

N°d'ordre :

Université de Saida- Dr. Moulay Tahar
Faculté de Technologie

Thèse

Présentée pour obtenir le diplôme de

Doctorat en Sciences

Filière : Electronique

Spécialité : Electronique

Par :

Harzellaoui Abdelkader

Thème :

Prédiction (ab-initio) des nouveaux matériaux XYZ de la famille 18 électrons de valence pour les transducteurs piézo-électriques



Thèse soutenue le date de soutenance devant le jury composé de :

N°	Nom et prénom	Grade	Etablissement	Qualité
01	DJELLOULI Bouazza	Prof.	Université de Saida – Dr. Moulay Tahar	Président
02	ARBOUCHE Omar	Prof	Université de Saida – Dr. Moulay Tahar	Rapporteur
03	SOUDINI Belabbas	Prof	Université de Sidi Bel Abbès	Examineur
04	ABID Hamza	Prof	Université de Sidi Bel Abbès	Examineur
05	SAHNOUN Mohammed	Prof	Université de Mascara	Examineur
06	DAHANI Ameer	MCA	Université de Saida – Dr. Moulay Tahar	Examineur

Remerciements

Je tiens tout d'abord à remercier Mr DJELLOULI Bouazza, Professeur à l'université de Saida qui a accepté cette lourde tâche de présider le jury.

J'exprime ma gratitude à Mr SOUDINI Belabbas, Professeur à l'université de Sidi Belabbes, Mr ABID Hamza, Professeur à l'université de Sidi Belabbes, Mr SAHNOUN Mohammed, Professeur à l'université de Mascara et Mr Dahani Ameer Maître de conférence à l'université de Saida d'avoir accepté à participer au jury et avoir pris le temps de juger ce travail. Leurs compétences et expériences dans le domaine de la physique et de l'électronique va contribuer sans doute à améliorer et faire progresser ce sujet innovant et passionnant.

Je tiens à remercier Monsieur Arbouche Omar, Professeur à la Faculté de Technologie d'université de Saida, qui m'a encadré tout au long de cette thèse. Qu'il soit aussi remercié pour sa gentillesse et pour les nombreux encouragements qu'il m'a prodigués. C'est grâce à lui que j'ai pu concilier avec bonheur recherche théorique pendant cette thèse. Je tiens aussi à remercier Monsieur Amara Kada, Professeur à l'université de Saida, pour ces précieuses aides .

Je tiens en outre à remercier tous les membres du groupe de recherche du laboratoire LTC de l'université de Saida : Mr Mansouri Boualem Mr.Bouhmidi Rachid,Chetioui Mohamed,Bouras Bouhafs,Damou Mehdi,Chekila Abdelfatah pour le soutien et encouragement.Sans Oublier mes collègues Enseignants de la Faculté d Technologies.

Un grand merci au personnels administratifs qui par leur disponibilité ont su faciliter toutes les tâches administratives.

Dédicace

A MON DEFUNT PERE.

ET A MON HONORABLE MAMAN.

A MA CHERE EPOUSE.

ET A MES DEUX ADORABLES FILLE ET FILS : AMANI ET YACINE.

A MES FRERES ET SŒURS.

A TOUTE MA FAMILLE.

Sommaire

Liste des Abréviations

Liste des Tableaux

Liste des Figures

Introduction Générale.....	1
Chapitre I : Généralité sur les Composés Heusler	
I.1.Introduction	5
I.2. Nomenclature des composés Heusler.....	5
I.2.1. Nomenclature des composés de type half-Heusler	5
I.2.2. Nomenclature des composés de type Heusler.....	6
I.3. Structure Cristalline des composés de Heusler.....	6
I.3.1. Structure Cristalline des composés de type half-Heusler (XYZ).....	7
I.3.2. Structure Cristalline Composé de type Heusler X_2YZ	9
I.4. Aspect Semi-conducteur des composés de type half-Heusler	10
I.4.1. Les phases Nowotny-Juza phases.....	11
I.5. Propriétés et Structure électronique des types half-Heusler.....	13
I.5.1. Structure bande des Heusler.....	14
I.5.2. Phénomènes d'ordre et de désordre dans les composés de Heusler.....	15
I.5.2.1 Phénomènes d'ordre et de désordre dans les composés de type half-Heusler	15
I.6. Détermination de structure.....	17
I.7. Relation entre les composés de type Heusler et les Perovskites.....	18
I.8. Magnétisme dans le half-Heusler.....	19
I.9. Applications des composés half Heuslers	20
I.9.1. Applications des composés de type half Heusler en Thermoélectricité.....	21
I.9.2. Composés Heusler dans les appareils pour applications Spintroniques.....	22

I.10. Synthèse des composés Heusler	24
--	-----------

Chapitre II : Théorie de la fonctionnelle de la densité DFT et DFPT

II.1. Introduction.....	26
II.2. Le problème à plusieurs électrons et ses approximations.....	26
II.3. Théorie de fonctionnelle de la densité (DFT).....	29
II.3.1. Équations de Kohn-Sham.....	31
II.3.2. Système auxiliaire sans interaction.....	31
II.4. Mappage de Kohn-Sham.....	33
II.5. Recherche de la densité électronique de l'état fondamental.....	34
II.6. Approximation de l'énergie d'échange et de corrélation.....	36
II.6.1. Approximation de la densité Locale (LDA).....	37
II.6.2. Approximation des gradients généralisée (GGA).....	38
II.7. Résolution des équations de Kohn-Sham.....	38
II.7.1. Méthode auto-cohérente.....	39
II.8. Théorème de Bloch	40
II.8.1. Intégration de la première zone de Brillouin.....	41
II.8.2. Base d'ondes planes.....	42
II.9. Fusion de la DFT avec la théorie des perturbations.....	43
II.9.1. Théorie de Sternheimer.....	43
II.9.2. Développement des perturbations.....	44
II.10. Théorie de la fonctionnelle de la densité perturbée (DFPT).....	47

SOMMAIRE

II.11. Théorie des Pseudopotentiels.....	48
II.11.1. Définition.....	48
II.11.2. Pseudo-potentiels conservant la norme	49
II.11.3. Projet PseudoDojo.....	51
II.11.4. Procédure de génération d'un pseudopotentiel.....	52

Chapitre III : Piézoélectricité

III.1 Introduction	54
III.2 Effets des déformations sur les solides périodiques.....	54
III.3. Théorie d'élasticité.....	56
III.4. Piézoélectricité.....	58
III.4.1. Historique.....	58
III.4.2. Effet piézoélectrique direct	59
III.4.3. Effet piézoélectrique inverse	60
III.4.4. Application de la piézoélectricité.....	60
III.4.4.1 Transducteur acoustique piézoélectrique.....	61
III.4.5. Matériaux piézoélectrique.....	63
III.4.6. Effet piézoélectrique à l'échelle atomique.....	63
III.5. Méthodes de calcul de la piézoélectricité.....	64
III.5.1 Méthode de Berry phase.....	64
III.5.1.1 Application de théorie Berry phase	66
III.5.2. calculer des propriétés piézoélectriques par la Méthode de la DFPT.....	69
III.5.2.1 Aperçu général sur la DFPT	69
III.5.2.2 Détermination du Tenseur de réponse élémentaire.....	70

SOMMAIRE

III.5.2.3. Tenseurs à ions relaxés.....	74
III.6. Le package ABINIT.....	76
III.6.1. Cadre théorique.....	77
III.6.2. Fonctions de réponse dans ABINIT.....	78
III.6.2.1 Définition des perturbations dans Abinit.....	78
 Chapitre IV : Résultats et Discussions	
IV.1.Introduction.....	81
IV.2. Détails techniques.....	81
IV.3. Test de convergence.....	83
IV.4. Propriétés structurales des composés FeVX (X = P, As et Sb).....	86
IV.3.1. Enthalpies de formation.....	89
IV.5. Calcul des Propriétés électroniques.....	89
IV.5.1. Densité d'état.....	91
IV.6. Calcul des propriétés Élastiques, Piézoélectriques et Diélectriques.....	96
IV.6.1 Calcul des constantes élastiques.....	96
IV.6.2 Calcul des coefficients piézoélectriques.....	99
IV.6.3. Calcul des Propriétés diélectriques.....	100
Conclusion Général et perspective.....	104
Bibliographies.....	109
Annexes	123
Publication	

Liste des *Abréviations*

Nomenclature

Liste des Abréviations utilisées dans cette thèse :

ZB : Zone de Brillouin (*Brillouin zone*)

DFT : Théorie de la fonctionnelle de la densité (*Density functional theory*)

LDA : Approximation de la densité locale (*Local density approximation*)

GGA : Approximation du gradient généralisée (*Generalized gradient approximation*)

DOS : Densité d'états (*Density of States*)

IUPAC : International Union of Pure and Applied Chemistry.

LMTO : Muffin linéaire orbital (linear muffin tin orbital)

COHP : Hamiltonienne orbitale cristalline

ICSD : International structures cristallines inorganiques

RE : Terre rare

Cfc : Cubique à face centrée

GMR : MagnétoRésistance Géant

TMR : MagnétoRésistance Tunnel

CPP : Courant Perpendiculaire au Plan

CIP : Courant Parallèle à l'Interface

BO : Born-Oppenheimer

KS : Kohn sham

HK : Hohenberg-Kohn

DFA : Approximations fonctionnelles de densité communes

PBE : Perdew, Burke et Ernzerhof

BLYP : Becke, Lee, Yang et Parr

ONCVSP : pseudopotentiel conservant la norme

ANADDB : Analysis of Derivative DataBase

Cfc : Cubique à face centrée

Liste des Tableaux

Chapitre I : Généralité sur les Composés Heusler

Tableau I.1. Occupations de site inéquivalentes au sein de la structure de type C1b. Les atomes sur les positions Wyckoff 4a et 4c forment un sous-réseau de type ZnS; les atomes dans la position 4b occupent les trous octaédriques	7
Tableau I.2. Occupation de site et formule générale pour les composés Half-Heusler ordonnés différemment.	17
Tableau I.3. Comparaison des propriétés caractéristique des semi-conducteurs, Heusler et Pérovskite.	19

Chapitre III : Piézoélectricité

Tableau III.1 : Constantes complexes des matériaux et paramètres et Maçons.[137]	60
--	----

Chapitre IV : Résultats et Discussions

Tableau IV.1 : Configuration électronique des composés FeVX	82
Tableau IV.2 : Résultats de calcul ab initio , optimisation de la maille, module de masse (bulk modulus) et sa dérivé composés FeVX(X=P, As et Sb) .	88
Tableau IV.3 : Energie de formation des composés FeVX	89
Tableau IV.4 : Valeurs calculé de l'énergie de la bande interdite pour les composés FeVX(X=P, As et Sb).	91
Tableau IV.5: Valeur calculé des propriétés mécaniques (C_{ij} (GPa), B (GPa), G (GPa), Y (GPa) et ν) des composés half-Heusler FeVX(X=P, As, Sb) avec les approximations LDA et GGA	98
Tableau IV.6 : Calcul des coefficients piézoélectrique (e_{14} , d_{14}) et le coefficient de couplage électromécanique k_{14} avec l'approximation LDA et GGA.	100
Tableau IV.7 : Classement des composés half-Heusler selon le coefficient de couplage électromécanique avec l'approximation, LDA et GGA	102

Liste des Figures

Chapitre I : Généralité sur les Composés Heusler

Figure I.1. Tableau périodique des éléments. Les matériaux Heusler susceptibles d'être formé par combinaison des différents éléments selon la palette de couleurs.	6
Figure I.2. (a) :Structure de Rocksalt, (b) :Structure de zinc blende et leurs relations avec la structure Half-Heusler en (c) et Heusler en (d).	9
Figure I.3. (a) la structure CsCl et (b) la structure Heusler qui est décalée de $(1/4, 1/4, 1/4)$ par rapport à la cellule standard pour rendre visible la superstructure CsCl.	10
Figure I.4. Distribution de densité de charge de Si, et structures tétraédriques remplies associées.	11
Figure I. 5. Illustration schématique de l'hybridation de phases de Nowotny-Juza semi-conductrices en utilisant l'exemple de LiAlSi. Les orbitales hybrides sont formées par le sous-réseau covalent [AlSi], l'état Li s anti-liant vide est situé au-dessus de ces orbitales hybrides.	12
Figure I. 6. Structure de bande de différents matériaux: (a) isolant;(b) : semi-conducteur; (c) : conducteur; (d) : isolant topologique; (e) :topologique semi-métallique.	15
Figure I.7. Aperçu des types de désordre les plus importants survenant dans la structure de Half-Heusler : (a) trouble de type CaF_2 , (b) trouble de type NaTl, (c) trouble de type Cu_2MnAl , (d) trouble de type CsCl,.	16
Figure I.8. Densité des états (DOS) pour TiNiSn. La zone grisée correspond au DOS du composé ordonné. Déjà 5% des troubles de type CaF_2 ou de type CuMnAl entraînent une nette diminution de la taille de l'écart (lignes droites). Pour 50% de désordre, cependant, la bande interdite est complètement fermée (lignes pointillées).	18
Figure I.9. Comparaison entre les structures cristallines du composé Heusler et Perovskite.	18
Figure I.10. Configurations magnétiques dans les Heusler	20
Figure I.11. Etat de l'art concernant l'efficacité thermoélectrique des composés Half-Heusler.	22
Figure I.12. Illustration des dispositifs spintroniques de base.	23

Chapitre II : Théorie de la fonctionnelle de la densité DFT et DFPT

Figure. II.1. illustration du théorème1 de Hohenberg-Kohn.	29
Figure II.2: illustration de l'idée principale du schéma Kohn-Sham.	31

Figure II.3 : Organigramme du cycle auto-cohérent pour la solution des équations KS (II.26) obtenue à partir de cette référence. 39

Figure II.4. Principe du pseudo-potentiel 50

Figure II.5 : Organigramme pour générer un pseudopotentiel. 53

Chapitre III : Piézoélectricité

Figure III.1 : cube avant et après déformation, incluant l'effet de rotation 54

Figure III.2: Coupe de l'élément de volume V à travers le plan xy, indiquant les forces (externes) agissant sur celui-ci après déformation. 57

Figure III.3 : Model électrique d'un transducteurs acoustique piézoélectrique 61

Figure III.4 : Configuration ionique de (a) phase paraélectrique et (b) phase ferroélectrique. (c) Déplacement ionique selon une force externe. 64

Figure III.5: (a), Phase Berry pour la déformation $[0\ 0\ 0\ \in \sqrt{3}\ \in 0]$ Produisant la constante e_{15} de la structure wurtzite ZnO, (b) la même que (a) mais concerne la phase Berry Berry phase φ_3 68

Figure III.6 : Déformation interne des structures cristallines 68

Chapitre IV : Résultats et Discussions

Figure IV.1 : Structure cristalline des Composés FeVX(X=P,As,Sb). 82

Figure IV.2 : Teste de convergence de l'énergie totale en fonction de l'énergie de coupure pour les composés FeVX(X=P,As et Sb) avec LDA et GGA 84

Figure IV.3: L'énergie totale en fonction du nombre des k-points pour les composés FeVX (X=P, As et Sb) avec LDA et GGA 85

Figure. IV.4 : Variation de l'énergie en fonction du volume des composés FeVX(X=P, As, Sb) 87

Figure. IV.5 : Structure de bande des composés FeVX(X : P, As et Sb) en LDA et GGA) 90

Figure. IV.6 : Densité d'état du composé FeVP (a : Totale Dos en GGA, c :Dos Partiel en GGA, b :Totale Dos en LDA, d : DOS partiel en LDA). 92

Figure. IV.7 : Densité d'état du composé FeVAs (a : Totale Dos en GGA, d : Dos Partiel en GGA, b :Totale Dos en LDA, c : DOS partiel en LDA). 93

Figure. IV.8 : Densité d'état du composé FeVSb (a : Totale Dos en GGA, c : Dos Partiel en GGA, b : Totale Dos en LDA, c : DOS partiel en LDA). 94

Figure IV.9 : Illustration schématique de l'hybridation de FeVX semi-conducteur. 95

Introduction Générale

Introduction Générale

Depuis la découverte de la piézoélectricité par Pierre et Jacques Curie en 1880 [1], les matériaux piézoélectriques sont devenus une partie importante dans les applications d'ingénierie, ainsi que dans la vie quotidienne. L'effet piézoélectrique est la faculté d'un matériau à produire de l'électricité en se déformant et inversement il se déforme par application d'un champ électrique. Ce dernier phénomène est connu sous le nom « d'effet inverse » est utilisé dans les actionneurs. Le premier est appelé effet direct et est utilisé pour détecter les changements de pression dynamique, les changements d'accélération (dus aux chocs ou aux vibrations) et les changements de force [2]. Grâce à une conception et à une sélection appropriées des matériaux, la gamme de fréquences que les composés piézoélectriques peuvent détecter (exemple : changements de force ou de mouvement) est située dans un intervalle de moins de 1 Hz à plusieurs MHz.

La recherche des matériaux diélectriques performants amena différents groupes de recherche au découvert de la présence de l'effet piézoélectrique dans les matériaux à base de céramique de synthèse. Ces derniers sont composés d'oxydes à structure pérovskite telle que le titanate de baryum (BaTiO_3) puis plus tard les titano-zirconates de plomb ($\text{PbZr}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_3$, abrégé en PZT). La majorité des transducteurs céramiques piézoélectriques sont basées sur le PZT, vue leur performance et leurs structures cristalline [3]. En effet, la présence d'ions du titane ou zirconium à coordination octaédrique au centre de la cellule unitaire contribuent fortement à l'apparition de l'effet piézoélectrique. On peut aussi noter, le changement de phase des PZT à basse température ce qui engendre l'apparition d'une polarisation spontanée qui persiste à 0°K [4]. Néanmoins, le recyclage et l'élimination des dispositifs piézoélectriques contenant du PZT suscitent des inquiétudes en raison de la toxicité de l'oxyde de plomb. Ces derniers se vaporisent pendant le traitement et restent dans l'environnement, causant des problèmes sanitaires.

Le domaine d'application des matériaux piézoélectriques est très vaste par le fait qu'ils peuvent être exploités dans le sens direct ou inverse ou bien les deux à la fois. Un transducteur piézoélectrique est caractérisé par un ensemble de coefficients qui dépendent intrinsèquement du matériau. Les valeurs de ces coefficients contribuent énormément aux performances du transducteur. En effet, le coefficient de couplage électromécanique noté k_t , dont la valeur est comprise entre 0 et 1, fourni l'information sur le rendement du composé,

Introduction Générale

c'est-à-dire la capacité du matériau à convertir l'énergie électrique en énergie mécanique et inversement. Mathématiquement ce coefficient dépend des coefficients piézoélectriques, constantes diélectriques et les constantes élastiques. Pour pouvoir utiliser le composé piézoélectrique dans les simulations électronique, la connaissance des paramètres physique est une priorité. Le problème à résoudre dans le cadre de ce travail de thèse, c'est de calculé les différents coefficients piézoélectriques dans ternaire de type XYZ à travers un calcul ab initio.

Les matériaux étudiés dans le cadre de cette thèse sont les composés half-Heusler, FeVX ($X : \text{P, As, Sb}$) à 18 électrons de valence de type MgAgAs , cubique de groupe d'espace $F-43m$. On note que ce type de matériaux exploité par Claudia Fesler et al [5].

L'histoire de l'une des classes de matériaux les plus passionnantes remonte à l'année 1903 lorsque Fritz Heusler [6] a découvert qu'un alliage de composition Cu_2MnAl qui possède un comportement ferromagnétique, bien qu'aucun des atomes le constituant ne soit ferromagnétique [7]. Ce matériau remarquable et ses parents, qui comprennent désormais une vaste collection de plus de 1000 composés, sont maintenant connus sous le nom de composés Heusler. De manière surprenante, les propriétés de nombreux composés Heusler peuvent être prédites en comptant simplement le nombre d'électrons de valence [5]. Par exemple, les composés non magnétiques de Heusler avec environ 27 électrons de valence sont supraconducteurs. Les semi-conducteurs présentent une autre sous-classe majeure avec plus de 250 candidats et sont considérés comme des matériaux novateurs pour les technologies énergétiques. Leurs bandes interdites peuvent être facilement réglées de 0 à 4 eV par modification de leurs compositions chimiques. Ainsi, ils ont attiré une attention remarquable en tant que candidats potentiels pour les applications de cellules solaires, thermoélectriques et piézoélectrique...etc.

Ce travail de thèse contribue à l'étude des propriétés structurales électronique, élastique, piézoélectrique et diélectrique des composés half-Heusler FeVX ($X=\text{P,As,Sb}$). La majorité du travail est numérique et utilise les méthodes des calculs du premier principe implémenté dans le code Abinit

Ce travail de thèse est organisé comme suit :

Le premier chapitre un aperçu général sur les composés de Heusler est présenté. Leurs nomenclatures basées sur la symétrie du réseau de points qui décrivent la périodicité de la structure cristalline sont aussi présenté. La présence d'une bande interdite variable permet à

ces matériaux de passer d'une phase à une autre, cette caractéristique a été exploitée par des laboratoires de recherche afin de réaliser des applications pour des fins technologiques. Parmi les applications citées dans le cadre de cette thèse sont la thermoélectricité et les applications en spintroniques. L'aspect semi-conducteur de ces matériaux est parmi les paramètres indicateurs de la polarisation, est détaillé dans ce chapitre. Enfin une partie concernant la synthèse de ces matériaux est aussi abordée dans le cadre de ce chapitre.

Le calcul des propriétés des matériaux est effectué, en deux étapes. La première étape, nécessite la connaissance de la composition chimique des matériaux alors que la deuxième étape consiste à résoudre l'équation de Schrödinger par les méthodes *ab initio*. Le deuxième chapitre est divisé en trois parties. La première partie est réservée à la résolution de l'équation de Schrödinger dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) au moyen de deux approximations. La première c'est l'approximation de la densité locale (LDA), la deuxième c'est celle du gradient généralisé (GGA). Dans la deuxième partie nous avons abordé le sujet de la théorie des perturbations comme introduction à la théorie de la fonctionnelle de la densité perturbée (DFPT). Et enfin, la dernière partie du chapitre décrit en détail la technique des ondes planes et le pseudo-potentiel (pp-pw) fortement utilisé dans le code Abinit.

Le troisième chapitre est aussi devisé en trois parties. La première partie est un résumé sur la théorie d'élasticité et les déformations. Une présentation du model de Mason relative aux transducteurs acoustiques piézoélectrique est aussi présenter afin d'ouvrir la voie vers la simulation des composants piézoélectriques dans les systèmes électroniques. La deuxième partie est consacrée aux techniques de calcul de la piézoélectricité, la première est celle de phase Berry et la deuxième c'est la technique basée sur la DFPT. La troisième partie est réservée à une présentation du code Abinit ainsi qu'un exemple de calcul de la fonction de réponse.

Le quatrième chapitre est réservé exclusivement aux résultats de notre prédiction relative aux composés, (FeVP, FeVAs et FeVSb). Les différents résultats obtenus sont interprétés et compares avec les travaux disponible dans la littérature. Dans le cadre de ce travail nous avons aussi tenue en compte du problème de la rigidité des matériaux, pour cela une partie réservé au calcul des paramètres en relation à savoir le module de compressibilité, le coefficient de flexion, le module Young et le coefficient de Poisson. Suite à L'inexistence d'éléments de comparaison de nos résultats, particulièrement les propriétés piézoélectriques

Introduction Générale

nous avons utilisé le composé GaAs comme model témoin afin valider nos calculs. Finalement, notre travail est terminé par une conclusion et perspectives.

La partie annexe est réservée aux instructions du code Abinit utilisées dans le cadre de ce travail de thèse.

Chapitre I :
Généralité sur les Composés
Heusler

I.1.Introduction

Les composés d'Heusler (structure C1b) sont connus à travers la richesse de leurs propriétés physiques qui comprennent le ferromagnétisme, des propriétés de mémoire, de semi-conducteurs, de thermoélectricité, de piézoélectricité et de l'état fascinant d'isolant topologique [8,9].

Ce chapitre est une synthèse de l'étude publiée par T. Graf [10]. Tout d'abord, nous présentons la nomenclature générale des composés de Heusler et de leurs structures cristallines. Parmi les propriétés physiques de Heusler qui nous intéresse pour la suite de ce travail, sont le caractère semi-conducteur de ce type de matériau ainsi que la liaison chimique entre les différentes espèces. Nous avons donc réservé une partie pour la description de l'aspect semi conducteur et une partie pour l'approche d'orbital moléculaire. Cette dernière permet d'une part la compréhension de l'origine de la formation de la bande interdit, et d'autre part l'identification des types de liaison au sein de ces matériaux. Un aperçu sur les propriétés structurelles mettant l'accent sur le phénomène de désordre, les propriétés magnétiques, l'application en spintronique et la thermoélectricité sera exposé.

Enfin, nous présentons une comparaison entre les composés de Heusler et les structures pérovskites. Ces dernières sont connues dans les applications en piézoélectricité. Ce chapitre sera conclu par un aperçu sur la synthèse des matériaux de Heusler.

I.2. Nomenclature des composés de Heusler

I.2.1. Nomenclature des composés de type half-Heusler

En général, les matériaux half-Heusler XYZ peuvent être définis comme des composés constitués d'une partie covalente et d'une partie ionique. Les atomes X et Y possèdent un caractère cationique distinct, tandis que l'atome Z est considéré comme un élément anionique. Dans la littérature la nomenclature est variable, allant d'un tri par ordre alphabétique des éléments, selon leur électronégativité ou aléatoirement, ainsi trois permutations possibles peuvent être obtenues. Dans cette étude, c'est l'ordre reflétant l'électronégativité qui est retenu. L'élément le plus électropositif (qui peut être un élément du groupe principal, un métal de transition ou un élément de terre rare) est placé au début de la formule. L'élément le plus électronégatif est un élément du groupe principal de la seconde moitié du tableau périodique est mis à la fin (Z), comme exemples : LiAlSi, Zr NiSn, Lu AuSn [11,12]. La figure I.1 montre la distribution des éléments X, Y et Z dans le tableau périodique.

<

Figure I.1. Tableau périodique des éléments [10]. Matériaux de Heusler susceptibles d'être formés par combinaison des différents éléments selon la palette de couleurs.

I.2.2. Nomenclature des composés de type Heusler

Dans le passé, les composés de Heusler étaient souvent interprétés comme étant des alliages intermétalliques, bien que la description en tant que composés intermétallique soit plus appropriée en raison de leurs ordres atomiques. Les composés ternaires de type Heusler ont la formule générale X_2YZ , où X et Y sont des métaux de transition et Z est un élément du groupe principal. Cependant, dans certains cas, Y est remplacé par un élément de terre rare ou un métal alcalino-terreux. Traditionnellement, le métal, qui existe deux fois, est placé au début de la formule, tandis que l'élément du groupe principal est placé à la fin. Par exemple, les composés Co_2MnSi , Fe_2VAl [13,14]. Néanmoins des exceptions apparaissent dans le cas des composés où, un élément peut être défini comme étant le plus électropositif, par exemple le $LiCu_2Sb$ et YPd_2Sb [15], dans ces cas, l'élément électropositif est mis au début en accord avec la nomenclature IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry).

I.3. Structure Cristalline des composés de Heusler

Il existe deux familles distinctes de composés de type Heusler ayant la composition stœchiométrie suivante :

1. Avec la stœchiométrie 1 : 1 : 1.
2. Avec la stœchiométrie 2 : 1 : 1.

I.3.1. Structure Cristalline des composés de type half-Heusler (XYZ)

Les composés de la première famille ont la formule générale XYZ, cristallisent dans une structure cubique non centrosymétrique (groupe spatial n° 216, F43m, C1b) qui est une variante ternaire ordonnée de la structure CaF₂ et peut être dérivée de la structure tétraédrique type ZnS par remplissage des sites du réseau octaédrique, voir la figure I.2. L'une des caractéristiques de ce type de structure, c'est la présence de trois sous-réseaux (cfc) interpénétrant, dont chacun est occupé par les atomes X, Y et Z [16]. Les positions Wyckoff correspondantes sont 4a (0, 0, 0), 4b (1/2, 1/2, 1/2) et 4c (1/4, 1/4, 1/4) dans la phase chimique la plus ordonnée. En réalité, il existe trois arrangements atomiques inéquivalents possibles pour ce type de structure, tel que résumé dans le tableau I.1. Généralement, la structure half-Heusler peut être vue comme un sous-réseau ZnS (positions Wyckoff 4a et 4c) dans lequel les sites octaédriques sont occupés (4b). Cette description met l'accent sur l'interaction de liaison covalente entre deux des éléments contenus qui jouent un rôle majeur dans les propriétés électroniques du matériau. En revanche, il convient de mentionner que les atomes en position 4a et 4b forment un sous-réseau de type NaCl (l'interaction entre ces deux atomes montre un caractère ionique fort). L'ordre spécifique des atomes dépend essentiellement de la nature chimique des éléments. Généralement, l'ordre atomique des types I et II (voir tableau 1) est fréquemment observé.

Tableau I.1. Occupations de site inéquivalentes au sein de la structure de type C1b. Les atomes sur les positions Wyckoff 4a et 4c forment un sous-réseau de type ZnS; les atomes dans la position 4b occupent les trous octaédriques [10].

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

Dans le cas du composé, MgAgAs l'élément Ag et l'anion As forment le sous-réseau covalent ZnS, tandis que les éléments Mg et Ag construisent le réseau de type NaCl [17]. Par conséquent, l'élément As est coordonné par huit monovalents et divalents cations. Même si le composé MgAgAs constitue un prototype affecté à tous les composés half-Heusler, il faut

préciser que ce matériau cristallise en fait avec un ordre atomique différent de celui de la plupart des autres composés half-Heusler [18]. Dans ce cas, une situation particulière se présente : le prototype attribué est lui-même une exception! MgCuSb est un exemple qui représente correctement l'arrangement atomique dans la plupart des matériaux half-Heusler [17,19] ; ici, les anions, Cu et Sb forment le sous-réseau ZnS, alors que les éléments Mg (électropositif) et Sb (électronégatif), occupent le sous-réseau de type NaCl ionique. Ainsi, l'élément Cu est coordonné par quatre atomes de Mg et quatre atomes Sb sous forme d'un cube idéal.

Le choix préféré entre les deux arrangements atomiques décrits précédemment, dépend d'une part de la différence de taille entre les atomes impliqués, et d'autre part du type d'interaction interatomique. Si la différence de taille des cations impliqués est faible (Mg, Ag), l'anion a huit cations dans cette sphère de coordination et chaque cation est entouré de quatre anions. Selon la chimie organique des métaux, il est bien connu que certains métaux présentent une forte tendance à former des liaisons covalentes, par exemple le Mg, Ag ou Li. Cette propriété favorise la formation d'un réseau covalent de type ZnS si de tels éléments sont contenus dans les composés. Cependant, si les cations montrent des différences distinctes de taille et l'interaction métal-métal est dominante, par exemple dans le cas du MgCuSb , l'anion (Sb) est coordonné par quatre cations (Cu), alors que pour sa part le Cu est coordonné par quatre anions et quatre cations et l'élément Mg par quatre cations. D'autres exemples de ce type d'ordre sont tous des composés de type half-Heusler contenant deux métaux de transition et les matériaux de terre rare (RE) ; Dans la littérature, les deux variantes sont étiquetées avec le même prototype, de type LiAlSi [18]. Cependant, la plupart des composés half-Heusler contenant deux métaux de transition sont désignés avec une structure de type MgAgAs [18], ce qui est en fait faux[10]. Nous tenons à souligner que l'affectation correcte des positions du réseau est essentielle pour comprendre les relations structure-propriété de ces matériaux et que des précautions particulières doivent être prises en considération lors des études théoriques pour obtenir des résultats corrects. Les différentes relations sont illustrées sur la figure I.2.

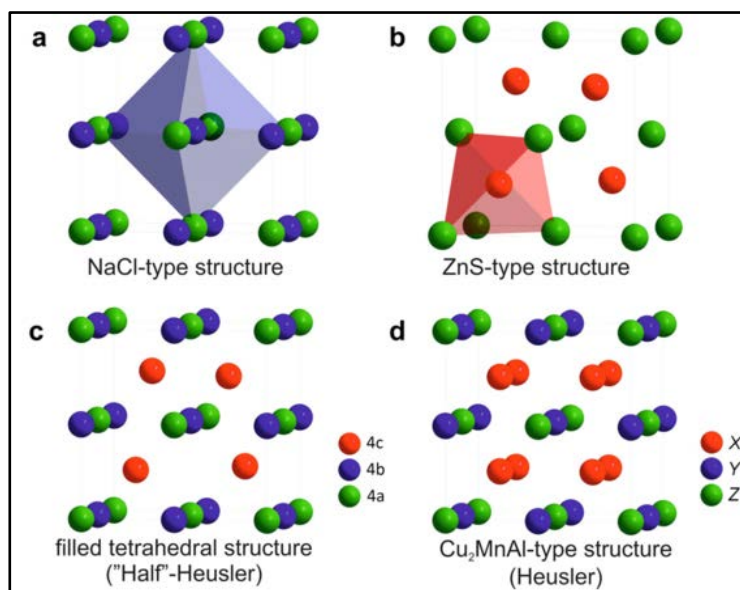


Figure I.2. (a) : Structure de Rocksalt, (b) : Structure de zinc blende et leurs relations avec la structure half-Heusler en (c) et Heusler en (d) [10].

I.3.2. Structure Cristalline des composés de type Heusler (X_2YZ)

Les composés de Heusler X_2YZ , cristallisent dans une structure cubique $Fm\bar{3}m$ (groupe d'espace n° 225) avec Cu_2MnAl (L21) comme prototype,[11 ,19,20]. Les atomes X occupent la position Wyckoff 8c ($1/4, 1/4, 1/4$), les atomes Y et Z sont situés en 4a (0, 0, 0) et 4b ($1/2, 1/2, 1/2$), respectivement. Similairement aux matériaux half-Heusler, cette structure se compose de quatre sous-réseaux cfc interpénétrant, dont deux sont occupés par les atomes X. Un réseau de type sel de roche (Rocksalt) est formé par l'élément le moins électropositif et le plus électropositif (Y et Z). En raison de leur interaction ionique, ces éléments sont coordonnés de manière octaédrique. Par contre, tous les sites tétraédriques sont remplis par X. Cette structure peut aussi être interprétée comme un sous-réseau de type zinc blende, constitué par les éléments X et Z, le second X occupe les sites tétraédriques restants, alors que Y est situé dans les sites octaédriques. Ces différentes relations sont illustrées sur la figure I.2.

Dans la littérature, les composés de type Heusler sont souvent décrits par une superstructure de type CsCl, ce qui est raisonnable dans l'hypothèse d'un désordre sur les sites Y et Z et si les arêtes de la maille unitaire de la cellule de type Heusler sont décalés de ($1/4, 1/4, 1/4$) par rapport à la cellule $Fm\bar{3}m$. La combinaison des deux réseaux cfc du site X conduit à un simple réseau cubique. Les atomes Y et Z occupent les centres du réseau cubique simple, ce qui donne la superstructure de type CsCl. Ce type de désordre entre les sites Y et Z

est souvent observé dans les systèmes Heusler semi-métalliques mais, heureusement, il n'affecte pas significativement les propriétés. La cellule Heusler décalée, ainsi que la structure CsCl, sont illustrés sur la figure I.3. Cette description fournit une compréhension intuitive d'une règle de conception: la combinaison de deux alliages binaires cristallisant dans la structure de type CsCl conduit à la formation de composés de type Heusler [21].

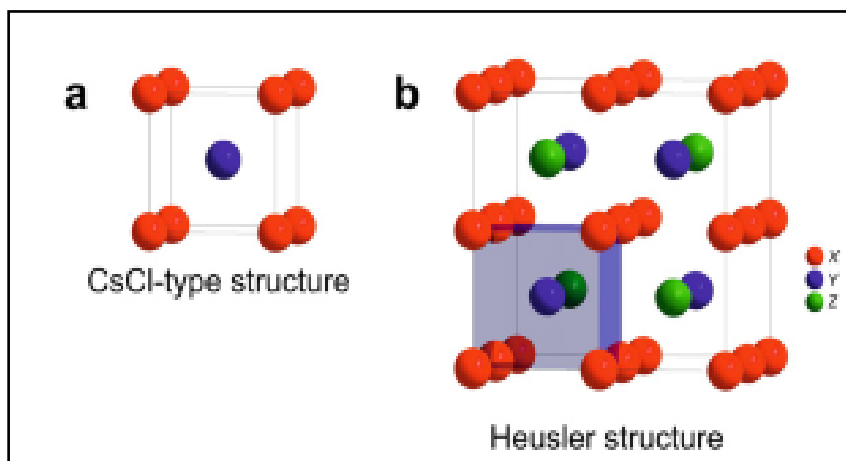


Figure I.3 : (a) la structure CsCl, (b) la structure Heusler décalée de $(1/4, 1/4, 1/4)$ par rapport à la cellule standard pour rendre visible la superstructure CsCl [10].

I.4. Aspect Semi-conducteur des composés de type half-Heusler

Les semi-conducteurs ternaires avec une stœchiométrie 1 : 1 : 1, sont étroitement liés au silicium et aux semi-conducteurs binaires tels que le GaAs. Partant d'un réseau binaire, les matériaux ternaires peuvent être dérivés par ajout d'atomes dans les sites vides du réseau. Par conséquent, ces composés sont appelés « structures tétraédriques pleines ».

Au sein de cette classe de matériaux, plusieurs sous-groupes doivent être différenciés :

1. Les phases Nowotny-Juza $A^I B^{II} C^V$ avec $A^I = \text{Li, Cu, Ag}$, $B^{II} = \text{Be, Mg, Zn}$ et Cd et $C^V = \text{N, P, As, Sb et Bi}$ sont bien connues comme des semi-conducteurs à bande interdite selon les références [22,23]. Ils ont été rapportés pour la première fois par Juza et Hund dans les années 40 [22,24] et ont fait l'objet d'un examen théorique approfondi dans les années 80 [25,26].
2. Les phases $A^I B^{III} C^{IV}$ sans nom (par exemple LiAlSi [24] et LiGaSi [27]).

3. Les phases $A^{II}B^{II}C^{IV}$ (par exemple Mg_2Si [28]) appartiennent également au groupe des structures tétraédriques remplies. Si les métaux de transition sont contenus dans ces matériaux, ils sont appelés composés half-Heusler.

La comparaison des différentes structures tétraédriques remplies montre des différences distinctes dans la distribution de la densité de charge tel que indiqué sur la figure I.4. Le matériau parent (Si) est un élément covalent avec des liaisons orientées le long des lignes de connexion. Dans le $LiAlSi$, la majeure partie de la densité de charge est située au niveau du silicium, cependant, une liaison dirigée dans le sous-réseau $[AlSi]$ est observée. Cette interaction covalente devient plus faible lorsque l'on passe au $LiMgN$ où la densité de charge s'accumule au niveau des atomes d'azote (N). Le matériau $TiCoSb$ présente un cas intermédiaire, où une combinaison de liaisons, non orientées (interaction ionique) et orientées (interaction covalente) jouent un rôle important. Ces considérations montrent que la différence d'électronégativité est un facteur important qui détermine la nature de liaison des matériaux.

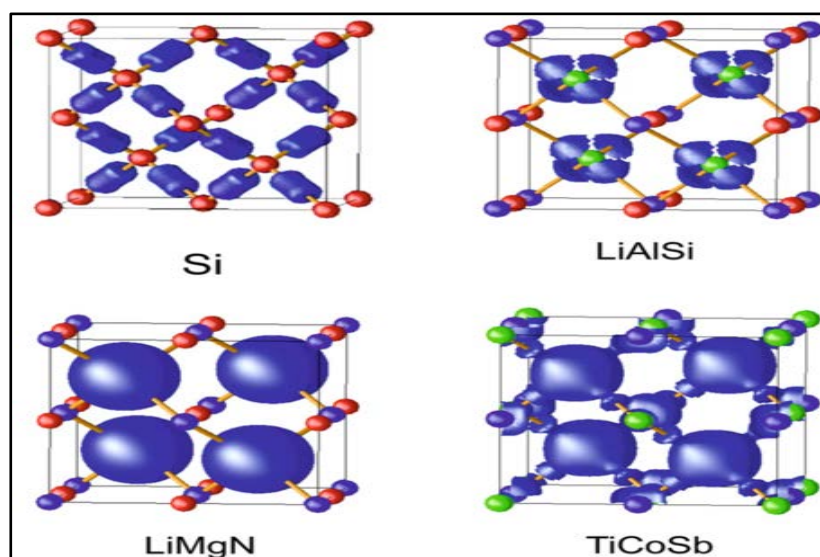


Figure I.4 : Distribution de densité de charge de Si, et structures tétraédriques remplies associées [10].

I.4.1. Les phases Nowotny-Juza

Les propriétés des phases Nowotny-Juza sont fortement déterminées par leur ordre cristallin et la structure électronique qui en résulte. La liaison chimique dans ces composés est illustrée sur la figure I.5. Dans cette dernière Le composé $LiAlSi$ est choisi comme exemple.

Comme décrit dans la section I.4, les espèces Al et Si forment un sous-réseau de type zinc blende. Le sous-réseau ionique type NaCl est formé par Li et Al par analogie avec MgAgAs. En raison de la nature covalente du sous-réseau tétraédrique, la liaison chimique entre les orbitales atomiques correspondantes peut être décrite par une approche d'orbitale moléculaire. Les orbitales hybrides sp^3 , des éléments Al et Si forment un ensemble de quatre orbitales dégénérées liantes et anti-liantes, séparées par un écart énergétique. D'autre part, le lithium transfère son électron 2s à ces orbitales, et par conséquent, l'orbitale 2s vide de l'élément Li est située au-dessus des états anti-liants de AlSi. Sur la base de ce schéma, une règle simple de comptage d'électrons peut être dérivée pour ces composés: les phases Nowonty-Juza avec huit électrons de valence sont des semi-conducteurs.

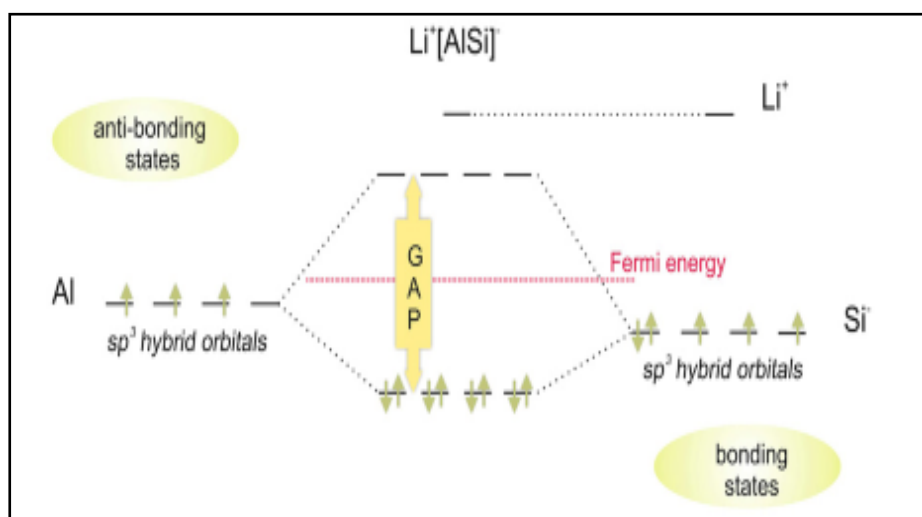


Figure I.5: Illustration schématique de l'hybridation de phases de NowontyJuza semi-conductrices utilisant l'exemple de LiAlSi. Les orbitales hybrides sont formées par le sous-réseau covalent [AlSi], l'état Li s anti-liant vide est situé au-dessus de ces orbitales hybrides.

En 1985, Wood et al. ont prédit que le composé LiZnP comme étant un semi-conducteur à bande interdite directe, bien que son analogue binaire GaP (isoélectronique à $[ZnP]^-$) soit un matériau à gap indirect [29]. Le passage d'un matériau indirect à un matériau à gap direct est associé à une distorsion de la structure électronique provoquée par l'insertion de Li^+ dans les sites interstitiels du réseau. Les études théoriques de la référence [25], ont révélé que cette prédiction peut être étendue à une «règle générale d'insertion interstitiel» pour les structures tétraédriques remplies indiquant que le «degré de directivité» de la bande interdite augmente en plaçant des ions à orbital fermé (closed shell) sur le site interstitiel

tétraédrique [25]. Les exemples expérimentaux sont les bandes interdites de 1,25 eV pour LiZnAs, 1,3 eV pour LiCdP et 2,1 eV et 2,43 eV pour LiZnP et LiMgP, respectivement [30,31]. Cependant, les calculs de structure électronique pour LiMgN montrent une bande interdite indirecte de 2,46 eV, ce qui indique que la situation est parfois plus complexe [23]. La taille de la bande interdite peut être liée à la différence d'électronégativité de Pauling entre l'atome Y et l'atome Z pour un élément X donné. Cette relation a été formulée par Van Vechten pour les composés binaires [32] et est applicable aux composés ternaires discutés ici, puisqu'ils contiennent le sous-réseau binaire $[YZ]^{n-}$, qui est partiellement rempli de cations électropositif. La taille de la bande interdite augmente avec le caractère électropositif de X [33]. Ce résultat est à nouveau en accord avec l'image du sous-réseau de type zinc blende dans lequel la liaison covalente Y et Z est stabilisée par l'électron fourni par X.

Du point de vue application, les phases Nowotny-Juza sont des candidats prometteurs pour l'optoélectronique, allant des lasers bleus aux matériaux de cellules solaires sans Cd (remplaçant le CdS, CdSe et CdTe) et les matériaux de couche tampon pour les cellules solaires à film mince à base de chalcopirite [33,34]. En particulier, les structures électroniques de LiMgN et LiZnN ont été proposées pour combler le vide laissé par les dispositifs d'émission existants basés sur InGaN [35].

