

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE
SCIENTIFIQUE

UNIVERSITE MOHAMED BOUDIAF - M'SILA

FACULTE DES SCIENCES

DEPARTEMENT PHYSIQUE

N° : Ph/MAT/06/2020.....



DOMAINE : Sciences de la matière

FILIERE : Physique

OPTION : Physique des Matériaux

Mémoire présenté pour l'obtention
Du diplôme de Master Académique

Par: Zerd Zahra

Intitulé

**Prédiction théorique de la transition de phase
structurale et les propriétés thermodynamiques
des matériaux Half-Heusler**

Soutenu le /06 /2020 devant le jury composé de:

Pr. Charifi Zoulikha

Université de M'sila

Président

Dr. Bounab Sabrina

Université de M'sila

Rapporteur

Pr. Baaziz Hakim

Université de M'sila

Examineur

Année universitaire : 2019/2020

Remerciements

Je remercie avant tout ALLAH l'Élevé le plus Puissant qui m'a offert la volonté et la santé et m'a aidé à réaliser et accomplir ce travail.

*Je tiens tout d'abord à remercier madame le **Dr. BOUNAB Sabrina** de m'avoir fait l'honneur de m'encadrer et de m'avoir fortement aidé et consacré beaucoup de son précieux temps durant l'élaboration de ce travail.*

*Je tiens aussi à remercier Mme «**CHARIFI Zoulikha** » l'éminent Professeur à l'université Mohamed Boudiaf de M'sila, qui me fait l'honneur de présider le jury de ce Mémoire.*

*Je tiens également à remercier Monsieur le **Pr. BAAZIZ Hakim** pour accepté examiner mon travail et pour son honorable participation à notre jury de mémoire.*

Mes remerciements à ma famille, mes collègues et amis pour leurs soutiens et leurs encouragements.

Enfin, Je tiens à remercier tous ceux qui m'ont aidé de près ou de loin.

Dédicace

Je dédie ce mémoire à :

A mes chers parents

A Mes frère et sœur

A toute ma famille

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

Zerd Zahra

Sommaire

Introduction générale.....	1
Référence.....	3

Chapitre I : Généralités sur les Semi-Heusler

I.1. Introduction.....	5
I.2. Alliages Heusler	5
I.2.1. Alliages Heusler inverses.....	6
I.2.2. Alliages Heusler quaternaires.....	6
I.2.3. Alliages Full-Heusler.....	7
I.2.4. Alliages Semi Heusler XYZ.....	7
I.2.4.a. Structure cristalline.....	7
I.2.4.b. Composé semi-Heusler.....	8
I.3. Les applications	10
I.4. Conclusion	11
Références.....	12

Chapitre II : FORMALISME ET MÉTHODES DE CALCULS

II.1. Introduction.....	14
II.2 . L'équation de Schrödinger d'un solide cristallin.....	14
II.2.1. Approximation de Born-Oppenheimer.....	16
II.2.2 Approximation de Hartree-Fock.....	17
II.3. Théorie de la Fonctionnelle de Densité (DFT).....	18
II.3.1. L'approche de Thomas-Fermi.....	19

II.3.2. Théorème de Hohenberg et Kohn.....	20
II.3.3. Equations de Kohn-Sham.....	21
II.3.3.1 Résolution des équations de Kohn-Sham.....	23
II.4. Différents types de fonctionnelles d'échange-corrélation.....	24
II.4.1. Approximation de la densité locale (LDA).....	26
II.4.2. Approximation du gradient généralisé GGA.....	27
II.5. Méthodes des Pseudopotentiels et ondes plans.....	27
II.5.1. Introduction.....	27
II.5.2. Théorème de Bloch et ondes planes.....	28
II.5.3. Intégration de la zone de Brillouin et points k	28
II.5.4. Approximations des Pseudopotentiels	29
II.5.4.1 Méthode de Philips et Kleinman.....	30
II.5.4.2. Pseudopotentiel à norme conservée.....	32
II.5.4.3. Pseudopotentiel de Hartwigsen Goedecker Hutter.....	33
Références.....	35

Chapitre III. Résultats et discussion

III.1. Introduction	38
III.2. Détails de calcul.....	38
III.3. Propriétés structurales de LiCaP.....	38
III.4. Stabilité de phase et transition de phase de LiCaP.....	43
III.5. Propriétés Thermodynamiques.....	46
III.6. Difficultés rencontrés au cours de préparation de ce travail.....	48
Références.....	47
Conclusion générale.....	52

Liste des figures

Figures	Titres	Pages
Figure.I.1	Tableau périodique des éléments. Le grand nombre de matériaux Heusler peut être formé par la combinaison des différents éléments selon le schéma de couleurs.	05
Figure.I.2	Représentation schématique des différentes structures des composés Heusler.	06
Figure.I.3	Structure cristalline de l'alliage Half Heusler XYZ (a) et de l'alliage Full Heusler X ₂ YZ (b).	07
Figure.I.4	(a) la structure Rock Salt, (b) la structure zinc blende et leurs relations avec la structure semi-Heusler (c) et avec la structure Heusler (d)	08
Figure.I.5	Vue d'ensemble des plus importants types de désordre pouvant survenir dans la structure semi-Heusler: (a) désordre de type CaF ₂ , (b) désordre de type NaCl, (c) désordre de type Cu ₂ MnAl, (d) désordre de type CsCl, et (e) désordre de type tungstène.	10
Figure.II.1	Interdépendance des équations de Kohn-Sham.	23
Figure.II.2	L'organigramme d'un calcul auto-cohérent de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT).	25
Figure.II.3	Illustration schématique du potentiel réel en Z/r et du pseudo-potential V_{pseudo} , ainsi que de leurs fonctions d'onde associées, Ψ_v et Ψ_{pseudo} respectivement. Les grandeurs réelles sont représentées en traits pleins, les pseudo-grandeurs en pointillés. Le rayon de coupure r_c est matérialisé par la ligne verticale en pointillés.	30
Figure.III.1	Energie totale en fonction du volume pour LiCaP dans la phase α	41
Figure.III.2	Energie totale en fonction du volume pour LiCaP dans la phase β .	41
Figure.III.3	Energie totale en fonction du volume pour LiCaP dans la phase γ .	42
Figure.III.4	Energie totale en fonction du volume pour LiCaP dans les trois phases (α, β et γ)	43

Figure.III.5	Enthalpie en fonction de la pression pour LiCaP dans les trios phases (α , β et γ).	44
Figure III.6	Variation du volume de LiCaP en fonction de la pression à plusieurs températures dans la phase- α .	45
Figure III.7	Variation du volume de LiCaP en fonction de la température à plusieurs pressions dans la phase- α .	46

Liste des tableaux

Tableaux	Titres	pages
Tableau.I.1	Différents type d'occupations des sites non équivalents dans la structure de type C1b .	08
Tableau.I.2	Occupation des sites et formules générales de différents ordres atomiques des composés semi Heusler.	09
Tableau.III.1	Les positions des atomes de composé LiCaP.	39
Tableau.III.2	Paramètre structuraux : paramètre de réseau a_0 en (Å), module de compression B_0 en (GPa) et sa dérivé B_0' de LiCaP dans les trois phases	41



Introduction générale

Introduction générale

Le développement technologique de la recherche scientifique observé par la science des matériaux dans divers domaines, y compris les matériaux thermoélectriques utilisés comme refroidisseurs Peltier à semi-conducteurs, pourraient jouer un rôle important dans une solution énergétique durable mondiale, Il se distingue par ses nombreuses propriétés électriques et thermiques.

Parmi ces substances d'importance technologique et technique figurent les composés de Heusler et semi-Heusler.

Les alliages Heusler ont une catégorie particulière de composés intermétallique nommés d'après Friedrich Heusler qui, en 1903, a rapporté que le Cu_2MnAl est un matériau ferromagnétique [1], alors que ses constituants ne le sont pas. Depuis la prédiction de la demi-métallicité par Groot et al. en 1983, de l'alliage NiMnSb , l'intérêt scientifique des alliages Heusler a été renouvelé et ces matériaux ont commencé à avoir des intérêts à la fois théoriques et expérimentaux. Donc nous s'intéressons à étudier le cas d'un alliage semi-Heuslers de formule chimique XYZ, où X et Y sont des métaux de transition et Z désigne un élément de la colonne III-V, un des sous-réseaux cubiques dans la structure C1b avec le groupe d'espace F43m. Leurs structures électroniques et leurs propriétés sont déterminées grâce au nombre d'électrons de valence.

Actuellement, les méthodes de simulation ont joué un rôle très important pour la détermination de différentes propriétés; en effet, elles ont donné une nouvelle dimension à l'investigation scientifique de nombreux phénomènes physiques et chimiques. Parmi ces méthodes, les méthodes ab initio qui sont devenues aujourd'hui un outil de base très important pour le calcul des différentes propriétés des systèmes les plus complexes, parfois elles ont pu remplacer les expériences très coûteuses et qui ne sont pas réalisables en laboratoire, ou même qui sont très dangereuse. Ces nouvelles méthodes de calculs qui exploite l'outil informatique repose sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT). Cette dernière a connu de nombreuses réussites dans le domaine de la prédiction des propriétés des matériaux tel que les propriétés structurales, électroniques, élastiques, optiques, et thermodynamiques.

Ce mémoire a pour but d'étudier les propriétés structurales (les paramètres du réseau cristallin, module de compression) de l'alliage Half-Heusler LiCaP dans les trois phases α , β et γ , ainsi d'étudier la stabilité des phases et déterminer la pression de transition structurale. À partir d'une étude théorique en utilisant la méthode des pseudopotentiels combinée avec les ondes planes dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de la densité [2,3], nous avons utilisé également le modèle quasi-harmonique de Debye implémenté dans le programme Gibbs2 [4,5] pour étudier l'effet de la pression et la température sur notre matériau semi-Heusler LiCaP.

Le travail présenté dans cette mémoire est organisé comme suit :

- ❖ **Le premier chapitre** présente Généralités et des informations sur les alliages Heusler et half-Heusler avec les applications les plus connues.
- ❖ **Le deuxième chapitre** est consacré à la description de formalisme de calcul, 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. et consacré à la méthode de pseudo potentiels couplés avec les ondes planes.
- ❖ **Le dernier chapitre** (troisième chapitre) est consacré à la présentation et à la discussion des résultats obtenus concernant les propriétés structurales, et thermodynamiques de composé LiCaP. Finalement nous terminons par une conclusion générale.

Référence

- [1] F.Heusler, W.Starck, E.Haupt, Verh DPG 5 (1903) 220.
- [2] W. Kohn, L. J. Sham, Phys. Rev. A 1133 (1965) 140.
- [3] L. H. Thomas, Pro. Cambridge Philos. Soc. 23 (1927) 542
- [4] A. Otero-de-la-Roza , V. Luaña, GIBBS2. Comput. Phys. Commun. 182 (2011) 1708.
- [5] A. Otero-de-la-Roza, V. Luaña, GIBBS2. Phys. Commun. 182 (2011) 2232.

Chapitre I

*Généralités sur les
Half-Heusler*

I.1. Introduction

L'histoire de l'une des classes les matériaux les plus passionnants remonte a l'année 1903, lorsque Fritz Heusler a découvert qu'un alliage de composition Cu₂MnAl se comporte comme un ferromagnétique, bien que ses éléments constitutifs ne soient pas magnétique [1,2]. Ce matériau remarquable et ses équivalents, qui comprennent maintenant une vaste collection de plus de 1000 composés, sont maintenant connus comme composés ou alliages Heusler. Ce sont des matériaux semi-conductrices ou métalliques ternaires avec un mélange 01: 01: 01 (également connu sous nom "SemiHeusler") ou d'un mélange 02: 01: 01 stœchiométrie connu sous le nom du " Full-Heusler". Les propriétés de nombreux composés Heusler peuvent prédire simplement en comptant le nombre d'électrons de valence [3]. Par exemple, les alliages de Heusler non magnétique composés a environ 27 électrons de valence sont supraconducteurs, par contre les semi-conducteurs affichent une autre catégorie importante avec plus de 250 composées et sont considères comme de nouveaux matériaux pour les énergies solaires.

I.2. Alliages Heusler

Les combinaisons possibles des éléments pouvant formés ces matériaux peuvent être regroupés dans *la figure I.1*. En effet, un grand nombre d'alliage Heusler peut être formé par la combinaison des différents éléments selon le schéma de couleurs

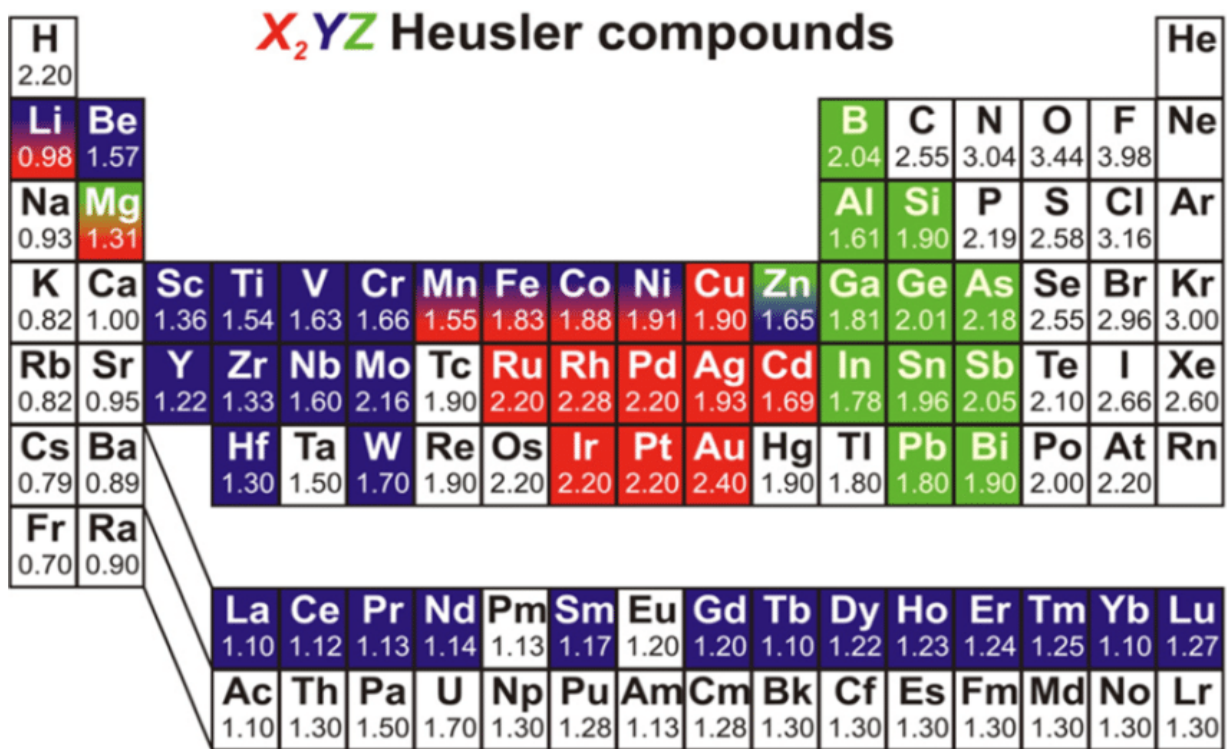


Figure. I.1 Tableau périodique des éléments. Le grand nombre de matériaux Heusler peut être formé par la combinaison des différents éléments selon le schéma de couleurs.

