

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA
RECHERCHE SCIENTIFIQUE
UNIVERSITE MOHAMED BOUDIAF - M'SILA

FACULTE DES SCIENCES
DEPARTEMENT PHYSIQUE
N° : PH/MAT/21/2024



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

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

Par : Meddah Hanane

Intitulé

**Etude de premier principe des quelques
propriétés fondamentales des composés
Half-Heusler à base de Li**

Soutenu le 12/06/2024 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 : 2023/2024

Dédicaces

Je dédie ce travail :

*A mes chers parents, ma mère et mon père pour leur
patience, leur amour, leur soutien et leurs
encouragements.*

A mes sœurs et mon frère

A mes très chers amis A tous ceux qui m'aiment

A tous ce que j'aime

*A tous ceux qui m'ont aidé de loin où de près à ce
travail*

M. Hanane

Remerciement

Avant tout, je dois remercier Allah le tout puissant qui m'a donnée la force, le courage de mener à terme ce travail.

Je tiens à remercier tout particulièrement ma directrice de thèse, Mme Benyettou Samia, qui a proposé le sujet et supervisé le travail et qui a toujours été ouverte aux suggestions en raison de sa modestie. Il est très utile qu'elle puisse trouver que c'est l'expression de ma sincère gratitude pour ces suggestions, sa gentillesse et sa patience avec moi pendant que je terminais ce travail, et son soutien.

Sans elle, cet essai n'aurait jamais été achevé.

*Un grand merci aux membres du jury qui ont accepté d'examiner et d'évaluer mon travail de recherche. Mme Saib Salima et
Mme Ferahia Samia.*

Enfin, je tiens à exprimer ma gratitude à tous mes estimés professeurs de département de physique en général et aux professeurs de physique des matériaux en particulier.

Liste des figures

Figure	Titre de figure	Page
Chapitre 1 : La théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)		
1.1	Diagramme d'algorithme La théorie de la fonctionnelle de la densité	13
Chapitre 2 : La méthode des pseudo-potentiels et ondes planes		
2.1	Pseudisation des fonctions d'onde des électrons de valence et du potentiel	19
Chapitre 3 : Résultats et discussions		
3.1	Représentation schématique de la structure $C1_b$ du semi Heusler LiScC	26
3.2	Teste de convergence de l'énergie totale (eV) en fonction de l'énergie de coupure (E_{cut}) pour le composé LiScC en utilisant les deux approximations GGA et LDA.	28
3.3	Teste de convergence de l'énergie totale en fonction du nombre de point (N_{kpt}) pour le composé LiScC en utilisant les deux approximations GGA et LDA.	29
3.4	La variation de l'énergie totale en fonction du volume pour le composé LiScC en utilisant les deux approximations GGA et LDA	31
3.5	La variation relative du volume (V/V_0) par rapport à la température pour le composé LiScC en utilisant les deux approximations GGA et LDA	39
3.6	La variation relative du module de compression (B/B_0) par rapport à la température pour le composé LiScC en utilisant les deux approximations GGA et LDA	40
3.7	Changement de la capacité calorifique à pression constante (C_p) pour le composé LiScC en fonction de la température en utilisant les deux approximations GGA et LDA	41
3.8	Changement de la capacité calorifique à volume constant (C_v) pour le composé LiScC en fonction de la température en utilisant les deux approximations GGA et LDA	42
3.9	La variation de l'entropie (S) par rapport à la température pour le	43

	composé LiScC pour les deux approximations GGA et LDA	
3.10	La variation du coefficient de dilatation thermique α pour le composé LiScC en fonction de la température en utilisant les deux approximations GGA et LDA	44

Liste des tableaux

Tableau	Titre du tableau	Page
Chapitre 3: Résultats et discussions		
3.1	Représente les paramètres optimaux de l'énergie de coupure E_{cut} et le nombre de k points N_{kpt} pour le composé LiScC pour les deux approximations GGA et LDA	27
3.2	Représente les paramètres optimaux du réseau a_0 , le module de compressibilité B_0 , sa dérivée B_0' pour le composé LiScC	32
3.3	Les constantes élastiques C_{11} , C_{12} et C_{44} de composé LiScC en utilisant les deux approximations GGA et LDA	34
3.4	Le facteur de compressibilité B , l'anisotropie A , le module de cisaillement G , le module de Young E , le coefficient de poisson ν et le rapport B/G des composés LiScC comparés avec ce dans d'autre référence en utilisant les deux approximations GGA et LDA	37