I.5. Propriétés et Structure électronique des types half-Heusler

les composés half-Heusler, TiNiSn et TiCoSb appartiennent au groupe de matériaux semi-conducteurs non magnétiques, cependant MnNiSb, est un ferromagnétique semi-métallique [36]. L'investigation de la structure électronique des composés half-Heusler a été effectuée, pour acquérir une compréhension de leurs propriétés physiques. En fait, Pierre et al. ont été parmi les premiers à reconnaître l'importance du comptage d'électrons de valence dans ces composés [37]. Jung et coll. ont appliqué une méthode élargie à la liaison serrée de Hückel pour étudier la structure électronique non spin polarisée et ont décrit l'interaction de liaison basé sur des arguments ioniques [38].

L'élément X étant l'élément le plus électropositif du complexe XYZ, les auteurs formulent un modèle dans lequel X transfère ses électrons de valence aux éléments les plus électronégatifs Y et Z. Dans ce modèle simplifié, ils deviennent des ions à orbital complètement occupée (closed shell) et stables, c'est-à-dire une configuration d^{10} pour Y et une configuration s^2p^6 pour Z. Cette procédure nécessite 18 électrons de valence et les orbitales atomiques de valence de X sont formellement vides. Par conséquent, les niveaux

remplis des ions d^{10} et s^2p^6 sont stabilisés par les niveaux vides de X en termes de stabilisation d'interactions à deux orbitales à deux électrons. En raison de la configuration à orbitale fermée, les composés half-Heusler à 18 électrons de valence sont particulièrement stables. La modification du nombre d'électrons de valence à une valeur différente provoque principalement le magnétisme des composés et la cristallisation dans une structure cristalline différente [39]. Une exception est signalée pour un système à 22 électrons tels que MnNiSb qui possède une structure Half Heusler et dans lequel le ferromagnétisme est attribué à la forte tendance des électrons de l'orbitale d de Mn^{3+} (d^4) à se localiser [38].

La description de la liaison chimique dans les matériaux half-Heusler correspond à un sous-réseau covalent de type zinc blende $[YZ]^n-$, rempli d'ions positifs X^{n+} . Tobola et Pierre [40] ont également souligné l'importance de la covalence, comme condition préalable à l'existence de la structure half-Heusler. Cependant, il faut souligner que l'interaction ionique dans le sel de sous-structure en forme de rock salt XZ et la destruction de la symétrie en remplissant la moitié des sites tétraédriques avec Y sont les facteurs clés de la formation de la bande interdite[41].

I.5.1. Structure de bande des composés de Heusler

Les composés de Heusler peuvent être exploités comme conducteurs, isolants, isolants topologiques, semi-conducteurs ou semi-métaux. Les facteurs importants et clés de ces composés sont leurs structure de bande et leurs bande interdite.

Dans un conducteur, la bande de conduction et la bande de valence chevauchent, de sorte que les électrons peuvent se déplacer librement dans cette bande. Dans l'isolant, l'écart entre la bande de conduction et la bande de valence est important. L'écart existe également dans l'isolant topologique. Cependant, en même temps, l'état de surface topologique permet la conduction électronique. Dans les semi-conducteurs, la bande interdite est inférieure à celle de l'isolant, de sorte que l'électron puisse sauter de la bande de valence à la bande de conduction à une température élevée. Si le semi-conducteur est intrinsèque, le niveau de Fermi sera exactement au milieu de la bande interdite. Dans les semi-métaux, le minimum de la bande de conduction et le maximum de la bande de valence coïncident en un point, comme le montre la figure I.6, de sorte qu'ils peuvent conduire l'électricité même à très basse température. Cette partie est inspiré de la référence [41].

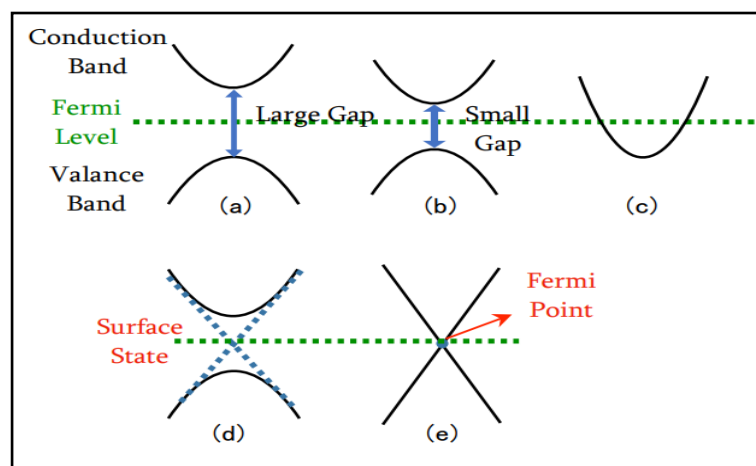


Figure I. 6 :Structure de bande de différents matériaux [41]: (a) isolant; (b) : semi-conducteur; (c) : conducteur; (d) : isolant topologique; (e) : semi-métal topologique.

I.5.2. Phénomènes d'ordre et de désordre dans les composés de Heusler

Les propriétés des matériaux Heusler dépendent fortement de l'arrangement des atomes. Un mélange partiel peut modifier distinctivement la structure électronique. Comme il est décrit ci-dessus, les composés de type half-Heusler sont des structures à remplissage tétraédrique et sont étroitement liés aux semi-conducteurs binaires. L'interaction de liaison covalente joue un rôle important et son ordre cristallin est conservé jusqu'à la température de composition [42]. Ainsi, un désordre structural conduisant à une occupation du site de réseau vacant ne se produit que rarement dans les composés half-Heusler, alors que les phases XYZ présentent souvent un nombre considérable de désordres atomiques.

I.5.2.1 Phénomènes d'ordre et de désordre dans les composés de type half-Heusler

Au sein de la structure half-Heusler, différents types de désordre atomique sont possible (tableau I.2). Un aperçu des types potentiels de désordre est présenté sur la figure I.7. Une description détaillée de tous les arrangements atomiques possibles au sein de la structure de Heusler peut être trouvée dans la référence [43].

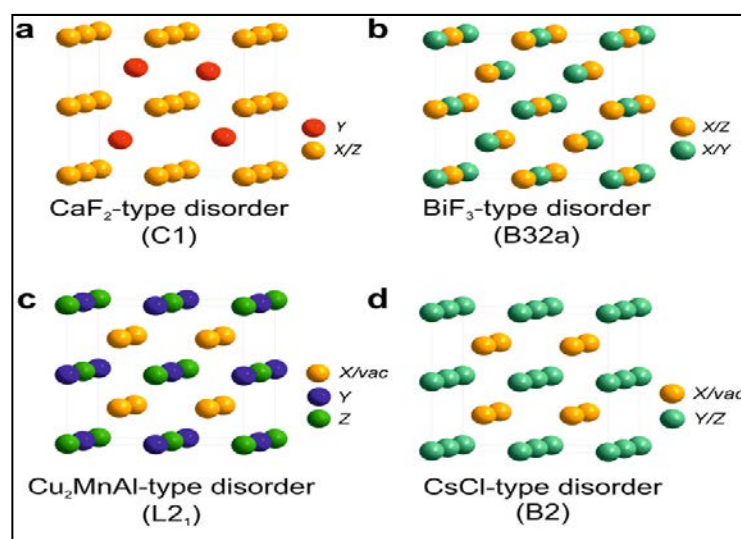


Figure 1.7 : Aperçu des types de désordre les plus importants survenant dans la structure de Half-Heusler [10]. : (a) désordre de type CaF_2 , (b) désordre de type NaTi , (c) désordre de type Cu_2MnAl , (d) désordre de type CsCl

Une combinaison d'atomes sur les positions Wyckoff 4a et 4b conduit à une structure de type Ca_2F (C1, groupe spatial $\text{Fm}\bar{3}\text{m}$, n ° 225). En revanche, les sites vacants peuvent devenir partiellement occupés, tandis qu'en même temps, des sites vides sont introduits dans les autres sous-réseaux. Ainsi, une occupation partielle des sites 4d accompagnée de vides sur les sites 4c aboutit à une structure de type Cu_2MnAl (L2, espace de groupe $\text{Fm}\bar{3}\text{m}$, no 225), et un mélange supplémentaire des atomes sur les positions 4a et 4b conduit à un désordre de type CsC (B2, $\text{Pm}\bar{3}\text{m}$, n ° 221). En revanche, si le site du réseau vacant est partiellement occupé par des atomes du site 4b accompagné d'un mélange des positions 4a et 4c, on obtient une structure de type NaTi (B32a, $\text{Fd}\bar{3}\text{m}$, n ° 227). Enfin, une distribution complètement aléatoire de trois atomes sur les quatre positions possibles donne lieu à un désordre de type tungstène (W , $\text{Im}\bar{3}\text{m}$, n ° 229). Le tableau I.2 résume les différents types de structures et les différentes notations selon la base de données sur les structures cristallines inorganiques (ICSD), la Strukturberichte (SB), la base de données Pearson, ainsi que le groupe spatial.

Tableau I.2: Occupation de site et formule générale pour les composés half-Heusler ordonnés différemment. Les notations selon la base de données sur les structures cristallines inorganiques (ICSD), la Strukturberichte (SB), la base de données Pearson, ainsi que le groupe d'espace sont indiqués. Wyckoff position 4d (3/4, 3/4, 3/4) désigne le deuxième site du réseau tétraédrique[10].

Site occupé	formule Générale	Structure type ICSD	SB	Pearson	Space group
4a, 4b, 4c	XYZ	LiAlSi (MgAgAs)	C1b	cF16	F-43m (No. 216)
4a=4b, 4c	XZ ₂	CaF ₂	C1	cF12	Fm3m (No. 225)
4a, 4b, 4c=4d	X ₂ YZ	Cu ₂ MnAl	L21	cF16	Fm3̄m (No. 225)
4a=4b, 4c=4d	XZ	CsCl	B2	cP2	Pm 3m (No. 221)
4a=4c, 4b=4d	YZ	NaTl	B32a	cF16	Fd3̄m (No. 227)
4a =4b=4c=4d	X	W	A2	cI2	Im3m (No. 229)

I.6. Détermination de structure

La structure électronique, et les propriétés physiques des composés de Heusler, dépendent fortement de l'ordre et la distribution des atomes dans le réseau cristallin. Pour cette raison, une analyse minutieuse de la structure cristalline est essentielle pour comprendre, voire prévoir les propriétés d'un matériau. Les calculs de structure de bande montrent que la taille de la bande interdite diminue avec l'augmentation de la quantité de désordre atomique, et finit par se fermer complètement[10]. la figure I.8 indique le l'effet de désordre sur la courbe de densité d'état du composé TiNiSn.

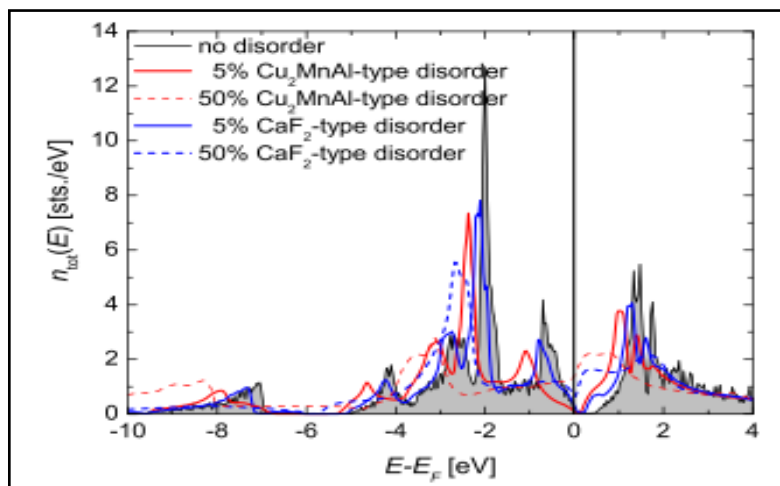


Figure I.8: Densité d'état (DOS) pour TiNiSn. La zone grisée correspond au DOS du composé ordonné. 5% de désordre de type CaF₂ ou de type Cu₂MnAl entraînent une nette diminution de la taille de l'écart (lignes continues). Pour 50% de désordre, cependant, la bande interdite est complètement fermée (lignes pointillées)[10].

I.7. Relation entre les composés de type Heusler et les Pérovskites

Les familles de composés Heusler et de pérovskites comprennent de nombreux composés avec de multiples propriétés [10]. Les similitudes structurales des composés de Heusler et des pérovskites sont illustrées sur la figure I.9. Ils contiennent des composés d'éléments du groupe principal ou de métaux de transition. De plus, des transitions métal-isolant sont observées dans les deux cas.

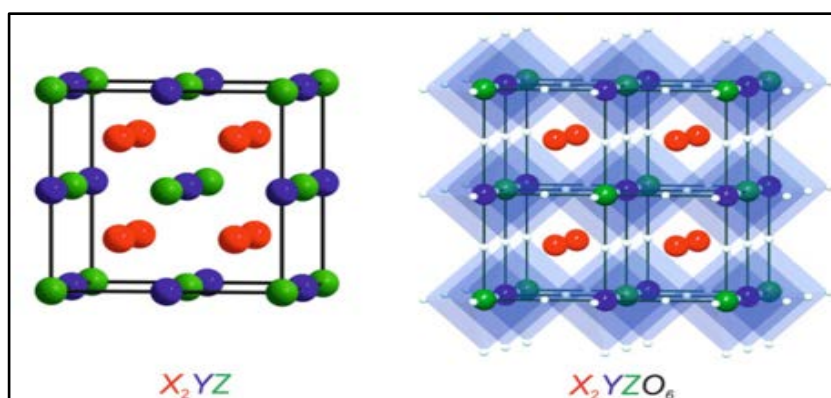
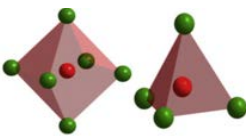
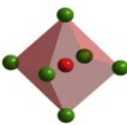


Figure I.9: Comparaison entre les structures cristallines du composé Heusler (X_2YZ) et Pérovskite (X_2YZO_6) [10].

Malgré toutes ces analogies, des différences caractéristiques apparaissent dans l'analyse de la liaison chimique. Les composés de Heusler combinent une interaction covalente et ionique, les pérovskites sont des matériaux purement ioniques et sont dominées par la coordination octaédrique des métaux par l'oxygène, alors que dans les composés de Heusler, les sphères de coordination octaédrique et tétraédrique jouent un rôle majeur sur leurs propriétés génériques. Les effets de corrélation doivent être pris en compte dans les pérovskites pour décrire leurs propriétés électroniques de manière appropriée. Dans le cas des composés de Heusler, les corrélations ne doivent être prises en compte que dans le cas des matériaux contenant du Mn et RE. Le tableau I.3 donne un aperçu sur les points centraux concernant la comparaison des semi-conducteurs classiques, des composés de Heusler et des pérovskites.

Tableau I.3. Comparaison des propriétés caractéristique des semi-conducteurs, Heusler et Pérovskite [10].

	Semi- conducteur	Composant Heusler	Pérovskite
			
Liaison	Covalente	Covalente et ionique	Ionique
Transition de phase	Non	Oui	Oui
Corrélation	Non	Oui (sauf Mn ,RE)	Oui

I.8. Le magnétisme dans les composés de type half-Heusler

Les composés de Heusler ont suscité un grand intérêt de la part de la communauté scientifique pour la première fois en 1903, lorsque F. Heusler a découvert que le composé Cu_2MnAl devient ferromagnétique, bien qu'aucun des atomes le constituant n'est ferromagnétique [6,7]. Cependant, il a fallu trois décennies pour que la structure cristalline soit ordonnée dans un réseau cubique à face centré [19,20]. Malheureusement, ils sont restés

oubliés durant les décennies suivantes, et seuls quelques rapports sur la synthèse de nouveaux composés Heusler ont été publiés dans les années 1970 [44,45]. Il a fallu attendre la prédiction du ferromagnétisme semi-métallique dans le MnNiSb par Groot et al. [36] et dans Co_2MnSn de Kübler et al. en 1983 [46].

Les matériaux XYZ présentent un sous-réseau magnétique puisque seuls les atomes sur les sites octaédriques peuvent porter un moment magnétique, comme indiqué sur la figure I.10. Selon la référence [10] les matériaux magnétiques XYZ half-Heusler n'existent que pour $X = \text{Mn}$ et RE. Ce fait résulte de la nature localisée des quatre électrons 3d de Mn^{3+} et des électrons 4f, respectivement, qui portent un moment magnétique. Expérimentalement, un petit moment magnétique induit est également trouvé dans le nickel et les métaux de transition [10].

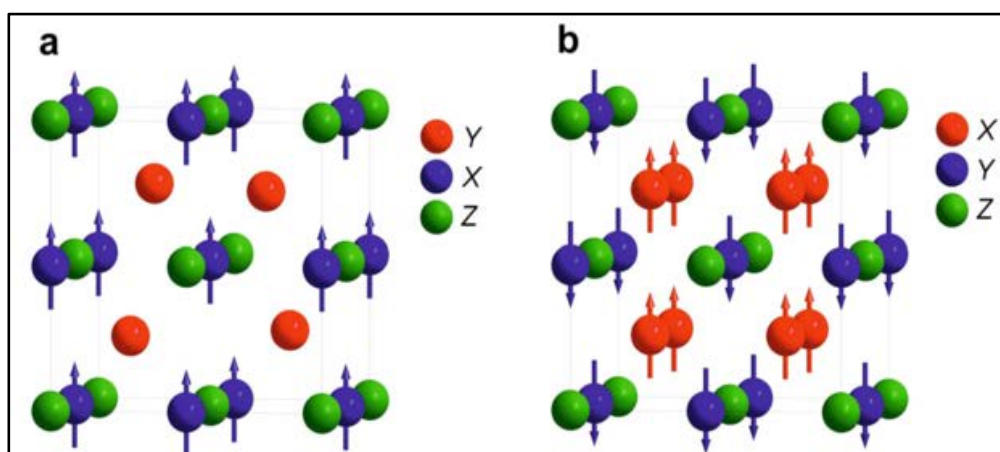


Figure I.10 : Configuration magnétique dans les Heusler [10]. (a) : Les composés XYZ half-Heusler présentent un seul sous-réseau magnétique puisque seuls les atomes sur les sites octaédriques portent un moment magnétique localisé. (b) : Les composés X_2YZ Heusler, cependant, ont deux sous-réseaux magnétiques qui peuvent se coupler ferromagnétiquement ou antiferromagnétiquement.

I.9. Applications des composés half Heuslers

Un grand intérêt a été réservé dans les domaines de la recherche sur la thermoélectricité et les cellules solaires. Les propriétés multifonctionnelles des composés de type half Heusler se reflète dans les propriétés magnéto-optiques, magnéto-électroniques et magnéto-caloriques. L'exemple le plus frappant est la combinaison du magnétisme et les propriétés de transport dans les dispositifs spintroniques. Pour tirer parti du potentiel extrêmement élevé des

composés Heusler, Nous avons choisis de donner un aperçu sur quelques applications des Heusler dans la thermoélectricité et les dispositifs spintronique.

I.9.1. Applications des composés de type half Heusler en Thermoélectricité

Les matériaux thermoélectriques (TE), peuvent convertir la chaleur en électricité ou être utilisés comme refroidisseurs Peltier à semi-conducteurs, ils ont récemment attiré beaucoup d'attention en raison de leur potentiel en tant que solution énergétique durable à l'échelle mondiale [47].

Ces dernières années, les composés Heusler ont suscité un grand intérêt scientifique en raison de leur application possible dans le domaine de la thermoélectricité. Les matériaux half-Heusler avec 18 électrons de valence présentent des propriétés semi-conductrices. Les calculs de la structure des bandes ont révélé des bandes étroites, conduisant à une masse effective élevée et une puissance thermique élevée [48]. Le grand avantage des composés Heusler est la possibilité de doper chacun des trois sous-réseaux (cfc) occupés individuellement afin d'optimiser les propriétés thermoélectriques. Par exemple, il est possible de modifier le nombre de porteurs de charge par dopage sur la position de l'élément Z, et d'introduire simultanément un désordre par dopage sur les positions des éléments X et Y, entraînant des fluctuations de masse, ce qui peut diminuer la conductivité thermique (κ). Les matériaux half-Heusler pour la thermoélectricité présentent un coefficient Seebeck S élevé jusqu'à 300 mVK^{-1} à température ambiante et une conductivité électrique élevée (~ 1000 à 10000 S.cm^{-1}) [48,47]. Le seul inconvénient réside dans la conductivité thermique relativement élevée, qui peut atteindre $10 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$.

Dans le cadre de l'amélioration de leurs propriétés thermoélectriques selon les références [48,49,50,51], de nombreux composés half-Heusler ont été étudiés dans le passé. La figure I.11 donne un aperçu sur les matériaux les plus prometteurs: les composés à base de TiNiSn de type n ont été étudiés de manière plus intensive, mais récemment, de grands progrès ont également été réalisés pour les matériaux à base de TiCoSb de type p qui possèdent des valeurs élevées de ZT en raison de leur conductivité thermique κ encore élevé.

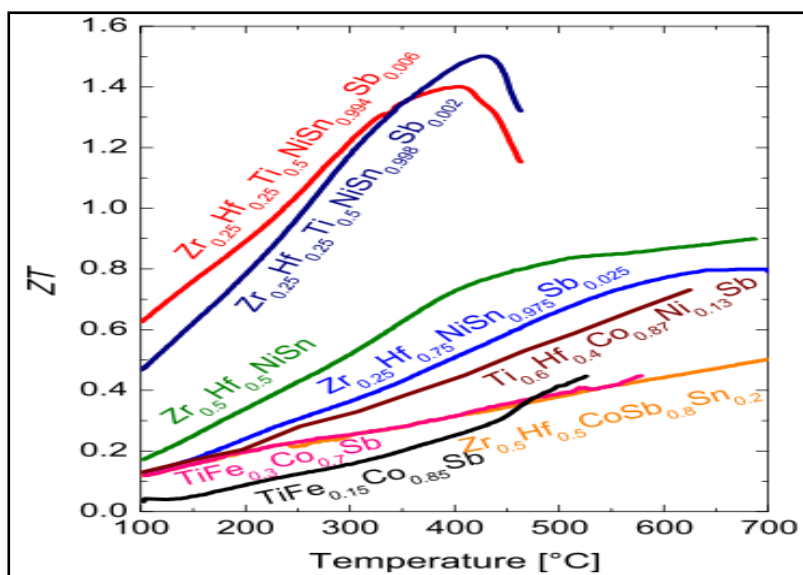


Figure I.11: Etat de l'art de l'efficacité thermoélectrique des composés half-Heusler [52].

I.9.2. Composés Heusler dans les appareils pour applications spintroniques

La découverte de l'effet magnétorésistance géante (GMR) multicouches et sandwichs magnétiques en 1986 par P. Grünberg [53] et la Ref. [54] a révolutionné le domaine des technologies de l'information. Pour cette découverte exceptionnelle, ils ont été honorés par le prix Nobel de physique en 2007. Aujourd'hui, nous sommes en contact avec la spintronique dans le quotidien de tous les jours, sous forme de valves de spin basées sur l'effet GMR, qui sont utilisés dans les disques durs magnétiques.

Dans une telle valve de spin, deux couches magnétiques formées en sandwich séparées par une couche métallique très mince non magnétique. Si l'aimantation des deux couches ferromagnétiques est alignée dans une direction parallèle, la résistance du dispositif est faible, alors que cette résistance devient élevée, si les couches ferromagnétiques sont alignées d'une manière antiparallèle. Sur la figure I.12, un exemple d'un système multicouche (Fe-Cr-Fe) est illustré [54].

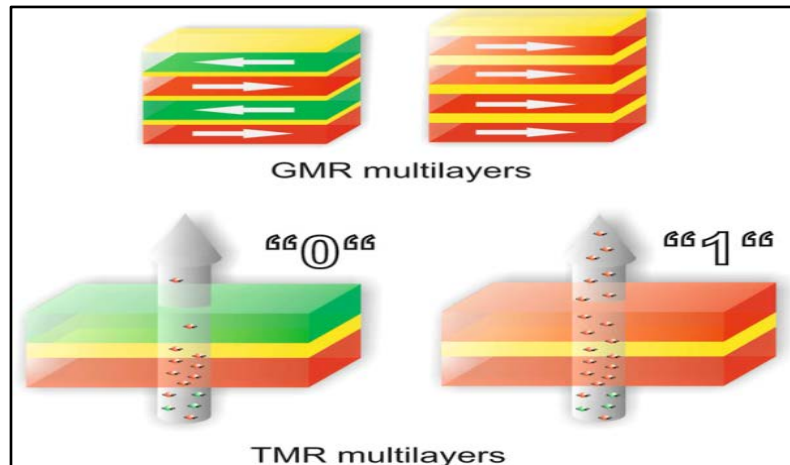


Figure I.12: Illustration des dispositifs spintroniques de base. En haut, les multicouches GMR sont montrées ; le couplage magnétique peut être ajusté en faisant varier l'épaisseur de la couche d'espacement non magnétique. En bas, un dispositif TMR est illustré. Le courant tunnel, qui suit perpendiculairement à la surface du film, connaît une résistivité élevée dans le cas d'aimantation antiparallèle des électrodes ferromagnétiques, alors que la résistivité est faible pour une direction d'aimantation parallèle [10].

L'application d'un champ magnétique, cause la diminution de la résistivité de ces multicouches. En fonction de l'épaisseur des couches de séparations (Cr), le couplage d'échange inter-couche de fer (Fe) passe d'un état ferromagnétique (parallèle) à un état antiferromagnétique (antiparallèle). Les mesures de la résistivité électrique montrent que l'échange antiferromagnétique conduit à une résistance élevée, qui peut être modifiée en appliquant des champs magnétiques externes intenses. La résistivité diminue lorsque la configuration de l'aimantation dans les couches voisines de Fe qui passe de l'état antiparallèle à l'état parallèle. Les spins d'électrons orientés des couches de Fe sont accélérés par un champ électrique appliqué, jusqu'à ce qu'ils rencontrent un centre de diffusion. Le rapport de magnétorésistance du système multicouche Fe-Cr-Fe atteint 79% à 4 K pour un champs faible, et 20% à la température ambiante pour les systèmes avec une couche de Cr de 9 Å d'épaisseur [54].

Une tête de lecture ou un dispositif de détection magnétique, est constitué d'un matériau de film mince multicouche artificiel avec des métaux ferromagnétiques et non magnétiques alternés. En fait, IBM a introduit ces dispositifs en 1997 et leur marché est désormais d'un milliard de dollars par an [55]. Dans un dispositif GMR, le courant peut circuler soit

perpendiculairement aux interfaces (CPP : courant perpendiculaire au plan), soit parallèlement aux interfaces (CIP : courant parallèle au plan).

I.10. Synthèse des composés de Heusler

La méthode la plus courante pour synthétiser des composés Heusler est représentée par la fusion à l'arc de quantités stœchiométriques d'éléments de haute pureté [10]. Les lingots obtenus doivent être retournés et refondus plusieurs fois pour assurer une répartition homogène des éléments dans tout l'échantillon. Des précautions particulières doivent être prises pour éviter la contamination par l'oxygène, en particulier dans le cas de matériaux contenant des éléments à forte affinité pour l'oxygène, tels que le manganèse. Par conséquent, un niveau de vide d'au moins 10^{-4} mbar en combinaison avec de l'Argon de haute pureté (5,0) est nécessaire, moyennant l'utilisation d'un matériau absorbeur d'oxygène, par exemple le Ta ou le Ti, qui est fondu avant les échantillons réels, peut améliorer la qualité de l'échantillon. En dehors de cela, la perte de poids pendant le processus de fusion doit être surveillée, car certains éléments, tels que Sb, Mn et Bi, ont tendance à s'évaporer pendant ce processus, ce qui donne des échantillons non stœchiométriques. Dans ces cas, il est possible soit d'ajuster convenablement la composition de départ, où de choisir une méthode de synthèse différente. La pureté de la phase ainsi que la structure cristalline peuvent être améliorées par un recuit ultérieur de l'échantillon tel que par coulé dans un tube de silice scellé. Pour choisir la température de recuit correspondante, des mesures par calorimétrie différentielle à balayage doivent être effectuées. En général, des températures de recuit élevées sont préférées car la vitesse de diffusion augmente et les impuretés disparaissent plus facilement. Cependant, certains composés Heusler subissent des transitions de phase structurales à des températures élevées qui doivent être prises en considération avant de démarrer le processus de recuit. Selon le matériau, la trempé de l'échantillon dans de l'eau glacée peut conduire à la structure souhaitée. Enfin, les échantillons peuvent être écrasés dans un mortier, découpés en disques ou en bâtonnets, et peuvent être polis en fonction des différents besoins pour les mesures souhaitées. La préparation de films minces Heusler de haute qualité s'est constamment améliorée au cours des dernières années. A cet effet, le problème central est l'utilisation d'une chambre ultra-vide pour éviter la contamination des films par l'oxygène. Jusqu'à présent, des films minces Heusler à base de cobalt (Co) ont été développés pour l'application dans des dispositifs spintroniques. Dans ce cas, les substrats monocristallins de MgO (100) sont les plus applicables en raison d'une faible discordance de réseau conduisant à une croissance

épitaxiale du film mince Heusler dans la direction (100), tourné de 45° par rapport à la cellule unitaire MgO. Pour générer une surface propre, il est possible de déposer une couche fine de MgO sur le substrat. De plus, l'application de couches tampons Cr a conduit à des résultats exceptionnels. La structure cristalline des films minces peut être nettement améliorée par recuit. Cependant, dans le cas d'un dispositif multicouche, la diffusion inter couches doit être minimisée. Par conséquent, des étapes de recuit ultérieures au dépôt de chaque couche sont effectuées, moyennant une température élevée appliquée à la couche inférieure de Heusler. Un autre point crucial est l'ingénierie des interfaces, car ici la polarisation de spin est réduite dans de nombreux cas en raison de défauts ou d'effets de terminaison. Pour étudier minutieusement les propriétés physiques des composés Heusler, il est essentiel de préparer des monocristaux de haute qualité, ce qui est possible par la technique Czochralski [56] ou la méthode de la zone flottante. En général, cette dernière comporte un certain nombre d'avantages distincts :

- Le contrôle exact de la température.
- La préparation des cristaux à partir de la matière de départ à fusion incohérente.
- La meilleure étanchéité de l'appareil conduisant à une contamination par oxygène réduite par rapport à la technique Czochralski.

Il convient de mentionner que l'utilisation d'éléments de haute pureté est une condition préalable à la préparation réussie des monocristaux de Heusler.

Chapitre II :

Théorie de la fonctionnelle de la densité DFT et DFPT

II.1. Introduction

La théorie de la fonctionnelle de la densité, développée par Hohenberg et Kohn (1964) [57] et Kohn et Sham (1965)[58], a donné l'espoir d'une méthode simple pour décrire les effets de l'échange et de la corrélation dans un gaz d'électrons. Hohenberg et Kohn ont prouvé que l'énergie totale y compris l'énergie de l'échange et la corrélation d'un gaz d'électrons (même en présence d'un potentiel externe statique), est une fonction unique de la densité électronique.

Dans le cadre de ce chapitre, un aperçu générale sur la base de la DFT est présenté sur la base d'un travail effectué par [59]. Une section est réservée à l'origine de la densité fonctionnelle perturbée. L'idée générale c'est d'obtenir à partir d'un développement mathématique de certaines quantités (Energie, l'Hamiltonien, fonction d'onde et densité) en fonction des perturbations nous obtenons l'équation de Schrödinger perturbée. La résolution de cette dernière aboutit à l'expression de l'énergie totale en fonction de la matrice dynamique, la dérivée seconde de l'énergie obtenue donne les expressions de la fonction de réponse. Afin de resté en adéquation avec le code de calculé utilisé dans le cadre de ce mémoire, la théorie de pseudo potentiel est aussi présentée.

II.2. Le problème à plusieurs électrons et ses approximations

La majorité des études qui concernent les propriétés moléculaires dans le cadre de la mécanique quantique sont basées sur l'approximation de Born-Oppenheimer (BO) [60]. Cette dernière est largement décrite dans les manuels de chimie quantique [61,62]. Cette approche permet de séparer les mouvements des noyaux de ceux des électrons, simplifiant ainsi le traitement mathématique de l'équation de Schrödinger. Une telle séparation est basée sur le fait que les masses nucléaires sont considérablement plus grandes que les masses électroniques.

Les molécules et les matériaux représentent une collection d'atomes en interaction. Ils peuvent être décrits comme un ensemble à N_{el} électrons et N_{noy} noyaux atomiques, qui interagissent via des forces électrostatiques. L'Hamiltonien d'un tel système est donné par l'expression suivante[63,64] :

$$\hat{H} = \hat{T}_{el} + \hat{T}_{noy} + \hat{V}_{el-el} + \hat{V}_{el-noy} \quad (II.1)$$

Ici, nous adoptons la notation de l'unité atomique de Hartree[63,59], c'est-à-dire :

$$\hbar = m_e = e = \frac{4\pi}{\epsilon_0} = 1$$

Les différents termes de l'Hamiltonien, s'écrivent sous les formes simples suivantes :

$\hat{T}_{el}$: Un opérateur d'énergie cinétique associé aux électrons :

$$\hat{T}_{el} = -\frac{1}{2} \sum_i^{N_{el}} \Delta_i \quad (II.2)$$

$\hat{T}_{nuc}$: Opérateur de l'énergie cinétique associé aux Noyaux :

$$\hat{T}_{nuc} = -\frac{1}{2} \sum_I^{N_{noy}} \frac{\Delta_I}{M_I} \quad (II.3)$$

$\hat{V}_{el-el}$: Représente le potentiel d'interaction électron-électron :

$$\hat{V}_{el-el} = \frac{1}{2} \sum_i^{N_{el}} \sum_{j \neq i}^{N_{el}} \frac{1}{|r_i - r_j|} \quad (II.4)$$

$\hat{V}_{el-noy}$: Représente le potentiel d'interaction électron-Noyau :

$$\hat{V}_{el-noy} = - \sum_i^{N_{el}} \sum_I^{N_{noy}} \frac{1}{|r_i - R_I|} \quad (II.5)$$

$\hat{V}_{noy-noy}$: Représente le potentiel d'interaction Noyau-Noyau

$$\hat{V}_{noy-noy} = \frac{1}{2} \sum_I^{N_{noy}} \sum_{J \neq I}^{N_{noy}} \frac{Z_I Z_J}{|R_I - R_J|} \quad (II.6)$$

r_i et R_I représentent respectivement les positions de l'électron et du noyau. La charge du noyau Z est donnée en unité élémentaire de charge alors que la masse du noyau est donnée par l'unité de la masse d'électron. Le Laplacien est noté Δ ,

$$\Delta = \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2}$$

Le spectre d'énergie du système est déterminé à partir de l'équation stationnaire de Schrödinger dont l'expression est donnée comme suit [65] :

$$H\psi = E\psi \quad (\text{II.7})$$

ψ , représente la fonction d'onde à plusieurs corps d'un système et E , représente l'énergie du système.

Afin de réduire la complexité du problème, l'approximation dite de Born-Oppenheimer est appliquée [66]. Dans cette approche, le rapport de masse entre un électron et un proton est inférieur à 0,1%. Par conséquent, il est souvent supposé que les électrons s'adaptent instantanément à tout mouvement des noyaux et occupent ainsi d'une façon adiabatique l'état fondamental électronique respectif. Ce qui permet la séparation de la fonction d'onde complète, ψ , à N corps en une partie électronique et une partie nucléaire, $\psi = \psi_{el} \psi_{noy}$. Ainsi, l'approximation de Born-Oppenheimer permet de découpler la dynamique des électrons et celle des noyaux et conduit à l'équation fondamentale de la théorie des structures électroniques,

$$\hat{H}_{el} \psi_{el} = E_{el} \psi_{el} \quad (\text{II.8})$$

Avec E_{el} l'énergie du système électronique et $\hat{H}_{el}$ l'Hamiltonien électronique dont l'expression est donnée comme suit [59] :

$$\hat{H}_{el} = \hat{T}_{el} + \hat{V}_{el-el} + \hat{V}_{el-noy} \quad (\text{II.9})$$

Ici, les positions des noyaux interviennent dans l'équation d'une manière paramétrique. L'équation de Schrödinger correspondante pour les noyaux est donnée par :

$$\left[-\frac{1}{2} \sum_I^{N_{noy}} \frac{\Delta_I}{M_I} + E_{el}(\{R_I\}) \right] \psi_{noy} = E_{noy} \psi_{noy} \quad (\text{II.10})$$

E_{noy} : Représente l'énergie nucléaire du système

En conséquence, la solution de l'équation (II.8) pour un ensemble de différentes positions nucléaires $\{R_I\}$, fournit la surface d'énergie potentielle sur laquelle les noyaux se déplacent.

II.3. Théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)

La résolution de l'équation électronique de Schrödinger à plusieurs corps (Équation (II.8)), nécessite la détermination de la fonction d'onde électronique N_{el} , qui dépend des coordonnées $3N_{el}$.

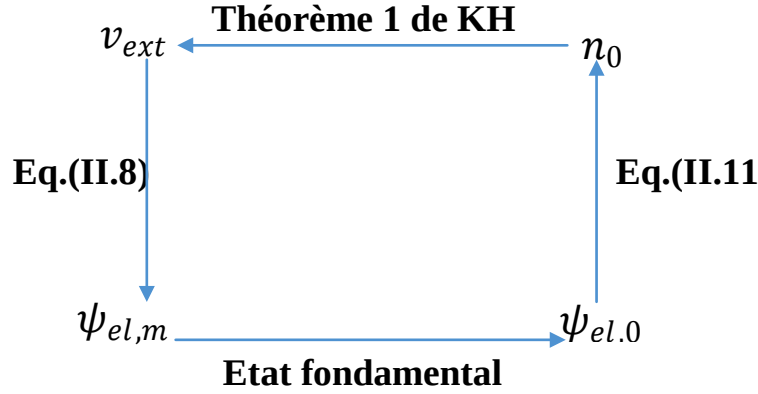


Figure. II.1 : illustration du théorème1 de Hohenberg-Kohn. Partant du coin supérieur gauche, le potentiel externe v_{ext} détermine entièrement l'Hamiltonien $\hat{H}$ de l'équation (II.8). L'ensemble des fonctions d'onde électroniques à plusieurs corps $\psi_{el,m}$ est alors obtenu par résolution de l'équation de Schrödinger. Le choix de la fonction d'onde de l'état fondamental donne la densité d'état fondamental n_0 via l'équation (II.11) [59] .

Les principes intrigants de la théorie fonctionnelle de la densité (DFT) permettent de simplifier le problème en montrant que toute propriété d'état fondamental d'un système de particules en interaction est une fonctionnelle de la densité d'état fondamental, n_0 . Ainsi, il est possible d'obtenir l'énergie de l'état fondamental via un principe variationnel [67] utilisant uniquement la densité électronique n , c'est-à-dire la probabilité de trouver un électron en un point r donné,

$$n(r) = \int \dots \int dr_2 \dots dr_{N_{el}} |\psi_{el}(r_1, r_2, \dots r_{N_{el}})|^2 \quad (II.11)$$

Ce qui réduit considérablement la complexité du problème car la densité ne dépend que des trois coordonnées spatiales et non pas sur les coordonnées $3N_{el}$ dans le cas de la fonction d'onde. la DFT est basée sur Les deux théorèmes de Hohenberg-Kohn (HK)[63,65].

Théorème1 :

Pour n'importe quel système de particules en interactions dans un potentiel externe v_{ext} , ce potentiel est déterminé à une constante près par l'état fondamental de la densité n_0

Dans notre cas, c'est l'interaction entre les électrons et les noyaux. Ensemble dans un potentiel externe, l'Hamiltonien décrivant le système est entièrement déterminé jusqu'à un changement d'énergie (constance). Ainsi, toutes les propriétés de l'état fondamental sont déterminées par la densité de l'état fondamental. La figure II.1 donne une représentation schématique du premier théorème de HK.

Théorème 2 :

Une fonctionnelle universelle pour l'énergie $E[n]$ en termes de densité électronique $n(r)$ peut être définie valide, pour tout potentiel externe v_{ext} . Pour tout potentiel v_{ext} particulier, l'énergie exacte de l'état fondamental du système est la valeur minimale globale de cette fonctionnelle, et la densité qui minimise cette fonctionnelle est la densité exacte de l'état fondamental n_0 . Dans le schéma HK, une fonctionnelle universelle signifie qu'elle ne dépend pas du potentiel externe, mais uniquement de la densité électronique (et de la forme des interactions internes). Formellement, la fonctionnelle d'énergie est définie comme :

$$E_{HK}[n] = F_{HK}[n] + \int dr v_{\text{ext}}(r)n(r) \quad (\text{II.12})$$

La fonctionnelle HK est donnée comme suit :

$$F_{HK}[n] = T_{el}[n] + E_{el-el}[n] \quad (\text{II.13})$$

Elle contient, toutes les énergies internes du système en interaction, à savoir l'énergie cinétique des électrons T_{el} et l'énergie d'interaction électron-électron, E_{el-el} .

Une remarque importante est que les théorèmes de HK ne sont valides que pour les densités v -représentables, c'est-à-dire que les densités dérivées des états fondamentaux électroniques $\psi_{el,0}$; qui sont des solutions de l'équation de Schrödinger multi corps équation. (II.8).

Les théorèmes de HK indiquent que l'énergie d'un système est une fonctionnelle universelle de la densité de l'état fondamental de l'électron. Cependant, cette déclaration en elle-même n'est pas utile pour résoudre le problème à plusieurs électrons car elle ne fournit pas d'information sur la façon dont cette fonctionnelle universelle peut être construite[59].

En résumé, Hohenberg-Kohn contournent le problème de la résolution de l'équation de Schrödinger à plusieurs électrons en formulant une fonctionnelle $F_{HK}[n]$ sous l'influence

d'un potentiel externe. Désormais toute la problématique consiste à déterminer la formule de $F_{HK}[n]$. Il n'existe pas de formules analytiques pour les fonctionnelles de la densité relatives à l'énergie cinétique $T_{el}[n]$ ainsi que pour l'interaction électron-électron $E_{el-el}[n]$. Cette problématique a été résolue par Kohn et Sham dont le principe est donné dans la section suivante.

II.3.1. Équations de Kohn-Sham

Les travaux des pionniers Kohn et Sham [68] fournissent l'information sur la façon de calculer réellement l'énergie de l'état fondamental. Sans leur contribution, la DFT ne serait pas une théorie aussi utile et efficace dans le domaine des calculs de structure électronique. L'idée principale de Kohn et Sham consiste à remplacer le système à plusieurs électrons en interaction par un système auxiliaire (sans interaction) qui fournit la même densité électronique et par conséquent la même énergie à l'état fondamental. A cette fin, KS ont utilisé un système sans interaction, qui présente des propriétés importantes.

II.3.2. Système auxiliaire sans interaction

Pour le système auxiliaire : Il existe un système d'électrons sans interaction noyés dans un potentiel auxiliaire dont la densité de l'état fondamental est la même que celui du système en interaction, voir figure II.2. L'Hamiltonien $\hat{H}_{aux}$ de ce système est une somme d'Hamiltoniens à particule unique.

$$\hat{H}_{aux} = \sum_i^{N_{el}} \hat{h}_{aux,i} = \sum_i^{N_{el}} \left[-\frac{\Delta}{2} + \hat{v}_{aux}(r_i) \right] \quad (II.14)$$

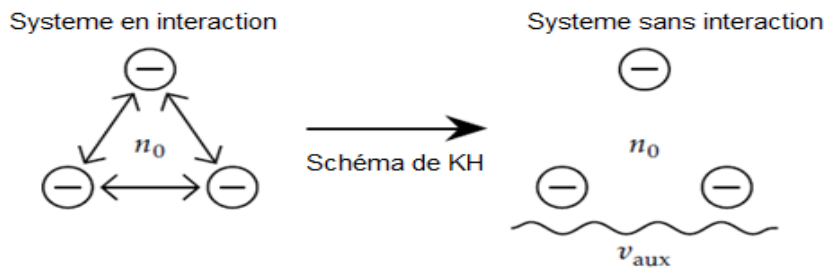


Figure II.2: illustration de l'idée principale du schéma Kohn-Sham. Le système constitué d'électrons en interaction est remplacé par un système auxiliaire d'électrons sans interaction noyés dans un potentiel auxiliaire v_{aux} . La densité électronique à l'état fondamental n_0 est la même pour les deux systèmes.

Les orbitales Φ_i à une seule particule, sont les fonctions propres de l'Hamiltonien à une seule particule $\hat{h}_{aux,i}$ avec des valeurs propres ϵ_i . Par conséquent, la fonction d'onde $\psi_{aux,0}$ de l'état fondamental de l'Hamiltonien $\hat{H}_{aux}$ est l'unique déterminant, Φ_i d'orbitales à N_{el} de Slater qui correspond aux N_{el} , plus petites valeurs propres ϵ_i . Le déterminant de Slater est défini comme suit[69] :

$$\psi(r_1, r_2, \dots, r_{N_{el}}) = \frac{1}{\sqrt{N_{el}!}} \begin{vmatrix} \Phi_1(r_1) & \Phi_2(r_1) & \dots & \Phi_{N_{el}}(r_1) \\ \Phi_1(r_2) & \Phi_2(r_2) & \dots & \Phi_{N_{el}}(r_2) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \Phi_1(r_{N_{el}}) & \Phi_2(r_{N_{el}}) & \dots & \Phi_{N_{el}}(r_{N_{el}}) \end{vmatrix} \quad (II.15)$$

NB : Le terme orbitale est utilisé ici au lieu de fonction d'onde car les Φ_i sont des fonctions pour un seul électron.

Ce déterminant produit une fonction d'onde totalement antisymétrique lors de l'échange de deux électrons et obéit au principe de Pauli [70].

