milieu analogue au coefficient d'absorption il prend aussi en compte les effets dus à la diffusion et à la luminescence. il dépend du matériau et de la longueur d'onde. C'est la partie imaginaire de l'indice de réfraction. Les matériaux transparents (les verres par exemple) possèdent un coefficient d'extinction faible tandis que les matériaux opaques (comme le silicium ou le phosphore de gallium) ont un coefficient d'extinction élevés.

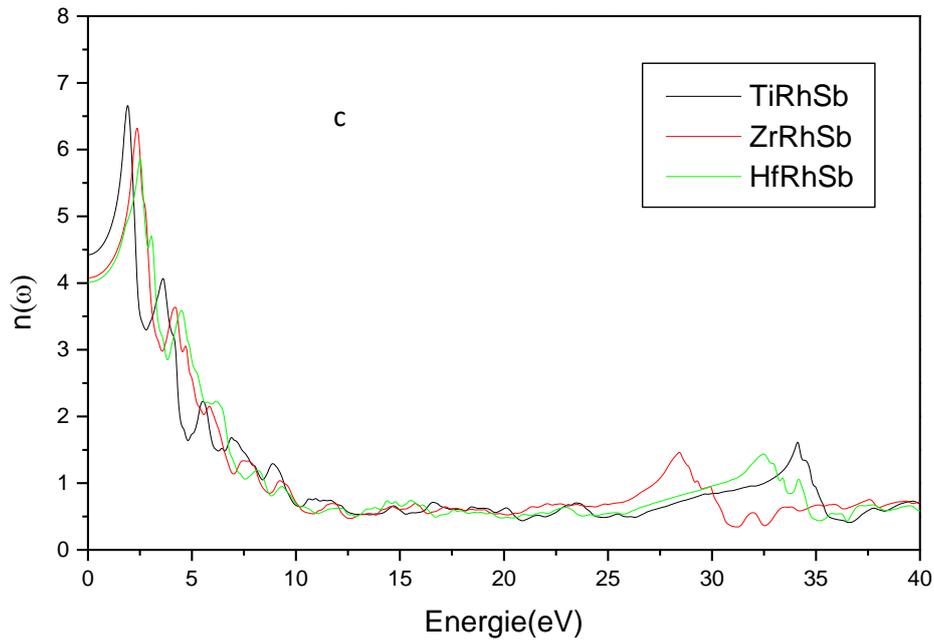


Figure. IV.6.c : variation de l'indice de réfraction $n(\omega)$ en fonction de l'énergie pour les composés TiRhSb, ZrRhSb et HfRhSb

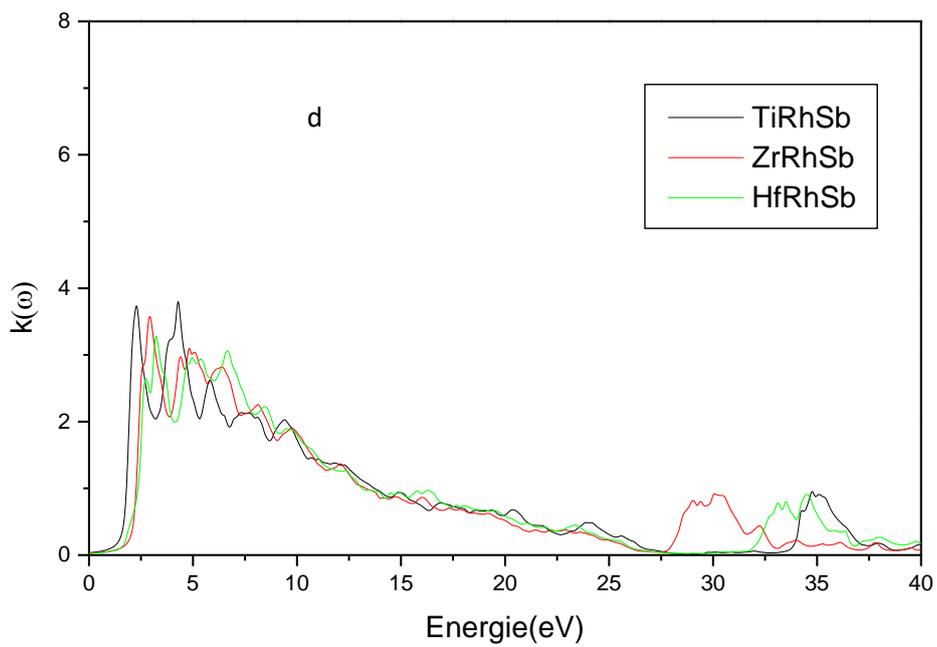


Figure. IV.6.d : variation du coefficient d'extinction $k(\omega)$ en fonction de l'énergie pour les composés TiRhSb, ZrRhSb et HfRhSb.

IV.2.4.3. calcul de la réflectivité

Nous pouvons également définir un autre paramètre très important, le coefficient de réflectivité $R(\omega)$, qui caractérise la partie d'énergie réfléchi à l'interface du solide. Coefficient de réflectivité $R(\omega)$ peut être obtenu à partir de l'indice de réfraction sous la forme:

$$R = \left| \frac{N-1}{N+1} \right|^2 = \frac{(n-1)^2 + K}{(n+1)^2 + K} \quad \text{IV.17}$$

Où :

N : est l'indice complexe de réfraction.

n : est l'indice de réfraction.

K : est le coefficient d'extinction.

La variation de la réflectivité des trois composés peut également indiquer des informations importantes sur différents points de transition dans les cristaux. La figure IV.6.e montre les résultats obtenus de $R(\omega)$. A partir de la figure IV.6.e, il est évident que la courbe de réflectivité est divisée en deux régions:

i. Entre 0 et 31eV pour TiRhSb, 0 et 26,9eV pour ZrRhSb et 0 et 30eV pour HfRhSb il y a plusieurs pics, les remarquables sont à 4,31, 3 et 6,7eV, pour TiRhSb, ZrRhSb et HfRhSb respectivement.

ii. Entre 31 et 40 eV pour TiRhSb, 26,9 et 40 eV pour ZrRhSb, 30 et 40 eV pour HfRhSb, avec des pics importants à 35,47, 30,7 et 34,7 eV pour TiRhSb, ZrRhSb et HfRhSb, respectivement.

En outre, la courbe de réflectivité a un minimum à 31,63 eV, 27,39 eV, 30,27 eV pour TiRhSb, ZrRhSb et HfRhSb, respectivement. On peut également remarquer que les trois composés présentent une faible réflectivité à des basses énergies, où à la fréquence zéro, les valeurs de réflectivité sont $R(0) = 0,4, 0,37$ et $0,36$ pour TiRhSb, ZrRhSb et HfRhSb, respectivement.

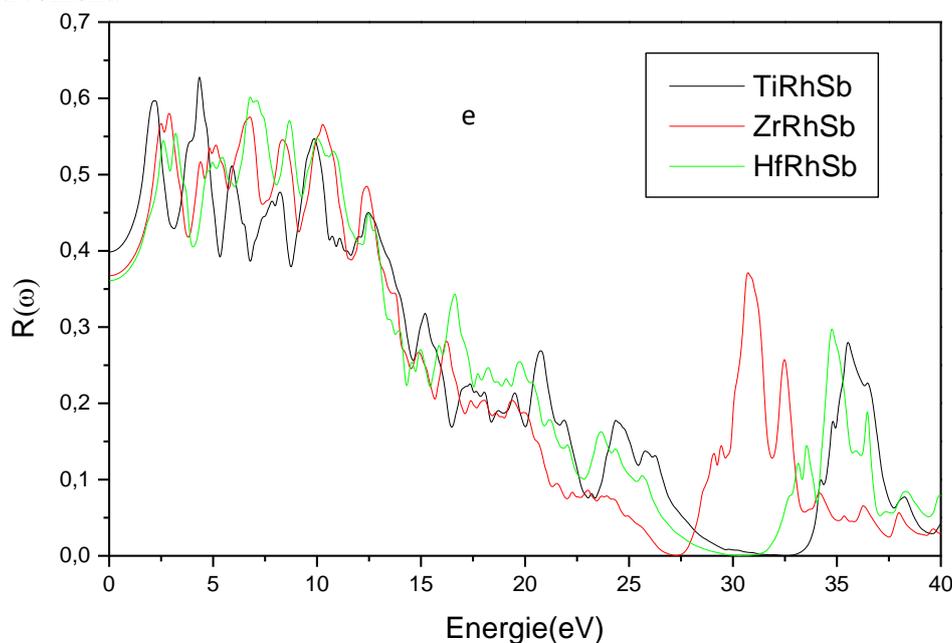


Figure IV.6.e variation du coefficient de la réflectivité $R(\omega)$ en fonction de l'énergie pour les composés TiRhSb, ZrRhSb et HfRhSb.

IV.2.4.4: calcul des spectres de perte d'énergie des électrons

Pour décrire la perte d'énergie d'un électron rapide traversant un matériau, nous avons utilisé un paramètre appelé fonction de perte d'énergie $L(\omega)$. La figure **IV.6.f** montre la fonction de perte d'énergie $L(\omega)$. Il est clair que la courbe $L(\omega)$ de la fonction de perte d'énergie est divisée en deux régions. Entre 0 et 30 pour TiRhSb, 0 et 28 eV pour ZrRhSb, 0 et 29,72 pour HfRhSb; il y a plusieurs pics, avec le pic le plus élevé à 24,77, 20,69 et 24,5 eV pour TiRhSb, ZrRhSb et HfRhSb, respectivement. Tandis que, entre 30 et 40 eV pour TiRhSb, 28 et 40 eV pour ZrRhSb, 30 et 40 eV pour HfRhSb le pic le plus élevé secondaire se produit à 36,66 eV, 32,58 et 36,47 eV pour TiRhSb, ZrRhSb et HfRhSb, respectivement. La courbe a un minimum à 33,02, 29,86 et 29,78 eV pour TiRhSb, ZrRhSb et HfRhSb. Les pics les plus élevés correspondent à la fréquence de résonance du plasma pour les trois matériaux.

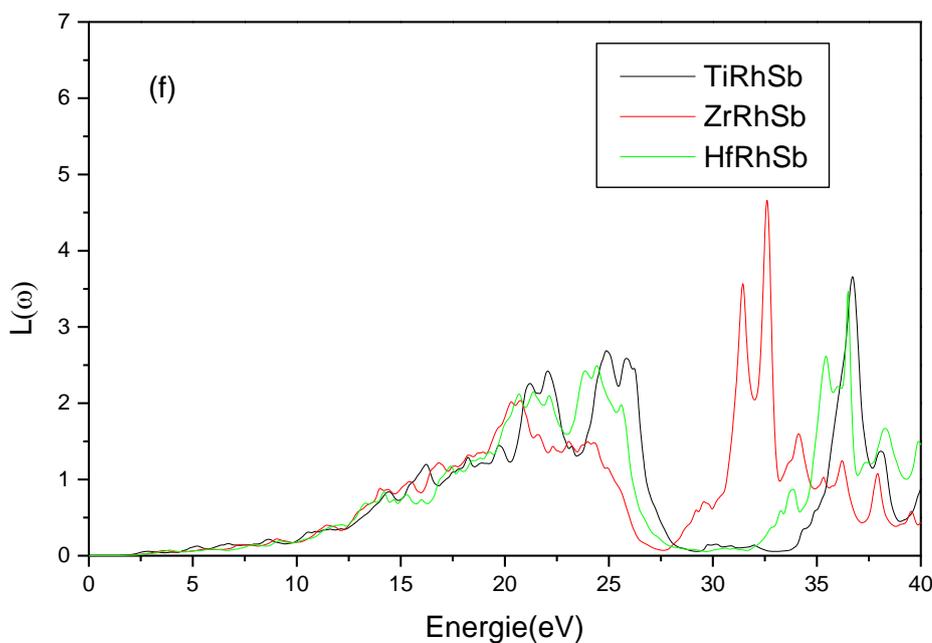


Figure IV.6.f. spectres de perte d'énergie des électrons $L(\omega)$ en fonction de l'énergie pour les composés TiRhSb, ZrRhSb et HfRhSb.

IV.2.4.5. Coefficient d'Absorption

Les spectres du coefficient d'absorption figure **IV.6.g** des trois composés augmentent avec l'augmentation de l'énergie des photons dans la gamme d'énergie de 0-10 eV. Au dessus ; se forme un plateau entre 20 et 30 eV. Ensuite, il tombe à zéro entre 25 et 30 eV. Au-dessus de 30 eV, il se soulève à nouveau pour former les pics les plus élevés de la courbe. La grande valeur du coefficient d'absorption est typique à l'absorption inter-bandes dans les semi-conducteurs. Enfin, les différentes propriétés optiques en fonction de l'énergie des photons indiquent l'utilisation possible de ces composés comme matériaux de protection contre les rayonnements sur une large gamme d'énergie allant du visible bien au-delà de la région UV.

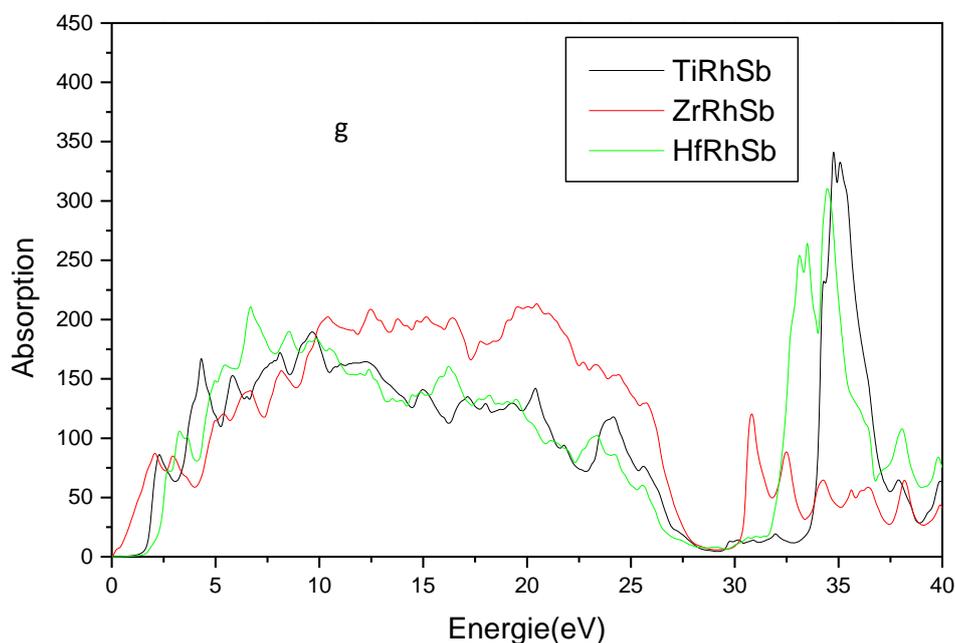


Figure IV.6.g. Les spectres du coefficient d'absorption en fonction de l'énergie pour les composés TiRhSb, ZrRhSb et HfRhSb.

IV.2.5. Propriétés thermodynamiques

Les propriétés thermodynamiques des matériaux sont la base de la physique du solide et des applications industrielles. En outre, l'étude des propriétés thermodynamiques des matériaux est d'une grande importance afin d'étendre nos connaissances sur leur comportement spécifique lorsqu'ils subissent de fortes contraintes de pression ou température. [Cela est particulièrement vrai depuis l'avènement de la technologie moderne (géophysique, Astrophysique, Accélérateurs de particules, Réacteurs de fission et de fusion, etc)],

Pour explorer les propriétés thermiques de nos matériaux semi-Heusler, nous avons utilisé le modèle quasi-harmonique de Debye implémenté dans le code informatique GIBBS [36] dans lequel les vibrations du cristal sont traitées comme un continuum isotopique, obtenus à partir des dérivées de l'énergie électronique totale par rapport au volume.

Dans ce travail, nous étudions les propriétés thermiques des matériaux semi-Heusler TiRhSb, ZrRhSb et HfRhSb en utilisant l'approche basée sur la DFT.

IV.2.5.1. Modèle d'Einstein

En physique statistique et en physique du solide, le modèle d'Einstein est un modèle permettant de décrire la contribution des vibrations du réseau à la capacité calorifique d'un solide cristallin. Il est basé sur les deux hypothèses que chaque atome de la structure est un oscillateur harmonique quantique 3D, et que les atomes vibrent à la même fréquence, contrairement au modèle de Debye.

Les vibrations du réseau cristallin sont quantifiées, c'est-à-dire que les énergies de chaque mode normal de vibration ne peuvent prendre que des valeurs discrètes. Ce modèle repose donc sur la dualité onde-particule des phonons et sur le fait que les $3N$ oscillateurs harmoniques vibrent à la même fréquence, de manière isotrope.

Le modèle d'Einstein retrouve la loi de Dulong et Petit, pour les hautes températures, Cependant, à basse température, ce modèle ne concorde pas avec les mesures expérimentales contrairement au modèle de Debye, Cette discordance du modèle d'Einstein avec l'expérience provient de l'hypothèse infondée selon laquelle les oscillateurs harmoniques vibrent à la même fréquence WE .

IV.2.5.2. Modèle de Debye

De la même manière en physique statistique et en physique du solide, le modèle de Debye est une explication, développée par Peter Debye en 1912, du comportement de la capacité thermique des solides en fonction de la température. Il consiste à étudier les vibrations du réseau d'atomes formant le solide, autrement dit, les phonons. Le modèle de Debye rejoint également la Loi de Dulong et Petit à haute température.

IV.2.5.3. La loi de Dulong et Petit

En thermodynamique, la loi de Dulong et Petit stipule qu'à haute température, la capacité thermique molaire d'un solide tend vers une valeur constante et indépendante de la nature du solide, égale à $3R$ (en $J \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1}$) où R est la constante des gaz parfaits. Elle est nommée d'après les physiciens français Pierre Louis Dulong et Alexis Thérèse Petit pour leurs travaux expérimentaux sur la chaleur spécifique, publiés en 1819. Cette loi peut être déduite de la loi d'équipartition de l'énergie.