Sommaire

Sommaire

Dédicaces

Remerciement

Liste des figures

Liste des tableaux

Sommaire

Introduction générale..... 1

Références Bibliographiques..... 3

Chapitre 1 : La théorie de la fonctionnelle de la densité

1.1. Introduction 5

1.2. L'équation de Schrödinger d'un solide cristallin..... 5

1.2.1. L'approximation de Born-Oppenheimer 5

1.2.2. L'approximation de Hartree 6

1.2.3. L'approximation de Hartree-Fock..... 7

1.3. La théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)..... 9

1.3.1.1. Le théorème de Hohenberg-Kohn..... 9

a) Premier théorème de Hohenberg et Kohn 9

b) Deuxième théorème de Hohenberg-Kohn..... 10

1.3.1.2. Méthode de Kohn-Sham 10

1.4. Potentiel d'échange et corrélation..... 11

1.4.1. L'approximation de la densité locale (LDA)..... 11

1.4.2. Approximation du gradient généralisé (GGA) 12

Références Bibliographiques..... 14

Chapitre 2: La méthode des pseudo-potentiels et ondes

2.1. Introduction 16

2.2. Méthode de Pseudo-potentiel 16

2.2.1. Construction d'un pseudo-potentiel..... 16

2.2.2. Théorème de Bloch..... 17

2.2.3. Une base d'onde plane..... 18

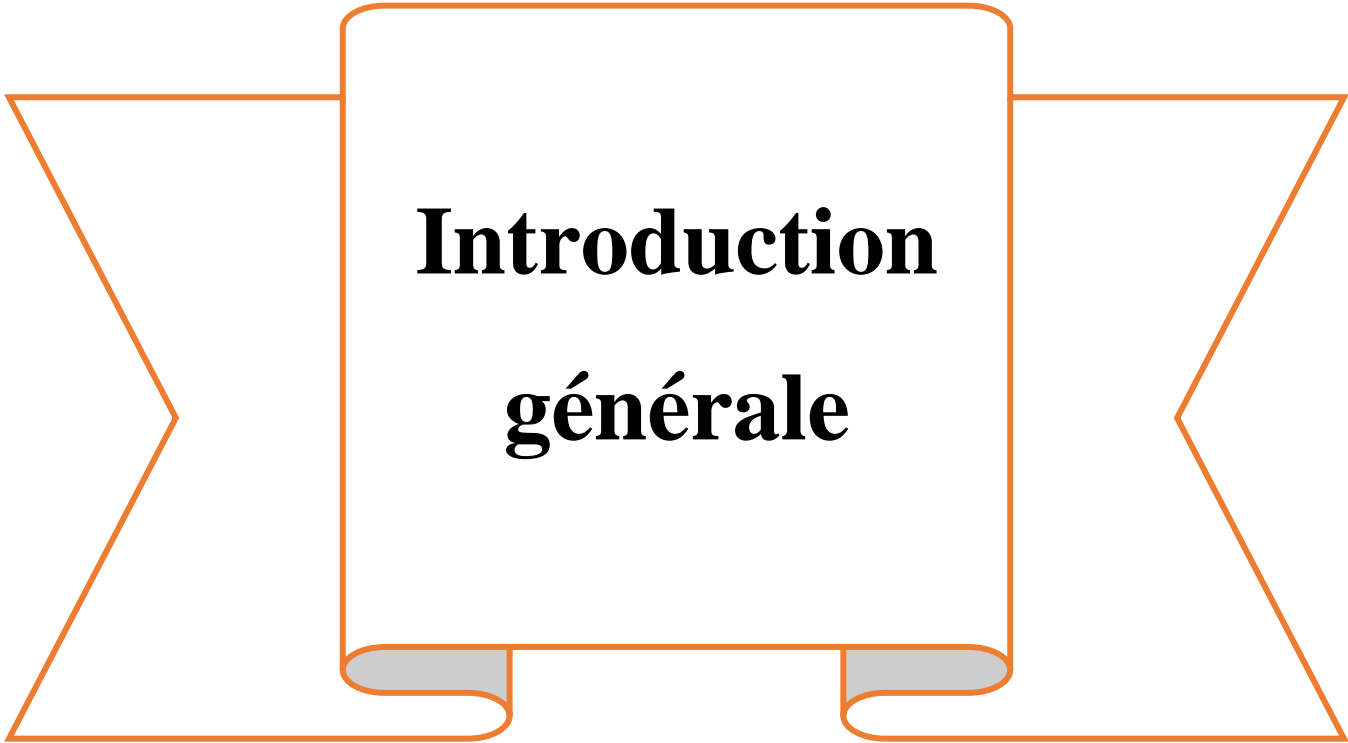
2.2.4. Le pseudo-potentiel 18

2.2.5. Pseudo-potentiels à norme conservée 20

2.2.6. Quelque exemple de pseudo-potentielle à norme conservée..... 20

2.3. Echantillonnage de la zone de Brillouin: 22

Références Bibliographiques	24
Chapitre 3: Résultats et discussions	
3. 1. Introduction	25
3.2. Structure cristalline	25
3.3. Détails et techniques de travail	26
3.4. Test de convergence de <i>Ecut</i> et Nk- point	27
3.5. Propriétés structurales	30
3.6. Propriétés élastiques et mécaniques	34
3.6.1. La théorie des perturbations de la fonctionnelle de la densité (DFPT)	34
3.6.2. Propriétés mécaniques	36
3.7. Propriétés thermodynamiques	38
3.7.1. Variation des paramètres thermodynamiques en fonction de la température	38
3.7.1.1. L'effet de la température sur les propriétés structurale	38
3.7.1.2. L'effet de la température sur les capacités calorifique	40
3.7.1.3. L'effet de la température sur l'entropie du système S	42
3.7.1.4. L'effet de la température sur le coefficient de dilatation thermique α	43
Références Bibliographiques	45
Conclusion générale	49
Abstract	
Résumé	
ملخص	



**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].

Parmi Les méthodes de simulation qui sont importantes pour la détermination des différents propriétés les méthodes ab-initio qui sont devenues aujourd'hui un outil de base pour le calcul des différentes propriétés des systèmes les plus complexes, parfois elles ont pu remplacer des expériences très coûteuses ou même irréalisables en laboratoire ou très dangereuse, donc l'avantage des méthodes ab-initio se situe dans le fait qu'elles n'exigent aucune connaissance expérimentale pour effectuer de tels calculs. Ces nouvelles méthodes de calculs, qui utilisent l'outil informatique, repose la théorie de la fonctionnelle de la densité. Cette dernière a connu de nombreuses réussites dans le domaine de la prédiction des propriétés des matériaux tel que les propriétés structurales, magnétiques, électroniques, élastiques, thermodynamiques et optiques [2, 3].