Dans la littérature, il existe plusieurs types d'alliages Heusler tels que *la figure .I.2* représente ces différents types d'alliages :

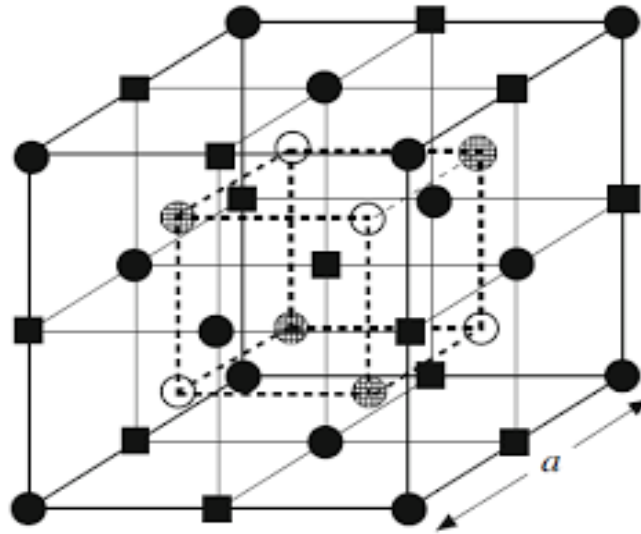


Figure. I.2 : Représentation schématique des différentes structures des composés Heusler [4].

	●	○	■	⊗
	A	B	C	D
Semi-Heusler (C1_b) : XYZ	X	Y		Z
Full-Heusler (L2₁) : X₂YZ	X	Y	X	Z
Heusler quaternaire :(XX') YZ	X	Y	X'	Z
Heusler inverse (XA) : X₂YZ	X	X	Y	Z

I.2.1. Alliages Heusler inverses

Les Full-Heusler inverses ont la formule X_2YZ où la valence de l'atome du métal de transition X est plus petite que celle de Y. Comme conséquence, les composés inverses Heusler cristallisent dans la structure dite XA ou $X\alpha$, où la séquence des atomes est X-X-Y-Z et le prototype est Hg_2TiCu [5].

I.2.2. Alliages Heusler quaternaires

Une autre famille de Heusler de type LiMgPdSn, également connue sous le nom de composés Heusler de type LiMgPdSb [6] appelés Heusler quaternaires. Ce sont des composés quaternaires de formule chimique $(XX')YZ$ où X, X' et Y sont des atomes de métaux de transition. La valence de X' est plus basse que la valence de X, et la valence de l'élément Y est inférieure à la valence des deux X et X'.

I.2.3. Alliages Full-Heusler

Full-Heusler de type X_2YZ qui cristallisent dans le groupe d'espace cubique Fm-3m (groupe d'espace N° 225) avec Cu_2MnAl (L21) comme prototype [7]. Les atomes X occupent la position 8c ($1/4, 1/4, 1/4$), les atomes Y et les atomes Z sont situés aux positions 4a (0, 0, 0) et 4b ($1/2, 1/2, 1/2$), respectivement. Cette structure se compose de quatre sous-réseaux cfc interpénètres, deux sont occupés par l'atome X. Une structure de type Rock Salt est formée par les éléments les moins et les plus électropositifs (atomes Y et Z). En raison du caractère ionique de leur interaction, ces éléments ont les coordonnées octaédriques. D'autre part, tous les sites tétraédriques sont occupés par l'atome X. Cette structure peut aussi être considérée comme une structure zinc blende. Dans la littérature, les composés Heusler sont souvent décrits par une superstructure CsCl [8].

I.2.4. Alliages Semi Heusler XYZ

Alliages semi-Heusler « Half-Heusler » ont une formule chimique XYZ et sont constitués de deux parties ; une partie covalente et une autre partie ionique. Les atomes X et Y ont un caractère cationique distinct, tandis que Z peut être considéré comme l'équivalent anionique. Leurs structures cristallographiques est C1b avec le groupe d'espace cubique F-43m (groupe d'espace N° 216).

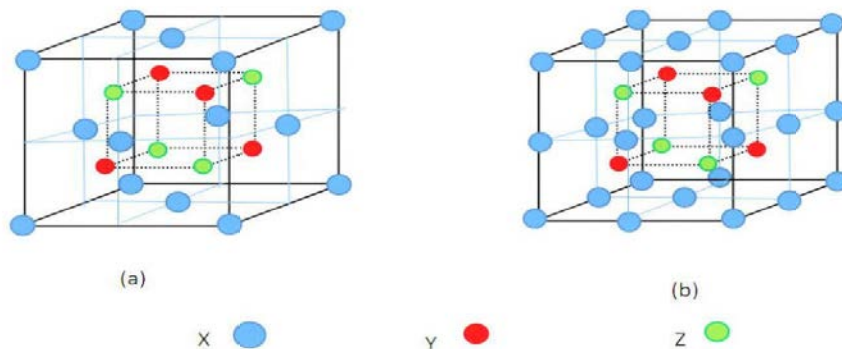


Figure. I.3 : Structure cristalline de Half Heusler alliage XYZ (a) et de Full Heusler alliage X_2YZ (b)[9].

I.2.4.a. Structure cristalline

Les alliages demi-Heusler ont la formule générale XYZ et cristallisent dans une structure cubique non-centrosymétrique (groupe spatial numéro 216, $Fm\bar{3}C1b$) qui peut être dérivée de la structure tétraédrique de type ZnS par un remplissage des sites octaédriques du réseau (*Figure.I.4*).

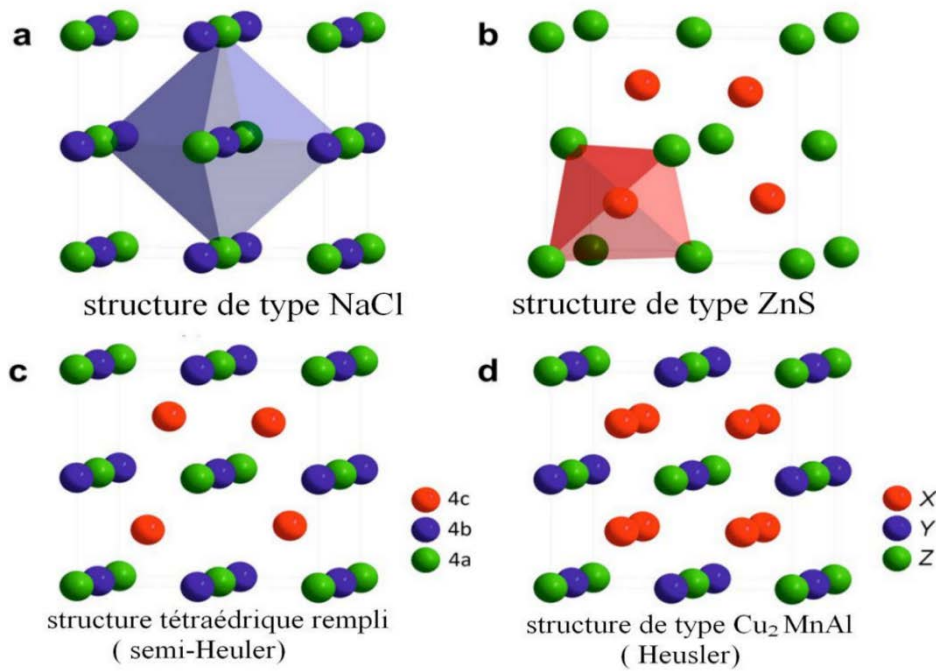


Figure.I.4. (a) la structure Rock Salt, (b) la structure zinc blende et leurs relations avec la structure semi-Heusler (c) et avec la structure Heusler (d) [10].

Ce type de structure demi-Heusler peut être caractérisé par l’interpénétration de trois sous-réseaux cubique à faces centrées (cfc), dont chacun est occupée par les atomes X, Y et Z [11]. Les positions occupées sont 4a (0, 0, 0), 4b (1/2, 1/2, 1/2), et 4c (1/4, 1/4, 1/4). En principe, trois arrangements atomiques non équivalents sont possibles dans ce type de structures telles que résumés dans *le*

Tableau. I.1 : Différents type d’occupations des sites non équivalents dans la structure de type C1b.

	4a	4b	4c
Type I	X (0, 0,0)	Y (1/2,1/2,1/2)	Z (1/4,1/4,1/4)
Type II	Z (1/4,1/4,1/4)	X (0, 0,0)	Y (1/2,1/2,1/2)
Type III	Y (1/2,1/2,1/2)	Z (1/4,1/4,1/4)	X (0, 0,0)

I.2.4.b. Composé semi-Heusler

Un aperçu des types potentiels de désordre apparaît dans la figure (I.4), et une description détaillée de tous les arrangements atomiques possibles avec la structure Heusler [12].

Le **tableau I.2** résume les différents types de désordre atomique peuvent être observés pour la structure semi-heusler C1b [12] ainsi que les différentes notations en fonction de la base de données pour les structures « Strukturberichte » (SB), ainsi que le groupe d'espace sont présentés pour l'ensemble des structures pour ces alliages Heuslers

Tableau I.2 : Occupation des sites et formules générales de différents ordres atomiques des composés semi Heusler.

Occupation des sites	Formule générale	Type de structure ICSD	SB	Pearson	Groupe d'espace
4a, 4b, 4c	XYZ	LiAlSi(MgAgAs) ^a	C1 _b	cF16	F-43m (N°. 216)
4a=4b, 4c	XZ ₂	CaF ₂	C1	cF12	Fm-3m(N°. 225)
4a, 4b,4c=4d,	X ₂ YZ	Cu ₂ MnAl	L21	cF16	Fm-3m(N°. 225)
4a=4b, 4c=4d	XZ	CsCl	B2	cP2	Pm-3m(N°. 221)
4a=4c, 4b=4d	YZ	NaTl	B32a	cF16	Fd-3m (N°. 227)
4a=4b=4c=4d	X	W	A2	cI2	Im-3m (N°. 229)

Un mélange dans les positions de Wyckoff 4a et 4b des atomes donne une structure de type CaF₂ (C1, groupe d'espace Fm-3m, n ° 225). Contrairement à cela, les sites vacants peuvent devenir partiellement occupés, alors que dans le même temps, les positions vacantes sont introduites dans les autres sous-réseaux. Ainsi, une occupation partielle des sites 4d accompagnée par des vides sur les sites 4c donne une structure de type Cu₂MnAl (L21, groupe d'espace Fm-3m, n° 225), et un mélange supplémentaire des atomes sur les positions 4a et 4b conduit à un désordre de type

CsCl (B2, Pm-3m, n° 221). D'autre part, si le site du réseau vacant est occupé partiellement par des atomes à partir du site 4b accompagné par un brassage des positions de 4a et 4c, on obtient une structure de type NaTl (B32a, Fd-3m, n° 227). Enfin, une distribution totalement aléatoire des trois atomes sur les quatre positions possibles donne lieu à un désordre de type tungstène (W, Im-3m, n° 229).

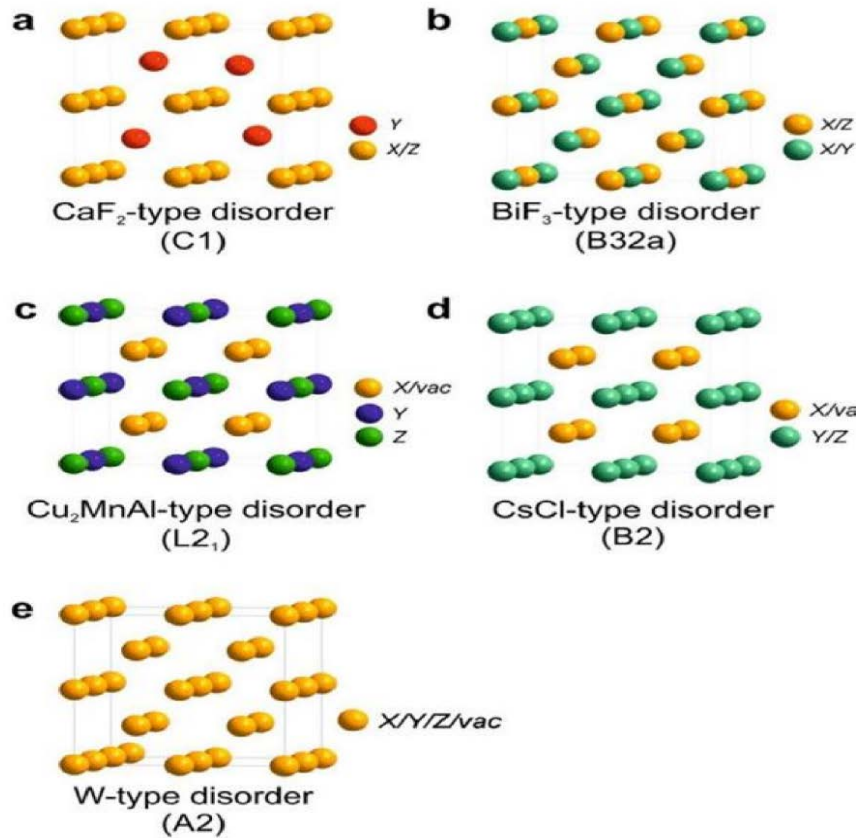


Figure I.5 : Vue d'ensemble des plus importants types de désordre pouvant survenir dans la structure semi-Heusler: **(a)** désordre de type CaF₂, **(b)** désordre de type NaTl, **(c)** désordre de type Cu₂MnAl, **(d)** désordre de type CsCl, et **(e)** désordre de type tungstène.

