

FACULTE DES SCIENCES
DEPARTEMENT PHYSIQUE
N° : PH/MAT/05/2022



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

**Mémoire présenté pour l'obtention
Du diplôme de Master Académique**

Par : HASNI Noura

Intitulé

**Investigation des propriétés physiques du
composé LiBeAs**

Soutenu le / /2022 devant le jury composé de :

| | | |
|-----------------|----------------------|------------|
| Saib Salima | Université de M'Sila | Président |
| Benyettou Samia | Université de M'Sila | Rapporteur |
| Ferahtia Samia | Université de M'Sila | Examineur |

Année universitaire : 2021/2022

Dédicace

Je dédie ce travail :

A mes parents

A Mon mari

A mes enfants

A mes frères et mes soeurs

A mes amies

Hasni Noura

Remerciements

Je remercie en premier lieu **ALLAH** le tout puissant qui m'a éclairé le bon chemin et de m'avoir accordé la puissance, la volonté et la santé pour achever ce travail.

J'exprime toute ma gratitude et ma profonde reconnaissance à ma directrice de thèse Madame **Benyettou Samia** Maître de conférences A à l'université de M'sila. Je lui exprime ma profonde reconnaissance et mes sincères remerciements pour ses orientations et son aide, pour m'avoir proposé ce sujet, mais surtout pour m'avoir encadré et guidé, et pour son soutien et ses multiples coups de main, pour avoir bénéficié de ses connaissances scientifiques approfondies, malgré ses nombreuses occupations, avec son enthousiasme et sa gentillesse habituels.

Je tiens à remercier Madame **Saïb Safima**, Professeur à l'Université de MOHAMED Boudiaf de M'sila d'avoir accepté de présider mon jury de soutenance.

Je tiens également à remercier Madame **Frahtia Samia**, Maître de conférences A à l'Université Mohamed Boudiaf de M'sila, pour avoir accepté sa participation au jury comme examinatrice.

Enfin Je voudrais également adresser mes remerciements à tous mes distingués les professeurs de département de physique en général, et les professeurs de physique des matériaux en particulier.

Hasni Noura

Liste des Figures

| N° | Liste des Figures | Page |
|---|---|------|
| Chapitre 1 : Théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) | | |
| 01 | Figure 1. 1. Mise en œuvre algorithmique de l'approximation de Born-Oppenheimer | 8 |
| 02 | Figure 1.2. Le cycle auto-cohérent de la résolution des équations de KS et DFT | 13 |
| Chapitre 2: Méthode des pseudo- potentiels et ondes planes | | |
| 03 | Figure 2.1. Différence entre potentiel atomique et pseudopotentiel | 18 |
| 04 | Figure 2.2. Le théorème de Bloch dans les cristaux | 20 |
| Chapitre 3: Résultats et discussions | | |
| 05 | Figure 3.1. (a) Structure de sel gemme, (b) structure de mélange de zinc et (c) structure demi-Heusler. Les atomes X, Y et Z sont représentés respectivement par des boules rouges, turquoise et bleues. | 28 |
| 06 | Figure 3.2. Teste de convergence de l'énergie totale en fonction de l'énergie de coupure (cutoff energy) pour le composé LiBeAs | 29 |
| 07 | Figure 3.3. Teste de convergence de l'énergie totale en fonction du nombre de point pour le composé LiBeAs | 30 |
| 08 | Figure 3.4. La variation de l'énergie totale en fonction du volume de composé LiBeAs | 32 |
| 09 | Figure 3.5. Structures de bandes électroniques de composé LiBeAs | 34 |
| 10 | Figure 3.6. La densité d'état totale et partielles en fonction de l'énergie de composé LiBeAs | 36 |
| 11 | Figure 3.7. La variation relative du volume (V/V_0) par rapport à la température pour le composé | 37 |

| | | |
|----|---|----|
| 12 | Figure 3.8. La variation relative du module de compression (β/β_0) de composé LiBeAs en fonction de la température | 38 |
| 13 | Figure 3.9. Changement de la capacité calorifique à volume constant de composé LiBeAs en fonction de la température | 39 |
| 14 | Figure 3.10. Changement de la capacité calorifique à volume constant C_V de composé LiBeAs en fonction de la température | 40 |
| 15 | Figure 3.11. La variation de l'entropie S par rapport à la température pour le composé LiBeAs | 41 |
| 16 | Figure 3.12. La variation du coefficient de dilatation thermique α de composé LiBeAs en fonction de la température | 42 |

Liste des Tableaux

| N° | Liste des Tableaux | Page |
|--|--|------|
| CHAPITRE 3 : Résultats et discussions | | |
| 01 | Tableau 3.1. Constante de réseau a , le module de compression β_0 , et sa dérivée par rapport à la pression, l'énergie d'équilibre E_0 et volume de maille élémentaire pour le composé LiBeAs | 31 |
| 02 | Tableau 3.2. Valeurs des gaps énergétiques de composé LiBeAs | 34 |

Sommaire

Sommaire

| | |
|--|----|
| Dédicace | |
| Remerciement | |
| Liste des figures | |
| Liste des tableaux | |
| Introduction générale | 1 |
| Références Bibliographiques | 3 |
| Chapitre 1 | |
| Théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) | |
| 1. Introduction | 4 |
| 1.1. L'équation de Schrödinger d'un solide cristallin | 5 |
| 1.1.1. L'approximation de Born-Oppenheimer | 7 |
| 1.1.2. L'approximation de Hartree-Fock | 8 |
| 1.2. La théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) | 10 |
| 1.2.1. Les théorèmes de Hohenberg-Kohn | 10 |
| 1.2.2. Approche de Kohn-Sham | 12 |
| 1.3. Potentiel d'échange et corrélation | 13 |
| 1.3.1. Approximation de la densité locale LDA | 14 |
| 1.3.2. Approximation du gradient généralisé (GGA) | 15 |
| Références Bibliographiques | 16 |
| Chapitre 2 | |
| Méthode des pseudo-potentiels et ondes planes | |
| 2. Introduction | 17 |
| 2.1. Méthode de pseudo-potentiel | 17 |
| 2.1.1. Construction d'un pseudo-potentiel | 17 |
| 2.1.2. Théorème de Bloch | 18 |
| 2.1.3. Une base d'onde plane | 20 |
| 2.1.4. Le pseudo-potentiel | 21 |
| 2.1.5. Le pseudo-potentielle à norme conservée | 23 |
| 2.1.6. Quelque exemple de pseudo-potentielle à norme conservée | 23 |
| 2.1.6.1. Pseudo-potentielle de Troulier-Martins | 23 |
| 2.1.6.2. Pseudo-potentielle de Hartwigzen-Geodcker Hutter | 24 |

| | |
|--|----|
| 2.2. Intégration sur la zone de Brillouin et point Spéciaux | 25 |
| Références Bibliographiques | 26 |
| Chapitre 3 Résultats et discussions | |
| 3. Introduction | 27 |
| 3.1. Structure cristalline | 27 |
| 3.2. Détails et techniques de travail | 28 |
| 3.3. Test de convergence | 29 |
| 3.4. Propriétés structurales | 30 |
| 3.5. Propriétés électroniques | 33 |
| 3.5.1. Structure de bandes d'énergie | 33 |
| 3.5.2. Densité d'états électroniques | 35 |
| 3.6. Propriétés thermodynamiques | 36 |
| 3.6.1. Variation des paramètres thermodynamiques en fonction de la température | 37 |
| 3.6.1.1. L'effet de la température sur les propriétés structurales | 37 |
| 3.6.1.2. L'effet de la température sur les capacités calorifique | 38 |
| 3.6.1.3. L'effet de la température sur l'entropie du système S | 40 |
| 3.6.1.4. L'effet de la température sur le coefficient de dilatation thermique α | 41 |
| Références Bibliographiques | 43 |
| Conclusion générale | 45 |

Introduction générale

Introduction générale

La physique du solide a connu de nombreuses réussites dans le domaine de la modélisation et la prédiction des propriétés des matériaux, notamment de leurs propriétés électroniques et optiques. Le développement des matériaux en générale, a toutefois considérablement progressé durant le dernier siècle depuis que les scientifiques ont découvert la relation entre la structure élémentaire de la matière et ses propriétés. La science des matériaux a permis de modéliser des milliers des matériaux avec des caractéristiques spécifiques qui répondent aux besoins d'une industrie en pleine expansion [1].

Les méthodes de simulation ont joué un rôle très nécessaire pour la détermination des différentes propriétés ; elles ont, en effet, donné une nouvelle dimension à la réalisation scientifique de nombreux phénomènes physiques et chimiques. Aujourd'hui il ya plusieurs méthodes qui représente un outil de base pour le calcul des différentes propriétés des systèmes les plus complexes parmi ces méthodes la méthode de calcul ab-initio, parfois ces méthodes ont pu remplacer les expériences qui sont très difficile à réaliser et très couteuses. Ceci a permis de mieux comprendre l'organisation de la matière à l'échelle atomique, mais aussi la création d'un grand nombre de matériaux utilisés actuellement dans l'industrie, et une grande rapidité de calcul des propriétés de nombreux matériaux.

L'avancement technologique ces dernières années a mené au développement des matériaux cristallins avec certaines qualités désirées permettant leurs applications dans les secteurs comme l'électronique (optoélectronique), spintroniques, super conductivité, nucléaire et résonance d'électron, recherche moléculaire de structure, photoniques et photovoltaïques. Certains de ces matériaux cristallins sont spécifiquement employés dans la fabrication des diodes, des redresseurs, des cellules photovoltaïques, des scintillateurs, des mètres de Gauss, et des compteurs des particules. Parmi ces matériaux cristallins, les semi-conducteurs sont de grand intérêt parce que leurs propriétés peuvent être facilement modifiées ou augmentées en enduisant, de ce fait en les permettant avoir un éventail d'applications possibles [2].

Les composés demi-Heuslers ont suscité un intérêt considérable à la fois théorique et expérimental en raison de leurs propriétés physiques ambitieuses qui leurs permettent de les utiliser pour des applications de spintroniques [3], thermodynamiques [4], thermoélectriques [5] et optoélectroniques [6]. Les demi-Heuslers de formule chimique XYZ, où X et Y sont des métaux de transition et Z désigne un élément de la colonne III-V, cristallisent dans la structure MgAgAs avec le groupe d'espace $F-43m$. Leurs structures électroniques et leurs propriétés sont déterminées grâce au nombre d'électrons de valence.

L'objectif de cette thèse est de mettre en évidence par simulation numérique les propriétés structurales, électroniques et thermodynamique de composé half-Heusler LiBeAs, qui se cristallise dans la structure cubique à face centrée de type C1b. Afin de réaliser ce travail nous avons utilisé le code de calcul ABINIT qui se base sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT), en utilisant l'approximation du gradient généralisé (GGA) pour le traitement de l'interaction d'échange et de corrélation. Pour les propriétés thermodynamiques ont été explorées avec le programme GIBBS qu'est basé sur le modèle quasi harmonique de Debye). La méthode ab initio que nous avons utilisé dans ce mémoire est la méthode du pseudo potentiel et onde plane (PP-PW). La plupart des méthodes ab initio, sont basées sur la DFT qui est une méthode appropriée à la modélisation des solides, par la simplification remarquable qu'elle apporte aux équations de la mécanique quantique

Le travail présenté dans cette thèse est organisé comme suit :

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

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

Le deuxième chapitre présente une description plus détaillée de la méthode des pseudo-potentiel et ondes planes implémenté dans le code Abinit.

Le troisième chapitre, nous présenterons les résultats de nos calculs des différentes propriétés de composé LiBeAs et leurs interprétations.

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

Références Bibliographiques

- [1] Oudina Meryem, Etude ab initio des propriétés fondamentales du Carbure de Lutécium, Mémoire de Master université de M'silla, physique des matériaux, (2019) 48.
- [2] F. I. Ezema, U. O. A. Nwankwo, J. Nanomat. Biostruc. 5 (2010) 981.
- [3] I. Galanakis, P. Mavropoulos, P. H. Dederichs, J. Phys. D. Appl. Phys, 39 (2006) 765.
- [4] V. A. Dinh, K.Sato, H. K.Y Oshida, J. Supercond Nov Magn, 23 (2010) 75.
- [5] Lihong Huang, et al., J. Materials Research Bulletin, 76 (2016) 107-112.
- [6] D. Kieven, R. Klenk, S. Naghavi, C. Felser, and T. Gruhn, Phys. Rev, B81 (2010) 075208.

Chapitre 1

Théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)

1. Introduction

La physique de solide consiste l'application de la mécanique quantique à des systèmes moléculaires afin d'extraire les différentes propriétés chimiques et physiques telles que les propriétés structurales, élastiques, thermiques et électroniques..... Le développement de la mécanique quantique a commencé au début du vingtième siècle avec la découverte de la quantification du rayonnement du corps noir par le physicien allemand Max Planck, et passant par l'explication de l'effet photoélectrique par Albert Einstein. Après ce dernier phénomène et ses conséquences, le modèle atomique de Bohr (1913) [1] constitue une révolution par l'application des idées de Planck et d'Einstein sur la quantification de l'énergie. L'atome devient un objet connaissable par la science. Il était devenu clair que la lumière présente une dualité onde-corpuscule. Cette vision qui s'avère ultérieurement étendue à toutes les composantes de la matière quantique résulte la plus grande révolution scientifique du siècle dernier dont les implications, autant physiques que philosophiques, ont changé la façon d'appréhender la physique.

Dans les années vingt, il est apparu la formalisation mathématique par Erwin Schrödinger du mouvement d'un ensemble d'électrons et d'atomes sous la forme d'une équation d'onde. Cette équation est la clé de voûte de la physique quantique. Mais malheureusement, elle possède une solution exacte seulement pour des systèmes atomiques ou moléculaires qui comporte un seul électron. Pour cefait, dans la majorité des cas l'équation est trop compliqués pour admettre une solution analytique de sorte que sa résolution est approchée et/ou numérique, c-à-d pour des systèmes possédant un nombre d'électrons plus important, on doit penser se contenté d'une solution approchée.

L'objectif de la physique quantique est d'obtenir une solution de l'équation de Schrödinger qui soit la plus proche possible à celle du système physique réel.

L'un des problèmes de la physique de solides qui présente un défi d'actualité pour les physiciens de la matière, c'est de comprendre et maîtriser l'organisation intime de ces particules qui composent des cristaux.

Dans ce chapitre, nous introduisons les principales idées physiques qui sont en jeu dans ce domaine. A partir d'un bref rappel des notions élémentaires, nous entamons l'équation de Schrödinger qui présente une grande utilité dans toute la physique de la matière condensée, ensuite nous détaillons les approximations utilisées pour simplifier la complexité de ce problème où nous montrons les limites d'une résolution directe (exacte ou approché) basé sur la fonction d'onde, nous présentons les théorèmes de Hohenberg-Khon qu'ils constituent les fondements de la DFT et sont basés sur le concept de la densité électronique qui remplace la fonction d'onde. Puis, nous

discutons le terme d'échange-corrélation, dont nous définissons les principales approximations utilisées en matière condensée. Nous introduisons la résolution des équations de la DFT dans une base d'ondes planes en présentant les différentes contributions à l'énergie totale du système [2].