IV.2.5.4. Formalisme du Modèle Quasi-harmonique de Debye

Pour étudier les propriétés thermodynamiques des semi-Heusler TiRhSb, ZrRhSb et HfRhSb en utilisant l'approche basée sur la DFT., nous appliquons le modèle quasi-harmonique de Debye, dans la quelle la fonction de Gibbs hors d'équilibre $G^*(V, P, T)$ peut être écrite sous la forme de

$$G^*(V; P, T) = E(V) + PV + A_{vib}[\theta(V); T] \quad \text{IV. 18}$$

Où $E(V)$ est l'énergie totale par maille, PV correspond à la pression et le volume respectivement, $\theta(V)$ est la température de Debye, et A_{vib} est le terme de vibration, qui peut être donné selon le modèle de Debye [36].

$$A_{vib}(\theta; T) = nkT \left[\frac{9\theta}{8T} + 3 \ln(1 - e^{-\theta/T}) - D\left(\frac{\theta}{T}\right) \right] \quad \text{IV.19}$$

Où n est le nombre d'atomes par maille. $D(\theta/T)$ représente l'intégrale de Debye et pour un solide isotrope, θ est exprimé par [37]

$$\theta = \frac{\hbar}{k} [6\pi^2 V^{1/2} n]^{1/3} f(\sigma) \sqrt{\frac{B_s}{M}} \quad \text{IV.20}$$

où M est la masse moléculaire par maille; B_s est le module de compressibilité adiabatique, qui est approchée et donnée par la compressibilité statique [38]

$$B_s \cong B(V) = V \frac{d^2 E(V)}{dV^2} \quad \text{IV.21}$$

$f(\sigma)$ est donnée par la Référence [39].

La fonction hors équilibre de Gibbs $G^*(V; P, T)$ peut être minimisée par rapport au volume V

$$\left[\frac{\partial G^*(V; P, T)}{\partial V} \right]_{P, T} = 0 \quad \text{IV.22}$$

En résolvant cette dernière équation, nous pouvons obtenir l'équation thermique $V(P, T)$ à partir de l'équation d'états (EOS). La capacité calorifique C_V et le coefficient de dilatation thermique α sont donnés par l'expression ci-dessous : **[40]**

$$C_V = 3nk \left[4D \left(\frac{\theta}{T} \right) - \frac{3\theta/T}{e^{\theta/T} - 1} \right] \quad \text{IV.23}$$

$$S = nk \left[4D \left(\frac{\theta}{T} \right) - 3 \ln(1 - e^{-\theta/T}) \right] \quad \text{IV.24}$$

$$\alpha = \frac{\gamma C_V}{B_T V} \quad \text{IV.25}$$

Où γ représente le facteur de Grüneisen, défini comme

$$\gamma = - \frac{d \ln \theta(V)}{d \ln V} \quad \text{IV.26}$$

Grâce au modèle quasi-harmonique de Debye, on pourrait traiter les vibrations du réseau sans avoir recours à des calculs de dynamique du réseau, jugés compliqués et coûteux en temps de machine.

Les caractéristiques thermiques obtenues à la température ambiante sont présentées dans le tableau **IV.5**. À partir de ces données, nous concluons que les propriétés thermiques de ces trois composés sont très proches, avec un module de compressibilité et une température de Debye remarquables. Le composé TiRhSb présente une valeur de module de compressibilité légèrement plus grande que les deux autres, ce qui indique que son caractère est plus compact. Cependant, HfRhSb et ZrRhSb montrent un coefficient de dilatation thermique légèrement supérieur à celui du composé TiRhSb. La dilatation thermique est négligeable jusqu'à 100 K, où les trois composés montrent une dépendance linéaire à la température figure **IV.7.(b)**. La capacité calorifique augmente de la même manière que le numéro atomique du M entité atomique, le composé le plus lourd présente la plus grande capacité calorifique. En outre, la valeur de la capacité calorifique (C_v) à une température plus élevée atteint la valeur de la limite classique de Dulong & Petit $3r = 15R$ (74,70 J / mol K) (comme indique la figure **IV.7.(a)**).

La **Figure IV.7.(b)** représente la dilatation relative des trois structures cristallines par rapport à la température, on voit que la dilatation est presque négligeable à très basse température pour chaque composé. Au début, La pente de la courbe est presque nulle et elle augmente fortement de 100 K à 250 K. Cependant, après 250 K elle suit un comportement linéaire. Bien que nous n'ayons pas trouvé de résultats expérimentaux pour les composés étudiés à des fins de comparaison, l'uniformité et la régularité dans nos résultats indique leur pertinence.

Tableau IV.5: les propriétés thermiques à 300 K. coefficient thermique (α , 10^{-5} K^{-1}), variation des capacités calorifiques à volume constant (C_v et C_p en J/mol K) en fonction de la température à la pression $P=0$, module de compressibilité isotherme et adiabatique (B et B_s en GPa), la température de Debye (θ_D) en utilisant les approximations LDA et GGA.

matériaux		α	C_p	C_v	B	B_s	θ_D
TiRhSb	LDA	2.7	68.9	67.7	160.6	163.5	428.8
	GGA	2.9	69.9	68.6	136.5	138.8	398.9
ZrRhSb	LDA	2.6	69.8	68.7	154.1	156.7	396.5
	GGA	3.8	70.7	69.4	132.0	134.4	370.7
HfRhSb	LDA	2.7	71.1	69.8	159.0	161.8	356.4
	GGA	4.2	71.9	70.4	135.1	137.9	332.2

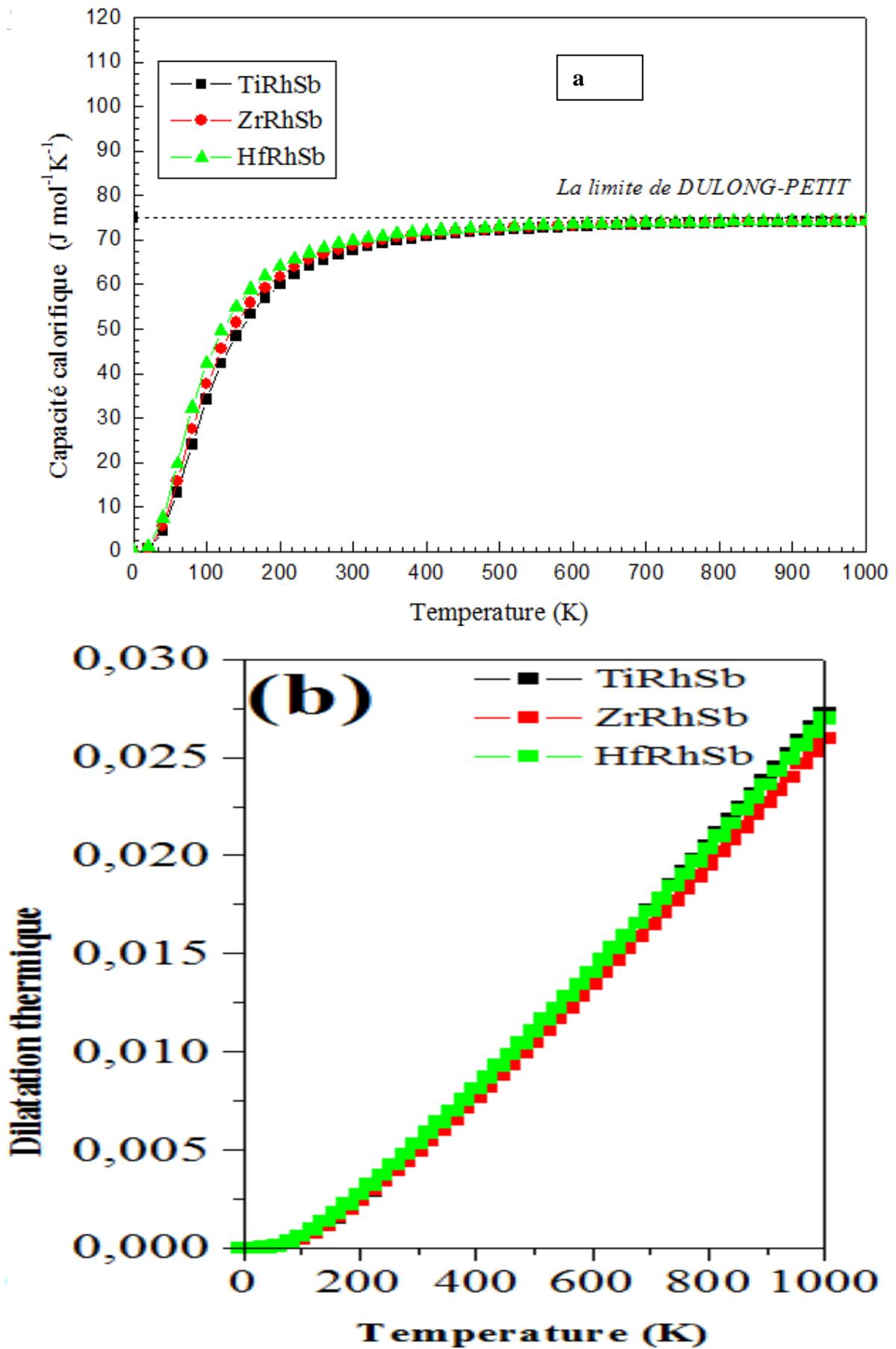


Figure IV.7.(a,b) : (a) variation de la capacité calorifique à volume constant (C_v J/mol K) (b) dilatation thermique en fonction de la température à la pression $P=0$ pour les trois composés semi-Heusler TiRhSb, ZrRhSb et HfRhSb.

IV.2.6. Propriétés thermoélectrique:

IV.2.6.1. Introduction

Avec les problèmes énergétiques et les principaux défis auxquels le monde est actuellement confronté dans le domaine de l'énergie, la nécessité de moyens nouveaux et innovants et la recherche de ressources énergétiques alternatives pour conserver et recycler l'énergie est primordiale dans de nombreux esprits [41]. Le domaine de la thermoélectrique (TE) est une solution possible à une partie des besoins d'augmentation de la demande en énergie. C'est pourquoi, au cours des dix dernières années, on s'est intéressé de plus en plus aux matériaux thermoélectriques, qui ont la propriété particulière de convertir la chaleur en électricité et vice-versa, offrant ainsi une alternative pour la production d'énergie et la réfrigération.

IV.2.6.2. Généralités sur la thermoélectricité

Un nouveau phénomène physique a mis en évidence par la découverte des trois effets thermoélectriques par Seebeck, Peltier et Thomson dans la première partie du XIX^e siècle, présent dans certain matériau, qui permet de convertir un flux de chaleur en puissance électrique et réciproquement. Les différentes avancées qui ont marqué l'histoire de la thermoélectricité peuvent être divisées en deux grandes périodes [42, 43].

La première époque, comprise entre les trois décennies de 1821 à 1851, les trois effets thermoélectriques (Seebeck, Peltier et Thomson) ont été découverts et compris du point de vue macroscopique. Les applications potentielles à la mesure de température, à la réfrigération ou encore la production d'électricité des matériaux thermoélectriques sont alors mises en évidence par les scientifiques. Ensuite, il faudra attendre la fin des années 1930 pour qu'il soit déroulé et le domaine de la thermoélectricité connaisse une période de progrès important dans la compréhension des phénomènes physique. En effet, cette période est caractérisée par la découverte et l'optimisation de nouveaux matériaux qui sont, à l'heure actuelle, toujours utilisés dans les dispositifs thermoélectriques. Le premier des effets thermoélectriques est observé par Thomas Johann Seebeck [44].

En 1821, Celui-ci remarqua qu'un circuit fermé formé de deux matériaux de nature différente faisait dévier l'aiguille d'une boussole quand l'une des jonctions est placée à une température différente. Seebeck pense à tort que cet effet est dû au champ magnétique induit par la différence de température et qu'il doit être relié au champ magnétique terrestre.

Quelques années après la découverte de Seebeck, en 1834, Jean Peltier [45] découvrit L'effet opposé et le second effet thermoélectrique, cet effet est utilisé pour produire du froid (la réfrigération).

En 1851, William Thomson [46], montra l'existence d'une relation thermodynamique liant les effets Seebeck et Peltier. Ce dernier prédit même un troisième effet thermoélectrique connu sous le nom d'effet Thomson qui ne nécessite pas l'existence de deux matériaux et d'une jonction. à savoir le dégagement ou l'absorption de chaleur dans un matériau soumis à une

différence de température et parcouru par un courant électrique, effet qu'il parvient à confirmer par l'expérience quelques années plus tard.

IV.2.6.3. Application potentielles

Les applications actuelles et potentielles des matériaux thermoélectriques tirent partie des deux aspects de l'effet Thomson : d'une part, l'établissement d'un flux de chaleur, opposé à la diffusion thermique, lorsqu'un matériau soumis à un gradient thermique est parcouru par un courant permet d'envisager des applications de réfrigération thermoélectrique (figure (IV.8.a)). D'autre part, la possibilité de convertir un flux de chaleur en courant électrique permet d'envisager des applications de génération d'électricité par effet thermoélectrique (figure (IV.8.b)), notamment à partir de sources de chaleur perdue comme les pots d'échappements de voiture, les cheminées d'incinérateur, les circuits de refroidissement de centrales nucléaires [42].

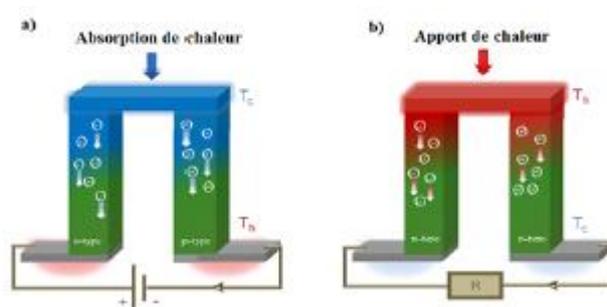


Figure IV.8. (a, b) Illustration schématique (a) réfrigérateur thermoélectrique (effet Peltier) et (b) générateur thermoélectrique (effet Seebeck)

IV.2.6.4. Effets thermoélectriques

IV.2.6.4.1 Effet Seebeck

Lorsqu'on applique un gradient de température le long d'un circuit électrique constitué de conducteurs électriques dissemblables A et B. La tension générée était alors proportionnelle à la différence de température développée. Les porteurs de charges du côté chaud ayant plus d'énergie cinétique que ceux du côté froid, ont tendance à diffuser vers le côté froid et donc une différence de potentiel ΔV apparaît entre les deux extrémités proportionnelle à la différence de température (figure IV.8.c.) Le rapport de $\Delta V / \Delta T$ est défini comme le coefficient de Seebeck, par :

$$S_{AB} = \frac{\Delta V}{\Delta T} \tag{IV.27}$$

où S_{AB} est la différence entre les coefficients Seebeck absolus des matériaux A et B défini par :

$$S_{AB} = S_A - S_B \tag{IV.28}$$

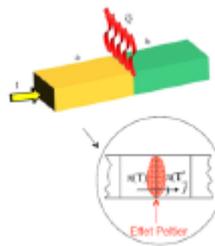


Figure IV.8.c. Principe de l'effet Seebeck.**IV.2.6.4.2. Effet Peltier**

Peltier a montré qu'un courant électrique I appliqué à travers un thermocouple génère un petit effet de chauffage ou de refroidissement en fonction de sa direction (**Figure IV.8.d**) où le quotient de la chaleur transportée Q vers le courant externe I à travers la jonction est défini comme le coefficient de Peltier :

où π_{ab} représente le coefficient Peltier relatif des matériaux a et b . Comme pour le coefficient Seebeck, le coefficient Peltier relatif est défini par la différence des coefficients absolus de deux matériaux selon :

$$\pi_{ab} = \frac{Q}{I} \quad \text{IV.29}$$

**Figure IV.8.d.** Principe de l'effet Peltier.**IV.2.6.4.3. Effet Thomson**

William Thomson a montré qu'il y a une relation entre les deux effets décrits précédemment et a établi le troisième effet thermoélectrique, maintenant connu sous le nom de l'effet Thomson. Lorsqu'un matériau soumis à un gradient de température ΔT et parcouru par un courant électrique I , échange de la chaleur (absorption ou dégagement) avec le milieu extérieur. L'effet Thomson relie cette quantité de chaleur ΔQ au courant électrique et au gradient thermique selon :

$$\Delta Q = \tau I \Delta T \quad \text{IV.30}$$

où τ [V/K] est le coefficient Thomson.

IV.2.6.5. Grandeurs caractéristiques d'un matériau thermoélectrique**IV.2.6.5.1 Coefficient Seebeck**

Il est défini comme étant le rapport entre le gradient de potentiel électrochimique développé entre deux bornes à différentes températures. Cette grandeur caractérise l'efficacité thermoélectrique d'un matériau. Pour son calcul on doit intervenir la masse effective des porteurs et leur concentration (électrons ou trous), la température, et la mobilité des porteurs à travers la conductivité thermique et électrique du matériau considéré. A partir de l'équation de Mott, on obtient :

$$s = \frac{dV}{dT} = \frac{8\pi^2 K_B^2}{3eh^2} m^* T \left(\frac{\pi}{3n} \right)^{2/3} \quad \text{IV.31}$$

où m^* est la masse effective des porteurs de charge, k_B la constante de Boltzmann, h la constante de Planck, e la charge élémentaire et T la température. Le coefficient Seebeck est exprimé en fonction de l'énergie moyenne des porteurs, et donc de leur masse effective et leur concentration.

IV.2.6.5.2. Conductivité électrique

La conductivité électrique est la mesure de la quantité de courant électrique qu'un matériau peut transporter ou de sa capacité à transporter un courant. La conductivité électrique est également appelée conductance spécifique. La conductivité est une propriété intrinsèque d'un matériau, qui caractérise l'aptitude d'un matériau ou d'une solution à laisser les charges électriques se déplacer librement et donc permettre le passage d'un courant électrique. Cependant, il faut prendre en compte l'influence, inverse, de la concentration des porteurs sur la conductivité électrique du matériau ou :

$$\sigma = ne \mu \quad \text{IV.32}$$

avec :

μ : est la mobilité des porteurs, qui varie en sens inverse de leur masse effective.

n : la concentration en porteurs libres dans le matériau.

La conductivité électrique est désignée par le symbole σ et a des unités SI de siemens par mètre (S/m). Les métaux et le plasma sont des exemples de matériaux à haute conductivité électrique. L'élément qui est le meilleur conducteur électrique est l'argent (un métal). Les isolants électriques, tels que le verre et l'eau pure, ont une faible conductivité électrique. La plupart des non-métaux sur la table périodique sont de mauvais conducteurs électriques et thermiques. La conductivité des semi-conducteurs est intermédiaire entre celle d'un isolant et celle d'un conducteur.

IV.2.6.5.3. Conductivité thermique

La conductivité thermique k est définie comme la capacité d'un matériau à transférer de la chaleur. Elle représente l'énergie (quantité de chaleur) transférée par unité de surface et de temps sous un gradient de température de 1 Kelvin ou 1 degré Celsius par mètre.

La conductivité thermique est mesurée en watts par kelvin-mètre ($\text{W.K}^{-1}.\text{m}^{-1}$). Dans les matériaux solides, la conductivité thermique est causée par deux contributions :

$$k = k_e + k_l \quad \text{IV.33}$$

k_e : La contribution des porteurs à la conductivité thermique, elle est directement liée à la concentration de porteurs (électrons et trous) à l'intérieur du matériau, à la température et à la mobilité des porteurs à travers son expression :

$$k_e = ne \mu LT \quad \text{IV.34}$$

Où : L est le facteur de Lorenz, constant et égal à $2,4 \cdot 10^{-8} \text{ J}^2\text{K}^{-2}\text{C}^{-2}$ pour les métaux. Cette composante est donc prédominante dans les métaux et quasiment insignifiante dans les semi-conducteurs.

k_l : est la conductivité thermique du réseau cristallin par vibrations (phonons). Cette conductivité est généralement majoritaire dans les semi-conducteurs, tandis que la conductivité due aux porteurs est dominante dans les composés métalliques.