Les composés demi-Heuslers ont suscité un intérêt considérable à la fois théorique et expérimental en raison de leurs propriétés électriques et mécaniques de haute qualité, de leur point de fusion élevé et de leur permanence thermique à haute température [4], ce qui en fait des candidats potentiels pour les semi-conducteurs, les supraconducteurs, les diodes laser, protection contre les rayons UV, application de cellules solaires, fabrication d'appareils acoustiques à haute température, transfert de chaleur et applications thermoélectriques [5]. La nomenclature de ces composés a été faite sur le nom du scientifique Fritz Heusler [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 cubique de type MgAgAs avec le groupe d'espace $Fm\bar{3}m$. 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, élastiques et thermodynamique de composé half-Heusler LiScC, qui se cristallise dans la structure cubique à face centré 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) et l'approximation de la densité locale (LDA) pour le traitement de l'interaction d'échange et de corrélation. Ainsi, nous avons utilisé et la méthode de la théorie des perturbations de la densité fonctionnelle (DFPT) pour étudier les propriétés élastiques. 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.

Ce manuscrit est organisé de la manière suivante :

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 rappelons les principes de la densité (DFT),Dans ce chapitre nous avons traité le problème de résoudre d'équation de Schrödinger ,On a commencé par l'approximation de Born Oppenheimer qui néglige la masses des noyaux pour résoudre l'équation de Schrödinger puis l'approximation Hartree –Fock des électrons indépendants émergeant dans un potentiel moyen, ensuite nous faisons intervenir le concept de fonctionnelle de densité électronique (DFT) .Nous introduisons par la suite les approximation utilisées pour traiter les potentiels d'échange et de corrélation telle que la densité local (LDA)et le gradient généralisé (GGA).

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 démontra nos résultats numériques obtenus concernant les à l'étude propriétés structurales, élastique et thermodynamique de composé half-Heusler LiScC, leurs interprétations, et leurs comparaisons avec certains travaux théoriques disponibles dans la littérature

Enfinement le mémoire est terminé par une conclusion générale.

Références Bibliographiques

- [1] M. Oudina. Etude ab initio des propriétés fondamentales du Carbure de Lutécium, Mémoire de Master, université de M'silla, (2019) 48.
- [2] A. Bahnes, Étude de deux méthodes de premier principe appliquées aux Heuslers, Mémoire de Magister, Université Mohamed Boudiaf d'Oran, (2014) 102-109.
- [3] N. Ghermoul, Etude des propriétés magnétiques des alliages CoVX₂ (X=P, As, Sb) par les méthodes ab-initio, Mémoire de Magister, Université Mohamed Boudiaf d'Oran, (2016) 63.
- [4] C. Fu, S. Bai, Y. Liu, Y. Tang, L. Chen, X. Zhao and T. Zhu, Realizing high figure of merit in heavy-band p-type half-Heusler thermoelectric materials, *Nature Communications* 6 (2015) 8144.
- [5] P. K. Kamlesh, R. Gautam, S. Kumari, A.S. Verma, Investigation of inherent properties of XScZ (X = Li, Na, K; Z = C, Si, Ge) half-Heusler compounds: Appropriate for photovoltaic and thermoelectric applications, *Physica B: Physics of Condensed Matter*, (2020) 412536.
- [6] T. Graf, C. Felser and S. S. P. Parkin, Simple rules for the understanding of Heusler compounds, *Progress in Solid State Chemistry*, 39 (2011) 1–50.

Chapitre 1

La théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)

1.1. Introduction

Complète d'un système quantique à N électrons nécessite le calcul de la fonction d'onde correspondante : $\Psi(r_1, r_2, r_3, \dots, r_N)$ (Le spin est omis ici pour raison de simplicité). En principe ceci peut être obtenu à partir de l'équation de Schrödinger indépendante du temps, $H\Psi = E\Psi$. Cette équation ne possède des solutions analytiques que dans le cas de l'atome d'Hydrogène. En pratique, pour un solide de plusieurs atomes, le potentiel subi par chaque électron et imposé par le mouvement, non seulement des plus proches voisins mais également par l'ensemble des autres électrons du système réel. Ceci nécessiterait la solution d'une équation de Schrödinger avec un nombre considérable d'équations différentielles simultanées.

En général, il n'est pas possible à résoudre cette équation recours à des approximations s'impose. Dans la suite du chapitre nous nous efforcerons de suivre avec le lecteur le cheminement des différentes approches conduisant à la formulation et la mise en oeuvre de la théorie de la fonctionnelle de densité (DFT) [1].

La DFT est une des méthodes quantiques la plus utilisée dans les domaines de la physique du solide et la chimie quantique, employée dans la détermination des grandeurs physiques d'un système [2].

De nombreuses méthodes de calculs de structure électroniques. On distingue deux grande catégories :

- les méthodes utilisant des paramètres expérimentaux dites semi empiriques.
- les méthodes de premiers principes ou ab-initio, basées sur la résolution d'équation de Schrödinger [2].