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

Un cristal est constitué d'un très grand nombre de particules (noyaux et des électrons) en interaction. En 1925, le physicien Autrichien Schrödinger a proposé une équation qui décrit toutes ces interactions, et qui donnée par :

$$H\Psi = E\Psi \tag{1.1}$$

H désigne l'opérateur Hamiltonien dont la valeur propre est l'énergie E du système, Ψ sa fonction d'onde propre, cette fonction d'onde dépend des coordonnées de toutes les particules qui le composent (Noyaux et électrons) :

$$\Psi(r_1, r_2, \dots, R_1, R_2, \dots) = \Psi(r_i, R_\alpha) \tag{1.2}$$

r_i : représente les coordonnées généralisées des électrons et R_α , les coordonnées des noyaux.

L'opérateur hamiltonien comprend toutes les formes d'énergies, notamment :

1) L'énergie cinétique des électrons T_e :

$$T_e = \sum_i T_i = \sum_i \left(-\frac{\hbar^2}{2m} \Delta_i \right) \tag{1.3}$$

Où m est la masse de l'électron ; $\hbar = \frac{h}{2\pi}$, h étant la constante de Planck ; $\Delta_i = \nabla_i^2$ est l'opérateur de Laplace pour le i-ième électron :

$$\Delta_i = \nabla_i^2 = \frac{\partial^2}{\partial x_i^2} + \frac{\partial^2}{\partial y_i^2} + \frac{\partial^2}{\partial z_i^2} \tag{1.4}$$

2) L'énergie cinétique des noyaux T_n :

$$T_n = \sum_\alpha T_\alpha = \sum_\alpha \left(-\frac{\hbar^2}{2M} \Delta_\alpha \right) \tag{1.5}$$

Où M étant la masse du noyau et $\Delta_\alpha = \frac{\partial^2}{\partial x_\alpha^2} + \frac{\partial^2}{\partial y_\alpha^2} + \frac{\partial^2}{\partial z_\alpha^2}$

3) L'énergie d'interaction des électrons (deux par deux) U_e :

$$U_e = \frac{1}{2} \sum_{i,i \neq j} \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 |r_i - r_j|} = \frac{1}{2} \sum_{i,i \neq j} U_{ij} \quad (1.5)$$

4) L'énergie d'interaction des noyaux (deux par deux) U_n :

$$U_n = \frac{1}{2} \sum_{\alpha, \alpha \neq \beta} \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 |R_\alpha - R_\beta|} = \frac{1}{2} \sum_{\alpha, \alpha \neq \beta} U_{\alpha\beta} \quad (1.7)$$

Z_α et Z_β sont les charges des noyaux α et β

5) L'énergie d'interaction entre électrons et noyaux U_{en} :

$$U_{en} = - \sum_{i,\alpha} \frac{Z_\alpha e^2}{4\pi\epsilon_0 |r_i - R_\alpha|} = \sum_{i,\alpha} U_{i\alpha} \quad (1.8)$$

6) L'énergie de toutes les particules dans un champ appliqué V :

$$V = V(r_1, r_2, \dots, R_1, R_2, \dots) \quad (1.9)$$

L'hamiltonien d'un cristal soumis à l'action d'un champ V pourra donc être présenté sous la forme :

$$H = T_e + T_n + U_e + U_n + U_{en} + V \quad (1.10)$$

Toutes les propriétés observables du système électrons-noyaux sont contenues dans l'équation (1.1). Il suffit donc de la résoudre pour avoir accès aux états du système et à ses propriétés physiques et chimiques.

Mais, il s'agit de résoudre l'équation de Schrödinger pour un système de $(N_e + N_N)$ corps en interaction. Cette équation reste trop compliquée pour que des solutions analytiques soient

Données même dans les cas d'interactions d'un nombre de particules peu élevé. C'est pourquoi les nombreuses approches visant à résoudre cette équation font appel à quelques approximations fondamentales que nous allons exposer maintenant [3].

1.1.1. L'approximation de Born-Oppenheimer

Selon Born-Oppenheimer (Max Born (1882-1970) et Robert Oppenheimer (1904- 1967), le traitement des électrons et des noyaux d'une façon séparé est la seule possibilité qui permet la simplification de ce problème et la résolution de l'équation de Schrödinger, c-à-d une partie nucléaire et une partie électronique. Cette approximation est basé sur approximation adiabatique connu sous le nom « approximation adiabatique de BO » [4] qui base sur la grande différence de masse entre les électrons et noyaux [5].

Les noyaux sont très lourds par rapport aux électrons (environ 2000 fois) ainsi les électrons peuvent de se déplacer dans le solide beaucoup plus rapide que les noyaux. Donc, le mouvement de noyaux est négligeable alors leur énergie cinétique est nul et l'énergie potentielle d'interaction entre les noyaux devient constante [6]. Cette approche conduit à un Hamiltonien pour lequel les électrons se déplacent dans un champ créé par une configuration statique des noyaux [2].

Nous pouvons donc définir un nouveau Hamiltonien, c'est celui des électrons H_e donné par :

$$H_e = T_e + V_{ee} + V_{eN} \quad (1.11)$$

Alors :

$$H_e = -\frac{\hbar^2}{2m} \sum_i^n \nabla_i^2 + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j}^n \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{ij}} - \sum_i^n \sum_{i \neq j}^N \frac{Z_K e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{ik}} \quad (1.12)$$

L'équation de Schrödinger (1.1) s'écrit alors :

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \sum_i^n \nabla_i^2 + \frac{1}{2} \sum_i^n \sum_{i \neq j}^n \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{ij}} - \sum_i^n \sum_{i \neq j}^N \frac{Z_K e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{ik}} \right] \Psi_e = E_e \Psi_e \quad (1.13)$$

E_e : représente l'énergie des électrons qui se mouvement dans le champ créé par des noyaux fixes.

La résolution par Born-Oppenheimer peut se traduire par l'organigramme suivant :

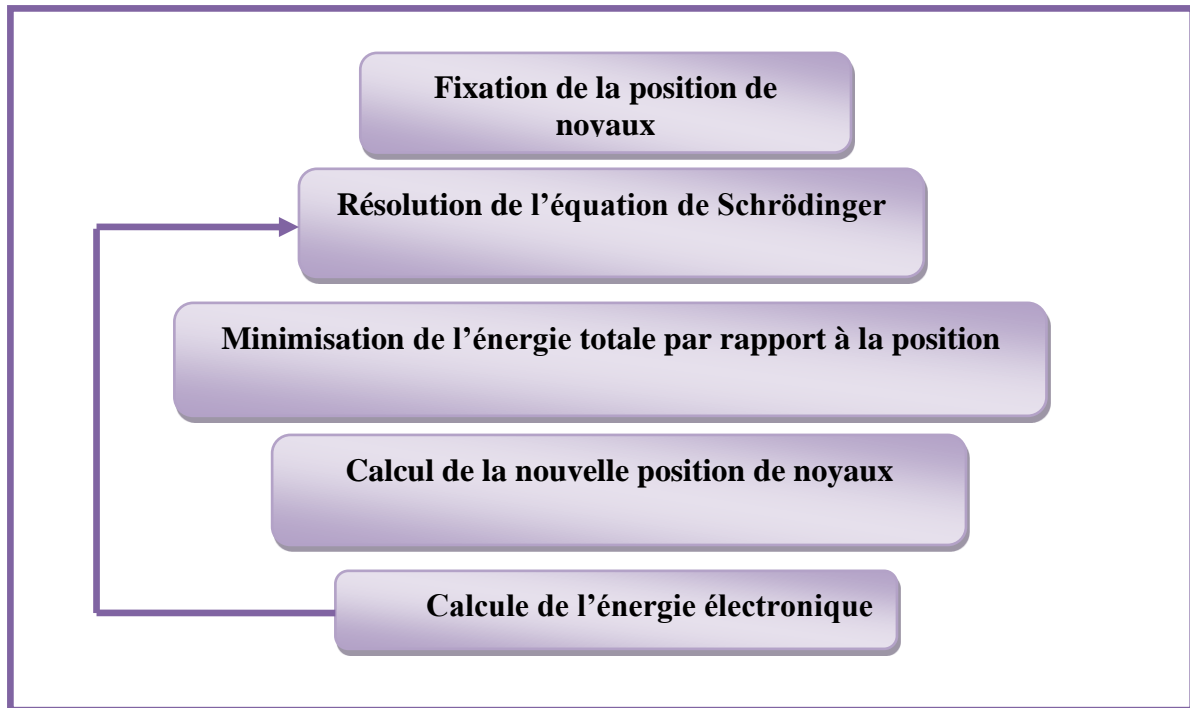


Figure 1.1. Mise en œuvre algorithmique de l'approximation de Born-Oppenheimer

Cette approximation réduit de manière significative le nombre de variables nécessaire pour décrire la fonction Ψ . En outre, tout le terme de l'Hamiltonien impliquant les noyaux sont éliminés. Cette approximation ne suffit cependant pas à elle seule à résoudre l'équation de Schrödinger, à cause de la complexité des interactions électron-électron. C'est pourquoi elle est très souvent couplée à

1.1.2. L'approximation de Hartree-Fock

La difficulté à décrire les électrons en interaction nous oblige à passer par des approximations pour résoudre ce problème. En 1928, Hartree [7] fut le premier à proposer une approximation qui consiste à supposer que chaque électron se déplace de façon indépendante dans le champ moyen créé par les autres électrons et les noyaux. Donc cette approximation ramène le problème à N corps en interaction à celui d'un problème d'électrons indépendants. L'hamiltonien peut alors être écrit comme une somme d'hamiltoniens décrivant un seul électron comme suit :

$$H_e = \sum_i H_i \quad (1.14)$$

Avec:

$$H_i = -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta_i + U_i(r_i) + \Omega_i(r_i) \quad (1.15)$$

Où:

$$U_i(r_i) = -\sum_{\alpha} \frac{Z_{\alpha} e^2}{4\pi\epsilon_0 |r_i - R_{\alpha}|} \quad (I. 16)$$

Est l'énergie potentielle de l'électron i dans le champ de tous les noyaux α et

$$\Omega_i(r_i) = \frac{1}{2} \sum_j \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 |r_i - R_j|} \quad (1.17)$$

Est le champ effectif de Hartree. La fonction d'onde du système électronique entier, quant à elle a la forme d'un produit de fonctions d'ondes de chacun des électrons, et l'énergie de ce système est égale à la somme des énergies de tous les électrons, soit :

$$\Psi_e(r_1, r_2, \dots) = \prod_i \Psi_i(r_i) \quad (1.18)$$

Avec:

$$E_e = \sum_i E_i \quad (1.19)$$

$$H_i \Psi_i = E_i \Psi_i \quad (1.20)$$

Le système d'équation (1.20) se résout de manière auto-cohérente.

Le champ moyen de Hartree permet de ramener l'équation d'un système à plusieurs électrons à un système à un seul électron. Cette théorie néglige les effets d'échange- corrélation.

En 1930, Fock [8] a montré que la fonction d'onde de Hartree ne respecte pas le principe d'exclusion de Pauli car elle n'est pas antisymétrique par rapport à l'échange de deux particules quelconques. Il a corrigé ce défaut en ajoutant un terme supplémentaire non local d'échange qui complique considérablement les calculs. La fonction d'onde totale est donc remplacée par un déterminant de Slater de fonctions mono-électroniques et est antisymétrique par rapport à l'échange de deux électrons.

$$\Psi_e = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \Psi_1(X_1) & \Psi_1(X_2) & \dots & \Psi_1(X_N) \\ \Psi_2(X_1) & \Psi_2(X_2) & \dots & \Psi_2(X_N) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \Psi_N(X_1) & \Psi_N(X_2) & \dots & \Psi_N(X_N) \end{vmatrix} \quad (1.21)$$

où N est le nombre d'électrons et X_i représente une combinaison de quatre variables x_i, y_i, z_i et s_i (spin).

Cette approximation conduit à de bons résultats, notamment en physique moléculaire, elle ne peut donc traiter que des systèmes avec peu d'électrons comme des petites molécules. Elle ne tient pas compte des effets de corrélations électroniques, et pour le traitement des systèmes étendus comme les solides restes difficile à appliquer [9].

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

Dans la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT), les propriétés de l'état fondamental d'un système de particules interagissant entre-elles, sont exprimées en fonction de la densité électronique. Il s'agit d'une théorie exacte dans son principe qui permet de calculer toutes les propriétés de l'état fondamental dont l'énergie. Alors que la fonction d'onde

Multiélectronique dépend de $3N$ variables, la densité est seulement fonction de trois variables, ce qui réduit considérablement les temps de calculs et permet d'étudier des systèmes de grandes tailles hors de portée des autres méthodes basées sur la fonction d'onde. L'importance considérable de la DFT fut évidente compte tenu de la simplicité de l'équation de la densité comparée à l'équation de Schrödinger complexe, la DFT est basée sur le théorème de Hohenberg et Kohn 1964 [10] puis celui de Kohn et Sham en 1965 [11]. Elle permet en substance de réduire le problème complexe d'un gaz d'électrons interagissant fortement (en présence de noyaux atomiques).

1.2.1. Les théorèmes de Hohenberg-Kohn

En 1964, Hohenberg et Kohn [13] ont formulé et démontré deux théorèmes qui ont donné les bases mathématiques pour le développement des méthodes DFT modernes. Cette approche (DFT) s'applique à plusieurs particules en interaction et évoluant dans un potentiel externe.

Théorème 1 :

Hohenberg-Kohn ont prouvé que l'énergie électronique de l'état fondamental E_0 et toutes les autres propriétés électroniques de l'état fondamental sont uniquement déterminées par la connaissance de la densité électronique $\rho(\mathbf{r})$ en chaque point \mathbf{r} .

L'énergie totale du système à l'état fondamental est également une fonctionnelle unique universelle de la densité électronique, telle que :

$$E = E[\rho(\mathbf{r})] \quad (1.21)$$

Ce théorème signifie qu'il suffit de connaître seulement la densité électronique pour déterminer toutes les fonctions d'onde.

C'est le résultat fondamental de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT). Le problème qui se pose ici est comment savoir si une densité quelconque est celle de l'état fondamental ou non ? Ceci conduit à la formulation du deuxième théorème de Hohenberg-Kohn.

Théorème 2 :

Ce théorème montre que la fonctionnelle d'énergie $E(\rho)$ est minimale quand une densité électronique quelconque $\rho(\mathbf{r})$ correspond à la densité électronique de l'état fondamental $\rho_0(\mathbf{r})$. Les autres propriétés de l'état fondamental sont aussi fonctionnelles de cette densité:

$$E(\rho_0) = \min E(\rho) \quad (1.22)$$

où

ρ_0 : la densité de l'état fondamental.

La fonctionnelle de l'énergie totale de l'état fondamental s'écrit comme suit :

$$E[\rho(\vec{r})] = F[\rho(\vec{r})] + \int V_{ext}(\vec{r}) \rho(\vec{r}) d^3\vec{r} \quad (1.23)$$

Où V_{ext} représente le potentiel externe agissant sur les particules et $F(\rho)$ représente la fonctionnelle universelle de Hohenberg et Kohn avec :

$$F[\rho(\vec{r})] = \langle \Psi | T + V | \Psi \rangle \quad (1.24)$$

Toutes les propriétés d'un système défini par un potentiel externe V_{ext} peuvent être déterminées à partir de la densité électronique de l'état fondamental. Cependant, il reste un problème à régler, comment récrire un formalisme analytique exact de la fonctionnelle $F(\rho)$ Pour un système à N électrons interagissants.

I.2.2.Approche de Kohn-Sham

L'objectif atteint est celui d'avoir substitué au système réel à plusieurs particules en interaction un autre système modèle où les particules sont sans interaction mais dont la densité est la même que celle du système réel. L'équation de Schrödinger est donc reformulée en termes de ce que l'on convient d'appeler l'équation de Kohn et Sham, qui est en fait une équation de Schrödinger avec un potentiel effectif dans lequel des quasi-particules se déplacent.