IV.2.6.5.4. Facteur de mérite

Pour le dispositif thermoélectrique, l'efficacité de tous les matériaux peut être déterminée par le facteur de mérite ou (la figure de mérite) sans dimension [47] qui est caractérisée par ZT et donnée par :

$$ZT = \frac{S^2 \sigma T}{K} \quad \text{IV.35}$$

Où :

T : la température absolue (K).

S : le pouvoir thermoélectrique ou coefficient de Seebeck (V/K).

σ : la conductivité électrique ($\Omega^{-1} \cdot \text{m}^{-1}$).

K : la conductivité thermique (W/m.K).

Un facteur de mérite ZT supérieure ou égale à l'unité indique un bon dispositif thermoélectrique [48, 49], c'est-à-dire, un fort pouvoir thermoélectrique pour générer les effets attendus, une bonne conductivité électrique σ et une conductivité thermique k la plus faible possible. Ces deux valeurs varient en général dans le même sens, car dans les matériaux conducteurs, les porteurs de charge (électrons ou trous) assurent la plus grande partie de la conduction de la chaleur. Le coefficient Seebeck doit être élevé (influence au carré), la résistivité électrique et la conductivité thermique doivent être faibles. Malheureusement ces deux caractéristiques sont fortement corrélées et les bons conducteurs thermiques sont également les bons conducteurs électriques. La figure IV.8.e donne un aperçu de l'évolution des caractéristiques physiques en fonction de la concentration de charges.

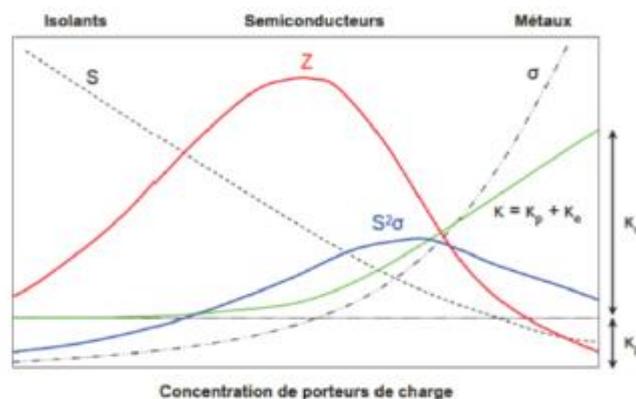


Figure IV.8.e. Conductivité électrique σ , coefficient Seebeck S , conductivité thermique k , facteur de puissance $S^2\sigma$ et facteur de mérite ZT en fonction de la concentration des

porteurs de charge [50].

Le tableau IV.6 indique les valeurs typiques des grandeurs thermoélectriques pour les trois catégories de matériaux : isolants, semi-conducteurs et métaux.

Tableau IV.6 Valeurs des grandeurs thermoélectriques à la température ambiante pour isolants, semi-conducteurs et métaux [51].

Grandeur	Isolants	Semiconducteurs	Métaux
S ($\mu\text{V}/\text{K}$)	~ 1000	~ 200	~ 5
σ ($1/\Omega \text{ m}$)	$\sim 10^{-10}$	$\sim 10^5$	$\sim 10^8$
κ (W/mK)	0,1 - 1	1-100	10-1000
Z ($1/\text{K}$)	$10^{-16} - 10^{-15}$	$\sim 10^{-5} - \sim 10^{-3}$	$\sim 10^{-6} - \sim 10^{-4}$

IV.2.6.6 Formalisme théorique et résolution

IV.2.6.6.1 La théorie semi-classique de transport

La théorie semi-classique de transport est basée sur la solution directe ou approximative de l'équation de transport de Boltzmann qui peut être appliquée à un grand nombre de types de particules, comme les électrons, les ions, les phonons qui interagissent les uns avec les autres par des forces à courte portée et qui suivent une certaine distribution statistique. Malgré cela, ce traitement semi-classique est conservé pour deux raisons : on souhaite comprendre toute l'information que l'on peut tirer d'une approche classique du transport électronique et présenter une méthode générale qui peut être adaptée à d'autres types de problèmes pour lesquels les effets quantiques ne sont pas prépondérants.

IV.2.6.6.2 Équation de Transport de Boltzmann

L'équation de transport de Boltzmann [52, 53] est basée sur la fonction de distribution $f(\vec{r}, \vec{p}, t)$ qui représente à l'instant t la probabilité de présence d'un électron aux points r de l'espace réciproque et \vec{p} de l'espace réel.

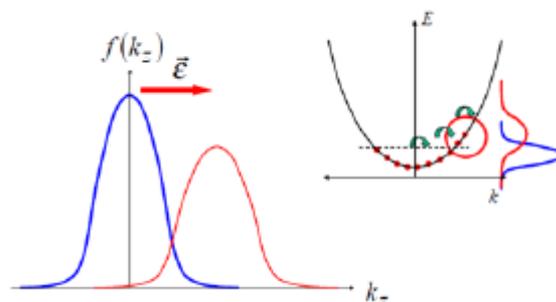


Figure IV.8.f Phénomène de transport de Boltzmann.

Cette fonction est donnée par la fonction de Fermi où les électrons sont dans leurs états d'équilibre. Elle est explicitement dépendante de la bande n et du vecteur d'onde k qui sont les

nombres quantiques des états électroniques. Dans les états hors équilibre, la fonction de distribution peut dépendre des coordonnées spatiales r et le temps t , et sera caractérisée par

$f_n(r, k, t)$. Cette distribution est la probabilité de trouver une particule avec un moment donné dans une position spécifique à un certain moment.

Donc :

$$\int f(r, p, t) dr^3 dp^3 / (2\pi\hbar)^3 = N \quad \text{IV.36}$$

où : N est le nombre de particules dans le système.

La fonction de distribution f nécessite un traitement semi-classique, car nous devons spécifier l'impulsion et la position des particules individuelles. L'équation qui décrit le changement de la fonction de distribution avec le temps est la contrepartie de l'équation de Schrödinger qui spécifie le changement de la fonction d'onde avec le temps [54] L'évolution dans le temps de la probabilité de trouver une particule avec un moment p et une position r obéit à l'équation de transport Boltzmann. Supposons que la particule se déplace avec une trajectoire bidimensionnelle $T[x(t); PX(t)]$.

Maintenant, en l'absence de diffusion, la probabilité de trouver la particule dans une telle trajectoire est donnée par $f_0(x, p_x, t)$ et cette probabilité reste constante avec le temps. Si nous suivons l'état occupé à travers la trajectoire caractéristique de la particule, cet état reste occupé dans le temps. Nous devrions obtenir le même résultat si nous suivons un état inoccupé, où f reste zéro avec le temps. Avec cela, nous obtenons l'équation de transport :

$$\frac{df}{dt} = 0 \quad \text{IV.37}$$

En d'autres termes, la probabilité de trouver une particule dans un état avec la position $r + \Delta r$ et avec l'impulsion $p + \Delta p$ à l'instant $t + \Delta t$ est égale à la probabilité de trouver la même particule dans l'état $f(r, p, t)$:

$$f(r, p, t) = f(r + \Delta r, p + \Delta p, t + \Delta t) \quad \text{IV.38}$$

Les équations (IV.37) et (IV.38) négligent la possibilité de dispersion. Si les particules interagissent et que les événements de dispersion se produisent, nous pouvons écrire en six dimensions (trois spatiales et trois d'impulsion) que :

$$\frac{df}{dt} + \frac{df}{dr} \frac{dr}{dt} + \frac{df}{dp} \frac{dp}{dt} = \left. \frac{\partial f}{\partial t} \right|_{coll} \quad \text{IV.39}$$

où le terme à droite est l'évolution de la fonction de distribution en raison de collisions. Avec l'utilisation d'équations semi-classiques :

$$\frac{dr}{dt} = v \quad \text{IV.40}$$

$$\frac{dp}{dt} = F \quad \text{IV.41}$$

on peut avoir :

$$\frac{df}{dt} = -\frac{df}{dr} \cdot v - \frac{df}{dp} \cdot F + \left. \frac{\partial f}{\partial t} \right|_{coll} \quad \text{IV.42}$$

Selon l'équation (IV.39), il y a trois contributions principales au changement de la fonction de distribution de transport avec le temps. Le premier terme du côté droit fait référence aux électrons sortant de cette région spécifique dans l'espace avec une vitesse caractéristique égale à v . Si la fonction de distribution varie dans l'espace, le nombre de particules entrant dans la région dans l'espace sera différent de celui des particules quittant cette région. Le second terme vient du fait que les particules se déplacent dans des états d'impulsion différents similaire au premier terme, si la fonction de distribution varie avec l'impulsion, le nombre de particules transférées dans cette région d'impulsion spécifique sera différent de les particules qui quittent cette région. Enfin, le dernier terme inclut la probabilité que les électrons se dispersent plus rapidement dehors qu'ils ne se dispersent dedans. Le terme de collision rend l'équation de transport de Boltzmann difficile à résoudre. D'autre part, pour obtenir une solution analytique de l'équation de transport de Boltzmann, il est nécessaire de simplifier considérablement le terme de collision [54].

IV.2.6.6.3. Approximation de temps de relaxation

La solution stationnaire sous un gradient de température et un champ électrique appliqué de l'équation de Boltzmann [52, 53, 55] est représentée par une distribution qui est la fonction de Fermi Dirac :

$$f(\vec{r}, \vec{p}, t) \rightarrow f_0(\vec{r}, \varepsilon_p) = \frac{1}{1 + e^{\frac{\varepsilon_p - \mu(\vec{r})}{k_B T(\vec{r})}}} \quad \text{IV.43}$$

avec :

μ : est le potentiel chimique.

τ : est le temps de relaxation.

Le moyen le plus simple de décrire cette relaxation est de supposer que le nombre de particules dans chaque élément de volume, $f d\Omega$ relaxe vers $f_0 d\Omega$ selon un processus de Poisson de paramètre t

$\tau(\vec{r}, \vec{p})$

on a alors :

$$(f(t+dt) - f_0) = (f(t) - f_0) \left(1 - \frac{dt}{\tau(\vec{r}, \vec{p})} \right) \quad \text{IV.44}$$

$\frac{dt}{\tau(\vec{r}, \vec{p})}$ représente la probabilité qu'un électron subisse une collision pendant dt .

A partir de l'équation (IV.44) on a :

$$df = -\frac{f - f_0}{\tau(\vec{r}, \vec{p})} dt \quad \text{IV.45}$$

D'où :

$$\left. \frac{\partial f}{\partial t} \right|_{\text{coll}} = -\frac{f - f_0}{\tau(\vec{r}, \vec{p})} \quad \text{IV.46}$$

L'approximation du temps de relaxation n'est justifiée que lorsque la diffusion est homogène. Si la fonction de distribution est inhomogène différente densité électronique en différents points, la fonction de distribution d'équilibre doit être écrite en termes de n densité locale, sinon nous introduirons des événements de diffusion que de transférer instantanément des électrons d'une position à une autre. Néanmoins, l'approximation du temps de relaxation conduit à une bonne description de nombreux propriétés. Par la combinaison des équations (IV.39) et (IV.43), on obtient l'équation de transport de Boltzmann avec le terme de collision dans l'approximation du temps de relaxation.

$$\frac{df}{dt} = -\frac{df}{dr} \cdot v - \frac{df}{dp} \cdot F - \frac{f - f_0}{\tau} \quad \text{IV.47}$$

Maintenant, si nous prenons l'équation (IV.47) et nous supposons que $\frac{\partial f}{\partial t} = 0$ et dans l'absence du champ

($F = 0$) on obtient :

$$\frac{\partial f}{\partial t} = -\frac{f - f_0}{\tau} \quad \text{IV.48}$$

avec $\partial f = f - f_0$. La solution de l'équation est :

$$\delta f(t) = \delta f(0) e^{-\frac{t}{\tau}} \quad \text{IV.49}$$

Cette équation signifie que, si le système est hors d'équilibre, il va décroître exponentiellement avec un seul temps t . C'est une hypothèse très raisonnable et cela fonctionne pour de nombreux systèmes.

Enfin l'équation (IV.47) peut être réécrite en terme de f_0 et $(f - f_0)$:

$$\frac{\partial f_0}{\partial t} + \frac{\partial (f - f_0)}{\partial t} + \frac{\partial f_0}{\partial r} \cdot v + \frac{\partial (f - f_0)}{\partial r} \cdot v + \frac{\partial f_0}{\partial p} \cdot F + \frac{\partial (f - f_0)}{\partial p} \cdot F = \frac{(f - f_0)}{\tau} \quad \text{IV.50}$$

Pour linéariser cette équation, d'autres approximations sont nécessaires :

1. $|f - f_0| \ll f_0$
2. le gradient de $f - f_0$ est beaucoup plus petit que le gradient de f_0 .
3. les changements dans les champs externes se produisent beaucoup plus lentement que t .

Avec ces considérations, de nombreux termes de l'équation (IV.47) disparaissent et l'équation de transport de Boltzmann linéarisée est :

$$f = f_0 + \tau \left(v \cdot \frac{\partial f_0}{\partial r} + \frac{\partial f_0}{\partial p} \cdot F \right) \quad \text{IV.51}$$

Avant de passer aux coefficients de transport nous rappelons la relation entre : le courant électrique J , le champ électrique E et le gradient de température T , qui est donnée par :

$$J = \sigma E + s \sigma \Delta T \quad \text{IV.52}$$

où σ est la conductivité électrique et S est le coefficient Seebeck, pour le modèle de transport microscopique, en général, le courant électrique des porteurs est défini par :

$$j = e \sum_k f_k v_k \quad \text{IV.53}$$

où e est la charge des porteurs (électrons, trous) et v_K est la vitesse de groupe qui est donné par :

$$v_k = \frac{1}{\hbar} \frac{\partial \epsilon}{\partial K} \quad \text{IV.54}$$

La population des états K est donnée par la solution de l'équation de transport de Boltzmann. Le changement dans la population dépend de la diffusion, le champ électrique (E) et le champ magnétique (B) :

$$\frac{df_k}{dt} = -v_k \cdot \frac{\partial f_k}{\partial r} - \frac{e}{\hbar} \left(E + \frac{1}{c} v_k \times B \right) \cdot \frac{\partial f_k}{\partial K} + \frac{\partial f}{\partial t} \Big|_{coll} \quad \text{IV.55}$$

On sait que le gaspillage de chaleur peut être l'une des sources d'énergie renouvelables les plus importantes il peut être converti en électricité par l'effet Seebeck. Par conséquent, une grande attention a été consacrée au développement de nouveaux matériaux thermoélectriques [56]. Les demi-Heusler sont de bons candidats à la thermoélectricité [57], avec un dopage de type p, nous pouvons obtenir une valeur élevée de facteur de mérite thermoélectrique ZT [58]. Le ZT optimisé est dû à la présence du coefficient Seebeck élevé et une faible conductivité thermique.

En règle générale, pour de bons matériaux thermoélectriques, le coefficient de Seebeck S doit être au moins supérieure à 157 $\mu\text{V} / \text{K}$, voire davantage, pour atteindre un meilleur facteur de mérite ZT d'environ l'unité. Dans ce travail, la thermopower thermoélectrique a été évaluée en utilisant La théorie du transport de Boltzmann dans l'approximation du temps de diffusion constant (CSTA) implémenté dans le code de Boltztrap [59], et dans lequel le temps de diffusion d'un électron ou d'un trou est pris comme indépendant de l'énergie. Comme on le voit dans la figure IV.9, les trois composés ne présentent aucun comportement bipolaire (diminution de la puissance thermique avec diminution de la concentration en porteurs) à 300 K. Cependant, pour 900K, nous avons vu que les effets bipolaires entrent en jeu autour de 10^{19} cm^{-3} pour TiRhSb et environ 10^{18} cm^{-3} pour les deux autres composés (Fig. IV.10). De plus, on peut voir que la valeur calculée coefficient de Seebeck S (T) des demi-Heusler dépasse $500 \mu\text{V} / \text{K}$ pour le dopage électronique et de trou. La résistivité est plus importante en cas de dopage de type n par rapport au dopage de type p ce qui indique que le dopage p sera meilleur pour les propriétés de transport. La Conductivité thermique (K / τ) des trois composés augmentent avec la concentration; mais il est remarquablement plus grand pour 900 K que pour 300 K, ce qui représente le caractère semi-conducteur des trois composés. Le facteur de mérite ZT peut être déterminé par l'expression suivante [60]:

$$ZT = \frac{S^2 \sigma}{K_e} \frac{K_e T}{K_e + K_{Latt}} = ZT_e \frac{K_e}{K_e + K_{Latt}} \quad \text{IV.56}$$

La quantité $ZT_e = S^2 \sigma T / K_e$ est maintenant indépendante du temps de relaxation et ignore le réseau de conductivité thermique. Les trois composés présentent un comportement similaire et ZT_e dépasse 0,8 pour le dopage p. À 300 K le maximum ZT_e est toujours aux alentours de

10^{18} cm^{-3} pour les dopages de types n et p, mais à 900 K TiRhSb indique que le maximum ZTE est à environ 10^{20} cm^{-3} en raison de l'effet bipolaire. En tout cas, on attend que les enquêtes expérimentales en diront plus sur l'efficacité de ces composés en tant que composés thermoélectriques.