Pour les orbitales orthonormalisées, $\langle \Phi_i | \Phi_j \rangle = \delta_{ij}$, la densité électronique (Équation (II.11)) d'une telle fonction d'onde est donnée sous forme de la somme suivante :

$$n(r) = \sum_i f_i |\Phi_i(r)|^2 \quad (II.16)$$

La notation Bra-ket habituelle est utilisée pour le produit interne dans l'espace de Hilbert, qui correspond à une intégrale dans l'espace réel, tel que :

$$\langle \Phi_i | \Phi_j \rangle = \int dr \Phi_i^*(r) \hat{O} \Phi_j(r) \quad (II.17)$$

$\hat{O}$ étant un opérateur arbitraire. Les nombres d'occupation f_i déterminent le nombre d'électrons localisés dans l'orbitale Φ_i . A l'état fondamental, f_i prend la valeur 1 pour les orbitales qui correspondent aux N_{el} plus petites valeurs propres ϵ_i et nulles sinon. Dans ce cas, l'énergie cinétique du système non interagissant T_s , prend l'expression suivante :

$$T_s = -\frac{1}{2} \sum_i f_i \langle \Phi_i | \Delta | \Phi_i \rangle \quad (II.18)$$

En électrostatique classique, l'interaction de Coulomb entre la densité électronique n et elle-même est donnée par l'énergie de Hartree :

$$E_H = \frac{1}{2} \iint dr dr' \frac{n(r)n(r')}{|r-r'|} \quad (\text{II.19})$$

II.4. Mappage de Kohn-Sham

Les théorèmes de HK stipulent que l'énergie de l'état fondamental du système auxiliaire sans interaction décrit ci-dessus est égale à l'énergie de l'état fondamental du système en interaction, s'ils possèdent la même densité à l'état fondamental. En conséquence, l'approche Kohn-Sham (KS) fournit une cartographie entre le système avec interaction et un système sans interaction avec exactement la même densité à l'état fondamental. Bien qu'il n'y ait pas de preuve générale qu'un tel système de particules sans interaction existe toujours, il semble que cette hypothèse est justifiée dans de nombreux cas en pratique [71]. Dans l'approche KS, la fonctionnelle énergétique HK (Equation. (II.12)) du système en interaction est réécrite sous la forme suivante :

$$\begin{aligned} E_{KS}[n] &= T_s[n] + E_H[n] \int dr v_{ext}(r)n(r) + (T_{el}[n] - T_s[n]) + \\ &\quad + (E_{el-el}[n] - E_H[n]) \\ &= T_s[n] + E_H[n] \int dr v_{ext}(r)n(r) + E_{xc}[n] \end{aligned} \quad (\text{II.20})$$

Avec $E_H[n] = T_{el}[n] + T_s[n] + E_{el-el}[n] + E_H[n]$

Formellement, l'énergie cinétique T_s à partir de l'équation II.18 est en effet une fonctionnelle de la densité électronique $n(r)$ puisque les orbitales Φ_i d'une seule particule, sont également des fonctionnelles de la densité. Cependant, aucune expression explicite et exacte de l'énergie cinétique T_s en termes de densité n n'est connue. Par conséquent, T_s doit être explicitement exprimé en termes d'orbitales.

Toutes les contributions énergétiques qui ne sont pas prises en compte par T_s et E_H dans le cadre de l'équation II.20, sont incorporées dans la fonctionnelle d'échange et de corrélation E_{xc} . Dans l'équation II.20, La première parenthèse désigne la différence entre l'énergie cinétique du système en interaction et du système sans interaction. Cette différence est non nulle en raison de la corrélation des électrons en interaction. La deuxième parenthèse

représente la contribution de l'énergie d'interaction électron-électron due à la nature quantique des électrons. Par conséquent, toutes les interactions complexes du système à plusieurs électrons sont intégrées dans la fonctionnelle d'échange et de corrélation E_{xc} .

II.5. Recherche de la densité électronique de l'état fondamental

Afin de trouver une solution pour la densité électronique de l'état fondamental, la fonction d'énergie KS dans l'équation II.20 doit être minimisée par rapport à la densité électronique $n(r)$. L'énergie cinétique du système sans interaction T_s , n'est connue explicitement qu'en termes d'orbitales à particule unique Φ_i , la minimisation doit être établie par rapport à ces orbitales. Minimiser par rapport aux orbitales revient à minimiser par rapport à la densité puisque les variations des orbitales sur l'espace des fonctions continues couvrent toutes les densités autorisées pour la fonctionnelle d'énergie E_{KS} de KS [71]. Les orbitales à particule unique sont contraintes à être orthonormalisées, $\langle \Phi_i | \Phi_j \rangle = \delta_{ij}$, cette contrainte est équivalente à la conservation du nombre d'électrons en considérant l'équation II.16, donc :

$$\int dr n(r) = \sum_i f_i \int dr |\Phi_i(r)|^2 = \sum_i^{N_{el}} 1 = N_{el} \quad (II.21)$$

En utilisant les multiplicateurs de Lagrange (ϵ_i), la fonction de Lagrange (L) qui correspond à ce problème d'optimisation est donnée par l'expression suivante :

$$L[\{\Phi_i\}] = E_{KS}[\{\Phi_i\}] - \sum_i f_i \epsilon_i (\langle \Phi_i | \Phi_i \rangle - 1) \quad (II.22)$$

L'énergie E_{KS} est également une fonctionnelle des orbitales à particule unique Φ_i puisque la densité électronique $n(r)$ et les orbitales sont liées via l'équation II.16. Cela signifie que l'énergie totale de l'état fondamental E_{tot} du système, c'est-à-dire un système d'électrons en interaction couplé électro statiquement à des noyaux en interaction, est donnée comme suit :

$$E_{tot} = \min_{\{\Phi_i\}} [E_{KS}[\{\Phi_i\}] - \sum_i f_i \epsilon_i (\langle \Phi_i | \Phi_i \rangle - 1)] \quad (II.23)$$

L'énergie d'interaction noyau-noyau est donnée comme suit :

$$E_{noy-noy} = \frac{1}{2} \sum_I^{N_{noy}} \sum_{J \neq I}^{N_{noy}} \frac{Z_I Z_J}{|R_I - R_J|} \quad (II.24)$$

L'ensemble des orbitales à particule unique Φ_i qui minimise la fonction de Lagrange L peut être obtenu tel que :

$$\frac{\delta L}{\delta \Phi_i^*} = \frac{\delta T_s}{\delta \Phi_i^*} + \left[\frac{\delta E_{ext}}{\delta n} + \frac{\delta E_H}{\delta n} + \frac{\delta E_{xc}}{\delta n} \right] \frac{\delta n}{\delta \Phi_i^*} - \epsilon_i \Phi_i = 0 \quad (\text{II.25})$$

Avec, $E_{ext} = \int dr v_{ext}(r)n(r)$.

La règle de la chaîne a été utilisée pour réintroduire la dérivée fonctionnelle par rapport à la densité électronique $n(r)$. L'évaluation des dérivées individuelles donne les équations KS [58].

$$\hat{h}_{KS} \Phi_i = \epsilon_i \Phi_i \quad (\text{II.26})$$

L'Hamiltonien KS est donné par l'expression suivante :

$$\hat{h}_{KS} = \frac{\Delta}{2} + \hat{v}_{ext} + \hat{v}_H + \hat{v}_{xc} \quad (\text{II.27})$$

Le potentiel externe est donné par :

$$\hat{v}_{ext} = \sum_I^{N_{noy}} \frac{Z_I}{|r - \tilde{r}|'} \quad (\text{II.28})$$

Le potentiel Hartree est donnée comme suit :

$$\hat{v}_H = \int d\tilde{r} \frac{n(\tilde{r})}{|r - \tilde{r}|'} \quad (\text{II.29})$$

Et le potentiel d'échange et de corrélation

$$\hat{v}_{xc} = \frac{\delta E_{xc}[n]}{\delta n} \quad (\text{II.30})$$

Dans le cadre du formalisme KS, les Φ_i sont appelées orbitales KS et les valeurs propres ϵ_i de KS. La densité de l'état fondamental est alors donnée en termes d'orbitales KS par l'équation II.16. En comparant, l'équation II.14 avec l'équation II.27, on peut voir que le potentiel auxiliaire v_{aux} du système auxiliaire est donné par : $v_{aux} = v_{ext} + v_H + v_{xc}$. Il est important de noter que les équations de KS sont exactes dans l'approximation de Born-

Oppenheimer [66]. Par ailleurs, deux obstacles compliquent la résolution des équations KS dans la pratique[59].

1. Le potentiel de Hartree v_H et le potentiel d'échange et de corrélation v_{xc} , dépendent de la densité électronique $n(r)$ (équation II.29 et l'équation II.30)). Cette dernière à son tour dépend des orbitales KS, Φ_i (équation II.16), qui dépendent des potentiels mentionnés dans l'équation II.26. Par conséquent, les solutions doivent être obtenues de manière cohérente.
2. Aucune expression explicite de la fonctionnelle de corrélation d'échange exacte E_{xc} n'est connue, d'où la nécessité des approximations. Un aperçu sur deux types d'approximation de fonctionnelles d'échange et de corrélation est présenté dans la section suivante.

Les orbitales de KS, Φ_i et les valeurs propres de KS, ϵ_i sont le résultat mathématique de la minimisation de l'énergie E_{KS} . En conséquence, l'énergie totale réelle du système E_{tot} n'est pas simplement une somme des énergies $\sum_i \epsilon_i$ d'une seule particule. Par conséquent, leur signification physique est limitée. Le détail sur leur signification peut être trouvée dans les Réf. [72,73,63,64]. Néanmoins, les valeurs propres KS donnent généralement une première approximation raisonnable des niveaux d'énergie du système en interaction.

II.6. Approximation de l'énergie d'échange et de corrélation

Les équations KS fournissent une procédure pour obtenir l'énergie exacte de l'état fondamental et la densité du système à plusieurs électrons. Aucune expression explicite de la fonctionnelle universelle d'échange et de corrélation exacte, E_{xc} n'est connue, d'où la nécessité des approximations. Ces approximations sont également appelées fonctionnelles de corrélation d'échange. En général, l'énergie d'échange et de corrélation est petite par rapport à l'énergie totale parce que la majeure partie est déjà connue par l'énergie cinétique des électrons sans interaction et l'énergie de Hartree, (équation II.20). Dans ce qui suit, les approximations fonctionnelles de densité sont brièvement présentées. Les détails peuvent être trouvés dans les Réf. [63,64,74]. Il est commode de diviser l'énergie de corrélation d'échange E_{xc} en un échange (E_x) et une partie de corrélation (E_c), $E_{xc} = E_x + E_c$ [75].

$$E_x[n] = \langle \psi_{aux,o} | \hat{V}_{el-el} | \psi_{aux,o} \rangle - E_H[n] \quad (II.31)$$

En utilisant la fonction d'onde d'état fondamental $\psi_{aux,0}$ du système auxiliaire KS défini par l'équation II.15. La partie corrélation est donnée comme suit :

$$E_c[n] = E_{xc}[n] - E_x[n] \quad (\text{II.32})$$

$$= \langle \psi_{el,o} | \hat{T}_{el} + \hat{V}_{el-el} | \psi_{el,o} \rangle - \langle \psi_{aux,o} | \hat{T}_{el} + \hat{V}_{el-el} | \psi_{aux,o} \rangle$$

II.6.1.Approximation de la densité Locale (LDA)

L'idée principale de l'approximation de densité locale (LDA) est que, la densité électronique $n(r)$ peut être supposée localement constante, c'est-à-dire que le système d'électrons non homogènes peut être traité comme un gaz d'électrons localement homogène. Dans cette hypothèse, l'énergie de corrélation d'échange E_{xc} peut être écrite comme moyenne spatiale de l'énergie de corrélation d'échange par électron, ϵ_{xc} ,

$$E_{xc}^{LDA}[n] = \int dr n(r) \epsilon_{xc}^{LDA}(n(r)) \quad (\text{II.33})$$

Pour chaque point de l'espace, $\epsilon_{xc}^{LDA}(n(r))$ est la valeur respective pour un gaz d'électrons homogène de densité $n(r)$. La partie d'échange ϵ_x^{LDA} est connu avec exactitude [76] :

$$\epsilon_{xc}^{LDA}(n) = -\frac{3}{4} \left(\frac{3}{\pi} \right)^{1/3} n^{1/3} \quad (\text{II.34})$$

Alors que la forme explicite de la partie de corrélation ϵ_c est inconnue. Les limites basses et hautes de la densité sont connues selon les travaux de Wigner et de Gell-Mann et Brueckner, respectivement [63]. Par conséquent, des paramétrisations précises de $(\epsilon_c = \epsilon_{xc} - \epsilon_x)$ pour des densités intermédiaires ont été introduites sur la base de calculs quantiques par la méthode de Monte Carlo [77]. Entre autres, il existe d'autres paramétrisations comme celles données par Vosko, Wilk et Nusair [78], Perdew et Zunger [79], et Perdew et Wang [80].

Le potentiel d'échange et de corrélation LDA est obtenu à partir des, équation II.30 et équation II.33. L'expression de ce potentiel, est donnée par :

$$v_{xc}^{LDA}(n) = \epsilon_{xc}^{LDA}(n) + n \frac{\partial \epsilon_{xc}^{LDA}(n)}{\partial n} \quad (\text{II.35})$$

II.6.2. Approximation des gradients généralisée (GGA)

Afin de traiter plus précisément les inhomogénéités de la densité électronique n , le gradient de la densité ∇n est pris en compte dans l'approximation de gradient généralisé (GGA) de l'énergie de corrélation d'échange,

$$E_{xc}^{GGA}(n) = \int dr n(r) \epsilon_{xc}^{GGA}(n(r), \nabla n(r)). \quad (\text{II.36})$$

L'approximation GGA est appelée fonctionnelle semi-locale car elle dépend du gradient de densité ∇n .

Il n'existe pas de choix unique pour ϵ_{xc}^{GGA} , mais deux approches différentes existent en pratique [64]:

1. Dériver une forme fonctionnelle et des paramètres pour satisfaire autant que possible les propriétés formelles. Par exemple, Perdew, Burke et Ernzerhof (PBE) [81].
2. Ajustement des paramètres d'une forme de fonctionnelle à des données expérimentales, par exemple, les travaux des, Ref. [82,83].

Au niveau de la communauté physique, l'approximation GGA- PBE [81] est probablement la plus utilisée. Sa forme générale est donnée par l'expression suivante :

$$\epsilon_{xc}^{GGA}(n(r), \nabla n(r)) = \epsilon_{xc}^{LDA}(n(r)) F_{xc}(n(r), \nabla n(r)). \quad (\text{II.37})$$

La fonction F_{xc} est appelée facteur d'amélioration son rôle est de modifier l'énergie d'échange et de corrélation LDA pour tenir compte du gradient de densité au point considéré. la fonction PBE a connu plusieurs modifications , nous citons par exemple, revPBE [84], RPBE [85], PBEsol [86], PBEint [87] et d'autres fonctionnelles GGA cités dans la Ref. [88] sont également proposées.

II.7. Résolution des équations de Kohn-Sham

La recherche du minimum de $E[n]$, consiste à trouver les N plus petites valeurs propres ϵ_i de l'équation II.26. Dans cette section, les techniques numériques pour résoudre les équations KS, sont présentées.

II.7.1. Méthode auto-cohérente

Les équations KS (équation II.26) doivent être résolues d'une manière auto-cohérente comme expliqué dans la section II.2. Sur la figure II.3, l'organigramme du cycle auto-cohérent (SCF) illustre les différentes étapes à suivre pour obtenir la solution. Dans un premier temps, une densité électronique initiale $n_{in}^{(0)}$ doit être «imposée» dans la première itération $m = 0$.

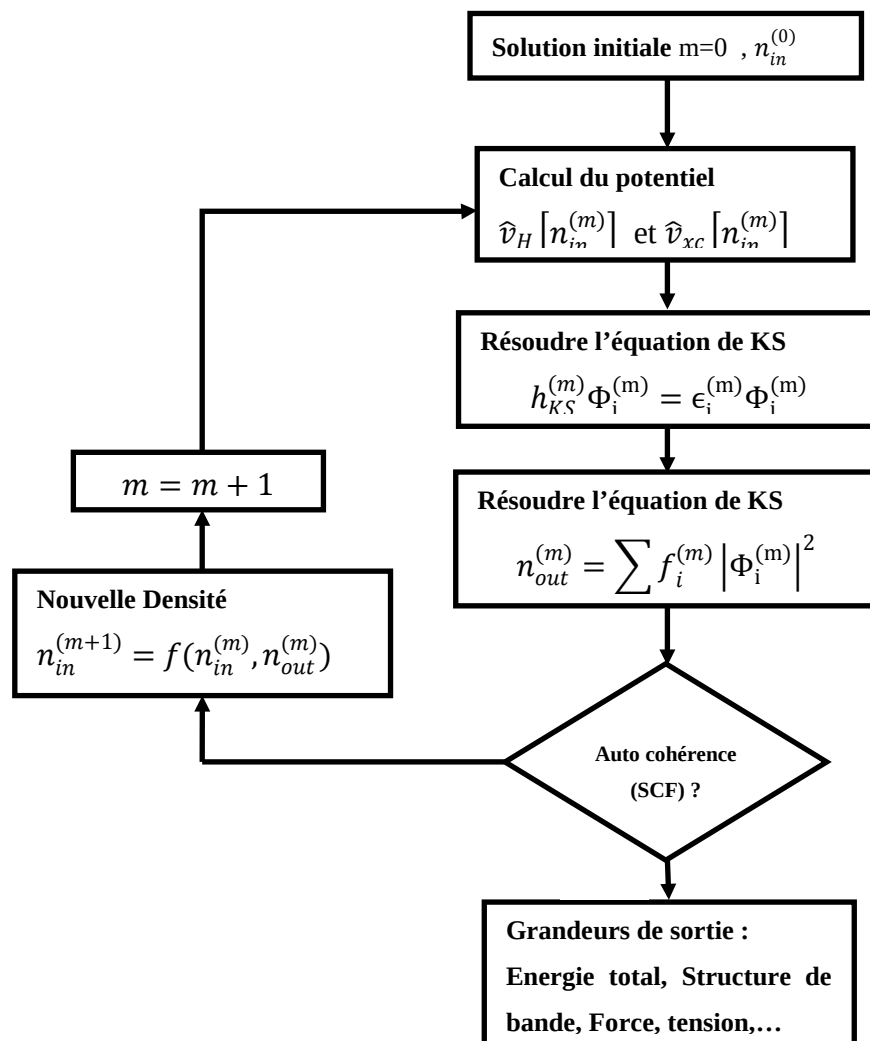


Figure II.3 : Organigramme du cycle auto-cohérent relative à la solution des équations KS (équation II.26) obtenue à partir de cette référence [63].

La superposition des densités des atomes libres est utilisée comme estimation initiale. Le potentiel Hartree (v_H) et le potentiel d'échange et de corrélation (v_{xc}), sont alors calculés selon l'équation II.29 et l'équation II.30 à partir de la densité initiale, respectivement.

Ensuite, les équations KS (équation II.26) sont résolues numériquement par diagonalisation, ce qui donne les orbitales $\Phi_i^{(0)}$. Celles-ci sont utilisées pour calculer la nouvelle densité $n_{out}^{(0)}$

selon l'équation II.16. Pour chaque itération m , le programme effectue un test (comparaison), c'est à dire, si la densité initiale (in) et la densité calculée (out) sont numériquement égales : $n_{in}^{(m)} = n_{out}^{(m)}$. En pratique, on vérifie si la racine carrée moyenne de la différence entre la densité d'entrée et de sortie est inférieure à un seuil. Si tel est le cas, la solution est trouvée et les quantités souhaitées (exemple l'énergie totale) peuvent être calculées. Sinon, une nouvelle densité est construite à l'aide de la fonction f . Dans le cas le plus simple, une combinaison linéaire entre les densités, initiale (in) et calculée (out) peut être utilisée,

$$f(n_{in}^{(m)}, n_{out}^{(m)}) = (1 - a)n_{in}^{(m)} + an_{out}^{(m)} \text{ et } a \in [0,1] .$$

On passe à l'itération suivante $m = 1$ et le cycle continue pour calculer le potentiel de Hartree et l'énergie d'échange et de corrélation avec la nouvelle densité initiale $n_{in}^{(m)}$. Le cycle SCF est répété jusqu'à ce que l'auto-cohérence soit atteinte et les N_{el} plus petites valeurs propres ε_i . Soient obtenues

II.8. Théorème de Bloch

Le théorème de Bloch stipule que dans un solide périodique, chaque fonction d'onde électronique peut s'écrire sous la forme de produit, d'une fonction périodique associée à la cellule et une fonction ondulatoire [89]. Mathématiquement ce théorème est donné comme suit :

$$\psi_i(k, r) = e^{[ik \cdot r]} u_i(r) \quad (\text{II.40})$$

Où $u_i(r) = u_i(r + R)$

k représente le vecteur de Bloch qui joue le rôle d'un nombre quantique de translation. Il caractérise la fonction d'onde ψ_i à un électron et les valeurs propres correspondantes ε_i .

Le vecteur k est un vecteur du réseau réciproque qui est confiné dans la première zone de Brillouin (BZ). La zone de Brillouin est la plus petite unité du réseau réciproque permettant de reconstruire totalement le système par symétrie. Le problème peut alors être réduit à l'étude d'une maille élémentaire d'un cristal infini. On en déduit que:

$$\psi_i(k, r + R) = e^{[ik \cdot R]} \psi_i(k, r) \quad (\text{II.41})$$

L'équation II.38 peut encore s'écrire :

$$H_{eff} \psi_i(r) = \varepsilon_i(k) \psi_i(k, r) \quad (\text{II.42})$$

La partie périodique associée à la cellule peut être développée en utilisant des bases constituées d'un ensemble discret d'ondes planes dont les vecteurs d'onde sont des vecteurs de réseau réciproques du cristal,

$$u_i(r) = \sum_G c_i e^{[iG.r]}$$

Où les vecteurs de réseau réciproques G sont définis par :

$$G.l = 2\pi m$$

Où l est un vecteur du réseau cristallin et m est un entier. Par conséquent, chaque fonction d'onde électronique peut être écrite sous forme d'une somme d'ondes planes,

$$\psi_i(r) = \sum_G c_{i,k+G} e^{[i(k+G).r]} \quad (\text{II.43})$$

II.8.1. Intégration de la première zone de Brillouin

Les états électroniques sont obtenus sur un ensemble de points- k déterminés selon des conditions aux limites bien définies. Un nombre infini d'électrons dans un solide est associé à un nombre infini de points- k , et un nombre fini d'états électroniques est occupé à chaque point- k . Les états occupés à chaque point k contribuent au potentiel électronique dans le solide massif de sorte qu'un nombre infini de calculs est nécessaire pour calculer ce potentiel. Cependant, les fonctions d'ondes électroniques qui sont très proches les unes des autres, aux points k seront considérées comme presque identiques. Il est donc possible de représenter les fonctions d'ondes électroniques sur une région de l'espace k par des fonctions d'onde en un seul point- k . Dans ce cas, les états électroniques pour un nombre fini de points k sont nécessaires pour calculer le potentiel électronique et donc déterminer l'énergie totale du solide. Des méthodes ont été conçues pour obtenir des approximations très précises du potentiel électronique et de la contribution à l'énergie totale d'une bande électronique occupée

en calculant les états électroniques sur un ensemble de k points spéciaux dans la zone de Brillouin (Chadi et Cohen[90]; Joanno-poulos et Cohen,[91]; Monkhorst et Pack,[92]; Evarestov et Smirnov, [93]). Grâce à ces méthodes, on peut obtenir une approximation précise du potentiel électronique et de l'énergie totale d'un isolant ou d'un semi-conducteur en calculant les états électroniques sur un petit nombre de points- k . par ailleurs, le potentiel électronique et l'énergie totale sont plus difficiles à calculer si le matériau est métallique car un ensemble dense de points- k est nécessaire pour définir précisément la surface de Fermi. L'ampleur de l'erreur sur l'énergie totale due à l'insuffisance de l'échantillonnage en points- k peut toujours être réduite en utilisant un ensemble plus dense de points- k . L'énergie totale calculée converge lorsque la densité de points- k augmente, l'erreur due à l'échantillonnage de points- k s'approche alors de zéro. En principe, la convergence du potentiel électronique et l'énergie totale, peuvent toujours être obtenus à condition que le temps de calcul soit suffisant pour calculer les fonctions d'ondes électroniques sur un ensemble suffisamment dense de points- k .

$$n(r) = \frac{(2\pi)^3}{\Omega} \int dk \sum_i u_{ik} |n_i(k)|^2 \quad (\text{II.44})$$

Cette section est inspirée du document de Francis et Payne [94].

II.8.2. Base d'onde plane

Le théorème de Bloch stipule que les fonctions d'onde électronique peuvent être développées en termes d'un ensemble de base d'onde plane discrète à chaque point k . En principe, un ensemble de base d'onde plane infinie est nécessaire pour le développement des fonctions d'onde électronique. Cependant, les coefficients $c_{i,k+G}$ pour les ondes planes à faible énergie cinétique $(\hbar^2/2m)|k+G|^2$ sont typiquement plus importants que ceux à énergie cinétique élevée. Ainsi, l'ensemble de base d'onde plane peut être tronqué pour n'inclure que des ondes planes qui ont des énergies cinétiques inférieures à une certaine énergie de coupure particulière. Si un continuum d'états de base d'onde plane est nécessaire pour étendre chaque fonction d'onde électronique, l'ensemble de base serait infiniment grand, quelle que soit le niveau d'énergie de coupure. L'application du théorème de Bloch permet le développement des fonctions d'ondes électroniques en termes d'un ensemble discret d'ondes planes. L'introduction de d'énergie de coupure à l'ensemble de base d'onde plane discrète produit un ensemble de base fini. La troncature de la base d'onde plane fixée à une énergie de coupure

finie conduira à une erreur sur l'énergie totale calculée. Cependant, il est possible de réduire l'amplitude de l'erreur en augmentant la valeur de l'énergie de coupure. En principe, l'énergie de coupure doit être augmentée jusqu'à la convergence de l'énergie totale. L'une des difficultés associées à l'utilisation d'ensembles de base d'ondes planes est que le nombre d'états de base change de manière discontinue avec l'énergie de coupure. En général, ces discontinuités se produiront à des seuils différents pour différents points-k sur l'ensemble des de ces points. De plus, à une énergie de coupure fixe, un changement dans la taille ou la forme de la cellule unitaire entraînera une interruption de l'ensemble de base d'onde plane. Cette section est inspirée du document de Francis et Payne [94].

II.9. Fusion de la DFT avec la théorie des perturbations

De nombreuses propriétés dans les solides cristallins sont liées à la dérivée de l'énergie totale $E(r)$ par rapport aux perturbations adiabatiques (principalement les déplacements atomiques, le champ électrique et la déformation) autour de la position d'équilibre. Dans le cadre de la DFT, la méthode la plus simple est l'approche directe, appelée aussi méthode de différences finies, dans laquelle une perturbation d'amplitude finie est figée dans le système perturbé est ensuite comparé au système non perturbé. Principalement lié à l'incommensurabilité de certaines perturbations et la taille limitée des cellules utilisées [95,96,97]. La fusion de la théorie des perturbations et de la DFT, a contribué à la description et le traitement de différentes perturbations. Une telle méthode, connue sous le nom de théorie des perturbations fonctionnelles de densité (DFPT) été formulée pour la première fois par Baroni, Giannozzi et Testa [95] dans le cadre de la réponse linéaire aux déplacements atomiques, puis généralisée à d'autres perturbations [98,99,100,101]. Un algorithme, basé sur un principe variationnel, été proposé par Gonze et al, généralisant les formulations en utilisant le théorème $(2n + 1)$ [102,103,104].

II.9.1. Théorie de Sternheimer

En 1954, R.M. Sternheimer [105] a utilisé la théorie des perturbations du premier ordre pour calculer les polarisabilités des ions à orbitales fermée (occupée). Le développement ultérieur de sa méthode a évolué vers ce qui est maintenant connu sous le nom de théorie de la perturbation fonctionnelle de la densité (DFPT). Puisque la DFPT est conceptuellement similaire à l'approche Sternheimer, il est donc instructif de commencer la dérivation de

DFPT à travers les travaux originaux de Sternheimer [105]. L'équation de Sternheimer est obtenue par [104], sa formulation est donnée comme suit:

$$P_c (H^{(0)} - \epsilon_n) P_c |\psi_n^{(\lambda_1)}\rangle = -P_c H^{(\lambda_1)} |\psi_n^{(0)}\rangle \quad (\text{II.45})$$

Avec :

$$H^{(\lambda_1)} = T^{(\lambda_1)} + v_{ext}^{(\lambda_1)}[n] + v_{Hxc}^{(\lambda_1)}[n]$$

Avec $v_{Hxc}^{(\lambda_1)}$ le potentiel d'échange et de corrélation de Hartree et P_c un projecteur. Le détail de calcul de ce potentiel est donné dans la référence [106].

II.9.2. Développement des perturbations

Dans la théorie des perturbations, l'idée de base est que toutes les quantités X ($X = H, E_n, \psi_n, n(r), etc.$) peuvent être développées en termes d'une petite perturbation externe λ autour de l'état non perturbé $X^{(0)}$ [103,104]. Généralement, il est possible d'appliquer une perturbation (λ) sur une quantité X et d'obtenir ainsi son développement :

$$X(\lambda) = X^0 + \lambda X^1 + \lambda^2 X^2 + \lambda^3 X^3 \dots \quad (\text{II.46})$$

La quantité X peut être l'énergie, la densité, la fonction d'onde, un potentiel, etc. Nous introduisons ici la notation $X(n)$ qui est reliée aux dérivées de la quantité X par rapport à la perturbation λ :

$$X^n = \frac{1}{n!} \frac{d^n X}{d\lambda^n} \Big|_{\lambda=0} \quad (\text{II.47})$$

Le changement de l'Hamiltonien non perturbé du système $H^{(0)}$ dû à un potentiel perturbatif externe, prend la forme suivante :

$$H(\lambda) = H^{(0)} + v_{ext}(\lambda).$$

L'équation de Schrödinger perturbée à résoudre prend la forme suivante :

$$H(\lambda) |\psi_n(\lambda)\rangle = E_n(\lambda) |\psi_n(\lambda)\rangle \quad \forall \lambda \quad (\text{II.48})$$

Sous la condition de normalisation :

$$\langle \psi_n(\lambda) | \psi_m(\lambda) \rangle = \delta_{mn} \quad (\text{II.49})$$

Le développement de l'équation II.48 en fonction de λ se fait par identification avec l'équation II.47, c.à.d.

$$H(\lambda) = H^{(0)} + \lambda H^{(1)} + \lambda^2 H^{(2)} + \lambda^3 H^{(3)} + \dots$$

$$|\psi_n(\lambda)\rangle = |\psi_n^{(0)}(\lambda)\rangle + \lambda |\psi_n^{(1)}(\lambda)\rangle + \lambda^2 |\psi_n^{(2)}(\lambda)\rangle + \lambda^3 |\psi_n^{(3)}(\lambda)\rangle + \dots$$

$$E_n(\lambda) = E_n^{(0)} + \lambda E_n^{(1)} + \lambda^2 E_n^{(2)} + \lambda^3 E_n^{(3)} + \dots$$

Le regroupement de termes de même puissance en λ aboutit aux équations suivantes :

$$\text{Pour } \lambda^0 \quad H^{(0)} |\psi_n^{(0)}\rangle = E_n^{(0)} |\psi_n^{(0)}\rangle$$

$$\text{Pour } \lambda^1 \quad H^{(0)} |\psi_n^{(1)}\rangle + H^{(1)} |\psi_n^{(0)}\rangle = E_n^{(0)} |\psi_n^{(1)}\rangle + E_n^{(1)} |\psi_n^{(0)}\rangle$$

$$\begin{aligned} \text{Pour } \lambda^2 \quad & H^{(0)} |\psi_n^{(2)}\rangle + H^{(1)} |\psi_n^{(1)}\rangle + H^{(2)} |\psi_n^{(0)}\rangle = E_n^{(0)} |\psi_n^{(2)}\rangle + \\ & + E_n^{(1)} |\psi_n^{(1)}\rangle + E_n^{(2)} |\psi_n^{(0)}\rangle \end{aligned}$$

De la même manière, en introduisant le développement de la perturbation pour la fonction d'onde $|\psi_n\rangle$ avec la condition de normalisation (équation II.49), les relations d'orthonormalité pour les fonctions d'onde perturbées sont données comme suit :

$$\text{Pour } \lambda^0 \quad \langle \psi_n^{(0)} | \psi_n^{(0)} \rangle = 1$$

$$\text{Pour } \lambda^1 \quad \langle \psi_n^{(0)} | \psi_n^{(1)} \rangle + \langle \psi_n^{(1)} | \psi_n^{(0)} \rangle = 0$$

$$\text{Pour } \lambda^2 \quad \langle \psi_n^{(0)} | \psi_n^{(2)} \rangle + \langle \psi_n^{(1)} | \psi_n^{(1)} \rangle + \langle \psi_n^{(2)} | \psi_n^{(0)} \rangle = 0$$

Les développements précédents pour l'équation de Schrödinger et la condition de normalisation deviennent alors, selon un ordre générique (i) [102] :

$$i \sum_{j=0}^i (H - E_n)^{(j)} |\psi_n^{(i-j)}\rangle = 0 \quad (\text{II.50})$$

$$\sum_{j=0}^i \langle \psi_n^{(j)} | \psi_n^{(i-j)} \rangle = 0 \quad i \neq 0 \quad (\text{II.51})$$

Afin de déterminer la correction d' $i^{\text{ème}}$ ordre des énergies, il est nécessaire de projeter sur $\langle \psi_n^{(0)} |$ l'équation de Schodinger du $i^{\text{ème}}$ ordre d'intérêt et d'utiliser les relations associées entre les fonctions d'onde perturbées obtenues à partir de la condition de normalisation. De plus, il convient de rappeler que l'Hamiltonien est hermitien. En procédant, par exemple, pour les dérivés du premier et du second ordre, on obtient :

$$E_n^{(1)} = \langle \psi_n^{(0)} | H^{(1)} | \psi_n^{(0)} \rangle$$

$$E_n^{(2)} = \langle \psi_n^{(0)} | H^{(2)} | \psi_n^{(0)} \rangle + \langle \psi_n^{(0)} | H^{(1)} - E_n^{(1)} | \psi_n^{(0)} \rangle$$

Par conséquent, il en résulte que pour obtenir la correction du 1^{er} ordre de l'énergie, la seule connaissance de la fonction d'onde d'ordre 0 est nécessaire; pour obtenir la correction du 2^{ème} ordre de l'énergie, les fonctions d'onde d'ordre 0 et 1, sont nécessaires.

Alternativement, il est possible de développer en fonction de λ , l'équation suivante :

$$\langle \psi_n(\lambda) | H(\lambda) - E_n(\lambda) | \psi_n(\lambda) \rangle = 0 \quad \forall \lambda \quad (\text{II.52})$$

En développant l'équation II.52 jusqu'à la perturbation du second ordre, une autre expression de $E_n^{(2)}$ est obtenue

$$E_n^{(2)} = \langle \psi_n^{(0)} | H^{(2)} | \psi_n^{(0)} \rangle + \langle \psi_n^{(1)} | H^{(0)} - E_n^{(0)} | \psi_n^{(1)} \rangle +$$

$$+ \langle \psi_n^{(0)} | H^{(1)} - E_n^{(1)} | \psi_n^{(1)} \rangle + \langle \psi_n^{(1)} | H^{(1)} - E_n^{(1)} | \psi_n^{(0)} \rangle \quad (\text{II.53})$$

L'expression générale de l'expansion des perturbations, qui permet d'isoler des corrections spécifiques de l' $i^{\text{ème}}$ ordre est telle que [102] :

$$\sum_{j=0}^i \sum_{k=0}^i \left\langle \psi_n^{(j)} \right| (H - E_n)^{(i-j-k)} \left| \psi_n^{(k)} \right\rangle = 0 \quad (\text{II.54})$$

L'extension de l'observation précédente est nommée le théorème $(2n + 1)$, qui stipule que la dérivée d'ordre $(2n + 1)$ des énergies propres peut être calculée à partir de la connaissance de la fonction d'onde et de ses dérivées jusqu'à l'ordre n [102,103]. Spécifiquement, à partir des fonctions d'onde jusqu'à l'ordre n , il est possible de construire les dérivées de l'énergie jusqu'à l'ordre $2n + 1$. La recherche des fonctions d'onde d'ordre n peut être réalisée soit par minimisation de la fonctionnelle d'énergie d'ordre $2n$ sous contraintes d'orthonormalité (équation II.47) où par résolution directe de l'Équation II.48 [104].

II.10. Théorie de la fonctionnelle de la densité perturbée (DFPT)

Après avoir défini l'expression générale des équations de la théorie des perturbations, l'application au formalisme DFT est devenue possible. En fait, dans les sections précédentes, nous avons vu que dans le cadre de la DFT, la recherche de l'état fondamental du système électronique peut être réalisée, par minimisation de fonctionnelle d'énergie électronique par rapport à la fonction d'onde de Kohn-Sham $|\psi_n\rangle$.

$$E_{el} \{ \psi_n^{(0)} \} = \sum_n^{occ} \left\langle \psi_n^{(0)} \right| (T + v_{ext})^{(0)} \left| \psi_n^{(0)} \right\rangle + E_{xc}^{(0)} [n^{(0)}] \quad (\text{II.55})$$

Sous la contrainte $\langle \psi_n^{(0)} | \psi_m^{(0)} \rangle = \delta_{nm}$ ou par la solution auto-cohérente de l'Équation III.38, qui peut s'écrire selon une formulation compacte, tel que :

$$H^{(0)} \left| \psi_n^{(0)} \right\rangle = \left[-\frac{1}{2} \nabla^2 + v_{ext}^{(0)} + v_{xc}^{(0)} \right] \left| \psi_n^{(0)} \right\rangle = E_n^{(0)} \left| \psi_n^{(0)} \right\rangle \quad (\text{II.56})$$

Avec le potentiel d'échange-corrélation :

$$v_{xc}^{(0)}(r) = \frac{\delta E_{xc} [n^{(0)}]}{\delta n(r)}, \text{ et } n(r) = \sum_n \psi_n^*(r) \psi_n(r).$$

Par conséquent, la fonctionnelle d'énergie électronique perturbée à minimiser est donné comme suit :

$$E_{el}\{\psi_n(\lambda)\} = \sum_n^{occ} \langle \psi_n(\lambda) | (T + v_{ext}(\lambda)) | \psi_n(\lambda) \rangle + E_{xc}(\lambda)[n(\lambda)] \quad (\text{II.57})$$

Sous la contrainte de l'équation II.49 $\langle \psi_n(\lambda) | \psi_m(\lambda) \rangle = \delta_{nm}$, l'équation de Schrödinger perturbée à résoudre est formulée comme suit :

$$H(\lambda) \left| \psi_n(\lambda) \right\rangle = \left[-\frac{1}{2} \nabla^2 + v_{ext}(\lambda) + v_{xc}(\lambda) \right] \left| \psi_n(\lambda) \right\rangle = E_n(\lambda) \left| \psi_n(\lambda) \right\rangle \quad (\text{II.58})$$

$$\text{Avec } v_{xc}(r, \lambda) = \frac{\delta E_{xc}(\lambda)}{\delta n(r)}$$

La dérivée 1^{ère} de l'énergie électronique est donnée comme suit :

$$E_{el}^{(1)} = \sum_n^{occ} \left\langle \psi_n^{(0)} \right| (T + v_{ext})^{(1)} \left| \psi_n^{(0)} \right\rangle + \frac{d}{d\lambda} E_{xc}[n^{(0)}] \Big|_{\lambda=0} \quad (\text{II.59})$$

La dérivée seconde résultat de la minimisation par rapport à $|\psi^{(1)}\rangle$ est donné par l'expression suivante :

$$\begin{aligned} E_{el}^{(2)}\{\psi^{(0)}, \psi^{(1)}\} = & \sum_n^{occ} [\langle \psi_n^{(1)} | (T + v_{ext})^{(1)} | \psi_n^{(0)} \rangle + \langle \psi_n^{(0)} | (T + v_{ext})^{(1)} | \psi_n^{(1)} \rangle] + \\ & + \sum_n^{occ} [\langle \psi_n^{(0)} | (T + v_{ext})^{(2)} | \psi_n^{(0)} \rangle + \langle \psi_n^{(1)} | (H - E_n)^{(0)} | \psi_n^{(1)} \rangle] + \\ & + \frac{1}{2} \iint \frac{\delta^2 E_{xc}[n^{(0)}]}{\delta n(r) \delta n(r')} n^{(1)}(r) n^{(1)}(r') dr dr' + \\ & + \int \frac{d}{d\lambda} \frac{\delta E_{xc}[n^{(0)}]}{\delta n(r)} \Big|_{\lambda=0} n^{(1)}(r) dr + \frac{1}{2} \frac{d^2 E_{xc}[n^{(0)}]}{d\lambda^2} \Big|_{\lambda=0} \end{aligned} \quad (\text{II.60})$$

II.11. Théorie des Pseudopotentiels

II.11.1. Définition

L'idée fondamentale d'un «pseudo potentiel» est de remplacer un potentiel par un autre. Son application pour le calcul de la structure électronique consiste à remplacer le potentiel coulombien fort du noyau ainsi que les effets des électrons du noyau, étroitement liés par un potentiel ionique efficace agissant sur les électrons de valence [63].

II.11.2. Pseudo-potentiels conservant la norme

La première utilisation des pseudo-potentiels dans les solides a été effectuée par Hellmann [107,108] qui a développé un potentiel efficace pour la diffusion des électrons de valence des noyaux ioniques dans les métaux et a formulé une théorie pour la liaison des métaux qui est remarquablement similaire à celle de nos jours sous le nom, méthodes pseudo-potentielles.

Les principaux objectifs à prendre en compte sont [109]:

1. La transférabilité du pseudo potentiel, i-e sa capacité à décrire avec précision les électrons de valence dans différents environnements atomiques, moléculaires et solide. Dans les calculs de l'énergie totale auto-cohérents cela signifie que les états de valence ont des énergies appropriées et conduisent à une distribution d'électrons correctement normalisée qui à leur tour produisent des potentiels électrostatiques et d'échange de corrélation appropriés, en particulier en dehors de la région du cœur, où les liaisons chimiques se forment.
2. L'efficacité, c'est-à-dire maintenir la charge de travail de calcul dans les applications aussi faible que possible, permettant de calculer les fonctions d'onde et les densités électroniques avec le minimum de fonctions de base (étant «douces») et d'opérations possible.

Il existe plusieurs modèles de pseudo-potentiels, dans le cadre de ce travail nous citons trois parmi les plus connues

1. Le pseudo potentiel conservant la norme introduite par Hamman et al. [110]
2. Le pseudo potentiel ultra-doux introduit par Vanderbilt [111].
3. Le pseudo potentiel "dual-space Gaussian" introduit par Goedecker et al.[112,113].

Dans le cadre de cette thèse, le pseudo potentiel conservant la norme implémenté dans le package Abinit est utilisé. Le principe de ce pseudo potentiel selon Ref. [63], est résumé comme suit :

1. Pour une configuration choisie, les valeurs propres d'un électron (AE : all electron) et le pseudo (PS) sont égales.

$$\epsilon_{n,l}^{AE} = \epsilon_{n,l}^{PS} \quad (\text{II.61})$$

2. Au-delà d'un rayon choisi R_c Les fonctions d'onde, tout électron (AE) et pseudo valence sont égales.

$$\psi_{n,l}^{AE} = \psi_{n,l}^{PS}. \quad (\text{II.62})$$

3. La charge intégrée à l'intérieur de R_c pour chaque fonction d'onde est conservée (conservation de la norme).

$$Q_l = \int_0^{r_c} dr r^2 |\psi_l(r)^{AE}|^2 = \int_0^{r_c} dr \psi_l^{PS}(r)^2 \quad (\text{II.63})$$

4. La dérivée première de l'énergie, les dérivées logarithmiques des fonctions d'ondes de tout électron et les pseudo-ondes s'accorde au point, R_c pour tout $r \geq R_c$.

$$D_l(\epsilon, r) \equiv r \psi'_l(\epsilon, r) / \psi_l(\epsilon, r) = r \frac{d}{dr} \ln \psi_l(\epsilon, r) \quad (\text{II.64})$$

Une fois la pseudo fonction d'onde obtenue, le pseudo potentiel est filtré par les électrons de valence. V_{PS} sera déterminé par inversion de l'équation de Schrödinger radiale [114,115] :

$$V_{scr,l}^{PS} = \epsilon_l - \frac{l(l+1)}{2r^2} + \frac{1}{2r\psi_l^{PS}(r)} \frac{d^2}{dr^2} [r\psi_l^{PS}(r)] \quad (\text{II.65})$$

Avec l : le moment angulaire.

Une configuration illustrant le principe du pseudo potentiel conservant la norme et la pseudo fonction associé est présenté sur la figure II.4 selon la Ref.[106].

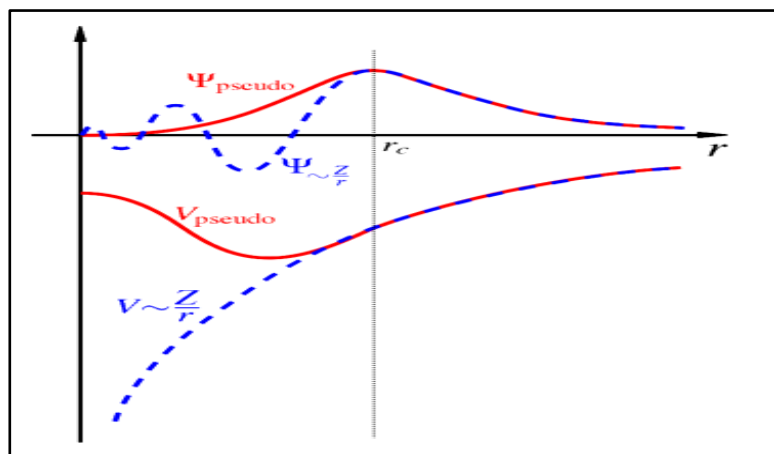


Figure II.4 : Principe d'un pseudo-potentiel [106].