Les équations de Kohn et Sham[11] sont couplées par la densité électronique qui est définie par la relation suivante :

$$\rho(\vec{r}) = \sum_{i=1}^N |\varphi_i(\vec{r})|^2 \quad (1.25)$$

φ_i : Fonction d'onde d'un électron i .

Pour l'expansion d'orbitales en termes de bases de fonctions d'ondes, différentes bases peuvent être utilisées. Une fois ce choix fixé, les orbitales sont utilisées pour trouver une meilleure densité ρ à travers un cycle auto-cohérent Kohn et Sham, ont montré que la vraie densité est donnée par la solution auto cohérente (self consistent) de l'ensemble des équations à une particule de type Schrödinger, appelées équations de Kohn et Sham:

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla^2 + V_{\text{eff}}(\vec{r}) \right] \varphi_i(\vec{r}) = \varepsilon_i \varphi_i(\vec{r}) \quad i = 1, \dots, N \quad (1.26)$$

Avec :

$$V_{\text{eff}}[\rho(\vec{r})] = V_{\text{ext}} + \int \frac{\rho(\vec{r}')}{|\vec{r}-\vec{r}'|} d\vec{r}' + V_{\text{xc}}[\rho(\vec{r})] \quad (1.27)$$

Où le potentiel d'échange et corrélation $V_{\text{xc}}[\rho(\vec{r})]$ est donné par la fonctionnelle dérivée :

$$V_{\text{xc}}[\rho(\vec{r})] = \frac{\delta E_{\text{xc}}[\rho(\vec{r})]}{\delta \rho(\vec{r})} \quad (1.28)$$

Pour le système fictif, les théorèmes de Hohenberg et Kohn s'appliquent également. La fonctionnelle de la densité $E[\rho(\vec{r})]$ pour le système interactif peut être exprimée par l'expression suivante :

$$E[\rho(\vec{r})] = T_0[\rho(\vec{r})] + E_{\text{H}}[\rho(\vec{r})] + E_{\text{XC}}[\rho(\vec{r})] + V_{\text{ext}}[\rho(\vec{r})] \quad (1.29)$$

Donc cette méthode est formellement exacte mais pour le calcul pratique, l'énergie d'échange et de corrélation, qui est une fonctionnelle de la densité, nécessite l'introduction de certaines approximations.

Finalement, sur la figure (1.2), un schéma illustrant les différentes étapes dans un calcul auto-cohérent réalisé par la DFT.

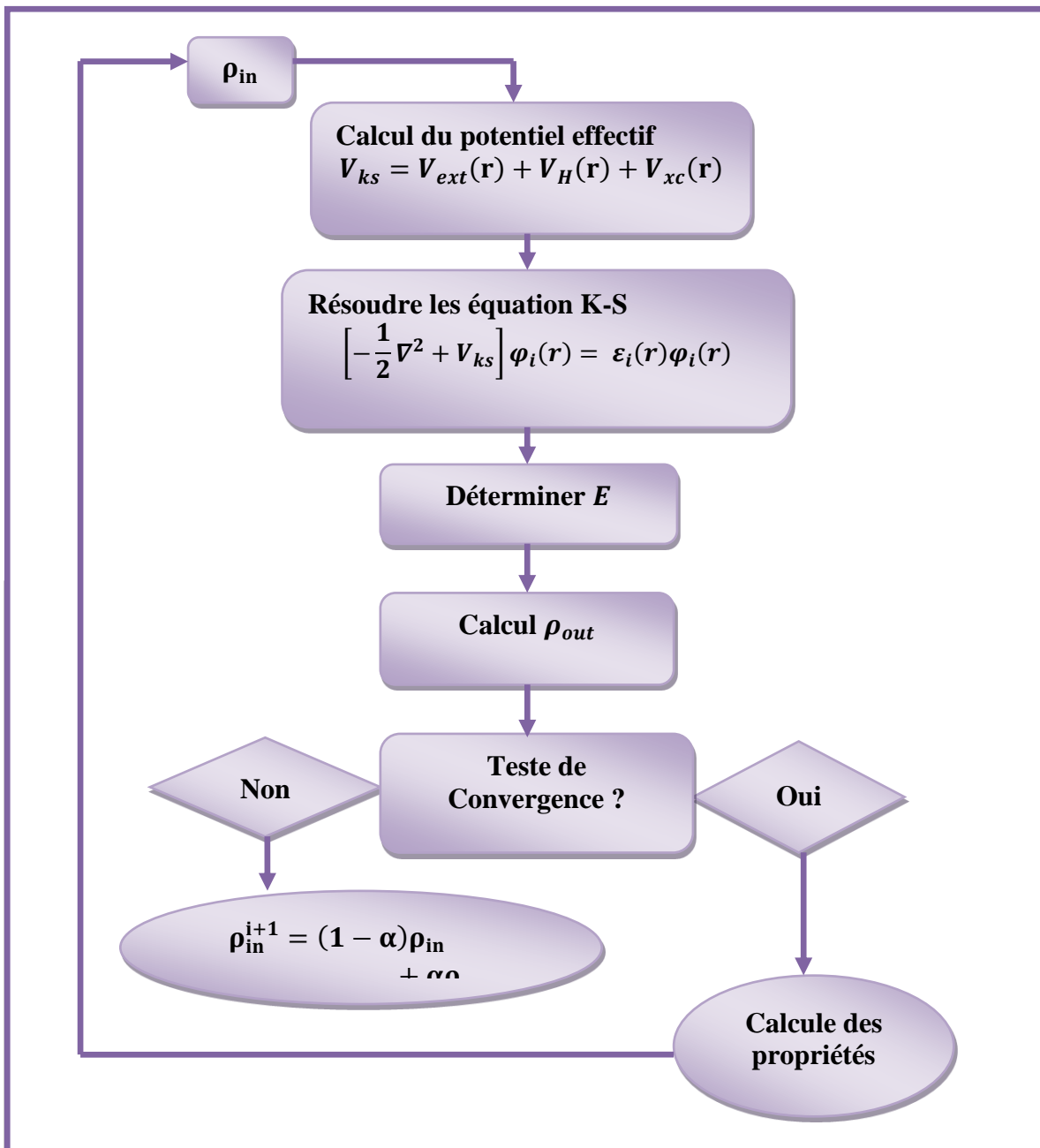


Figure 1.2. Le cycle auto-cohérent de la résolution des équations de KS et DFT

1.3. Potentiel d'échange et corrélation

La fonctionnelle d'échange et de corrélation doit tenir compte, en plus du calcul auto cohérent, de la différence d'énergie cinétique entre le système fictif non interactif et le système réel. Malgré l'élégance des équations de Kohn et Sham (KS), cette formulation est inemployable sans l'utilisation d'approximations adéquates pour la fonctionnelle d'échange et corrélation E_{XC} . Ainsi, le calcul de l'énergie et du potentiel d'échange et corrélation repose sur un certain nombre d'approximations dont les principales sont l'approximation de la densité locale LDA et celle du gradient généralisé GGA. Ces approximations ont suscité l'intérêt de plusieurs scientifiques et ont enregistré d'énormes progrès en la matière [11].

1.3.1. Approximation de la densité locale LDA

L'approximation de la Densité locale (LDA) considère le gaz d'électrons inhomogène comme localement homogène, ce qui revient à négliger les effets des variations de la densité. En d'autres termes, elle repose sur l'hypothèse que les termes d'échange ne dépendent que de la valeur locale de $\rho(\mathbf{r})$. L'énergie d'échange s'exprime alors de la manière suivante :

$$E_{XC}^{LDA}[\rho] = \int \varepsilon_{xc}(\rho(\mathbf{r})) d\mathbf{r} \quad (1.30)$$

Où $\varepsilon_{xc}(\rho(\mathbf{r}))$ est l'énergie d'échange et de corrélation par particule d'un gaz d'électrons uniforme, qui a été paramétré pour différentes valeurs de la densité électronique. Comme remarque importante, deux contributions forment l'énergie d'échange et de corrélation d'un gaz d'électrons libres [12]:

$$\varepsilon_{xc}(\rho) = \varepsilon_x(\rho) + \varepsilon_c(\rho) \quad (1.31)$$

ε_x : est l'énergie d'échange et ε_c est l'énergie de corrélation.

L'énergie totale d'échange et de Corrélation Dans l'approximation de la densité locale $E_{XC}[\rho]$ s'écrit par :

$$E_{XC}(\rho) = \frac{e^2}{2} \int \varepsilon_{xc}[\rho(\mathbf{r})] \rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \quad (1.32)$$

L'énergie de corrélation est quant à elle surestimée, mais, dès lors qu'elle ne contribue que faiblement à l'énergie totale, l'erreur est petite. La densité électronique étant considérée comme localement uniforme, les systèmes pour lesquels la densité varie brusquement ne peuvent être décrits correctement.

1.3.2. Approximation du gradient généralisé (GGA)

Les méthodes dites GGA (Generalized gradient approximation) [13,14], parfois aussi appelées méthodes non locales, ont été développées de manière à prendre en compte cette variation de la densité en exprimant les énergies d'échanges et de corrélation en fonction de la densité mais également de son gradient (c'est-à-dire sa dérivée première). De manière générale, l'énergie d'échange-corrélation est définie dans l'approximation GGA comme :

$$E_{XC}^{GGA}[\rho] = \int f(\rho(r), \nabla\rho(r)) dr \quad (1.33)$$

La GGA est donnée par différentes paramétrisations de la fonctionnelle d'échange et de corrélation [15,16].

Elle donne de bons résultats et permet d'améliorer les énergies de cohésion et les paramètres de maille. Cependant, l'amélioration par rapport à la LDA n'est pas toujours systématique car la GGA sur corrige par fois la LDA [17].

Références Bibliographiques

- [1] N. Bohr, Philos. Mag, 26, (1913) 1-25.
- [2] J.M. Thijssen, Delft University of Technology, Computational Physics, Cambridge University press, (1999).
- [3] J. I. Pankove, J., Optical processes in semiconductors, Dover publications, Inc, (1971).
- [4] R. G. Parr, W. Yang, Density-Functional Theory of Atoms and Molecules, Oxford University Press, Oxford, (1989).
- [5] W. Kohn, Rev. Mod. Phys, 71 (1999) 1253.
- [6] F. Jensen, Introduction to Computational Chemistry 2nd ed, Wiley (2007).
- [7] N. Baghdadli, Thèse de Magister « Etude des propriétés optoélectroniques des semi-conducteurs III-V à base de Galium » université Abou-Bakr Belkaid Tlemcen, (2010).
- [8] K. BENATMENE, Thèse de Magister « Etude des lasers à base de semi-conducteurs III-V » université El-Hadi Lakhdar Batna, (2011).
- [9] R. Castagné et all. Circuits Intégrés en Arséniure de Galium. Physique, technologie et règles de conception, Masson et CINET ENST Paris, (1989).
- [10] P. Hohenberg and W. Kohn, Phys. Rev. B 136 (1964) 864.
- [11] W. Kohn, L. Sham, Phys. Rev. A 140 (1965) 1133.
- [12] J. P. Perdew, K. Burke, And M. Ernzerhof, Phys. Rev. Lett. 77 (1996) 3865.
- [13] H. L. Skriver, Phys. Rev. Lett. 49 (1982) 1768.
- [14] D.J. Chadi, Phys. Rev. B 19 (1979) 2074.
- [15] D.J. Chadi, Phys. Rev. B 29 (1984) 785.
- [16] D. Tomanek, A. Aligia And C.A. Balseiro, Phys. Rev. B 32 (1985) 5051.
- [17] W. Zhong, Y.S. Li And D. Tomanek, Phys. Rev. B 44 (1991) 13053.

Chapitre 2
**Méthode des pseudo-
potentiels et ondes
planes**

2. Introduction

La théorie des pseudo-potentiels a été introduite par Fermi en 1934 lors de ses études d'états des couches minces, des années plus tard, Hellman proposa une approche pseudo potentiel pour le calcul des niveaux d'énergies des métaux alcalins. Et c'est en 1950 que cette théorie s'étend dans un rapport très rapide pour le calcul des énergies et les autres propriétés des semi-conducteurs.

Le concept de base d'un pseudo-potential (PP) repose sur le remplacement du potentiel fort de coulomb du noyau et des effets des électrons étroitement liés au noyau (les électrons du cœur) par un potentiel ionique efficace agissant sur les électrons de valence [1] l'approche (PP) est basé au moyen de la transformée de Fourier d'un couplage d'onde plane (PW) et de pseudo-potential [2].

2.1. Méthode de pseudo-potential

La méthode des pseudo-potentiels est introduite pour simplifier les calculs. Elle consiste à réduire le système {noyaux + tous les électrons (AE)} à celui d'un système d'électrons de valence dans le pseudo-potentielle composé du potentiel du noyau et des électrons de cœur. Cependant, le calcul sera réduit uniquement aux électrons de valence qui seront choisis. Cette approximation est bien justifiée du fait que les orbitales de cœur ont une énergie plus basse et localisées près du noyau, elles sont peu sensible à l'environnement et ne participent pas aux liaisons chimiques. Par ailleurs, elles sont difficiles à représenter sur une base car elles possèdent généralement de fortes oscillations autour du noyau. En revanche, les orbitales de valence sont peu localisées et s'étendent loin du noyau, ainsi elles déterminent au premier ordre les propriétés physiques et chimiques. L'idée de base proposée par Fermi et alors la simplification des calculs de structures électroniques par élimination des états de cœur. L'effet des électrons de cœur sera remplacé par un pseudo-potential effectif. Ce qui revient à remplacer un potentiel externe électrons-noyaux par un potentiel plus faible traduisant l'écrantage par les électrons de cœur [3].

2.1.1. Construction d'un pseudo-potential

Le pseudo-potential doit vérifier les propriétés suivantes:

-Il doit être additif, c'est à dire Le pseudo-potential total de plusieurs atomes est la somme des pseudo-potential des atomes individuels

- Il doit être transférable c'est-à-dire pour les environnements chimiques différents on doit pouvoir utiliser le même pseudo-potentiel .
- Il induit des variations de potentiel plus faibles que dans le cas du potentiel de cœur réel .
- Il est nécessaire d'avoir différents pseudo-potentiels pour les états s, p, d, c.-à-d., le Pseudo-potentiel dépend du moment angulaire (pseudo potentiel non-local). Ceci est illustré dans la figure suivante:

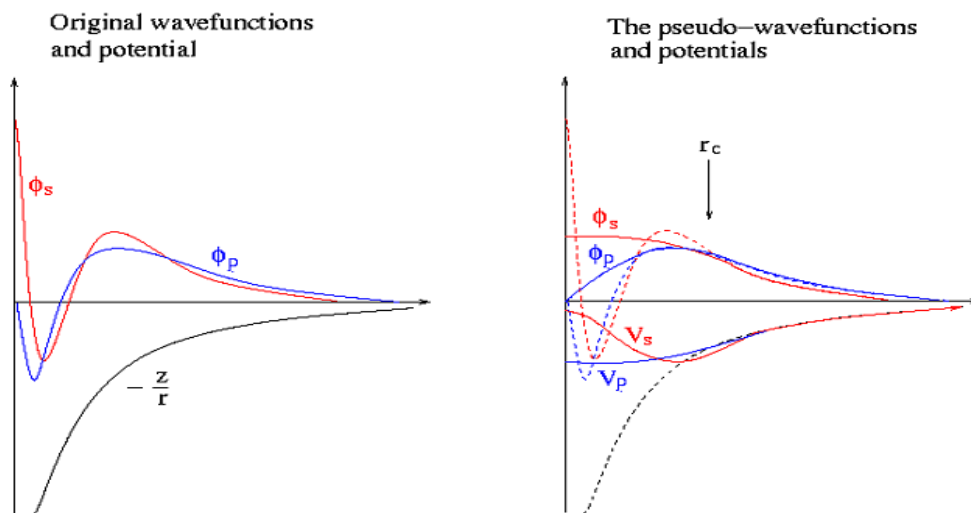


Figure 2.1. Différence entre potentiel atomique et pseudo potentiel.