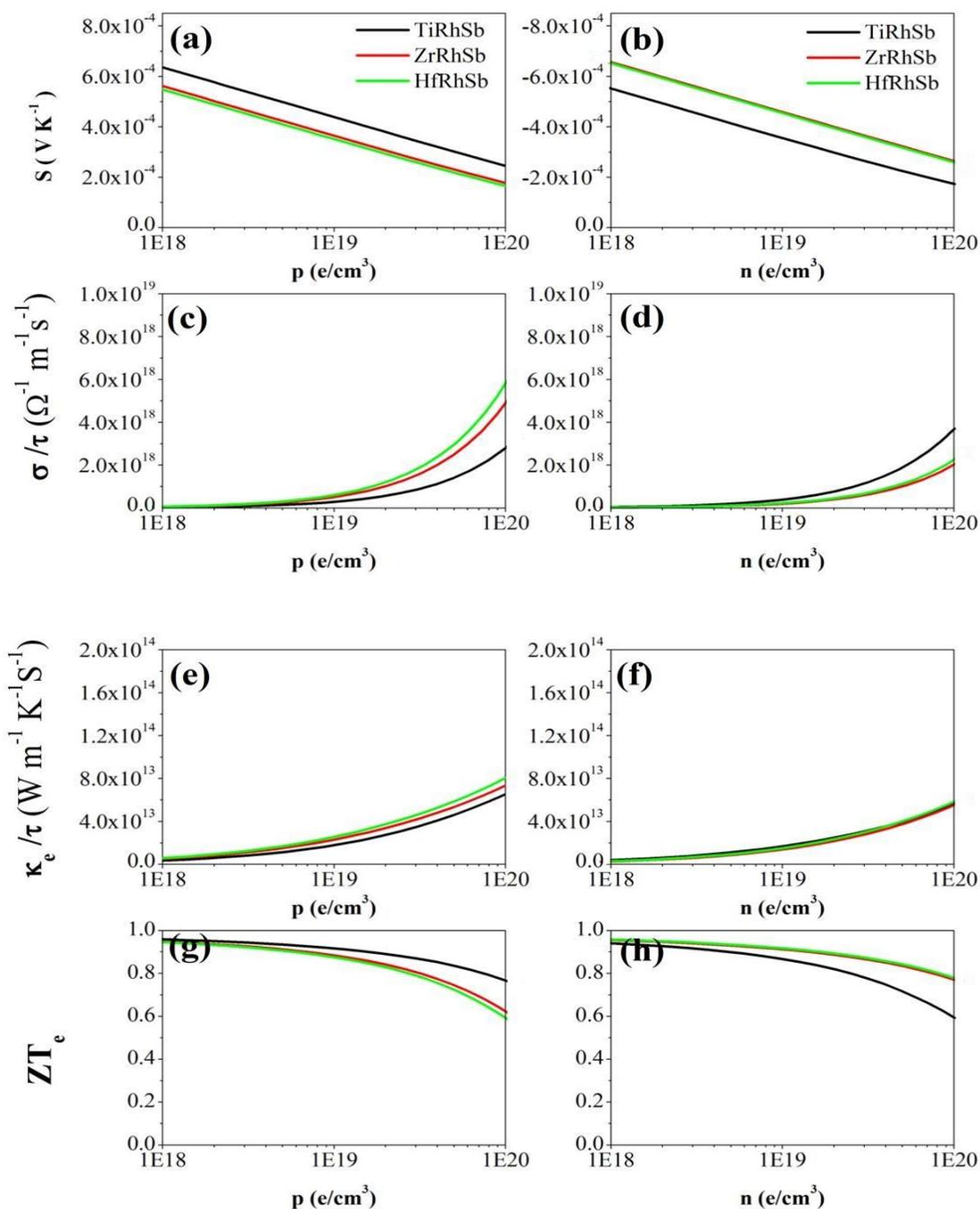


Figure IV.9 calcul des coefficients de transport (a ,b) coefficient Seebeck (S).(c ,d) conductivité électrique (σ/τ), (e,f) conductivité thermique (K/τ), (g,h) facteur de mérite thermoélectrique(ZT) des composés TiRhSb , ZrRhSb et HfRhSb à la température 300K

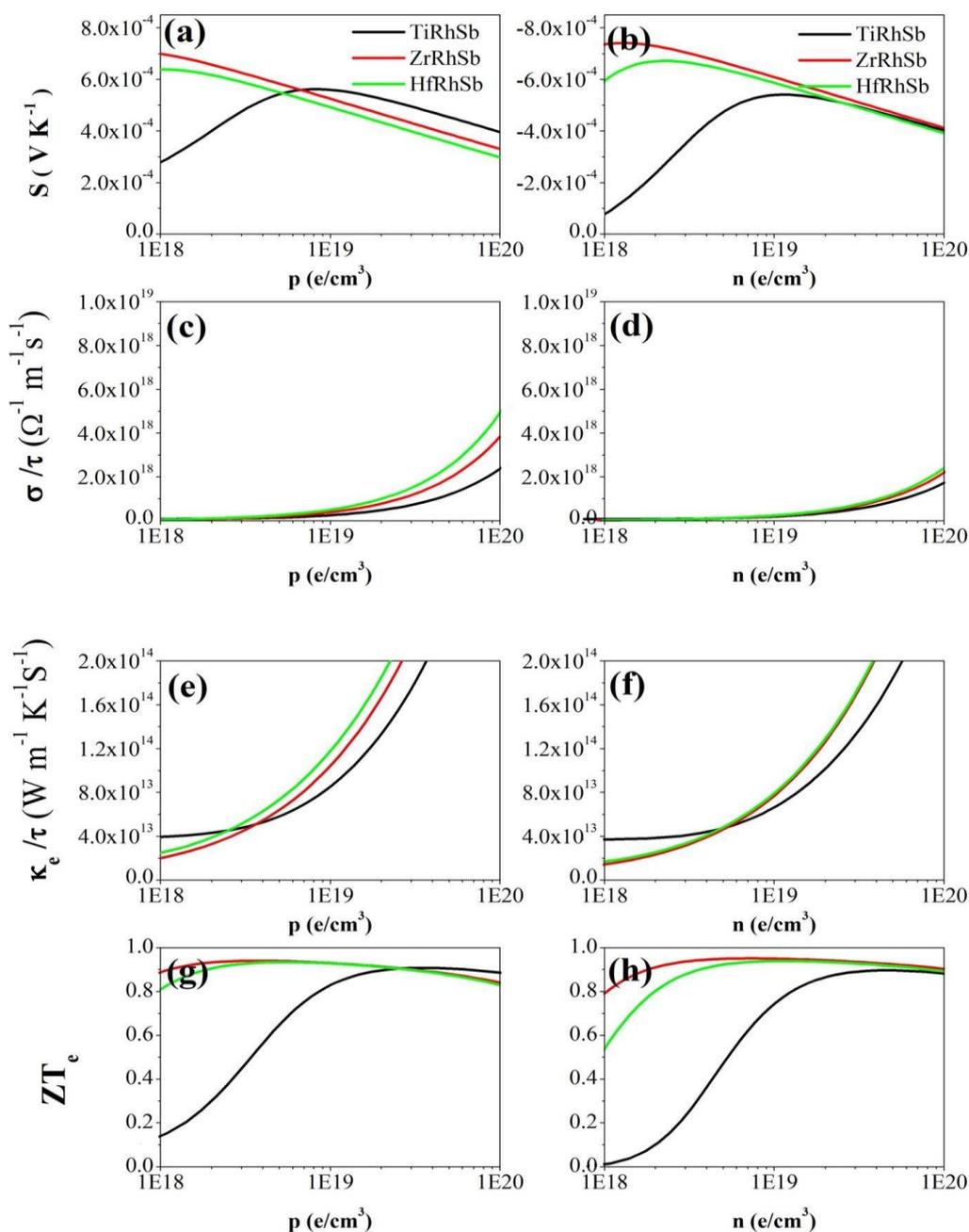


Figure IV.10 : calcul des coefficients de transport (a,b) coefficient Seebeck (S).(c,d) conductivité électrique (σ/τ), (e,f) conductivité thermique (K/τ), (g,h) facteur de mérite thermoélectrique(ZT) des composés TiRhSb,ZrRhSb et HfRhSb à la température 900K

Conclusion générale

Dans ce travail, nous avons étudié les propriétés mécaniques (structurales et élastiques), électroniques, thermoélectrique, et thermodynamiques ainsi les propriétés optiques des composés Heuslers MRhSb ($M = \text{Ti, Zr et Hf}$). Nous avons utilisé la méthode FP-LAPW implémentés dans le code wien2k basée sur la théorie de la fonctionnelle de la densité. Le potentiel d'échange et de corrélation a été traité dans le cadre de l'approximation LDA et GGA. Pour le calcul des propriétés électroniques, l'approximation récemment développée par Becke-Johnson (mBJ modified Becke-Johnson) a été également appliqué pour améliorer les valeurs des gaps énergétiques.

les résultats obtenues, du calcul des propriétés structurales, montrent que le paramètre du réseau (a_0), Pour les trois composés TiRhSb, ZrRhSb et HfRhSb sont en bon accord avec les valeurs expérimentales disponibles.

Les valeurs importantes du module de compressibilité (B) Pour les trois composés TiRhSb, ZrRhSb et HfRhSb peuvent être la cause d'une rigidité et d'une stabilité importantes.

Ensuite nous avons étudié les propriétés élastiques des composés demi-Heusler, Les constantes élastiques calculées (C_{11} , C_{12} , et C_{44}). satisfont aux critères de stabilité mécanique. D'autres paramètres élastiques sont déterminées à partir des constantes (C_{11} , C_{12} , et C_{44}) tel que le rapport B / G et le coefficient de Poisson (ν) qui indiquent que les trois les composés sont des matériaux de nature ductile.

La deuxième étape de ce modeste travail a été consacrée aux propriétés électroniques, optiques, thermodynamiques et thermoélectriques, où le bilan des résultats nous a permis de faire les conclusions suivantes:

- L'étude des structures de bandes électroniques montrent que la bande interdite calculée pour les trois matériaux MRhSb ($M = \text{Ti, Zr et Hf}$) affirme le caractère semi-conducteur avec un gap d'énergie indirect.
- La densité d'états donne une explication détaillée sur la contribution des atomes pour les différentes orbitales dans la structure électronique. L'examen de la DOS totale et partielle révèle que les électrons de valence d de $M = \text{Ti, Zr et Hf}$ et les électrons d - Rh donnent la contribution principale à la conductivité des composés de MRhSb.

➤ La densité de charge est aussi calculée dans le plan (110). Selon la densité de charge obtenue et à partir de l'échelle de électronégativité de Pauling, les trois composés sont caractérisés par une mixité de liaisons ioniques et covalentes.

➤ La prédiction des propriétés optiques pour ces matériaux est vouée sur le calcul de la fonction diélectrique pour les deux parties (partie réelle et partie imaginaire), de l'indice de réfraction, la réflectivité et le coefficient d'absorption. Les différents résultats obtenus pour cette propriété montrent que nos composés sont des matériaux idéals pour les applications thermoélectriques.

➤ Les propriétés thermodynamiques ont été à leurs tour étudiées, en utilisant le modèle quasi-harmonique de Debye, cet atout nous a permis de présenter l'évolution de la dilatation thermique et la capacités calorifique en fonction de la température prise dans la gamme entre 0 et 1000 K et à différentes pressions où l'uniformité et la régularité dans nos résultats indique la pertinence de nos matériaux.

Enfin, l'évaluation du coefficient de Seebeck indique de bonnes performances pour l'application thermoélectrique, et nous espérons que les études expérimentales à venir devraient en dire plus sur le potentiel de ces matériaux pour l'industrie thermoélectrique.

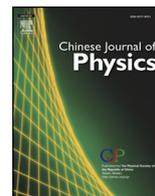
Références:

- [1] O.K.Andersen,phys.Rev.B 42.3060(195)
- [2] P.Hohenberg,W.Khon, phys.Rev.B136.864 (1964)
- [3] W.Khon, L.J.Sham, Phys. Rev. 140.1133(1965)
- [4] P. Blaha, K. Schwarz, G. Madsen, D. Kvasnicka, and J. Luitz, in WIEN2k: An Augmented Plane Wave+Local Orbitals Program for Calculating Crystal Properties, edited by K. Schwarz ('Technische Universität Wien', Austria) (2001).
- [5] P. Blaha, K. Schwarz, and J. Luitz, WIEN97: A full potential wave package for calculating crystal proprtities, (Vinna University of Technology, Austria) (2001).
- [6] J. P. Perdew and Y. Wang, Phys. Rev. B 45 (1992) 13244.
- [7] J. Perdew, K. Burke, and M. Ernzerhof, Phys. Rev. Lett. **77**(1996)3865.
- [8] F. Tran, P. Blaha, Phys. Rev. Lett. 102 (2009) 226401
- [9] A. D. Becke and M. Roussel, J. Phys. Rev. A 39 (1989) 3761
- [10] A. Becke and E. Johnson, J. Chem. Phys. 124 (2006) 221101
- [11] W. Kohn and L. Sham, Phys. Rev. 140, (1965) A1133.
- [12] H. Monkhorst and J. Pack, Phys. Rev. B 13 (1976) 5188.
- [13] F. Murnaghan, Proc. Natl. Acad. Sci. USA 30 (1944) 5390.
- [14] C. Evers, C. Richter, K. Hartjes, W. Jeitschko, J. Alloys Compd. 252 (1997) 93.
- [15] A. Dwight, Journal of the Less-Common Metals, 34 (1974) 279
- [16] K. Kaur, R. Kumar, D.P. Rai, . Alloys Compd. 763 (2018) 1018.
- [17] C. Çoban, Y.O. Çiftçi, K. Çolakoglu, Indian J. Phys. 90 (2016) 1233.
- [18] Pekka Pyykko, «Relativistic effects in structural chemistry», dans *Chemical Reviews*, vol. 88, n° 3, 1988, p. 563-594 (32)
- [19] M. Hachemaoui, R. Khenata, A. Bouhemadou, S. Bin-Omran, Ali H. Reshak, F. Semari, D. Rached, Solid State Commun 150 (2010) 1869-1873.
- [20] E. Schreiber, O. Anderson and N. Soga 1973 Elastic Constants and Their Measurements (New York: McGraw-Hill).
- [21] M. Born, Proc. Cambridge Philos. Soc, 36(1940) 160.
- [22] M. Born and K. Huang, Dynamical Theory of Crystal Lattices, edited by par Clarendon, Oxford (1956).
- [23] I. Frantsevich, F. Voronov, S. Bokuta, in: I.N. Frantsevich (Ed.), Elastic Constants and Elastic Moduli of Metals and Insulators, Naukova Dumka, Kiev (1983) 60.
- [24] S. Pugh, Philos. Mag. 45 (1954) 823.
- [25] J. Yang, H. Li, T. Wu, W. Zhang, L. Chen, J. Yang, Adv. Funct. Mater 18 (2008) 2880.20
- [26] D. Koller, F. Tran, and P. Blaha, Phys. Rev. B **83**, 195134 (2011)
- [27] D. Koller, F. Tran, and P. Blaha, Phys. Rev. B **85**, 155109 (2012)
- [28] O. Miloud Abid, S. Menouer, A. Yakoubi , H. Khachai , S. Bin Omran ,G. Murtaza, D. Prakash, R. Khenata, K. Verma, Superlattices Microstruct. 93 (2016) 171-185
- [29] K. Bencherif, A. Yakoubi, N. Della, O. Miloud Abid, H. Khachai, R. Ahmed, R. Khenata, S. Bin Omran, S. Gupta, And G. Murtaza, J. Electron. Mater. DOI: 10.1007/s11664016-4488-3
- [30] W. Sargent, Table of Periodic Properties of the Elements, Sargent-Welch Scientific, Skokie,IL, 1980.
- [31] H. Ehrenreich, H. Philips, Phys.Rev.128 (1962) 1622.
- [32] L. Lew, Y. Voon, L. Ram-Mohan, Phys. Rev. B 47(1993)15500.

- [33] J. Tell, Phys. Rev. 104 (1956) 1760
- [34] C. Ambrosch-Draxl and J. Sofo, Comput. Phys. Commun. 175 (2006) 1
- [35] M. Dressel, G. Gruner, Electrodynamics of Solids: Optical Properties of Electrons in Matter, Cambridge University Press, UK, 2002.
- [36] M. A. Blanco, A. Martín Pendás, E. Francisco, J. M. Recio and R. Franco, J. Molec. Struct. Theochem. **368** 245(1996).
- [37] M. Florez, J. M. Recio, E. Francisco, M. A. Blanco, A. Martín. Pendás, Phys Rev B **66** 44112(2002)
- [38] M. A. Blanco, E. Francisco and V. Luaña, Comput. Phys. Commun. **158** 7(2004).
- [39] J. P. Poirier, Introduction to the Physics of the Earth's Interior, Oxford: Cambridge University Press, **39** (2000).
- [40] R. Hill. proc. Phys. Soc. lond. A. **65** 49(1952).
- [41] B. Edwards, "Comparison of thermoelectric properties of arc-melted and hotpressed half-heuslers," Master's thesis, Clemson University, 2007.
- [42] D. Bérardan., Etude de skutterudites de terres-rares (R) et de métaux d (M) du type Rm4Sb12 : de nouveaux matériaux thermoélectriques pour la génération d'électricité. Ph D thesis, Université Paris XII Val de Marne, 2004.
- [43] C. Baretteau, Matériaux céramiques thermoélectriques pour la production d'électricité propre. PhD thesis, Université Paris Sud-Paris XI, 2013.
- [44] J. T. Seebeck., "The magnetic polarization of metals and ores produced by temperature difference," Proceedings of Prussian Academy of Sciences, pp. 265–273, 1822.
- [45] Peltier. J. C, "Nouvelles expériences sur la calorité des courants électrique," Ann. Chim . Phys, vol. 56, pp. 371–386, 1834.
- [46] T. William, "4 on a mechanical theory of thermo-electric currents," Proceedings of the Royal Society of Edinburgh, vol. 3, pp. 91–98, 1857.
- [47] L. Joo -Hyung, W. Junqiao, and G. J. C, "Enhancing the thermoelectric power factor with highly mismatched isoelectronic doping," Phys. Rev. Lett., vol. 104, p. 016602, Jan 2010.
- [48] L. Y. Ming Transport properties of bi1-xsbx alloy nanowires synthesized by pressure injection," Applied Physics Letters, vol. 79, no. 5, pp. 677–679, 2001.
- [49] T. Takeuchi, "Conditions of electronic structure to obtain large dimensionless figure of merit for developing practical thermoelectric materials," MATERIALS TRANSACTIONS, vol. 50, no. 10, pp. 2359–2365, 2009.
- [50] G. J. SNYDER and E. S. TOBERER, Complex thermoelectric materials, pp. 101–110.
- [51] J.-P. Fleurial, "Design and discovery of highly efficient thermoelectric materials," 1998.
- [52] G. Henryk, "Integration of the boltzmann equation in the relaxation time approximation," Journal of Statistical Physics, vol. 29, no. 10, pp. 617–622, 1982.
- [53] Z. J. M, "Electrons & phonons oxford," London (i960). a rZ, vol. 1, 2001.
- [54] Solid state theory. Courier Corporation, 1980.