II.11.3. Projet PseudoDojo

Le projet PSEUDODOJO [116], fournit deux ensembles prédéfinis de pseudo potentiels CN (conservant la norme): standard et strict. L'ensemble standard est conçu pour les applications DFT et DFPT conventionnelles, tandis que la version rigoureuse contient des pseudos potentiels avec plus d'électrons de valence, de rayon r_c plus petits et des propriétés de diffusion améliorées à haute énergie. La majorité des pseudo potentiels comprennent des corrections non linéaires du cœur [117], avec le model de charges du cœur générées suivant l'approche de Teter [118], qui produit des charges de cœur lisses dans l'espace réel avec une décroissance raisonnablement rapide dans l'espace réciproque.

L'inclusion de la correction non linéaire du noyau améliore la transférabilité du pseudo potentiel et s'est avérée cruciale pour éviter les oscillations non physiques dans la partie locale du potentiel dans la région autour de l'atome. Ces oscillations aggravent le taux de convergence, ainsi que le respect de la règle de la somme acoustique dans les calculs de phonons, en particulier lorsque l'approximation GGA est employée [116].

Actuellement, le PSEUDODOJO fournit des tableaux de pseudo potentiel conservant la norme (CN) générés avec trois fonctions XC différentes: LDA, PBE et PBE-sol. Pour chaque pseudo potentiel, trois indices différents (faible, normal et élevé) pour l'énergie de coupure des ondes planes sont suggérés sur la base des études de convergence réalisées lors des tests de validation[116]. Les pseudo potentiels peuvent être téléchargés à partir du site officiel ou à partir d'un référentiel GitHub [119]. Les données sont disponibles dans trois

formats différents: le format de fichier psp8 original implémenté par Hamann, le format UPF et le format psml [120].

L'interface graphique du site officiel permet aux utilisateurs de sélectionner un élément du tableau périodique, la fonction XC ainsi que le niveau de précision et la version relativiste. Les cahiers Jupyter avec des figures pré-générés indiquent la convergence des propriétés physiques en fonction de l'énergie de coupure et les résultats produits par le générateur de pseudo-potentiel ONCVSP sont également fournis. La même interface peut être utilisée pour télécharger les données atomiques PAW de la table JTH. ABINIT dispose également de plusieurs post-processeurs graphiques, dont ABIPY et AGATE. Une galerie d'exemples ABIPY (avec les blocs-notes Jupyter associés) est disponible dans le site [113].

II.11.4. Procédure de génération d'un pseudo potentiel.

Le procédé typique pour générer un pseudo potentiel ionique (v) pour un atome d'espèces (α) selon la Ref. [121], est illustré sur la figure II.5.

Les calculs de toutes les électrons sont effectués pour un atome isolé dans son état fondamental et certains états excités, en utilisant une forme donnée pour la fonctionnelle de densité d'échange et de corrélation. Cela fournit des valeurs propres d'électrons de valence et des fonctions d'onde d'électrons de valence pour l'atome. Une forme paramétrée pour le pseudo potentiel ionique est choisie. Les paramètres sont ensuite ajustés, de sorte qu'un calcul de pseudo-atome utilisant la même forme d'échange et de corrélation que celle utilisé dans la procédure tout électron ce qui donne les deux fonctions de pseudo-ondes qui correspondent aux fonctions d'onde et de pseudo valeurs propres de valence en dehors d'un rayon de coupure r_c . Le pseudo potentiel ionique ainsi obtenu est ensuite utilisé, sans autre modification, pour tout environnement de l'atome. La densité électronique dans un nouveau environnement de l'atome est alors déterminée en utilisant à la fois le pseudo potentiel ionique obtenu de cette manière et la même forme de fonction d'échange et de corrélation ayant servi dans la construction du pseudo potentiel ionique. Une généralisation de cette procédure de construction pseudo potentielle a récemment été introduite par Hamann[110]. La procédure de génération d'un pseudo potentiel est donnée sur la figure II.5.

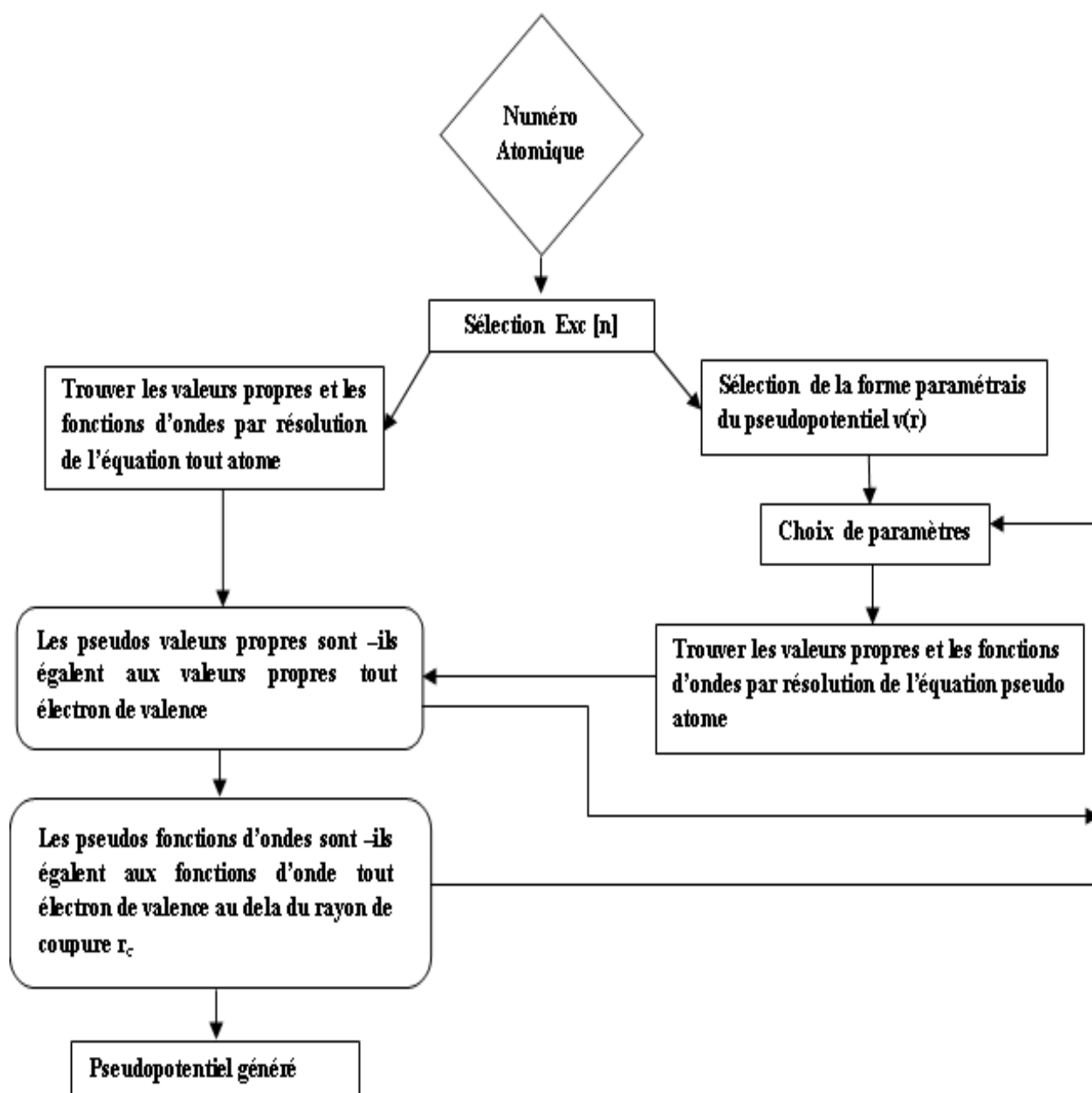


Figure II.5 : Organigramme pour générer un pseudo-potential.

Chapitre III :

Piézoélectricité

III.1 Introduction

De nos jours, les matériaux piézoélectriques sont largement utilisés comme matériaux clés dans les applications en électronique (les filtres, les transducteurs, les résonateurs et les systèmes de récupération d'énergie etc.). Avec le développement de la technologie, il est devenu nécessaire de trouver de nouveaux moyens pour utiliser les matériaux piézoélectriques dans la récupération de l'énergie. Les chercheurs ont essayé de comprendre les relations intrinsèques entre la structure et les propriétés piézoélectriques pendant une longue période [122,123]. Bien que de nombreux efforts aient été faits, les relations intrinsèques entre la structure et les propriétés piézoélectriques demeurent un problème. Les connaissances requises pour aborder le sujet de la piézoélectricité, s'articulent principalement sur la connaissance des structures déformées et les bases de l'élasticité. Dans ce chapitre, nous abordons aussi les techniques utilisées pour le calcul des coefficients piézoélectrique. L'outil de Calcul de ces derniers est aussi présenté.

III.2 Effets des déformations sur les solides périodiques

Les écarts par rapport aux positions d'équilibre des atomes dans un cristal introduisent ce que l'on appelle une déformation. La déformation induit le déplacement des atomes de l'équilibre (par unité de longueur) en se déplaçant dans les différentes directions cartésiennes [124,125]. La déformation, telle que définie dans les manuels en matière de champ de déplacement homogène (u) (ou variant lentement entre les cellules unitaires voisines), est une propriété macroscopique du cristal. En faisant abstraction de la nature atomique de la matière et pensez à un élément de volume d'un cristal tel qu'une boîte solide voir la figure III.1. Avant la déformation, la boîte est un cube parfait, figure III.1 (à gauche). La transformation la plus générale qui peut être appliquée à un solide est le changement de forme suivi d'une rotation figure.III.1 (au milieu).

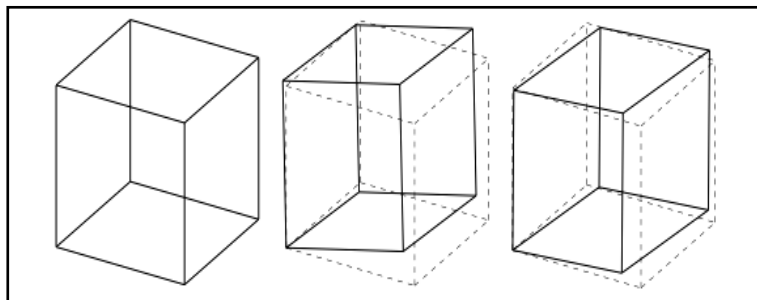


Figure III.1 : Cube avant et après déformation, incluant l'effet de rotation[126]. A gauche : cube non déformé, au centre : déformation par rotation, à droite : déformer (symétriser)

Dans une telle situation, le déplacement d'un point matériel contenus dans la boîte par rapport à sa position initial (qui sont représentés par le cube en pointillé), dans différentes directions cartésiennes est décrit par la dérivée suivante [124,127] :

$$\tilde{\epsilon}_{ij} = \frac{\partial u}{\partial j} \quad (\text{III.1})$$

i et j, représentent les directions cartésiennes usuelles, caractérisées usuellement par x ,y ,z. Si un point matériel est repéré à la position $r = (r_x, r_y, r_z)$ dans une boîte avant la déformation, il aura une nouvelle position r' . Sa valeur est obtenue à partir de l'équation.III.2 :

$$\begin{bmatrix} r'_x \\ r'_y \\ r'_z \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 1 + \tilde{\epsilon}_{xx} & \tilde{\epsilon}_{xy} & \tilde{\epsilon}_{xz} \\ \tilde{\epsilon}_{yx} & 1 + \tilde{\epsilon}_{yy} & \tilde{\epsilon}_{yz} \\ \tilde{\epsilon}_{zx} & \tilde{\epsilon}_{zy} & 1 + \tilde{\epsilon}_{zz} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} r_x \\ r_y \\ r_z \end{bmatrix} \quad (\text{III.2})$$

Bien que l'équation III.1 soit une transformation générale (en translation), la rotation n'affecte pas la forme de la boîte figure.III.1 (à droite). Dans un cristal c'est le changement de forme et de volume qui détermine la distorsion des distances interatomique et les angles : les propriétés physiques d'un cristal ne sont pas affectées par la rotation. Par conséquent pour définir physiquement les propriétés d'un cristal d'une façon significative, nous procédons par séparer l'équation III.2 en deux parties (symétrique et antisymétrique). La partie symétrique est donnée comme suit :

$$\epsilon_{ij} = \frac{1}{2} (\tilde{\epsilon}_{ij} + \tilde{\epsilon}_{ji}) \quad (\text{III.3})$$

L'équation III.3, exprime le changement de la forme, tandis que la partie antisymétrique donnée comme suit :

$$\bar{\epsilon}_{ij} = \frac{1}{2} (\tilde{\epsilon}_{ij} - \tilde{\epsilon}_{ji}) \quad (\text{III.4})$$

Donne la partie rotationnelle de l'équation III.2 [4]. Le tenseur de déformation ϵ sera donc défini comme suit :

$$\epsilon = \begin{bmatrix} \epsilon_{xx} & \epsilon_{xy} & \epsilon_{xz} \\ \epsilon_{xy} & \epsilon_{yy} & \epsilon_{yz} \\ \epsilon_{xz} & \epsilon_{yz} & \epsilon_{zz} \end{bmatrix} \quad (\text{III.5})$$

Ce tenseur possède 6 composantes indépendantes. C'est pour cette raison qu'il est commun dans le contexte de la physique des solides, de rencontrer des notations indicielles :

$$xx \longrightarrow 1 \quad yy \longrightarrow 2 \quad zz \longrightarrow 3 \quad yz \longrightarrow 4 \quad xz \longrightarrow 5 \quad xy \longrightarrow 6$$

Cette simplification est connue sous le nom de « notation Voigt » [127]. Dans le cas du tenseur de déformation, la règle de correspondance est donnée comme suit :

$$\epsilon_1 = \epsilon_{xx}, \quad \epsilon_2 = \epsilon_{yy}, \quad \epsilon_3 = \epsilon_{zz}, \quad \epsilon_4 = 2 \epsilon_{yz}, \quad \epsilon_5 = 2 \epsilon_{xz} \text{ et } \epsilon_6 = 2 \epsilon_{xy}$$

Comme c'est mentionné ci-dessus, la déformation affecte les propriétés d'un cristal car elle modifie les distances et les angles entre les atomes en interaction au sein du cristal. En particulier la déformation induit une augmentation de l'énergie du cristal, de la structure non déformée. Comprendre la relation entre l'énergie totale et la déformation est important car cela permet d'accéder aux propriétés élastiques du cristal. Celles-ci expriment la difficulté de d'un matériau à se comprimer ou de se dilater, ou de subir une déformation arbitraire.

III.3. Théorie d'élasticité

Lorsqu'un élément de volume V d'un cristal subit une déformation, il doit y avoir une force interne agissant sur lui, cette force est liée aux états énergétiques de l'élément de volume avant et après déformation. Si l'élément de volume est en équilibre mécanique avec son environnement, les forces externes agissant sur cet élément sont égales aux forces internes.

Pour simplifier, nous considérons sur la figure III.2 une section d'un volume V perpendiculaire à z et supposons que toutes les composantes des forces le long de z sont nulles. On appelle les forces agissant sur les différentes faces (F_X^+ , F_X^- , F_Y^+ et F_Y^-) tel qu'indiqué sur la figure III.2. Si l'élément de volume est en équilibre, les forces qui s'exercent sur les faces opposées sont de signe opposé, d'où :

$$F_X^+ = -F_X^- = F_X \text{ et } F_Y^+ = -F_Y^- = F_Y$$

Les composantes de ces vecteurs, sont définies comme suit :

$$\begin{aligned} \mathbf{F}_X &= (F_{XX}, F_{XY}, F_{XZ}) \\ \mathbf{F}_Y &= (F_{YX}, F_{YY}, F_{YZ}) \\ \mathbf{F}_Z &= (F_{ZX}, F_{ZY}, F_{ZZ}) \end{aligned} \quad (\text{III.6})$$

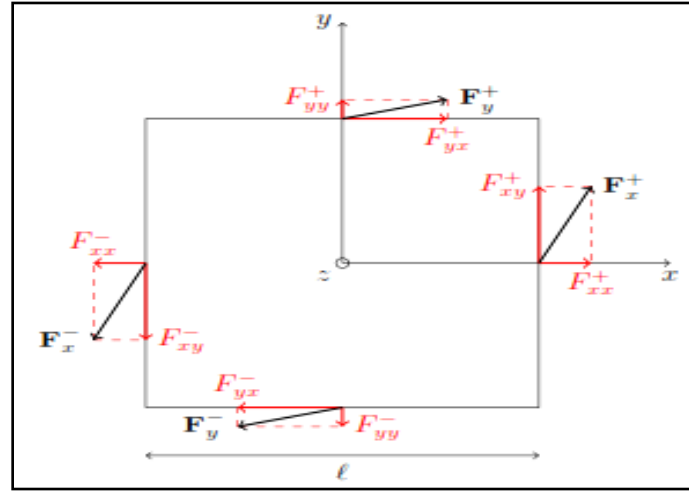


Figure III.2: Schéma d'une Coupe d'un élément de volume V selon le plan xy , indiquant les forces (externes) agissant sur celui-ci après déformation [126].

Pour simplifier les calculs, les composantes par rapport à l'axe z sont supposées nulles,

$$F_{XZ} = F_{YZ} = 0 \text{ et } F_Z = 0.$$

De plus, le couple dû aux forces agissant sur le centre des faces, $\tau = l \cdot (F_{XY} - F_{YX})\hat{z}$ (où l représente la longueur de côté du cube, $\hat{z}$ est un vecteur unitaire) est aussi nulle. Par conséquent $F_{XY} = F_{YX}$. la loi de Hook [124], décrit la force de rappel pour les petits déplacements d'un matériau élastique tel que :

$$\mathbf{F} = \mathbf{m} \cdot \delta \mathbf{r}$$

Avec $\mathbf{m}$, représente un tenseur des constantes et $\delta \mathbf{r}$ une petite déformation.

Toute déformation cristalline est parfaitement définie par un tenseur de déformation. Par conséquent, si chacune des composantes, F_x , F_y et F_z , dépend des composantes du tenseur de déformation, le rang du tenseur $\mathbf{m}$ est de quatre. C'est la forme la plus générale de la loi de Hooke pour les solides tridimensionnels [124,127]. Dans ce contexte, les forces en termes de déformations sont données comme suit :

$$F_{ij}^{\pm} = \pm \underbrace{\sum_{kl} C_{ijkl} \epsilon_{kl}}_{\sigma_{ij}} l^2 \quad (\text{III.7})$$

k est redimensionné afin que le nouveau tenseur [C] prend, l'unité de force par unité de surface. Par le fait que, les forces agissent sur les faces de l'élément de volume (c'est-à-dire sur une surface) cela garantit que, le tenseur [C] ne dépend de la taille du volume V mais constitue une propriété liée à la masse qui est bien définie pour un cristal. Les C_{ijkl} sont les composants du tenseur de rigidité ou le tenseur des constantes élastiques, et ϵ_{ij} représentent le tenseur de déformation.

La déformation d'un cristal n'est pas une propriété au même sens que la constante diélectrique, qui est une propriété [127]. La déformation c'est la réponse du cristal à une contrainte. Cette dernière peut être une contrainte (élasticité) ou un champ électrique (piézoélectricité). Dans ces deux cas, les amplitudes et les directions des déformations sont déterminées par l'amplitude et l'orientation de la contrainte.

L'équation qui lie le tenseur de contrainte et le tenseur de déformation est donnée comme suit :

$$\sigma_{ij} = C_{ijkl} \epsilon_{kl} \quad (\text{III.8})$$

Le tenseur de déformation est obtenu à partir de l'équation III.8 comme suit :

$$\epsilon_{kl} = [C_{ijkl}]^{-1} \sigma_{ij} \quad (\text{III.9})$$

III.4. Piézoélectricité

L'effet piézoélectrique est la faculté d'un matériau à produire de l'électricité en se déformant et inversement en se déformant par application d'un champ électrique. Ce dernier phénomène est connu sous le nom d'effet inverse.

III.4.1. Historique

La première démonstration de l'effet piézoélectrique direct est due à Pierre et Jacques Curie en 1880. Combinant leurs connaissances de la pyroélectricité et de la structure cristalline, ils prédirent et vérifièrent l'existence de la piézoélectricité sur des cristaux de quartz, de tourmaline, de topaze, de sucre et de sel de Rochelle. L'existence de l'effet

inverse fut prédite l'année suivante par Gabriel Lippman sur la base de calculs thermodynamiques [128], et immédiatement vérifiée par les Curie [1]. C'est aussi en 1881 que Hermann Hankel suggéra l'utilisation du terme piézoélectricité du grec « piézein » qui signifie presser, [129].

La piézoélectricité resta une curiosité de laboratoire pendant une trentaine d'années ; elle donna en particulier lieu à des travaux théoriques sur les structures cristallines présentant cette propriété. Ces travaux aboutirent en 1910 à la publication par Woldemar Voigt du *Lehrbuch der Kristallphysik* qui donne les vingt classes cristallines piézoélectriques, et définirent rigoureusement les constantes piézoélectriques dans le formalisme de l'analyse tensorielle.

Au cours de la Seconde Guerre mondiale, la recherche de matériaux diélectriques plus performants amena différents groupes de recherche au Japon, aux États-Unis et en Russie à découvrir les propriétés piézoélectriques de céramiques de synthèse composées d'oxydes à structure pérovskite : le titanate de baryum (BaTiO_3) puis plus tard les titano-zirconates de plomb ($\text{PbZr}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_3$, abrégé en PZT). La mise au point de ces matériaux représente une étape décisive dans le développement des systèmes piézoélectriques. En effet, leurs propriétés sont globalement bien meilleures ; ils possèdent des coefficients piézoélectriques de l'ordre de 100 fois supérieurs à ceux des cristaux naturels (sel de roche, quartz,...etc.). De plus, il est possible de modifier les paramètres de synthèse afin d'ajuster les propriétés du matériau pour une application précise. Le processus de dopage par divers ions métalliques peut modifier énormément leur constante diélectrique, leur dureté, leur usinabilité, etc.

D'un point de vue théorique, ces matériaux forment aussi les premiers ferroélectriques simples qui permettent l'élaboration et la validation des modèles microscopiques.

Un nouveau saut a été effectué au début des années 1980 avec la synthèse des cristaux de PZN-PT et PMN-PT qui présentent des coefficients piézoélectriques plus élevés connus à ce jour.

III.4.2. Effet piézoélectrique direct.

L'effet piézoélectrique apparaît dans des cristaux présentant une structure asymétrique et des liaisons ioniques. Si on applique un effort F , alors une contrainte mécanique provoque des déformations de la structure cristalline qui entraînent des déplacements relatifs des charges électriques (des ions). Ces déplacements correspondent à une polarisation électrique P dans le matériau, c'est la propriété qui permet à certains cristaux

de produire un courant électrique. L'effet piézoélectrique direct est décrit par la relation [126]:

$$P_i = e_{ijk} \epsilon_{jk} \quad (\text{III.10})$$

où les indices $i = 1, \dots, 3$, $j = 1, \dots, 3$ et $k = 1, \dots, 3$ sont associés aux composantes dans la base cartésienne.

III.4.3. Effet piézoélectrique inverse

L'état mécanique du matériau peut être modifié sous l'action d'un champ électrique E . De nombreux cristaux composés de cations (ions de charge positive) et d'anions (ions de charge négative) peut ainsi se déformer sous l'action du champ électrique. C'est l'effet piézoélectrique inverse induisant une déformation [126] :

$$\epsilon_{jk} = d_{ijk} E_k \quad (\text{III.11})$$

où d_{ijk} (en N/m/V ou C/m²) et d_{ijk} (en C.N⁻¹) sont les constantes piézoélectriques,

ϵ_{jk} , représente le tenseur de déformations d'ordre 2 et E_k est le champ électrique, exprimé en [V/m]. Le champ électrique E_k et le champ de déplacement électrique D sont reliés à la polarisation P par la relation suivante[126] :

$$D = \epsilon_0 E + P \quad (\text{III.12})$$

Avec ϵ_0 est la permittivité électrique du vide, constante égale à 8.854×10^{-12} F/m

III.4.4 Application de la piézoélectricité

Actuellement, la technologie dépend fortement des composants piézoélectriques vue leurs avantages énormes en particulier dans l'automatisation des systèmes. Ces composants sont demandés dans l'industrie électronique, l'automobile et l'industrie médicale. Dans le cadre notre travail, nous choisisse de présenter un aperçu sur les transducteurs acoustique piézoélectrique et leurs modélisations.

III.4.4.1 Transducteur acoustique piézoélectrique

Les solutions analytiques de l'équation d'onde dans les matériaux piézoélectriques peuvent être assez lourdes à dériver des premiers principes dans presque tous les cas. W.P.Mason [130,131] a pu montrer que pour l'analyse unidimensionnelle, la plupart des difficultés rencontrées pour dériver les solutions pouvaient être surmontées en adoptant la théorie des réseaux. Il a présenté un circuit équivalent exact qui séparait le matériau piézoélectrique en un port électrique et deux ports acoustiques grâce à l'utilisation d'un transformateur électromécanique idéal, comme le montre la figure III.3. Le modèle a été largement utilisé pour les résonateurs libres et charges en masse [132], réponse transitoire [133], détermination des constantes des matériaux [134] et d'autres applications [135].

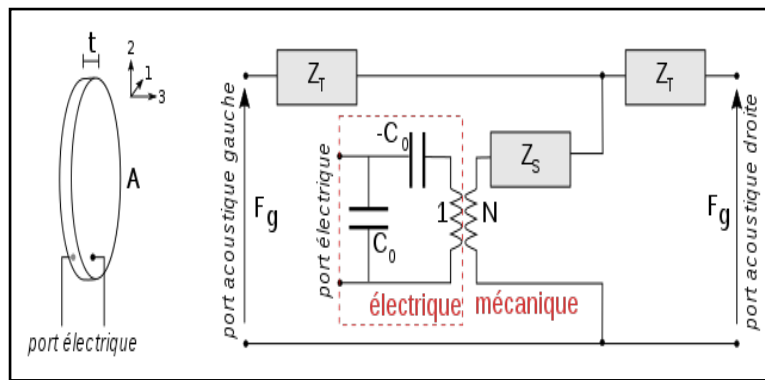


Figure III.3 : Model électrique d'un transducteurs acoustique piézoélectrique [136].

Les constantes du modèle sont présentées dans le tableau III.1. Dans le circuit équivalent de Mason, un port électrique est connecté au nœud central des deux ports acoustiques représentant les faces avant et arrière du transducteur. Sur le port électrique du transformateur tous les éléments du circuit sont des éléments électriques standards et la tension est liée au courant via $V = Z \cdot I$ où Z est l'impédance électrique. Du côté acoustique du transformateur, la force F et la vitesse v sont liés par, $F = Z_a v$, où Z_a , est l'impédance acoustique spécifique, $Z_a \propto \rho \cdot v \cdot A$, où ρ est la densité du matériau, v est la vitesse longitudinale du matériau piézoélectrique et A est l'aire de la tranche piézoélectrique. Il est à noter que l'italique, $v = \frac{du}{dt}$ est une variable du modèle de circuit tandis que v est une constante propre du matériau. Le transformateur électromécanique est considéré comme idéal (conserve l'énergie pendant la transformation). La relation entre les constantes du résonateur libre et les circuits équivalents

de Mason sont indiquées dans le tableau III.1 en termes de constante de matériau du résonateur libre.

Tableau III.1 : Constantes complexes des matériaux et paramètres et Maçons.[137]

Résonateur libre	
$Z = \frac{1}{i\omega A \varepsilon_{33}^s} \left(1 - \frac{k_t^2 \tan\left(\frac{t\omega}{2} \sqrt{\frac{\rho}{C_{33}^D}}\right)}{\frac{t\omega}{2} \sqrt{\frac{\rho}{C_{33}^D}}} \right)$	
ε_{33}^s : permittivité complexe. C_{33}^D : Constante élastique complexe en circuit ouvert. k_t : Coefficient de couplage électromécanique complexe.	
$k_t^2 = \frac{e_{33}^2}{C_{33}^D \varepsilon_{33}^s} = \frac{h_{33}^2 \varepsilon_{33}^s}{C_{33}^D}$	
$h_{33} = k_t \sqrt{\frac{C_{33}^D}{\varepsilon_{33}^s}}$	
e_{33}, h_{33} : Coefficients piézoélectriques	
Model de Mason	
$C_0 = \frac{\varepsilon_{33}^s A}{t}$	$N = h_{33} \cdot C_0$
$Z_0 = \rho A v^D = A \sqrt{\rho \cdot C_{33}^D}$	$\Gamma = \frac{\omega}{v^D} = \omega \sqrt{\frac{\rho}{C_{33}^D}}$
$Z_t = iZ_0 \tan(\Gamma t)$	$Z_s = -iZ_0 \csc(\Gamma t) = -iZ_0 \frac{1}{\sin(\Gamma t)}$
N.B : Fonction csc (x) Cosécante de x, équivalent à 1/sin (x)	

Les paramètres intéressants du model, sont la capacité C_0 et le coefficient de couplage électromécanique, k_t . Les termes C_0 et k_t sont donnés en fonction de la constante diélectrique, les coefficients piézoélectriques, voir tableau III.1. C'est d'ailleurs l'objectif de notre travail pour le calcul de ces différents paramètres avec une approche ab initio.

III.4.5. Matériaux piézoélectrique

Les matériaux présentant un effet piézoélectrique significatif sont classés en trois principaux groupes: les cristaux naturels et synthétiques, les céramiques piézoélectriques polarisées et des films polymères. Les matériaux piézoélectriques naturels sont des cristaux tels que le quartz (SiO_2), le sel de Rochelle, les minéraux du groupe tourmaline, la topaze, le sucre de canne et certaines substances organiques comme la soie, le bois, l'émail, la dentine, les os, les cheveux, le caoutchouc. Dans la structure atomique de ces matériaux, le changement de la position des atomes due à la contrainte appliquée conduit à la formation de moments dipolaires nets qui provoquent respectivement la polarisation. Les cristaux ayant l'effet piézoélectrique sont identifiés selon une classification proposée par cette référence [138] :

1. La polarisation instantanée présente dans les cristaux ferroélectriques, change après application d'une déformation donc tout les matériaux ferroélectriques sont piézoélectrique.
2. Dans les cristaux non ferroélectriques: une polarisation P apparaît sous l'effet d'une contrainte, qui abaisse leurs points de symétrie d'une symétrie, non polaire vers une symétrie polaire.
3. Les matériaux non ferroélectriques : les groupes ponctuels non polaires et non centrosymétriques sont piézoélectriques ($-4, -6, 222, 32, 422, 622, 23, -42m, -6m2, -43m$).

III.4.6. Effet piézoélectrique à l'échelle atomique

Les matériaux ne présentant pas de symétrie d'inversion présentent l'effet piézoélectrique. Par exemple, la figure III.4, montre une illustration schématique de l'effet piézoélectrique. Les positions de l'ion positif (cation) et de l'ion négatif (anion), sont représentées par des symboles plus (+) et moins (-). Dans la phase paraélectrique figure III.4a, les ions sont placés de façon ordonnée avec une symétrie d'inversion. Par ailleurs, si les ions sont légèrement déplacés d'une distance δ par rapport à ceux en phase paraélectrique, une polarisation microscopique P_s est induite le long de la direction de l'ion déplacé. Comme la phase ferroélectrique est énergétiquement plus stable par rapport à la phase paraélectrique à basse température, P_s est souvent appelée polarisation spontanée. Au-dessus de la température de Curie, les propriétés ferroélectriques disparaissent puisque la phase

paraélectrique devient plus stable que la phase ferroélectrique. La figure III.4c donne une illustration du principe de l'effet piézoélectrique, où la contrainte externe (flèches de couleur rouge) augmente le déplacement ionique et la polarisation résultante. Dans ce cas, la tension externe augmente la polarisation spontanée, $\Delta P_s = P'_s - P_s$. Par conséquent, la constante piézoélectrique est définie comme la dérivée de la polarisation spontanée par rapport au champ externe. Une description plus détaillée de ce phénomène est fourni par Martin [139,8].

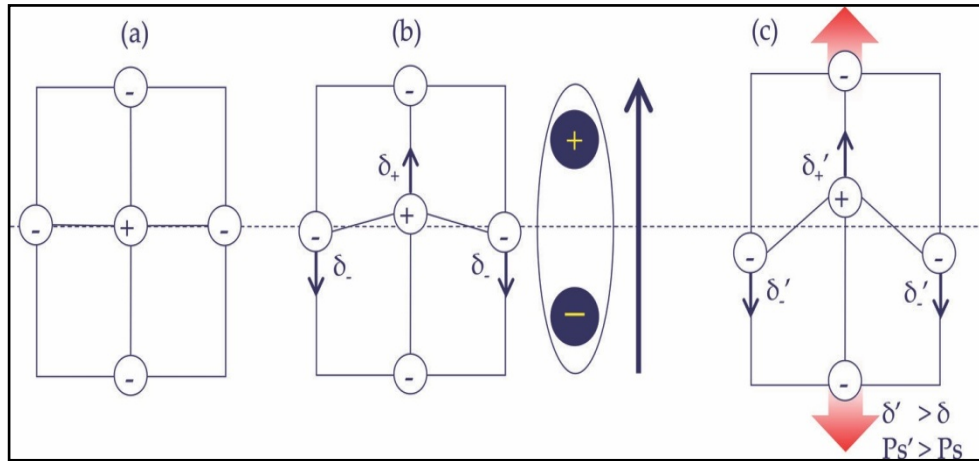


Figure III.4 : Configuration ionique de : (a) phase paraélectrique et (b) phase ferroélectrique. (c) Déplacement ionique selon une force externe.

III.5. Méthodes de calcul de la piézoélectricité

Pour le calcul des coefficients piézoélectriques, il existe deux méthodes : la première méthode, basée sur la phase Berry [140] et la deuxième méthode, basée sur la théorie de la fonctionnelle de la densité perturbée (DFPT) [141,97]. La méthode de différence finie permet le calcul des coefficients individuellement tels que décrit par Dal Corso et al. [140]. La méthode basée sur la DFPT, au contraire, permet de calculer tous les coefficients des tenseurs piézoélectriques à travers un seul calcul, d'une manière "systématique, automatique et fiable"[142]. C'est cette dernière approche qui est développée dans le cadre de ce travail.

III.5.1 Méthode de la phase de Berry

Dans le cadre de la théorie moderne de la polarisation [143], la polarisation est calculée à partir des phases Berry. La théorie, formulée initialement par Michael Berry prévoit une description volumique de la polarisation. Cette théorie est à la base du calcul des coefficients piézoélectriques dans le cadre des calculs ab initio. Les développements dans le

cadre de la DFT ont été proposés par King-Smit et Vanderbilt[143]. Cette section est inspirée du travail cité dans cette référence [138]. Les constantes piézoélectriques dans le cadre des phases de Berry, sont déterminées comme suit :

Selon la théorie de polarisation dans les cristaux isolants, la phase Berry (BP) $\varphi_h^{(\epsilon)}$ ($h = 1,2,3$) le long du h-ième axe cristallographique et pour une déformation ϵ , est donnée par la formule suivante:

$$\begin{aligned}\varphi_h^{(\epsilon)} &= \left(\frac{2\pi V}{|e|} \right) P \cdot a_h^* \\ &= \left(\frac{V}{4\pi^2} \right) \sum_n \int \langle u_n(K) | -i a_h^* \cdot \nabla_K | u_n(K) \rangle dK\end{aligned}\quad (\text{III.13})$$

Où V c'est le volume de la cellule unitaire, $|e|$ la charge électronique, a_h^* le h-ième vecteur de base du réseau réciproque, n étant l'indice des bandes électroniques, K représente un vecteur d'onde pour l'échantillonnage de la première zone de Brillouin, et :

$$u_n(x, K) = \psi_n(x, K) \exp(iK \cdot x)$$

avec $\psi_n(x, K)$ est le $n^{\text{ième}}$ orbital cristallin (fonction propre de l'Hamiltonien à un seul électron), tous les quantités P , a_h^* , et $u_n(K)$ dépendent de l'état de déformation ϵ .

Le tenseur de déformation (en notation de Voigt), $\epsilon = [\epsilon_1, \epsilon_2, \epsilon_3, \epsilon_4, \epsilon_5, \epsilon_6]$ est choisi différemment pour le calcul de chaque constante piézoélectrique e_{ik} , afin de conserver le maximum de symétrie: cela conduit à des dépendances linéaires des six composantes de déformation sur un paramètre d'échelle de déformation commune :

$\epsilon_k = \alpha_k \epsilon$ ($k = 1 \dots 6$). Il s'ensuit, dans le cas le plus général, que :

$$\frac{\partial P_i}{\partial \epsilon} = \sum_k \alpha_k \frac{\partial P_i}{\partial \epsilon_k} = \sum_k \alpha_k e_{ik} \quad (\text{III.14})$$

Pour des raisons de symétrie, souvent un seul terme e_{ik} dans la somme est non nul, auquel cas on obtient simplement :

$$e_{ik} = \left(\frac{1}{\alpha_k} \frac{\partial P_i}{\partial \epsilon} \right) \quad (\text{III.15})$$

En fait, les $\varphi_j(\epsilon)$ des trois BP sont calculés à partir de l'équation III.13 en tant que fonctions de paramètre de déformation ϵ ; ce qui facilite l'obtention des dérivés $\frac{\partial \varphi_j}{\partial \epsilon}$. Il suffit donc d'inverser la première égalité de l'équation III.13 pour obtenir les composantes P_i des phases, selon la référence [144]:

$$\frac{\partial P_i}{\partial \epsilon} = \left(\frac{|e|}{2\pi V} \right) \sum_j a_{ji} \frac{\partial \varphi_j}{\partial \epsilon} \quad (\text{III.16})$$

où a_{ji} représente la i -ème composante cartésienne du j -ème vecteur de base du réseau direct a_j : Par substitution dans l'équation III.13, on a enfin

$$e_{ik} = \left(\frac{|e|}{2\pi V \alpha_k} \right) \sum_j \alpha_{ji} \frac{\partial \varphi_j}{\partial \epsilon} \quad (\text{III.17})$$

Il convient de souligner que, les coefficients de déformation piézoélectriques appropriés sont obtenus en utilisant l'équation III.17 en se basant sur l'équation III.16.

III.5.1.1. Application de théorie de la phase Berry

Afin de comprendre la théorie de phase Berry, la référence[138] est utilisé pour développer cette section. L'exemple choisi pour l'application c'est le composé ZnX ($\text{X}=\text{O}, \text{S}$). X désigne l'anion (O ou S) et ceci pour les deux composés de zinc.

Pour la configuration Wurtzite (groupe d'espace $P6_{3mc}$ hexagonal polaire; deux unités de formule par cellule unitaire) les espèces, Zn et X ont pour coordonnées fractionnaires $2/3, 1/3, 0$ et $2/3, 1/3, u$; respectivement. La structure, zinc blende de (groupe d'espace $F\bar{4}3m$ cubique non polaire par cellule unitaire) représenté par Zn et X aux positions $0, 0, 0$ et $1/4, 1/4, 1/4$.

Il s'agit de calculer les Trois constantes piézoélectriques indépendantes non nulles (e_{11} ; e_{31} et e_{15}) pour la phase hexagonale (wurtzite), et une constante (e_{14}) dans le cas de la phase cubique (zinc blende). Pour le calcul des constantes piézoélectriques e_{ik} , les déformations suivantes sont appliquées.

Wurtzite:

$$e_{33} = [0 \ 0 \ \epsilon \ 0 \ 0 \ 0], e_{33} = [\epsilon \ \epsilon \ 0 \ 0 \ 0 \ 0], e_{15} = [0 \ 0 \ 0 \ \epsilon \ \sqrt{3} \ \epsilon \ 0]$$

Zinc blende :

$$e_{14} = [0 \ 0 \ 0 \ \epsilon \ \epsilon \ \epsilon]$$

Cas de coefficient e_{15} : la déformation sélectionnée doit conserver la contrainte sur les angles $\alpha = \beta \leq 90^\circ$ de la cellule unitaire, préservant ainsi le plan de glissement c ($\bar{1}10$) et par conséquent la symétrie est réduite au groupe d'espace monoclinique. Les constantes de réseau a , γ et le volume de la cellule unitaire V ne sont pas affectés par la déformation, mais c change selon la forme [138], $c(1 + 4\epsilon^2)^{1/2}$.

Il est attendu à ce que seule la phase $\varphi_1 = \varphi_2$ varie linéairement avec la force de déformation ϵ ; tandis que φ_3 ne contribue pas à la réponse piézoélectrique linéaire. Pour chaque valeur de ϵ , la structure cristalline déformée en monoclinique est entièrement relaxée par minimisation de l'énergie totale selon les quatre degrés de liberté internes indépendants; Les phases Berry sont ensuite calculées pour les configurations structurales dans leurs état fondamental.

Le comportement de φ_1 et φ_3 dans le cas ZnO; calculé numériquement pour des valeurs de ϵ dans l'intervalle -0,04 à 0,04, est illustrée sur la figure III.5.

La première phase a une dépendance parfaitement linéaire de ϵ ; tandis que le second montre un comportement parabolique confirmant que : $\frac{\partial \varphi_1}{\partial \epsilon} = 0$.

En tenant compte que :

$a_1 = \left(\frac{\sqrt{3}}{2}\right)ai_1 - \left(\frac{a}{2}\right)i_2$, $a_2 = ai_2$, et $a_3 = ci_3$, avec (i_1, i_2, i_3) représentent les vecteurs de base dans le repère cartésien. A partir de l'équation III 14, On obtient facilement:

$$e_{15} = \left(\frac{a|e|}{4\pi V}\right) \frac{\partial \varphi_1}{\partial \epsilon} \quad (\text{III.18})$$

Concernant le coefficient (e_{14}) associé à la structure zinc blende, la déformation appliquée, réduit la symétrie à $R3m$ rhomboédrique. Dans ce cas, un seul paramètre structural à relaxer, c'est-à-dire la coordonnée de l'élément X le long de la diagonale de la cellule unitaire qui correspond à u dans le cas de la structure Wurtzite.

$$a_1 = \left(\frac{a}{2}\right)i_2 + \left(\frac{a}{2}\right)i_3, a_2 = \left(\frac{a}{2}\right)i_1 + \left(\frac{a}{2}\right)i_3, \text{ et } a_3 = \left(\frac{a}{2}\right)i_1 + \left(\frac{a}{2}\right)i_2,$$

Il s'ensuit que :

$$e_{14} = \left(\frac{a|e|}{4\pi V} \right) \frac{\partial \varphi_1}{\partial \epsilon} \quad (\text{III.19})$$

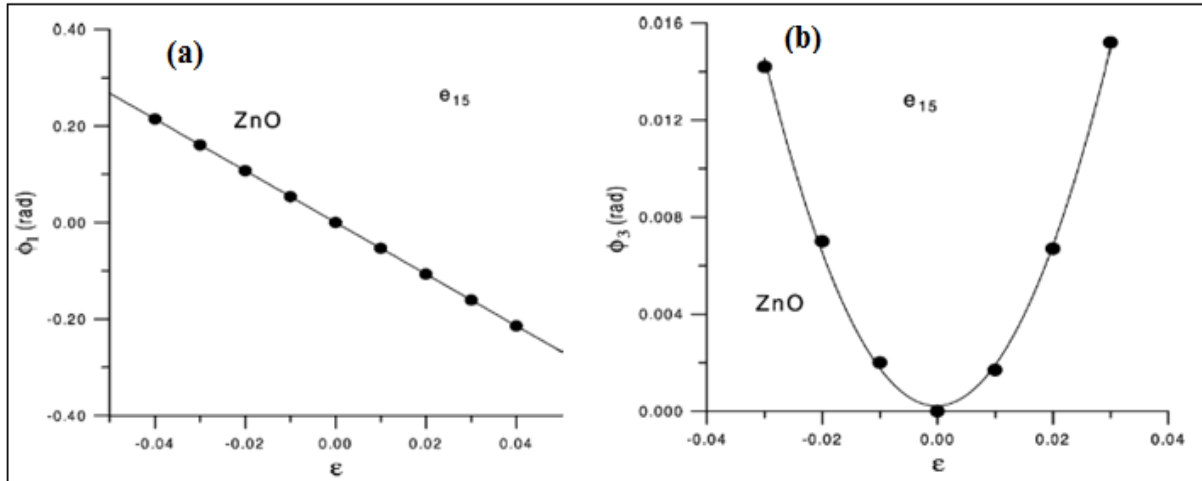


Figure III.5: (a), Phase Berry pour la déformation $[0\ 0\ 0 \in \sqrt{3} \in 0]$ Produisant la constante e_{15} de la structure wurtzite ZnO, (b) la même que (a) mais concerne la phase Berry φ_3 .

Les types de déformation structurelle interne induite par les différentes déformations du réseau sont illustrés sur la figure III.6. Sur cette figure le coefficient piézoélectrique e_{15} est affecté à structure wurtzite et le coefficient e_{14} est affecté à la structure zinc-blende.