De nombreuses méthodes pour générer des pseudo-potentiels ont donc été créées ,chacune imposant ses propres conditions supplémentaires. Les méthodes de construction du pseudo-potentiel sont divisés en deux catégories : les méthodes de conservation de la norme et les méthodes de non conservation de la norme[3].

2.1.2. Théorème de Bloch

Le théorème de Felix Bloch a été proposée en 1929 [4], Bloch démontra un important théorème [5] qui établit que les solutions de l'équation de Schrödinger pour un potentiel périodique peuvent être mises sous la forme d'un produit d'une onde plane par une fonction $u_i(\vec{r})$ qui a la périodicité du réseau cristallin :

$$\Psi_i(\vec{r}) = u_i(\vec{r}) \sum_{\vec{G}} \exp(i\vec{G}\vec{r}) \tag{2.1}$$

Avec :

$$u_i(\vec{r}) = u_i(\vec{r} + \vec{R}) \quad (2.2)$$

\vec{k} est le vecteur d'onde, i est l'indice de bande, \vec{R} est le vecteur du réseau direct.

Pour la fonction $u_i(\vec{r})$ on peut toujours écrire :

$$u_i(\vec{r}) = \sum_{\vec{G}} C_{i\vec{G}} \exp(i\vec{G}\vec{r}) \quad (2.3)$$

\vec{G} est un vecteur du réseau réciproque défini par $\vec{k} \cdot \vec{G} = 2\pi m$ (m est un entier).

En remplaçant $u_i(\vec{R})$ par son expression, la fonction d'onde peut être mise sous la forme d'une somme d'ondes planes :

$$\Psi_{ik}(\vec{r}) = \sum_{\vec{G}} C_{i,\vec{k}+\vec{G}} \exp(i(\vec{k} + \vec{G}) \cdot \vec{r}) \quad (2.4)$$

Les états électroniques sont permis seulement à un ensemble de points k déterminé par les conditions aux limites. Le nombre infini d'électrons dans le solide est pris en compte par un nombre infini de points K , et seulement un nombre fini d'états, électroniques sont occupés à chaque point k . Les états occupés à chaque point k contribuent dans le calcul de la densité $n(r)$ et par suite du potentiel électronique et de l'énergie totale. A cause du nombre infini de points k un nombre infini de calculs est nécessaire pour obtenir ces derniers ($n(r)$, $V(r)$ et E).

Les fonctions d'ondes sont identiques à des points k identiques, et par conséquent. Il est possible de représenter les fonctions d'onde électroniques dans une région de l'espace k par une fonction d'onde en un seul point k . Dans ce cas. Le calcul du potentiel électronique, et par suite l'énergie du solide demande la détermination des états électroniques à un nombre fini de points k .

Plusieurs méthodes ont été proposées pour avoir une bonne approximation du potentiel électronique et d'énergie totale, en calculant les états électroniques seulement à un petit nombre de points spéciaux k dans la zone de Brillouin.

Suite à l'insuffisance de points k l'erreur commise dans le calcul de l'énergie totale peut être réduite à l'aide de l'utilisation d'un ensemble dense de points k [6].

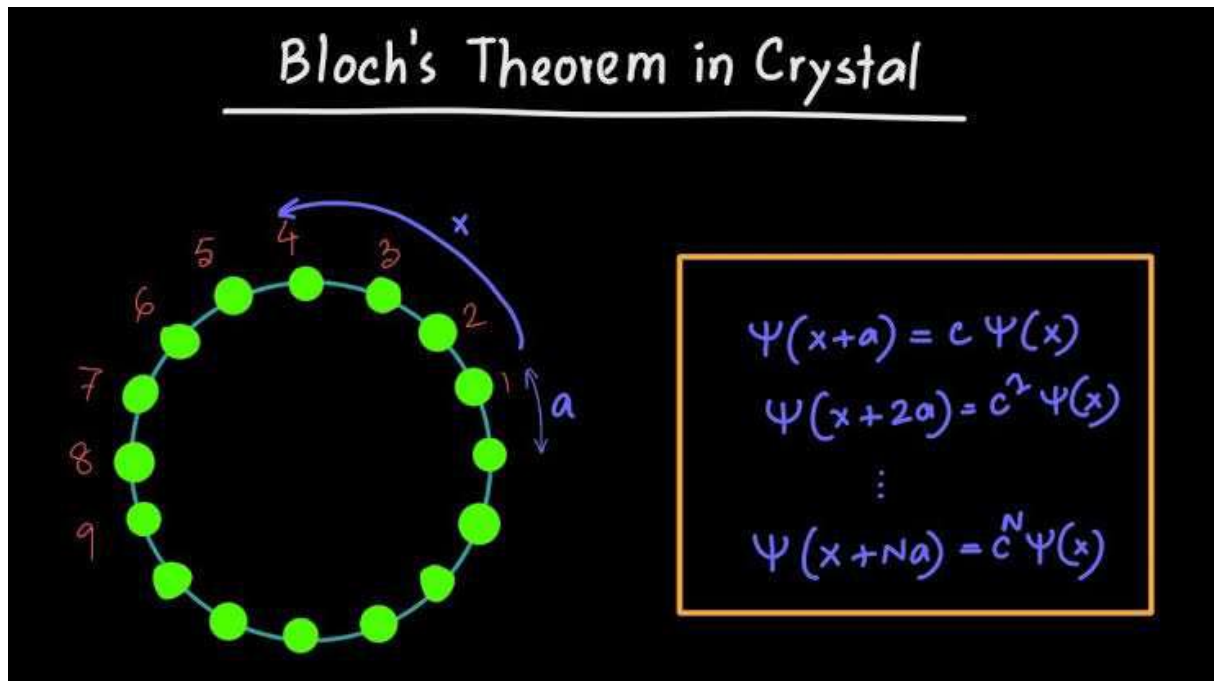


Figure 2.2. Le théorème de Bloch dans les cristaux

2.1.3. Une base d'onde plane

La méthode des ondes plane orthogonalisées (O.P.W) fut mise au point par Herring en (1940) [7], elle est utilisée pour la détermination des structures de bandes des semi-conducteurs, des isolants et des métaux.

D'après le théorème de Bloch, utilisant une base discrète d'ondes planes afin de représenter une fonction d'onde en chaque point K , ces procédures sont basées sur le besoin d'un très grand nombre d'ondes planes.

La fonction périodique $U_{n\vec{k}}$ peut-être décomposée par transformée de Fourier sur une base d'onde planes de vecteurs d'ondes \vec{G} du réseau réciproque :

$$U_n(\mathbf{r}) = \sum_{\vec{G}} C_{n,\vec{G}} e^{i\vec{G}\mathbf{r}} \quad (2.5)$$

Où \vec{G} est un vecteur d'onde de l'espace réciproque.

On peut alors écrire la fonction d'onde $\Psi_{n\vec{k}}(\vec{r})$ comme une somme d'ondes planes

$$\Psi_{n\vec{k}}(\vec{r}) = \sum_{\vec{G}} C_{n,(\vec{G}+\vec{k})} e^{i(\vec{G}+\vec{k})\vec{r}} \quad (2.6)$$

à partir de cette équation, les seules inconnues restant à déterminer sont les coefficients $C_{n,(\vec{G}+\vec{k})}$.

Principe être obtenu à partir du nombre de vecteurs \vec{G} et \vec{K} . Les coefficients de Fourier $C_{n,(\vec{G}+\vec{k})}$ pour les ondes planes de faible énergie cinétique sont plus importants que ceux associés aux ondes planes avec grande énergie cinétique, ces coefficients diminuent avec l'augmentation de $|\vec{G} + \vec{K}|$, ce nombre d'onde est limité par une énergie de coupure E_{cut} qui est l'énergie associée au vecteur de coupure C_{cut} au-delà duquel les $C_{n,(\vec{G}+\vec{k})}$ sont considérés nuls. Cette énergie de coupure permet de limiter la base aux ondes planes dont le vecteur $\vec{G} + \vec{K}$ vérifie :

$$\frac{\hbar^2}{2m} |\vec{G} + \vec{K}|^2 \leq E_{cut} \quad (2.7)$$

Où \vec{K} et \vec{G} représentent respectivement un vecteur du réseau réciproque et un vecteur d'onde de l'espace réciproque appartenant à la première zone de Brillouin.

Si E_{cut} est trop faible, le nombre d'ondes planes dans le calcul n'est pas suffisant pour bien représenter les fonctions d'onde et la densité de charge. Les erreurs sur le calcul de l'énergie totale et d'autres quantités physiques peuvent être aisément manipulées en augmentant l'énergie de coupure E_{cut} , mais en conséquence le temps de calcul augmente fortement. Alors, on doit déterminer une énergie de coupure, réaliste concernant le temps de calcul, pour laquelle l'énergie totale converge avec la précision voulue.

Un deuxième choix nécessité dans la résolution des équations de Kohn-Sham concerne la méthode qui doit être utilisée pour traiter l'interaction électrons-noyaux. Les méthodes existantes pour le calcul du potentiel électrons-noyau sont :

- *les méthodes tous électrons (Full potentiel + Muffin-Tin) qui traitent explicitement tous électrons dans le système.

- *les méthodes des pseudopotentiels (Empirique + Ab-initio), qui ne traite explicitement que les électrons de valence[8].

2.1.4. Le pseudo-potentiel

Les pseudopotentiels ont été créés en partant du constat que les fonctions d'onde ont des comportements très différents en fonction de la région dans laquelle on les considère, elles

présentent des variations très rapides près du noyau, plus loin de celui-ci, par exemple, les fonctions d'ondes atomiques 3s, ont une partie radiale qui présente deux nœuds. Elles oscillent donc beaucoup près du cœur. Pour bien décrire ces fonctions d'onde un grand nombre d'ondes planes est nécessaire.

Les pseudopotentiels sont utilisés pour contourner ce problème, on sépare les électrons de l'atome en électrons de cœur et en électrons de valence. Les électrons de valence sont les électrons des couches les plus externes qui interviennent dans la liaison chimique, les électrons de cœur sont les électrons des couches internes, plus proche du noyau et donc peu sensibles à l'environnement chimique de l'atome ; ils peuvent être donc considérés comme gelés. On a alors un ion rigide formé du noyau et des électrons de cœur, en interaction avec les électrons de valence.

En plus de cette séparation entre électrons de cœur et de valence l'idée des pseudopotentiels est de construire des potentiels pour les électrons de valence de telle sorte que les pseudo-fonctions d'onde associées varient le moins possible dans la région de cœur. La fonction d'onde non pseudo est appelée fonction d'onde « all-electron », pour la distinguer de la pseudo-fonction d'onde.

Les pseudo potentiels ont les caractéristiques suivantes :

- 1) Les valeurs propres de l'Hamiltonien construit à partir des pseudo potentiels doivent être les mêmes que les valeurs propres de l'Hamiltonien « all-électron » (pour les énergies des états de valence).
- 2) A l'extérieur de la région de cœur, les pseudo-fonctions d'onde coïncident.

Ces pseudo-fonctions (des fonctions propres aussi régulières que possible en accord avec les fonctions d'ondes atomiques au-delà d'un certain rayon choisi appelé rayon de coupure r_c) possèdent les mêmes propriétés de diffusion (les mêmes dérivées logarithmique) que les fonctions d'ondes réelles. On leur demande d'avoir la plus grande transférabilité possible c'est-à-dire qu'ils soient utilisables dans le plus grand nombre possible de systèmes c'est-à-dire dans des environnements thermodynamique différents.

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

- Les pseudo-potentiels à norme conservée introduits par Haman et al. [9]
- Les pseudo-potentiels ultra-lisses introduits par Vanderbilt et al. [10]
- Les pseudo-potentiels « dual-spaceGaussian » introduit par Geodecker et al. [11,12]

Nous avons choisi utiliser les pseudopotentiels à norme conservée pour leur simplicité conceptuelle d'utilisation et de mise en oeuvre numérique.

2.1.5. Le pseudo-potentielle à norme conservée

Pour qu'un pseudo-potentiel soit utilisable, il faut que sa densité puisse reproduire, de façon aussi précise que possible, la densité de valence. D'autre part, un pseudo-potentiel est valable s'il est doux et transférable. Le terme doux veut dire que le développement des pseudo- fonctions de valence doit s'effectuer avec un petit nombre d'ondes planes. Pour la transférabilité, elle signifie qu'un pseudo-potentiel généré pour une configuration atomique particulière, devrait permettre de reproduire d'autres configurations de manière précise. C'est un point très important, notamment dans le cas des solides où les potentiels qui règnent sont différents. Les conflits qui apparaissent dans ces caractéristiques des pseudo-potentiels peuvent être résolus en utilisant la notion de conservation de norme [13, 14]. Dans cette démarche, les pseudo-potentiels sont construits de sorte à ce qu'ils soient égaux aux fonctions d'ondes réelles en dehors d'un certain rayon de coupure. Cependant, si $r \leq r_c$ les fonctions diffèrent des fonctions réelles, mais leurs normes sont imposées à être identiques.

$$\int_0^{r_c} dr r^2 \Psi_{\text{pseudo}}^*(r) \Psi_{\text{pseudo}}(r) = \int_0^{r_c} \Psi_v^*(r) \Psi_v(r) \tag{2.8}$$

La conservation de la norme trouve ses limites dans l'étude des systèmes ayant des orbitales de valence localisées (plusieurs ondes planes sont nécessaires pour les décrire au voisinage du noyau).

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

2.1.6. Quelque exemple de pseudo-potentielle à norme conservée

2.1.6.1. Pseudo-potentielle de Troulier-Martins

Les pseudo-fonctions d'onde, pour chaque moment orbital (l) ont la forme suivante dans la région du coeur [11]:

$$R_l^{ls}(r) = r^{l+1} e^{p(r)} \quad r < r_c \tag{2.9}$$

Où :

$$p(r) = C_0 + C_2r^2 + C_4r^4 + C_6r^6 + C_8r^8 + C_{10}r^{10} + C_{12}r^{12} \quad (2.10)$$

Les coefficients sont déterminés à partir de la condition de conservation de la norme de la fonction d'onde pour $r < r_c$ et la continuité de la fonction d'onde et de ses quatre premières dérivées au point r_c , et la condition. A partir de là, il est possible d'obtenir un pseudo-potentiel intermédiaire « écranté », Qui agit sur les pseudo-fonctions d'onde, comme le potentiel effectif agit sur les fonctions d'onde de valence. Il suffit pour cela d'inverser l'équation de Schrödinger radiale pour les pseudo-fonctions :

$$V_{sc,l}^{ps}(r) = \epsilon_{nr} - \frac{l(l+1)}{2r\Psi_1^{ps}(r)} \frac{d}{dr^2} [\Psi_1^{ps}(r)] \quad (2.11)$$

En fin, le pseudo-potentiel correspondant au moment orbital est obtenu en soustrayant les contributions dues aux électrons de valence dans le pseudo-potentiel écranté :

$$V_l^{ps}(r) = V_{sc,l}^{ps}(r) - V_H[n^{ps}(r)] - V_{xc}[n^{ps}(r)] \quad (2.12)$$

Où $n^{ps}(r)$ désigne une pseudo-densité électronique construite à partir des pseudo-fonctions d'ondes.