I.3. Les applications

- Il est utilisé dans le domaine de l'ingénierie comme la construction antisismique, il possède d'excellentes propriétés mécaniques.
- Ailes intelligentes utilisées dans les avions, où la forme de l'aile doit être adaptée à l'environnement environnant.

- Dans l'industrie spatiale grâce à sa résistance aux pressions

I.4. Conclusion

Dans ce chapitre, on a donné un aperçu général sur les alliages Heusler et plus précisément les alliages semi-Heusler et plusieurs les application de ces alliages .

Pour étudier ces alliages théoriquement plusieurs méthodes on été proposer. Dans le deuxième chapitre nous allons donnée quelques notions sur la Théorie de la Fonctionnelle de Densité (DFT) a fin de pouvoir étudier ses derniers.

Références

- [1] F. Heusler, W. Starck, E. Haupt, Verh DPG 5 (1903) 220.
- [2] F. Heusler, Verh DPG 5(1903) 219.
- [3] C. Felser, G.H. Fecher, B. Balke, Angew Chem Int Ed 46 (2007) 668.
- [4] C. Felser, H. Atsufumi. Heusler Alloys Properties, Growth, Applications. Springer Series in Materials Science 222 (2016).
- [5] Le magazine d'information de l'université Paris-Sud, janvier- février 2008 numéro 69
- [6] D. Xu, G. Liu, G.H. Fecher, C. Felser, Y. Li, H. Liu, J. Appl. Phys. 105, (2009) 07E901.
- [7] J. M. Johnson. J S Moodera and R H Meservey. Spin-polarized tunneling Magnetoelectronics. Elsevier, Boston (2004) 163.
- [8] S. Belghit. Étude des propriétés électronique et magnétiques de l'alliage de Heusler FeCo. Mémoire de Master en physique. Université de Larbi Tébessi-Tépassa.(2016).
- [9] M. Houria Propriétés structurales, électroniques magnétiques et thermodynamiques de l'état fondamentale des composés KCrZ (Z=S, Se, Te). Mémoire de Master en physique. Université de MOHAMED BOUDIAF-MSILA.
- [10] N. Mott. Adv. Phys. 13. (1964) 325.
- [11] P.J. Webster, K.R.A. Ziebeck, Landolt-Börnstein - group III condensed matter, vol. 19C. Berlin: Springer; 75-184, (1988).
- [12] G. E. Bacon, J.S. Plant, J Phys F Met Phys 1(1971) 524.

Chapitre II

*FORMALISME ET
MÉTHODES DE CALCUL*

II.1. Introduction

La connaissance de la structure électronique joue un rôle déterminant dans la compréhension des propriétés physique et chimiques des matériaux. Le calcul de la structure électronique d'un cristal revient à résoudre le problème des interactions entre un grand nombre de noyaux et d'électrons, ce qui rend la résolution directe de l'équation de Schrödinger impossible.

Nous commençons ce chapitre par un rappel sur l'équation de Schrödinger qui est le point de départ de tous les développements des méthodes de calcul ab initio et décrire brièvement l'approximation de Born-Oppenheimer, la théorie de Hartree et la théorie de Hartree-Fock. Par la suite nous présentons les fondements de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT).

II.2. L'équation de Schrödinger d'un solide cristallin

L'équation fondamentale à résoudre et de décrire la structure électronique d'un système à plusieurs noyaux et électrons est l'équation établie par Erwin Schrödinger (1887-1961) en 1925 [1], appelée l'équation de Schrödinger.

Les solides sont constitués par une association de particules élémentaires : les ions (noyaux) lourds de charge positive et les électrons légers de charge négative. Le problème général est d'essayer de calculer toutes les propriétés de ces particules (ions + électrons) à partir des lois de la mécanique quantique, à l'aide de l'équation de Schrödinger [2]:

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

Dans laquelle :

- \hat{H} : est l'opérateur Hamiltonien qui inclut tous les termes d'énergie cinétique et potentielle des particules (électrons et noyaux).
- ψ : La fonction d'onde du cristal.
- E : L'énergie totale du système

L'Hamiltonien H du système où les électrons et les noyaux sont en interaction

Est donné par :

$$\hat{H}_{tot} = T_n + T_e + V_{n-n} + V_{n-e} + V_{e-e} \quad (\text{II.2})$$

- T_n est l'énergie cinétique des noyaux:

$$T_n = -\frac{\hbar^2}{2} \sum_i \frac{\nabla_{\vec{R}_i}^2}{M_i} \quad (\text{II.3})$$

Où M_i est la masse du noyau i à distance R_i .

- T_e est l'énergie cinétique des électrons :

$$T_e = -\frac{\hbar^2}{2} \sum_i \frac{\nabla_{\vec{r}_i}^2}{m_e} \quad (\text{II.4})$$

Telle que m est la masse de l'électron qui se trouve à distance r_i .

- V_{n-n} est l'énergie potentielle d'interaction entre les noyaux :

$$V_{n-n} = \frac{1}{8\pi\epsilon_0} \sum_{i \neq j} \frac{e^2 Z_i Z_j}{|\vec{R}_i - \vec{R}_j|} \quad (\text{II.5})$$

- V_{n-e} est l'énergie potentielle d'attraction entre les noyaux et les électrons :

$$V_{n-e} = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{ij} \frac{e^2 Z_i}{|\vec{r}_i - \vec{R}_j|} \quad (\text{II.6})$$

- V_{e-e} est l'énergie de répulsion entre les électrons :

$$V_{e-e} = \frac{1}{8\pi\epsilon_0} \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} \quad (\text{II.7})$$

Donc Hamiltonienne totale écrit :

$$-\frac{\hbar^2}{2} \sum_i \frac{\nabla_{\vec{R}_i}^2}{M_i} + \frac{\hbar^2}{2} \sum_i \frac{\nabla_{\vec{r}_i}^2}{m_e} + \frac{1}{8\pi\epsilon_0} \sum_{i \neq j} \frac{e^2 Z_i Z_j}{|\vec{R}_i - \vec{R}_j|} + \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{ij} \frac{e^2 Z_i}{|\vec{r}_i - \vec{R}_j|} + \frac{1}{8\pi\epsilon_0} \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} \quad (\text{II.8})$$

La solution de l'équation (II.1) conduit à la résolution d'un problème à N corps. La résolution de cette équation, également appelée équation aux valeurs propres, permet d'obtenir l'énergie d'un système mais aussi beaucoup d'autres propriétés. En théorie, résoudre cette équation permet de tout connaître du système. Citation de Schrödinger: "if we can solve this equation we know

everything about the system". Il n'est cependant possible de résoudre l'équation de Schrödinger indépendante du temps (sauf pour des systèmes mono-électroniques, dits hydrogénoïdes [3] que de façon approchée. Il est nécessaire d'introduire des approximations principalement à deux niveaux : la fonction d'onde et l'Hamiltonien. Par chance, la masse des noyaux et des électrons va nous permettre de justifier une approximation très utile, l'approximation de Born-Oppenheimer.

II.2.1. Approximation de Born-Oppenheimer

Plusieurs approximations ont été introduites pour faciliter la résolution de l'équation de Schrödinger basées, en premier lieu, sur la diminution du nombre de particules du système étudié. La première d'elles est celle de l'approximation de Born – Oppenheimer [4], suppose que l'on peut découpler le mouvement des électrons de celui des noyaux, c'est pourquoi elle est qualifiée adiabatique, partant du simple constat que les électrons sont beaucoup plus légers que les noyaux et que leur mouvement est beaucoup plus rapide, une première approximation prend en compte une évolution des électrons dans un potentiel créé par des atomes fixes deviendra nouvelle origine des énergies. La fonction d'onde nucléaire s'écrit:

$$\Psi(\vec{r}, \vec{R}) = \Psi_n(\vec{R})\Psi_e(\vec{r}, \vec{R}) \quad (\text{II.9})$$

De ce fait, l'Hamiltonien se réduit à un Hamiltonien électronique :

- L'énergie cinétique du gaz d'électron T_e
- L'énergie potentielle due à l'interaction entre les électrons V_{e-e} .
- Le potentiel des noyaux agissant sur les électrons comme potentiel externe V_{ex}

Soit :

$$H_{tot} = T_e + V_{ex} + V_{e-e} \quad (\text{II.10})$$

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2} \sum_i \frac{\nabla_{\vec{r}_i}^2}{m_e} - \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{ij} \frac{e^2 Z_i}{|\vec{r}_i - \vec{R}_j|} + \frac{1}{8\pi\epsilon_0} \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} \right] \quad (\text{II.11})$$

L'équation de Schrödinger s'écrit :

$$\hat{H}_e \Psi_e = E_e \Psi_e \quad (\text{II.12})$$

L'équation obtenue (II.10) est plus simple que l'originale(II.2), mais elle reste toujours très difficile à résoudre à cause de la complexité des interactions électron-électron. C'est pourquoi elle est souvent couplée à l'approximation de Hartree [5].

II.2.2 Approximation de Hartree-Fock

L'approximation introduite par Hartree en 1928, L'approximation d'Hartree base sur l'hypothèse d'électron libres, c'est-à-dire qu'il considère que chaque électron évolue dans le champ crée par les autres électrons. Cela se traduit par un produit de fonctions d'onde comme une fonction totale du système :

$$\Psi = \Psi(r_1) \cdot \Psi(r_2) \dots \dots \dots \Psi_N(r_N) \tag{II.13}$$

En 1930, Fock a corrigé la méthode de Hartree qui ne respecte pas le principe d'antisymétrie de la fonction d'onde [6], c'est-à-dire Cette équation ne prend pas en compte le principe d'exclusion de Pauli [7]. L'approximation de Hartree-Fock [6] a été introduite pour résoudre ce problème en tenant compte du spin des électrons dans la résolution de l'équation de Schrödinger. Il s'agit d'une fonction d'onde multiélectronique exprimée comme un déterminant de Slater [8], contenant N fonctions d'onde mono-électroniques pour tenir compte du principe d'exclusion de Pauli.

$$\Psi(x_1, x_2, \dots, \dots, x_N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{bmatrix} \Psi_1(x_1) & \dots & \Psi_N(x_1) \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ \Psi_1(x_N) & \dots & \Psi_N(x_N) \end{bmatrix} \tag{II.14}$$

$\frac{1}{\sqrt{N!}}$ Est un facteur de normalisation [9].

Ce déterminant qui permet de calculer les fonctions d'onde se minimisant l'énergie totale par rapport aux fonctions d'ondes mono-électroniques ψ_i . On se ramène ainsi à une équation d'onde mono-électronique qui est une généralisation de l'équation de Hartree :

$$\left[\left(-\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla^2_i + V_{ext}(\vec{r}) + V_H(\vec{r}) + V_X(\vec{r}) \right) \psi_i(\vec{r}) = E_i \psi_i(\vec{r}) \right] \tag{II.15}$$

$V_{ext}(\vec{r})$ Est le terme de Fock défini par son action sur une fonction d'onde $\psi_i(\vec{r})$

$$V_{ext}(\vec{r}) \psi_i(\vec{r}) = \sum \delta_{\sigma_i \sigma_j} \psi_i(\vec{r}) \int \frac{\psi^*(\vec{r}') \psi(\vec{r})}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d^3 \vec{r}' \quad (\text{II.16})$$

Cette méthode prend en considération l'échange électronique, mais elle ignore la corrélation existant entre le mouvement d'un électron et les mouvements des autres, car l'électron est placé dans un champ moyen. D'autres méthodes ont apparu pour améliorer cette approximation mais d'après leurs résultats, ils sont applicables beaucoup plus en chimie quantique [10], tandis qu'en solide, elles sont moins précises. Les méthodes utilisant la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) s'avèrent bien plus adaptées.

II.3. Théorie de la Fonctionnelle de Densité (DFT)

La DFT consiste à décrire le système en fonction de sa densité électronique est non des fonctions d'onde [11-12], elle été issue de la physique du solide, où s'été donné pour but de déterminer les propriétés à l'état fondamental d'un système composé d'un nombre fixé d'électrons, en interaction coulombienne avec des noyaux ponctuels, à l'aide de la seule connaissance de la densité électronique. Cette théorie a été vue en 1927 par les travaux de Lewellyn Thomas et Enrico Fermi [13,14]. Pendant lequel, Thomas et Fermi ont considéré le système comme un gaz homogène et son énergie cinétique comme fonctionnelle de la densité. Où ils ont écarté les interactions et négligé les effets d'échange-corrélation qui apparaît entre les électrons. En 1930 Dirac [15] a corrigé ce défaut par l'introduit de l'approximation d'échange locale pour donner le modèle de Thomas-Fermi Dirac. Mais, ce dernier, n'était pas approuvable à cause de ses résultats médiocres. Un autre modèle été proposé par Slater en 1951 [16] appelée Hartree-Fock-Slater, pour réformer le modèle de Thomas-Fermi-Dirac, ce dernier modèle été basé sur l'étude d'un gaz uniforme amélioré avec un potentiel locale où il a été particulièrement utilisée en physique du solide. Cependant, c'est en 1964 que la DFT a réellement débuté par les deux théorèmes fondamentaux, démontrés par Hohenberg et Kohn [17]. Elle était initialement conçue et appliquée aux problèmes de l'état solide, puis élargie aux applications chimiques pour plusieurs raisons [18]. Plus tard, grâce à l'approche de Kohn-Sham [19] les théorèmes de Hohenberg et Kohn trouvent un cadre d'application.

II.3.1. L'approche de Thomas-Fermi :

La théorie de la fonctionnelle de densité considère l'énergie d'un système d'électrons en interaction dans un potentiel dépendante de la distribution de densité $\rho(r)$ de ces électrons.