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

L'équation de Schrödinger est l'équation de base de la physique théorique des solides [3], et sa solution nous permet d'obtenir des informations qui distinguent un système de particules quantiques [4], et d'accéder à toutes les propriétés physiques qui sont susceptibles de nous importe: énergie d'état de base, fonction d'onde, et le comportement magnétique. Cette équation est cependant extrêmement complexe et ne peut être résolue exactement pour des systèmes de taille conséquente et comportant un grand nombre de particules, sans les diverses approximations que nous allons énumérer dans ce chapitre. Toutes les situations étudiées seront stationnaires, nous allons donc nous focaliser sur l'équation de Schrödinger indépendante du temps [5].

Pour un système cristallin est constitué de deux types de particules: les noyaux et les électrons. Si on désigne par $r_1, r_2 \dots r_n$, les coordonnées spatiales qui constituent le système cristallin et par R_1, R_2, \dots, R_n , celles des noyaux, l'équation de Schrödinger s'écrit :

$$H\Psi(R_n, r_n) = E\Psi(R_n, r_n) \quad (1.1)$$

Où H représente l'hamiltonien de système cristallin, Ψ sa fonction propre et E l'énergie propre. L'hamiltonien exacte du cristal (non relativité) résulte de la présence des forces électrostatique d'interaction : répulsion ou attraction suivant la charge des particules (ions, électron).

$$H_{Totale} = T_e + T_N + V_{e-e} + V_{N-N} + V_{e-N} \quad (1.2)$$

Dans la quelle les termes $T_e, T_N, V_{e-e}, V_{N-N}$ et V_{e-N} correspondent respectivement :

$$T_e = -\frac{\hbar^2}{2m} \sum_i \Delta_i \quad (\text{Est l'énergie cinétique des électrons}).$$

$$T_N = -\frac{\hbar^2}{2M} \sum_k \Delta_k \quad (\text{Est l'énergie cinétique des noyaux}).$$

$$V_{e-e} = \frac{1}{2} \sum_{k,l \neq i} U_{i,j} = \frac{1}{2} \sum_{i,j \neq i} \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} \quad (\text{Interaction coulombienne entre électrons})$$

$$V_{N-N} = \frac{1}{2} \sum_{k,l \neq k} U_{k,l} = \frac{1}{2} \sum_{k,k \neq i} \frac{e^2 Z_k Z_l}{|\vec{R}_k - \vec{R}_l|} \quad (\text{Interaction coulombienne entre noyaux}).$$

$$V_{e-N} = \sum_{i,k} U_{ik} = -\sum_{i,k} \frac{e^2 Z_k}{|\vec{R}_k - \vec{r}_i|} \quad (\text{Interaction coulombienne entre noyaux et électrons}).$$

r_i, r_j définissent les positions des électron (i) et (j), respectivement .

R_k, R_l définissent les positions des noyaux (k) et (l), respectivement.

Z_k, Z_l Sont les nombres atomique des noyaux (k) et (l), respectivement.

La résolution de l'équation (1.1) nous ramène à la résolution d'un problème avec N Corps qui est analytiquement impossible, et qui n'est résolu que par un certain nombre d'approximations [6,7].

1.2.1. L'approximation de Born-Oppenheimer

L'approximation proposée par Born et Oppenheimer [8] Cette approximation se base sur le fait que la masse d'un noyau quelconque est nettement supérieure à celle de l'électron. Pour cette raison, le mouvement des noyaux par rapport aux électrons peut être négligé, c'est-à-dire que les noyaux seront considérés comme figés. Dans ce contexte, l'énergie cinétique des

noyaux est nulle ($T_{\text{noy}} = 0$) et l'énergie coulombienne ($V_{\text{noy-noy}}$) due à la répulsion entre noyaux devient une constante.

$$H_e = T_e + V_{e-e} + V_{x-c} (+ V_{e-e} = V_{\text{ext}} = V_{\text{ste}}) \quad (1.3)$$

Avec :

T_e : L'énergie cinétique des électrons.

V_{e-e} : L'énergie de répulsion entre des électrons.

V_{e-n} : L'énergie d'attraction noyaux – électrons.

Les solutions de l'équation de Schrödinger avec ce Hamiltonien

$$H_e \Psi = E_e \Psi \quad (1.4)$$

Les fonctions propres ainsi obtenues conduisent directement à celle du système

$$\Psi_{xyz}(r, R) = \chi(R) \Phi(r, R) \quad (1.5)$$

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2} \sum \frac{\nabla_{r_i}^2}{m_e} + \frac{1}{8\pi\epsilon_0} \sum \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} - \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum \frac{Z_i e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} \right) \Psi_e = E_e \Psi_e \quad (1.6)$$

L'approximation de Born-Oppenheimer est qualifiée d'adiabatique car elle consiste à séparer le problème électronique de celui des vibrations du réseau.