2.1.6.2. Pseudo-potentielle de Hartwigzen-Geodcker Hutter

Hartwigzen Geodecker Hutter ont introduit des petites modifications sur la forme analytique du pseudo-potentiel de Bachelet-Hamman-Schluter. La propriété de conservation de la norme proposée par Bachelet et Schluter[15] est aussi utilisée dans leur construction [16]La partie locale du pseudo-potentiel est donnée par :

$$V_{loc}(r) = -\frac{Z_{ion}}{r} \operatorname{erf}\left(\frac{r}{\sqrt{2}r_{loc}}\right) + \exp\left[-\frac{1}{2}\left(\frac{r}{r_{loc}}\right)^2\right] \times \left[C_1 + C_2\left(\frac{r}{r_{loc}}\right)^2 + C_3\left(\frac{r}{r_{loc}}\right)^4 + C_4\left(\frac{r}{r_{loc}}\right)^6\right] \quad (2.13)$$

Où erf est la fonction erreur et Z_{ion} est la charge ionique du coeur atomique, c.-à-d. la charge totale moins la charge de valence.

Dans cette construction, les paramètres sont trouvés en minimisant la différence entre les valeurs propres et les charges à l'intérieur de la région de coeur pour l'atome et le pseudoatome.

Une caractéristique spéciale de leur pseudo-potentiel est qu'ils « fitent » leurs paramètres directement à partir des valeurs propres et des charges calculées en faisant inter venir tous les électrons, au lieu de faire un fit analytique ou numérique qui reproduit les pseudo-fonctions qui sont-elles même construites à partir de ces derniers.

2.2. Intégration sur la zone de Brillouin et point Spéciaux

Le théorème de Bloch a permis de simplifier un système infini d'équations en un système fini mais pour un nombre infini de points k . Pour calculer l'énergie du système, il faut intégrer dans la zone de Brillouin (ZB). Pour une intégration précise, il faut échantillonner la ZB le plus finement possible. Ceci nécessite l'utilisation d'un maillage très dense, ce qui allonge considérablement le temps de calcul. Pour diminuer le nombre de points d'intégration, on peut utiliser les symétries du système. La méthode d'échantillonnage la plus répandue est celle proposée par Monkhorst et Pack [17] qui permet d'obtenir une grille uniforme de points k de dimension choisie.

En pratique, le choix du maillage en points k est un point crucial de chaque calcul. Ces points appartiennent au réseau réciproque dont la taille est inversement proportionnelle au réseau direct. Donc, plus ce dernier est grand moins le réseau réciproque l'est, le nombre de points k nécessaire pour un bon échantillonnage est donc plus faible. Par contre, dans le cas où le réseau direct est de petite dimension, le réseau réciproque sera grand et le nombre de points k devra donc être plus important pour intégrer la ZB correctement. De plus, le nombre de points k dans une direction de l'espace doit également être proportionnel à celui des autres directions. Par exemple, si dans une direction la maille est deux fois plus grande que dans une autre il faudra deux fois moins de points k . Ceci est pour garder une répartition spatiale des points k la plus uniforme possible.

Références Bibliographiques

- [1] M. C. Warren, G. J. Ackland, B. B. Karki, S. J. Clark, *Mineral. Mag.*, 62 (1998) 585-598.
- [2] M. D. Segall, P. J. D. Lindan, M. J. Probert, C. J. Pickard; P. J. Hasnip, S. J. Clark, M. C. Payne, *J. Phys. Condens. Matter*, 14 (2002) 2717-2743.
- [3] M. Ferhat, B. Bouhafs, A. Zaoui et al, *J. Phys. condens-Matter*, 10 (1995) 7995.
- [4] F. Bloch, *Z. Phys.*, 59 (1929) 555–600.
- [5] A. Zaoui, F. Elhadj Hassan, *J. Phys. Condens-Matter*. 18 (2006) 3647.
- [6] M. Ferhat, A. Zaoui, M. certier et al, *Physica*, B 252 (1998) 2295.
- [7] Lebel ‘Chimie Théorique ‘ niveau M2, 20 Janvier 2012, Paris.
- [8] C. Escure, Thèse de doctorat, Université Toulouse III, (2010).
- [9] D. Vanderbilt, *Pys. Rev*, B.41 (1990) 7892.
- [10] S. Geodecker , M . Teter, J. Huter, *Phys. Rev*, B.54 (1996) 1703.
- [11] C, Hartwigsen ,S. Geodecker and J. Hutter, *Phys. Rev*, B.58(1998)3641.
- [12] P. E. Blochl, *Phys, Rev*, B.50. (24) (1994) 17953.
- [13] W. C. Toop, J. J. Hopfield, *Phys. Rev*, B 7 (1974) 1295.
- [14] T. Strakloff, D. J. Joannolpoulos, *Phys. Rev*, B 16 (1977) 5212.
- [15] P. Y. Yu and M. Cardona, Springer- Verlag, (2001).
- [16] Balderchie, J.B. Mann, T.M. Wilson, J.H. Wood. *Phys. Rev*, 184 (1969) 672.
- [17] H. J. Monkhorst, J. D. Pack, *Phys. Rev*, B 13 (1976) 5188.

Chapitre 3

Résultats et discussions

3. Introduction

Les composés Half-Heusler (HH) sont des intermétalliques ternaires avec la formule générale XYZ, où X et Y sont généralement des transitions métaux et Z est un élément du groupe principal. Les éléments sont ordonnés selon leur électronégativité, où X est le plus électropositif. L'électropositif X transfère ses électrons de valence aux éléments plus électronégatifs Y et Z [1]. En raison de la diversité de leurs compositions chimiques, les alliages HH ont attiré une attention croissante pour diverses applications, telles que la thermoélectricité semi-conducteurs [2, 3] isolants topologiques [4] nouveaux supraconducteurs [5] semi-conducteurs piézoélectriques, dispositifs spintroniques et panneaux solaires à couches minces cellules [6, 7].

Le travail réalisé dans le cadre de cette thèse est d'étudier les propriétés structurales, électroniques et thermodynamiques de composé half-Heusler LiBeAs, qui se cristallise dans la structure cubique à face centrée de type MgAgAs (groupe spatial F-43m (216)). Les positions occupées sont Li : 4a (1/2,1/2,1/2), Be : 4b (1/4,1/4,1/4), As : 4c (0,0,0) à l'aide du programme Abinit.

3.1. Structure cristalline

Les alliages semi-Heusler ternaires (XYZ) commandés avec la stoechiométrie 1: 1: 1 cristallisent dans la structure cubique avec le prototype MgAgAs (C1b, groupe spatial F-43m (216)) qui peut être dérivée d'une combinaison de la structure tétraédrique de type zinc blende et la structure de type rock salt figure (III.1). La structure semi-Heusler est constituée de trois sous-réseaux CFC interpénétrés occupés par les éléments X, Y et Z respectivement. Ces éléments peuvent peupler des positions atomiques dans trois arrangements de types différents [8]:

Type (I) : X (0,0,0), Y (1/2,1/2,1/2), Z (1/4,1/4,1/4).

Type (II) : X (1/2,1/2,1/2), Y (1/4,1/4,1/4), Z (0,0,0).

Type (III) : X (1/4,1/4,1/4), Y (0,0,0), Z (1/2,1/2,1/2).

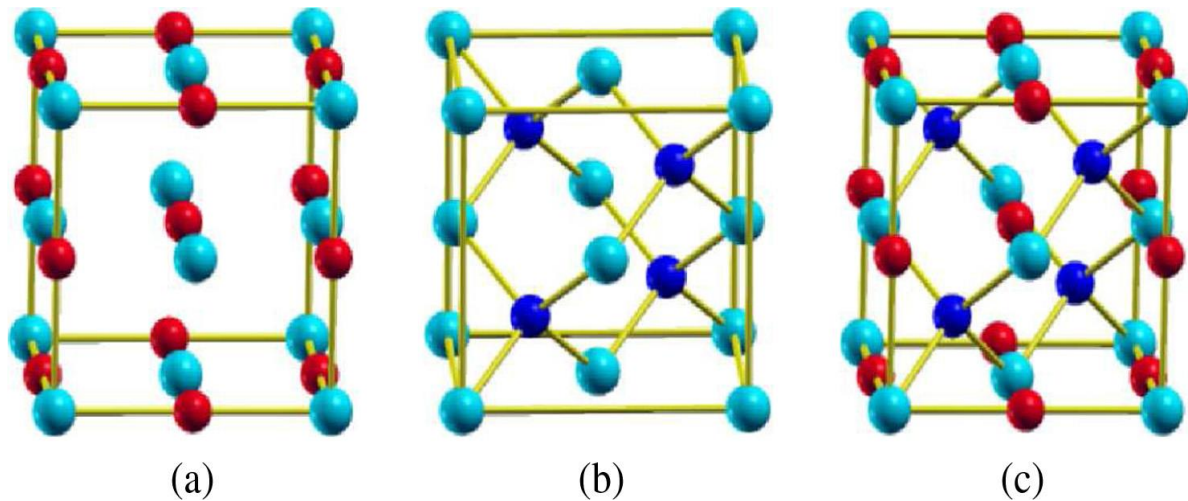


Figure 3.1. (a) Structure de sel gemme, (b) structure de mélange de zinc et (c) structure demi-Heusler. Les atomes X, Y et Z sont représentés respectivement par des boules rouges, turquoises et bleues

3.2. Détails et techniques de travail

Dans notre travail, nous avons effectué des calculs ab-initio basée sur la méthode des pseudo potentiels et des ondes planes (PP-PW), sous le formalisme de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) implémentée dans le code Abinit [9]. Dans notre calcul, nous avons utilisé l'approximation du gradient généralisée (GGA) paramétrée par Perdew, Burke et Enzerhof. [10]. Nous avons utilisé la forme de pseudo potentiel à norme conservée proposée par Hartwigsen-Goedecker-Hutter [11]. L'énergie potentielle d'interaction entre les électrons intérieurs et les noyaux D'une part, et d'autre part les électrons de valence a été décrite par un pseudo-potential. Les orbitales du Li($1S^1 2S^2$), Be($1S^2 2S^2$) et As($4S^2 4P^3$) sont traités comme des électrons de valence. L'intégration sur la zone de Brillouin a été remplacée par une sommation discrète sur un ensemble spécial de points- k en utilisant la méthode standard de Monkhorst et Pack [12]. Les propriétés thermodynamiques ont été explorées avec le programme GIBBS basé sur le modèle quasih- armonique de Debye [13].

L'étude des différentes propriétés de composé half –Heusler LiBeAs 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 et l'énergie de coupure Ecut, nécessaire pour fixer la taille de la base d'onde plane utilisée pour développer les fonctions d'onde de valence.

3.3. Test de convergence

Dans cette partie nous avons testé la convergence de l'énergie totale par rapport au l'énergie de coupure (cutoff energy) et par rapport à la grille d'échantillonnage de la zone de Brillouin appelée K-points pour le composé LiBeAs. Nous avons tracé les courbes de variation de l'énergie totale en fonction de l'énergie de coupure (cutoff energy) et K point pour pouvoir fixer la valeur de l'énergie de coupure et déterminer le nombre de point K dans la première zone de Brillouin. Nous avons effectué des tests de convergence de l'énergie totale de composés LiBeAs en utilisant l'approximation GGA.

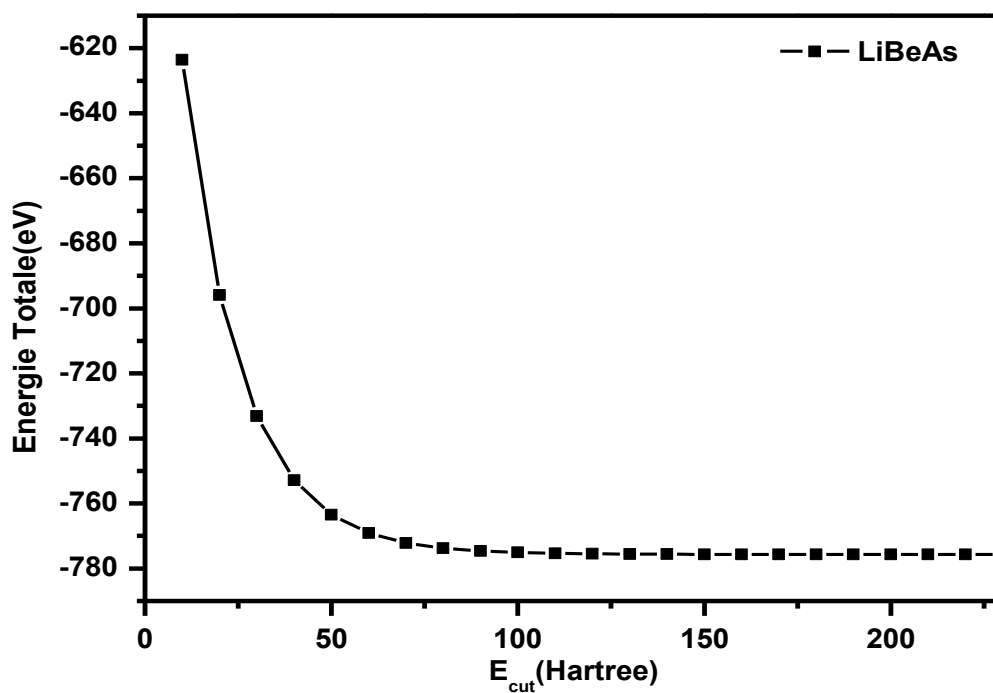


Figure 3.2. Teste de convergence de l'énergie totale en fonction de l'énergie de coupure (cutoff energy) pour le composé LiBeAs

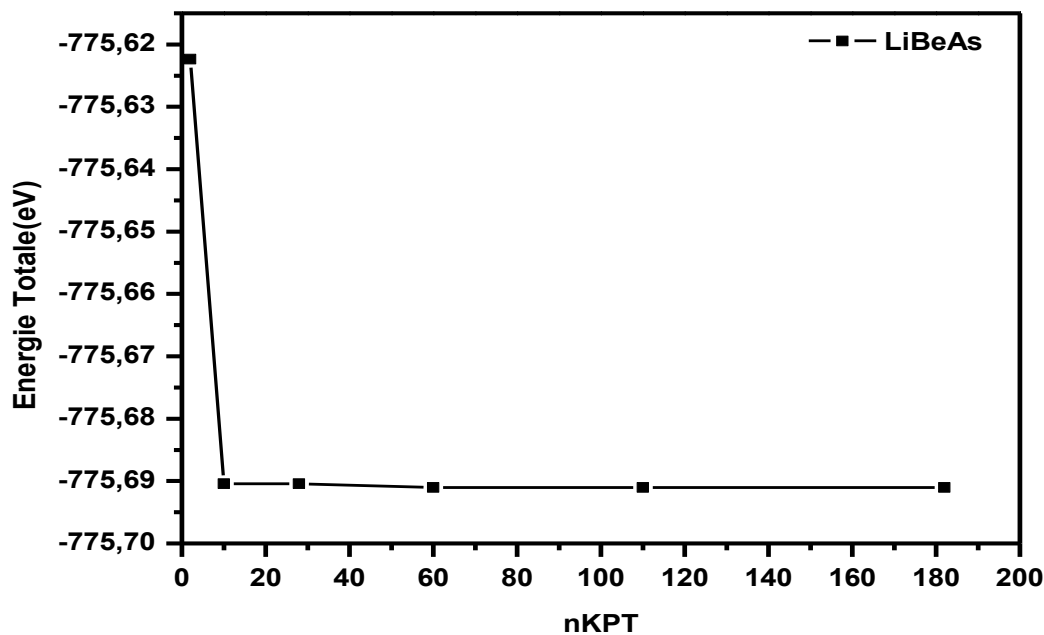


Figure 3.3. Teste de convergence de l'énergie totale en fonction du nombre de point pour le composé LiBeAs

A travers les deux figures suivantes (3.2) et (3.3), l'énergie totale E_{Tot} a été représentée en fonction de l'énergie de coupure E_{Cut} , et du nombre de points nkpt respectivement, où nous avons obtenu les résultats suivants :

✓La figure (3.2) : L'énergie de coupure dans l'expansion des ondes planes est de $E_{\text{Cut}} = 80\text{Hartree}$.