Cette idée forme la base de la méthode de Thomas-Fermi. Peu de temps après la formulation des lois de la mécanique quantique Thomas et Fermi (1927) [20,21] avaient déjà essayé d'exprimer l'énergie totale en fonction de la densité. Ils ont utilisé l'expression locale de l'énergie cinétique et l'énergie d'échange et de corrélation du gaz d'électrons homogènes pour construire les mêmes quantités pour le système inhomogène de la façon suivant :

$$E_\alpha = \int E_\alpha[\rho(\vec{r})] d^3\vec{r} \quad (\text{II.17})$$

$E_\alpha = [\rho(\vec{r})]$ Où représente la densité d'énergie correspondante à la portion α pour le gaz homogène d'électrons, cette méthode repose sur un modèle statistique afin d'approximer la distribution électronique autour d'un atome. La base mathématique utilisée était de postuler que les électrons sont distribués d'une manière uniforme dans l'espace des phases, dans chaque volume $V = L^3$ on a un certain nombre fixe des électrons N et nous supposons que les électrons de chaque cellule sont des fermions indépendants à la température $0K$ [23]. Pour chaque élément volumique $d^3\vec{r}$ il est possible de remplir une sphère d'espace de mouvement jusqu'au rayon de Fermi [24] R_f :

$$V = \frac{4}{3} \pi R_f^3(r) \quad (\text{II.18})$$

Le nombre d'électrons en coordonnées spatiales dans cet espace des phases donne :

$$n(r) = \frac{8}{3L^3} \pi R_f^3(r) \quad (\text{II.19})$$

La distribution de Fermi-Dirac donnant la densité de charge sous la forme suivante :

$$\rho = \frac{1}{3\pi^2} \left(\frac{2m}{\hbar^2} \right)^{\frac{3}{2}} E_f^{\frac{3}{2}} \quad (\text{II.20})$$

E_f est l'énergie de Fermi. Avec l'énergie cinétique du gaz homogène est donnée par la formule suivante :

$$T = \frac{3}{5} \rho E_f \quad (\text{II.21})$$

Ça veut dire que la densité de l'énergie cinétique est donnée comme suit :

$$E_{\rho} = \frac{3}{5} \frac{\hbar}{2m} (3\pi^2)^{\frac{2}{3}} \rho^{\frac{5}{3}} \quad (\text{II.22})$$

Donc l'énergie cinétique est écrite sous la forme :

$$T_F = C_k \int \rho(\mathbf{r})^{\frac{5}{3}} d^3\vec{r} \quad (\text{II.23})$$

Où $C_k = \frac{3(3\pi^2)^{\frac{2}{3}}}{10} = 287 \text{lua}$ c'est-à-dire que le système inhomogène est considéré

Localement comme étant un système homogène, c'est la même approximation utilisée dans la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT).

Un peu plus tard, Dirac [22] a proposé que les effets d'échanges soient pris en compte en incorporant un terme correspondant à la densité d'énergie d'échange dans un gaz homogène d'électrons. Toutes ces approximations auparavant ont contribué au développement de la théorie de la fonctionnelle de densité.

II.3.2. Théorème de Hohenberg et Kohn

La théorie de la fonctionnelle de la densité est basée sur le théorème de Hohenberg et Kohn [23] un système composé de N électrons qui circulent dans un potentiel extérieur fixe V_{ex} .

- **1^{er} théorème** : Hohenberg et Kohn ont montré qu'il existe une correspondance bijectif entre le potentiel extérieur V_{ext} et la densité électronique $\rho(\mathbf{r})$, dans lequel permettant de représenter V_{ext} comme une fonctionnelle de l'état fondamental de $\rho(\mathbf{r})$. Par conséquent, l'énergie totale de l'état fondamental E est une fonctionnelle unique universelle de la densité électronique $\rho(\mathbf{r})$ soit :

$$\mathbf{E} = [(\mathbf{r})] \quad (\text{II.24})$$

$$\mathbf{E} [\rho(\mathbf{r})] = F_{HK} [\rho(\mathbf{r})] + \int \rho(\mathbf{r}) V_{ext}(\mathbf{r}) d(\mathbf{r}) \quad (\text{II.25})$$

Avec :

$$F_{HK} = T_e [(\mathbf{r})] + V_{e-e} [\rho(\mathbf{r})] \quad (\text{II.26})$$

$F_{HK} [(\mathbf{r})]$ Représente la fonctionnelle universelle de Hohenberg et Kohn.

$V_{ext}(\mathbf{r})$ Représente le potentiel externe agissant sur ces particules.

V_{e-e} Est l'interaction électron-électron .

- **2^{ème} théorème** : La fonctionnelle de l'énergie totale de tout système à plusieurs particules possède un minimum qui correspond à l'état fondamental. La densité de particules de l'état fondamental vérifie:

$$E_0(\rho_0) = \text{Min}E[\rho(\mathbf{r})] \quad (\text{II.27})$$

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

II.3.3. Equations de Kohn-Sham :

Puisqu'il existe une solution unique pour la densité de l'état fondamental, il ne manque plus que la façon de calculer cette densité. En 1965 Kohn et Sham [25] mettent alors en place une méthode pratique pour réaliser ce calcul de manière approchée. L'idée géniale est de remplacer le système de particules réelles par un système équivalent à particules indépendantes, tel que dans l'état fondamental ces deux systèmes aient la même densité. Ainsi le système de départ est remplacé par un système fictif de particules indépendantes plongées dans un potentiel moyen. Le minimum d'énergie du système fictif de Kohn-Sham correspond à l'état fondamental souhaité pour lequel on obtient la densité associée.

La densité de Kohn-Sham s'écrit en fonction des N fonctions d'ondes des particules libres :

$$\rho(\mathbf{r}) = \sum_{i=1}^N |\varphi_i(\mathbf{r})|^2 \quad (\text{II.28})$$

La fonctionnelle de Kohn-Sham s'écrit :

$$E_{KS}(\rho) = T_{KS} + E_{XC}(\rho) + E_H(\rho) + \int \rho(\mathbf{r}) V_{ext}(\mathbf{r}) d(\mathbf{r}) \quad (\text{II.29})$$

Avec T_{KS} l'énergie cinétique.

$$T_{KS} = \sum_{i=1}^N \langle \varphi_i(\mathbf{r}) | \frac{\vec{\nabla}_i^2}{2} | \varphi_i(\mathbf{r}) \rangle = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N |\vec{\nabla} \varphi_i(\mathbf{r})|^2 \quad (\text{II.30})$$

E_H L'énergie d'Hartree.

$$E_H(r) = \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(r)\rho(r')drdr'}{|r-r'|} \quad (\text{II.31})$$

Et E_{XC} L'énergie d'échange-corrélation.

Les fonctions d'onde φ sont alors obtenues par la solution d'une équation de type Schrödinger avec un potentiel effectif.

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \Delta + V_{eff}(r) \right] \varphi_i(r) = \xi_i \varphi_i(r) \quad (\text{II.32})$$

Avec

$$V_{eff}(r) = V_{ext}(r) + V_H(r) + V_{XC}(r) \quad (\text{II.33})$$

Et Le potentiel d'échange et de corrélation qui est donné par :

$$V_{xc}(r) = \frac{\partial E_{xc}[\rho(r)]}{\partial \rho(r)} \quad (\text{II.34})$$

$$V_H(r) = \frac{1}{2} \int \frac{\rho(r')}{|r-r'|} dr' \quad (\text{II.35})$$

$V_H(r)$ est le potentiel de Hartree ou potentiel d'interaction coulombienne classique entre les particules de gaz électronique

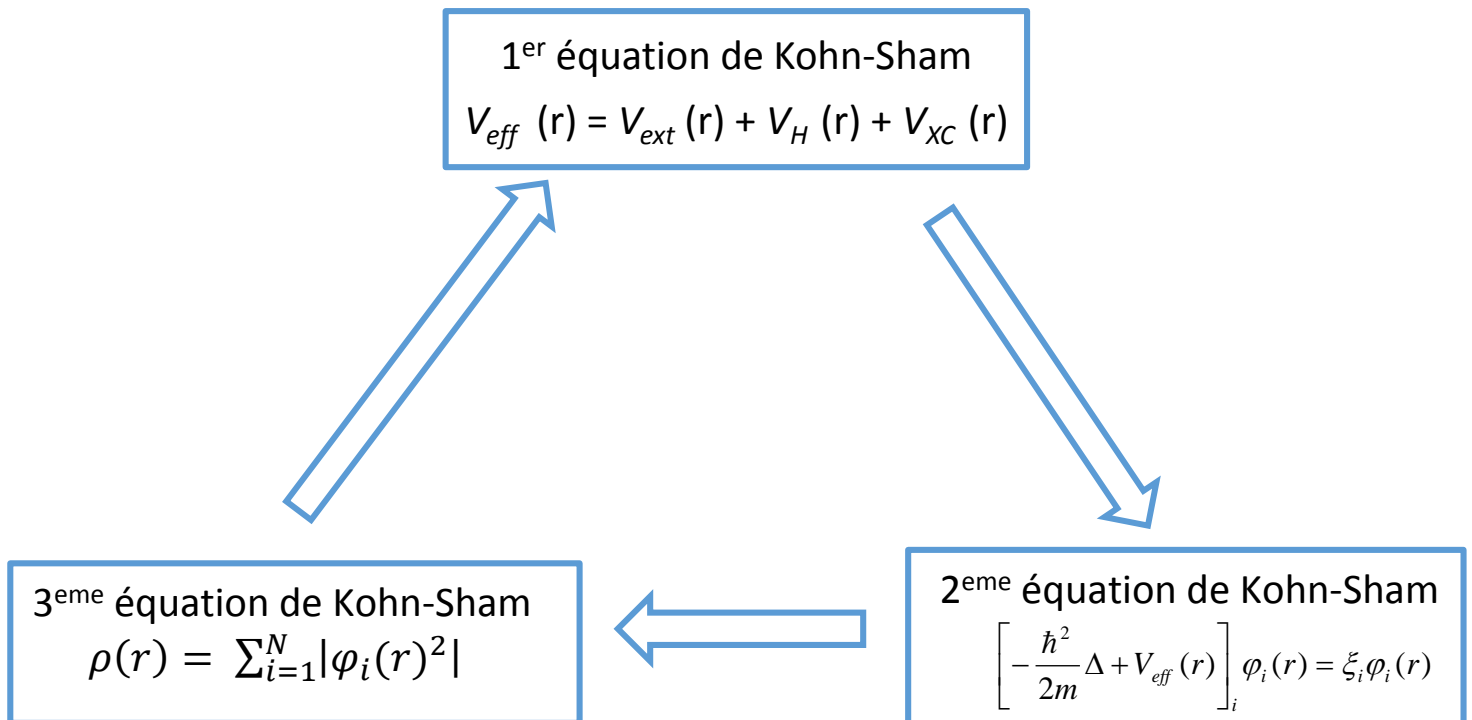


Figure. II.1 : Interdépendance des équations de Kohn-Sham.

II.3.3.1 Résolution des équations de Kohn-Sham :

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

$$\psi_i(r) = \sum C_{ij} \phi_i(r) \quad (\text{II.36})$$

Où les $\phi_i(r)$ sont les fonctions de base et les C_{ij} les coefficients de développement.

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

résolution se fait d'une manière itérative en utilisant un cycle d'itérations auto cohérent (*Figure.II.1*). Ceci est réalisé en injectant la densité de charge initiale ρ pour diagonaliser l'équation séculaire :

$$(H - \xi S)C_i = 0 \quad (\text{II.37})$$

Où H représente la matrice hamiltonienne et S la matrice de recouvrement.

Ensuite, la nouvelle densité de charge ρ_{out} est construite avec les vecteurs propres de cette équation séculaire en utilisant la densité de charge totale qui peut être obtenue par une sommation sur toutes les orbitales occupées (II.27). Si l'on n'obtient pas la convergence des calculs, on mélange les densités de charges ρ_{in} et ρ_{out} de la manière suivante :

$$\rho_{in}^{i+1} = (1 - \alpha)\rho_{in}^i + \alpha\rho_{out}^i \quad (\text{II.38})$$

i représente la $i^{\text{ème}}$ itération et α un paramètre de mixage. Ainsi la procédure itérative peut être poursuivie jusqu'à ce que la convergence soit réalisée.

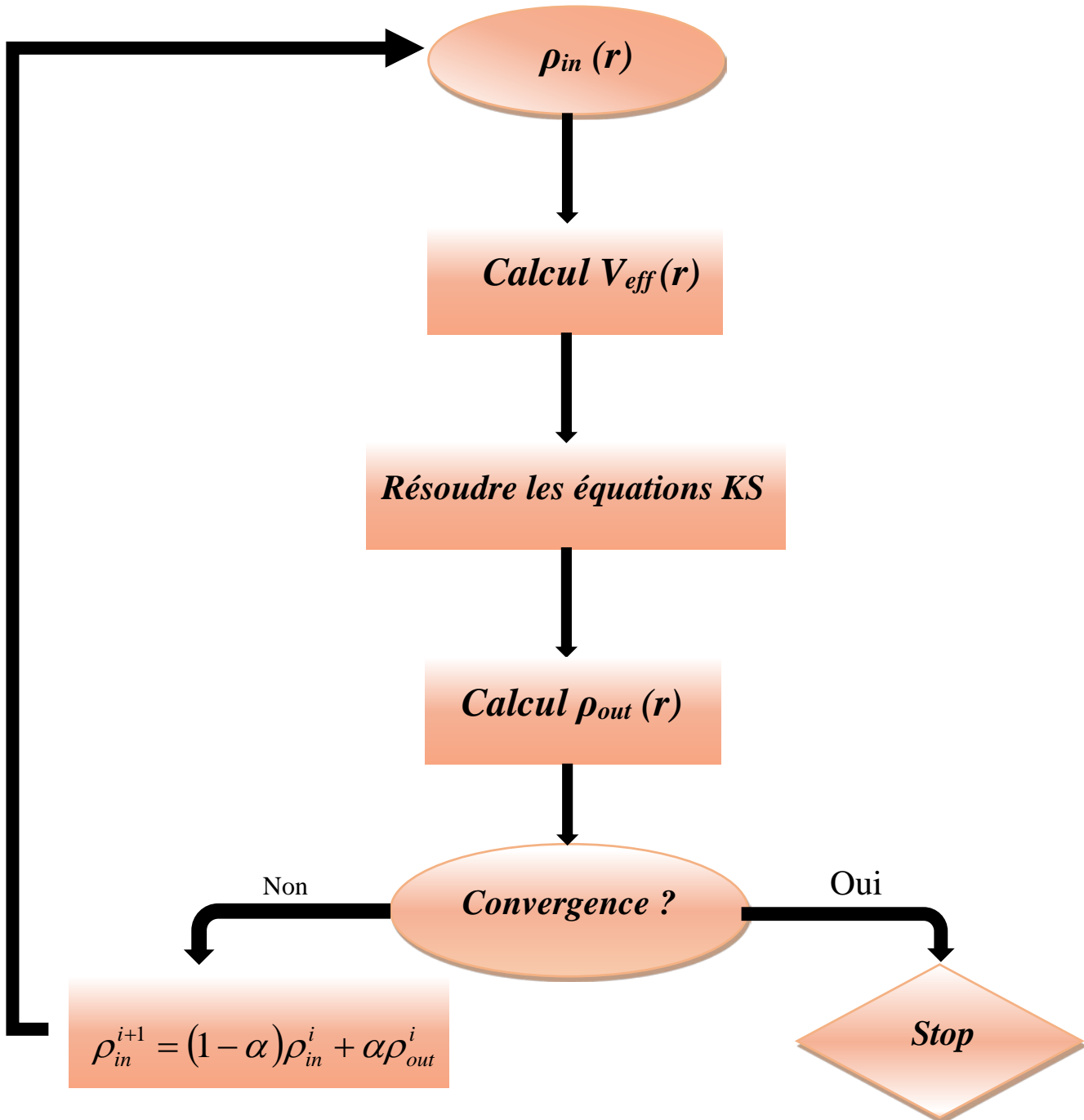


Figure.II.2 : L'organigramme d'un calcul auto-cohérent de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT).