- [55] J. Sharp, Jeffrey Goldsmid, Thermoelectrics : basic principles and new materials developments, vol. 45. Springer Science & Business Media, 2013.
- [56] P. Patel, S. Shinde, S. Gupta, S. Dabhi, P. Jha, Computational Condensed Matter, 15.61-68(2018).
- [57] G. Joshi, R. He, M. Engber, G. Samsonidze, T. Pantha, E. Dahal, K. Dahal, J. Yang, Y. Lan, B. Kozinsky and Z. Ren, Energy Environ. Sci. 7 4070- 4076. (2014)
- [58] G. Madsen and D. Singh, Comput. Phys. Commun. **175**, 67 (2006).
- [59] A. Otero-de-la-Roza, D. Abbasi-Pérez, V. Luana, Comput. Phys. Commun. 182(2011) 2232.
- [60] H. Kagdada, P. Jha, P. Śpiewak, and K. Kurzydłowski, Phys. Rev. B 97 (13), 134105 (2018)

Annexe



Insight into the structural, elastic, electronic, thermoelectric, thermodynamic and optical properties of MRhSb (M = Ti, Zr, Hf) half-Heuslers from ab initio calculations



F. Benzoudji^a, O. Miloud Abid^a, T. Seddik^b, A. Yakoubi^a, R. Khenata^b, H. Meradji^{c,*}, G. Uğur^d, S. Uğur^d, H.Y. Ocak^e

^a Laboratoire d'Étude des Matériaux et Instrumentations Optiques, Département Matériaux et Développement Durable, Faculté des Sciences Exactes, Université Djillali Liabès de Sidi Bel Abbès, 22000, Algeria

^b Laboratoire de Physique Quantique de la Matière et de Modélisation Mathématique (LPQ3M), Université de Mascara, 29000, Algeria

^c Laboratoire LPR, Département de Physique, Faculté des Sciences, Université Badji Mokhtar, Annaba, Algeria

^d Department of Physics, Faculty of Science, Gazi University, 06500 Ankara, Turkey

^e Department of Physics, Faculty of Arts and Sciences, Dumlupinar University, Kutahya, Turkey

ARTICLE INFO

Keywords:

Density functional theory (DFT)

Half Heusler

Elastic properties

Thermoelectric

Optical properties

ABSTRACT

A detailed theoretical investigation on the structural, elastic, electronic, thermoelectric, thermodynamic and optical properties of half-Heusler MRhSb (M = Ti, Zr, Hf) compounds is presented. The computations are carried out using the full potential linear augmented plane wave method (FP-LAPW) within density functional theory (DFT). The optimized lattice parameters are in fairly good agreement with available experimental data. The computed elastic constants (C_{ij}) and their related elastic moduli confirm the stability of the studied compounds in the cubic phase and highlight their ductile nature. Analysis of band structures and densities of states (DOS) profiles reveal the semiconducting nature with an indirect energy band gap (Γ -X). The bonding nature discussed via the electron charge density plot shows a mixture of covalent and ionic character. The evaluation of Seebeck coefficient leads to thermopower $S \geq 500 \mu\text{eV}$ which is very benefic for thermoelectric applications. Estimated thermodynamic characteristic within the quasi-harmonic approximation shows similar behavior for the three compounds. Finally, some optical spectra such as the complex dielectric function, refractive index, reflectivity, energy loss function and absorption are presented.

1. Introduction

In recent years, due to energetic crisis and the remarkable progress in renewable energies applications, many researches were focused on analyzing the thermoelectric performance of many ternary systems, and especially those containing lanthanide and transition metal [1–6]. More precisely, Heusler compounds have received great attention [7] and good thermoelectric properties have been reported for lanthanide stannides [4,5] and antimonides [8]. These compounds were discovered in 1903 by the German researcher Friedrich Heusler, when he was studying Cu_2MnSn alloys [9–11]. Heusler alloys are divided into two distinct groups due to their crystalline structures; full Heusler alloys with the form of X_2YZ in the $L2_1$ structure parent compound consist of four interpenetrating fcc sublattices and resemble a stuffed version of the sodium chloride type structure, if one of the two equivalent sites X

* Corresponding author.

E-mail addresses: r_khenata@univ-mascara.dz (R. Khenata), hmeradji@yahoo.fr (H. Meradji).

<https://doi.org/10.1016/j.cjph.2019.04.009>

Received 29 April 2018; Received in revised form 20 October 2018; Accepted 10 April 2019

Available online 24 April 2019

0577-9073/ © 2019 Published by Elsevier B.V. on behalf of The Physical Society of the Republic of China (Taiwan).

atom is vacant, and the half-Heusler alloys with the form of XYZ in the $C1_b$ structure where X and Y atoms are transition metals, while Z is either a semiconductor or a non-magnetic metal [12].

Amazingly, ground state properties of Heusler compounds can be predicted by only counting the number of valence electrons [13]. For example, half-Heusler compounds with $VE = 18$ are diamagnetic semiconductors and simply by shifting the valence electron number to $VE = 17$ or 19 , the system became paramagnetic or ferromagnetic metal, e.g. VCoSb and TiCoSn [14,15]; furthermore non-magnetic Heusler compounds with approximately 27 valence electrons present superconducting character at low temperatures [12].

In the same horizon; semiconductors Heusler present another major sub-class with more than 250 representatives and are viewed to be novel materials for energy applications. By simply changing their chemical composition the band gaps can easily be tuned from 0 to 4 eV. Thus, they attracted incredible attention as promising candidates for both, solar cell and thermoelectric applications [12].

In this work, we studied the ternary semi-Heusler (SH) compounds composed of transition metals and lanthanides; TiRhSb, ZrRhSb and HfRhSb. The calculations are done on the lattice parameters, elastic constants, energy band gaps, thermoelectric, thermal and optical properties by the mean of the full potential (FP) linearized augmented plane wave plus local orbital (LAPW+lo) method at the level of the local density approximation (LDA) and the modified Becke–Johnson (mBJ) potential as implemented in the WIEN2k code. The organization of this paper is as follows: a brief description of the computational details used in the present work is given in Section 2. The most relevant results obtained for the structural, elastic, electronic, thermoelectric, thermodynamic and optical properties of MRhSb ($M = \text{Ti, Zr, Hf}$) compounds are presented and discussed in Section 3. Finally, in Section 4 we summarize the main conclusions of our work.

2. Computational details

The calculations of the structural, electronic, elastic, thermodynamic and optical properties of MRhSb ($M = \text{Ti, Zr}$ and Hf) compounds were performed by means of the full-relativistic version of the full-potential augmented plane wave plus local orbital's based on density functional theory and implemented in WIEN2K package [16,17]. The exchange and correlation potential was treated via local density approximation of Perdew and Wang [18], and Perdew–Burke–Ernzerhof (PBE) generalized-gradient approximation (PBE-GGA) [19]. The modified Becke–Johnson (mBJ) scheme was also applied to optimize the corresponding potential for band structure calculations [20–22]. The self-consistent solutions of the equations of Kohn and Sham [23] which describe the valence electron in a potential created by a periodic array, were found by using an $R_{MT} \times K_{max}$ equal to 9 (where R_{MT} is the average radius of the muffin-tin spheres and K_{max} is a cut-off for the maximum value of the plane wave vector $K = (k + G)$). It is noted that in these calculations energy of -6.0 Ry is used to separate the valence states and the core states. The integrals over the Brillouin zone are performed with 104 k -points (k -point grid of $14 \times 14 \times 14$) in the irreducible Brillouin zone, using the Monkhorst–Pack special k -points approach [24]. The R_{MT} (muffin-tin radii) are taken to be 2.2, 2.0, 2.2, 2.3 and 2.2 atomic units ($a.u.$) for Rh, Ti, Zr, Hf and Sb, respectively. The electronic configurations for Rh, Ti, Zr, Hf and Sb are: Rh: $[\text{Kr}] 4d^8 5s^1$, Ti: $[\text{Ar}] 3d^2 4s^2$, Zr: $[\text{Kr}] 4d^2 5s^2$, Hf: $[\text{Xe}] 4f^{14} 5d^2 6s^2$, Sb: $[\text{Kr}] 4d^{10} 5s^2 5p^3$.

3. Results and discussions

3.1. Structural properties

3.1.1. Lattice parameters and bulk modulus

Half-Heusler MRhSb ($M = \text{Ti, Zr}$ and Hf) compounds crystallize in the face-centered cubic structure (Space group: F-43 m) where



Fig. 1. Crystal structure of half-Heusler compound XYZ in F-43 m space group.

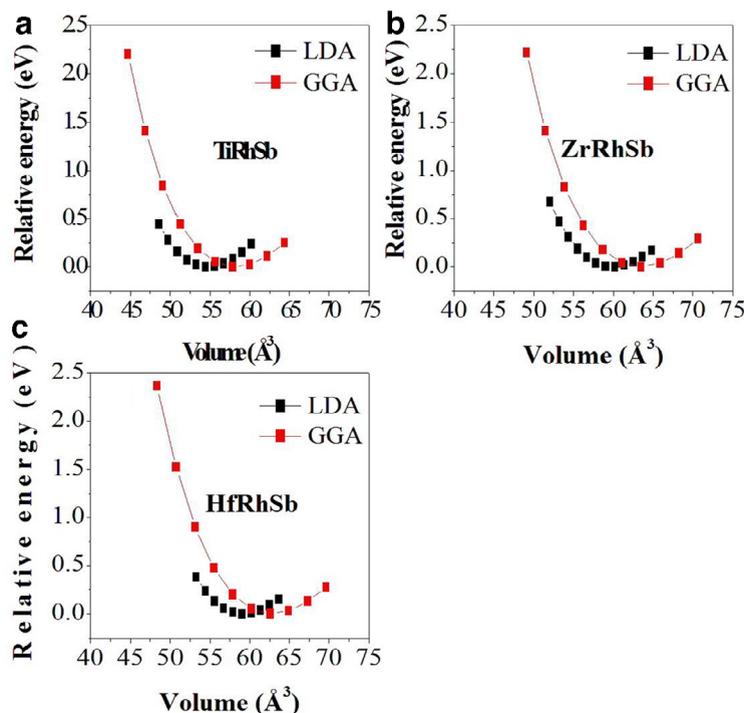


Fig. 2. Calculated total energies versus volume of (a) TiRhSb, (b) ZrRhSb and (c) HfRhSb with LDA and GGA (energies are given relative to the minimum energy).

the Rh atoms are positioned at (0.25; 0.25; 0.25), the M atoms at (0.0; 0.0; 0.0) and the Sb atoms at (0.5; 0.5; 0.5) [13] as shown in Fig. 1. We have used the experimental lattice constant to start calculations. We vary then these parameters until reaching the minimum of energy. We have therefore performed structural optimization of the unit cell geometries as a function of the external stress by minimizing the total energy. Fig. 2 shows the variation of the volume versus energy with LDA and GGA approximations. The lattice constants and bulk moduli are determined by fitting the total energy versus volume to Murnaghan's equation of state [25]. The calculated structural properties such as lattice constant, bulk modulus and its pressure derivative of TiRhSb, ZrRhSb and HfRhSb with both LDA and GGA approximations are summarized in Table 1. Obtained lattice parameters are in good agreement with available experimental data and previous calculations [26–29]. The LDA slightly underestimates the lattice parameters and GGA overestimates them, which is the well-known trend of both approximations. Further we show that HfRhSb present lesser lattice constant than the ZrRhSb even hafnium has larger atomic number than zirconium which is somewhat unusual. In general the atomic size of a group increases with increasing the atomic number. This increase in size is due to the addition of a new shell. But this trend is not followed by all the groups of the transition series due to lanthanide contraction. The effect of lanthanide contraction cancels the expected increase in atomic size. This phenomenon, discovered in 1920 by the Norwegian chemist Victor Goldschmidt, comes owing to the fact that lanthanides are characterized by the filling of the under layer 4f, and f orbital's screen atomic nucleus less effectively than the

Table 1

The calculated lattice constants, bulk modulus (B), bulk modulus's pressure derivatives (B'), and energy of the MRhSb (M = Ti, Hf, Zr).

		Lattice (Å)	B (GPa)	B'
TiRhSb	LDA	6.02	166.38	4.63
	GGA	6.14	142.43	4.15
	Expt.	6.08 ^a		
	Other			
ZrRhSb	LDA	6.21	160.36	4.40
	GGA	6.33	138.03	4.47
	Expt.	6.26 ^a		
	Other			
HfRhSb	LDA	6.18	166.17	4.50
	GGA	6.31	143.10	4.19
	Expt.	6.23 ^a		
	Other	6.32 ^a , 6.31 ^b	141.8 ^a , 139.38 ^b	4.31 ^a , 4.33 ^a

^a : [27].

^b : [28].

other orbital: by order of effectiveness screening atomic orbital line up in $s > p > d > f$; because of this imperfect screening, the nuclear load acts more on the outer-shell electrons when the atomic number increases, so that the ray of the atoms and the lanthanide ions decreases by lanthanum to lutetium. Our calculation reproduces nicely this trend of lanthanide contraction, and it is easily seen by considering the obtained lattice parameters. The computed bulk modulus B are found to be equal to 166.38 (142.43), 160.36 (138.03) and 166.17 (143.10) GPa with LDA (GGA) for TiRhSb, ZrRhSb and HfRhSb, respectively. These important values may be the cause of an important rigidity and stability. Furthermore, we remark that the Bulk values decrease in the inverse sequence to lattice constant, which is in nice agreement with the well-known relationship between B and the lattice constants: $B \sim V_0^{-1}$, where V_0 is the equilibrium unit cell volume, in general larger lattice constant leads to a smaller bulk modulus [30].

3.2. Elastic properties

The evaluation of elastic constants C_{ij} is very important to collect information about the binding characteristic between adjacent atomic planes, anisotropic characters of binding, elasticity and mechanical stability of a crystal. To determine the elastic constants, we used the popular approach [31,32] based on the analysis of the changes in the calculated total energy values resulting from changes in the applied strain. Since TiRhSb, ZrRhSb and HfRhSb are cubic compounds, so only three independent elastic constants C_{11} , C_{12} and C_{44} are needed to evaluate all the elastic moduli using the following expressions: [33]

$$A = \frac{2C_{44}}{C_{11} - C_{12}} \tag{1}$$

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

$$E = \frac{9GB}{G + 3B} \tag{3}$$

$$\nu = \frac{1}{2} \left[\frac{\left(B - \frac{2}{3}G \right)}{\left(B + \frac{1}{3}G \right)} \right] \tag{4}$$

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

$$\frac{5}{G_R} = \frac{4}{C_{11} - C_{12}} + \frac{3}{C_{44}} \tag{6}$$

$$G = \frac{1}{2}(G_V + G_R) \tag{7}$$

where G_V is Voigt's shear modulus corresponding to upper bound of G values and G_R is Reuss's shear modulus corresponding to lower bound of G values. The computed elastic constants values are listed in Table 2. The obtained elastic constants are in good agreement with earlier GGA calculations [28], otherwise LDA stipulates larger elastic constants than the GGA ones. The stability criteria [34,35]: $C_{11} - C_{12} > 0$, $C_{11} > 0$, $C_{44} > 0$, $(C_{11} + 2C_{12}) > 0$ are nicely fulfilled, indicating that the TiRhSb, ZrRhSb and HfRhSb compounds are elastically stable. It is well known that C_{11} measures the unidirectional compression induced along principal crystallographic directions. From Table 2, the values of C_{11} for all the three compounds are much higher than C_{44} , which implies that the investigated compounds will present weak opposition to pure shear deformation as compared to unidirectional compression resistance. The values of the elastic constants show that the HfRhSb is rigid than ZrRhSb and the ZrRhSb is rigid than RhTiSb. Note that the elastic constants of these compounds were not measured experimentally; the present work may be a reference for future investigations. From Table 2 one can see that the anisotropy factor A is greater than 1 for the three compounds, so TiRhSb, HfRhSb and ZrRhSb are anisotropic. The obtained values of Young's modulus (E) and shear modulus (G) are important, this means that our compounds are of great stiffness. However, we note that E and G for HfRhSb are larger than those of TiRhSb and E and G for TiRhSb are larger than those of

Table 2

The calculated elastic constants, bulk modulus (B), Young's modulus (E), shear modulus (G), Poisson's ratio (σ) and anisotropic ratio (A) and the ratio (B/G) corresponding to the MRhSb (M = Ti, Hf, Zr) compounds in the cubic phase.

		C_{11}	C_{12}	C_{44}	B	E	G	σ	A	B/G
RhTiSb	LDA	244.85	132.50	110.95	169.95	217.28	84.42	0.29	1.97	2.01
	GGA	208.66	110.79	94.11	143.42	187.73	73.23	0.28	1.92	1.95
RhZrSb	LDA	249.60	117.90	91.37	161.80	206.48	80.20	0.29	1.38	2.01
	GGA	213.03	98.86	81.12	136.92	181.51	70.96	0.28	1.42	1.92
RhHfSb	LDA	258.81	123.97	105.47	168.92	225.44	88.23	0.28	1.56	1.91
	GGA	213.35	105.41	79.72	141.39	176.91	68.49	0.29	1.47	2.06
	Other	221.85 ^a	104.51 ^a	85.04 ^a	143.62 ^a	161.18 ^a	73.29 ^a	0.31 ^a	1.17 ^a	1.96 ^a

^a : [28].

ZrRhSb, indicating that HfRhSb is more resistant to tensile and shear strength than ZrRhSb and TiRhSb. The obtained values of the Poisson's ratio (ν) for TiRhSb, ZrRhSb and HfRhSb compounds are 0.29 (0.28), 0.29 (0.28), 0.28 (0.29), respectively. To compare these values to the Frantsevich criterion rule [36], we conclude that the studied compounds are ductile in nature. Also, when we compare the values of ratio (B/G) for our compounds to Pugh's index [37] criterion, we found that our materials are ductile in nature. Finally, one can point that the value of B (bulk modulus) calculated from the elastic constants has practically the same value as the one obtained from fitting energy Vs volume curve within Murnaghan equation. This is a strong indication of accuracy and efficiency of the calculated elastic constants of TiRhSb, ZrRhSb and HfRhSb compounds.

3.3. Electronic properties

3.3.1. Band structure

The electronic band structures of TiRhSb, ZrRhSb and HfRhSb along the high symmetry directions in the Brillouin zone are calculated at the equilibrium lattice parameters with LDA, GGA and TB-mBJ approximations. These are displayed in Fig. 3 (a, b, c). The calculated band gaps energies are compared with previous theoretical results [38–40] in Table 3. The obtained indirect band gaps are 0.77(0.73), 1.25(1.17) and 1.19 (1.10) eV with LDA (GGA) for TiRhSb, ZrRhSb and HfRhSb, respectively. Our results are in good agreement with earlier theoretical works reporting values of 0.77, 1.22 and 1.14 eV for TiRhSb, ZrRhSb and HfRhSb, respectively. TiRhSb has the small band gap value compared to ZrRhSb and HfRhSb compounds. The band gaps obtained with GGA are slightly smaller than those obtained with LDA due to the inverse relation between band gap and lattice parameters. The use of mBJ potential increases slightly the energy band gaps for TiRhSb and ZrRhSb compounds, and decreases slightly that of HfRhSb. From Fig. 3, it is seen that the calculated band structure profiles for the herein studied compounds using LDA and mBJ potentials were similar, except some outer conduction bands which are slightly pushed up with mBJ potential. The valence band maximum (VBM) is located at the Γ – point and the conduction band minimum is occurred at the X point, resulting in indirect ($\Gamma \rightarrow X$) band gap semiconductors.