✓La figure (3.3) : La zone de Brillouin est échantillonnée selon un schéma Monk horst – Pack avec des grids de $(6 \times 6 \times 6)$

3.4. Propriétés structurales

Avant d'accéder à l'étude des propriétés physiques notamment les propriétés électroniques, thermodynamiques ...) d'un matériau, il est nécessaire de connaître d'abord ses propriétés structurales. C'est une étape très importante pour obtenir des informations sur ses paramètres de structures, en particulier son paramètre de maille a_0 , son module de compressibilité B_0 et sa dérivé B_0' . Cette première procédure permet de prédire la phase la plus stable ou d'équilibre du matériau. Ces paramètres sont déduits systématiquement à partir des courbes de variation de l'énergie totale

en fonction du volume. En effet en ajustant les courbes obtenues par nos calculs par l'équation d'état de Murnaghan[14] donnée par l'expression suivante :

$$E(V) = E_0 + \left[\frac{\beta_0 V'}{\beta'_0 (\beta'_0 - 1)} \right] \cdot \left[\beta'_0 \left(1 - \frac{V_0}{V} \right) + \left(\frac{V_0}{V} \right)^{\beta'_0} - 1 \right] \quad (3.1)$$

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

$E(V)$ représente l'énergie totale en fonction du volume V .

E_0 est l'énergie totale à l'équilibre. β_0 le module de compressibilité défini par :

$$\beta_0 = V_0 \left(\frac{\delta^2 E}{\delta V^2} \right) \quad (3.2)$$

La dérivée du module de compressibilité β_0 est donnée par :

$$\beta'_0 = \frac{\delta \beta_0}{\delta P} \quad (3.3)$$

Le paramètre du réseau à l'équilibre correspondant à l'état fondamental est déduit à partir du minimum de la courbe $E_{tot}(V)$. La figure (3.4) représente l'ajustement des points $E_{tot}(V)$ à l'aide de l'équation d'état de Murnaghan (3.1) pour le composé LiBeAs en utilisant l'approximations GGA.

L'ensemble des résultats des paramètres structuraux de l'état fondamental (paramètre de réseau a_0 , module de compressibilité β_0 ainsi que de sa dérivée par rapport à la pression β'_0) pour le composé LiBeAs sont rassemblées dans le tableau (3.1), en comparaison avec d'autres valeurs théoriques disponibles.

| Composé | a_0 (Å) | β_0 (Gpa) | β'_0 | E_0 (eV) | Volume (Å ³) | Référence |
|---------|-----------------------|-----------------------|----------------------|-----------------------|-----------------------------|----------------|
| LiBeAs | 5.58 ^{a)} , | 65.11 ^{a)} , | 3.85 ^{a)} , | -775.69 ^{a)} | 43.42 ^{a)} | a.Nos cal |
| | 5.59 ^{b)} | 81.04 ^{d)} | | | | b.Réf.Théo[15] |
| | | | 5.3679 ^{d)} | | | c.Réf.Théo[16] |
| | 5.578 ^{c)} , | | | | | d.Réf.Théo[17] |
| | 5.4760 ^{d)} | | | | | |

Tableau 3.1. Constante de réseau a , le module de compression β_0 , et sa dérivée par rapport à la pression, l'énergie d'équilibre E_0 et volume de maille élémentaire pour le composé LiBeAs

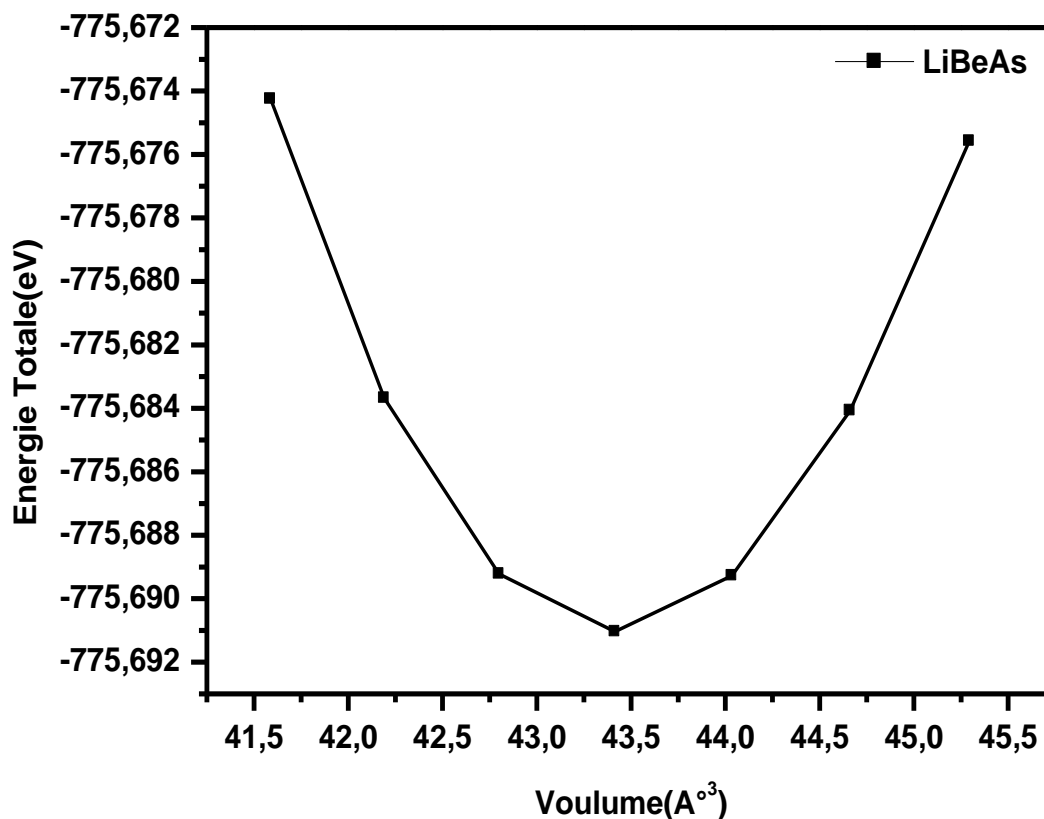


Figure 3.4. La variation de l'énergie totale en fonction du volume de composé LiBeAs

D'après le tableau (3.1) et par comparaison de plusieurs références, on constate que nos résultats sont en bon accord avec les résultats théoriques où :

✓ Nous notons que la valeur de constante de réseau obtenue est très proche de ces valeurs tirées des références [15, 16, 17], avec une erreur relative de 0.17 % , 0.035% et 1.89 % respectivement.

✓ En ce qui concerne le paramètre de module de compressibilité, il est également proche de la valeur empirique mentionnée en référence [17] avec une erreur relative de 19.65% et de sa dérivé β'_0 , il est également proche de la valeur empirique mentionnée en référence [17] avec une erreur relative de 28.21%.

3.5. Propriétés électroniques

L'importance des propriétés électroniques d'un matériau réside dans le fait qu'elles nous permettent d'analyser et de comprendre la nature des liaisons formées entre les différents éléments qui constituent ce matériau. De ce fait, il est indispensable d'étudier les structures de bandes ainsi que les densités d'états électroniques pour une meilleure interprétation des propriétés physiques qui en découlent et le type métaux physiques (métal, semi-conducteur. Isolant).

3.5.1. Structure de bandes d'énergie

Les bandes de valence et les bandes de conduction sont séparées par une bande interdite ou gap. Par définition, le gap d'énergie indique la différence entre le maximum de la bande de valence et le minimum de la bande de conduction.

La figure (3.5) représente les structures des bandes électroniques calculées le long des directions de haute symétrie de la zone de Brillouin pour le composé LiBeAs.

D'après la figure (3.5) , on remarque la valeur maximale de la bande de valence pour nos composé LiBeAs est au point (Γ) et que la valeur minimale de la bande de conduction est au point (X) , c'est-à-dire que le composé LiBeAs a un gap énergétique indirect qui est égale $E^{\Gamma \rightarrow X} = 0.97\text{eV}$.

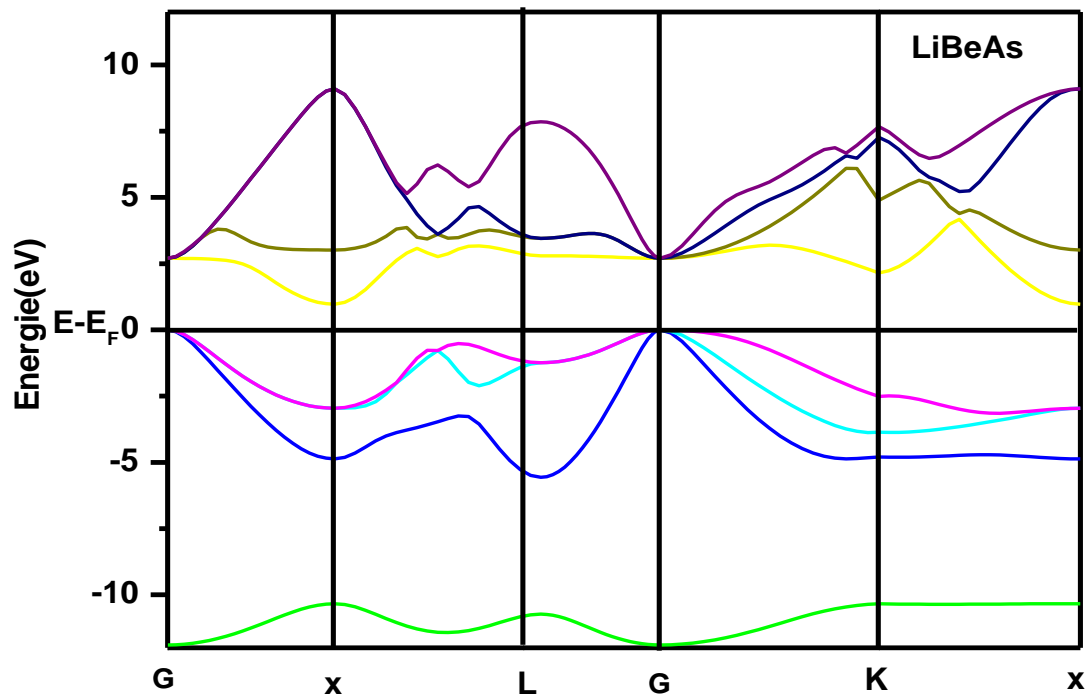


Figure 3.5. Structures de bandes électroniques de composé LiBeAs

Le tableau (3.2) montre les valeurs de gaps fondamentaux obtenus et une valeur de gap énergétique extraite d'autre référence théorique [15], en les comparants, on constate que leurs valeurs sont proches et qu'il n'y a qu'une légère différence entre elles, avec une erreur relative de 2 %.

| Composé | $E^{\Gamma \rightarrow X}$ (eV) | $E^{\Gamma \rightarrow L}$ (eV) | $E^{\Gamma \rightarrow \Gamma}$ (eV) | $E^{\Gamma \rightarrow K}$ (eV) | Référence |
|---------|---------------------------------|---------------------------------|--------------------------------------|---------------------------------|-------------------|
| LiBeAs | 0.97 ^{a)} | 2.798 ^{a)} | 2.701 ^{a)} | 2.149 ^{a)} | a. Nos cal |
| | 0.990 ^{b)} | | | | b. Réf. Théo [15] |

Tableau 3.2. Valeurs des gaps énergétiques de composé LiBeAs

3.5.2. Densité d'états électroniques

Pour mieux analyser la structure électronique du composé LiBeAs, nous avons calculé les densités d'états (DOS, Density Of States), La densité d'états (DOS) est une grandeur physique importante pour la compréhension des propriétés physiques d'un matériau. La plupart des propriétés de transport sont déterminées sur la base de la connaissance de la densité d'états. Elle permet aussi de connaître la nature des liaisons chimiques dans un matériau (en calculant le taux d'occupation de chaque état atomique) et par conséquent, le transfert de charge entre les atomes.

En physique du solide, la densité d'états électroniques quantifie le nombre d'états électroniques possédant une énergie donnée dans le matériau considéré.

Ces courbes donnent des informations sur la contribution de chaque atome (densité d'états totale TDOS) et de chaque orbitale (densités d'états partielles PDOS).

Les densités d'états totales (TDOS) et partielles (PDOS) obtenues par l'approximation GGA de composée LiBeAs dans la structure cubique à face centrée sont montrées sur la figure (3.6). Nous avons analysé la contribution des anions et cations à chaque série de bandes en décomposant la densité totale des états en contributions d'orbitales s et p. Notons que le niveau d'énergie de Fermi est pris comme origine des énergies situé à 0 (eV). Où nous pouvons distinguer à partir de l'origine des énergies 3 régions importantes sont :

Dans la bande de valence il y a deux ensembles, au-dessous du niveau de Fermi, la première région est située sur le domaine $[-11.84, -10.34]$ eV. Dans cette région la contribution de l'orbitale s de (As) est dominante avec une très faible contribution de l'orbitale s de (Be) et s de (Li), La deuxième région est située entre $[-5.47, -0.34]$ eV. Elle provient avec une forte participation de l'orbitale s de (Be) et s de (As), p de (As) et une très faible contribution de l'orbitale s de (Li). La bande de conduction est située sur le domaine $[1.28, 5.39]$ eV. Dans cette zone la contribution qui est dominante est pour l'orbitale s de (Be) et s de (As) avec une faible participation de l'orbitale s de (Li) et P de (As).