1.2.2. L'approximation de Hartree

Cette approximation, dite de champ moyen, consiste à supposer que chaque électron se déplace indépendamment dans un champ moyen créé par les autres électrons et noyaux. Donc cette approximation ramène le problème à particules au problème à un seul électron [9, 10]. La fonction d'onde totale s'écrit comme un produit de fonction d'onde mono-électronique, de sorte que [11] :

$$\Psi_e(r) = \prod_{i=1}^N \Psi_1(r_1) \Psi_2(r_2) \dots \Psi_N(r_N) \quad (1.7)$$

Les équations de Schrödinger mono-électroniques dans l'approche de Hartree s'écrivent :

$$\text{Avec: } H_1 = -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta_i + V(r_i) + \Omega_i(r_i) \quad (1.8)$$

Où $V(r_i)$ représente l'énergie potentielle d'un électron (i) dans le champ moyen produit partout les noyaux du cristal, et $\Omega_i(r_i)$ représente l'énergie potentielle de cet électron soumis à l'action du champ moyen produit par tous les autres électrons [12], et donnée par [13] :

$$\Omega_i(r_i) = V_H(r_i) = - \int d\vec{r} \rho(\vec{r}) \frac{1}{|\vec{r}_i - \vec{r}|} \quad (1.9)$$

Avec $V_H(r_i)$: C'est le potentiel de Hartree.

$\rho(\vec{r})$: C'est la densité électronique en \vec{r} pour laquelle contribuent tous les états mono-électroniques du système.

Le potentiel effectif donne par l'expression suivante :

$$V_{eff} = V_H(r_i) + V(r_i) \quad (1.10)$$

Par conséquent , l'énergie est la somme des énergies de tous les électrons :

$$E_e = \sum_i E_i \quad (1.11)$$

En substituant les équations (1.9), (1.11) et (1.12) dans (1.8) on obtient les équations dites de Hartree comme suite:

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m} \Delta_i \right) \Psi_i(r_i) + V_{eff}(r_i) \Psi_i(r_i) = E_i \Psi_i(r_i) \quad (1.12)$$

Etant donnée que le potentiel de Hartree , qui détermine les fonctions d'ondes mono-électroniques $\Psi_i(r_i)$, dépend de $\Psi_i(r_i)$, la résolution de l'équation (1.12) doit se faire de manière auto-cohérente , la raison pour la quelle , elle est nommée approximation du champ self consistant . Pour ce faire, on se donne des fonctions d'ondes mono-électroniques arbitraires et on calcule le potentiel de Hartree $V_H(r_i)$. On peut alors résoudre l'équation de Hartree pour déterminer de nouvelles fonctions d'ondes de sortie. Ce cycle est prolongé jusqu'à ce que les grandeurs de sortie et d'entrée soient égales à une précision pré-déterminée [14].

Néanmoins, cette approximation souffre de différents problèmes : l'Hamiltonien de départ n'est qu'une approximation de champ moyen et les électrons ne sont pas traités comme des fermions, où le principe d'exclusion de Pauli est violé [14]

1.2.3. 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 [15] 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 :

$$H_e = \sum_i H_i \quad (1.13)$$

Avec :

$$H_i = -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta_i + U_i(r_i) + \Omega_i(r_i) \quad (1.14)$$

Où:

$$U_i(r_i) = -\sum_a \frac{Z_a e^2}{4\pi\epsilon_0 |e_i - R_a|} \quad (1.15)$$

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

$$\Omega_i(r_i) = \frac{1}{2} \sum_j \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 |e_i - R_j|} \quad (1.16)$$

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 :

$$\Psi_e(r_1, r_2 \dots) = \prod_i \Psi_i(r_i) \quad (1.17)$$

Avec:

$$H_e = \sum_i H_i \quad (1.18)$$

$$H_i \Psi_i = E_i \Psi_i \quad (1.19)$$

Le système d'équation (1.19) 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 [16] 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.

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

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 [17].

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

La DFT est équivalente à la résolution de l'équation de Schrödinger [18], et a été à l'origine essentiellement du développement dans le cadre de la théorie quantique non-relativiste (équation de Schrödinger indépendante du temps) et dans l'approximation de Born-Oppenheimer. C'est en fait une idée ancienne datant principalement des travaux de Thomas [19] et Fermi [20]. Et est donc une théorie exacte pour décrire la structure électronique et les propriétés de la matière [18].

1.3.1.1. Le théorème de Hohenberg-Kohn

Le développement de la théorie de la fonctionnelle de densité a commencé dans les années 1964 et 1965 avec les publications de Hohenberg et Kohn (1964) [21]. Les deux théorèmes sont comme suivis.

a) Premier théorème de Hohenberg et Kohn

Hohenberg et Kohn (1964) [21] Pour un système de particules en interaction dans un potentiel extérieur Hohenberg et Kohn ont montré que ce dernier est une fonctionnelle unique de la densité électronique $\rho(r)$ [21].

Dans le premier théorème, les auteurs ont montré que l'énergie totale E d'un système à N électrons dans son état fondamental en présence d'un potentiel externe $V_{\text{ext}}(r)$ peut-être déterminée uniquement par sa densité électronique $\rho(r)$ et peut être écrite sous la forme :

$$E[\rho(r)] = F(\rho) + \int \rho(r) V_{\text{ext}}(r) dr^3 \quad (1.20)$$

$$E_{HK}[\rho(\vec{r})] = T_e[\rho(\vec{r})] + V_{e-e}[\rho(\vec{r})] \quad (1.21)$$

Est une fonction universelle de la densité électronique ρ .

T_e est l'énergie cinétique.

V_{e-e} L'énergie d'interaction électron-électron.

b) Deuxième théorème de Hohenberg-Kohn

Le deuxième théorème de Hohenberg et Kohn[21] deuxième théorème découle du fait que, 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.