3.3.2. Electronic densities of states (DOS)

To further understand the nature of the electronic band structure, we have also calculated the total and atomic site projected densities of states (PDOS) of these compounds. The electronic density of states (total and partial) are shown in Fig. 4(a, b and c). The total and partial Densities of States (DOS) give us information about the influence of electronic properties of constitutional atoms on their chemical bonding. The DOS profiles are quite similar for the three compounds. As it is seen, some peak bands located around the Fermi level have mostly d character. These bands are essentially composed through hybridization of Rh-*d* states with the *d* states of Ti or Zr or Hf. Below the Fermi level E_f the main contribution comes from the Rh-*d* states while the states above E_f are mainly due to the Ti-Hf or Zr-*d* states. Fig. 4 (a, b and c) shows that the states corresponding to Ti 3*d*, Zr 4*d* and Hf 5*d* preserved similar features in these compounds. We conclude that the electrons of M = (Ti, Zr and Hf) give the main contribution to conductivity in MRhSb compound. The only difference between these compounds is position of the peak due to *d* states above the E_f . The states for Sb atoms are located below the Fermi level E_f . The *S* orbital of the antimony (Sb) atoms contributes strongly between –11.20 eV and –9.5 eV, –10.90 eV and –9.52 eV and, –12 eV and –9.80 eV for TiRhSb, ZrRhSb and HfRhSb compounds, respectively, and between –6 eV to Fermi level the contribution comes essentially from the *p* orbital of the antimony atoms.

3.3.3. Charge density, charge transfer

From a theoretical point of view, it is well known that many XYZ half heusler compounds can also be thought of as comprising an X^{+n} ion occupying a zinc blende YZ^{-n} sub-lattice where the number of valence electrons associated with the YZ^{-n} sub-lattice are 18 ($d^{10}s^2p^6$) [41,42]. In this simple model, the X element transfers its valence electrons to the more electronegative elements Y and Z and they become stable, closed shell ions, i.e., a d^{10} configuration and a s^2p^6 configuration for the Y and Z elements, respectively.

To better explain the bonding characteristics in the half-Heusler MRhSb (M = Ti, Zr and Hf) compounds, we have calculated the charge density maps along (1 1 0) plane. The charge density for MRhSb (M = Ti, Zr, Hf) compounds along (1 1 0) plane is shown in Fig. 5(a, b and c), where the contour lines of the higher density regions are omitted. It is seen from Fig. 5 that the charge density (CD) for MRhSb shows a large amount of charge between Rh and (M = Ti, Zr and Hf) as well as between Rh and Sb. One can see a high electron density between Rh and M = (Ti, Zr and Hf) atoms and between Rh and Sb atoms, however the electron density between the (M = Ti, Zr, Hf) and Sb is comparably smaller. Moreover, Fig. 5 (a, b and c) shows that there is a significant charge transfer from the region of the atomic spheres of Rh and (M = Ti, Zr and Hf) to the interstitial region between them, indicating a directional covalent character of the Rh–(M = Ti, Zr and Hf) bond. Figs. 5a, 4b and 4c show that Rh atoms are almost spherical, but M (Ti, Hf and Zr) atoms are a little deformed. This result may be due to the electro-negativity values (according to the Pauling scale [43]) of 1.54, 1.3, 1.33, 2.2 and 2.5 for Ti, Zr, Hf, Rh and Sb atoms, respectively. All the above statements lead us to stipulate a mixture of covalent and ionic bonding character in TiRhSb, ZrRhSb and HfRhSb compounds.

3.4. Thermoelectricity

It is known that the waste of heat can be one of the most important renewable sources of energy as it can be converted into electricity by the Seebeck effect. Therefore, a great deal of attention has been devoted to developing new thermoelectric materials [44]. Half heuslers are good candidates for thermoelectricity [45], with p-type doping we can obtain high value of thermoelectric figure of merit ZT [46]. The optimized ZT is due to the presence of high Seebeck coefficient and a low thermal conductivity.

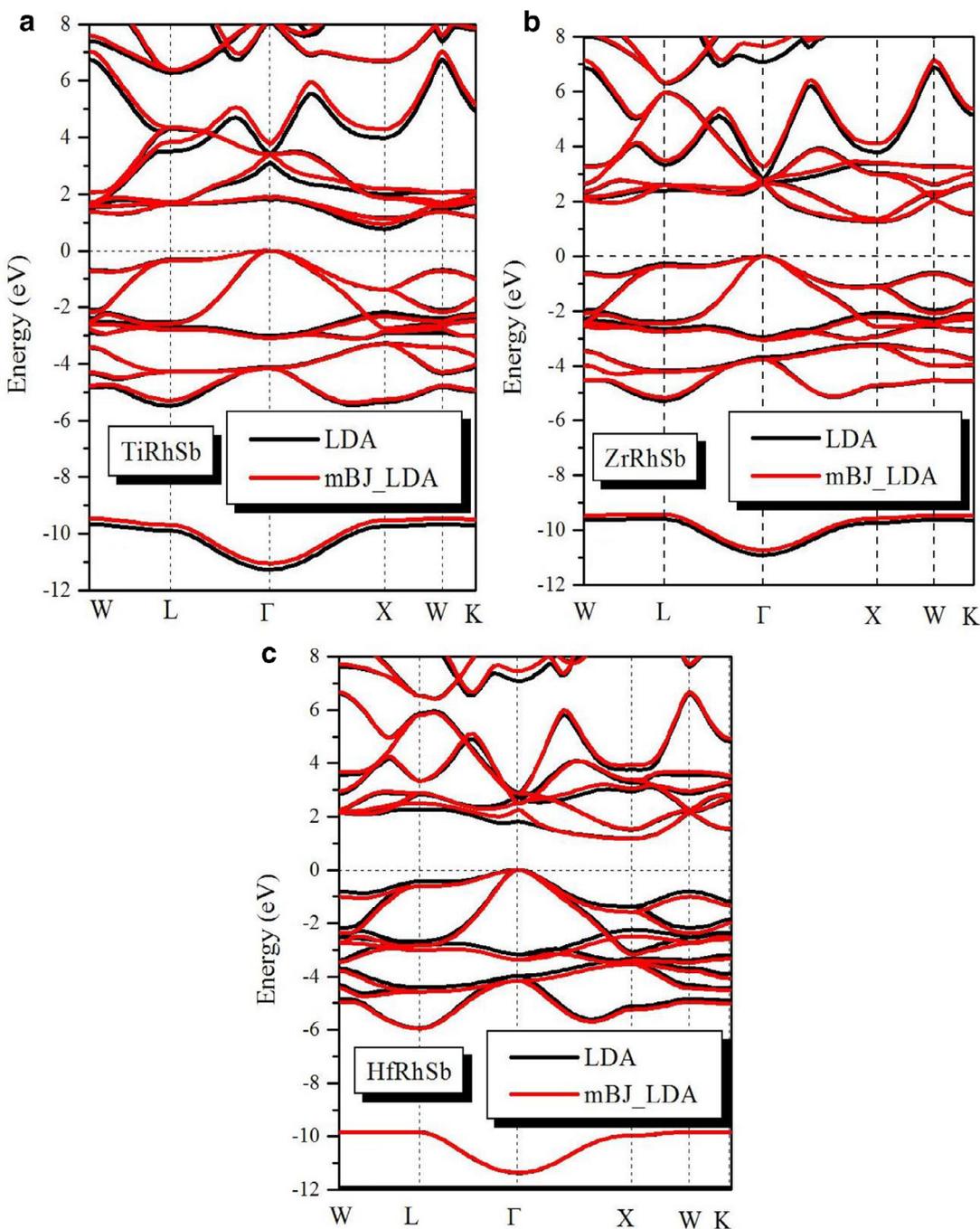


Fig. 3. Band structure of MRhSb compound of (a) TiRhSb, (b) ZrRhSb and (c) HfRhSb with LDA and mBJ approximation as the exchange correlation energy functional.

Generally, for good thermoelectric materials the thermopower S have to be at least greater than $157 \mu\text{V}/\text{K}$, or even more to attain a better figure of merit ZT of about unity. In this work, thermoelectric thermopower have been evaluated by using Boltzmann transport theory within the 'constant scattering time approximation' (CSTA) as implemented in Boltztrap code [47], and in which the scattering time of an electron or hole is taken as independent of energy. As seen from Fig. 6, the three compounds do not present any bipolar (a decrease in thermopower with decreasing carrier concentration) behavior at 300 K. However, for 900 K we have seen that the bipolar effects come into play around 10^{19} for TiRhSb and around 10^{18} cm^{-3} for the two other compounds (Fig. 7). Furthermore, it can be seen that the calculated thermopower $S(T)$ value of half Heusler exceeds $500 \text{ V}/\text{K}$ for both electronic and hole doping. Resistivity is more in case of n-type doping as compared to p-type doping which indicates that p doping will be better for transport properties. Thermal conductivity (K/τ) of the three compounds increases with increasing concentration; however it is remarkably bigger for

Table 3

Band gaps of the MRhSb (M = Ti, Hf, Zr) compounds using the LDA, GGA and the mBJ_LDA as the exchange correlation energy functional (All energies are in eV).

	LDA	GGA	mBJ LDA	Others
TiRhSb	0.77	0.73	0.94	0.77 ^a
ZrRhSb	1.25	1.17	1.28	1.22 ^a
HfRhSb	1.19	1.10	1.17	1.14 ^a , 1.21 ^b

^a : [38].

^b : [28].

900 K than for 300 K, which represents the semiconducting nature of the three compounds. Figure of merit ZT can be determined by the following expression [44]:

$$ZT = \frac{S^2\sigma}{K_e} \frac{K_e}{K_e + K_{Latt}} = ZT_e \frac{K_e}{K_e + K_{Latt}} \tag{8}$$

The quantity $ZT_e = S2\sigma T/\kappa e$ is now independent of relaxation time and ignores the lattice thermal conductivity. The three compounds exhibit similar behavior and ZT_e exceeds 0.8 for p doping. At 300 K maximum ZT_e is always around 10^{18} cm^{-3} for both n and p type doping, however at 900 K TiRhSb shows maximum ZT_e at around 10^{20} cm^{-3} due to the bipolar effect. In any case, we expect that experimental investigations will tell more about the efficiency of these compounds as thermoelectric compounds.

3.5. Thermal properties

To explore thermal properties of our half Heusler, the quasi-harmonic Debye model has been used as implemented in the GIBBS computer code [48]. The obtained thermal characteristics, at room temperature are presented in Table 4. From these data, we conclude that the thermal properties of these three compounds are very close, with remarkable bulk modulus and Debye temperature. Although, TiRhSb compound shows slightly larger bulk modulus value than the other two, which indicates it's more compact character. However, HfRhSb and ZrRhSb show slightly larger thermal expansion coefficient values than the TiRhSb compound. Thermal expansion is negligible until 100 K, in which the three compounds shows linear dependence on temperature (Fig. 8). Heat capacity increases in the same way of the atomic number of the M atomic entity, the heaviest compound presents the biggest heat capacity. Further, the value of the heat capacity (C_v) at higher temperature reaches the value of the classical limit of Dulong & Petit $3R = 15R$ (74.70 J/mol K) (as shown in Fig. 8). From Fig. 8 which represents the relative expansion of the three crystal structures with respect to the temperature it is seen that the expansion is almost negligible at very low temperatures for each compound. At the start, the curve's slope is nearly zero, and it increases sharply from 100 K to 250 K. However, after 250 K it follows linear behavior. Although we have not found experimental results for the herein studied compounds for comparison, evenness in our results indicate their suitability.

3.6. Optical properties

Study of optical properties help to the understanding of interaction phenomena of light radiation with matter, including the interaction of photons with the solid. In this section we present the different optical properties of the three Half-Heusler TiRhSb, ZrRhSb and HfRhSb.

The dielectric function of a crystal is determined primarily by the transitions between the valence bands and the conduction bands, according to the perturbation theory [49] we have:

$$\epsilon_2(\omega) = \frac{4\pi^2 e^2}{3m^2\omega^2} \sum_{i,n} \int_{BZ} \frac{2}{(2\pi)^3} d^3k |P_{ni}|^2 x\delta [E_i(k) - E_n(k) - \hbar\omega] \tag{9}$$

Where m and e are the mass and the electric electron load, respectively. $\sum_{i,n}$ represents the summation of all conduction band (i) and valence bands (n); and $P_{n,i}$ represent elements of the matrix moment which is given by Yan Voon and Ram- Mohan [50] as

$$P_{n,i} = \frac{m}{\hbar} \langle nk | \nabla_k H(k) | lk \rangle \tag{10}$$

Where $H(k)$ is the Hamiltonian, and $\langle nk |, | lk \rangle$ is the wave functions in k-space.

The real part $\epsilon_1(\omega)$ of the frequency dependent dielectric function can be derived from the imaginary part using the Kramers-Kronig relations. [51,52]:

$$\epsilon_1(\omega) = 1 + \frac{2}{\pi} \int_0^\infty \frac{\omega' \epsilon_2(\omega')}{\omega'^2 - \omega^2} d\omega' \tag{11}$$

The knowledge of both real and imaginary parts of the dielectric function allows the calculation of various optical constants, such as the spectral reflectivity $R(\omega)$, the refractive index $n(\omega)$, and the electron energy loss function $L(\omega)$ using standard expressions [53].

The obtained optical parameters: $\epsilon_2(\omega)$, $\epsilon_1(\omega)$, $n(\omega)$, $R(\omega)$ and $L(\omega)$ at zero frequency are summarized in Table 5.

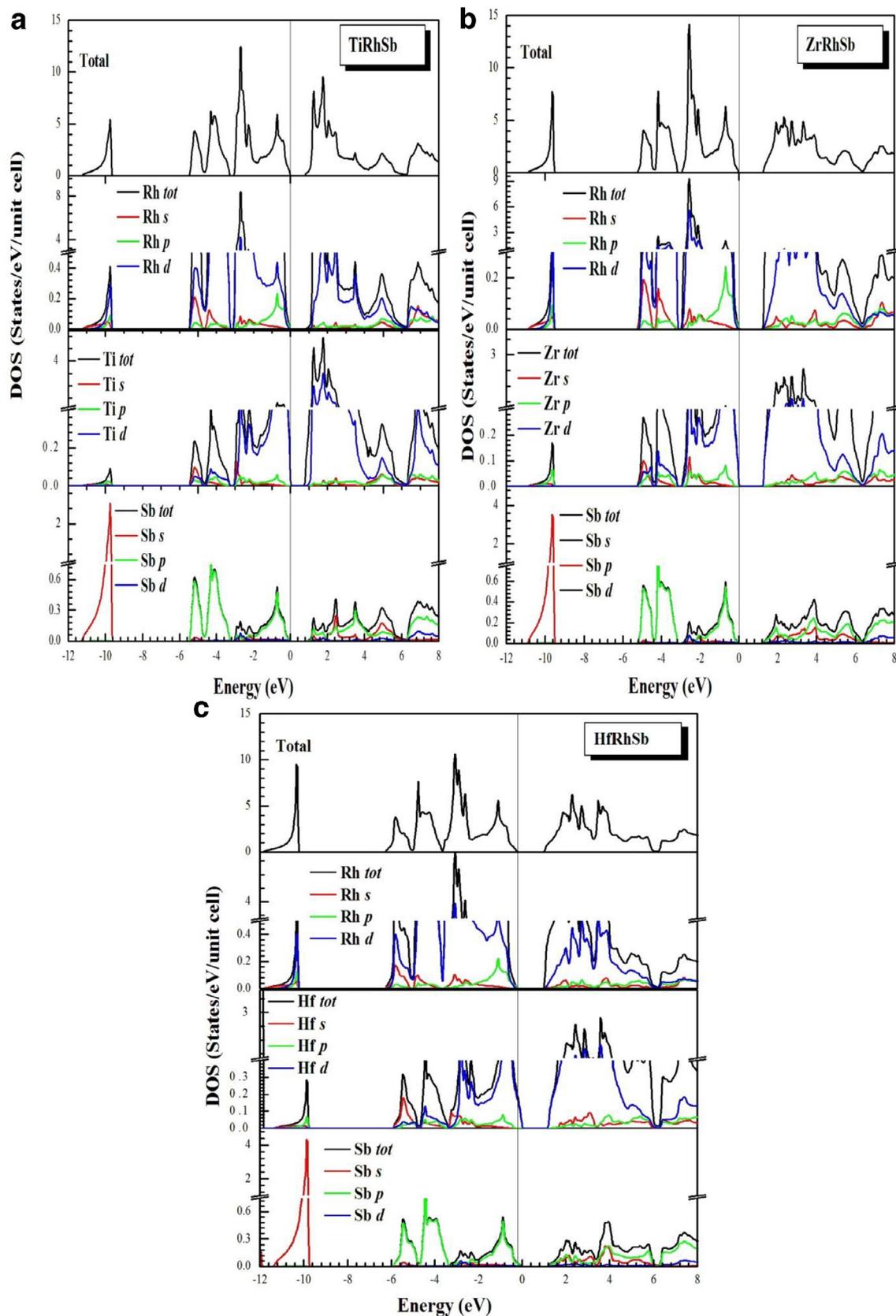


Fig. 4. Total and Partial electronic density of states of (a) TiRhSb, (b) ZrRhSb and (c) HfRhSb.