II.4. Différents types de fonctionnelles d'échange-corrélation

Le schéma de Kohn-Sham décrit ci-dessus est exact sauf que, nous négligeons jusqu'à présent que nous ne connaissons pas la fonction d'échange-corrélation. Il est donc nécessaire d'approximer ce potentiel d'échange-corrélation pour pouvoir appliquer la DFT. Nous présentons

ici des approximations standards, qui ont été largement utilisées tel que; l'approximation de la densité locale (LDA) et l'approximation du gradient généralisé (GGA).

II.4.1. Approximation de la densité locale (LDA) :

L'approximation de la densité locale (Local Density Approximation) (LDA), a été proposée en 1965 par Kohn et Sham. [27], Elle repose sur l'hypothèse, que la densité électronique d'un système non homogène peut être considérée comme étant localement constante. L'énergie d'échange et corrélation s'écrit de la manière suivante :

$$E_{XC} [\rho(\vec{r})] = \int \rho(\vec{r}) \xi_{xc}(\vec{r}) d^3r + \int |\nabla \rho(\vec{r})|^2 \xi_{xc}(\vec{r}) d^3r \quad (\text{II.39})$$

Où ξ_{xc} Est la densité d'énergie d'échange et de corrélation d'un gaz homogène de densité $\rho(\vec{r})$.

La LDA, consiste à négliger les termes en gradient $\nabla \rho(\vec{r})$ au premier ordre ainsi que d'ordre supérieur, d'où l'on a :

$$E_{XC} [\rho(\vec{r})] = \int \rho(\vec{r}) \xi_{xc} [\rho(\vec{r})] d\vec{r} \quad (\text{II.40})$$

Le potentiel d'échange et de corrélation est donné par l'expression suivante :

$$V_{xc} = \frac{\delta E_{XC} [\rho(\vec{r})]}{\delta \rho(\vec{r})} = \frac{\delta \rho(\vec{r}) \xi_{xc} [\rho(\vec{r})]}{\delta \rho(\vec{r})} \quad (\text{II.41})$$

En plus de ça, le terme $\xi_{xc} LDA$ est ressemblé de deux termes ; un terme relatif à l'échange ξ_x et un terme relatif à la corrélation ξ_c comme suit :

$$\xi_{xc} [\rho(\vec{r})] = \xi_x [\rho(\vec{r})] + \xi_c [\rho(\vec{r})] \quad (\text{II.42})$$

D'après la fonctionnelle d'échange de Dirac [26], on écrit le terme relatif à l'échange :

$$\xi_x [\rho(r)] = -\frac{3}{4} \left(\frac{3}{\pi}\right)^{\frac{1}{3}} \rho(r)^{\frac{1}{3}} \quad (\text{II.43})$$

Dans lequel nous pouvons exprimer ce dernier analytiquement, tandis que la partie corrélation ξ_c ne peut être exprimée de manière exacte. Elle était tirée pour des gaz d'électrons homogènes grâce à des simulations du type Monte-Carlo réalisés par Ceperley et Alder [28].

II.4.2. Approximation du gradient généralisé GGA :

Pour améliorer certains problèmes de la LDA pour certaines applications, il faut introduire des termes en gradient dans l'expression de l'énergie d'échange et de corrélation, c. à. d. tenant compte de l'inhomogénéité de la densité électronique. Cette amélioration est connue sous le nom de l'approximation du gradient généralisé (GGA, *Generalized Gradient Approximation*) [29]. Ainsi la fonctionnelle $E_{xc}[\rho(\vec{r})]$ rend compte du caractère non uniforme du gaz d'électrons.

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

$$E_{XC}^{GGA}[\rho(\vec{r})] = \int \rho(\vec{r}) \xi_{xc}[\rho(\vec{r}), |\nabla \rho(\vec{r})|] d^3 r \quad (\text{II.44})$$

Où $\xi_{xc}[\rho(\vec{r}), |\nabla \rho(\vec{r})|^2]$ représente l'énergie d'échange-corrélation par électron dans un système d'électrons en interaction mutuelle de densité non uniforme.

II.5. Méthodes des Pseudopotentiels et ondes plans

II.5.1. Introduction

L'idée du pseudo potentiel a été développée par Phillips et Kleinman à la fin des années 1950 [30], et par Heine et Cohen 1970 [31] et Yin et Cohen 1982 [32].

L'approche du pseudopotentiel (PP) utilise une description quantique des interactions électroniques, dans le cadre de la DFT. Elle est basée sur un couplage d'ondes planes et de PP, via une technique de transformée de Fourier. Cette méthode est extrêmement précise, et raisonnablement rapide (faisant abstraction des électrons de cœur) pour la modélisation des matériaux. Dans les méthodes PP, les forces agissant sur les atomes au sein de la maille peuvent être calculées une fois que la description des interactions électroniques est achevée. L'état fondamental du système est alors déterminé. Plusieurs codes ont été créés dans ce cadre, tels que CASTEP [33], SIESTA [34], ABINIT [35], et le code VASP [36] ...etc.

II.5.2. Théorème de Bloch et ondes planes

Le théorème de Bloch [37] stipule que dans un cristal parfait, à 0°K, les atomes sont arrangés de manière parfaitement périodique. Cette périodicité est aussi caractéristique du potentiel cristallin,

de sorte qu'en un point quelconque r , on peut écrire : $V_{ext}(r) = V_{ext}(r + R)$, avec R un vecteur du réseau direct. La fonction d'onde (Ψ_i), en fonction des vecteurs de l'espace réciproque, peut alors s'exprimer :

$$\Psi_i(\vec{r}) = u_i(\vec{r})e^{ik.r} \quad (\text{II.45})$$

où k est un vecteur d'onde de l'espace réciproque. Le deuxième terme de cette équation est la fonction d'onde périodique au sein de la cellule unitaire. Elle peut être développée en série d'ondes planes, avec des vecteurs d'ondes du réseau réciproque comme suit :

$$u_i(\vec{r}) = \sum_G C_G(k)e^{iG.r} \quad (\text{II.46})$$

En combinant les équations (II.44) et (II.45) on obtient la fonction d'onde mono-particule écrite comme une somme d'ondes planes :

$$\Psi_i(\vec{r}) = \sum_G C_G(k)e^{i(K+G)r} \quad (\text{II.47})$$

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

$$\frac{\hbar^2}{2m} |\vec{K} + \vec{G}|^2 \leq E_{cut} \quad (\text{II.48})$$

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

II.5.3. Intégration de la zone de Brillouin et points k

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 [38] 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.

II.5.4. Approximations des Pseudopotentiels

Dans la plupart des systèmes, les électrons de cœur sont souvent très liés aux noyaux. Par rapport à ceux de valence, les électrons de cœur ont une réponse lente à des sollicitations extérieures. A partir de ces observations, le cœur électronique peut être considéré comme immobile : c'est l'approximation dite du cœur gelé (*frozen core approximation*). Par ailleurs, la méthode à base de pseudopotentiel respecte les approximations suivantes :

1. Le potentiel fort du cœur est remplacé par un pseudo-potentiel dont la fonction d'onde de l'état de base ψ_{pseudo} reproduit la fonction d'onde tous-électron en dehors d'un rayon de cœur (rayon de coupure r_c) choisi. Ceci permet d'éliminer les états de cœur et l'orthogonalisation dans les fonctions d'ondes de valence. La figure II.1.1 schématise ce principe.
2. Les pseudo-fonctions d'ondes résultantes ψ_{pseudo} sont souvent assez lisses pour de nombreux éléments, et peuvent donc être décrites en utilisant des ondes planes à faibles G . Les ondes planes deviennent ainsi une base simple et efficace de ψ_{pseudo} .
3. Les pseudopotentiels doivent être générés. Cela constitue la partie la plus complexe, plus que le calcul lui-même, dans ces méthodes.

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

- Les pseudopotentiels à norme conservée introduits par Haman et al. [39]
- Les pseudopotentiels ultra- doux (US-PP) introduits par Vanderbilt et al. [40]
- Les pseudopotentiels « dual –spaceb Gaussian » introduit par Geodecker et al.[41,42]

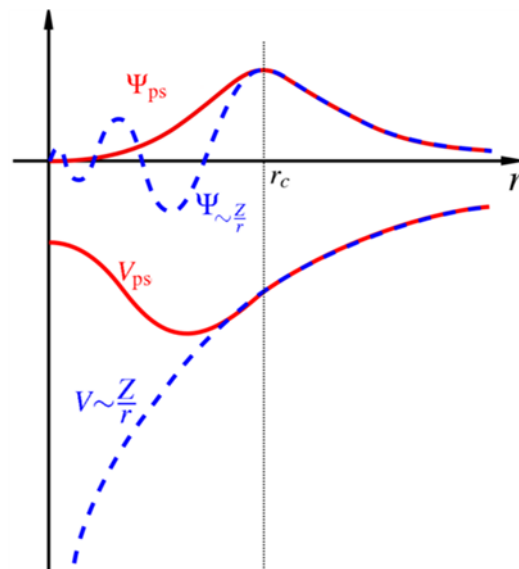


Figure II.3 : Illustration schématique du potentiel réel en Z / r et du pseudopotentiel V_{pseudo} , ainsi que de leurs fonctions d’onde associées, ψ_v et ψ_{pseudo} respectivement. Les grandeurs réelles sont représentées en traits pleins, les pseudo-grandeurs en pointillés. Le rayon de coupure r_c est matérialisé par la ligne verticale en pointillés.

II.5.4.1 Méthode de Philips et Kleinman

Le développement de la méthode ondes planes orthogonalisées O.P.W [44] a donné naissance à la méthode des pseudopotentiels développée par Philips et Kleinman [43]et qui est considéré comme une extension de cette dernière, dans cette méthode, comme dans la méthode O.P.W, on utilise les propriétés d’orthogonalité des états de valence et de conduction avec les états du cœur, la fonction d’onde de valence est donnée par la somme d’ondes planes ϕ_v et des états atomiques occupés du cœur ϕ_{ci} :

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

$$\psi_v = \phi_v - \sum_i \langle \phi_{ci} | \phi_v \rangle \phi_{ci} \quad (\text{II.49})$$

$$H\psi_v = \left(-\frac{\hbar^2}{2m} \Delta + V_{eff} \right) \psi_v = \varepsilon_v \psi_v \quad (\text{II.50})$$

En substituant l'expression (II-11) dans l'équation (II-12), on obtient :

$$H\phi_v - \sum_i \langle \phi_{ci} | \phi_v \rangle H \phi_{ci} = \varepsilon_v (\phi_v - \sum_i \langle \phi_{ci} | \phi_v \rangle \phi_{ci}) \quad (\text{II.51})$$

On sait que :

$$H\phi_c = \varepsilon_c \phi_c \quad (\text{II.52})$$

Où ε_c représente les valeurs propres des fonctions de cœur, donc l'équation (II-13) devient :

$$H\phi_v + \sum_i (\varepsilon_v - \varepsilon_{ci}) \langle \phi_{ci} | \phi_v \rangle \phi_{ci} = \varepsilon_v \phi_v \quad (\text{II.53})$$

L'équation (II-15) peut être écrite d'une façon condensée :

$$(H + V_R)\phi_v = \varepsilon_v \phi_v \quad (\text{II.54})$$

Avec:
$$V_R = \sum_i (\varepsilon_v - \varepsilon_{ci}) |\phi_{ci}\rangle \langle \phi_{ci}| \quad (\text{II.55})$$

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

$$V_{ps} = V_{eff} + V_R = V_{eff} + \sum_i (\varepsilon_v - \varepsilon_{ci}) |\phi_{ci}\rangle \langle \phi_{ci}| \quad (\text{II.56})$$

Les énergies des états de valence étant supérieures à celles des états de cœur ($\varepsilon_v - \varepsilon_{ci} > 0$), V_R représentent alors un potentiel de répulsion, rendant le pseudopotentiel beaucoup plus faible que

le vrai potentiel à proximité du cœur. Tout cela implique que les pseudo-fonctions d'onde seront lisses et n'oscilleront pas dans la région du cœur, comme désiré. L'équation à résoudre s'écrit alors :

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m}\Delta + V_{ps}\right)\phi_v = \varepsilon_v\phi_v \quad (\text{II.57})$$

L'expression (II-53) montre bien que V_R par suite V_{ps} ne dépendent pas uniquement de la position r mais aussi de l'énergie des états considérés. Ces potentiels sont dites non-locaux. La résolution de l'équation mono-électronique (II-48) est donc remplacée par la résolution de l'équation (II-55).

II.5.4.2. Pseudopotentiel à norme conservée

L'efficacité et la sophistication des pseudopotentiels se sont développées considérablement depuis la construction de phillips-kleiman. Cette évolution a été motivée en vue des buts suivants :

1. décrire les pseudo-fonctions d'ondes par un nombre fini d'ondes planes avec les quelles une bonne convergence est obtenue.
2. Augmenter leur transférabilité ; qui signifie qu'un pseudopotentiel généré pour une configuration atomique donnée doit reproduire les autres avec exactitudes.
3. Reproduire avec la pseudodensité de la charge (la densité de charge construite en utilisant les pseudofonctions d'onde) la densité de charge de valence aussi exactement que possible.