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

1.3.1.2 Méthode de Kohn-Sham

En 1965, Kohn et Sham (KS) [22] ont proposé une méthode dans laquelle la fonction d'onde décrit un système à n électrons sans interaction et soumis à un potentiel effectif $\hat{V}_{ext}(\vec{r})$.

Chacun de ces électrons est décrit par une fonction d'onde mono-électronique qui vérifie :

$$\hat{h}_{KS}\phi_i = \left[-\frac{1}{2}\nabla^2 + \hat{V}_{eff}(\vec{r}) \right] \phi_i = \varepsilon_i \phi_i \quad (1.23)$$

L'hamiltonien total de ce système est donc :

$$H_{KS} = \sum_i^n \left(-\frac{1}{2}\nabla^2 \right) + \sum_i^n \hat{V}_{eff}(\vec{r}_i) \quad (1.24)$$

La détermination des n valeurs propres les plus basses des hamiltoniens mono-électroniques de l'Equation (1.24), permet ensuite d'établir la formulation de la fonction d'onde poly-électronique de l'état fondamental de ce système :

$$\psi_{KS} = \frac{1}{\sqrt{n!}} \det[\phi_1 \phi_2 \dots \phi_n] \quad (1.25)$$

L'énergie cinétique de ce système est donnée par :

$$\hat{T}_{KS}[\rho] = \langle \psi_{KS} | \sum_i^n \left(-\frac{1}{2}\nabla_i^2 \right) | \psi_{KS} \rangle = \sum_i^n \langle \phi_i | -\frac{1}{2}\nabla_i^2 | \phi_i \rangle \quad (1.26)$$

La densité électronique associée est donc :

$$\rho(\vec{r}) = \sum_i^n |\phi_i(\vec{r}, S)|^2 \quad (1.27)$$

A partir de l'Equation (1.22) on peut alors écrire :

$$\hat{F}_{KS}[\rho] = \hat{T}_{KS}[\rho] + \hat{J}[\rho] + \hat{E}_{xc}[\rho] \quad (1.28)$$

Où : $\hat{E}_{xc}[\rho] = \hat{T}[\rho] - \hat{T}_{KS}[\rho] + \hat{v}_{ee}[\rho] - \hat{J}[\rho]$: est l'énergie d'échange-corrélation.

Soit, toujours d'après l'Equation (1.22) :

$$\hat{E}[\rho] = \hat{T}_{KS}[\rho] + \hat{J}[\rho] + \hat{E}_{xc}[\rho] + \int \rho(\vec{r}) \hat{V}_{ext}(\vec{r}) d\vec{r} \quad (1.29)$$

Toute la difficulté réside désormais dans l'évaluation de l'énergie d'échange-corrélation $\hat{E}_{xc}[\rho]$ Dont l'expression exacte n'est connue que pour un gaz d'électrons libres.

1.4. Potentiel d'échange et corrélation

Pour pouvoir faire le calcul il nous faut maintenant une approximation pour le terme d'échange et corrélation, qui est le dernier terme pour lequel on ne connaît pas l'expression exacte de l'énergie totale. La recherche d'approximation précise pour l'échange et corrélation est toujours d'actualité [23].

1.4.1. L'approximation de la densité locale (LDA)

Afin d'obtenir une bonne approximation de la fonctionnelle d'échange-corrélation E_{xc} , Kohn et Sham proposait dès 1965 l'approximation de la densité local (LDA). Dans cette approximation, on suppose que la densité électronique varie suffisamment lentement à l'intérieur du système pour que l'on puisse écrire [24] :

$$E_{xc}^{LDA}[\rho(\vec{r})] = \int \varepsilon_{xc}^{LDA}[\rho(\vec{r})] \rho(\vec{r}) d^3 \vec{r}$$

Où $E_{xc}^{LDA}[\rho(\vec{r})]$ est la densité d'énergie d'échange-corrélation (énergie/particule) d'un gaz d'électrons uniforme de densité $\rho(\vec{r})$.

$\varepsilon_{xc}^{LDA}(\rho(\vec{r}))$ Est l'énergie d'échange-corrélation d'un gaz d'électrons homogène de densité uniforme.

$\rho(\vec{r})$ Le potentiel d'échange-corrélation lui correspondant est :

$$V_{xc}^{LDA}(\vec{r}) = \frac{\partial E_{xc}^{LDA}[\rho(\vec{r})]}{\partial \rho(\vec{r})} = \varepsilon_{xc}^{LDA}[\rho(\vec{r})] + \rho(\vec{r}) \frac{\partial \varepsilon_{xc}^{LDA}[\rho(\vec{r})]}{\partial \rho(\vec{r})}$$

Explicitement. $\varepsilon_{xc}^{LDA}[\rho(\vec{r})]$ peut être séparée en une énergie d'échange $\varepsilon_x^{LDA}[\rho(\vec{r})]$ et une énergie de corrélation $\varepsilon_c^{LDA}[\rho(\vec{r})]$:

$$\varepsilon_{xc}^{LDA}[\rho(\vec{r})] = \varepsilon_x^{LDA}(\rho(\vec{r})) + \varepsilon_c^{LDA}(\rho(\vec{r}))$$

La contribution provenant de l'échange électronique dans l'approximation de la densité locale est connue analytiquement, et provient de la fonctionnelle d'énergie d'échange formulée par Dirac [25] ; son expression est connue sous la forme :

$$\varepsilon_X^{LDA}(\rho(\vec{r})) = \frac{3}{4} \left(\frac{3}{\pi} \rho(\vec{r}) \right)^{\frac{1}{3}}$$

En introduisant le rayon de Wigner-Seitz dans l'expression

$$r_i = \left(\frac{4\pi\rho}{3} \right)^{\frac{1}{3}} ua$$

L'énergie d'échange devient ainsi égale à :

$$\varepsilon_X^{LDA} = -\frac{3}{4} \sqrt[3]{\frac{9}{4\pi^2} \frac{1}{r_4}} = -\frac{0.458}{r_2} ua$$

La fonctionnelle peut être constante, mais généralement, elle est déterminée par des procédures de paramétrage comme celles de Wigner, Ceperly et Alder, Perdew et, Zunger, Kohn et Sham, Hedin et Lundqvist et Perdew et Wang [26].