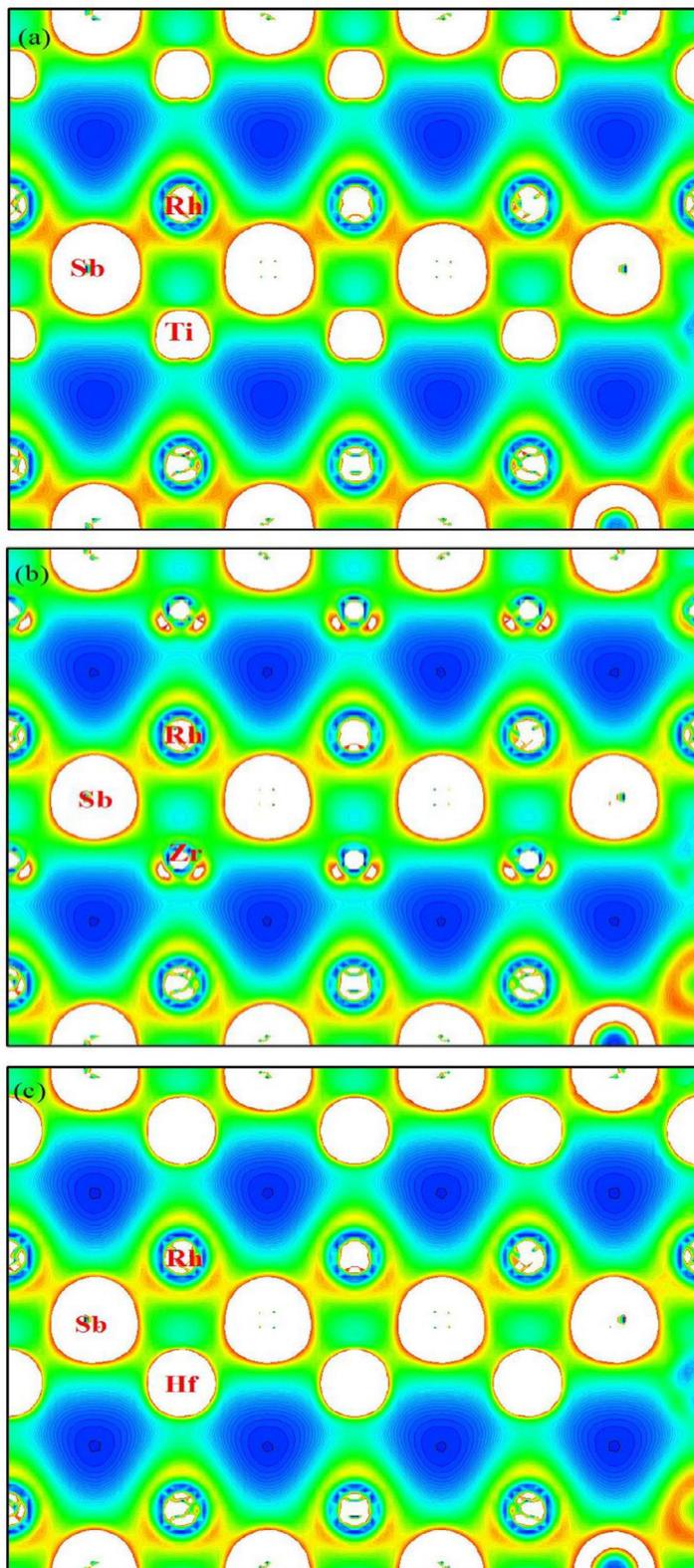


Fig. 5. Distribution of bonding charge density in the (1 1 0) plane for (a) TiRhSb, (b) ZrRhSb and (c) HfRhSb.

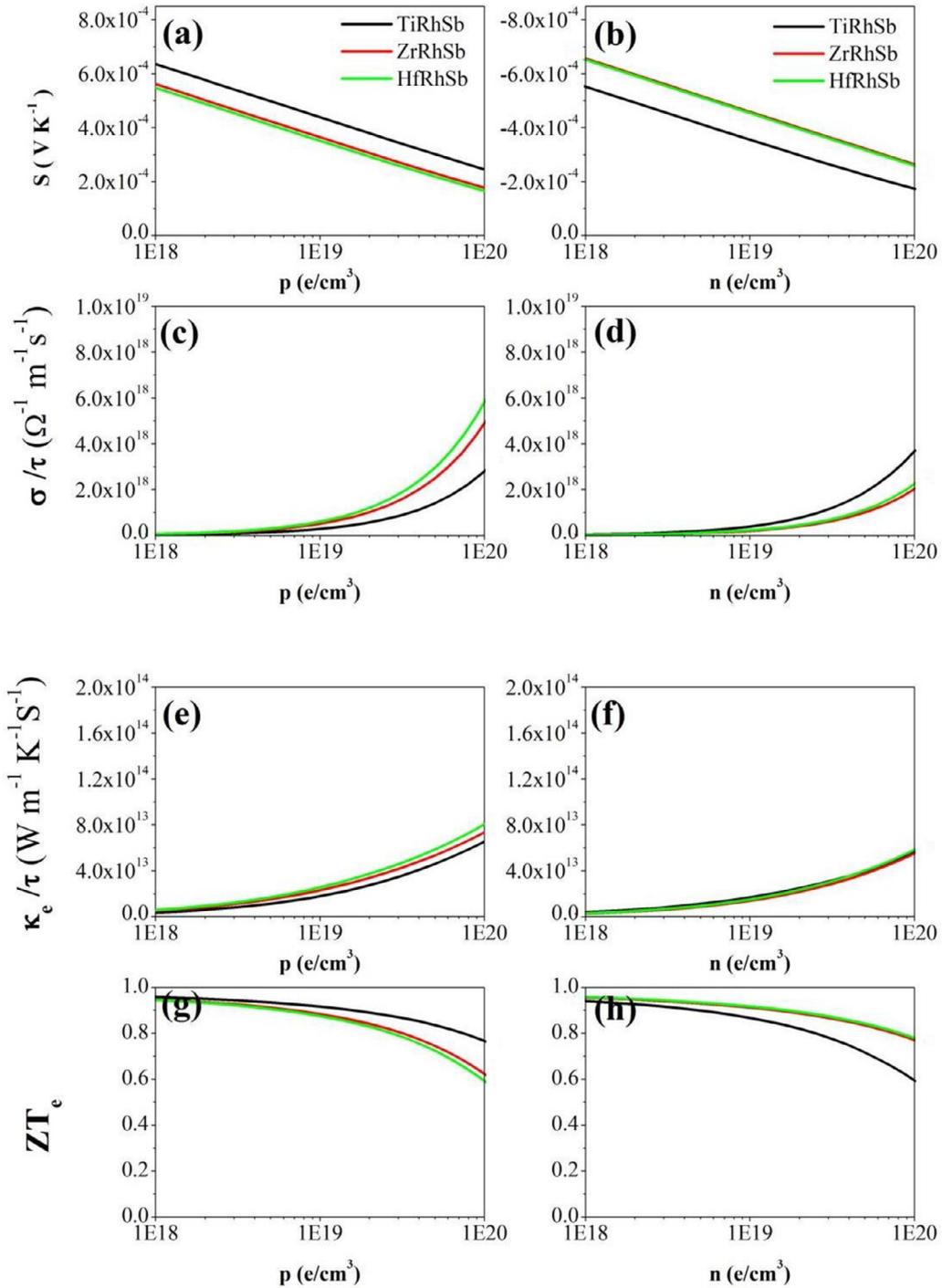


Fig. 6. Calculated transport coefficients: **(a, b)** Seebeck coefficient (S), **(c, d)** Electrical conductivity (σ/τ), **(e, f)** Thermal conductivity (K/τ), **(g, h)** Thermoelectric figure of merit (ZT_e) as a function of temperature of the TiRhSb, ZrRhSb and HfRhSb at 300 K.

The real and imaginary parts of the dielectric function for the three materials TiRhSb, ZrRhSb and HfRhSb are shown in Fig. 9. It is seen that the $\epsilon_2(\omega)$ spectra are quite similar for all studied compounds. Moreover, one can see that the threshold energy (first critical point) of the dielectric function occurs at about 0.72, 1.15 and 1.23 eV for the TiRhSb, HfRhSb and ZrRhSb, respectively. These points are $\Gamma_v - \Gamma_c$ splitting, which gives the threshold for direct optical transitions between the highest valence and the lowest conduction band. These are known as the fundamental absorption edge. These critical points are followed by the main peaks situated at around 2.08 eV, 2.78 eV, 3.11 eV for TiRhSb, ZrRhSb and HfRhSb, respectively. The occurrence of the peaks at the energy range of

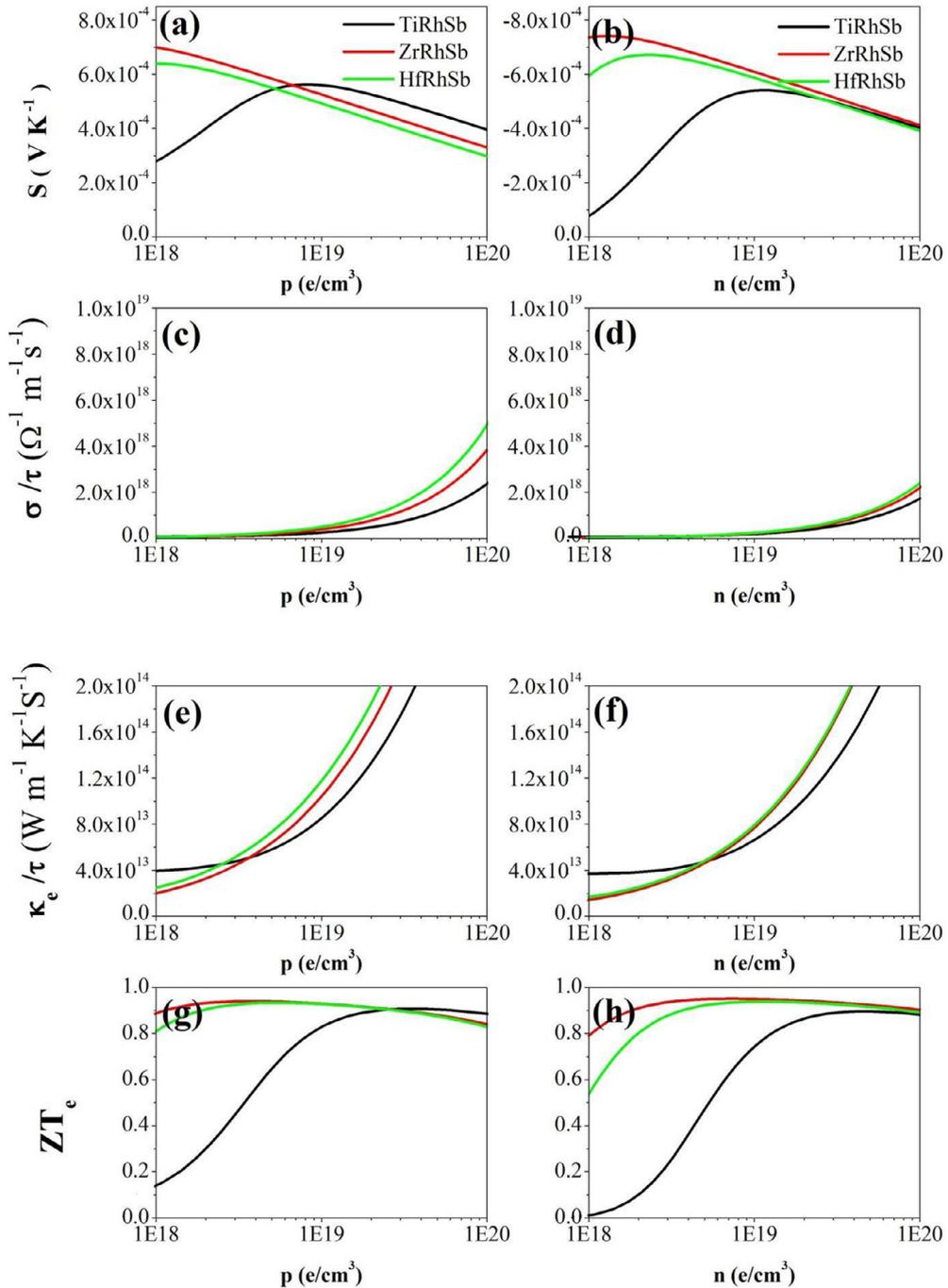


Fig. 7. Calculated transport coefficients: **(a, b)** Seebeck coefficient (S), **(c, d)** Electrical conductivity (σ/τ), **(e, f)** Thermal conductivity (K/τ), **(g, h)** Thermoelectric figure of merit (ZT_e) as a function of temperature of the TiRhSb, ZrRhSb and HfRhSb at 900 K.

approximately 2.8 eV to 17 eV is due to the electronic transitions from the valence bands to the conduction bands. The static dielectric constant at zero frequency determined from $\epsilon_1(\omega)$ spectra are 19.59, 16.63 and 16.11 for the TiRhSb, ZrRhSb and HfRhSb, respectively.

The real part of the dielectric function $\epsilon_1(\omega)$ is subdivided into three regions:

- (i) First region, in which the main peaks occur at 1.83, 2.27 and 2.43 eV for TiRhSb, ZrRhSb and HfRhSb, respectively.
- (ii) Middle region in which $\epsilon_1(\omega)$ begins to decrease and becomes negative to attains a minimum value of 4.31, 6.57 and 6.68 eV for TiRhSb, ZrRhSb and HfRhSb, respectively.

Table 4

Selection of thermal properties at 300 K: thermal expansion coefficient (α , 10^{-5} K^{-1}); vibrational contribution to the volume and pressure constant heat capacities (C_v and C_p in $\text{J mol}^{-1} \text{ K}$); isothermal and adiabatic bulk moduli (B and B_s , in GPa); Debye temperature (Θ_D , K).

		α	C_p	C_v	B	B_s	Θ_D
TiRhSb	LDA	2.7	68.9	67.7	160.6	163.5	428.8
	GGA	2.9	69.9	68.6	136.5	138.8	398.9
ZrRhSb	LDA	2.6	69.8	68.7	154.1	156.7	396.5
	GGA	3.8	70.7	69.4	132.0	134.4	370.7
HfRhSb	LDA	2.7	71.1	69.8	159.0	161.8	356.4
	GGA	4.2	71.9	70.4	135.1	137.9	332.2

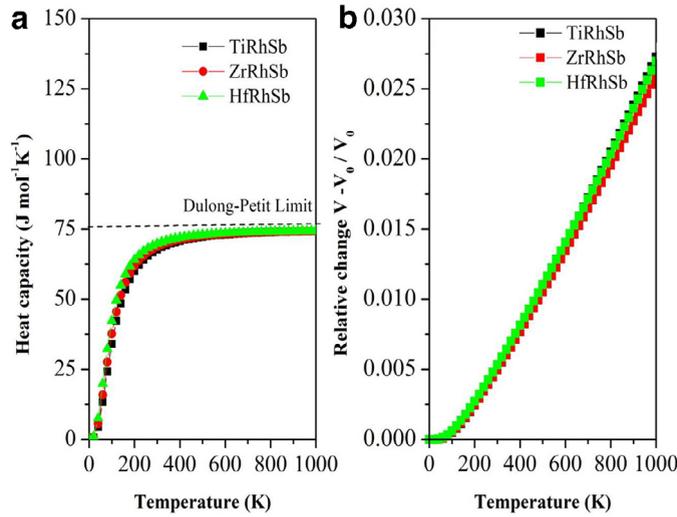


Fig. 8

Fig. 8. (a) Heat capacity and (b) Relative expansion of the TiRhSb, ZrRhSb and HfRhSb with the temperature.

Table 5

The dielectric function ϵ , reflectivity R and the refractive index n for the MRhSb ($M = \text{Ti, Hf, Zr}$) compounds at zero frequency.

	$\epsilon(0)$	$n(0)$	$R(0)$
TiRhSb	19.6	4.5	0.4
HfRhSb	16.1	4.0	0.4
ZrRhSb	16.6	4.1	0.4

(iii) Third region in which $\epsilon_1(\omega)$ presents sharp decrease, indicating that the materials do not interact with photon; then a slight increase is shown to zero at energies greater than 10 eV showing that the compounds become transparent.

Based $\epsilon_1(\omega)$ and $\epsilon_2(\omega)$, the refractive index $n(\omega)$ of a medium can be expressed as follows:

$$n(\omega) = \frac{1}{2} [(\epsilon_1(\omega)^2 + \epsilon_2(\omega)^2)^{1/2} + \epsilon_1(\omega)]^{1/2} \tag{12}$$

The refractive indices $n(\omega)$ are displayed in Fig. 9c. At zero frequency, the refractive indices $n(0)$ are 4.47, 4.12 and 4.0 for the TiRhSb, ZrRhSb and HfRhSb, respectively. The results obtained for the static refractive index from the real part of the dielectric function are found to be satisfying the condition $n(\omega) = \sqrt{\epsilon_1(\omega)}$, which also validates the results obtained from Fig. 9. The refractive index increases from the static value to attain a maximum of 6.16 at 1.86 eV for the TiRhSb, 6.29 at 2.32 eV for the ZrRhSb and 5.80 at 2.46 eV for the HfRhSb. This maximum refractive index coincides approximately with the energy that cancels the real part of the dielectric function, then decreases rapidly to its minimum value which is smaller than one. As the values of the refractive indices are greater than 1 for the compounds of interest, the photons entering these materials are slowed down by the interactions with the electrons in the materials. It is clear that those refractive indexes have several peaks in the visible region and becomes zero at about 10 eV. These peaks arise from the interband transition between the topmost valence band and the lowermost conduction band.