Le concept de la norme conservée [42], Starkloff et Joannopoulos [45] a permis la réconciliation du conflit de ces deux derniers buts. Avec les pseudopotentiels à norme conservée, les pseudopotentiels d'onde (et potentiel) sont construites de façon à être égales aux fonctions d'ondes de valence exactes (et potentiel) en dehors d'un certains rayon du cœur . A l'intérieur de , les pseudofonctions d'onde différent des vraies fonctions d'onde, mais la norme est contrainte d'être la meme. Ceci se traduit par :

$$\int_0^{r_c} dr r^2 \psi_{pseudo}^*(r) \psi_{pseudo}(r) = \int_0^{r_c} dr r^2 \psi_v^*(r) \psi_v(r) \quad (\text{II.58})$$

Pour obtenir un pseudopotentiel à norme conservée le plus efficace envisageable, Hamann, Schlüter et Chiang [44] ont proposés un ensemble de critères nécessaires à la construction d'un bon pseudopotentiel :

- i. Les valeurs propres de valence dans les deux types de calculs : calcul avec tous les électrons et calcul avec le pseudopotentiel correspondent à la même valeur propre de la configuration atomique de référence.
- ii. La fonction d'onde exacte et la pseudo-fonction d'onde doivent être identiques au-delà du rayon de coupure (Figure II-1) :

$$\psi_v(r) = \phi_v(r) \text{ pour } r > r_c \quad (\text{II.59})$$

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

$$\left. \frac{\partial \ln \psi_{v(r, \epsilon_v)}}{\partial r} \right|_{r=r_c} = \left. \frac{\partial \ln \phi_{v(r, \epsilon_v)}}{\partial r} \right|_{r=r_c} \quad (\text{II.60})$$

- iv. Propriété de la conservation de la norme :

$$\langle \phi_v^k(r) | \phi_v^k(r) \rangle = \langle \psi_v^k(r) | \psi_v^k(r) \rangle \quad (\text{II.61})$$

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

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.

II.5.4.3. Pseudopotentiel de Hartwigsen Goedecker Hutter

Hartwigsen-Goedecker Hutter ont introduit des petites modifications sur la forme analytique du pseudo-potentiel de Bachelet-Hamann-Schlüter. La propriété de conservation de la norme proposée par Bachelet et Schlüter [46] est aussi utilisée dans leur construction [47] La partie locale du pseudo-potentiel est donnée par :

$$V_{loc}(r) = \frac{-Z_{ion}}{r} erf\left(\frac{r}{\sqrt{2}r_{loc}}\right) + \exp\left[-\frac{1}{2}\left(\frac{r}{r_{loc}}\right)^2\right] \times \left[C_1 + C_2\left(\frac{r}{r_{loc}}\right)^2 + C_3\left(\frac{r}{r_{loc}}\right)^4 + C_4\left(\frac{r}{r_{loc}}\right)^6\right] \quad (\text{II.62})$$

Où erf est la fonction erreur, et Z_{ion} est la charge ionique du cœur atomique (la charge totale moins la charge de valence). Et la contribution non locale $V_l(r, r')$ au pseudopotentiel est donnée par [47] :

$$V_l(r, r') = \sum_{i=1}^3 \sum_{j=1}^3 \sum_{m=-l}^{+l} Y_{l,m}(r) P_i^l(r) h_{i,j}^l P_j^l(r') Y_{l,m}^*(r') \quad (\text{II.63})$$

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

$$P_i^l = \frac{\sqrt{2}r^{l+2(i-1)} \exp\left(-\frac{r^2}{2r_i^2}\right)}{r_i^{l+(4i-1)/2} \sqrt{\Gamma\left(l+\frac{4i-1}{2}\right)}} \quad (\text{II.64})$$

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

$$\int_0^\infty P_i^l(r) P_i^l(r) r^2 dr = 1 \quad (\text{II.65})$$

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

Références

- [1] P. Blaha and K. Schwarz, *Int. J. Quantum Chem.* 23S (1983) 1535.
- [2] E. Schrödinger, « An Undulatory Theory of the Mechanics of Atoms and Molecules ». *Phys. Rev.* vol. 28 (1926) p. 1049-1070
- [3] O. Burrau, *Klg. Danske, Videnskab . Selskab.* 7 (1927) 1.
- [4] M. Born, J. R. Oppenheimer, *Ann. Phys.* 87 (1927) 457
- [5] D. R. Hartree, *Proc. Cambridge Philos. Soc.* 24 (1928) 89
- [6] V. Fock, *Z.Phys.*, 126 (1930) 62
- [7] W. Pauli Jr., *Z. Phys.* 31 (1925) 765
- [8] J.C. Slater, *Phys. Rev.* 81 (1951)385
- [9] J.C. Slater, *Phys. Rev.* 34 (1929)1293
- [10] Szabo, A. Ostlund, N. S. *Modern Quantum Chemistry.* Mineola, New York: Dover Publishing (1996).
- [11] F. Jensen, 1st edn. John Wiley and Sons, NewYork (1999).
- [12] J. N. Harvey, 112 (2004)151.
- [13] L. H. Thomas. *Proc.Cambridge Phil. Roy. Soc.* 23 (1927) 542.
- [14] E. Fermi. *Rend.Accad.Naz.Lincei.* 6 (1927) 602.
- [15] P. A. M. Dirac, *Proc. Cambridge Phil. Roy. Soc.* 26 (1930) 376
- [16] J. C. Slater. *Phys. Rev.* 81, (1951) 385.
- [17] P. Hohenberg and W. Kohn. *Phys. Rev. B* 136 (1994) 864
- [18] W. Koch and M. C. Holthausen, « A Chemist's Guide To Density Functional Theory ». 2nd Ed. Wiley-VCH, Weinheim, Germany, (2000).
- [19] W. Kohn and L.J. Sham. *Phys. Rev.* 140 (1965) 1133.
- [20] L. H. Thomas, *Pro. Cambridge Philos. Soc.* 23 (1927)542
- [21] E. Fermi, *Z. phys.* 48 (1928) 73
- [22] P. A. M. Dirac, *Proc. Cambridge Philos. Soc.*26 (1930)376
- [23] P. Hohenberg, W. Kohn, *Phys. Rev. B* 136 (1964) 864
- [24] Norman H. March, *Electron Density Theory of atoms and Molecules*, Elsevier Science& Technology Books, 339 (1997).
- [25] W. Kohn, L. Sham, *Phys. Rev. A* 140 (1965) 1133
- [26] J. C. Slater. *Phys. Rev.* 81 (1951) 385.
- [27] W. Kohn and L.J. Sham. *Phys. Rev.* 140(1965) 1133.

- [28] D.M. Ceperly and B. L. Alder, Phys. Rev. Lett, 45 (1980) 566
- [29] J.A.White and D.M.Bird. Pys .Rev. B 50(1994)4957
- [30] J. C. Phillips and L. Kleinman Phys. Rev. 116 (1959) 287
- [31] Volker Heine, Solid State. Phys. 24. New York, Academic Press (1970).
- [32] M. T.Yin and L. Marvin . Cohen, Phys. Rev. B 24 (1981) 6121
- [33] <http://www.castep.org>
- [34] <http://www.icmab.es/siesta/>
- [35] <http://www.abinit.org>
- [36] <http://cms.mpi.univie.ac.at/vasp/>
- G. Kresse, J. Furthmüller, Phys. Rev. B 54 (1996) 11169.
- G. Kresse, J. Furthmüller, Comput. Mater. Sci. 6 (1996) 15.
- G. Kresse, D. Joubert, Phys. Rev. B 59 (1999) 1758
- [37] N.W. Ashcroft, N.D. Mermin, Solid State Physics. Saunders College Publishing, Florida, 1976.
- [38] H.J. Monkhorst, J.D. Pack, On Special Points for Brillouin Zone Integrations, Phys. Rev. B 13 (1976) 5188.
- [39] D. R. Hamman, M. Shülter and C. Chiang, Phys. Rev. Lett. 43 (1979) 1494
- [40] D. Vanderbilt, Phys. Rev. B 41 (1990) 7892
- [41] S. Goedecker, M. Teter and J. Hutter, Phys. Rev. B 58 (1996)1703
- [42] C. Hartwigsen, S. Goedecker and J. Hutter, Phys. Rev. B 58 (1998)3641
- [43] J.C. Phillips and L. Kleinman, Phys. Rev. 116 (1959) 287
- [44] D. R. Hamman, M. Schlüter and C. Chiang, Phys. Rev. Lett. 43 (1981) 1494
- [45] W. C. Topp and J. J. D. Joannopoulos, Phys. Rev. B 7(1974) 1295
- [46] G. B. Bachelet, Hamman et M. L. Schluter, Phys. Rev. B 26 (1982) 4199.
- [47] C. Hartwigsen, S. Geodecker ET J. Hutter. Phys. Rev. B 58 (1998)3641.

Chapitre III

RÉSULTATS ET

DISCUSSIONS

III.1. Introduction

Les matériaux thermoélectriques font depuis longtemps l'objet de recherches et de développements massifs, car ils suivent le principe de la conversion de la chaleur perdue en électricité utilisable. L'utilisation de cette technologie de niche dans diverses industries d'utilisateurs finaux telles que l'automobile, l'industrie et la santé pourrait entraîner une utilisation appropriée de l'énergie, ce qui finirait par réduire la demande de ressources énergétiques. Parmi les matériaux thermoélectriques on trouve les alliages Half-Heusler, dans ce chapitre nous allons présenter les résultats qu'on a obtenu et la discussion sur les propriétés structurales, la stabilité des phases et la pression de transition structurale, du composé LiCaP.

III.2 .Détails de calcul

L'objectif du travail est l'étude des propriétés structurales et thermodynamiques de l'alliage Half-Heusler le **LiCaP**

Dans la méthode (PP-PW), il existe deux paramètres essentiels, le premier ; est l'énergie de coupure (cutoff) qui limite le nombre d'ondes planes employées pour la description des fonctions d'ondes électroniques, le deuxième paramètre est le nombre de points spéciaux k pour l'intégration dans la zone de Brillouin, en utilisant la méthode standard de Monkhorst et Pack [1].

Pour assurer la convergence, L'énergie de coupure E_{cut} « Energie de Cutoff » de l'onde plane a été choisie de $100H_a$ ($1 H_a = 27.211396 eV$). Le maillage de la zone de Brillouin a été employé avec $8 \times 8 \times 8$ points de Monkhorst-Pack [2]. L'approximation de la densité locale LDA dans la forme de Ceperley-Alder [3] paramétrée par Perdew et Zunger [4] a été utilisée également pour décrire le potentiel d'échange et corrélation. Les interactions électrons-ion sont évaluées à l'aide de pseudo potentiel non local, conservateurs de normes, générés en utilisant le schéma proposé par Hartwigsen-Goedecker-Hutter [5].

Les configurations électroniques de valence des atomes constituant le composé étudiés sont :

- Li : $2s^1$
- Ca: $[Ar]_{18} 4s^2$
- P : $[Ne]_{10} 3s^2 3p^3$

III.3 . Propriétés structurales de LiCaP

L'étape la plus importante dans un calcul premier principe est la détermination des propriétés structurales du matériau étudié. La connaissance de ces informations nous permet

d'accéder par la suite à d'autres propriétés physiques (élastiques, électroniques, optiques,.....).

Les alliages Half- Heusler ont une formule de XYZ. Dans notre cas X est Li, Y est Ca et Z est le P.

Dans la structure zinc-blende $D^{III}-C^V$, le cation D occupe le site $T_1=(0,0,0)$, et l'anion C^V occupe $T_2=(1/4,1/4,1/4)$, et les deux sites interstitiels $T_3=(1/2,1/2,1/2)$ voisin de l'anion, et le site $T_4=(3/4,3/4,3/4)$ voisin du cation D , sont vacants.

Pour obtenir les composés Half Heusler aussi appelés les composés de Nowotny-Juza $A^I B^{II} C^V$ [6,7] on remplace le cation D^{III} par un pair d'atomes (A^I+B^{II}) dont le nombre d'électrons de valence est conservé c'est-à-dire Li($2S^1$) qui nous donne 1 électron de valence, la somme des électrons de valence de Ca ($4S^2$) et P ($3S^2 3P^3$) donne 7 électrons.

Il existe trois possibilités pour remplir les sites T_3 et T_4 , le site T_1 est toujours occupé par l'atome Ca.

- ✓ Si l'atome Li occupe T_3 et l'atome P occupe le site T_2 , on obtient la phase α .
- ✓ Si l'atome Li occupe T_4 et l'atome C^V dans T_2 , on obtient la phase β .
- ✓ Si l'atome P occupe T_2 et C^V occupe T_3 , on obtient la phase γ .

Tableau .III.1 : Les positions des atomes de l'alliage LiCaP selon les trois phases possibles.

L'atome	phase α	phase β	phase γ
Li	(0.5 ,0.5 ,0.5)	(0.75 ,0.75 ,0.75)	(0.25 ,0.25 ,0.25)
Ca	(0 ,0 ,0)	(0 ,0 ,0)	(0 ,0 ,0)
P	(0.25 ,0.25 ,0.25)	(0.25 ,0.25 ,0.25)	(0.5 ,0.5 ,0.5)

Le groupe d'espace de LiCaP est F-43m (n° , 216) ; la structure cristalline est cubique à face centré avec liaison tétraédrique rempli, ces composés sont caractérisés par le paramètre de maille cubique a , pour obtenir la valeur optimal de ce paramètre ainsi que le module de compressibilité (B) et sa dérivé par rapport à la pression B' , l'énergie totale est calculée pour plusieurs valeurs de volume puis ajustée à l'équation de Murnaghan [8] :

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

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

Avec

$$V = V_0 \left(1 + \frac{B'P}{B} \right)^{-1/B'} \quad (\text{III.2})$$

Et le module de compressibilité B est déterminé par :

$$B = V \frac{d^2E}{dV^2} \quad (\text{III.3})$$

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

Les Figures III.1, III.2 et III.3 représentent les ajustements des points $E_{tot}(V)$ par l'équation d'état de Murnaghan pour l'alliage LiCaP dans les phases α , β , et γ respectivement.

Nos résultats des paramètres structuraux d'équilibre : la constante de réseau (a_0), le module de rigidité (B_0) et sa dérivée (B') pour l'alliage LiCaP dans les trois phases α , β , et γ sont illustrés dans le Tableau III.2 accompagnés avec les data disponibles dans la littérature à titre de comparaison.