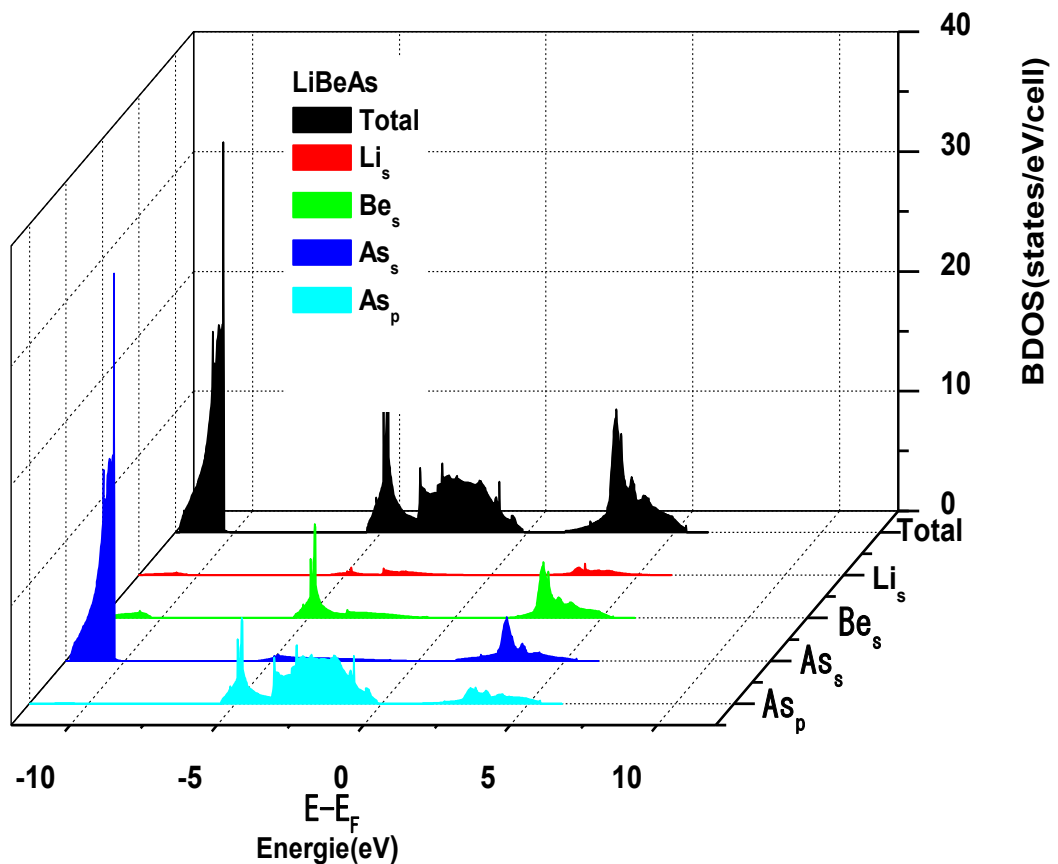


Figure 3.6. La densité d'état totale et partielles en fonction de l'énergie de composé LiBeAs

3.6. Propriétés thermodynamiques

La thermodynamique est la science qui s'intéresse aux rapports qui existent au sein de la matière entre des propriétés très générales telles que l'énergie, la pression ou la température, ainsi qu'à la façon dont évolue l'état de ces systèmes.

Pour étudier les propriétés thermiques de ce composé sous l'effet de la température considérés dans la présente thèse, nous avons employé l'approximation quasi-harmonique de Debye [13] Implémentés dans le programme Gibbs, pour rendre compte des réactions d'un matériau.

Cette partie est consacrée à l'étude des propriétés thermodynamiques pour le composé LiBeAs. Nous allons présenter et discuter les résultats obtenus concernant l'évolution en fonction de la température jusqu'à 1000 K du module de compression, le volume, capacité calorifique à

volume constant, capacité calorifique à pression constante et l'entropie S et le coefficient de dilatation thermique.

3.6.1. Variation des paramètres thermodynamiques en fonction de la température

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

La variation relative de paramètre de maille en fonction de la température pour le composé LiBeAs, dans l'approximations GGA est montrée sur la figure (3.7). Nous pouvons remarquer que le paramètre du réseau augmente quasi-linéairement avec l'augmentation de la température. Nous pouvons noter à partir de cette courbe, que le paramètre du réseau est presque constant dans l'intervalle de température 0-100 K. La dilatation du réseau n'apparaît qu'au-delà de cette température.

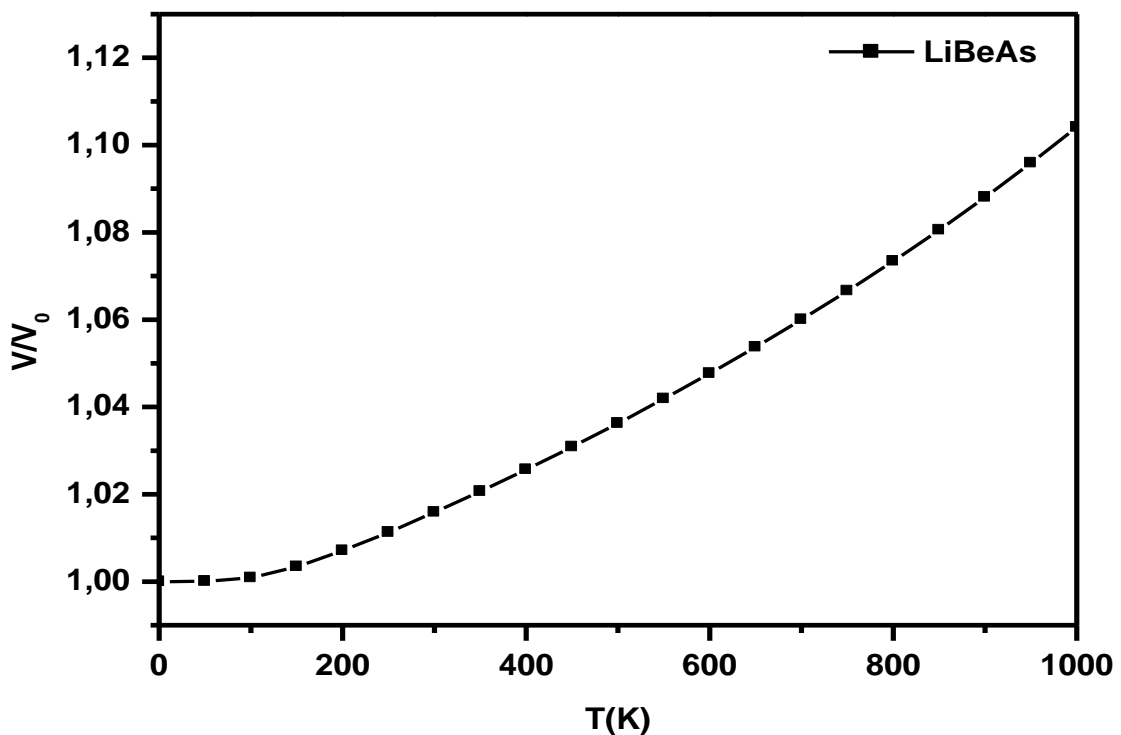


Figure 3.7. La variation relative du volume (V/V_0) par rapport à la température pour le composé LiBeAs.

La figure (3.8) présente la variation relative du module de compression β/β_0 en fonction de la température. On remarque que le module de compression est quasi constant dans l'intervalle de

température 0 à 100K, au-dessus de cette température ($T > 100K$), le module de compression diminue avec l'augmentation de la température. La décroissance du module de compression avec l'accroissement de la température s'explique par l'augmentation du volume de matériau étudié résultante de l'augmentation de la température.

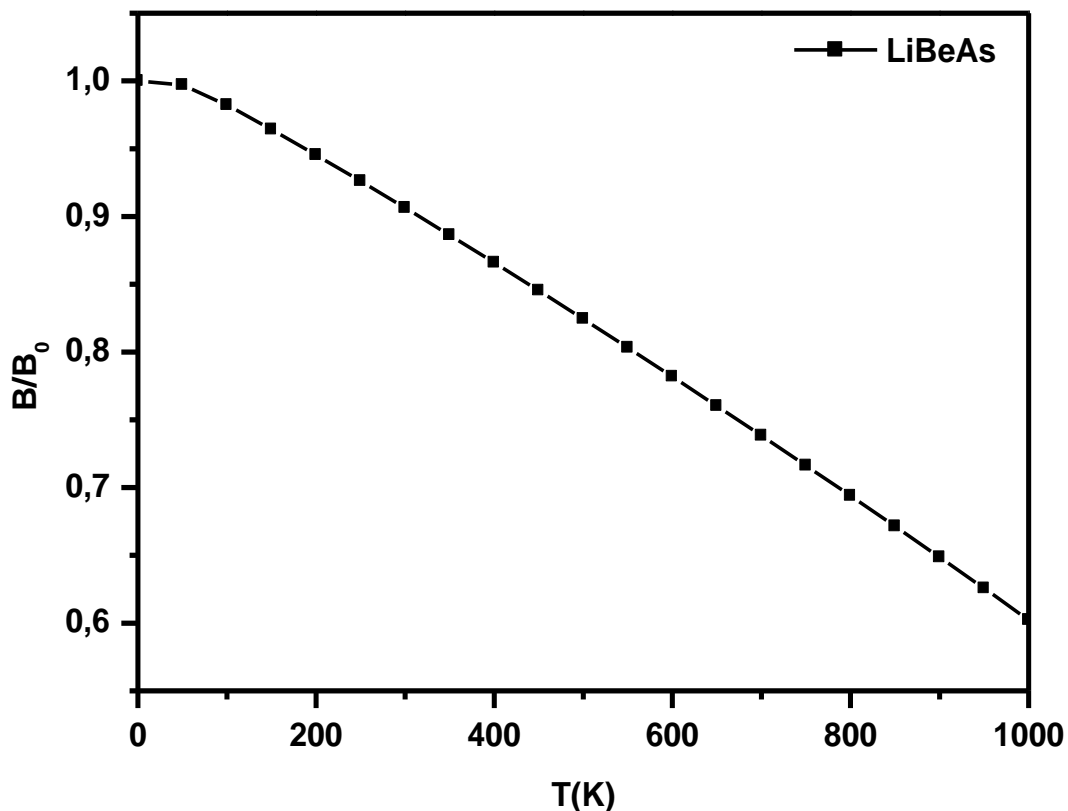


Figure 3.8. La variation relative du module de compression (β/β_0) de composé LiBeAs en fonction de la température

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

La figure (3.9) et (3.10) représente les changements de la capacité calorifique à pression constante et à volume constant successivement en fonction de la température pour le composé LiBeAs, où nous notons dans le premier à basses températures que la capacité calorifique à pression constante augmente rapidement à mesure que la température augmente et elle est proportionnelle à T^3 , mais à des températures élevées qui dépassent le degré 400K La capacité

thermique à pression constante se comporte de manière linéaire.

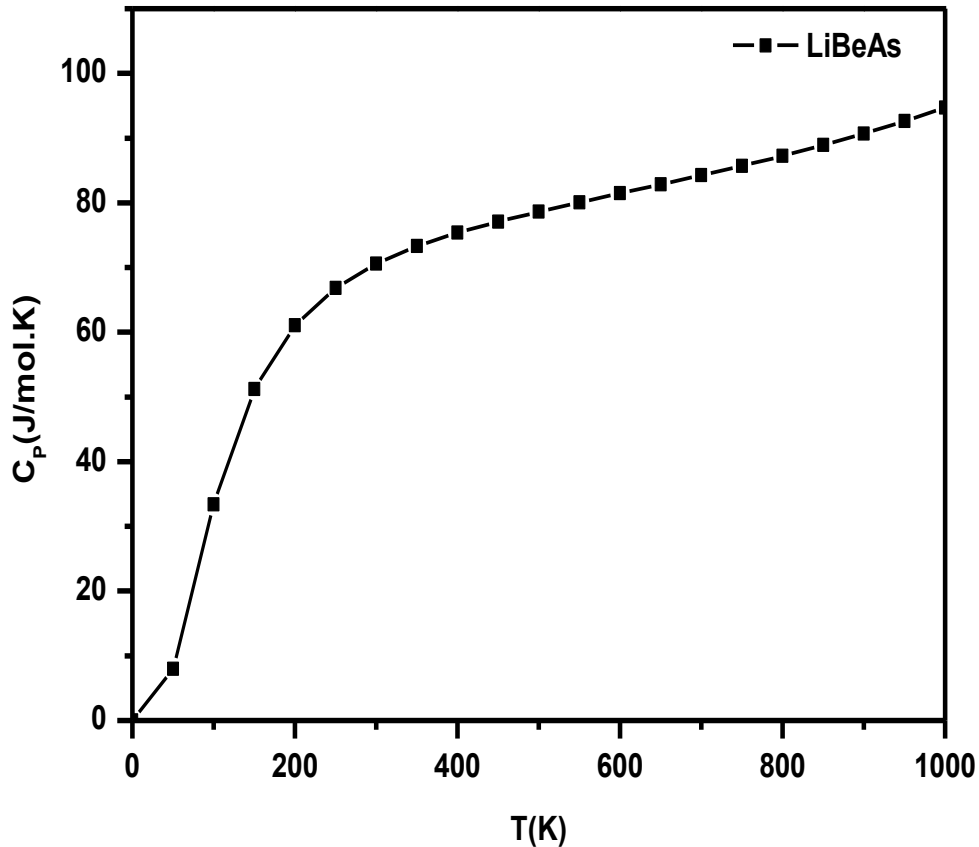


Figure 3.9. Changement de la capacité calorifique à volume constant de composé LiBeAs en fonction de la température

Quant au second, on remarque, à des températures plus basses, la capacité thermique à volume constant augmente rapidement avec l'augmentation de la température et elle est proportionnelle à T^3 , et elle augmente lentement à des températures plus élevées, approchant une valeur limite égale à 74.33 J/mol.k, qui est la valeur de Dulong-Petit). D'après ce résultat, C_v est indépendante de la température ; ce comportement est commun à tous les solides à haute température indiquant que l'énergie thermique à haute température excite tous les modes de phonons.

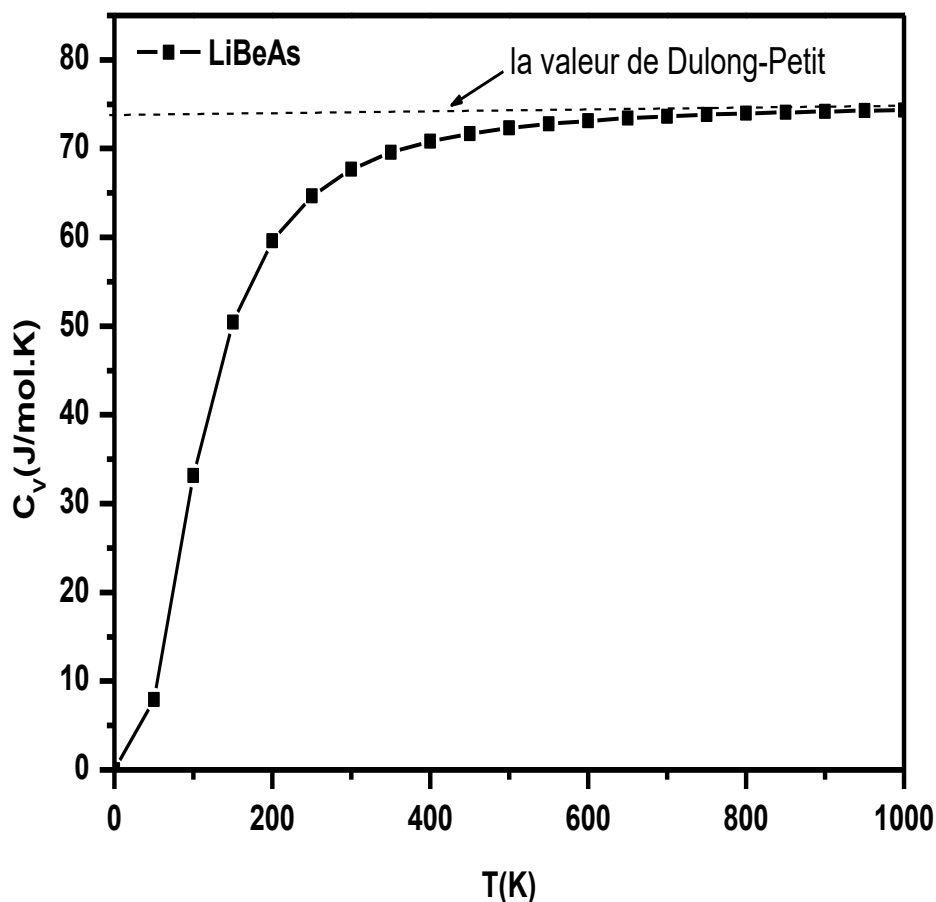


Figure 3.10. Changement de la capacité calorifique à volume constant C_v de composé LiBeAs en fonction de la température

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

Sur une échelle microscopique, l'entropie peut être définie comme une mesure du désordre d'un système. La variation de l'entropie S par rapport à la température pour le composé LiBeAs est présentée sur la figure (3.11).