1.4.2. Approximation du gradient généralisé (GGA)

Dans le cadre de la GGA (Generalise Gradient Approximation) [27], la contribution de chaque unité de volume à l'énergie d'échange-corrélation du système ne dépend pas seulement de la densité locale au sein de ce volume, mais également de la densité au sein des autres volumes voisins. L'énergie d'échange-corrélation sera donc exprimée en fonction de la densité électronique mais aussi du gradient de celle-ci:

$$E_{XC}^{GGA}[\rho(r)] = \int f_{XC}^{GGA}[\rho(r), \nabla\rho(r)] d^3r \quad (1.30)$$

Où f_{XC}^{GGA} est une fonctionnelle de la densité locale et son gradient dépendante de la densité électronique et de son gradient [18].

L'approximation GGA donne des meilleurs résultats pour les énergies totales, les énergies de cohésion, les volumes à l'équilibre et les modules de compressibilité que la LDA. Toutefois, les largeurs de bandes pour les isolants et les semi-conducteurs restent trop faibles [18].

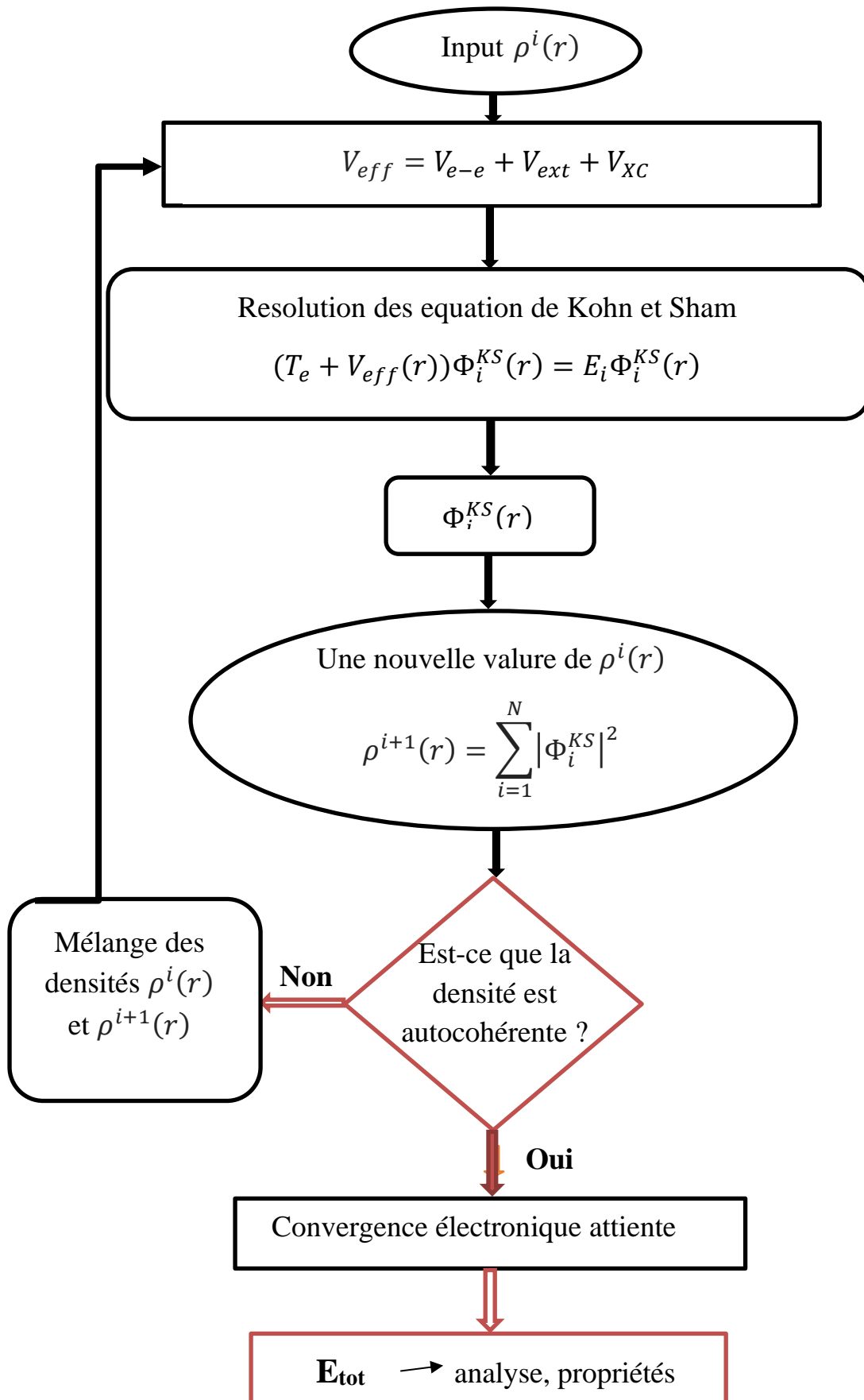
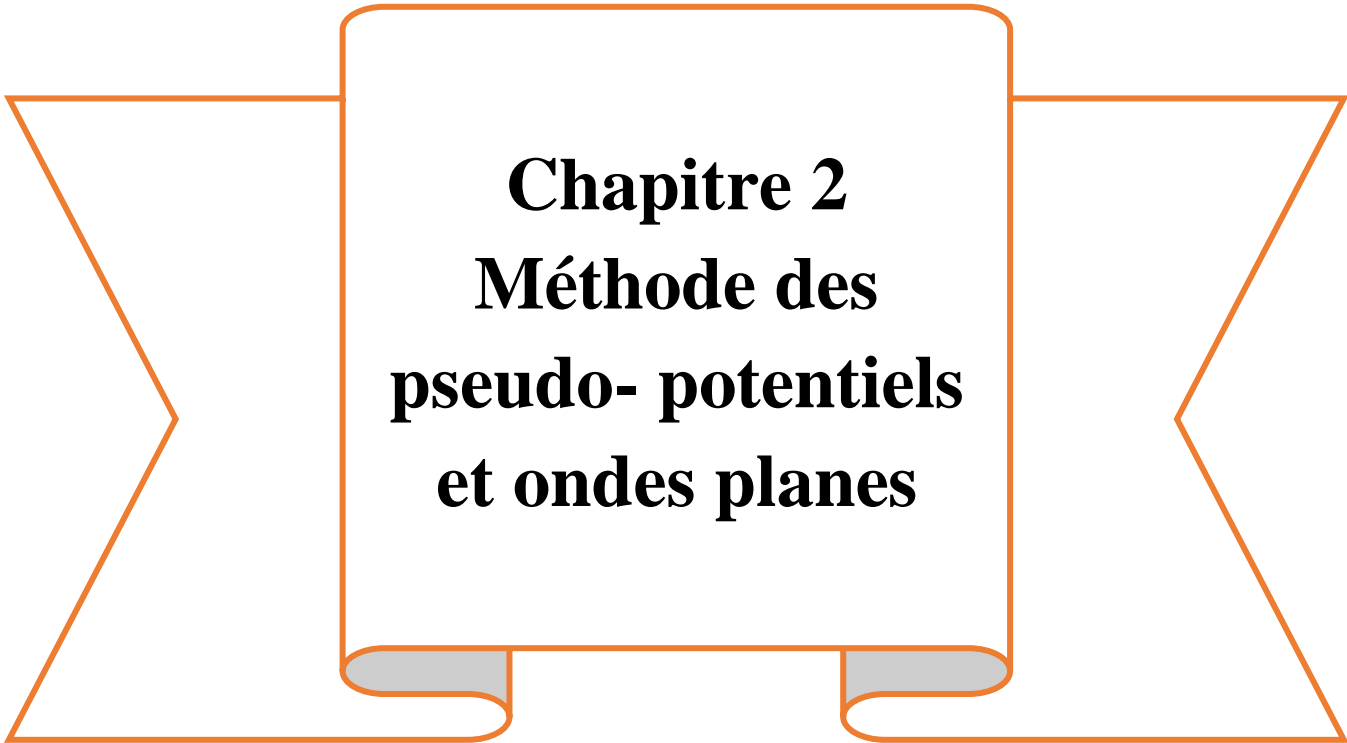