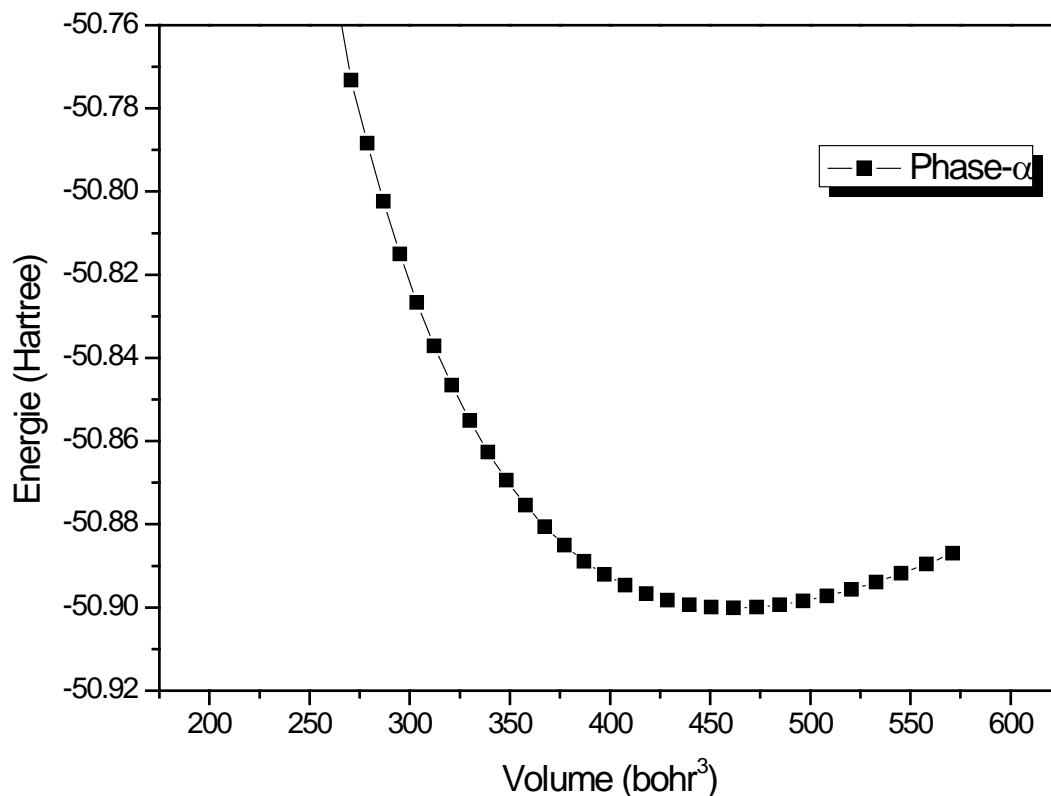


Figure III.1: Energie totale en fonction du volume pour LiCaP dans la phase α .

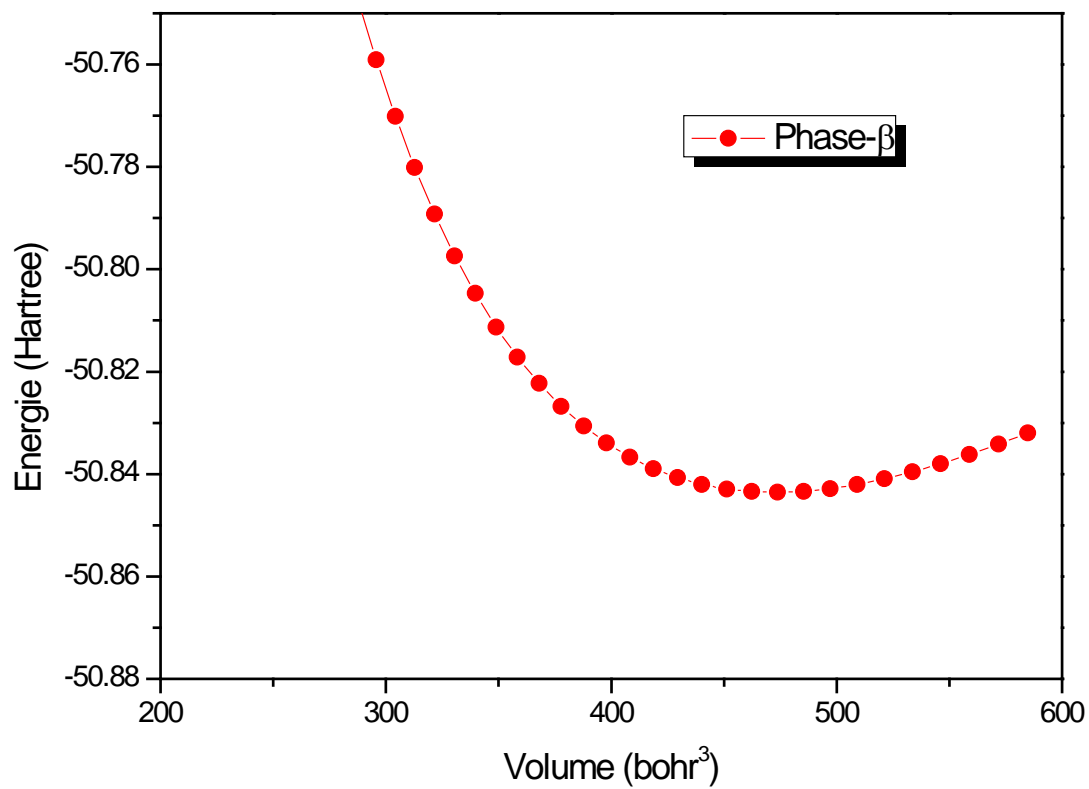


Figure III.2: Energie totale en fonction du volume pour LiCaP dans la phase β .

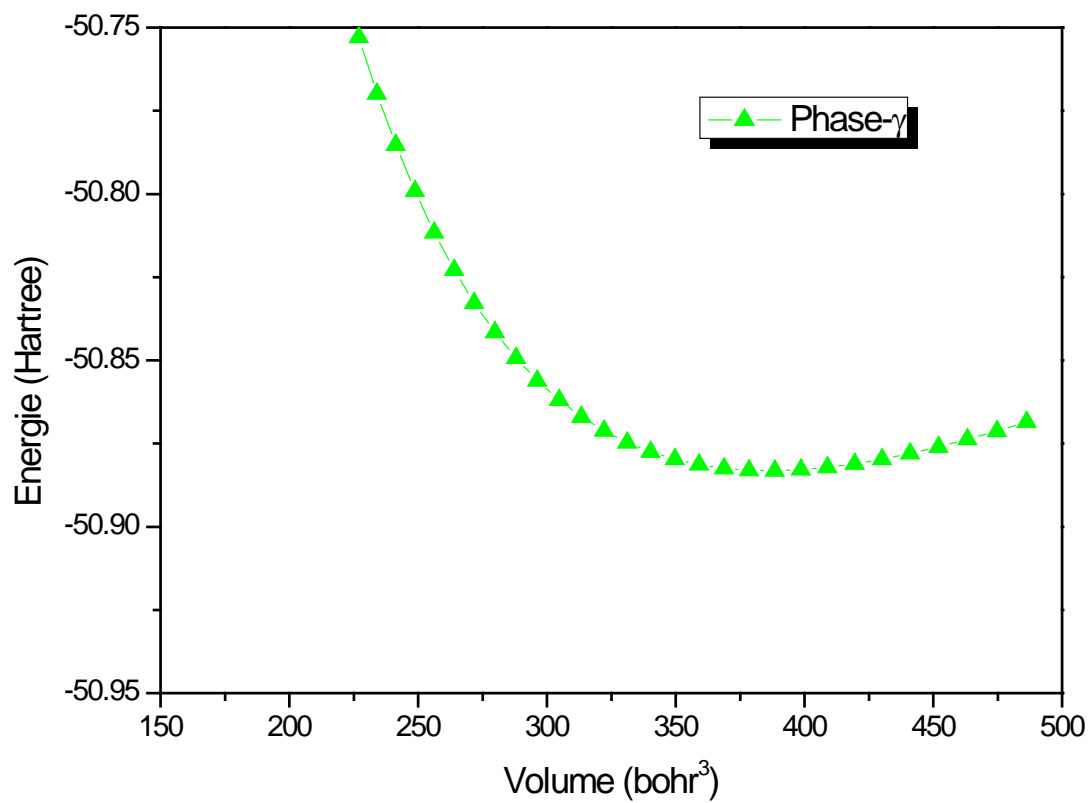


Figure III.3: Energie totale en fonction du volume pour LiCaP dans la phase γ .

Tableau III.2: Paramètre structuraux ; paramètre de réseau a_0 en (Å), module de compression B_0 en (GPa) et sa dérivé B'_0 de LiCaP dans les trois phases à 0 GPa et 0K par rapport aux données disponibles.

Matériaux	a_0 (Å)	B_0 (Gpa)	B'_0	Référence
<i>LiCaP- phase α</i>	6,491	41,968	3,82	Ce travail
	6,138	54,965	3,953	[9]
	6,493			[10]
	6,501			[11]
<i>LiCaP- phase β</i>	6.544	36,4326	3,821	Ce travail
<i>LiCaP- phase γ</i>	6.118	49,154	4,0207	Ce travail

III.4. Stabilité de phase et transition de phase de LiCaP

La deuxième partie de notre étude porte sur l'investigation des propriétés thermodynamiques du l'alliage LiCaP Dans ce contexte, nous avons utilisé le modèle quasi-harmonique de Debye implémenté dans le programme Gibbs2 [12,13] Ce programme nous permet d'établir la dépendance de la température et de la pression des propriétés thermodynamiques sur la base des données d'énergie statique E (V) obtenues à partir des calculs des premiers principes, et ainsi calculer l'énergie libre de Gibbs G (V, P, T) et minimiser G dans le cadre de l'approximation quasi-harmonique.

Nous avons calculé la variation l'énergie totale à pression nulle et à température 0K de notre alliage dans les trois phases α , β et γ représenté dans la Figure III.4, où on constate clairement que la phase α est la plus stable.

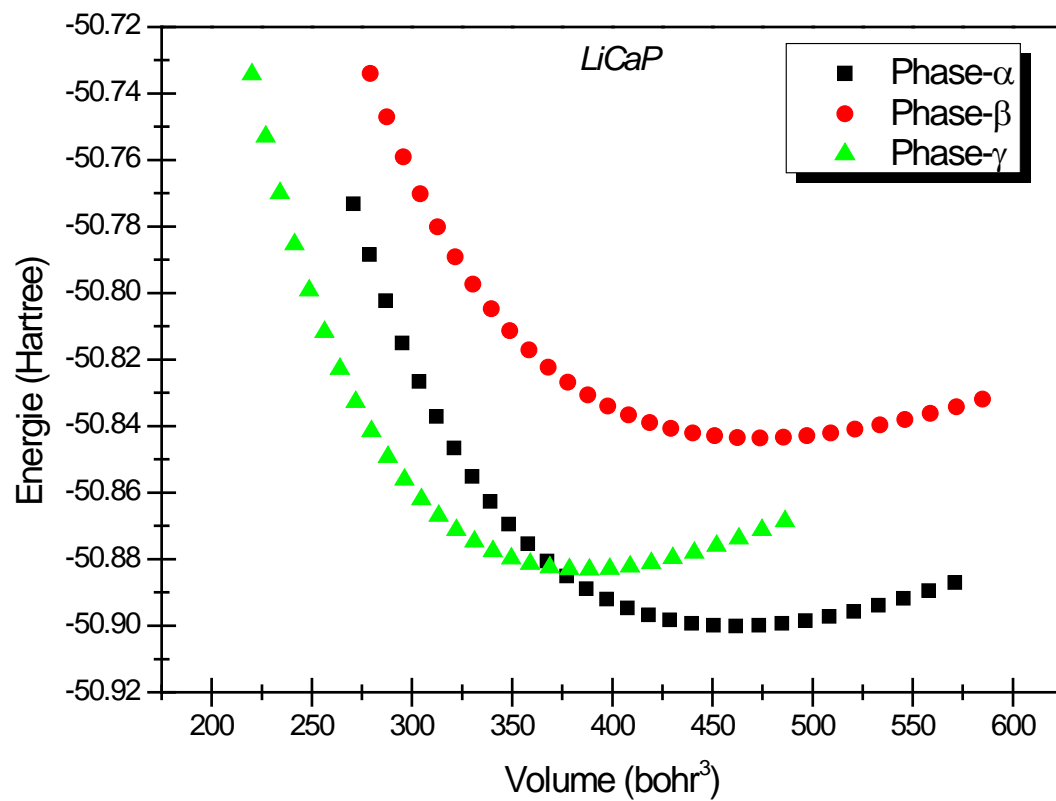


Figure III.4: Energie totale en fonction du volume pour LiCaP dans les trois phases α , β et γ .

III.4.1 L'enthalpie du système

Nous présentons dans la Figure III.5, les enthalpies calculées en fonction de la pression pour les différentes structures de l'alliage LiCaP.

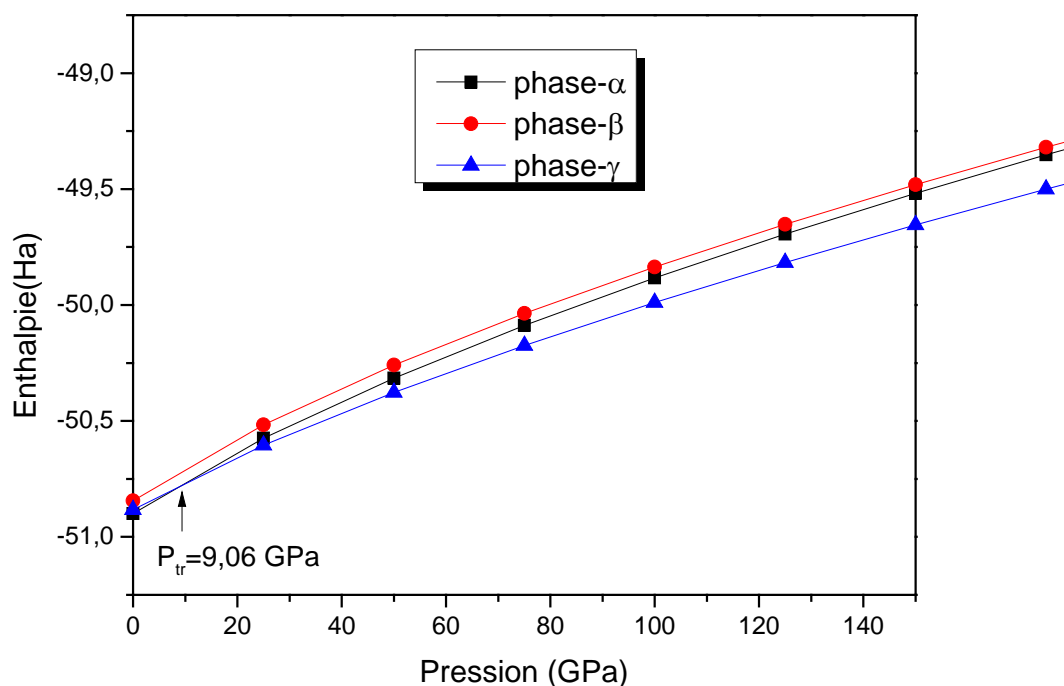


Figure III.5: Enthalpie en fonction de la pression pour LiCaP dans les trois phases (α , β et γ).