We can also define another very important parameter, the reflectivity coefficient $R(\omega)$, which characterizes the portion of energy reflected at the interface of the solid. Reflectivity coefficient $R(\omega)$, can be obtained from the refractive index as

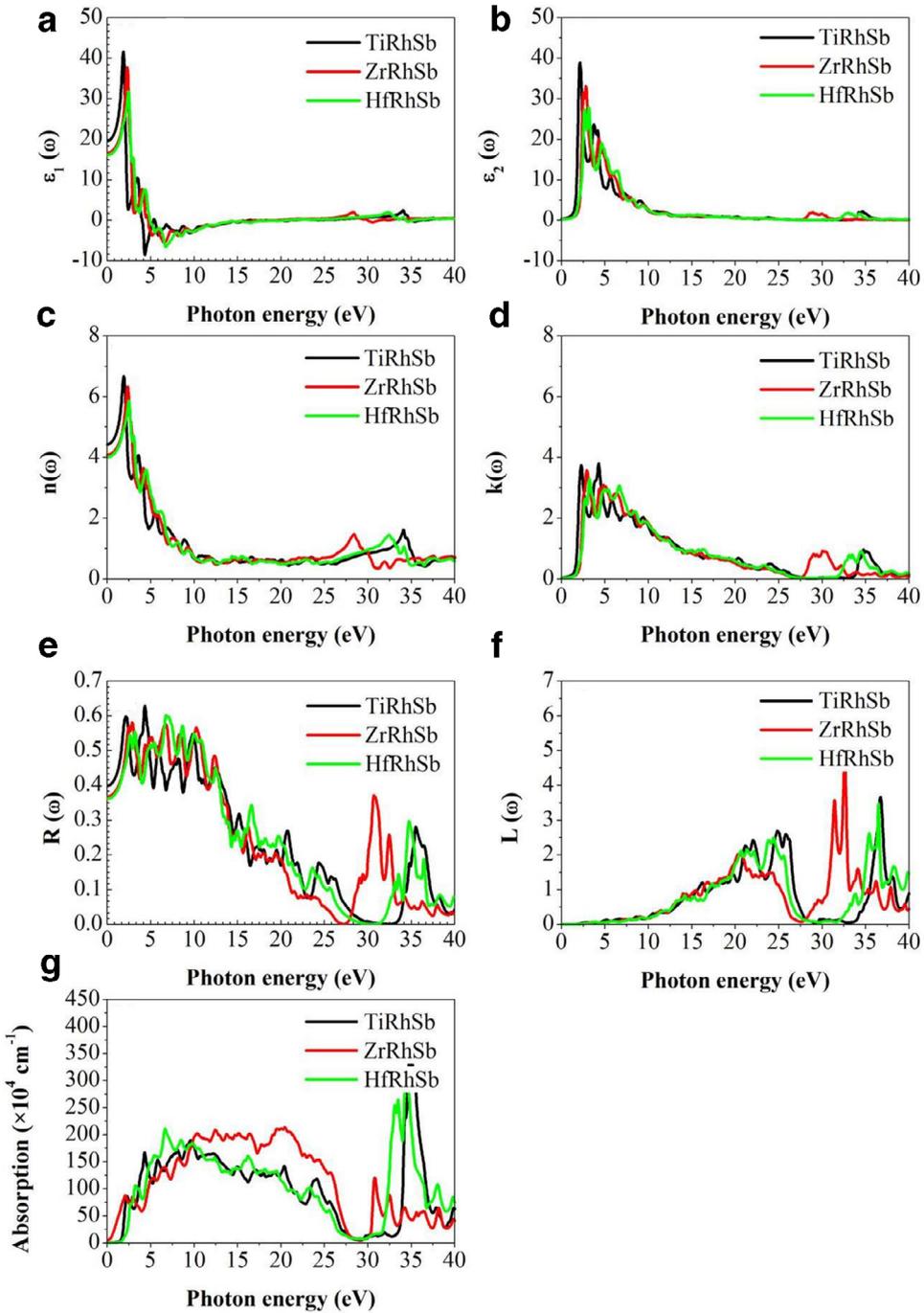


Fig. 9. Spectra of (a) the real $\epsilon_1(\omega)$ parts of the dielectric function $\epsilon(\omega)$, (b) imaginary $\epsilon_2(\omega)$ parts of the dielectric function $\epsilon(\omega)$, (c) Refractive index $n(\omega)$, (d) Refractive index $k(\omega)$ (e) Reflectivity $R(\omega)$, (f) Electron energy loss spectra $L(\omega)$ and (g) absorption coefficient for TiRhSb, ZrRhSb and HfRhSb compounds.

$$R = \left| \frac{N - 1}{N + 1} \right|^2 = \frac{(n - 1)^2 + K}{(n + 1)^2 + K} \tag{13}$$

The variation in the reflectivity of the three compounds may also indicate important information on different transition points in the crystals. Fig. 9e displays the results obtained of $R(\omega)$. From this picture it is apparent that reflectivity curve is divided into two regions:

- (i) Between 0 and 31 eV for TiRhSb, 0 and 26.9 eV for ZrRhSb and 0 and 30 eV for HfRhSb there are several peaks, with remarkable ones at 4.31, 3 and 6.7 eV, for TiRhSb, ZrRhSb and HfRhSb respectively.
- (ii) Between 31 and 40 eV for TiRhSb, 26.9 and 40 eV for ZrRhSb, 30 and 40 eV for HfRhSb, with important peaks at 35.47, 30.7 and 34.7 eV for TiRhSb, ZrRhSb and HfRhSb, respectively.

Further, reflectivity curve has a minimum at 31.63 eV, 27.39 eV, 30.27 eV for TiRhSb, ZrRhSb and HfRhSb, respectively. We can also remark that the three compound show small reflectivity at low energies, where at zero frequency, the reflectivity values are $R(0) = 0.4, 0.37$ and 0.36 for TiRhSb, ZrRhSb and HfRhSb, respectively.

To describe the energy-loss of a fast electron traversing a material, we used a physical parameter called energy-loss function $L(w)$. Fig. 9g displays energy-loss function $L(w)$. It is clear that the energy-loss function $L(w)$ curve is divided into two regions. Between 0 and 30 for TiRhSb, 0 and 28 eV for ZrRhSb, 0 and 29.72 for HfRhSb; there are several peaks, with the highest peak at 24.77, 20.69 and 24.5 eV for TiRhSb, ZrRhSb and HfRhSb, respectively. While, between 30 and 40 eV for TiRhSb, 28 and 40 eV for ZrRhSb, 30 and 40 eV for HfRhSb the secondary highest peak occurs at 36.66 eV, 32.58 and 36.47 eV for TiRhSb, ZrRhSb and HfRhSb, respectively. The curve has a minimum at 33.02, 29.86 and 29.78 eV for TiRhSb, ZrRhSb and HfRhSb compounds. The highest peaks correspond to the plasma resonance frequencies for the three materials. The absorption coefficient spectra (Fig. 9g) of the three compounds increases with increasing photon energy in the energy range of 0–10 eV. Above it forms a plateau between 20 and 30 eV. Then it drops to reaches zero between 25 and 30 eV. Above 30 eV again it raises to form the highest peaks in the curve. The high value of the absorption coefficient is typical for interband absorption in semiconductors. Finally, trends of the various optical properties as a function of the photon energy indicates the possible use of these compounds as radiation shielding materials over a wide range of energy ranging from the visible to well beyond UV region.

4. Conclusions

To describe the structural, electronic, elastic and optical properties of MRhSb ($M = \text{Ti, Zr and Hf}$), we have used first-principles calculations in the framework of FP-LAPW. The calculated equilibrium lattice constants are in good agreement with the available experimental values and the lanthanide contraction trend is nicely reproduced. The calculated elastic constants such as elastic constants satisfy the criteria of mechanical stability, and the B/G ratio indicates that the three compounds are ductile materials. The calculated band gap for MRhSb ($M = \text{Ti, Zr and Hf}$) affirms the indirect nature of the gap energy. Examination of total and partial DOS reveals that d -electrons of $M = \text{Ti, Zr and Hf}$ and d -electrons Rh give the main contribution to conductivity of MRhSb compounds. According to the obtained charge density and the Pauling scale of electronegativity we conclude the covalent and ionic character of bonding in these compounds. The evaluation of Seebeck coefficient indicates good performances for thermoelectric applications, and we hope that comiperial studies are expected to tell much about the potential of these materials for thermoelectric industry.

Supplementary materials

Supplementary material associated with this article can be found, in the online version, at doi:[10.1016/j.cjph.2019.04.009](https://doi.org/10.1016/j.cjph.2019.04.009).

References

- [1] S. Ouardi, Electronic Structure and Physical Properties of Heusler Compounds for Thermoelectric and Spintronic Applications (Doctorate thesis), Johannes Gutenberg University, Mainz, 2012.
- [2] P. Larson, S. Mahanti, S. Sportouch, M. Kanatzidis, *Phys. Rev. B* 59 (1999) 15660.
- [3] H. Hohl, A. Ramirez, C. Goldmann, G. Ernst, B. Wolfing, B. Ernst, *J. Phys. Condens. Matter* 11 (1999) 1697.
- [4] C. Uher, J. Yang, S. Hu, D. Morelli, G. Meisner, *Phys. Rev. B* 59 (1999) 8615.
- [5] D. Young, P. Khalifah, R. Cava, P. Ramirez, *J. Appl. Phys.* 87 (2000) 317.
- [6] Y. Xia, V. Ponnambalam, S. Bhattacharya, A. Pope, S. Poon, T. Tritt, *J. Phys. Condens. Matter* 13 (2001) 77.
- [7] S. Kacimi, H. Mehnane, A. Zaoui, *J. Alloys Compd.* 587 (2014) 451–458.
- [8] K. Mastronardi, D. Young, C. Wang, P. Khalifah, A. Ramirez, R. Cava, *Appl. Phys. Lett.* 74 (1999) 1415.
- [9] F. Heusler, Über magnetische Manganlegierungen, dans *Verhandlungen der Deutschen Physikalischen Gesellschaft* 5 (1903) 219.
- [10] A. Knowlton, O. Clifford, The Heusler alloys, *Trans. Faraday Soc.* 8 (1912) 195–206.
- [11] R.M. Bozorth, *Ferromagnetism*, Wiley-VCH, 201 p. (ISBN 0780310322).
- [12] T. Graf, C. Felser, S. Parkin, *Prog. Solid State Chem.* 39 (2011) 1–50.
- [13] L. Offernes, P. Ravindran, A. Kjekshus, *J. Alloys Compd.* 439 (2007) 37–54.
- [14] L. Heyne, T. Igarashi, T. Kanomata, K. Neumann, B. Ouladdiaf, K. Ziebeck, *J. Phys. Condens. Matter* 17 (2005) 4991–4999.
- [15] T. Nobata, G. Nakamoto, M. Kurisu, Y. Makihara, T. Tokuyoshi, I. Nakai, *Jpn. J. Appl. Phys.* 38 (1999) 429–432.
- [16] P. Blaha, K. Schwarz, G. Madsen, D. Kvasnicka, J. Luitz, WIEN2k: An Augmented Plane Wave+Local Orbitals Program for Calculating Crystal Properties, in: K. Schwarz (Ed.), Technische Universität Wien, Austria, 2001.
- [17] P. Blaha, K. Schwarz, J. Luitz, WIEN97: A full Potential Wave Package for Calculating Crystal Properties, Vinnu University of Technology, Austria, 2001.
- [18] J.P. Perdew, Y. Wang, *Phys. Rev. B* 45 (1992) 13244.
- [19] J. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.* 77 (1996) 3865.
- [20] F. Tran, P. Blaha, *Phys. Rev. Lett.* 102 (2009) 226401.
- [21] A.D. Becke, M. Rousell, *J. Phys. Rev. A* 39 (1989) 3761.
- [22] A. Becke, E. Johnson, *J. Chem. Phys.* 124 (2006) 221101.
- [23] W. Kohn, L. Sham, *Phys. Rev.* 140 (1965) A1133.
- [24] H. Monkhorst, J. Pack, *Phys. Rev. B* 13 (1976) 5188.
- [25] F. Murnaghan, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* 30 (1944) 5390.

- [26] C. Evers, C. Richter, K. Hartjes, W. Jeitschko, *J. Alloys Compd.* 252 (1997) 93.
- [27] A. Dwight, *J. Less-Common Metals* 34 (1974) 279.
- [28] K. Kaur, R. Kumar, D.P. Rai, *Alloys Compd.* 763 (2018) 1018.
- [29] C. Çoban, Y.O. Çiftçi, K. Çolakoglu, *Indian J. Phys.* 90 (2016) 1233.
- [30] M. Hachemaoui, R. Khenata, A. Bouhemadou, S. Bin-Omran, Ali H. Reshak, F. Semari, D. Rached, *Solid State Commun.* 150 (2010) 1869–1873.
- [31] M. Mehl, *Phys. Rev. B* 47 (1993) 2493.
- [32] R. Khenata, A. Bouhemadou, A. Reshak, R. Ahmed, B. Bouhafs, D. Rached, Y. Al Douri, M. Rérat, *Phys. Rev. B* 75 (2007) 195131.
- [33] E. Schreiber, O. Anderson, N. Soga, *Elastic Constants and Their Measurements*, McGraw-Hill, New York, 1973.
- [34] M. Born, *Proc. Camb. Philos. Soc.* 36 (1940) 160.
- [35] M. Born, K. Huang, *Dynamical Theory of Crystal Lattices*, edited by parClarendon, Oxford (1956).
- [36] I. Frantsevich, F. Voronov, S. Bokuta, *Elastic Constants and Elastic Moduli of Metals and Insulators*, in: I.N. Frantsevich (Ed.), *Naukova Dumka*, Kiev, 1983, p. 60.
- [37] S. Pugh, *Philos. Mag.* 45 (1954) 823.
- [38] J. Yang, H. Li, T. Wu, W. Zhang, L. Chen, J. Yang, *Adv. Funct. Mater.* 18 (2008) 2880.
- [39] D. Koller, F. Tran, P. Blaha, *Phys. Rev. B* 83 (2011) 195134.
- [40] D. Koller, F. Tran, P. Blaha, *Phys. Rev. B* 85 (2012) 155109.
- [41] O. Miloud Abid, S. Menouer, A. Yakoubi, H. Khachai, S. Bin Omran, G. Murtaza, D. Prakash, R. Khenata, K. Verma, *Superlattices Microstruct.* 93 (2016) 171–185.
- [42] K. Bencherif, A. Yakoubi, N. Della, O. Miloud Abid, H. Khachai, R. Ahmed, R. Khenata, S. Bin Omran, S. Gupta, G. Murtaza, *J. Electron. Mater.* 45 (2016) 3479–3490, <https://doi.org/10.1007/s11664016-4488-3>.
- [43] W. Sargent, *Table of Periodic Properties of the Elements*, Sargent-Welch Scientific, Skokie, IL, 1980.
- [44] H. Kagdada, P. Jha, P. Śpiewak, K. Kurzydłowski, *Phys. Rev. B* 97 (13) (2018) 134105.
- [45] P. Patel, S. Shinde, S. Gupta, S. Dabhi, P. Jha, *Comput. Condens. Matter* 15 (2018) 61–68.
- [46] G. Joshi, R. He, M. Engber, G. Samsonidze, T. Pantha, E. Dahal, K. Dahal, J. Yang, Y. Lan, B. Kozinsky, Z. Ren, *Energy Environ. Sci.* 7 (2014) 4070–4076.
- [47] G. Madsen, D. Singh, *Comput. Phys. Commun.* 175 (2006) 67.
- [48] A. Otero-de-la-Roza, D. Abbasi-Pérez, V. Luana, *Comput. Phys. Commun.* 182 (2011) 2232.
- [49] H. Ehrenreich, H. Philips, *Phys. Rev.* 128 (1962) 1622.
- [50] L. Lew, Y. Voon, L. Ram-Mohan, *Phys. Rev. B* 47 (1993) 15500.
- [51] J. Tell, *Phys. Rev.* 104 (1956) 1760.
- [52] C. Ambrosch-Draxl, J. Sofo, *Comput. Phys. Commun.* 175 (2006) 1.
- [53] M. Dressel, G. Gruner, *Electrodynamics of Solids: Optical Properties of Electrons in Matter*, Cambridge University Press, UK, 2002.

Abstract:

A detailed theoretical investigation on the structural, elastic, electronic, thermoélectric, Thermo-dynamic and optical properties of half-Heusler MRhSb (M = Ti, Zr, Hf) compounds is presented. The computations are carried out using the full potential linear augmented plane wave method (FP-LAPW) within density functional theory (DFT). The optimized lattice parameters are in fairly good agreement with available experimental data. The computed elastic constants (C_{ij}) and their related elastic modul confirm the stability of the studied compounds in the cubic phase and highlight their ductile nature. the modified exchange potential has been used to obtain accurate band strength and band order. Analysis of band structures and densities of states (DOS) profiles reveal the semiconducting nature with an indirect energy band gap (Γ -X). The bonding nature discussed via the electron charge density plot shows a mixture of covalent and ionic character. The evaluation of Seebeck coefficient leads to thermopower $S \geq 500 \mu\text{V.K}^{-1}$ which is very benefic for thermoelectric applications. Estimated thermodynamic characteristic within the quasi-harmonic approximation shows similar behavior for the three compounds. Finally, some optical spectra such as the complex dielectric function, refractive index, reflectivity, energy loss function and absorption are presented.

Keywords: Density functional theory (DFT); Half Heusler; elastic properties; thermoelectric; optical properties.

Résumé :

Dans ce travail nous avons fait une étude théorique détaillée sur les propriétés structurales, élastique, électronique, thermoélectrique, aussi les propriétés thermodynamiques et optiques des composés semi-Heusler MRhSb (M = Ti, Zr, Hf). Les calculs sont effectués en utilisant la méthode des ondes planes augmentées linéaires à potentiel total (FP-LAPW) dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT). Les paramètres de réseau optimisés sont en bon accord avec les données expérimentales disponibles. Les constantes élastiques calculées (C_{ij}) et leurs modules élastiques associés confirment la stabilité des composés étudiés dans la phase cubique et mettent en évidence leur nature ductile. nous avons appliqué une version modifiée proposée par Becke et Johnson (mBJ) pour améliorer le gap d'énergie. L'analyse des structures de bande et les profils de densité d'états (DOS) révèlent la nature semi-conductrice avec un gap d'énergie indirect (Γ -X). La nature de la liaison discutée via le graphique de densité de charge d'électrons montre un mélange de liaisons covalentes et ioniques. L'évaluation du coefficient de Seebeck conduit à une puissance thermique $S \geq 500 \mu\text{V.K}^{-1}$, ce qui est très bénéfique pour les applications thermoélectriques. La caractéristique thermodynamique estimée dans l'approximation quasi-harmonique montre un comportement similaire pour les trois composés. Enfin, certains spectres optiques tels que la fonction diélectrique complexe, l'indice de réfraction, la réflectivité, la fonction de perte d'énergie et l'absorption sont présentés.

Mots clés : théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) ; Semi-Heusler ; propriétés élastiques, propriétés thermoélectriques ; propriétés thermodynamiques ; propriétés optiques.

ملخص:

في هذا البحث قمنا بدراسة نظرية مفصلة و ذلك بحساب الخواص البنيوية ، الإلكترونية ، المرورية، الحرارية، الخواص الديناميكية الحرارية والضوئية لمركبات نصف هسلر Heusler و المتمثلة في المواد (M = Ti, Zr, Hf) MRhSb. تم إجراء العمليات الحسابية باستخدام طريقة الأمثل في اتفاق جيد إلى حد ما مع البيانات التجريبية المتاحة. تؤكد الثوابت المرورية المحسوبة (Cij) ووحداتها المرنة ذات الصلة على ثبات المركبات المدروسة في الطور المكعب وتبرز طبيعتها الصلبة. كما تم استخدام تقريب mBJ-LDA لحساب الخواص الإلكترونية و قد تبين أن هذا التقريب يعطي نتائج قريبة جدا من النتائج التجريبية و خاصة في تحسين طاقة GAP . يكشف تحليل هياكل الشريط وكثافات الحالات (DOS) عن طبيعة أشباه الموصلات مع فجوة نطاق طاقة غير مباشرة (Γ -X). تُظهر طبيعة الترابط التي تمت مناقشتها عبر مخطط كثافة شحنة الإلكترون خليطاً من الرابطة التكافؤية و الأيونية. يؤدي تقييم معامل Seebeck إلى توليد طاقة حرارية $S \geq 500 \mu\text{V.K}^{-1}$ وهو أمر مفيد جداً للتطبيقات الحرارية الكهربائية. تُظهر الخاصية الديناميكية الحرارية المقدره ضمن التقريب شبه التوافقي سلوكاً مشابهاً للمركبات الثلاثة. أخيراً ، يتم تقديم بعض الأطياف البصرية مثل الوظيفة العازلة المعقدة ، مؤشر الانكسار ، الانعكاسية ، وظيفة فقدان الطاقة والامتصاص.

كلمات مفتاحية: مواد نصف هسلر ، الكثافة الدالة الوظيفية (DFT) ، الخواص المرورية ، الخواص الضوئية ، الخواص الحرارية.