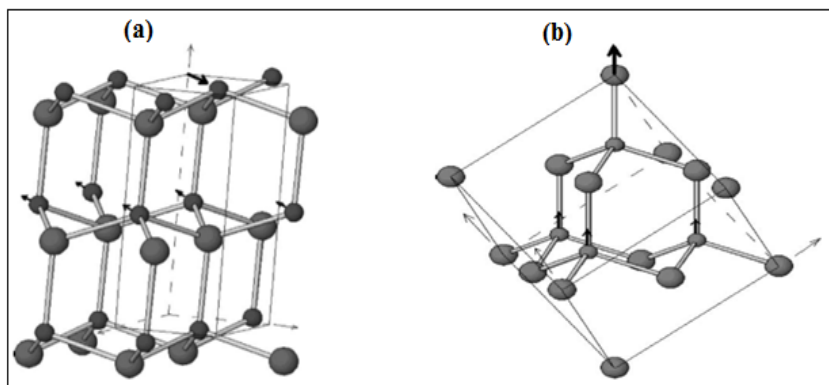


Figure III.6 : Déformation interne des structures cristallines (a). Réponse à la déformation interne de la structure wurtzite induite par la déformation, $[0\ 0\ 0 \in \sqrt{3} \in 0]$ (coefficient piézoélectrique e_{15}), (b). Réponse à la déformation interne de la structure, zinc blende induite par la déformation $[0\ 0\ 0 \in \in \in]$ (coefficient piézoélectrique e_{14}).

III.5.2. calcul des propriétés piézoélectriques par la Méthode de la DFPT

La méthode de la théorie fonctionnelle de la densité perturbée (DFPT), est utilisée pour calculer les propriétés de réponse physique des cristaux isolants, les tenseurs élastiques, constantes diélectriques, la charge effective de Born et les coefficients piézoélectriques. Ces tenseurs peuvent être définis d'une part, comme des dérivées secondes d'une fonctionnelle d'énergie définie de manière appropriée par rapport aux perturbations de type déplacement atomique, champ électrique ou déformation, d'autre part comme dérivées mixtes par rapport à deux de ces perturbations. Les tenseurs résultants ont tendance à être couplées de manière complexe dans les cristaux, donnant lieu à d'autres définitions.

III.5.2.1 Aperçu général sur la DFPT

Le calcul des premiers principes basé sur la théorie fonctionnelle de la densité (DFT) a été largement utilisé comme méthode de calcul pour la prédiction des propriétés électroniques des matériaux à l'état fondamental. Idéalement, les informations requises pour effectuer le calcul des premiers principes ne concernent que la structure cristalline, incluant l'atome et sa position dans la cellule unité de la structure périodique. L'avantage le plus significatif du calcul des premiers principes est sa capacité de prédiction. Depuis que King-Smith et Vanderbilt ont donné la formulation théorique pour le calcul du changement de polarisation par unité de volume ΔP [143], les propriétés diélectriques et piézoélectriques d'une large gamme de matériaux dans lesquels les corrélations électroniques ne sont pas trop fortes [95,101] ont été prédites avec précision. La dérivation de l'énergie totale détermine plusieurs propriétés. Par exemple, les forces, contraintes, moment dipolaire (dérivés du premier ordre), matrice dynamique, constantes élastiques, constantes diélectriques et piézoélectriques (dérivation du second ordre), susceptibilité, constante diélectrique, interaction phonon-phonon etc.... Peu de temps après, Le calcul des premiers principes a été utilisé pour calculer l'énergie totale perturbée des matériaux en raison de sa précision. Bien que les perturbations étaient faites à la main jusqu'au début des années 1980 [145], une méthode sophistiquée appelée « théorie de la perturbation fonctionnelle de la densité (DFPT) » a été proposée en 1987 par [98] où une formulation générale du changement de l'énergie totale en fonction du déplacement atomique a été proposée ce qui a ouvert la voie au calcul efficace de la dérivation de l'énergie par rapport aux perturbations. La DFPT, calcul les propriétés de réponse qui découlent directement des perturbations dues, à la déformation,

déplacement atomique et du champ électrique par le biais de la théorie de la réponse linéaire [103,146]. La méthode DFPT est aussi utilisée pour déterminer l'origine des propriétés ferroélectriques (incluant la piézoélectricité et les propriétés diélectriques) des matériaux ferroélectriques. En raison de l'importance technologique, ces recherches théorétiques ont été axées sur la structure pérovskite basée sur le Pb (par exemple, PbTiO_3 , PbZrO_3 , [147,148]) en raison de leurs excellentes propriétés piézoélectriques et leurs larges utilisations dans les actionneurs. Cependant, en raison de la restriction de substance dangereuse (RoHS), les recherches sur les matériaux ferroélectriques sans plomb ont acquis une attention particulière [149]. En exploitant les avantages de la DFPT, les propriétés piézoélectriques [150,151] de divers matériaux d'oxyde et de nitrure ferroélectriques sans plomb ont été théoriquement étudiées. De plus, Les calculs de la DFPT ont montré que la piézoélectricité peut être largement améliorée en imposant des contraintes isotropiques pour le PbTiO_3 [152,153], une contrainte uniaxiale pour SrHfO_3 [154], une contrainte uniaxiale et biaxiale pour l'alliage de solution solide AlN-GaN [155], et une contrainte épitaxiale bidimensionnelle pour le ZnO dopé [51]. Selon les interprétations récentes fournies par [145], les améliorations de la constante piézoélectrique sont considérées comme étroitement liées à la transition de phase. Cette section est inspirée de la Ref. [142].

III.5.2.2 Détermination du Tenseur de réponse élémentaire

Cette section est développée, en s'inspirants des Ref. [141,142]. En considérons un cristal isolant avec N atomes par cellule primitive. Nous choisissons un état de référence dans lequel les vecteurs de base du réseau sont a_1 , a_2 et a_3 . le volume de la cellule est celui de l'état fondamental désigné par Ω_0 , les coordonnées atomiques sont représentés par $R_m^{(0)}$ (m est un indice mixte utilisé à la fois comme indice de l'atome et sa direction de déplacement (m s'exécute dans l'intervalle de 1, ..., $3N$)).

Nous supposons aussi que la structure est celle de l'équilibre dans un champ électrique macroscopique nulle.

Les perturbations appliquées au cristal sont de trois types à savoir :

u_m : Déplacement des atomes par rapport à leurs positions d'équilibre $R_m^{(0)}$ ($m=1, \dots, 3N$)

η_j : Déformation homogène en notation Voigt ($j=1, \dots, 6$)

ε_α : Champ électrique homogène ($\alpha=x, y, z$) exprimé en coordonnées cartésiennes

La discussion est limitée aux déplacements atomiques qui préservent la périodicité des cellules primitives, c'est-à-dire aux degrés de liberté correspondant uniquement aux modes phonons du centre de la zone.

Les réponses associées aux trois perturbations ($u_m, \eta_j, \varepsilon_\alpha$) sont :

- i. F_m : Force (N).
- ii. σ_j : stress (J/m³).
- iii. P_α : Polarisation (C/m²).

A partir de ces dernières grandeurs, on peut construire les fonctions de réponse suivantes :

Diagonale :

$$\text{(Matrice de constantes de forces), } K_{mn} = \frac{dF_m}{du_n} \quad (\text{III.20})$$

$$\text{(Susceptibilité diélectrique), } \chi_{\alpha\beta} = \frac{dP_\alpha}{d\varepsilon_\beta} \quad (\text{III.21})$$

$$\text{(Constante élastique), } C_{jk} = \frac{d\sigma_j}{d\eta_k} \quad (\text{III.22})$$

Hors diagonale :

$$\text{(Charge effectivetif de Born), } Z_{m\alpha} = \frac{dP_\alpha}{du_m} \quad (\text{III.23})$$

$$\text{(Déformation interne), } \Lambda_{mj} = \frac{dF_m}{d\eta_j} \quad (\text{III.24})$$

$$\text{(Réponse piézoélectrique), } e_{\alpha j} = \frac{dP_\alpha}{d\eta_j} \quad (\text{III.25})$$

Cependant, afin de définir ces quantités, il est important de préciser les contraintes liées aux conditions aux limites qui s'appliquent à chaque définition. Par exemple, les constantes élastiques C_{jk} peuvent être définies de telle sorte qu'elles autorisent ou non, les déplacements

atomiques internes «ions-relaxés» ou «ion fixe» respectivement, les conditions sur le champ électrique fixe $\mathcal{E}$ où le champ déplacement D . L'approche adoptée consiste à définir systématiquement toutes les propriétés de réponse comme des dérivées secondes de l'énergie par rapport aux perturbations.

Pour être plus précis, en présence de déformation, l'énergie E par unité de volume est définie pour une cellule unitaire de volume Ω_0 non déformée. En présence d'un champ électrique $\mathcal{E}$ l'énergie est modifiée pour devenir une enthalpie électrique [156], en ajoutant un terme proportionnel à $(-P \cdot \mathcal{E})$, P représente la polarisation électrique. En général, l'énergie E est définie comme suit [141] :

$$E(u, \mathcal{E}, \eta) = \frac{1}{\Omega_0} \left[E_{cell}^{(0)} - \Omega \cdot \mathcal{E} \cdot P \right] \quad (\text{III.26})$$

$E_{cell}^{(0)}$, représente l'énergie Kohn-Sham par cellule et Ω représente le volume de cellule déformée. Cependant, en présence d'une déformation et un champ électrique simultanément, il faut être prudent lors de l'interprétation de l'équation III.26 ; La difficulté est liée à la distinction entre les constantes piézoélectriques «propres» et «impropres »[144]; il est préférable que cette formulation nous conduise à la première et non à la seconde.

En conséquence l'énergie, $E(u, \mathcal{E}, \eta)$, en fonction des arguments, u_m , $\mathcal{E}_\alpha$ et η_j , peut être développée autour d'un système de référence à champ nulle [141] comme suit :

$$E = E_0 + A_a x_a + \frac{1}{2} B_{ab} x_a x_b \quad (\text{III.27})$$

$$E = E_0 + A_m u_m + A_j \eta_j + A_\alpha \varepsilon_\alpha + \quad (\text{III.28})$$

$$+ \frac{1}{2} B_{mn} u_m u_n + \frac{1}{2} B_{jk} \eta_j \eta_k + \frac{1}{2} B_{\alpha\beta} \varepsilon_\alpha \varepsilon_\beta +$$

$$+ B_{mj} u_m \eta_j + B_{m\alpha} u_m \varepsilon_\alpha + B_{j\alpha} \eta_j \varepsilon_\alpha$$

On note que La notation de somme implicite est utilisée. $x_a = (u_m, \eta_j, \varepsilon_\alpha)$.

(L'indice a) s'exécute dans (3N+6+3)

Dans les précédents développements, les coefficients de premier ordre, A_m , A_α et A_j représentent les forces ($F_m = -A_m \Omega_0$), la polarisation ($P_\alpha = -A_\alpha$) et le stress ($\sigma_j = A_j$), respectivement. Dans la suite, les coordonnées atomiques et les déformations sont supposées entièrement relaxées dans le système de référence (ce qui permet d'écrire, $A_m = 0$ et $A_j = 0$). Le bloc diagonale de second ordre, B_{mn} , B_{jk} et $B_{\alpha\beta}$ ainsi que les coefficients hors diagonal $B_{m\alpha}$, B_{mj} et $B_{j\alpha}$ correspondent aux constantes de forces, constants élastiques, le tenseur de susceptibilité, la charge effectif de Born, déplacement interne, et le tenseur piézoélectrique, respectivement.

En insérant les signes et les facteurs de volume appropriés de la cellule, les tenseurs élémentaires de la dérivée seconde de la fonction de réponse sera définis comme suit.

$$\text{Matrice de constant de force : } K_{mn} = \Omega_0 \frac{\partial^2 E}{\partial u_m \partial u_n} \Big|_{\varepsilon, \eta} \quad (\text{III.29})$$

$$\text{Tenseur de la susceptibilité électrique d'ion fixe: } \bar{\chi}_{\alpha\beta} = - \frac{\partial^2 E}{\partial \varepsilon_\alpha \partial \varepsilon_\beta} \Big|_{u, \eta} \quad (\text{III.30})$$

$$\text{Tenseur élastique d'ion fixe : } \bar{C}_{jk} = - \frac{\partial^2 E}{\partial \eta_j \partial \eta_k} \Big|_{u, \varepsilon} \quad (\text{III.31})$$

$$\text{Tenseur de charge effective : de Born } Z_{m\alpha} = -\Omega_0 \frac{\partial^2 E}{\partial u_m \partial \varepsilon_\alpha} \Big|_{\eta} \quad (\text{III.32})$$

$$\text{Tenseur de déformation interne : } \Lambda_{mj} = -\Omega_0 \frac{\partial^2 E}{\partial u_m \partial \eta_j} \Big|_{\varepsilon} \quad (\text{III.33})$$

$$\text{Tenseur piézoélectrique ion fixe : } \bar{e}_{j\alpha} = \frac{\partial^2 E}{\partial \varepsilon_\alpha \partial \eta_j} \Big|_u \quad (\text{III.34})$$

La notation barre sur les quantités, $\bar{e}_{\alpha j}$, $\bar{C}_{jk}$ et $\bar{\chi}_{\alpha\beta}$ est réservée aux ions fixes. C'est-à-dire que les coordonnées atomiques ne sont pas autorisées à se relaxer lorsqu'un champ électrique ou une déformation homogène est appliqué.

On notera que le tenseur élastique à ions fixes $\bar{C}_{jk}$ et le tenseur piézoélectrique $\bar{e}_{\alpha j}$ ne sont généralement pas des quantités physiquement pertinentes [142]. Le tenseur de susceptibilité

aux ions fixés $\bar{\chi}_{\alpha\beta}$ est un tenseur purement électronique qui est mesuré en réponse à des champs alternatifs ou optiques.

III.5.2.3. Tenseurs à ions relaxés

Généralement, les propriétés d'intéressantes de réponse physique doivent tenir compte de la relaxation des coordonnées ioniques. Cela devient particulièrement important pour les systèmes polaires non centrosymétriques. Donc au lieu des quantités à ions fixes $\bar{\chi}_{\alpha\beta}$, $\bar{C}_{jk}$ et $\bar{e}_{\alpha j}$ définis à (u) fixe. Les quantités relaxées, $\chi_{\alpha\beta}$, C_{jk} et $e_{\alpha j}$ sont développées comme suit :

$$\tilde{E}(\eta, \mathcal{E}) = \min_u E(u, \mathcal{E}, \eta) \quad (\text{III.35})$$

A partir de l'équation III.26, mettant $(\frac{\partial E}{\partial u_n} = 0)$, $(\frac{\partial E}{\partial \varepsilon_\alpha} = 0)$ et $(\frac{\partial E}{\partial \eta_j} = 0)$ et supposant que la configuration de référence est celle qui prend la valeur 1 lorsque A_m est nulle, on trouve :

$$B_{nm} u_m + B_{n\alpha} \varepsilon_\alpha + B_{nj} \eta_j = 0 \quad (\text{III.36})$$

D'où

$$u_m = -(B)^{-1}_{mn} [B_{n\alpha} \varepsilon_\alpha + B_{nj} \eta_j] \quad (\text{III.37})$$

Donc les quantités relaxées seront exprimés comme suit :

$$\text{Tenseur de susceptibilité électrique d'ion relaxé : } \chi_{\alpha\beta} = - \frac{\partial^2 \tilde{E}}{\partial \varepsilon_\alpha \partial \varepsilon_\beta} \Big|_{u, \eta} \quad (\text{III.38})$$

$$\text{Tenseur élastique d'ion relaxé : } C_{jk} = - \frac{\partial^2 \tilde{E}}{\partial \eta_j \partial \eta_k} \Big|_{u, \mathcal{E}} \quad (\text{III.39})$$

$$\text{Tenseur piézoélectrique ion relaxé } e_{\alpha j} = \frac{\partial^2 \tilde{E}}{\partial \varepsilon_\alpha \partial \eta_j} \Big|_u \quad (\text{III.40})$$

La plus simple constante piézoélectrique physiquement compréhensible est donnée comme suit :

$$e_{\alpha j} = \frac{\partial P_{\alpha}}{\partial \eta_j} \quad (\text{III.41})$$

Dans cette expression, la constante piézoélectrique $e_{\alpha j}$, donne la mesure du changement de polarisation induite par une contrainte externe, au fur et à mesure que les positions atomiques changent en fonction de la déformation, le changement de polarisation inclut à la fois la contribution électronique (termes d'ions fixes) et la contribution dynamique (terme déformation interne). Le terme de déformation interne de la constante piézoélectrique est donné comme suit :

$$\hat{e}_{\alpha j} = \frac{1}{\Omega_0} Z_{m\alpha} (K^{-1})_{mn} \Lambda_{mj} \quad (\text{III.42})$$

Ainsi, la constante piézoélectrique appropriée peut être obtenue par l'équation III. 29 et l'équation III. 31, ce qui donne :

$$e_{\alpha j} = \left. \frac{\partial^2 E}{\partial \varepsilon_{\alpha} \partial \eta_j} \right|_u + \frac{1}{\Omega_0} Z_{m\alpha} (K^{-1})_{mn} \Lambda_{mj} \quad (\text{III.43})$$

Ici, les premier et deuxième termes du deuxième membre de l'équation III.43, représentent les termes à ions fixes et la déformation interne, respectivement. La première indique la contribution électronique en ignorant l'effet de relaxation atomique et la seconde montre la contribution ionique comprenant la réponse au déplacement atomique due à la déformation.

D'autre part, le terme de la constante piézoélectrique de contrainte interne $e_{\alpha j}$ est fréquemment décrit par l'équation III.44, en fonction de la charge effective de Born $Z_{\alpha\beta}$ et le déplacement u_{β} de chaque atome dans la cellule :

$$\hat{e}_{\alpha j} = Z_{\alpha\beta} \frac{\partial u_{\beta}}{\partial \eta_j} \quad (\text{III.44})$$

$\frac{\partial u_{\beta}}{\partial \eta_j}$, indique la réponse au déplacement atomique de premier ordre par rapport à la déformation du premier ordre. Dans cette expression, la signification de la constante piézoélectrique c.à.d. e_j est une mesure du changement de polarisation induit par déformation externe (équation III.43). Dans le formalisme DFPT, le rapport $(\frac{u_{\beta}}{\partial \eta_j})$ est calculé

implicitement comme tenseur de déplacement de la réponse à la déformation interne comme suit :

$$\Gamma_{nj} = \Lambda_{mj} (K^{-1})_{mn} \quad (\text{III.45})$$

L'indice (n) dans l'expression de Γ_{nj} , indique les degrés de liberté, qui peuvent être décomposés en composant atomiques individuels, ce qui permet également de calculer la contribution individuelle de chaque atome dans la constante piézoélectrique totale.

La constante piézoélectrique « e » tel que défini par l'équation III.44 est souvent appelée « constante de déformation piézoélectrique ». D'autre part, il est beaucoup plus naturel et facile de contrôler la contrainte due au champ électrique. Dans ce cas, la constante de déformation piézoélectrique $d_{\alpha j}$ est habituellement mesurée. Elle peut être obtenue à partir de la constante piézoélectrique $e_{\alpha j}$ en utilisant la relation suivante :

$$d_{\alpha j} = S_{jk} e_{\alpha j} \quad (\text{III.46})$$

Où s_{jk} représente la matrice compliance, obtenue en inversant le tenseur des constantes élastiques, C_{jk} c.à.d. ($S_{jk} = [C_{jk}]^{-1}$).

En résumé, les grandeurs définies dans l'équation III.29 – l'équation III.34 sont appelés les tenseurs de réponse « élémentaires ». Ce sont les quantités qui seront calculées directement dans le code ABINIT. Toutes les propriétés tensorielles dérivées décrites dans les sous-sections peuvent ensuite être calculées à partir de celles-ci en utilisant de simples manipulations matricielles.

Les détails de développement de toutes les formulations décrites dans cette section sont détaillés dans les références [142,141].

III.6. Le package ABINIT

Le projet du logiciel ABINIT[157] a démarré en 1997. La première version publique d'ABINIT est sortie en décembre 2000. Depuis, la communauté des développeurs est passée d'une douzaine de passionnés à une cinquantaine de personnes. La communauté des utilisateurs, environ dix fois plus importants, s'est développée à peu près au même rythme. Les capacités de calcul d'ABINIT couvre un large spectre de propriété: calcul des paramètres structurales à l'équilibre, les propriétés vibrationnelles (l'analyse infrarouge et Raman),

prédiction de la stabilité ou instabilité de phase, propriétés élastiques, propriétés diélectriques et piézoélectriques, propriétés optiques non linéaires, comportement thermodynamique (entropie, énergie libre, chaleur spécifique), propriétés électroniques (caractérisation métal / isolant), propriétés magnétique, analyse de l'espace de groupe.

III.6.1. Cadre théorique

Le programme principal d'ABINIT est principalement basé sur la théorie fonctionnelle de la densité (DFT) [57,58]. Pour les fonctions de réponse, telle que les vibrations, les propriétés diélectriques ou piézoélectriques, la version spécialisée de la DFT, c'est la théorie de la perturbation fonctionnelle de la densité DFPT [95,146] a été mise en œuvre, offrant l'efficacité et facilité d'utilisation. Ces deux aspects de la DFT constituent le cœur des capacités d'ABINIT. Cependant, pour certaines propriétés électroniques, en particulier la prédiction des bandes interdites (et le caractère métallique ou isolant), la théorie fonctionnelle de la densité est notoirement peu fiable. Dans ABINIT, de telles propriétés électroniques peuvent être calculées avec précision grâce à l'implémentation de la théorie des perturbations à plusieurs corps, appelés «approximation GW»[158].

La théorie fonctionnelle de la densité, qui est en principe exact, doit être approchée pour donner un schéma traitable. Différentes approximations de la fonction d'énergie d'échange et de corrélation ont été mises en œuvre, y compris différentes saveurs de l'approximation de densité locale et de l'approximation généralisée de gradient [157].

ABINIT est basé sur un développement en ondes planes des fonctions d'onde électroniques, avec une représentation périodique du système dans une structure avec des conditions aux limites périodiques. Cette représentation est particulièrement adaptée aux études cristallographiques: la structure est considérée comme une cellule unitaire primitive.

Pour donner une idée de la taille des systèmes autorisés, mentionnons qu'ABINIT a été utilisé à des fins de test jusqu'à 250 atomes, tandis que la plupart des études utilisant ABINIT DFT ne dépassent pas 50 atomes, et même, dans le cas des études GW exigeant, une douzaine d'atomes.

Les pseudos potentiels permettent de supprimer le traitement explicite des électrons du cœur et de se concentrer sur la formation des liaisons et les propriétés de réponse des électrons de valence. ABINIT dispose d'une vaste bibliothèque de pseudo-potentiels conservant les normes, pour l'ensemble du tableau périodique. Récemment, la technique des ondes augmentées par projecteur (PAW) [159] a été mise en œuvre. Les métaux ainsi que les

isolants peuvent être facilement étudiés: des grilles de vecteurs d'ondes nécessaires pour échantillonner la première zone Brillouin sont générées automatiquement.

III.6.2. Fonctions de réponse dans ABINIT

La théorie de la perturbation fonctionnelle de la densité (DFPT) permet d'aborder une grande variété d'observables physiques. Les propriétés qui nous intéressent peuvent être calculées directement à partir des dérivées de l'énergie, sans utiliser les différences finies : modes des phonons, tenseurs élastiques, charges effectives, tenseurs diélectriques, etc. Même des propriétés non linéaires peuvent être calculées, comme les intensités Raman.

III.6.2.1 Définition des perturbations dans Abinit

ABINIT est capable de calculer la réponse d'un système pour différentes perturbations, et donne accès à des quantités qui sont des dérivées secondes de l'énergie totale (2DTE dans le langage Abinit) par rapport à ces perturbations. Les perturbations dans Abinit sont de quatre types :

1. Phonons.
2. Champ électrique statique homogène.
3. Contrainte.
4. Champ magnétique.

Les propriétés physiques liées aux dérivés seconds (2DTE) vis-à-vis des perturbations (1) et (2) sont les matrices dynamiques des phonons, le tenseur diélectrique et les charges effectives de Born. La perturbation de la contrainte (3), est un mélange des perturbations dues aux phonons (1) et au champ électrique (2) qui conduit aux constants élastiques, déformations internes et piézoélectricité.

Le déroulement du programme de calcul de la DFPT dans le code Abinit est donné comme suit :

1. Exécuter un calcul d'état fondamental afin d'extraire des pseudo-fonctions d'onde de Kohn-Sham ; ces derniers doivent converger avec une haute précision.
2. Pour l'application de la dérivée de l'Hamiltonien par rapport à un champ électrique, déterminer les dérivées des fonctions d'onde par rapport au vecteur

d'onde k et les conserver dans un fichier. Le mot clé `rfddk` est utilisé pour effectuer ce type de calcul.

3. Calculer la matrice pour la dérivée d'ordre 2 (c'est-à-dire les dérivés seconds de l'énergie par rapport aux perturbations λ). Cela est réalisé grâce aux mots-clés `rfphon` (λ =déplacement atomique), `rfstrs` (λ =déformation), `rfelfd` (λ =champ électrique) ou `rfmagn` (λ =champ magnétique).

Si les étapes citées ci-dessus sont parfaitement effectuées, le fichier de sortie obtenue est analysé par l'outil ANADDB (distribué avec ABINIT).

Le déroulement du calcul complet avec la DFPT est schématisé par la figure III.6

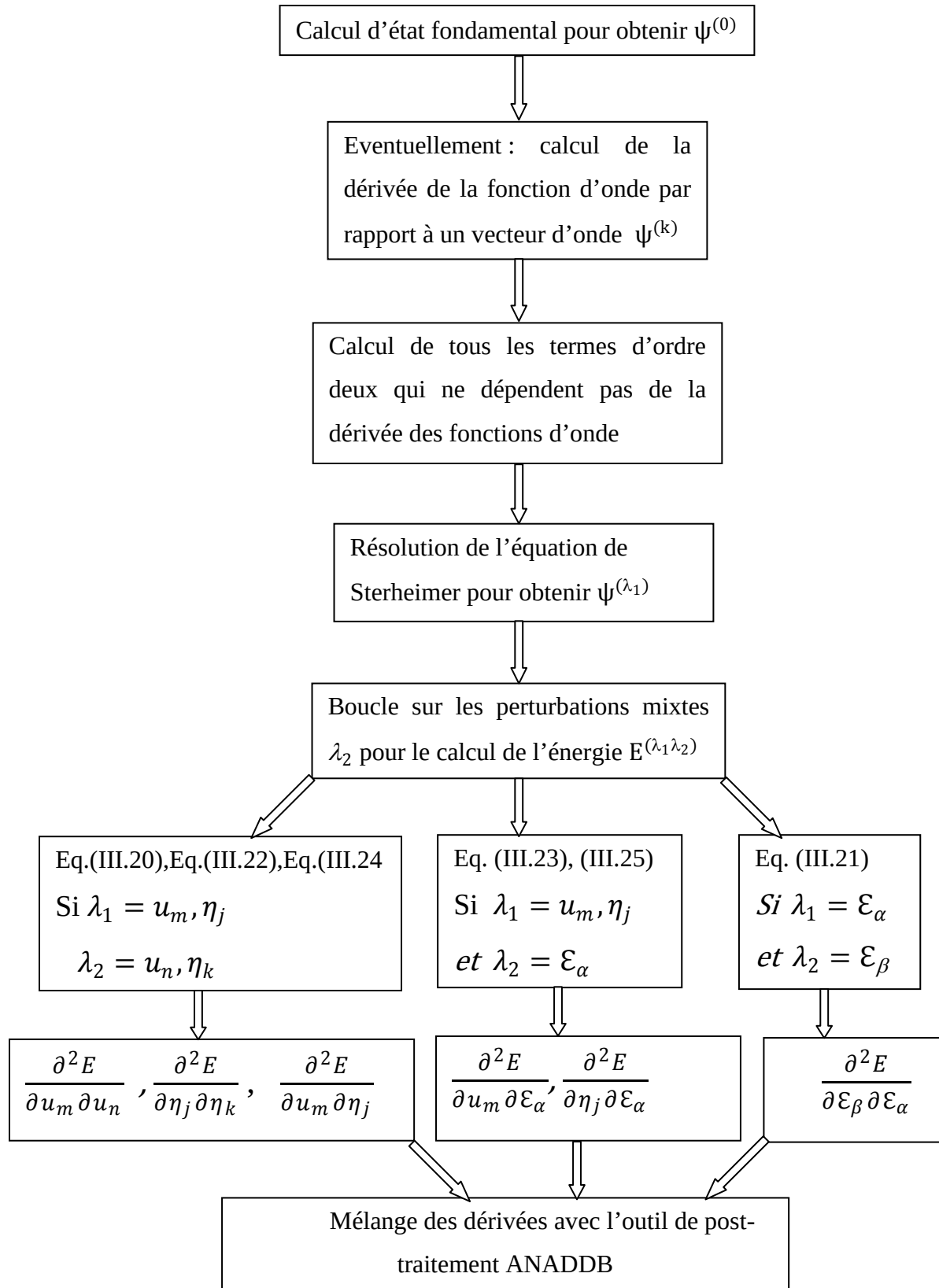


Figure III.6: Déroulement d'un calcul de DFPT dans le code ABINIT.[106]

Chapitre IV :

Résultats et Discussions

IV.1.Introduction

L'objectif principal de notre travail de recherche c'est la mise en évidence l'effet piézoélectrique qui se produit au sein de certains matériaux présentant la particularité d'être multifonctionnelle représenté par les composés half Heusler de type FeVX (X = P, As et Sb) et ceci à travers une approche du premier principe. Ce chapitre est divisé en deux parties.

Dans la première partie, les propriétés structurales et électroniques des composés half Heusler semi-conducteurs sont obtenues par calcul ab initio dans le cadre de la DFT et l'approche de pseudo-potentiel basé sur les ondes planes (PP-PW) ainsi que les approximations LDA et GGA implémentée dans le code ABINIT.

La deuxième partie de ce chapitre est consacrée au calcul des propriétés élastiques piézoélectriques et diélectriques à travers l'évaluation de la matrice dynamique par le biais de la théorie de la fonctionnelle de la densité perturbée (DFPT). Cette théorie stipule qu'on peut calculer les deuxièmes et troisièmes dérivées de l'énergie d'un système à partir de la première dérivée de la fonction d'onde. Il représente une généralisation au théorème d'Hellmann-Feynman et de la théorie quantique des contraintes [108]. On note que tous les éléments de la matrice dynamique sont calculés directement par l'outil d'analyse ANADDB (Analysis of the Derivative Data Base) incorporé dans le code ABINIT.

IV.2. Détails techniques

Ces composés sont formés par les combinaisons de trois éléments FeVX (X = P, As et Sb), dont le troisième élément est variable par substitution. Le Fer (Fe) et le Vanadium (V) sont des métaux de transition appartenant respectivement au groupe VIII et V de la table périodique alors que les espèces variables telles que, L'Arsenic (As), l'Antimoine (Sb) et le Phosphore (P) appartiennent au groupe V de la famille des non-métaux [160]. Les composés FeVX (X= P, As et Sb) sont des half-Heusler possédant la composition stœchiométrique 1 :1 :1 et une structure cubique de type MgAgAs avec un groupe d'espace F-43m illustrée dans la Figure IV.1 ci-dessous :

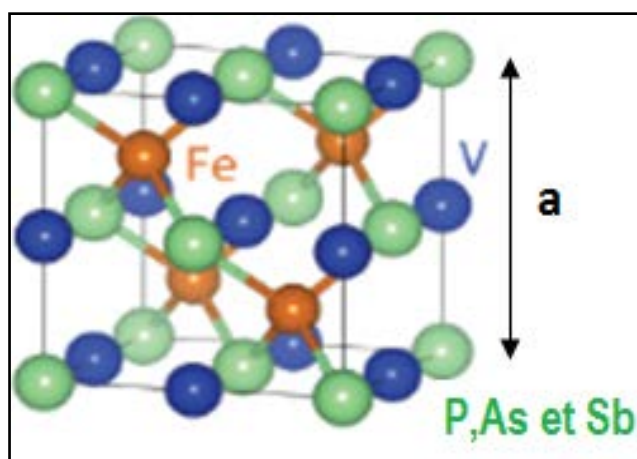


Figure IV.1 : Structure cristalline des Composés $FeVX$ ($X=P, As, Sb$).

a : représente la dimension des côtés du cristal. (La couleur marron : Atome du Fer (Fe), (la couleur Bleu : Atome de Vanadium(V)), (la couleur Vert : les atomes (P, As, ou Sb)).

Les configurations orbitales de nos composés sont données dans le tableau IV.1 ci-dessous. La règle de calcul du nombre d'électrons de valence, montre qu'il s'agit bien d'une configuration 18 électrons de valence.

Tableau IV.1 : Configurations électroniques des composés $FeVX$ ($X = P, As$ et Sb)

Espèce	Z_{val}	Configuration orbitale
Fer (Fe)	8	$3d^6 4s^2$
Vanadium (V)	5	$3d^3 4s^2$
Arsenic (As)	5	$4s^2 4p^3$
Antimoine (Sb)	5	$5s^2 5p^3$
Phosphore (P)	5	$3s^2 3p^3$

L'étude des différentes propriétés des matériaux half-Heusleur $FeVX$ ($X= P, As$ et Sb) a été abordée en effectuant des tests de convergence par rapport à deux paramètres essentiels. Ces derniers sont: la grille des points-k utilisées dans l'échantillonnage de la 1ère zone de

Brillouin (PZB) et l'énergie de coupure (E_{cut}), nécessaire pour fixer la taille de la base d'onde plane utilisée pour développer les fonctions d'onde de valence.

IV.3. Test de convergence.

La procédure commune utilisée pour déterminer les propriétés structurales, c'est la connaissance de l'énergie de coupure (E_{cut} : cut off Energy) sur un ensemble de bases des ondes planes et le nombre de points-k nécessaire pour l'échantillonnage de la première zone de Brillouin. Les calculs sont effectués par le code Abinit qui est basé sur le pseudo-potentiel à norme conservée (NCPP) introduite par Hamman et al. [110]. Les paramètres de mailles ayant servi pour effectuer l'optimisation de l'énergie sont obtenus à partir de la référence,[161] et sont renseignés dans le tableau IV.3. Pour garantir une bonne précision de calcul d'environ ($\text{tolvrs} = 10^{-18}$) comme critère d'arrêt du programme itérative pour le potentiel résiduel $V(r)$ et ($\text{tolwfr} = 10^{-20}$ tolérance sur le carré de la fonction d'onde. L'intégration de la zone de Brillouin a été réalisée en utilisant le maillage Monkhorst-Pack [92] de $(10 \times 10 \times 10)$ pour tous les composés. Les résultats de calculs sont illustrés sur les figures IV.2 (avec les deux approximations LDA et GGA). Il est clair sur les figures ci-dessous que l'on a abouti à une convergence sur l'énergie de coupure est $E_{\text{cut}} = 55\text{Ha}$ pour les trois composés, selon les deux approximations LDA et GGA. Au-delà de cette valeur l'énergie devient quasi constante.

La valeur obtenue de l'énergie de coupure de (55 Ha) est largement suffisante pour effectuer le calcul de nombre de point-k (nkpt en langage Abinit). En tenant compte des deux approximations LDA et GGA. Les résultats sont présentés sur la figure IV.3, pour les composés FeVX(X=P,As et Sb) respectivement. Ces dernières, montrent que la convergence de l'énergie commence à partir de la valeur de point-k $= 8 \times 8 \times 8$. Ce résultat est valable pour les deux approximations (LDA et GGA).

Le calcul de la fonction de réponse (RF) exige une large précision d'environ ($\text{tolvrs} = 10^{-18}$) qui peut être atteinte pour l'énergie de coupure $E_{\text{cut}} = 55\text{Ha}$ et une grille plus dense de points-k $18 \times 18 \times 18$ pour l'intégration numérique dans la première zone de Brillouin utilisant le schéma Monkhorst Pack [92].

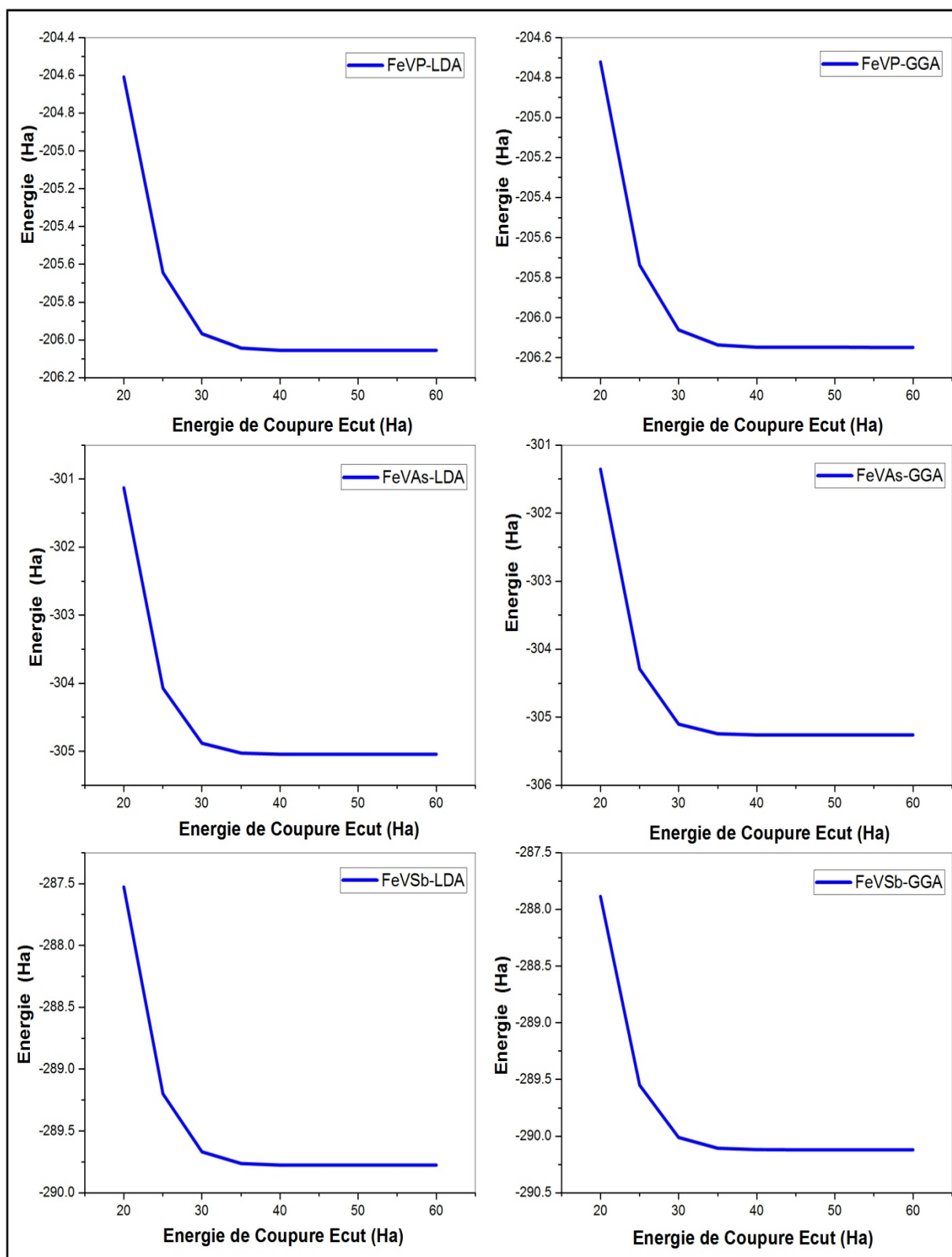


Figure IV.2 : Teste de convergence de l'énergie totale en fonction de l'énergie de coupure pour les composés FeVX(X=P,As et Sb) avec LDA et GGA

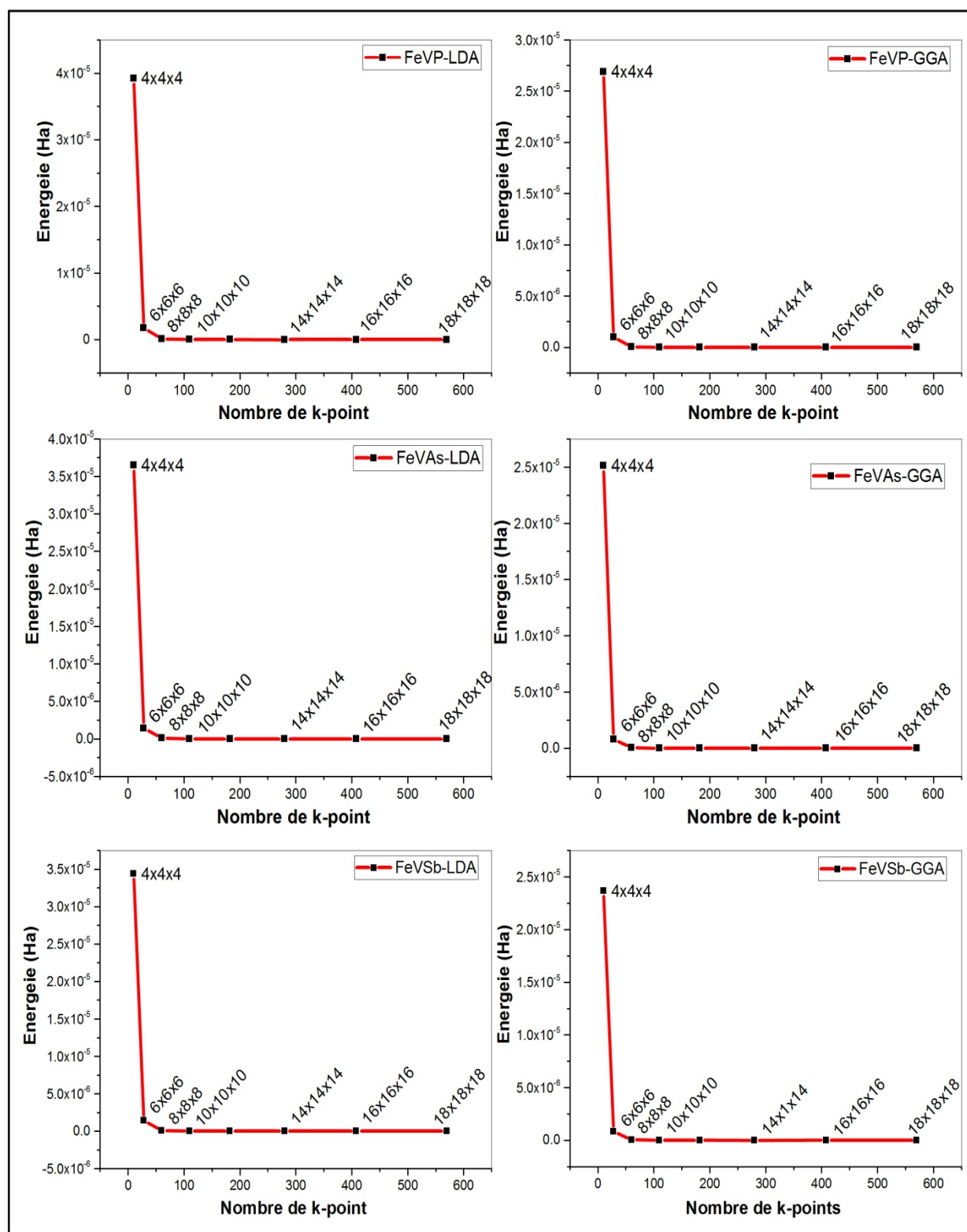


Figure IV.3: L'énergie totale en fonction du nombre des points-k pour les composés $FeVX$ ($X=P, As$ et Sb) avec LDA et GGA

IV.4. Propriétés structurales des composés FeVX (X = P, As et Sb)

La détermination de l'énergie minimale signifie que le composé est en équilibre. Le calcul préalable des propriétés structurales d'un matériau est une étape très importante pour la suite des calculs en particulier lors de l'évaluation, des propriétés électroniques et piézoélectriques. Il existe plusieurs méthodes pour l'optimisation de l'énergie. Dans le cadre de notre travail nous avons utilisé la méthode d'optimisation par variation du volume. Pour cela, nous avons effectué un calcul auto-cohérent (self consistent) en variant l'énergie totale en faisant varier le volume de la cellule unitaire des trois structures FeVX. Les valeurs de références des paramètres du réseau ayant contribué au calcul des volumes des différentes structures sont des données théoriques disponibles dans la littérature [161]. L'énergie totale optimisée en fonction du volume (V) pour chaque structure FeVX est présentée sous forme de courbes, voir la figure IV.4. Les courbes obtenues ont été ajustées par l'équation d'état de Murnaghan[162], équation IV.1. Le but c'est la détermination des paramètres du réseau à l'équilibre (a), le module en compressibilité (B) et sa dérivée (B') et ceci selon les deux approximations LDA et GGA.

$$E_{tot} = E_0 + \frac{B.V}{B'} \left[\frac{(V_0/V)^{B'}}{B'-1} + 1 \right] - \frac{B.V_0}{B'-1} \quad (IV.1)$$

Avec : E_0 c'est l'énergie minimale correspondant au volume optimal V_0

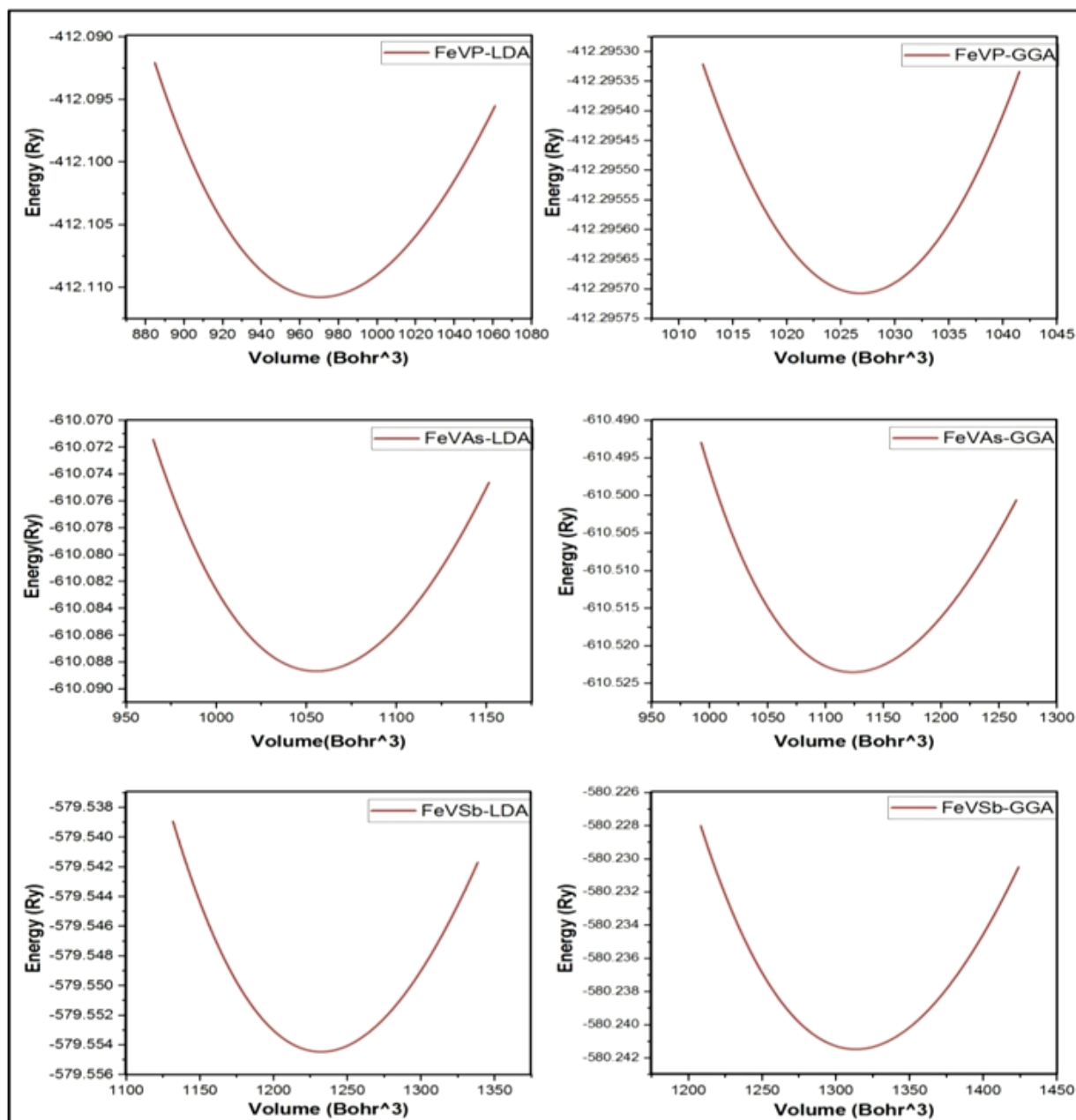


Figure. IV.4 : Variation de l'énergie en fonction du volume des composés FeVX(X=P,As,Sb)

Les paramètres structuraux obtenus selon l'approximation GGA et LDA et les autres données théoriques de comparaison, pour les matériaux FeVX (X = P, As et Sb) sont énumérés dans le Tableau (IV.2). En confrontant nos valeurs optimisées à celles disponibles dans la littérature, on voit bien que celles-ci concordent bien avec les résultats théoriques obtenus par d'autres méthodes. les propriétés structurales dépendent fortement de la fonctionnelle utilisée. En effet pour le composé FeVP ,la valeur obtenue avec la LDA est 5.24Å alors que la valeur calculée est 5.31 Å selon la référence [161] soit une erreur de 1.31% (nous avons aussi trouvé 1.81%

pour le FeVAs et 1.9% le FeVSb). On peut dire que l'erreur de calcul pour le composé FeVX à tendance a augmenté en passant de l'atome X=P à X=Sb. Dans le cas de l'approximation GGA. nous avons trouvé, $a=5.33 \text{ \AA}$ pour le FeVP alors que la valeur calculée selon la référence [14,161] est de $5.31 \text{ \AA}$ avec une erreur de 0.3% , aussi nous avons obtenues trouver des erreurs environ 0.18% pour le FeVAs et de 0.17% pour FeVSb.