L'alliage LiCaP subit à une transition de phase de la structure α la plus stable vers la structure γ à une pression de transition $P_{tr}=9,06$ GPa.

III.5 Propriétés thermodynamiques

Les propriétés thermodynamiques des matériaux sont la base de la physique du solide et des applications industrielles. En outre, l'étude des propriétés thermodynamiques des matériaux est d'une grande importance afin d'étendre nos connaissances sur leur comportement spécifique lorsqu'ils subissent de fortes contraintes de pression ou température (stabilité chimique et thermique, stabilité et comportement mécanique, phases et microstructures...).

Le calcul effectué dans cette mémoire a été réalisé par une méthode basée sur le formalisme de la théorie de la fonctionnelle de la densité, donc cette méthode nous permet d'avoir les propriétés de l'état fondamental.

Les propriétés thermiques sont déterminées dans la plage de température de 0 à 1200K. L'effet de pression est étudié dans la gamme 0-24 GPa pour l'alliage LiCaP dans la phase la plus stable **la phase- α** . Les effets de la température et de la pression sur le volume sont représentés sur les Figure III-6 Figure III-7 respectivement.

D'après la figure III-6, Il est évident que le volume diminue avec l'augmentation de la pression à une température donnée, tandis que le volume augmente lorsque la température augmente à une pression donnée. La température et la pression ont des effets opposés, la température peut provoquer une dilatation et une pression peut la supprimer effet. Le changement du volume avec la pression est évident car la pression appliquée amène les atomes plus proches et donc il réduit le paramètre de réseau qui à son tour conduit à la diminution de le volume. Par contre, lorsque la température augmente, cela entraîne la dilatation du paramètre de réseau conduisant ainsi à l'augmentation du volume.

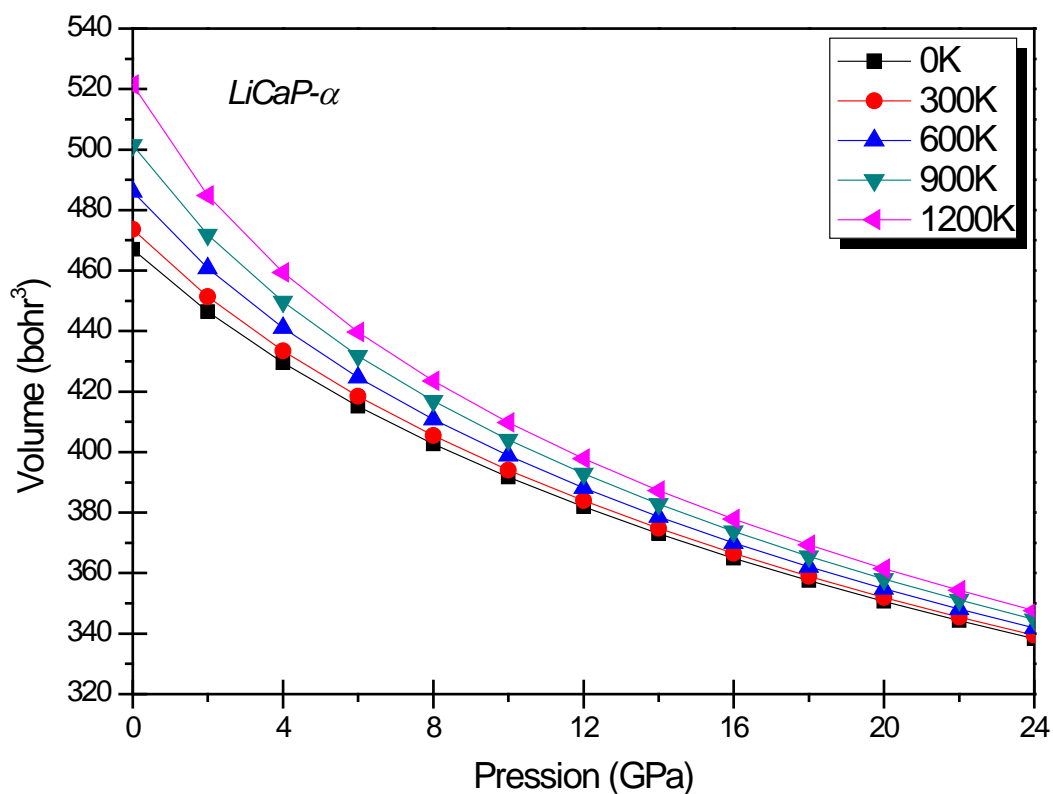


Figure III.6 Variation du volume de LiCaP en fonction de la pression à plusieurs températures dans la phase- α .

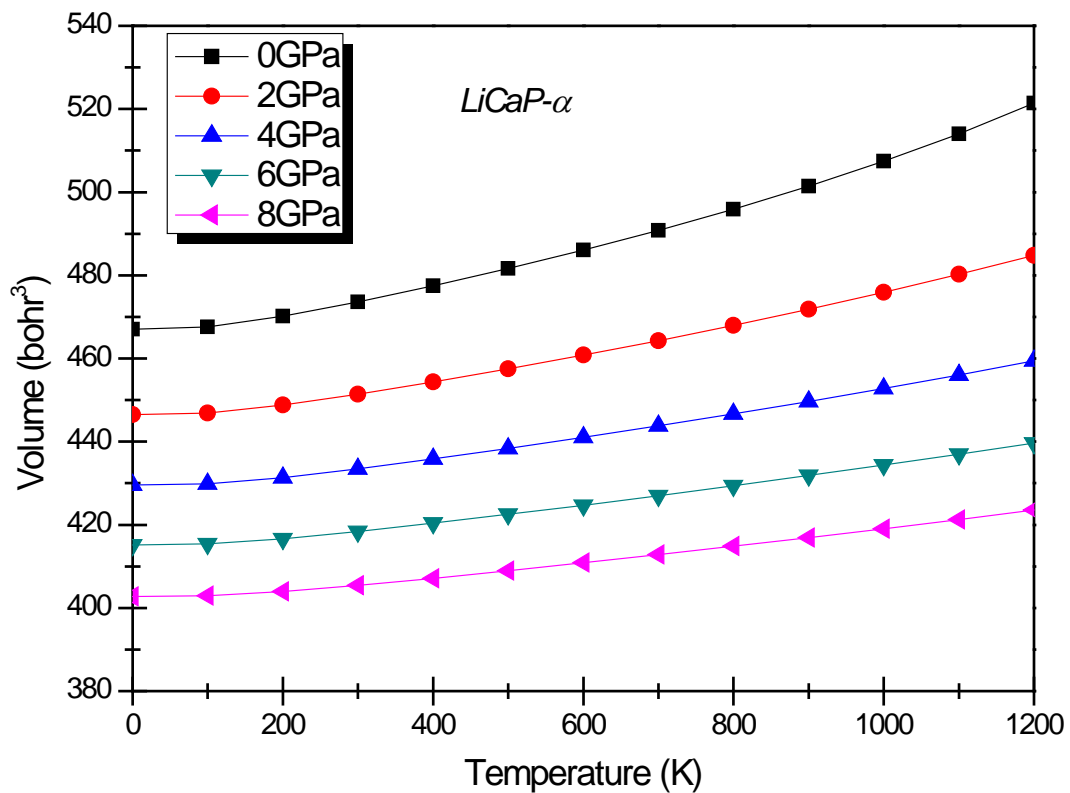


Figure III.7: Variation du volume de LiCaP en fonction de la température à plusieurs pressions dans la phase- α .

III.6 .Difficultés rencontrés au cours de préparation de ce travail

Malgré force majeure imposé par la pandémie du COVID-19 ainsi que les mesures draconiennes prises fortuitement contre tous brassages et rencontre, ce travail a pu voir le jour modestement dans les mesures possible disponibles à notre niveau.

Références

- [1] H. J. Monkhorst and J.D. Pack, Phys. Rev. B 61, 7877 (2000)
- [2] C.Kittel, Physique de l'état solide, édition Dunod (2007).
- [3] D.M.Ceperley and B.J.Alder, Phys.Rev.Lett.45, 566 (1980).
- [4] J.P.Perdew and A.Zunger, Phys. Rev. B23, 5048 (1981).
- [5] C. Hartwigsen, S. Goedecker and J. Hutter, Phys. Rev. B 58, 3641 (1998).
- [6] H. Nowotny and K. Bachmayer, Monatsh. Chem. 80, 734 (1949).
- [7] R. Juza, F. Hundi and Z. Anorg, allg. Chem. 257, 1 (1948).
- [8] F.D. Murnaghan, Proc. Natl. Acad. Sci. 30, 244 (1944).
- [9] H. Mehnane, B. Bekkouche, S. Kacimi, A. Hallouchea, M. Djermouni, and A. Zaoui. Superlattices and Microstructures 51 (2012) 772–784.
- [10] S. Kacimi, H. Mehnane, A. Zaoui. Journal of Alloys and Compounds 587 (2014) 451–458
- [11] D. Kieven, R. Lenk, S. Naghavi, C. Felser, T. Gruhn, Phys. Rev. B. 81 (2010) 075208.
- [12] A. Otero-de-la-Roza, V. Luaña, GIBBS2. Comput. Phys. Commun. 182 (2011) 1708.
- [13] A. Otero-de-la-Roza, V. Luaña, GIBBS2. Phys. Commun. 182 (2011) 2232.

Conclusion générale

Conclusion générale

Dans ce travail, nous avons étudié les propriétés structurales et thermodynamiques de l'alliage Half-Heusler le LiCaP dans les trois phases (α , β et γ). Notre étude est basée sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) avec la méthode des pseudopotentiels (PP), en utilisant une base d'ondes planes (PW) comme sont implémentées dans le code de calcul ABINIT. Dans le traitement du terme d'échange et de corrélation, nous avons utilisé l'approximation de la densité locale LDA.

Ce travail nous permet d'aboutir aux conclusions suivantes :

- Nous sommes tout d'abord intéressés aux propriétés structurales du LiCaP. On a pu ainsi déterminer les paramètres du réseau (a_0) et le module de compressibilité (B) et la dérivée du module de compressibilité (B') et de l'énergie totale en fonction du volume pour les trois phases (α , β et γ) en utilisant l'approximation LDA. Ces résultats sont des prédictions et peuvent être utilisés ou exploités.
- Nous avons étudié la variation de l'énergie totale en fonction du volume pour le Half-Heusler LiCaP. On conclut que la phase α est la plus stable.
- L'enthalpie augmente régulièrement avec l'augmentation de la pression.
- L'alliage LiCaP subit une transition de phase de la structure α la plus stable vers la structure γ à une pression de transition $P_{tr}=9,06$ GPa.
- Les effets de la température et de la pression sur le volume de la cellule unitaire ont été étudiés et on a trouvé que le volume diminue avec l'augmentation de la pression à une température donnée, tandis que le volume augmente lorsque la température augmente à une pression donnée. La température et la pression ont des effets opposés.

Enfin, nous pensons que notre étude sur les alliages de type XYZ et en particulier l'alliage LiCaP laisse les portes de la recherche grandes ouvertes pour étudier d'autres propriétés physiques en visant ce type d'alliages.

Résumé

Dans ce mémoire nous avons étudié les propriétés structurales de l'alliage Half-Heusler LiCaP dans les trois phases α , β et γ ainsi que la stabilité des phases et déterminer la pression de transition structurale. Nos calculs sont basés sur la théorie de la densité fonctionnelle (DFT), en utilisant la méthode des pseudos potentiels couplés avec les ondes planes (PP-PW). Les calculs sont effectués en utilisant des pseudo potentiels construits selon la méthode de Hartwigsen-Goedecker-Hutter ainsi que l'approximation de la densité locale LDA pour le traitement du terme d'échange et de corrélation. Nous avons déterminés les propriétés structurales telles que le paramètre de maille, le module de rigidité et sa dérivée, nous avons trouvé que le LiCaP est plus stable dans la phase α , et il subit une transition de phase de la structure α la plus stable vers la structure γ à une pression de transition $P_{tr}=9,06$ GPa. Les effets de la température et de la pression sur le volume de la cellule unitaire ont été étudiés également.

Abstract

In this memoir we studied the structural properties of the Half-Heusler LiCaP alloy in the three phases α , β and γ as well as the stability of the phases and determine the structural transition pressure. Our calculations are based on Functional Density Theory (DFT), using the pseudopotentials coupled with plane waves (PP-PW) method. The calculations are performed using pseudo potentials constructed according to the Hartwigsen-Goedecker-Hutter method as well as the local density LDA approximation for the treatment of the exchange and correlation term. We determined the structural properties such as the lattice parameter, the modulus of rigidity and its derivative, we found that LiCaP is more stable in the α phase, and it undergoes a phase transition from the most stable α structure to the structure γ at a transition pressure $P_{tr} = 9.06$ GPa. The effects of temperature and pressure on unit cell volume were also investigated.

المخلص

في هذه المذكرة ، درسنا الخصائص البنيوية لسبائك Half-Heusler LiCaP في المراحل الثلاث α و β و γ بالإضافة إلى استقرار المراحل وتحديد ضغط الانتقال البنيوي . تستند حساباتنا إلى نظرية الكثافة الوظيفية (DFT) ، باستخدام الكمون الوهمي المقترنة بالموجات المستوية (PP-PW). يتم إجراء الحسابات باستخدام الكمون الوهمي تم إنشاؤها وفقاً لطريقة Hartwigsen-Goedecker-Hutter بالإضافة إلى تقريب الكثافة المحلية LDA لمعالجة مصطلح التبادل والارتباط. لقد حددنا الخصائص البنيوية مثل معامل الشبكة البلورية ، ومعامل الصلابة ومشتق بالنسبة له ، ووجدنا أن LiCaP أكثر استقراراً في المرحلة α ، ويخضع لانتقال طور من بنية α الأكثر استقراراً إلى الهيكل γ في مرحلة انتقالية ضغط $P_{tr} = 9.06$ GPa. كما تم دراسة تأثير درجة الحرارة والضغط على حجم خلية الوحدة