A des températures très basses, nous montrons que S augmente fortement avec l'augmentation de la température T. En fait, à des températures suffisamment basses, les excitations de vibrations proviennent uniquement de vibrations acoustiques; à des températures élevées, elle augmente lentement et devient plus semblable à un comportement sous-linéaire (l'entropie proportionnelle à T^α , $\alpha < 1$), et nous avons trouvé que La valeur calculée de l'entropie du composé étudié à $T = 300\text{K}$ est égale à $76,48 \text{ J/mol. K}$

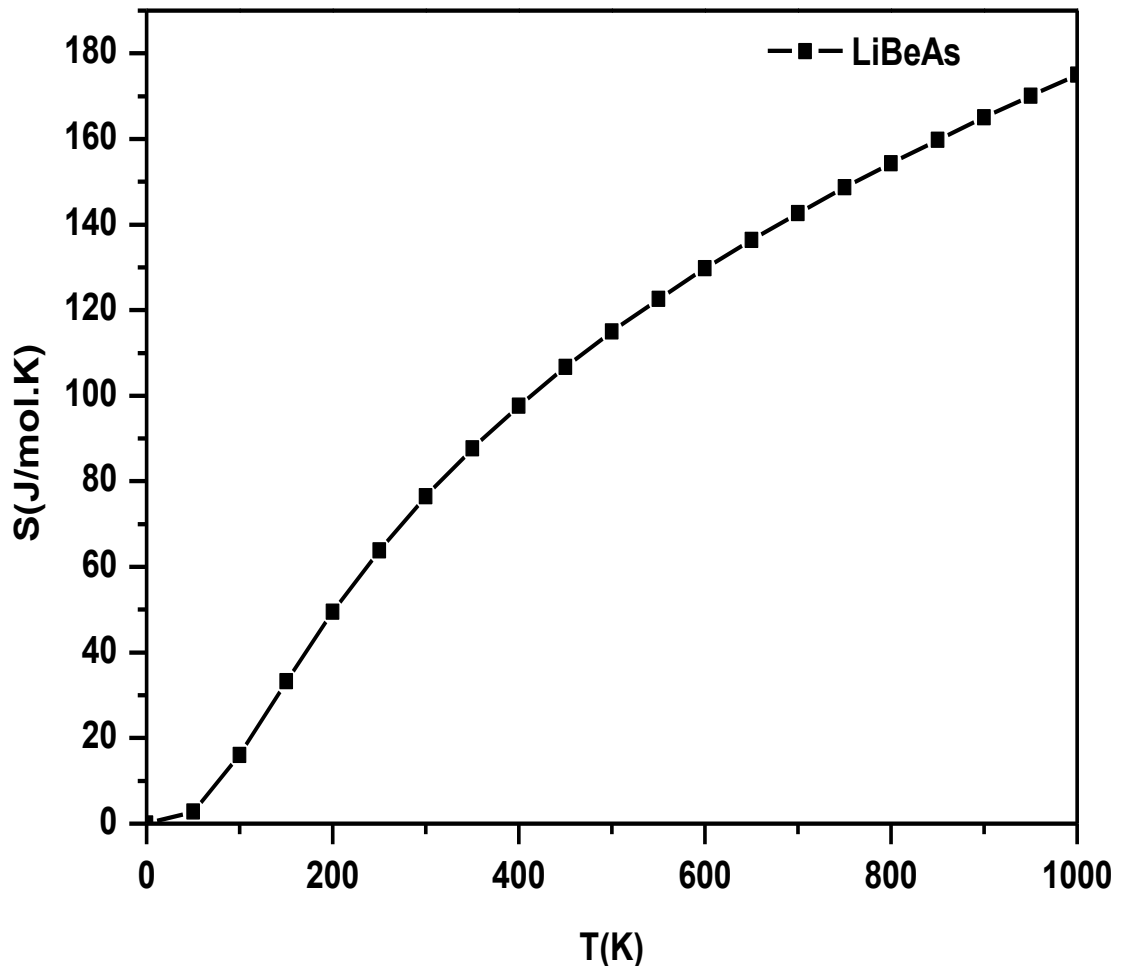


Figure 3.11. La variation de l'entropie S par rapport à la température pour le composé LiBeAs

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

La figure (3.12), nous présente l'effet de la température sur la dilatation thermique α . On montre que le coefficient d'expansion thermique α augmente avec la température jusqu'à 400 K°. Au-dessus de cette température, α s'approche progressivement d'une augmentation linéaire avec l'augmentation de la température.

A $T=300$ K, la dilatation thermique α est de sont égales à 8. (10^{-5}K^{-1}).

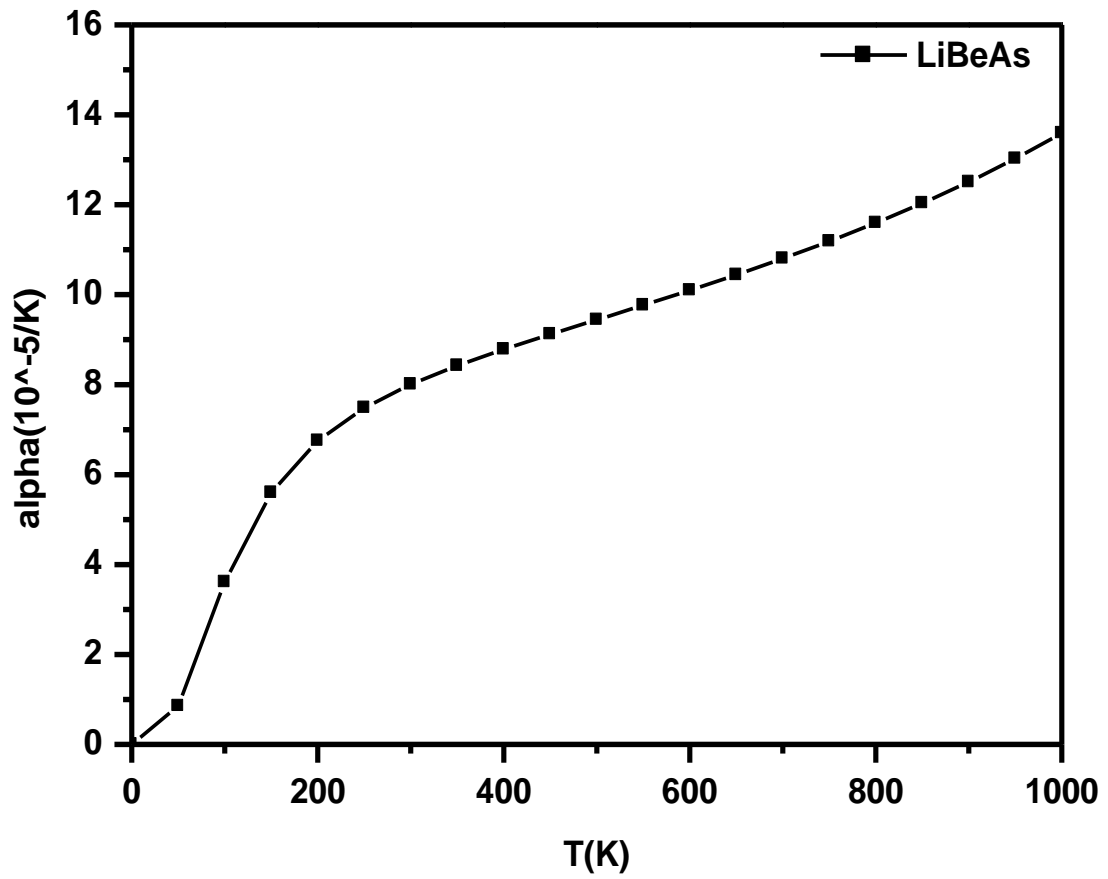


Figure 3.12. La variation du coefficient de dilatation thermique α de composé LiBeAs en fonction de la température

Références Bibliographiques

- [1] T. Graf, S. S. Parkin, and C. Felser, *IEEE Trans. Magn.* 47 (2010) 367–373.
- [2] S. Poon, *Metals*, 8 (2018) 989.
- [3] T. Zhu, C. Fu, H. Xie, Y. Liu, and X. Zhao, *Adv. Energy Mater.*, 5(2015) 1500588.
- [4] H. Lin, L. A. Wray, Y. Xia, S. Xu, S. Jia, R. J. Cava, A. Bansil, and M. Z. Hasan, *Nat. Mater.* 9 (2010) 546–549.
- [5] J. Winterlik, G. H. Fecher, A. Thomas, and C. Felser, *Phys. Rev. B* 79 (2009) 064508.
- [6] S. Kacimi, H. Mehnane, and A. Zaoui, *J. Alloys Compd.*, 587 (2014) 451–458.
- [7] L. Lin, C. Gu, J. Zhu, Q. Ye, E. Jiang, W. Wang, M. Liao, Z. Yang, Y. Zeng, J. Sheng et al., *J. Mater. Sci.*, 54 (2019) 7789–7797.
- [8] W. Wunderlich, X. Motoyama, *Mater. Re. Soc. Symp. Proc.*, U01-10 (2009) 1129-1128.
- [9] X. Gonze et al., *Comput. Phys. Commun.* 180 (2009) 2582.
- [10] P. Hohenberg, W. Kohn, *Phys. Rev.*, 136 (1964) 864.
- [11] M. Teter, *Phys. Rev. B* 48 (1993) 5031.
- [12] H. J. Monkhorst, J. D. Pack, *Phys. Rev. B* 13 (1976) 5188.
- [13] A. A. Maradudin, E.W. Montroll, G.H. Weiss, I. P. Ipatova, Academic Press, New York (1971).
- [14] F. D. Murnaghan, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*, 30 (1944) 5390.
- [15] Manoj K. Yadav, Biplab Sanyal, *Alloys and Compd.*, 622 (2015) 388-393.
- [16] S. Kacimi, H. Mehnane, A. Zaoui, *Alloys and Compd.*, 587 (2014) 451-458.
- [17] A. Amudhavalli, R. Rajeswara palanichamy, K. Iyakutti, A.K. Kushwaha, *Comput Condens. Matter*, 14(2018)55-66.

Conclusion générale

Conclusion générale

Ce travail avait pour objectif l'étude des propriétés structurales, électroniques et thermodynamique de composé half-Heusler LiBeAs, qui se cristallise dans la structure cubique à face centrée de type C1b. Nous avons utilisé un calcul ab-initio basée sur la méthode des pseudopotentiels et des ondes planes (PP-PW), sous le formalisme de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT), en utilisant l'approximation du gradient généralisé (GGA) pour le terme du potentiel d'échange et de corrélation (XC). Pour les propriétés thermodynamiques ont été explorées avec le programme GIBBS qui est basé sur le modèle quasi-harmonique de Debye.

Les résultats principaux obtenus dans ce travail sont :

Dans la première partie consacrée aux propriétés structurales, nous avons calculé le paramètre de maille a_0 , le module de compression B_0 , sa dérivée première B'_0 et l'énergie totale de la maille élémentaire de composé half-Heusler LiBeAs, nous avons noté en excellent accord de nos résultats avec les résultats obtenus théoriques.

D'un côté, nous avons déterminé la structure électronique de composé LiBeAs. Nos calculs de la structure de bandes de composé LiBeAs adoptent un gap d'énergie indirect $E^{\Gamma \rightarrow X}$. Les origines des bandes de valences et des conductions de composé LiBeAs a été étudiée et analysée en calculant la densité d'états total (TDOS) et partielle (PDOS).

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

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

Résumé

Dans ce travail, nous avons étudié les propriétés structurales, électroniques et thermodynamiques du composé half-Heusler LiBeAs dans la phase cubique (F- 43m). Nous avons utilisé un calcul ab-initio basée sur la méthode des pseudos potentiels et des ondes planes (PP-PW), sous le formalisme de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT), en utilisant l'approximation du gradient généralisé (GGA) pour le terme du potentiel d'échange et de corrélation (XC). Les propriétés thermodynamiques ont été explorées avec le programme GIBBS qui est basé sur le modèle quasi-harmonique de Debye.

Les propriétés structurales (le paramètre de maille a_0 , le module de compression B_0 , sa dérivée première B'_0), électronique (structures de bandes, DOS) et thermodynamiques (La variation du volume, le module de rigidité, le coefficient d'expansion thermique α , la capacité calorifique à volume constant C_V , capacité calorifique à pression constant C_P et l'entropie) de LiBeAs dans la phase cubique en fonction de la température, ont été calculées. Les résultats de notre simulation ont été interprétés et comparés aux résultats théoriques disponibles.

Mots clés : Théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT), half-Heusler, LiBeAs, Calcul Ab-initio, GIBBS, propriétés électroniques, Propriétés thermodynamiques.

Abstract

In this work, we have studied the structural, electronic and thermodynamic properties of the half-Heusler LiBeAs crystal in the cubic (F- 43m) phase. We performed ab-initio study based on the pseudo potential and plane wave (PP-PW) method under the formalism of the functional theory of density (DFT), using the approximation of the generalized gradient approximation (GGA) for the term of the potential for exchange and correlation (XC). The thermodynamic properties have been investigated by using the GIBBS program, which is based on the quasi-harmonic model of Debye.

The structural parameters (lattice constant a_0 , bulk modulus B_0), electronic (Band structures, DOS) and thermodynamic properties (the variation of the volume, bulk modulus and thermal expansion coefficient, heat capacity at constant volume C_V , heat capacity at constant pressure C_P and entropy) as function of temperature of the LiBeAs cubic phase, are studied. The results of our simulations are discussed and compared to theoretical results when available.

Keywords: Density functional theory (DFT), half-Heusler, LiBeAs, First principles calculation, GIBBS, Elastic constant, Thermodynamic properties.

ملخص:

في هذا العمل قمنا بدراسة الخواص البنيوية، الخواص الإلكترونية والخواص الترموديناميكية للمركب النصف - هاسلر LiBeAs الذي يتبلور على شكل مكعب (F- 43m). أجرينا الدراسة باستخدام حساب المبدأ الأول ab-initio، وتستند هذه الدراسة على الكمون الكاذب والموجات المستوية (PP-PW)، والتي تركز على نظرية الكثافة الوظيفية (DFT) في تقريب التدرج المعمم (GGA) لأجل حساب كمون التبادل-الارتباط (XC). وتم حساب الخصائص الترموديناميكية باستخدام برنامج جيبس (GIBBS) الذي يعتمد على النموذج الشبه التوافقي لDebye.

لقد قمنا بدراسة الخواص البنيوية (ثابت الشبكة a_0 ، معامل الانضغاط B_0 و المشتقة الأولى B'_0) الخصائص الإلكترونية (عصابات الطاقة و الكثافة الإلكترونية)، الخصائص الترموديناميكية (ثابت الشبكة، معامل الانضغاط، معامل التمدد الحراري، السعة الحرارية بثبوت الحجم و الضغط، الأنتروبي) بدلالة درجة الحرارة للمركب LiBeAs في الطور المكعب. كما قمنا بمقارنة نتائجنا مع النتائج النظرية المتوفرة.

الكلمات المفتاحية: نظرية الكثافة الوظيفية، نصف - هاسلر LiBeAs، حساب المبدأ الأول ab-initio، GIBBS، الخواص الإلكترونية، الخواص الترموديناميكية.