Tableau IV.2 : Résultats de calcul *ab initio* relative à l'optimisation de la maille, module de compressibilité (bulk modulus) et son dérivé des composés FeVX.

V_{xc} Comp.	a (Å)			B (GPa)			B'		
	LDA	GGA	Autre travaux	LDA	GGA	Autre travaux	LDA	GGA	Autre travaux
FeVP	5.24	5.33	5.31 ^[153] 5.34 ^[155] 5.50 ^[149]	244.97	213.54		4.35	4.45	
FeVAs	5.39	5.50	5.51 ^[155] 5.49 ^[153] 5.506 ^[149] 5.55 ^[157]	220.46	186.82	170.8 ^[157]	4.54	4.49	4.75 ^[157]
FeVSb	5.67	5.79	5.78 ^[153] 5.80 ^[155] 5.82 ^[158]	189.87	160.75	167.75 ^[159]	4.49	4.55	4.589 ^[159]

En conclusion, les paramètres structuraux de nos matériaux sont qualitativement semblables mais quantitativement différents avec des écarts. Le paramètre de réseau calculé est sous-estimé en LDA et légèrement surestimé en GGA, par contre le module de compressibilité largement surestimé en LDA et légèrement surestimé en GGA. Enfin, il est important de noter que nous avons étudié a priori pour chaque composé les trois arrangements possible dans lesquelles nous avons identifié l'arrangement de type III (voir chapitre I) comme étant le plus stable énergétiquement. C'est ce type qui est retenue pour la suite de nos calculs.

IV.3.1. Enthalpies de formation

L'énergie de formation par atome d'un composé half-Heusler XYZ est donnée par la formule suivante :

$$\Delta E_f(XYZ) = E(XYZ) - \frac{1}{3}(E_X + E_Y + E_Z) \quad (\text{IV.1})$$

Où $E(XYZ)$ est l'énergie totale par atome du composé, et E_i c'est l'énergie totale par l'élément; dans sa phase solide la plus stable calculée par optimisation de leurs structures correspondante dans les conditions de température et pression nulle et pour une valeur négative ΔE_f , le composé est stable. Les résultats de calcul ab initio de l'énergie de formation à l'état fondamental de ces composés sont donnés dans le Tableau IV.3 ci-dessous.

Tableau. IV.3 : *Énergie de formation des composés FeVX(X=P, As et Sb)*

Energie (eV/at)	LDA	GGA	Autre travaux
$\Delta E_f\text{-FeVP}$	-1.25	-1.07	-0.804[154]
$\Delta E_f\text{-FeVAs}$	-0.97	-0.82	-0.468[154]
$\Delta E_f\text{-FeVSb}$	-0.67	-0.55	-0.211 [154]

IV.5. Calcul des Propriétés électroniques

La précision de calcul des propriétés électroniques des matériaux dépend essentiellement de la structure des bandes et de la densité d'état. Les calculs sont effectués dans l'approche de l'approximation de densité locale (LDA) et la fonctionnelle PBE [81] dans l'approximation de gradient généralisée (GGA), les résultats obtenus sont illustrés sur la figure IV.5. Nous avons remarqué, que les structures de bande obtenues sont qualitativement similaires. À partir de la figure IV.5, on peut constater que le maximum de bande de valence (VBM) et le minimum de bande de conduction (CBM) se situent entre les points de haute symétrie (L-X) pour tous les composés avec un faible gap. Ce qui montre bien que ces matériaux sont des semi-conducteurs. Les gaps d'énergie calculés sont énumérés dans le tableau IV.4. Selon la référence[168] ce type de bande interdite est appelée « bande interdite covalente » c'est donc une propriété des alliages half-Heusler.

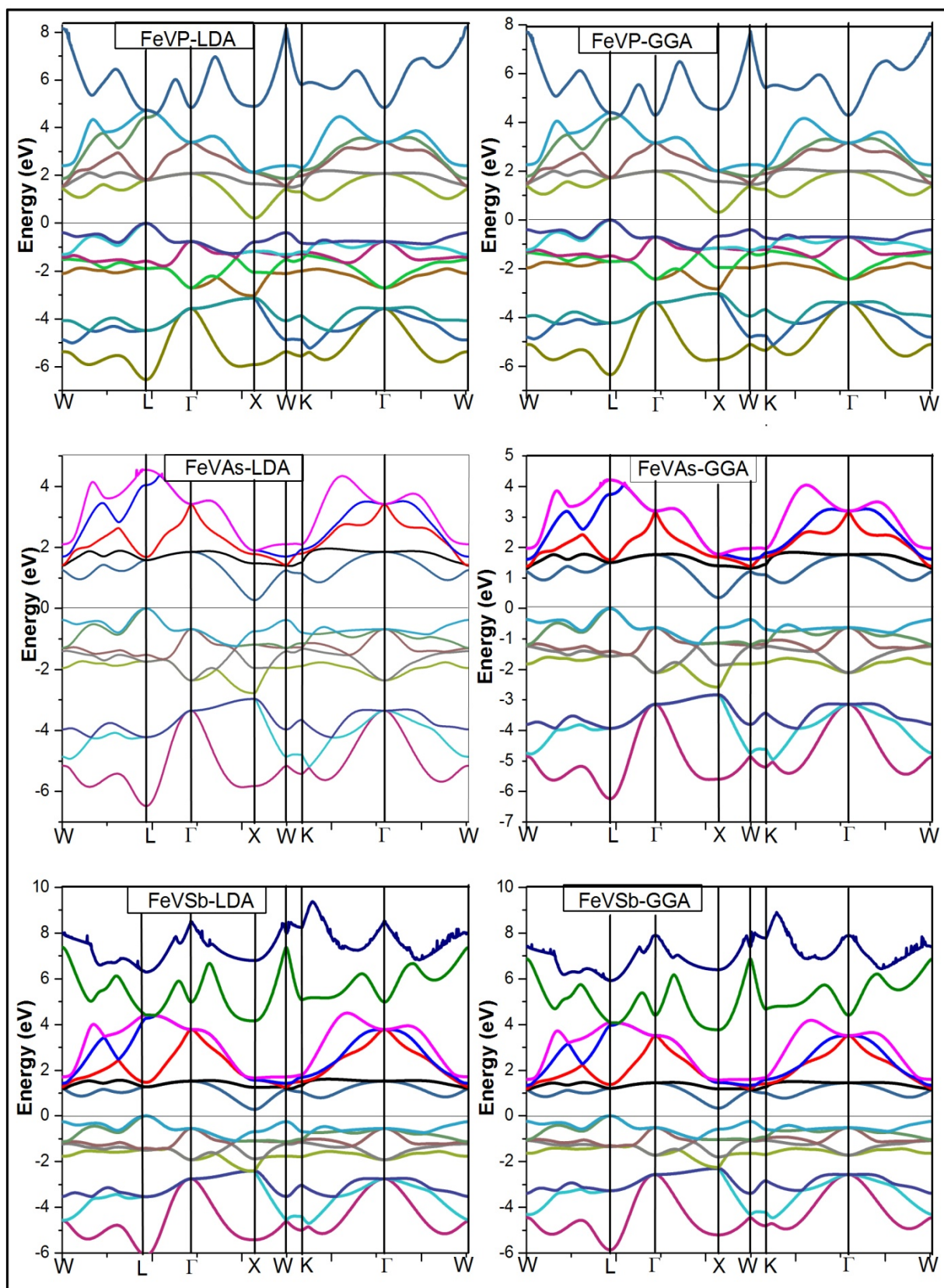


Figure. IV.5 : Structure de bande des composés $FeVX$ ($X : P, As$ et Sb) en LDA et GGA).

Tableau. IV.4 : Valeurs calculé de l'énergie de la bande interdite pour les composé $FeVX(X=P, As \text{ et } Sb)$.

Composés	FeVP		FeVAs		FeVSb	
XC	LDA	GGA	LDA	GGA	LDA	GGA
E_g (eV)	0.220*	0.315*	0.276*	0.356*	0.282*	0.336*
		0.30 ^[155]		0.38 ^[155]	0.37 ^[160]	0.37 ^[155]
						0.38 ^[153]

*Le présent travail.

Dans le tableau.(IV.4), la valeur du Gap augmente lorsqu'on passe de $X=P$ à $X=Sb$ selon les deux approximations, LDA et GGA. La seule explication possible est mentionnée dans le chapitre I. La taille de la bande interdite peut être liée à la différence d'électronégativité de Pauling entre l'atome V et l'atome Fe pour un élément X donné.

IV.5.1. Densité d'état

Afin d'élucider la structure de bandes électronique des composés $FeVX$ ($X = P, As \text{ et } Sb$), nous montrons sur les figures (IV.6, IV.7 et la figure IV.8), les densités d'états DOS-total et partielle (PDOS) avec les deux approximations (LDA et GGA) près de la bande interdite dans l'intervalle d'énergie de -4 à 4 eV. En effet les trois composés présentent la même allure avec une légère différence au niveau des différents gaps d'énergie. Par ailleurs, nous avons analysé la contribution de chaque atome en décomposant la densité totale (DOS) en contributions totale et partielle. Nous avons constaté une forte contribution des états d-Fe et d-V dans la formation de la densité par contre une faible contribution des autres états des atomes (P, As et Sb).

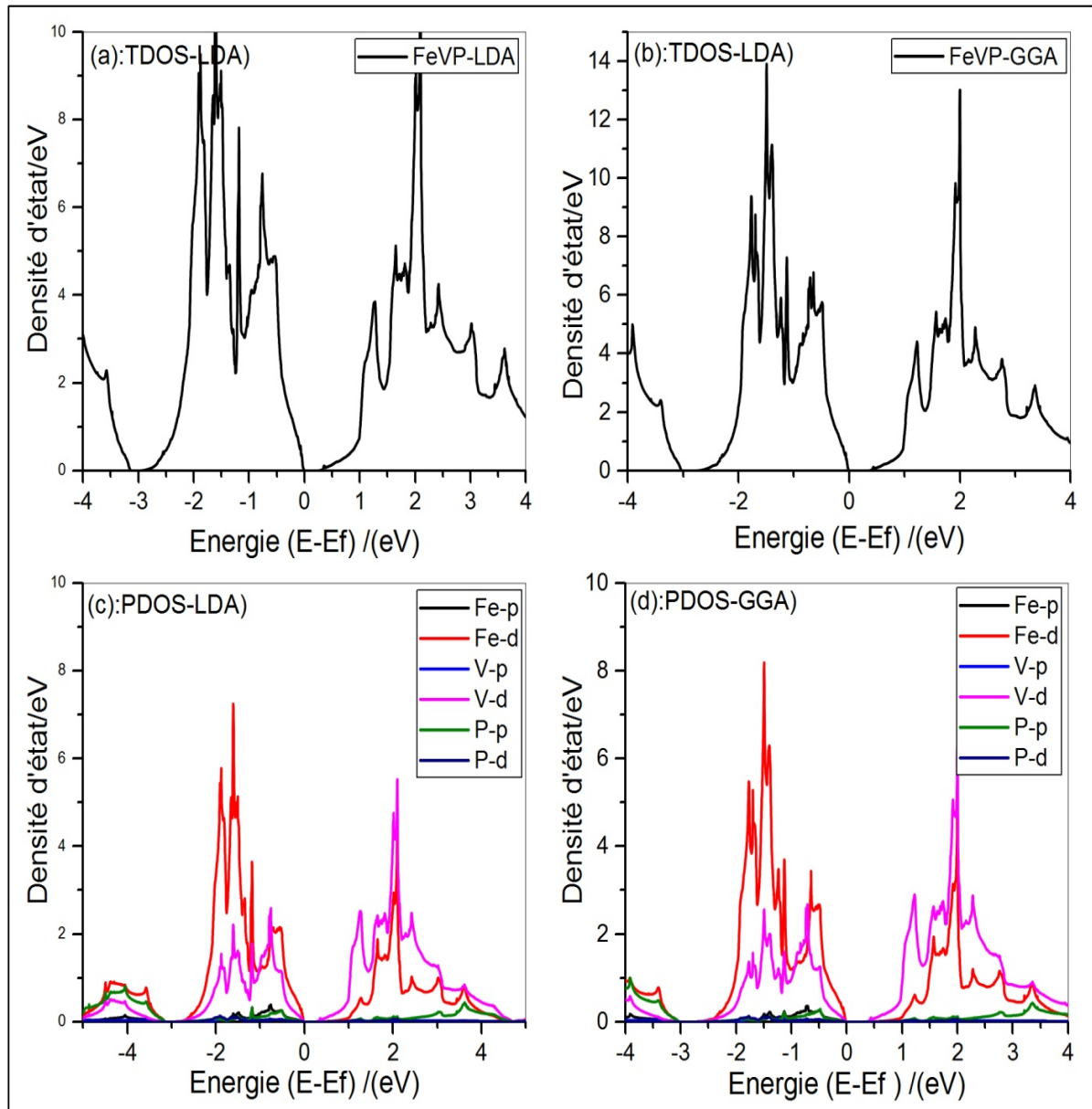


Figure. IV.6 : Densité d'état du composé FeVP (a : Totale Dos en GGA, c : Dos Partiel en GGA, b : Totale Dos en LDA, d : DOS partiel en LDA).

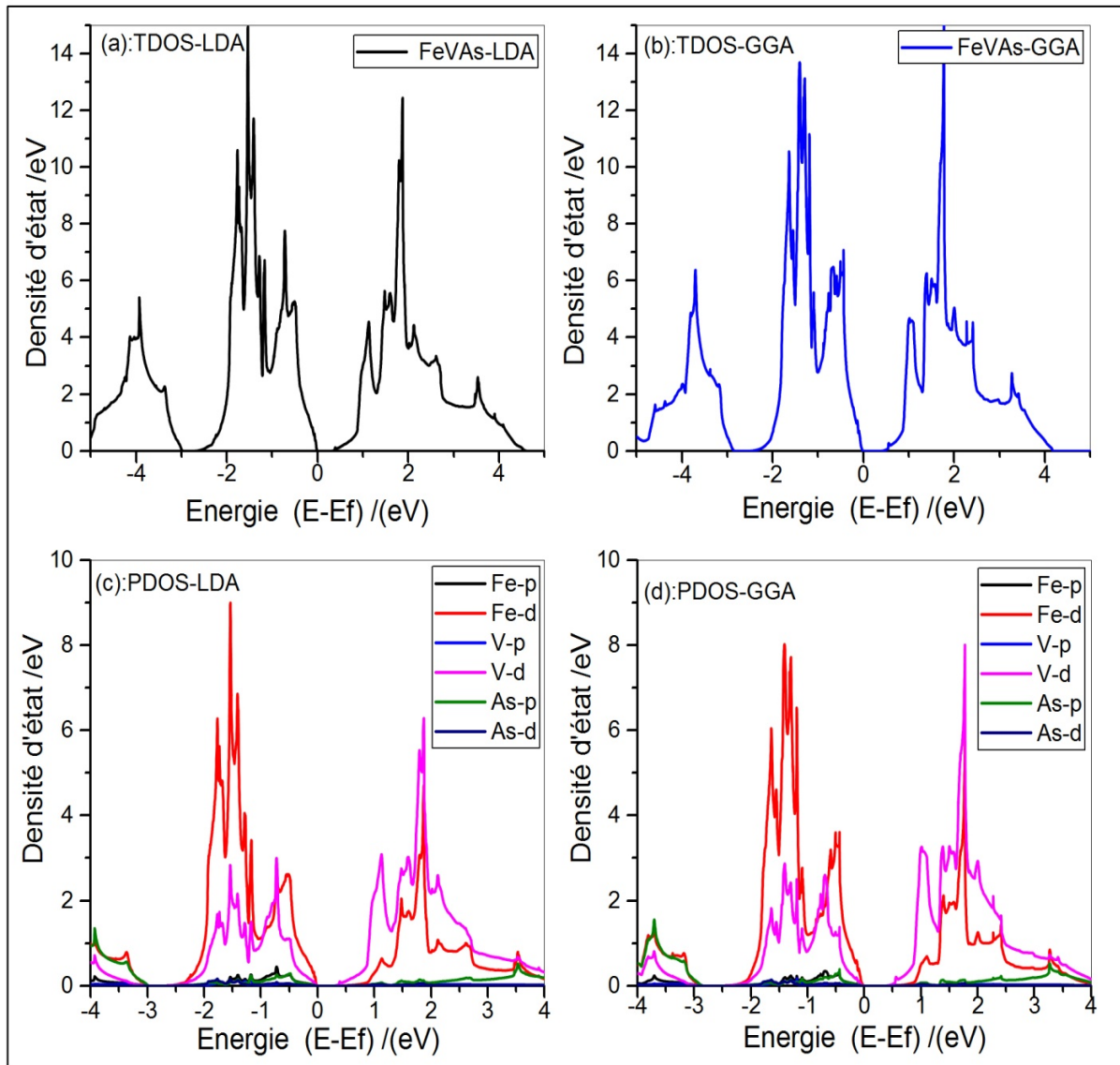


Figure. IV.7 : Densité d'état du composé FeVAs (a : Totale Dos en GGA, d :Dos Partiel en GGA, b :Totale Dos en LDA, c : DOS partiel en LDA).

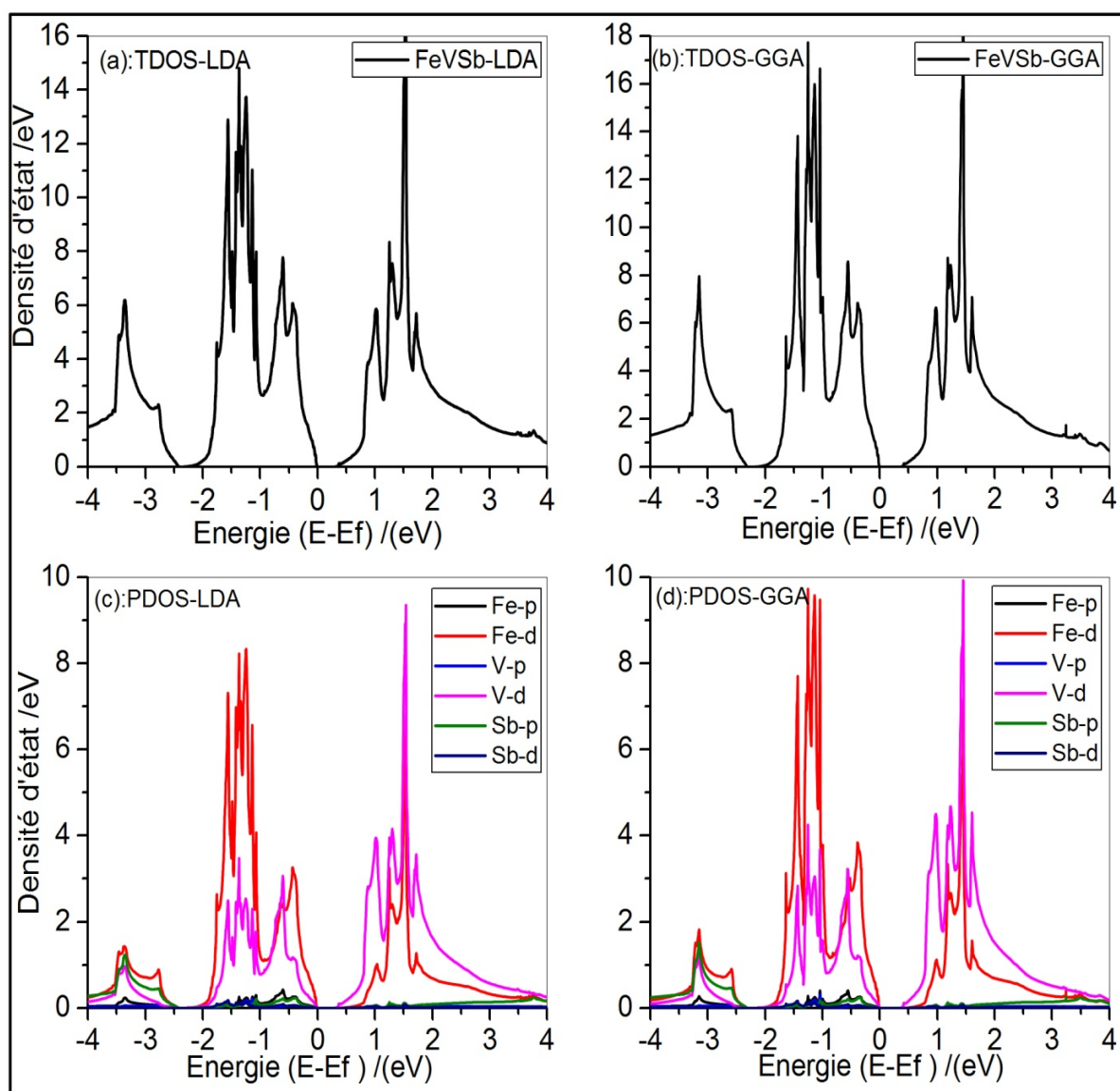


Figure. IV.8 : Densité d'état du composé FeVSb (a : Totale Dos en GGA, c : Dos Partiel en GGA, b : Totale Dos en LDA, c : DOS partiel en LDA).

Afin de bien comprendre la formation du gap dans ces composés et la nature de la liaison, dont le principe est décrit dans le cadre du chapitre 1. Dans cette section, en se basant sur la théorie des orbitales moléculaires. La figure. IV.9, montre l'interaction covalente du sous-réseau de zinc blende $[\text{FeX}]^{5-}$ sur la figure IV.9 (a). Ici, les états entièrement occupés s et p du pnictogène (P, As et Sb) les états 5s et 5p inoccupés du Fer (Fe), forment des orbitaux hybrides, d'une part, à basse énergie liants, non dégénérée (a_1) et triple dégénérées (t_2), d'autre part à haute énergie anti-liant, non dégénéré (a_1^*) et triple dégénérées (t_2^*). Les

orbitales 3d de Fe présentent une séparation octaédrique, mais ils ne forment pas d'orbitaux hybrides avec X. La liaison chimique entre la sous-structure $[\text{FeX}]^{5-}$ et l'ion V^{5+} qui possède une contribution ionique distincte, est illustré sur la figure IV.9 (b). Les orbitales 3d de Fe entièrement occupées forment, avec les orbitales V 3d inoccupées, deux ensembles d'orbitales doubles dégénérées (e) et triple dégénérée (t), l'un liant et l'autre anti-liant, ce qui entraîne une faible interaction covalente. Les orbitaux hybrides sont bien séparés par une bande interdite d'énergie (Gap).

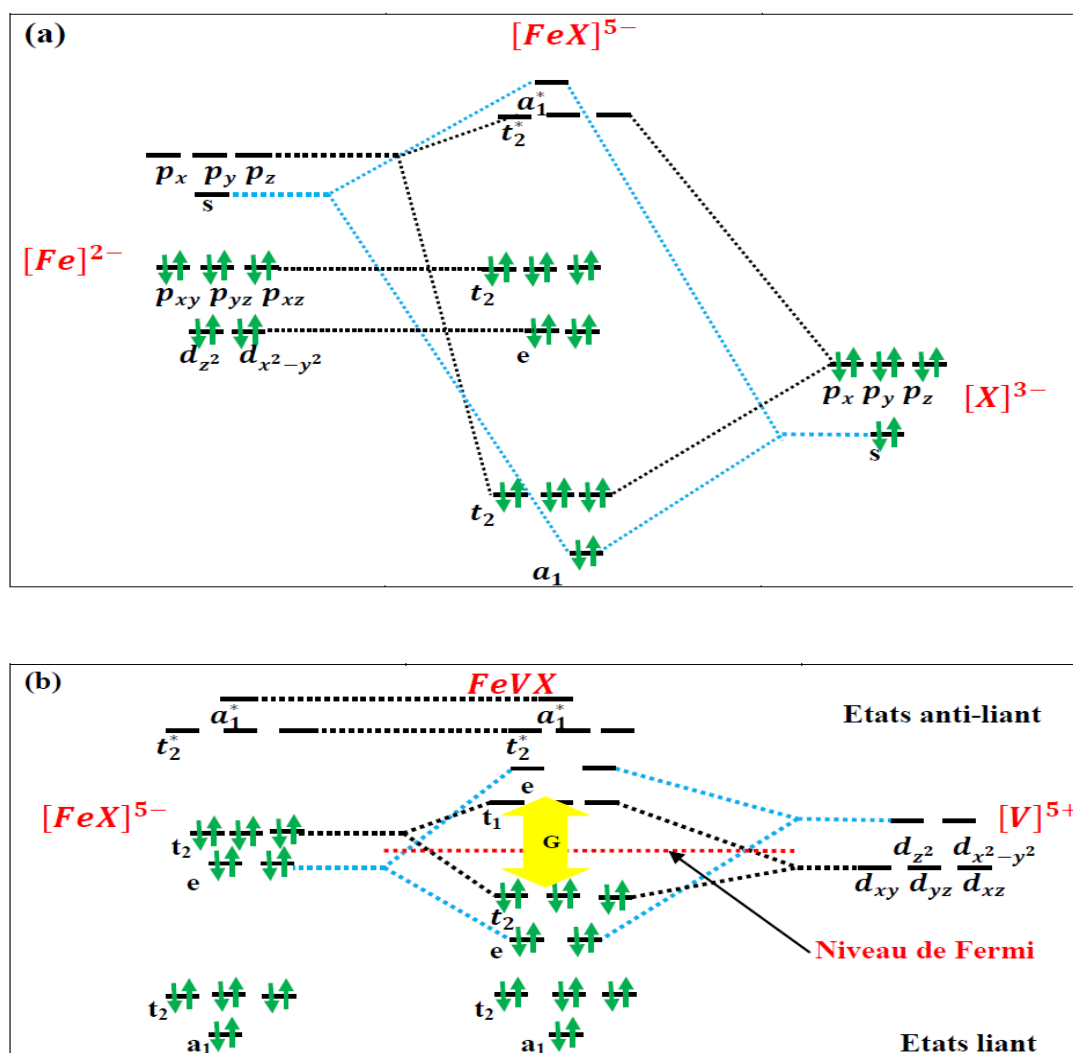


Figure IV.9 : Illustration schématique de l'hybridation de FeVX semi-conducteur. (a) Le sous-réseau covalent de zinc blende $[\text{FeX}]^{5-}$ est formé à partir des états atomiques Fe et X, et (b) les orbitaux hybrides $[\text{FeX}]^{5-}$ interagissent avec V^{5+} .

IV.6. Calcul des propriétés Élastiques, Piézoélectriques et Diélectriques

Le but principal de cette section est de présenter et d'analyser les résultats des propriétés élastiques, piézoélectriques et diélectriques obtenus pour chaque composé FeVX (X= P, As et Sb), pour prédire les performances électromécaniques de nouveaux matériaux inconnus. Les calculs ont été effectués à l'aide de la théorie de la perturbation de la fonctionnelle de densité (DFPT) combinée à la méthode des pseudo-potentiels avec une base d'ondes planes (PP-PW) par les approximations LDA et GGA implémentée dans le code ABINIT. Cela étant fait à l'aide d'un calcul auto-cohérent de la fonction de réponse à une perturbation définie par l'application d'un champ électrique ou d'un déplacement d'ions. Généralement, les propriétés dues à la réponse du système à une perturbation doivent prendre en considération la relaxation des atomes. Cela devient particulièrement important pour les systèmes non-centrosymétrique, ou ces différents effets sont couplés, contrairement aux systèmes avec une très haute symétrie. Un déplacement collectif peut être induit par une vibration collective du réseau (phonons en $q=0$) ou par une déformation.

Les valeurs qui nous intéressent c'est le tenseur de constante élastique C_{jk} et le tenseur piézoélectrique $e_{j\alpha}$ qui sont donnés par les expressions suivantes:

$$C_{jk} = \left. \frac{-\partial^2 \tilde{E}}{\partial \eta_j \partial \eta_k} \right|_{u,\sigma} \quad e_{j\alpha} = \left. \frac{\partial^2 \tilde{E}}{\partial \varepsilon_\alpha \partial \eta_j} \right|_u \quad (\text{IV.3})$$

IV.6.1. Calcul des constantes élastiques

En raison des symétries, les tenseurs de déformations et contraintes se réduisent à des vecteurs colonnes (6x1). Comme les composés FeVX possèdent une symétrie cubique type MgAgAs avec un groupe d'espace F-43m, nous avons besoin uniquement de trois paramètres élastiques indépendants C_{11} , C_{12} et C_{44} . Ces trois équations indépendantes sont obtenues avec un ajustement polynomial à l'énergie totale des cristaux déformés. Les déformations considérées sont respectivement la déformation hydrostatique (isotropique), les déformations tétragonale et rhomboédrique à volume conservé [169]. Les valeurs obtenues de ces constantes pour nos composés sont données dans le Tableau.IV.5. A notre connaissance, il n'y a pas de données expérimentales pour les propriétés élastiques de ces composés, d'où nos résultats peuvent être une prédiction pour des études futures. Pour avoir une stabilité

mécanique dans le cas d'une structure cubique, les constantes élastiques doivent vérifier Les conditions suivantes [165] :

$$C_{11} + 2C_{12} > 0, \quad C_{44} > 0, \quad C_{11} - C_{12} > 0 \quad (\text{IV.4})$$

D'après les valeurs du Tableau. (III.5), les constantes élastiques C_{ij} vérifient ces conditions et par conséquent nos 3 composés sont élastiquement stables.

Le module de cisaillement moyen (G) représente la résistance à la déformation plastique. Par conséquent, le calcul de la dureté d'un matériau peut être déterminée. Nous avons donc appliqué l'approximation de Voigt-Reuss-Hill[170] pour l'évaluer à partir des constantes élastiques C_{ij} . De cette façon, les modules spécifiques pour la structure cubique sont définis comme suit:

$$B = B_v = B_R = (C_{11} + 2C_{12})/3 \quad (\text{IV.5})$$

$$G_v = \frac{1}{5} (2C + 3C_{44}) \quad (\text{IV.6})$$

$$G_R = \frac{15}{\left(\frac{6}{C} + \frac{9}{C_{44}}\right)} \quad (\text{IV.7})$$

Avec

$$C = \frac{1}{2} (C_{11} - C_{12}) \quad (\text{IV.8})$$

Où B_v (B_R) et G_v (G_R) sont respectivement le module de compressibilité et le module de cisaillement Voigt (Reuss) respectivement. En termes d'approximations Voigt – Reuss – Hill[170]:

$$G = \frac{(G_v + G_R)}{2} \quad (\text{IV.9})$$

Le module de Young (Y) et le coefficient de Poisson (ν) peuvent être calculés par les expressions suivantes :

$$Y = \frac{9BG}{3B + G} \quad (\text{IV.10})$$

$$\nu = \frac{1}{2} \left(1 - \frac{Y}{3B} \right) \quad (\text{IV.11})$$

Tableau IV.5: Valeurs calculés des propriétés mécaniques (C_{ij} (GPa), B (GPa), G (GPa), Y (GPa) et (ν) des composés half-Heusler $FeVX$ ($X=P, As, Sb$) selon les approximations LDA et GGA.

Composés	FeVP		FeVAs		FeVSb	
XC	GGA	LDA	GGA	LDA	GGA	LDA
C_{11}	345.07	397.62	341.63* 304.63 ^[163]	357.42	306.47* 307 ^[159]	327.76
C_{12}	147.88	173.30	135.16* 125.45 ^[163]	154.41	104.70* 102 ^[159]	121.95
C_{44}	119.75	136.52	99.1* 86.77 ^[163]	110.23	47.30* 54 ^[159]	77.41
G	112.92	126.19	109.36* 87.89 ^[146]	106.65	88.06* 70 ^[159]	86.77
B	213.61	248.07	203.98* 185.18 ^[163]	222.08	171.95* 170 ^[159]	190.56
Y	288.01	323.69	278.34* 227.65 ^[163]	275.82	225.67* 184 ^[159]	226.01
ν	0.27	0.28	0.27* 0.29 ^[163]	0.29	0.28* 0.319 ^[159]	0.30
B/G	1.89	1.96	1.86* 2.11 ^[163]	2.08	1.95*	2.19

* présent travail

La ductilité désigne la capacité d'un matériau à se déformer plastiquement sans se rompre[172]. On dit qu'un matériau est ductile d'autant plus que cette capacité est grande à l'opposé on dit que le matériau est fragile. Selon le critère de Pugh[173] , un matériau est

fragile si le rapport B/G est inférieur à 1,75 si non il est ductile. Dans notre cas (voir Tableau IV.5), tous les matériaux étudiés présentent un comportement ductile. Par ailleurs, les valeurs du coefficient de Poisson (ν) sont minimales pour les matériaux covalents ($\nu = 0,1$) et augmentent essentiellement pour les espèces ioniques[174]. Dans notre cas, les valeurs de (ν) pour les composés FeVX, sont respectivement dans l'intervalle d'environ 0,27 et 0,30 pour les deux approximations LDA et GGA, c'est-à-dire que nos composés présentent une contribution ionique considérable dans la liaison intra-atomique (Tableau IV.5). Le module de Young Y est défini comme le rapport de la contrainte et de la déformation, et utilisé pour fournir une mesure de la rigidité du solide. Le matériau est plus rigide si la valeur de celui-ci est élevée. Dans ce contexte, chacun de nos matériaux présente une rigidité relativement élevée, toutefois celle-ci diminue en allant de $X=P$ à $X=Sb$. Il est aussi à noter que, si la valeur de (Y) augmente, la contribution covalente dans le matériau augmente également. D'après le Tableau IV.5, on peut voir que (Y) augmente à mesure que l'on passe de $X=Sb$ à $X=P$.

IV.6.2. Calcul des coefficients piézoélectriques

L'effet piézoélectrique est un processus réversible où les matériaux présentent une polarisation électrique résultant d'une contrainte mécanique appliquée, ou inversement, d'une contrainte due à un champ électrique appliqué. Parmi les cinq classes de symétrie appartenant au système cubique, seules 4 classes $3m$ et 23 présentent l'effet piézoélectrique car ce sont des structures non centrosymétriques, pour les autres structures ayant un centre de symétrie (c'est-à-dire $m3m$, 432 , $m3$), l'effet piézoélectrique est absent. Dans le premier cas, le tenseur piézoélectrique ne contient qu'une seule constante e_{14} (effet piézoélectrique direct), qui est donnée par :

$$e_{ij} = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & e_{14} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & e_{14} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & e_{14} \end{pmatrix} \quad (IV.12)$$

Dans l'effet piézoélectrique inverse, le tenseur piézoélectrique contient également une seule constante d_{14} , qui est donnée par :

$$d_{ij} = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & d_{14} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & d_{14} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & d_{14} \end{pmatrix} \quad (IV.13)$$

Les coefficients piézoélectriques directs et inverses sont liés par la relation suivante :

$$e_{14} = C_{44} \cdot d_{14} \quad (\text{IV.14})$$

A partir de cette dernière équation nous avons calculé, les valeurs de C_{44} connaissant e_{14} et d_{14} et ceci pour les trois composés FeVX et avec les deux approximations LDA et GGA. Les résultats sont énumérés dans le tableau IV.6. Les valeurs obtenues avec l'équation IV.14 et celles obtenues par DFPT (tableau IV.5), sont en bon accord. Concernant les coefficients piézoélectriques e_{14} et d_{14} (direct et inverse respectivement). Les résultats de calcul du tableau IV.6, montrent que ces constantes ont tendance à augmenter lorsqu'on passe de X= P à X=Sb selon les deux approximations LDA et GGA.

Tableau IV.6 : Calcul des coefficients piézoélectrique (e_{14} , d_{14}) et le coefficient de couplage électromécanique k_{14} avec l'approximation LDA et GGA.

Comp.	FeVP		FeVAs		FeVSb		GaAs	
XC	LDA	GGA	LDA	GGA	LDA	GGA	LDA	GGA
e_{14} (C/m ²)	1.407	1.3198	2.535	2.758	3.915	4.368	0.22 0.16[175]	0.324
d_{14} (pc/N)	10.666	11.021	26.271	27.833	82.85	92.36	3.79	6.39
C_{44} (Gpa)	131.91	119.75	96.49	99.09	47.25	47.29	58.3	50.85
ϵ_{η}	50.938	52.445	52.913	59.034	94.022	110.653	15.83	17.53
k_{14}	0.18	0.17	0.37	0.38	0.624	0.696	0.077	0.114

IV.6.3. Calcul des Propriétés diélectriques

Dans le cas des isolants, le tenseur de permittivité diélectrique est un coefficient de proportionnalité entre le champ de déplacement macroscopique (D_{α}) et le champ électrique macroscopique E_{β} , dans le régime linéaire[142,141]

$$D_{\alpha} = \sum_{\beta} \varepsilon_{\alpha\beta} E_{\beta} \quad (\text{IV.15})$$

Ce qui donne :

$$\varepsilon_{\alpha\beta} = \frac{\partial D_{\alpha}}{\partial E_{\beta}} = 1 + 4\pi \frac{\partial P_{\alpha}}{\partial E_{\beta}} \quad (\text{IV.16})$$

La constante diélectrique est encore appelée permittivité relative, $\varepsilon_{\alpha\beta}$ quantité sans dimension dépendant du matériau, caractérise la décroissance de l'intensité du champ électrique après l'introduction d'un diélectrique dans ce champ. Le tenseur diélectrique est défini par l'équation suivante :

Où P_{α} est la polarisation électrique, E_{β} est le champ électrique et α (ou β) représente la direction des coordonnées (x, y, z). Les valeurs des constantes diélectriques des composés FeVX calculées, sont données dans le tableau (IV.6). On constate que les valeurs des constantes diélectriques augmentent de X = P à X = Sb pour X (X = P, As, Sb).

Le facteur de couplage électromécanique est un indicateur de performances des dispositifs piézoélectriques en conversion d'énergie. Pour les structures zinc-blende, le coefficient de couplage électromécanique est donné comme suit :

$$k_{14} = \frac{|d_{14}|}{\sqrt{\varepsilon_{\alpha\beta} S_{44}}} = |d_{14}| \sqrt{\frac{C_{44}}{\varepsilon_{\alpha\beta}}} \quad (\text{IV.17})$$

Avec $S_{44}=1/C_{44}$

Avec d_{14} représente la constante de déformation piézoélectrique. $\varepsilon_{\alpha\beta}$ Représente le constant diélectrique à contrainte libre. Les valeurs calculées de k_{14} , montrent la même tendance de variation à celles des coefficients d_{14} et e_{14} . Sur le Tableau IV.6 on remarque que Le coefficient de couplage électromécanique k_{14} présente une valeur de 0.624 (LDA) et 0.696 (GGA). Cette valeur est acceptable pour application piézoélectrique. Les valeurs des coefficients piézoélectriques obtenus pour les composés FeVAs et FeVP sont faibles et présentent un coefficient de couplage électromécanique inférieur à 50%.

Étant donné que la thèse porte sur la prédiction de nouveau matériaux candidats pour la piézoélectricité, il est judicieux de terminé ce travail par un classement des composés

FeVX ce qui permet d'avoir une idée sur le niveau de performance atteint pour chaque composés FeVX(X=P, As, Sb).

Pour pouvoir identifier, le niveau de performance de nos composés FeVX, Nous avons construit le tableau IV.7 dans lequel nous avons placé les trois composés FeVX selon l'ordre décroissant du coefficient de couplage électromécanique. L'analyse des données du tableau (IV.7), montre que le composé FeVP est classé en dernier ceci est peut-être dû à la valeur élevée de sa constante élastique C_{44} et sa permittivité élevée par rapport aux autres composés. On remarque aussi que le composé FeVP présente un coefficient de couplage électromécanique faible moins de 18% par rapport aux autres par contre le composé, FeVSb présente le coefficient de couplage le plus élevé de 94%. Les valeurs des coefficients piézoélectriques des composés FeVX présentés sur tableau IV.6 sont supérieures à 0.16 C/m^2 qui est celle obtenue expérimentalement pour le composé GaAs d'où la possibilité de l'application du composé FeVSb, vue son coefficient de couplage électromécanique élevé.

Tableau IV.7 : Classement des composés half-Heusler selon le coefficient de couplage électromécanique avec l'approximation, LDA.

XYZ	a (Å)	e_g (eV)	e_{14} (C/m ²)	d_{14} (C/m ²)	C_{44} (Gpa)	k_{14}	ϵ_η
FeVSb	5.67	0.28	3.915	82.855	47	0.62	94.02
FeVAs	5.39	0.27	2.535	26.271	96	0.37	52.91
FeVP	5.24	0.22	1.407	10.666	131	0.18	50.93

À la lumière de ce qui précède, on constate que le composé FeVSb est le meilleur candidat piézoélectrique parmi les trois composés FeVX.

Par ailleurs, il est remarquable, l'absence de références de comparaison particulièrement celles qui concerne les constantes piézoélectrique, coefficient de couplage électromécanique et constante diélectrique. Cette absence est due à leurs non disponibilité dans la littérature.

Parmi les solutions proposées pour remédier au problème de comparaison, nous avons calculé les constantes piézoélectriques du composé GaAs pour deux raisons, La première pour l'utilisé comme référence de guide pour la programmation sur Abinit. La deuxième pour connaître le comportement des constantes piézoélectrique lors du passage de l'approximation

LDA vers GGA. En effet en examinons le tableau IV.6, on remarque que la LDA surestime la valeur expérimental alors que les valeurs obtenues par l'approximation GGA sont élevées. Le même comportement est observé dans le cas du GaAs pour l'interprétation de ce résultat ces résultats nous avons consulté le travail publié par, la Ref. [176,142]. Selon ces références, pour le calcul de la fonction de réponse, le meilleur résultat est obtenu en se basant sur l'approximation LDA.

Conclusion Générale

Conclusion Générale et Perspectives

En conclusion, ces travaux de thèse nous ont permis de répondre à l'objectif fixé au début de cette thèse, qui consiste à la prédiction et l'étude de nouveaux composés à structure de la famille de half-Heusler à 18 électrons de valence de type MgAgAs cubique pour la piézoélectricité peut être mise à profit à la réalisation des transducteurs, pour les applications en électronique.

Les aspects importants de cette classe de matériaux sont présentés, allant des semi-conducteurs, des métaux, les isolants topologiques et les aimants avec de nombreuses applications technologiques en spintronique, thermoélectrique, optoélectronique. Leurs innombrables fonctionnalités, nous ont motivés à aborder une recherche sur la possibilité de trouver de nouveaux matériaux, half-Heusler possédant l'effet piézoélectrique. Pour atteindre notre objectif, nous avons suivi une démarche qui consiste en premier lieu à connaître les performances des composé PZT et leurs structures qui sont largement utilisées aujourd'hui dans l'industrie électronique. En effet nous avons constaté que, Les liaisons ioniques et la symétrie sont responsables de l'apparition de l'effet piézoélectrique dans les PZT. Concernant les composé FeVX ($\text{X}=\text{P}, \text{As}, \text{Sb}$), nous avons montré à travers un calcul ab initio dans le cadre de l'approche DFT et les approximations, LDA et GGA qu'il s'agit bien de composés semi-conducteurs à gap étroit et indirect. En deuxième partie, le calcul des propriétés de la réponse suite à une déformation ou à la perturbation du champ électrique d'un système constitué de noyaux et d'électrons implique le calcul de l'énergie de l'état fondamental, ainsi que ses dérivées par rapport à ces différentes perturbations. Pour y parvenir dans l'approche ab initio le plus efficacement et précisément possible, il est nécessaire d'utiliser plusieurs théories et formalismes proposées par Gonze [1] implantées dans le code ABINIT par l'analyseur (Analysis of Derivative Data Base). Grâce à aux caractéristiques, la puissance de calcul et facilités d'accès aux éléments de la matrice dynamique de l'outil ANADDB, Nous avons réussi à obtenir les propriétés qui nous intéressent. L'analyse des constantes élastiques, module de Young, le module de compressibilité et le coefficient de poisson, nous ont permis de conclure sur la ductilité des composés FeVX ($\text{X}=\text{P}, \text{As}, \text{Sb}$). Le recours à l'utilisation de l'approche d'orbital moléculaire, nous a permis de comprendre à la fois la formation du gap et les types de liaisons au sein de ces composés.

En parallèle à ces travaux, l'analyse des constantes piézoélectrique et coefficient de couplage électromécanique, nous avons constaté que le candidat prometteur c'est le FeVSb. Ce dernier présente un e_{14} égal à 3.915 C/m^2 par contre pour les composés FeVP et FeVAs nous avons trouvé 1.407 C/m^2 et 2.535 C/m^2 respectivement. Concernant le coefficient de couplage électromécanique, nous avons trouvé que le composé, FeVSb possède une valeur élevée de $k_{14}=0.836$ alors que pour les composés FeVP et FeVAs, nous avons trouvé, 0.174 et 0.383 , respectivement.

En absence d'éléments de comparaison, nous avons utilisé le GaAs comme référence expérimental pour valider les calculs d'une part et de confirmer le choix entre l'approximation GGA et LDA.

Cette étude reste toutefois incomplète pour certaines propriétés, en raison de la vibration des réseaux cristallins parfois nommés « *phonons thermiques* ». De futurs travaux pourront donc être envisagé pour compléter ce travail, nous visons de faire une étude comparative entre la DFPT et la méthode Berry phase et essayé d'améliorer la performance du composé FeVSb soit par dopages ou substitutions.

Bibliographie

Bibliographie

- [1] P. Curie et J. Curie, « Contractions et dilatations produites par des tensions électriques dans les cristaux hémiedres à faces inclinées », XCIII, déc. 1881.
- [2] F. Elie, « Physique des transducteurs piézoélectriques », févr. 2017.
- [3] « Piézoélectricité », *Wikipédia*. oct. 31, 2021. Disponible sur:
<https://fr.wikipedia.org/w/index.php?title=Pi%C3%A9zo%C3%A9lectricit%C3%A9&oldid=187588965>
- [4] J. F. Tressler, S. Alkoy, et R. E. Newnham, « Piezoelectric Sensors and Sensor Materials », *Journal of Electroceramics*, vol. 2, n° 4, p. 257-272, déc. 1998, doi: 10.1023/A:1009926623551.
- [5] C. Felser, G. H. Fecher, et B. Balke, « Spintronics: a challenge for materials science and solid-state chemistry », *Angew Chem Int Ed Engl*, vol. 46, n° 5, p. 668-699, 2007, doi: 10.1002/anie.200601815.
- [6] Heusler F et Starck W, *Verh DPG*, n° 5:220e3, 1903.
- [7] Heusler F, *Verh DPG*, n° 5:219, 1903.
- [8] R. Kainuma *et al.*, « Magnetic-field-induced shape recovery by reverse phase transformation », *Nature*, vol. 439, n° 7079, p. 957-960, févr. 2006, doi: 10.1038/nature04493.
- [9] V. Jung, G. H. Fecher, B. Balke, V. Ksenofontov, et C. Felser, « Electronic structure, magnetic properties and order–disorder phenomena in $\text{Co}_2\text{Mn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{Al}$ », *J. Phys. D: Appl. Phys.*, vol. 42, n° 8, p. 084007, mars 2009, doi: 10.1088/0022-3727/42/8/084007.
- [10] T. Graf, C. Felser, et S. S. P. Parkin, « Simple rules for the understanding of Heusler compounds », *Progress in Solid State Chemistry*, vol. 39, n° 1, p. 1-50.
- [11] Schuster HU et Al, *Naturforsch B*, n° 31:1540e1, 1976.
- [12] Sebastian PJ et Al, *Solid State Sci*, n° 8:560e6, 2006.
- [13] L. Ritchie *et al.*, « Magnetic, structural, and transport properties of the Heusler alloys " Co_2MnSi and NiMnSb ", *Phys. Rev. B*, vol. 68, n° 10, p. 104430, sept. 2003, doi: 10.1103/PhysRevB.68.104430.
- [14] Y. Nishino, M. Kato, S. Asano, K. Soda, M. Hayasaki, et U. Mizutani, « Semiconductorlike Behavior of Electrical Resistivity in Heusler-type Compound », *Phys. Rev. Lett.*, vol. 79, n° 10, p. 1909-1912, sept. 1997, doi: 10.1103/PhysRevLett.79.1909.
- [15] Morcrettea M et Al, *Electrochim Acta*, n° 52:5339e45, 2007.

- [16] P. J. Webster et K. R. A. Ziebeck, « 1.5.5.4 Dynamics », in *Alloys and Compounds of d-Elements with Main Group Elements. Part 2*, vol. 19c, H. P. J. Wijn, Éd. Berlin/Heidelberg: Springer-Verlag, 1988, p. 149-149. doi: 10.1007/10353201_49.
- [17] Nowotny H et Al, *Metall Kund*, n° 33:391-4, 1941.
- [18] P. Villars et L. D. Calvert, *Pearson's handbook of crystallographic data for intermetallic phases*, 2nd ed. Materials Park, OH: ASM International, 1991.
- [19] Heusler O, *Ann Phys*, n° 19:155e201, 1934.
- [20] Bradley, A. J et Rodgers, J. W., « The Crystal Structure of the Heusler Alloys - NASA/ADS ». <https://ui.adsabs.harvard.edu/abs/1934RSPSA.144..340B> [21] Spina L et Al, *Berlin C.Z Kristallogr*, n° 218:740e6, 2003.
- [22] R. Juza et F. Hund, « Die Kristallstrukturen LiMgN, LiZnN, Li₃AlN₂ und Li₃GaN₂ », *Naturwissenschaften*, vol. 33, n° 4, p. 121-122, août 1946, doi: 10.1007/BF00738267.
- [23] F. Kalarasse, B. Bennecer, et A. Mellouki, « Optical properties of the filled tetrahedral semiconductors LiMgX (X = N, P and As) », *Journal of Physics. Condensed Matter*, vol. 18, n° 31, p. 7237-7247, 2006, doi: 10.1088/0953-8984/18/31/018.
- [24] R. Juza et F. Hund, « Die ternären Nitride LiMgN und LiZnN. 16. Mitteilung über Metallamide und Metallnitride », *Zeitschrift für anorganische Chemie*, vol. 257, n° 1-3, p. 1-12, 1948, doi: <https://doi.org/10.1002/zaac.19482570101>.
- [25] A. Carlsson, *PhysRev B*, 1985.
- [26] S.-H. Wei et A. Zunger, « Electronic structure and phase stability of LiZnAs: A half ionic and half covalent tetrahedral semiconductor », *Phys. Rev. Lett.*, vol. 56, n° 5, p. 528-531, févr. 1986, doi: 10.1103/PhysRevLett.56.528.
- [27] Nowontny H et Al, *MonatshChim*, n° 91:877e87, 1960.
- [28] Martin JJ, *J PhysChemSolids*, n° 33:1139e48, 1972.
- [29] D. Wood et A. Zunger, *Phys Rev B*, n° 31:2570e3, 1985.
- [30] K. Kuriyama et K. Kushida, *Solid State Commun*, n° 108:429e32, 1998.
- [31] R. Bacevicz et T. Ciscek, . *Appl Phys Lett*, n° 52:1150e1, 1988.
- [32] Van Vechten JA, *Phys. Rev.*, n° 117:1007e20, 1969.
- [33] D. Kieven, R. Klenk, S. Naghavi, C. Felser, et T. Gruhn, « I-II-V half-Heusler compounds for optoelectronics: Ab initio calculations », *Phys. Rev. B*, vol. 81, n° 7, p. 075208, févr. 2010, doi: 10.1103/PhysRevB.81.075208.

- [34] T. Gruhn, « Comparative ab initio study of half-Heusler compounds for optoelectronic applications », *Phys. Rev. B*, vol. 82, n° 12, p. 125210, sept. 2010, doi: 10.1103/PhysRevB.82.125210.
- [35] A. Walsh et S.-H. Wei, « Theoretical study of stability and electronic structure of Li(Mg,Zn)N alloys: A candidate for solid state lighting », *Phys. Rev. B*, vol. 76, n° 19, p. 195208, nov. 2007, doi: 10.1103/PhysRevB.76.195208.
- [36] R. A. de Groot, F. M. Mueller, P. G. van Engen, et K. H. J. Buschow, « New Class of Materials: Half-Metallic Ferromagnets », *Phys. Rev. Lett.*, vol. 50, n° 25, p. 2024-2027, juin 1983, doi: 10.1103/PhysRevLett.50.2024.
- [37] J. Pierre et Al, *J Alloy Compd*, n° 262e263:101e7, 1997.
- [38] Jung D, Koo H.J, et Whangbo M.H, *J Mol Struct Theochem*, n° 527:113e9, 2000.
- [39] A. Rehr et Al, *Chem Mater*, n° 6:93, 1994.
- [40] J. Tobola et J. Pierre, *J Alloy Compd*, n° 296:243e52, 2000.
- [41] Z.lin, présenté à E3S Web of Conferences 213,02016, 2020.
- [42] Skovsen I et Al, *Dalton Trans*, n° 39:10154e9, 2010.
- [43] Bacon GE et Al, *J Phys F Met Phys*, n° 1:524e32, 1971.
- [44] Webster PJ., *J Phys Chem Solids* ; 32:1221e31, n° 32:1221e31, 1971.
- [45] Brooks S et Williams JM, *Phys. Stat Sol A*, n° 32:413, 1975.
- [46] Kubler J et Williams JM, *Phys Rev B*, n° 28:1745e55, 1983.
- [47] M. Schwall et B. Balke, « Niobium substitution in Zr_{0.5}Hf_{0.5}NiSn based Heusler compounds for high power factors », *Appl. Phys. Lett.*, vol. 98, n° 4, p. 042106, janv. 2011, doi: 10.1063/1.3548867.
- [48] C. Uher, J. Yang, S. Hu, D. T. Morelli, et G. P. Meisner, « Transport properties of pure and doped MNiSn (M=Zr, Hf) », *Phys. Rev. B*, vol. 59, n° 13, p. 8615-8621, avr. 1999, doi: 10.1103/PhysRevB.59.8615.
- [49] W. Xie, Q. Jin, et X. Tang, « The preparation and thermoelectric properties of Ti_{0.5}Zr_{0.25}Hf_{0.25}Co_{1-x}Ni_xSb half-Heusler compounds », *Journal of Applied Physics*, vol. 103, p. 043711-043711, mars 2008, doi: 10.1063/1.2885113.
- [50] K. Mastronardi, D. Young, C.-C. Wang, P. Khalifah, R. J. Cava, et A. P. Ramirez, « Antimonides with the half-Heusler structure: New thermoelectric materials », *Appl. Phys. Lett.*, vol. 74, n° 10, p. 1415-1417, mars 1999, doi: 10.1063/1.123596.
- [51] X. Gonze *et al.*, « Recent developments in the ABINIT software package », *Comput Phys Commun*, vol. 205, p. 106-131, août 2016, doi: 10.1016/j.cpc.2016.04.003.

- [52] « Topological insulators and thermoelectric materials - MÜCHLER - 2013 - physica status solidi (RRL) »; Rapid Research Letters - Wiley Online Library ». <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/full/10.1002/pssr.201206411>
- [53] P. Grünberg, R. Schreiber, Y. Pang, M. B. Brodsky, et H. Sowers, « Layered Magnetic Structures: Evidence for Antiferromagnetic Coupling of Fe Layers across Cr Interlayers », *Phys. Rev. Lett.*, vol. 57, n° 19, p. 2442-2445, nov. 1986, doi: 10.1103/PhysRevLett.57.2442.
- [54] M. N. Baibich *et al.*, « Giant Magnetoresistance of (001)Fe/(001)Cr Magnetic Superlattices », *Phys. Rev. Lett.*, vol. 61, n° 21, p. 2472-2475, nov. 1988, doi: 10.1103/PhysRevLett.61.2472.
- [55] P. Ball, « Meet the spin doctors ... », *Nature*, vol. 404, n° 6781, Art. n° 6781, avr. 2000, doi: 10.1038/35010132.
- [56] G. Müller, « Review: The Czochralski method - Where we are 90 years after Jan Czochralski's invention », *Crystal Research and Technology*, vol. 42, p. 1150-1161, déc. 2007, doi: 10.1002/crat.200711001.
- [57] P. Hohenberg et W. Kohn, « Inhomogeneous Electron Gas », *Phys. Rev.*, vol. 136, n° 3B, p. B864-B871, nov. 1964, doi: 10.1103/PhysRev.136.B864.
- [58] W. Kohn et L. J. Sham, « Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects », *Phys. Rev.*, vol. 140, n° 4A, p. A1133-A1138, nov. 1965, doi: 10.1103/PhysRev.140.A1133.
- [59] F. Knuth, « Strain and Stress: Derivation, Implementation, and Application to Organic Crystals », Freie Universität Berlin, 2015. Disponible sur: https://pure.mpg.de/pubman/faces/ViewItemOverviewPage.jsp?itemId=item_2228528
- [60] M. Born et K. Huang, *Dynamical Theory of Crystal Lattices*. Oxford, New York: Oxford University Press, 1998.
- [61] F. L. Pilar, *Elementary quantum chemistry*. New York: McGraw-Hill, 1968. Disponible sur: <http://books.google.com/books?id=bte8AAAAIAAJ>
- [62] A. Szabo et Al, « Modern Quantum Chemistry: Introduction to Advanced Electronic Structure Theory | BibSonomy ». <https://www.bibsonomy.org/bibtex/23e60bd8807cf1bffb296c9d91bb65b8/drmatusek>
- [63] R. M. Martin et R. M. Martin, *Electronic Structure: Basic Theory and Practical Methods*. Cambridge University Press, 2004.

- [64] J. Kohanoff, *Electronic Structure Calculations for Solids and Molecules: Theory and Computational Methods*. Cambridge: Cambridge University Press, 2006. doi: 10.1017/CBO9780511755613.
- [65] Claude Cohen-Tannoudji, *Mécanique quantique*. HERMANN ÉDITEURS DES SCIENCES ET DES ARTS, Paris, 2007.
- [66] G. Hagedorn et A. Joye, « Mathematical Analysis of Born-Oppenheimer Approximations », janv. 2007, doi: 10.1090/pspum/076.1/2310204.
- [67] V. Berdichevsky, *Variational Principles of Continuum Mechanics: I. Fundamentals*. Berlin Heidelberg: Springer-Verlag, 2009. doi: 10.1007/978-3-540-88467-5.
- [68] F. M. Bickelhaupt et E. J. Baerends, « Kohn-Sham Density Functional Theory: Predicting and Understanding Chemistry », in *Reviews in Computational Chemistry*, John Wiley & Sons, Ltd, 2000, p. 1-86. doi: 10.1002/9780470125922.ch1.
- [69] L. L. Foldy, « Antisymmetric Functions and Slater Determinants », *Journal of Mathematical Physics*, vol. 3, n° 3, p. 531-539, mai 1962, doi: 10.1063/1.1724251.
- [70] J. Eisert, « Pauli Principle, Reloaded », *Physics*, vol. 6, janv. 2013,. Disponible sur: <https://physics.aps.org/articles/v6/8>
- [71] R. G. Parr et Y. Weitao, *Density-Functional Theory of Atoms and Molecules*. Oxford, New York: Oxford University Press, 1995.
- [72] C.-O. Almbladh et U. von Barth, « Exact results for the charge and spin densities, exchange-correlation potentials, and density-functional eigenvalues », *Phys. Rev. B*, vol. 31, n° 6, p. 3231-3244, mars 1985, doi: 10.1103/PhysRevB.31.3231.
- [73] W. Kohn, A. D. Becke, et and R. G. Parr, « Density Functional Theory of Electronic Structure | The Journal of Physical Chemistry ».
- [74] A. J. Cohen, P. Mori-Sánchez, et W. Yang, « Challenges for density functional theory », *Chem Rev*, vol. 112, n° 1, p. 289-320, janv. 2012, doi: 10.1021/cr200107z.
- [75] J. P. Perdew et S. Kurth, « A Primer In Density Functional Theory By Carlos Fiolhaisa In By Fiolhais - EspoCRM Open Source Community Forum ». <https://fu.freemanualutfq.online/forum/?q=a+primer+in+density+functional+theory+by+carlos+fiolhaisa+in+by+fiolhais>.
- [76] P. a. M. Dirac, « Note on Exchange Phenomena in the Thomas Atom », *Mathematical Proceedings of the Cambridge Philosophical Society*, vol. 26, n° 3, p. 376-385, juill. 1930, doi: 10.1017/S0305004100016108.

- [77] D. M. Ceperley et B. J. Alder, « Ground State of the Electron Gas by a Stochastic Method », *Phys. Rev. Lett.*, vol. 45, n° 7, p. 566-569, août 1980, doi: 10.1103/PhysRevLett.45.566.
- [78] S. H. Vosko, L. Wilk, et M. Nusair, « Accurate spin-dependent electron liquid correlation energies for local spin density calculations: a critical analysis », 1980.
- [79] J. P. Perdew et A. Zunger, « Self-interaction correction to density-functional approximations for many-electron systems », *Phys. Rev. B*, vol. 23, n° 10, p. 5048-5079, mai 1981, doi: 10.1103/PhysRevB.23.5048.
- [80] J. P. Perdew et Y. Wang, « Accurate and simple analytic representation of the electron-gas correlation energy », *Phys. Rev. B*, vol. 45, n° 23, p. 13244-13249, juin 1992, doi: 10.1103/PhysRevB.45.13244.
- [81] J. P. Perdew, K. Burke, et M. Ernzerhof, « Generalized Gradient Approximation Made Simple », *Phys. Rev. Lett.*, vol. 77, n° 18, p. 3865-3868, oct. 1996, doi: 10.1103/PhysRevLett.77.3865.
- [82] A. D. Becke, « Correlation energy of an inhomogeneous electron gas: A coordinate-space model », *J. Chem. Phys.*, vol. 88, n° 2, p. 1053-1062, janv. 1988, doi: 10.1063/1.454274.
- [83] C. Lee, W. Yang, et R. G. Parr, « Development of the Colle-Salvetti correlation-energy formula into a functional of the electron density », *Phys. Rev. B*, vol. 37, n° 2, p. 785-789, janv. 1988, doi: 10.1103/PhysRevB.37.785.
- [84] Y. Zhang et W. Yang, « Comment on ``Generalized Gradient Approximation Made Simple'' », *Phys. Rev. Lett.*, vol. 80, n° 4, p. 890-890, janv. 1998, doi: 10.1103/PhysRevLett.80.890.
- [85] B. Hammer, L. B. Hansen, et J. K. Nørskov, « Improved adsorption energetics within density-functional theory using revised Perdew-Burke-Ernzerhof functionals », *Phys. Rev. B*, vol. 59, n° 11, p. 7413-7421, mars 1999, doi: 10.1103/PhysRevB.59.7413.
- [86] J. P. Perdew *et al.*, « Restoring the Density-Gradient Expansion for Exchange in Solids and Surfaces », *Phys. Rev. Lett.*, vol. 100, n° 13, p. 136406, avr. 2008, doi: 10.1103/PhysRevLett.100.136406.
- [87] E. Fabiano, L. A. Constantin, et F. Della Sala, « Generalized gradient approximation bridging the rapidly and slowly varying density regimes: A PBE-like functional for hybrid interfaces », *Phys. Rev. B*, vol. 82, n° 11, p. 113104, sept. 2010, doi: 10.1103/PhysRevB.82.113104.

- [88] R. Armiento et A. E. Mattsson, « Functional designed to include surface effects in self-consistent density functional theory », *Phys. Rev. B*, vol. 72, n° 8, p. 085108, août 2005, doi: 10.1103/PhysRevB.72.085108.
- [89] N. W. Ashcroft et N. D. Mermin, *Solid state physics*. Philadelphia, Pa.: Saunders college, 1976.
- [90] D. J. Chadi et M. L. Cohen, « Special Points in the Brillouin Zone », *Phys. Rev. B*, vol. 8, n° 12, p. 5747-5753, déc. 1973, doi: 10.1103/PhysRevB.8.5747.
- [91] J. D. Joannopoulos et M. L. Cohen, « Electronic charge densities for ZnS in the wurtzite and zincblende structures », *J. Phys. C: Solid State Phys.*, vol. 6, n° 9, p. 1572-1585, mai 1973, doi: 10.1088/0022-3719/6/9/015.
- [92] H. J. Monkhorst et J. D. Pack, « Special points for Brillouin-zone integrations », *Phys. Rev. B*, vol. 13, n° 12, p. 5188-5192, juin 1976, doi: 10.1103/PhysRevB.13.5188.
- [93] Evarestov, R et V. P. Smirnov, « Special points of the brillouin zone and their use in the solid state theory - Evarestov - 1983 - physica status solidi (b) - Wiley Online Library », 1983.
- [94] Francis,G.P et M.C.Payne, *J. Phys.: Condens. Matter*, n° 17, 1643, 1990.
- [95] S. Baroni, P. Giannozzi, et A. Testa, « Green's-function approach to linear response in solids », *Phys. Rev. Lett.*, vol. 58, n° 18, p. 1861-1864, mai 1987, doi: 10.1103/PhysRevLett.58.1861.
- [96] X. Gonze et C. Lee, « Dynamical matrices, Born effective charges, dielectric permittivity tensors, and interatomic force constants from density-functional perturbation theory », *Phys. Rev. B*, vol. 55, n° 16, p. 10355-10368, avr. 1997, doi: 10.1103/PhysRevB.55.10355.
- [97] X. Gonze, « First-principles responses of solids to atomic displacements and homogeneous electric fields: Implementation of a conjugate-gradient algorithm », *Phys. Rev. B*, vol. 55, n° 16, p. 10337-10354, avr. 1997, doi: 10.1103/PhysRevB.55.10337.
- [98] S. Baroni, P. Giannozzi, et A. Testa, « Elastic Constants of Crystals from Linear-Response Theory », *Phys. Rev. Lett.*, vol. 59, n° 23, p. 2662-2665, déc. 1987, doi: 10.1103/PhysRevLett.59.2662.
- [99] S. de Gironcoli, S. Baroni, et R. Resta, « Piezoelectric properties of III-V semiconductors from first-principles linear-response theory », *Phys. Rev. Lett.*, vol. 62, n° 24, p. 2853-2856, juin 1989, doi: 10.1103/PhysRevLett.62.2853.

- [100] S. de Gironcoli, P. Giannozzi, et S. Baroni, « Structure and thermodynamics of SixGe $1-x$ alloys from ab initio Monte Carlo simulations », *Phys. Rev. Lett.*, vol. 66, n° 16, p. 2116-2119, avr. 1991, doi: 10.1103/PhysRevLett.66.2116.
- [101] null Giannozzi, null de Gironcoli S, null Pavone, et null Baroni, « Ab initio calculation of phonon dispersions in semiconductors », *Phys Rev B Condens Matter*, vol. 43, n° 9, p. 7231-7242, mars 1991, doi: 10.1103/physrevb.43.7231.
- [102] X. Gonze et J.-P. Vigneron, « Erratum: Density-functional approach to nonlinear-response coefficients of solids », *Phys. Rev. B*, vol. 44, n° 7, p. 3494-3494, août 1991, doi: 10.1103/PhysRevB.44.3494.2.
- [103] X. Gonze, « Perturbation expansion of variational principles at arbitrary order », *Phys. Rev. A*, vol. 52, n° 2, p. 1086-1095, août 1995, doi: 10.1103/PhysRevA.52.1086.
- [104] X. Gonze, « Adiabatic density-functional perturbation theory », *Phys. Rev. A*, vol. 52, n° 2, p. 1096-1114, août 1995, doi: 10.1103/PhysRevA.52.1096.
- [105] R. M. Sternheimer, « *Phys. Rev.* 96, 951 (1954) - Electronic Polarizabilities of Ions from the Hartree-Fock Wave Functions ».
<https://journals.aps.org/pr/abstract/10.1103/PhysRev.96.951>.
- [106] Alexandre Martin, « Calcul de la réponse à la déformation et au champ électrique dans le formalisme “Projector Augmented-Wave”. Application au calcul de vitesse du son de matériaux d’intérêt géophysique. - TEL - Thèses en ligne ». <https://tel.archives-ouvertes.fr/tel-01235750>.
- [107] H. Hellmann, « A New Approximation Method in the Problem of Many Electrons: The Journal of Chemical Physics: Vol 3, No 1 », 1935.
<https://aip.scitation.org/doi/10.1063/1.1749559>
- [108] H. Hellmann et W. Kassatotschkin, « Metallic Binding According to the Combined Approximation Procedure: The Journal of Chemical Physics: Vol 4, No 5 », 1936.
<https://aip.scitation.org/doi/10.1063/1.1749851>.
- [109] M. Fuchs et M. Scheffler, « Ab initio pseudopotentials for electronic structure calculations of poly-atomic systems using density-functional theory », *Computer Physics Communications*, vol. 119, n° 1, p. 67-98, juin 1999, doi: 10.1016/S0010-4655(98)00201-X.
- [110] D. R. Hamann, M. Schlüter, et C. Chiang, « Norm-Conserving Pseudopotentials », *Phys. Rev. Lett.*, vol. 43, n° 20, p. 1494-1497, nov. 1979, doi: 10.1103/PhysRevLett.43.1494.

- [111] D. Vanderbilt, « Soft self-consistent pseudopotentials in a generalized eigenvalue formalism », *Phys. Rev. B*, vol. 41, n° 11, p. 7892-7895, avr. 1990, doi: 10.1103/PhysRevB.41.7892.
- [112] S. Goedecker, M. Teter, et J. Hutter, « Separable dual-space Gaussian pseudopotentials », *Phys. Rev. B*, vol. 54, n° 3, p. 1703-1710, juill. 1996, doi: 10.1103/PhysRevB.54.1703.
- [113] C. Hartwigsen, S. Goedecker, et J. Hutter, « Relativistic separable dual-space Gaussian pseudopotentials from H to Rn », *Phys. Rev. B*, vol. 58, n° 7, p. 3641-3662, août 1998, doi: 10.1103/PhysRevB.58.3641.
- [114] Ph. Ghosez et J. Junquera, « Handbook of Theoretical and Computational Nanotechnology ».
https://www.researchgate.net/publication/201877574_Handbook_of_Theoretical_and_Computational_Nanotechnology.
- [115] N. RICHARD, « ACTINIDES ET TERRES RARES SOUS PRESSION: APPROCHE PSEUDOPOTENTIEL », Commissariat à l’Energie Atomique –France., 2002.
- [116] M. J. van Setten *et al.*, « The PseudoDojo: Training and grading a 85 element optimized norm-conserving pseudopotential table », *Computer Physics Communications*, vol. 226, p. 39-54, mai 2018, doi: 10.1016/j.cpc.2018.01.012.
- [117] S. G. Louie, S. Froyen, et M. L. Cohen, « Nonlinear ionic pseudopotentials in spin-density-functional calculations », *Phys. Rev. B*, vol. 26, n° 4, p. 1738-1742, août 1982, doi: 10.1103/PhysRevB.26.1738.
- [118] M. Teter, « Additional condition for transferability in pseudopotentials », *Phys. Rev. B*, vol. 48, n° 8, p. 5031-5041, août 1993, doi: 10.1103/PhysRevB.48.5031.
- [119] « GitHub », *Wikipédia*. mai 26, 2021. Disponible sur: <https://fr.wikipedia.org/w/index.php?title=GitHub&oldid=183278026>
- [120] A. García, M. J. Verstraete, Y. Pouillon, et J. Junquera, « The psml format and library for norm-conserving pseudopotential data curation and interoperability », *Computer Physics Communications*, vol. 227, p. 51-71, juin 2018, doi: 10.1016/j.cpc.2018.02.011.
- [121] M. C. Payne, M. P. Teter, D. C. Allan, T. A. Arias, et J. D. Joannopoulos, « Iterative minimization techniques for ab initio total-energy calculations: molecular dynamics and conjugate gradients », *Rev. Mod. Phys.*, vol. 64, n° 4, p. 1045-1097, oct. 1992, doi: 10.1103/RevModPhys.64.1045.

- [122] J. L. Birman, « Calculation of electronic energy bands in Zns », *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, vol. 8, p. 35-37, janv. 1959, doi: 10.1016/0022-3697(59)90268-9.
- [123] S. C. Abrahams, « Structure relationship to dielectric, elastic and chiral properties », *Acta Cryst A*, vol. 50, n° 6, Art. n° 6, nov. 1994, doi: 10.1107/S0108767394005738.
- [124] H. Ibach et H. Lüth, *Solid-State Physics: An Introduction to Principles of Materials Science*, 3^e éd. Berlin Heidelberg: Springer-Verlag, 2003. doi: 10.1007/978-3-662-05342-3.
- [125] L D Landau, L. P. Pitaevskii, et Al, « Theory of Elasticity - 3rd Edition ». <https://www.elsevier.com/books/theory-of-elasticity/landau/978-0-08-057069-3> [126] C. Bayo et M. Ángel, « Theory of elasticity and electric polarization effects in the group-III nitrides », Doctoral thesis, University College Cork, 2013. Disponible sur: <https://cora.ucc.ie/handle/10468/1344>
- [127] J. F. Nye et P. P. L. J. F. Nye, *Physical Properties of Crystals: Their Representation by Tensors and Matrices*. Clarendon Press, 1985.
- [128] G. Lippmann, « Principe de la conservation de l'électricité, ou second principe de la théorie des phénomènes électriques », *J. Phys. Theor. Appl.*, vol. 10, n° 1, p. 381-394, 1881, doi: 10.1051/jphystap:0188100100038100.
- [129] S. KATZIR, « THEORIES AND MODELS ABOUT THE CAUSES OF THE PIEZOELECTRIC PHENOMENA », in *THE BEGINNINGS OF PIEZOELECTRICITY: A Study in Mundane Physics*, S. KATZIR, Éd. Dordrecht: Springer Netherlands, 2006, p. 99-147. doi: 10.1007/978-1-4020-4670-4_4.
- [130] W. P. Mason, *Electromechanical transducers and wave filters*. New York: D. Van Nostrand Co., 1948.
- [131] W. P. Mason, *Physical acoustics and the properties of solids*. Princeton, N.J.: Van Nostrand, 1958.
- [132] D. Berlincourt, D. R. Curran, et H. Jaffe, « 3 – Piezoelectric and Piezomagnetic Materials and Their Function in Transducers », 1964. doi: 10.1016/B978-1-4832-2857-0.50009-5.
- [133] M. Redwood, « Transient Performance of a Piezoelectric Transducer », 1961, doi: 10.1121/1.1908709.
- [134] S. Saitoh, H. Honda, N. Kaneko, M. Izumi, et S. Suzuki, « The Method of Determining ktand Qm, for Low Q Piezoelectric Materials », *IEEE 1985 Ultrasonics Symposium*, 1985, doi: 10.1109/ULTSYM.1985.198584.

- [135] H. W. Katz, *Solid state magnetic and dielectric devices*. New York, 1959.
- [136] « Circuit équivalent de Mason », *Wikipédia*. janv. 27, 2021. Disponible sur: https://fr.wikipedia.org/w/index.php?title=Circuit_%C3%A9quivalent_de_Mason&oldid=179272672
- [137] S. Sherrit, S. P. Leary, B. P. Dolgin, et Y. Bar-Cohen, « Comparison of the Mason and KLM equivalent circuits for piezoelectric resonators in the thickness mode », in *1999 IEEE Ultrasonics Symposium. Proceedings. International Symposium (Cat. No.99CH37027)*, oct. 1999, vol. 2, p. 921-926 vol.2. doi: 10.1109/ULTSYM.1999.849139.
- [138] M. Catti, Y. Noel, et R. Dovesi, « Full piezoelectric tensors of wurtzite and zinc blende ZnO and ZnS by first-principles calculations », *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, vol. 64, n° 11, p. 2183-2190, nov. 2003, doi: 10.1016/S0022-3697(03)00219-1.
- [139] R. M. Martin, « Piezoelectricity », *Phys. Rev. B*, vol. 5, n° 4, p. 1607-1613, févr. 1972, doi: 10.1103/PhysRevB.5.1607.
- [140] A. Dal Corso, M. Posternak, R. Resta, et A. Baldereschi, « Ab initio study of piezoelectricity and spontaneous polarization in ZnO », *Phys. Rev. B*, vol. 50, n° 15, p. 10715-10721, oct. 1994, doi: 10.1103/PhysRevB.50.10715.
- [141] D. R. Hamann, X. Wu, K. M. Rabe, et D. Vanderbilt, « Metric tensor formulation of strain in density-functional perturbation theory », *Phys. Rev. B*, vol. 71, n° 3, p. 035117, janv. 2005, doi: 10.1103/PhysRevB.71.035117.
- [142] X. Wu, D. Vanderbilt, et D. R. Hamann, « Systematic treatment of displacements, strains, and electric fields in density-functional perturbation theory », *Phys. Rev. B*, vol. 72, n° 3, p. 035105, juill. 2005, doi: 10.1103/PhysRevB.72.035105.
- [143] R. D. King-Smith et D. Vanderbilt, « Theory of polarization of crystalline solids », *Phys. Rev. B*, vol. 47, n° 3, p. 1651-1654, janv. 1993, doi: 10.1103/PhysRevB.47.1651.
- [144] D. Vanderbilt, « Berry-phase theory of proper piezoelectric response », *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, vol. 61, n° 2, p. 147-151, févr. 2000, doi: 10.1016/S0022-3697(99)00273-5.
- [145] K. Nakamura, S. Higuchi, et T. Ohnuma, « Enhancement of piezoelectric constants induced by cation-substitution and two-dimensional strain effects on ZnO predicted by density functional perturbation theory », *Journal of Applied Physics*, vol. 119, n° 11, p. 114102, mars 2016, doi: 10.1063/1.4943937.

- [146] S. Baroni, S. de Gironcoli, A. Dal Corso, et P. Giannozzi, « Phonons and related crystal properties from density-functional perturbation theory », *Rev. Mod. Phys.*, vol. 73, n° 2, p. 515-562, juill. 2001, doi: 10.1103/RevModPhys.73.515.
- [147] G. Sági-Szabó, R. E. Cohen, et H. Krakauer, « First-Principles Study of Piezoelectricity in PbTiO_3 », *Phys. Rev. Lett.*, vol. 80, n° 19, p. 4321-4324, mai 1998, doi: 10.1103/PhysRevLett.80.4321.
- [148] L. Bellaiche et D. Vanderbilt, « Intrinsic Piezoelectric Response in Perovskite Alloys: PMN-PT versus PZT », *Phys. Rev. Lett.*, vol. 83, n° 7, p. 1347-1350, août 1999, doi: 10.1103/PhysRevLett.83.1347.
- [149] Baba Wague, « Matériaux sans plomb micro structurés pour la récupération d'énergie. », These de doctorat, Université de Lyon, 2018.
- [150] F. Bernardini, V. Fiorentini, et D. Vanderbilt, « Spontaneous polarization and piezoelectric constants of III-V nitrides », *Phys. Rev. B*, vol. 56, n° 16, p. R10024-R10027, oct. 1997, doi: 10.1103/PhysRevB.56.R10024.
- [151] Maarten de Jong, « A database to enable discovery and design of piezoelectric materials | Scientific Data ». <https://www.nature.com/articles/sdata201553>.
- [152] S. Tinte, K. M. Rabe, et D. Vanderbilt, « Anomalous enhancement of tetragonality in PbTiO_3 induced by negative pressure », *Phys. Rev. B*, vol. 68, n° 14, p. 144105, oct. 2003, doi: 10.1103/PhysRevB.68.144105.
- [153] Z. Wu et R. E. Cohen, « Pressure-Induced Anomalous Phase Transitions and Colossal Enhancement of Piezoelectricity in PbTiO_3 », *Phys. Rev. Lett.*, vol. 95, n° 3, p. 037601, juill. 2005, doi: 10.1103/PhysRevLett.95.037601.
- [154] H. Shahmirzaee et R. Mardani, « Enhancement of piezoelectricity of tetragonal P4mm SrHfO_3 under uniaxial stress: A first principle study », *Computational Condensed Matter*, vol. 14, p. 46-48, mars 2018, doi: 10.1016/j.cocom.2017.12.006.
- [155] Y. Duan *et al.*, « Strain-induced structural, band-structure and piezoelectric evolutions in $\text{Al}_{0.5}\text{Ga}_{0.5}\text{N}$ alloy », *Journal of Applied Physics*, vol. 117, n° 4, p. 045711, janv. 2015, doi: 10.1063/1.4906779.
- [156] R. W. Nunes et X. Gonze, « Berry-phase treatment of the homogeneous electric field perturbation in insulators », *Phys. Rev. B*, vol. 63, n° 15, p. 155107, mars 2001, doi: 10.1103/PhysRevB.63.155107.

- [157] X. Gonze *et al.*, « First-principles computation of material properties: the ABINIT software project », *Computational Materials Science*, vol. 25, n° 3, p. 478-492, nov. 2002, doi: 10.1016/S0927-0256(02)00325-7.
- [158] W. Aulbur, L. Jönsson, et J. Wilkins, « Quasiparticle Calculations in Solids », *undefined*, 2000,. [En ligne]. Disponible sur: /paper/Quasiparticle-Calculations-in-Solids-Aulbur-J%C3%B6nsson/3cde450e69557ec6a8e5c6e167f9acd3c568ed7d
- [159] P. E. Blöchl, « Projector augmented-wave method », *Phys. Rev. B*, vol. 50, n° 24, p. 17953-17979, déc. 1994, doi: 10.1103/PhysRevB.50.17953.
- [160] « Métal de transition », *Wikipédia*. sept. 15, 2019. Disponible sur: https://fr.wikipedia.org/w/index.php?title=M%C3%A9tal_de_transition&oldid=162689490
- [161] J. Ma *et al.*, « Computational investigation of half-Heusler compounds for spintronics applications », *Phys. Rev. B*, vol. 95, n° 2, p. 024411, janv. 2017, doi: 10.1103/PhysRevB.95.024411.
- [162] F. D. Murnaghan, « The Compressibility of Media under Extreme Pressures », *Proc Natl Acad Sci U S A*, vol. 30, n° 9, p. 244-247, sept. 1944.
- [163] Fangyi Shi, « Hybrid density functional study of bandgaps for 27 new proposed half-Heusler semiconductors: Journal of Applied Physics: Vol 122, No 21 », 2017. <https://aip.scitation.org/doi/abs/10.1063/1.4998145>.
- [164] N. Chami *et al.*, « Computational Prediction of Structural, Electronic, Elastic, and Thermoelectric Properties of FeVX (X = As, P) Half-Heusler Compounds », *Journal of Elec Materi*, vol. 49, n° 8, p. 4916-4922, août 2020, doi: 10.1007/s11664-020-08225-4.
- [165] O. E. Osafire et J. O. Azi, « First principles prediction of structural, mechanical and thermodynamic stability in new 18-valence electron XVZ (X = Fe, Ni, Z = Ga, As) half-Heusler semiconductors », *Semicond. Sci. Technol.*, vol. 35, n° 10, p. 105005, sept. 2020, doi: 10.1088/1361-6641/aba289.
- [166] A. Yamamoto et T. Takeuchi, « The Potential of FeVSb Half-Heusler Phase for Practical Thermoelectric Material », *Journal of Elec Materi*, vol. 46, n° 5, p. 3200-3206, mai 2017, doi: 10.1007/s11664-016-4804-y.
- [167] B. Kong, B. Zhu, Y. Cheng, L. Zhang, Q.-X. Zeng, et X.-W. Sun, « Structural, mechanical, thermodynamics properties and phase transition of FeVSb », *Physica B: Condensed Matter*, vol. 406, n° 15, p. 3003-3010, août 2011, doi: 10.1016/j.physb.2011.04.067.

- [168] E. H. Shourov *et al.*, « Electronic correlations in the semiconducting half-Heusler compound FeVSb », *Phys. Rev. B*, vol. 103, n° 4, p. 045134, janv. 2021, doi: 10.1103/PhysRevB.103.045134.
- [169] M. J. Mehl, J. E. Osburn, D. A. Papaconstantopoulos, et B. M. Klein, « Structural properties of ordered high-melting-temperature intermetallic alloys from first-principles total-energy calculations », *Phys. Rev. B*, vol. 41, n° 15, p. 10311-10323, mai 1990, doi: 10.1103/PhysRevB.41.10311.
- [170] R. Hill, « The Elastic Behaviour of a Crystalline Aggregate », *Proc. Phys. Soc. A*, vol. 65, n° 5, p. 349-354, mai 1952, doi: 10.1088/0370-1298/65/5/307.
- [171] T. M. Bhat et D. C. Gupta, « Analysis of magneto-electronic, thermodynamic and thermoelectric properties of ferromagnetic CoFeCrAl alloy », *Mater. Res. Express*, vol. 4, n° 11, p. 116103, nov. 2017, doi: 10.1088/2053-1591/aa955f.
- [172] A. L. Ivanovskii, « New ternary ThCr₂Si₂-type iron–selenide superconducting materials: Synthesis, properties and simulations », *Physica C: Superconductivity*, vol. 471, n° 13, p. 409-427, juill. 2011, doi: 10.1016/j.physc.2011.04.009.
- [173] S. F. Pugh, « XCII. Relations between the elastic moduli and the plastic properties of polycrystalline pure metals », *The London, Edinburgh, and Dublin Philosophical Magazine and Journal of Science*, vol. 45, n° 367, p. 823-843, août 1954, doi: 10.1080/14786440808520496.
- [174] J. Haines, J. Léger, et G. Bocquillon, « Synthesis and Design of Superhard Materials », *Annual Review of Materials Research*, vol. 31, n° 1, p. 1-23, 2001, doi: 10.1146/annurev.matsci.31.1.1.
- [175] A. Roy, J. W. Bennett, K. M. Rabe, et D. Vanderbilt, « Half-Heusler Semiconductors as Piezoelectrics », *Phys. Rev. Lett.*, vol. 109, n° 3, p. 037602, juill. 2012, doi: 10.1103/PhysRevLett.109.037602.
- [176] Baroni et Resta, « Ab initio calculation of the macroscopic dielectric constant in silicon », *Phys Rev B Condens Matter*, vol. 33, n° 10, p. 7017-7021, mai 1986, doi: 10.1103/physrevb.33.7017.

ANNEXES

A.1. Espace réel (Abinit).

Considérant les trois vecteurs primitif de translation R_1, R_2, R_3 .leur représentation dans le système de coordonnes cartésien (unité atomique) est donner comme suit :

$$R_1 \rightarrow rprimd(1:3,1)$$

$$R_1 \rightarrow rprimd(1:3,2)$$

$$R_1 \rightarrow rprimd(1:3,3)$$

Dans Abinit elles sont relies aux variables d'entrées : acell, rprim, angde

Les positions atomique sont spécifiées par la variable x_τ .pour $\tau=1 \dots N_{\text{atom}}$ (N_{atom} représente le nombre d'atome). Natom dans Abinit.

Les positions atomique sont représente en cordonnées réduites par l'expression suivante :

$$x_\tau = x_{1\tau}^{red} \cdot R_1 + x_{2\tau}^{red} \cdot R_2 + x_{3\tau}^{red} \cdot R_3$$

$$\tau \rightarrow iatom$$

$$Natom \rightarrow natom$$

$$x_{1\tau} \rightarrow xred(1, iatom)$$

$$x_{2\tau} \rightarrow xred(2, iatom)$$

$$x_{3\tau} \rightarrow xred(3, iatom)$$

Ils sont relies avec les variables d'entrées : xangst, xcart, xred

- Le volume de la cellule primitif unitaire est donné comme suit :

$$\Omega_{0r} = R_1 \cdot (R_2 \times R_3)$$

$$\Omega_{0r} \rightarrow ucvol(\text{volume de la cellule unitaire})$$

Les valeurs des produits scalaires dans la représentation réduite sont calcules grâce à l'expression suivante :

$$r \cdot r' = \begin{pmatrix} r_1^{red} & r_2^{red} & r_3^{red} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} R_1 \cdot R_1 & R_1 \cdot R_2 & R_1 \cdot R_3 \\ R_2 \cdot R_1 & R_2 \cdot R_2 & R_2 \cdot R_3 \\ R_3 \cdot R_1 & R_3 \cdot R_2 & R_3 \cdot R_3 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} r_1^{red'} \\ r_2^{red'} \\ r_3^{red'} \end{pmatrix}$$

Sous forme contracté :

$$r \cdot r' = \sum_{ij} r_i^{red} R_{ij}^{met} r_j^{red'}$$

Où R_{ij}^{met} représente le tenseur métrique dans l'espace réel.

$$R_{ij}^{met} \rightarrow rmet(i, j)$$

A.2. Espace réciproque

les trois vecteurs primitif de translation dans l'espace réciproque sont G_1, G_2, G_3

avec :

$$G_1 = \frac{1}{\Omega_{0r}} (R_2 x R_3) \rightarrow gprimd(1:3,1)$$

$$G_2 = \frac{1}{\Omega_{0r}} (R_3 x R_1) \rightarrow gprimd(1:3,2)$$

$$G_3 = \frac{1}{\Omega_{0r}} (R_1 x R_2) \rightarrow gprimd(1:3,3)$$

Cette définition est telle que $G_i \cdot R_j = 2\pi\delta_{ij}$

La représentation réduite du vecteur K dans l'espace réciproque est donné comme suit :

$$K = K_1^{red} G_1 + K_2^{red} G_2 + K_3^{red} G_3 \rightarrow (K_1^{red}, K_2^{red}, K_3^{red})$$

La représentation réduite du produit scalaire est évalué grâce a cette expression

$$K \cdot K' = (K_1^{red} \quad K_2^{red} \quad K_3^{red}) \begin{pmatrix} G_1 G_1 & G_1 G_2 & G_1 G_3 \\ G_2 G_1 & G_2 G_2 & G_2 G_3 \\ G_3 G_1 & G_3 G_2 & G_3 G_3 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} K_1^{red'} \\ K_2^{red'} \\ K_3^{red'} \end{pmatrix}$$

Sous forme contracté :

$$K \cdot K' = \sum_{ij} K_i^{red} G_{ij}^{met} K_j^{red'}$$

Où G_{ij}^{met} représente la matrice métrique de l'espace réciproque.

$$G_{ij}^{met} \rightarrow gmet(i,j)$$

A.3. Calcul de l'énergie Minimale sous Abinit

Le calcul de l'énergie de l'état fondamental d'un assemblage de noyaux et d'électrons placés dans une cellule répétée peut être effectué en utilisant :

- (1) des ondes planes et des pseudopotentiels conservant les normes.
- (2) ce que l'on appelle des «ondes augmentées par projecteur» (PAW méthode), avec des données pseudoatomiques appropriées
- (3) ondelettes.

Dans le cadre de cette thèse, on s'intéresse au calcul basé sur le premier point. Le (2) et (3) sont détaillé dans les références [43],[42],[41].

Dans le cadre des ondes planes, le programme admet de nombreux types différents de pseudo-potentiels. Il existe plusieurs ensembles complets de pseudo-potentiels conservant les normes disponibles pour la plupart des éléments du tableau périodique.

Le choix entre pseudo-potentiels conservateurs de normes ou PAW se déduit automatiquement par le choix du pseudo-potentiel dans le fichier «files». Le fichier d'entrée doit spécifier les éléments suivants: file.in,file.out, file.tmp,file-pseudopotentiel.

A.4. La structure cristalline et les symétries.

En plus de la spécification des types de cellule unitaire et d'atome, ABINIT doit connaître le nombre d'atomes à l'intérieur de la cellule, leur type et leur position. Ceci est décrit par les mots clé : **natom**, **typat** et **xred** ou **xcart**.

A.5. La Grille des K-points

Dans le code Abinit la grille des K-point est assurée par les mots clé : **ngkpt**, **nshift**

A.6. La fonctionnelle d'échange et de correlation.

Dans Abinit la variable **ixc**(Integer for eXchange-Correlation) qui spécifie le type d'approximation est lue automatiquement dans le pseudopotentiel. Si non on peut les fournir par exemple :

ixc=2 LDA, Perdew-Zunger-Ceperley-Alder (no spin-polarization). [44]

Ixc=11 GGA, Perdew-Burke-Ernzerhof GGA functional [45]

A.7. Précision pour la convergence des calculs

Ces spécifications sont représentées dans le tableau A.1 :

Tableau A.1 : les valeurs de tolérance utilisées dans le code Abinit.

mots clés	Description
toldfe	Définit une tolérance pour les différences absolues d'énergie totale, si atteintes successivement deux fois, entraîneront l'arrêt d'un cycle SCF (et le déplacement des ions). Valeur typique : 10^{-12}
tolrff	Définit une tolérance pour le rapport des différences de forces (en Hartree / Bohr) à la force maximale, si atteint deux fois successivement, provoquera l'arrêt d'un cycle SCF (et le déplacement des ions). la valeur suggérée : 0.02
tolvrs	Définit une tolérance pour le potentiel résiduel qui, une fois atteint, provoquera l'arrêt d'un cycle SCF (et le déplacement des ions). Valeur typique : 10^{-12}
tolwfr	La signification de cette tolérance dépend de l'ensemble de base. Dans les ondes planes, il donne une tolérance de convergence pour le carré du plus grand «résidu» (défini ci-dessous) pour une bande donnée. $\langle nk (H - \varepsilon_{nk})^2 nk\rangle$ avec $\varepsilon_{nk} = \langle nk H nk\rangle$ L'intervalle typique : $10^{-16} - 10^{-22}$

A.1.7 Contrôle l'algorithme d'auto-cohérence.

Le control de l'auto-cohérence est assuré par la variable **iscf**. Les valeurs positives de cette variable correspondent au choix habituel pour effectuer les calculs habituels de l'état fondamental (GS), où le potentiel doit être déterminé de manière auto-cohérente tandis que les valeurs négatives correspondent à des calculs non auto-cohérents.

Publication

Prediction of the structural, electronic, and piezoelectric properties of narrow-bandgap compounds FeVX (X=P, As, Sb)

A. Harzellaoui, O. Arbouche & K. Amara

Journal of Computational Electronics

ISSN 1569-8025

J Comput Electron

DOI 10.1007/s10825-020-01543-0



Your article is protected by copyright and all rights are held exclusively by Springer Science+Business Media, LLC, part of Springer Nature. This e-offprint is for personal use only and shall not be self-archived in electronic repositories. If you wish to self-archive your article, please use the accepted manuscript version for posting on your own website. You may further deposit the accepted manuscript version in any repository, provided it is only made publicly available 12 months after official publication or later and provided acknowledgement is given to the original source of publication and a link is inserted to the published article on Springer's website. The link must be accompanied by the following text: "The final publication is available at link.springer.com".



Prediction of the structural, electronic, and piezoelectric properties of narrow-bandgap compounds FeVX ($X = \text{P, As, Sb}$)

A. Harzellaoui¹ · O. Arbouche² · K. Amara³

© Springer Science+Business Media, LLC, part of Springer Nature 2020

Abstract

A systematic theoretical investigation is carried out on the possible piezoelectric effect in the half-Heusler FeVX ($X = \text{P, As, Sb}$) compounds crystallizing in the cubic MgAgAs-type structure CI_b by combining density functional theory (DFT) and perturbation theory (DFPT) based on the pseudopotential plane wave (PP-PW) method implemented in the ABINIT code. The ground-state properties such as the lattice constants, and the bulk modulus and its pressure derivative are obtained using both the local density approximation and the generalized gradient approximation for the exchange–correlation functional, and the results are compared with other studies. The results for the electronic properties reveal that all the compounds exhibit semiconducting behavior with a narrow indirect bandgap. In addition, the elastic, dielectric, and piezoelectric constants are computed using density functional perturbation theory. The title compounds are found to exhibit a good electromechanical coupling coefficient (k_{14}). No experimental or theoretical data are available for their piezoelectric properties. Thus, the results of this study can be considered to represent theoretical predictions of the properties of new piezoelectric half-Heusler compounds that can be selected based on the values of their piezoelectric coefficient (e_{14}), which are greater than the value of 0.16 C/m^2 measured empirically for GaAs. Finally, the results presented herein shed light on the use of such piezoelectricity as a possible effect in various applications such as micromechanical actuators, sensors, and self-powered devices.

Keywords Half-Heusler ABX compounds · DFT, DFPT · PP-PW · ABINIT · Piezoelectric properties

1 Introduction

The search for technologies to address the current energy crisis is a worldwide endeavor, and tremendous attention has been paid to harvesting clean and renewable energy from ambient energy sources. Energy harvesting was discovered by the Curie brothers Jacques and Pierre in 1880 [1] and can be described as a response of smart materials when subjected to external stimuli such as stress, electric fields, or other effects that may be

applied. Piezoelectricity is fast becoming a key phenomenon in many applications such as biomedical engineering, the automotive industry, and other areas. However, a major problem with this kind of application is to find suitable materials exhibiting this property. Indeed, as a general rule regarding crystal symmetry, piezoelectricity is found in all ferroelectric materials as well as nonferroelectric crystals in non-centrosymmetric nonpolar point groups, for example, $-43m$ [2]. In recent years, extensive theoretical research [3–5] has focused on the investigation and discovery of piezoelectricity in ABX half-Heusler semiconductor compounds with the intention of using them in high-performance actuator and sensor applications. Some ternary ABX compounds with 18 valence electrons crystallize in the MgAgAs-type face-centered cubic structure, also being known as semi-Heusler or Juza–Nowotny compounds [6], being included in $F-43m$ (no. 216) CI_b with Wyckoff positions 4a (0, 0, 0), 4d (1/2, 1/2, 1/2), and 4c (1/4, 1/4, 1/4) fully occupied with A, B, and X atoms, respectively. Recently, Ma et al. [7] examined the electronic structure, magnetism, and structural stability of 378 ABX half-Heusler compounds. Furthermore, these compounds are recognized as very promising

✉ O. Arbouche
arbouche_omar@yahoo.fr

A. Harzellaoui
harz_yac@yahoo.fr

¹ Technology Laboratory of Communication, Dr. Tahar Moulay University of Saïda, 20000 Saïda, Algeria

² Laboratory Physico-Chemistry of Advanced Materials, Djillali Liabes University of Sidi Bel-Abbes, 22000 Sidi Bel-Abbes, Algeria

³ Laboratory of Physico-Chemical Studies, Dr. Tahar Moulay University of Saïda, 20000 Saïda, Algeria

materials for use in practical energy harvesting applications such as thermoelectric power generation [8–13], solar cells [14], and piezoelectric semiconductors [4]. Shi et al. [15] studied the bandgap of the FeVX ($X = \text{P, As, Sb}$) half-Heusler semiconductors with MgAgAs-type structure using hybrid density functional based on the Heyd–Scuseria–Ernzerhof (HSE06) functionals. Stadnyk et al. [16] experimentally investigated the FeVSb compound using X-ray powder diffraction (XRD) analysis and found that in Nature the crystal exhibits cubic MgAgAs-type CI_b structure. Experimental results on the structural properties of FeVAs and FeVP compounds with Fe₂P-type ($P62m$) and MgSrSi-type ($Pnma$) structure, respectively, have also been reported [17–20]. However, calculations of the energy of formation by Ma et al. [7] indicated that the FeVAs and FeVP compounds with cubic MgAgAs-type CI_b structure have lower values than the Fe₂P-type ($P62m$) and MgSrSi-type ($Pnma$) structure, respectively, and the calculated difference in the energies of formation is sufficiently large that efforts to fabricate the corresponding CI_b phases are justified. Besides, a negative energy of formation was calculated in the OQMD database [21, 22] as also verified in this study, indicating stability against decomposition into the constituent elements for the FeVAs and FeVSb compounds with cubic $F-43m$ CI_b structure, being on the order of -0.468 and -0.211 eV/atom, respectively. Herein we study the structural and electronic properties of FeVX ($X = \text{P, As, Sb}$) compounds with cubic MgAgAs-type structure, using both LDA [23] and GGA [24] calculations and compare the results with previous computational and available experimental results. In a subsequent step, we investigate the elastic, dielectric, and piezoelectric constants of these compounds, as calculated from the second-order derivative of the total energy within the framework of density functional perturbation theory (DFPT) [25, 26]. To the best of the authors' knowledge, there are no previous theoretical or experimental data on the piezoelectric properties of the FeVX ($X = \text{P, As, Sb}$) half-Heusler alloys. In addition, we compare our findings including the piezoelectric constant (e_{14}) with experimental measurements on the GaAs compound, to validate that these half-Heusler compounds can be used as piezoelectric materials. The remainder of this manuscript starts with a description of the calculation methods in the next section. The results and discussion are presented in Sect. 3. Section 4 is devoted to a conclusion that summarizes the results obtained.

2 Computational methods

All the calculations are carried out using the ABINIT code [27] based on the pseudopotential plane wave (PP-PW) approach in the framework of DFT and DFPT. We also adopt the norm-conserving pseudopotentials using the method of Ramer and Rappeas as implemented in the OPIUM package

[28] to replace the core electrons in each atomic species, while the exchange–correlation energy is evaluated in the LDA based on the data of Ceperley and Alder [23] and in the GGA using the scheme of the Perdew–Burke–Ernzerhof [24] functional in the elementary cell of the FeVX ($X = \text{P, As, Sb}$) compounds with cubic MgAgAs-type CI_b structure in space group $F-43m$. ABINIT code package computes and stores the derivatives of the wavefunctions with respect to reduced displacements, reduced electric fields, and Cartesian strains. On the other hand, the elastic, dielectric, and piezoelectric constants are calculated within the framework of modern theory of polarization [29, 30]. Then, response function (RF) calculations are performed to obtain the first derivatives of the occupied wavefunctions with respect to perturbations of the atomic displacements; uniform electric field, and deformation derived using the finite-difference method. These calculations were carried out using the ANADDB module “Analysis of Derivative DataBase” [31] distributed with the ABINIT package to analyze the derivative database and compute the quantities of interest (Kohn–Sham wavefunctions, polarizations, etc.). Because of the semiconducting behavior of the title compounds, the use of a few special $\mathbf{k}$ -points is sufficient to converge all the properties fully. Explicitly, we use a plane-wave energy cutoff to expand the wavefunctions of 55 Hartree. Also, as usual, the Brillouin zone integrations are replaced by discrete summations over a special set of $\mathbf{k}$ -points. Using the standard $\mathbf{k}$ -point technique of Monkhorst and Pack [32], the $\mathbf{k}$ -point mesh used in our calculation is $18 \times 18 \times 18$ with which the relative energy converged to better than 10^{-6} Hartree.

3 Results and discussion

3.1 Structural properties

In ab initio calculations, the determination of the structural properties of a material is the most important step, because the results obtained later allow access to other physical properties (electronic, elastic, piezoelectric, etc.). The atomic positions for the ternary compounds FeVX ($X = \text{P, As, Sb}$) which crystallize with cubic MgAgAs-type structure are not changed during the optimization, due to their high-symmetry $F-43m$ structure. The calculated total energies are fit using the Murnaghan equation of state [33]:

$$E(V) = E_0 + \frac{B_0 V}{B'(B' - 1)} \left[B_0 \left(1 - \frac{V_0}{V} \right) + \left(\frac{V_0}{V} \right)^{B'} - 1 \right], \quad (1)$$

where V_0 , E_0 , B_0 , and B' correspond to the volume with the minimum total energy, the equilibrium total energy, and the zero-pressure bulk modulus and its pressure derivative,

respectively. Table 1 summarizes the fit results, together with those from some other theoretical investigations as well as available experimental data. The resulting total energy curves $E(V)$ calculated in the range of $V_0 = \pm 15\%$ using the ab initio pseudopotential plane wave (PP-PW) method in the LDA and GGA approximations are plotted in Fig. 1. The calculations are performed at zero temperature, whereas the experimental data listed in Table 1 correspond to room temperature. The results presented in Table 1 indicate that the lattice parameter of the FeVSb compound calculated in the GGA is on average 3% smaller than the experimental value [17], whereas that calculated in the LDA is on average 15% smaller. The use of the GGA thus results in an overestimation while the use of the LDA causes an underestimation of the lattice parameters, although the results calculated in the GGA are much closer to the experimental results than those obtained in the LDA. Unfortunately, there are no previous experimental data on the ground-state properties of the FeVP and FeVAs compounds. For comparison, some literature values [7, 16, 21, 22] for the bulk modulus of FeVX ($X = \text{P, As, Sb}$) compounds are presented in Table 1. The results from our previous study [36] on the computational prediction of the structural properties of the half-Heusler FeVX ($X = \text{As, P}$) compounds calculated with the FP-LAPW method in the GGA-PBE approximation are also summarized in Table 1. We obtained very similar results for the structural properties of the FeVX ($X = \text{P, As, Sb}$) compounds when using the pseudopotential plane wave (PP-PW) method based on DFT in the GGA and LDA. Obviously, the LDA method overestimates the bulk modulus, while the GGA method tends to underestimate the bulk modulus slightly. Additionally, the enthalpy of formation ΔE_f is calculated to study the stability of the title half-Heusler compounds with cubic MgAgAs-type CI_b structure. It is also clear from

Table 1 that the values for the energy of formation predicted herein have a negative sign, confirming and suggesting that these compounds can indeed be prepared and stabilized experimentally with the MgAgAs-type CI_b structure.

3.2 The electronic structure and density of states (DOS)

To investigate the electronic properties of the FeVX ($X = \text{P, As, Sb}$) compounds, we study their band structure and density of states (DOS) using the LDA and GGA approaches. The band structure energies are calculated and plotted along high-symmetry axes of the Brillouin zone in Fig. 2. It is clear that the title compounds exhibit semiconductor behavior, with a narrow indirect bandgap (L–X). Besides, the bandgap energies computed for these half-Heusler compounds with cubic MgAgAs-type structure are presented in Table 2. However, it is also clearly observed that the bandgap values obtained using the LDA calculations are significantly underestimated when compared with available theoretical data [7, 16, 21, 22], while the GGA functional gives better results. To obtain a more comprehensive understanding of the electronic structure of the title compounds, we calculated the total density of electronic states (TDOS) and partial density of states (PDOS). Figure 3 shows the total and partial density of electronic states for these compounds in the energy interval ranging from -4 to 4 eV. The same profile of the density of states is observed for all these half-Heusler compounds. The lower region of the conduction band is dominated by the visible contribution from the V d -state in the range from 0 to 2 eV for all the compounds. On the other hand, the valence band of the FeVX ($X = \text{P, As, Sb}$) compounds is mainly dominated by a mixture of the Fe d -state at around -2 eV to 0 eV, with a small contribution

Table 1 The optimized lattice constant a (Å), bulk modulus B (GPa) and its pressure derivative (B'), and energy of formation (eV/atom) found in literature for the FeVX ($X = \text{P, As, Sb}$) compounds with the

cubic MgAgAs-type CI_b structure obtained by fitting the Murnaghan equation of state (EoS) to the results of the LDA and GGA calculations

Compound V_{xc}	a (Å)			B (GPa)			B'			ΔE_f (eV/atom)	
	LDA	GGA	Other works	LDA	GGA	Other works	LDA	GGA	Other works	LDA	GGA
FeVP	5.24	5.33	5.34 ^c 5.351 ^e	244.97	213.54 219.739 ^e		4.35	4.45		−1.25	−1.07 −0.804 ^c
FeVAs	5.39	5.50	5.51 ^c 5.48 ^d 5.49 ^b 5.506 ^e	220.46	186.82 187.743 ^e		4.54	4.49		−0.97	−0.82 −0.468 ^d
FeVSb	5.67	5.79	5.82 ^a 5.78 ^b 5.80 ^c 5.77 ^d	189.87	160.75		4.49	4.55		−0.67	−0.55 −0.211 ^d

^a[17], ^b[7], ^c[16], ^d[21, 22], ^e[36], ^a[17] experimental

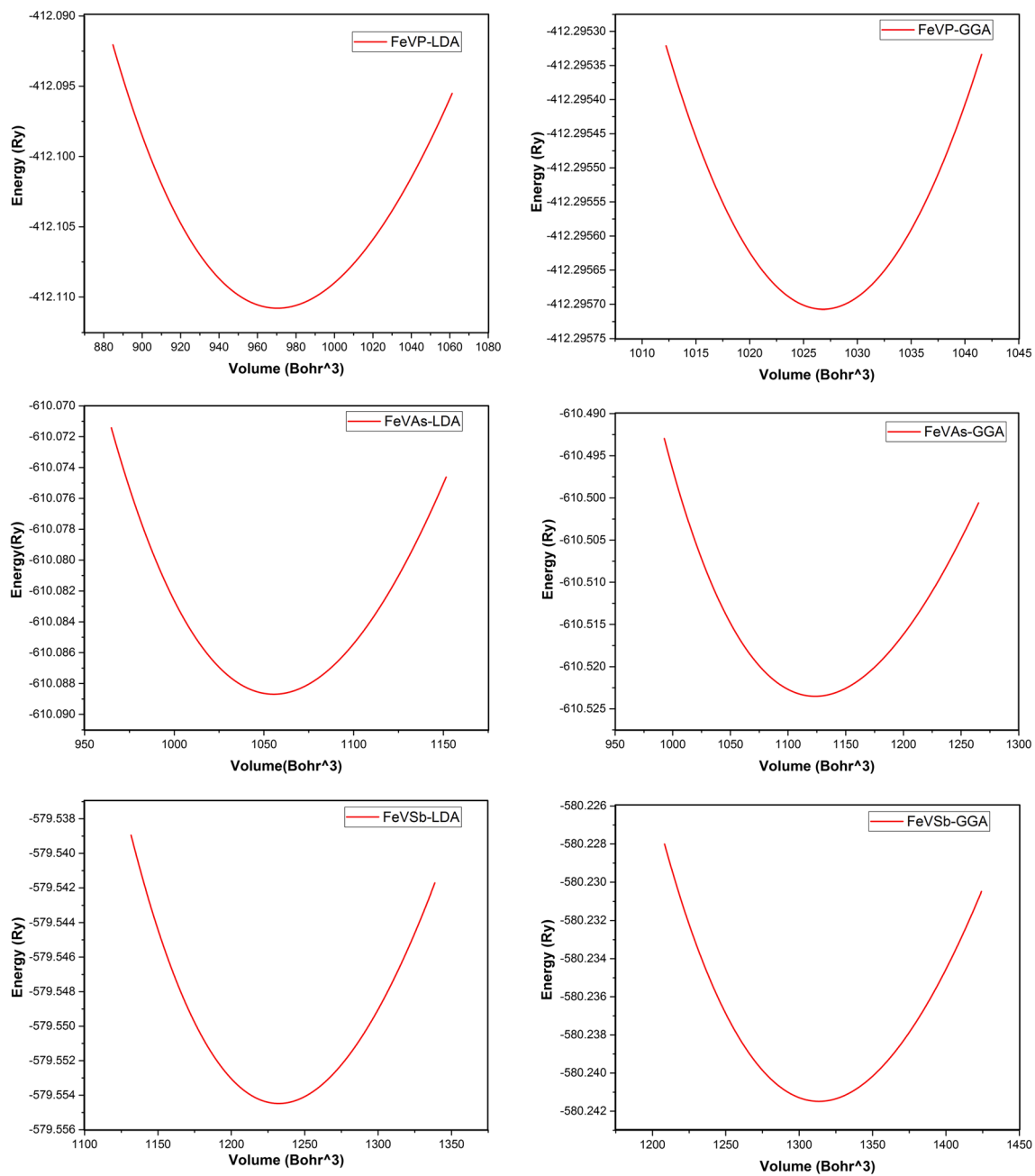


Fig. 1 The total energy versus the unit cell volume for the FeVX (X=P, As, Sb) compounds with cubic MgAgAs-type $F-43m$ structure computed using the LDA and GGA calculations

located between -4 eV and -2.5 eV from the P p -, As p -, and Sb p -states, respectively.

3.3 The dielectric, elastic, and piezoelectric coefficients

This section presents linear response calculations within the framework of DFPT to predict the dielectric, elastic, and piezoelectric constants of the FeVX (X=P, As, Sb)

compounds in the LDA and GGA based on the pseudopotential approach. Therefore, these calculations are based on the second derivative of the total energy with respect to atomic displacement. In these polar semiconductors with cubic MgAgAs-type structure and $F-43m$ symmetry, the bonding between the atoms is partially ionic and vibrations can indeed induce a relative displacement of charges. Thus, this results in macroscopic polarization, which leads to a lifting of the degeneracy between the transverse and

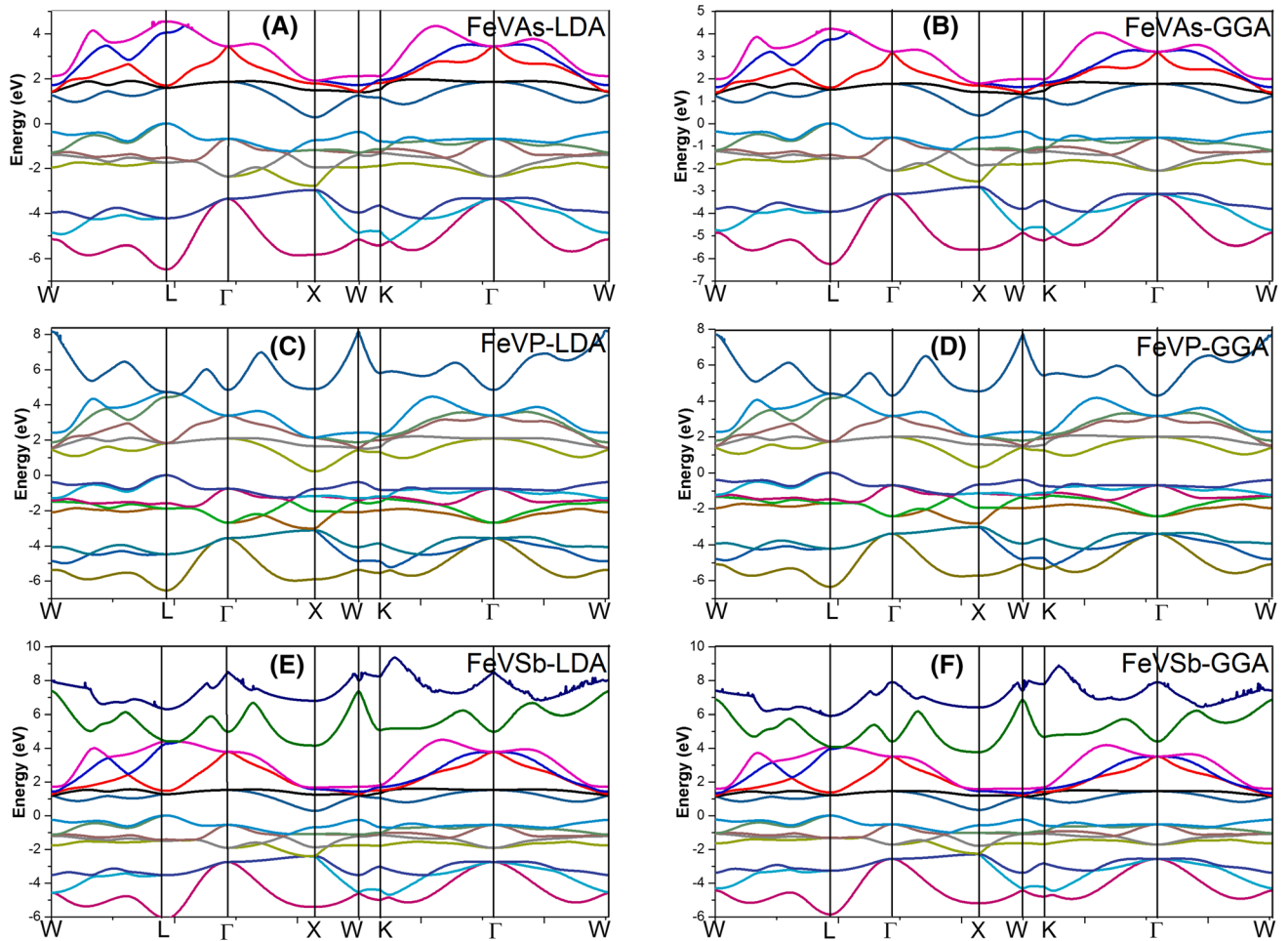


Fig. 2 Band structure along the principal high-symmetry axes for the half-Heusler FeVX (X=P, As, Sb) compounds with cubic MgAgAs-type $F\bar{4}3m$ structure obtained using the LDA and GGA calculations

Table 2 The elastic constants C_{11} , C_{12} , and C_{44} (GPa), piezoelectric coefficients e_{14} (C/m²) and d_{14} (pC/N), electromechanical coupling coefficient k_{14} , and zero-stress static dielectric constant ϵ_0 obtained using the LDA and GGA calculations

Compound XC	FeVP		FeVAs		FeVSb		GaAs	
	LDA	GGA	LDA	GGA	LDA	GGA	LDA	GGA
C_{11}	397.620	345.074	357.428	341.632	327.765	306.476	116.744	99.103
C_{12}	173.304	147.881	154.418	135.163	121.958	104.702	52.907	41.430
C_{44}	131.981	123.625	96.515	99.096	47.252	80.426	58.380	50.852
E_g (eV)	0.220	0.315	0.276	0.356	0.282	0.336		
		0.30 ^a		0.38 ^a		0.37 ^a		
		0.66 ^e		0.40 ^c		0.38 ^b		
		0.32 ^e		0.78 ^e , 0.34 ^e		0.40 ^c		
e_{14} (C/m ²)	1.407	1.3198	2.535	2.758	3.915	4.368	0.221	0.324
							0.16 ^d	
d_{14} (C/m ²)	10.666	11.021	26.271	27.833	82.855	92.361	3.789	6.390
ϵ_0	50.938	52.445	52.913	59.034	94.022	110.653	15.833	17.766
k_{14}	0.182	0.174	0.377	0.383	0.624	0.836	0.077	0.114

^a[16], ^b[7], ^c[21, 22], ^d[34], ^e[36]

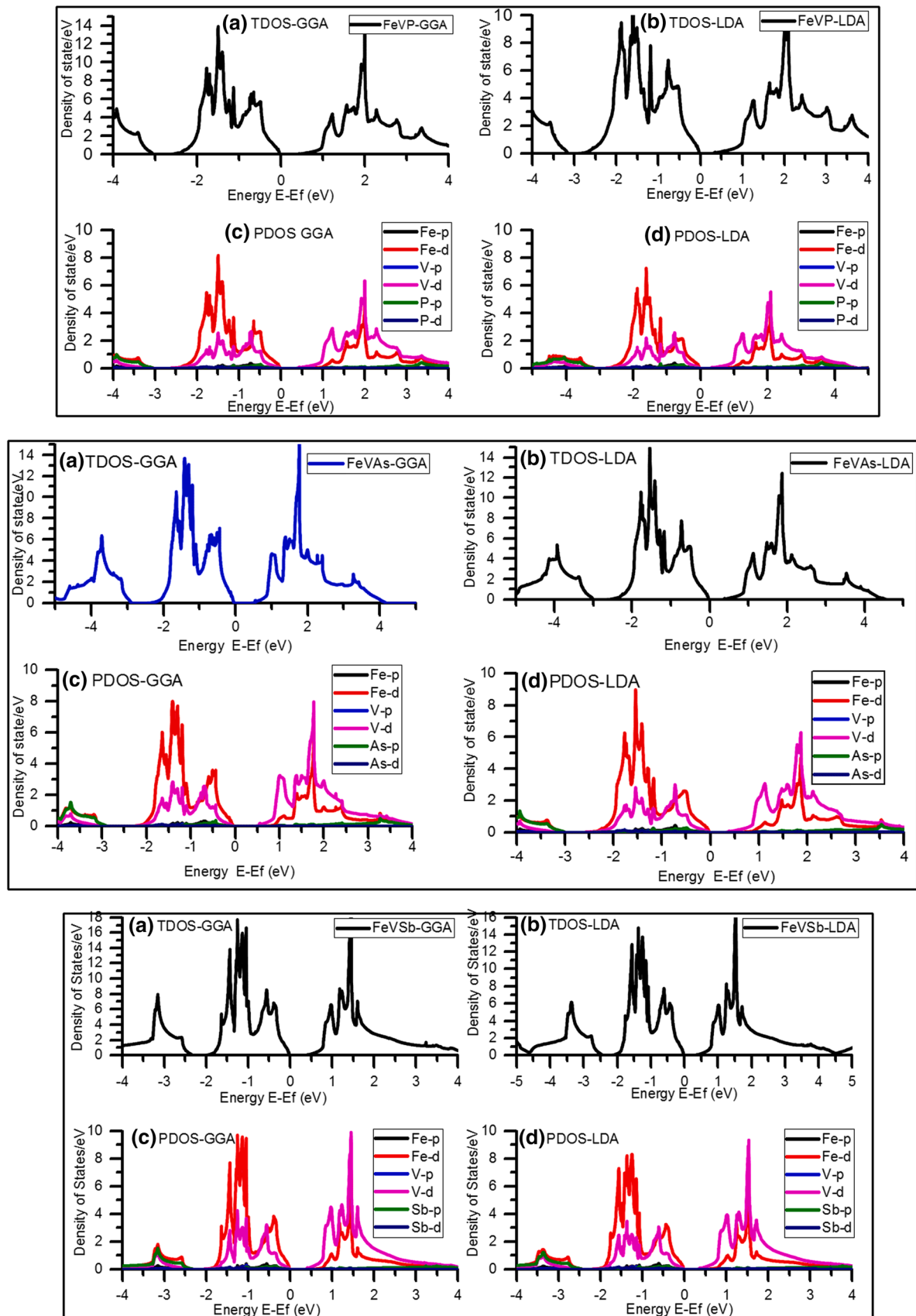


Fig. 3 The total and partial density of states (DOS) for the FeVX (X=P, As, Sb) compounds with cubic MgAgAs-type $F\bar{4}3m$ structure calculated using the LDA and GGA methods

longitudinal phonons. The derivative of the polarization with respect to the electric field yields the dielectric constant. In particular, this is computed for the zero phonon ($q = 0$) at the Brillouin zone center, since the atoms oscillate in phase opposition. Besides, the ANADDB module in the ABINIT package is used to extract the dielectric (ϵ_{ij}), elastic (C_{ij}), and piezoelectric (e_{ij}) tensors. For the cubic structure, there are three independent elastic constants (C_{11} , C_{12} , and C_{44}). The results for the elastic constants of these compounds are presented in Table 2. Note that the C_{ij} are positive and satisfy Born's criteria, thus proving their mechanical stability: $C_{44} > 0$, $C_{11} + 2C_{12} > 0$ and $C_{11} - C_{12} > 0$. The direct piezoelectric effect refers to a change in the electrical polarization of a material when subjected to mechanical stress under a zero or constant field. In the cubic structure with $F\bar{4}3m$ symmetry, the piezoelectric tensor (e_{ij}) contains only one constant (e_{14}), expressed in units of C/m².

$$e_{ij} = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & e_{14} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & e_{14} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & e_{14} \end{pmatrix}. \quad (2)$$

The inverse piezoelectric coefficient (d_{14}), also known as the piezoelectric modulus, is related to the elastic constant (C_{44}) and the piezoelectric stress constant (e_{14}) by the formula

$$d_{14} = e_{14}/C_{44}. \quad (3)$$

The electromechanical coupling coefficient (k_{14}) is an important indicator of the effectiveness with which a piezoelectric material can convert electrical energy into mechanical energy or vice versa, being defined as

$$k_{14} = |e_{14}|/\sqrt{C_{44}\epsilon_{fs}\epsilon_0}, \quad (4)$$

where $\epsilon_{fs} = 8.85 \times 10^{-12}$ is the permittivity of free space [3]. There are no previous experimental data on the piezoelectric properties of the FeVX (X=P, As, Sb) compounds, so we compare our results for the piezoelectric stress constant (e_{14}) reported in Table 2 with the experimentally measured piezoelectric coefficient for gallium arsenide (GaAs) of more than 0.16 C/m² [34]. It is seen that all the title compounds have e_{14} values > 0.16 C/m², while the FeVSb compound offers an advantageous electromechanical coupling coefficient (k_{14}) that is calculated to be on the order of 0.624 and 0.836 in the LDA and GGA, respectively. In addition, the highest value of k_{14} is predicted for the FeVSb compound due to its large piezoelectric stress constant (e_{14}) and lower C_{44} value. Meanwhile, the FeVP and FeVAs compounds show lower

values of k_{14} compared with the FeVSb compound, resulting from their lower values of e_{14} and large values of C_{44} . Furthermore, the results presented in Table 2 also reveal that the value of e_{14} of the GaAs compound computed in the LDA is close to the experimental value (0.16 C/m²) while the GGA calculations clearly overestimate the values computed using the DFPT framework. This latter remark is confirmed by He et al. [35]. Finally, the computed dielectric constants show the dependence between the electromechanical coupling and the permittivity. Indeed, an increase in the permittivity causes an increase in the electromechanical coefficient.

4 Conclusions

First-principles calculations based on DFT and DFPT are applied to predict the structural, electronic, dielectric, elastic, and piezoelectric properties of the FeVX (X=P, As, Sb) compounds with cubic MgAgAs-type CI_b structure in the LDA and GGA. We compute the dielectric, elastic, and piezoelectric constants using the ANADDB utility of the ABINIT computer package. These half-Heusler compounds show values of the piezoelectric stress constant that are greater than 0.16 C/m², the value measured experimentally for gallium arsenide (GaAs). The results clearly show that the FeVSb compound offers a good electromechanical coupling coefficient (k_{14}). Finally, our results agree with those of He et al. [35], who also demonstrated that the GGA approach to the exchange-correlation energy clearly overestimates the values of the piezoelectric properties of gallium arsenide (GaAs) within the DFPT framework. We hope that these results obtained using the LDA will provide guidance for the experimental realization and further investigation of high-performance piezoelectric materials.

References

1. Van Randerdaat, J., Settingington, R.E.: N.V. Philips' Gloeilampenfabrieken. Eindhoven, p. 202 (1974)
2. Safari, A., Akdoğan, E.K. (eds.) Piezoelectric and Acoustic Materials for Transducer Applications. (2008). <https://doi.org/10.1007/978-0-387-76540-2>
3. Wu, X., Vanderbilt, D., Hamann, D.R.: Systematic treatment of displacements, strains, and electric fields in density-functional perturbation theory. Phys. Rev. B **72**, 035105 (2005)
4. Baroni, S., de Gironcoli, S., Dal Corso, A., Giannozzi, P.: Phonons and related crystal properties from density-functional perturbation theory. Rev. Mod. Phys. **73**, 515 (2001)
5. Roy, A., Bennett, J.W., Rabe, K.M., Vanderbilt, D.: Half-Heusler semiconductors as piezoelectrics. Phys. Rev. Lett. **109**, 037602 (2012)
6. Nowotny, H., Sibert, W.: Ternäre Valenzverbindungen in den Systemen Kupfer (Silber)–Arsen (Antimon, Wismut)–Magnesium. Z. Metallkd **33**, 391–394 (1941)

7. Ma, J., Hegde, V.I., Munira, K., Xie, Y., Keshavarz, S., Mildebrath, D.T., Avik, C.W., Ghosh, W., Butler, W.H.: Computational investigation of half-Heusler compounds for spintronics applications. *Phys. Rev. B* **95**, 024411 (2017)
8. Gautier, R., Zhang, X., Hu, L., Yu, L., Lin, Y., Sunde, T.O.L., Chon, D., Poeppelmeier, K.R., Zunger, A.: Prediction and accelerated laboratory discovery of previously unknown 18-electron ABX compounds. *Nat. Chem.* **7**, 308 (2015)
9. Chibani, S., Arbouche, O., Amara, K., et al.: A computational study of the optoelectronic and thermoelectric properties of HfIrX (X = As, Sb and Bi) in the cubic LiAlSi-type structure. *J. Comput. Electron.* **16**, 765–775 (2017)
10. Chibani, S., Arbouche, O., Zemouli, M., Benallou, Y., Amara, K., Chami, N., Ameri, M., El Keurti, M.: First-principles investigation of structural, mechanical, electronic, and thermoelectric properties of Half-Heusler compounds RuVX (X = As, P, and Sb). *Comput. Condens. Matter* **16**, e00312 (2018). <https://doi.org/10.1016/j.cocom.2018.e00312>
11. Chibani, S., Arbouche, O., Zemouli, M., et al.: Ab initio prediction of the structural, electronic, elastic, and thermoelectric properties of half-Heusler ternary compounds TiIrX (X = As and Sb). *J. Electron. Mater.* **47**, 196–204 (2018)
12. Li, G., Kurosaki, K., Ohishi, Y., Muta, H., Yamanaka, S.: High temperature thermoelectric properties of half-Heusler compound PtYSb. *Jpn. J. Appl. Phys.* **52**, 041804 (2013)
13. Yamamoto, A., Takeuchi, T.: The potential of FeVSb half-Heusler phase for practical thermoelectric material. *J. Electron. Mater.* **46**, 3200–3206 (2017)
14. Fu, C., Xie, H., Zhu, T.J., Xie, J., Zhao, X.B.: Enhanced phonon scattering by mass and strain field fluctuations in Nb substituted FeVSb half-Heusler thermoelectric materials. *J. Appl. Phys.* **112**, 124915 (2012)
15. Graf, T., Felser, C., Parkin, S.S.: Simple rules for the understanding of Heusler compound. *Prog. Solid State Chem.* **39**, 1–50 (2011)
16. Shi, F., Si, M.S., Xie, J., Mi, K., Xiao, C., Luo, Q.: Hybrid density functional study of bandgaps for 27 new proposed half-Heusler semiconductors. *J. Appl. Phys.* **122**, 215701 (2017)
17. Stadnyk, Y., Horyn, A., Sechovsky, V., Romaka, L., Mudryk, Y., Tobola, J., Stopa, T., Kaprzyk, S., Kolomiets, A.: Crystal structure, electrical transport properties and electronic structure of the VFe_{1-x}Cu_xSb solid solution. *J. Alloys Compd.* **402**, 30 (2005)
18. Roy-Montreuil, M., Deyris, B., Michel, A., Rouault, A., Heritier, P., Nylund, A., Senateur, J., Fruchart, R.: Nouveaux composés ternaires MM'P et MM'As interactions métalliques et structures. *Mater. Res. Bull.* **7**, 813–826 (1972)
19. Bennett, J.W.: Hexagonal A B C semiconductors as ferroelectrics. *Phys. Rev. Lett.* **109**, 167602 (2012)
20. Kripyakevich, P., Markiv, V.Y.: Crystal structures of ternary compounds in the systems Ti (V)–Fe (Co, Ni)–Sn (Sb). *Dopovidi Akademii Nauk Ukrain's'koi RSR* **12**, 1606 (1963)
21. Saal, J.E., Kirklin, S., Aykol, M., Meredig, B., Wolverton, C.: Materials design and discovery with high-throughput density functional theory: the open quantum materials database (OQMD). *JOM* **65**, 1501–1509 (2013)
22. Kirklin, S., Saal, J.E., Meredig, B., Thompson, A., Doak, J.W., Aykol, M., Rühl, S., Wolverton, C.: The open quantum materials database (OQMD): assessing the accuracy of DFT formation energies. *Comput. Mater.* **1**, 15010 (2015). <https://doi.org/10.1038/npjcompumats.2015.10>
23. D. Ceperley 1978 *Phys. Rev. B* **18** 3126; D. M. Ceperley and B. J. Alder *Phys. Rev. Lett.* **45**, 566 (1980)
24. Perdew, J.P., Wang, Y.: Accurate and simple analytic representation of the electron-gas correlation energy. *Phys. Rev. B* **45**, 13244 (1992)
25. Baroni, S., Giannozzi, P., Testa, A.: Green's-function approach to linear response in solids. *Phys. Rev. Lett.* **58**, 1861 (1987)
26. Gonze, X., Lee, C.: Dynamical matrices, born effective charges, dielectric permittivity tensors, and interatomic force constants from density-functional perturbation theory. *Phys. Rev. B* **55**, 10355 (1997)
27. ABINIT code is a common project of the Université Catholique de Louvain, Corning Incorporated, and other contributors. <http://www.abinit.org>. Accessed 8 Nov 2019
28. <http://opium.sourceforge.net>. Accessed 1 Feb 2020
29. King-Smith, R.D., Vanderbilt, D.: Theory of polarization of crystalline solids. *Phys. Rev. B* **47**, 1651 (1993)
30. Resta, R.: Macroscopic polarization in crystalline dielectrics: the geometric phase approach. *Rev. Mod. Phys.* **66**, 899 (1994)
31. Gonze, X., Jollet, F., et al.: Recent developments in the ABINIT software package. *Comput. Phys. Commun.* **205**, 106–131 (2016)
32. Monkhorst, H.J., Pack, J.D.: Special points for Brillouin-zone integrations. *Phys. Rev. B* **13**, 5188 (1976)
33. Murnaghan, F.D.: The compressibility of media under extreme pressures. *Proc. Natl. Acad. Sci.* **30**, 5390 (1944)
34. Arlt, G., Quadflieg, P.: Piezoelectricity in iii–v compounds with a phenomenological analysis of the piezoelectric effect. *Phys. Status Solidi* **25**, 323 (1968)
35. He, L., Liu, F., Hautier, G., Oliveira, M.J.T., Marques, M.A.L., Vila, F.D., Rehr, J.J., Rignanese, G.M., Zhou, A.: Accuracy of generalized gradient approximation functionals for density-functional perturbation theory calculations. *Phys. Rev. B* **89**, 064305 (2014). <https://doi.org/10.1103/physrevb.89.064305>
36. Chami, N., Arbouche, O., Chibani, S., et al.: Computational prediction of structural, electronic, elastic, and thermoelectric properties of FeVX (X = As, P) half-Heusler compounds. *J. Electron. Mater.* (2020). <https://doi.org/10.1007/s11664-020-08225-4>

Publisher's Note Springer Nature remains neutral with regard to jurisdictional claims in published maps and institutional affiliations.