Figure 1.1 : Diagramme d'algorithme La théorie de la fonctionnelle de la densité

Références Bibliographiques

- [1] N. Lebga, Propriétés structurales, élastiques et optiques de semiconducteurs à grand gap : Les composés B-V, les alliages $Zn_xCd_{1-x}Se$ et $ZnSe_{1-x}Tex$, le β -SiC, Thèse de doctorat de Science, Université de Ferhat Abbas-Sétif, (2011).
- [2] W. Benmokhtar, Etude théorique des propriétés fondamentales du matériau ternaire Nowotny-Juza $LiBeSb$, Mémoire de Master en Physique, Université Mohamed Boudiaf- M'sila, (2021).
- [3] P. Giannozzi, S. Gironcoli, P. Pavone, and S. Baroni, Ab initio calculation of phonon dispersions in semiconductors, *Phys. Rev. B* 43 (1991) 7231-7242.
- [4] E. Schrödinger, An Undulatory Theory of the Mechanics of Atoms and Molecules, *Phys.Rev.*, 28 (1926) 1049.
- [5] M. Born and R. Oppenheimer, Zur Quanten theorie der Molekeln. *Annalen der Physik*, 389 (20) (1927) 457- 484.
- [6] N. Belkhouane, Etude théorique des propriétés structurales, électroniques et magnétiques d'alliages semi-Heusler, Mémoire de Master, Université Abou Bakr Belkaid de Tlemcen, (2018) 47.
- [7] C. Kittel, Introduction a la physique de solide, 5ème edition Dunod.
- [8] M. Born, R. Oppenheimer, The Contribution of the Gravitational Propagation Delay to Orbital and Center of Mass Motions, *Ann. Physik.*, 84 (1927) 457-484.
- [9] D.J. Chadi and M. L.Cohen, Special Points in the Brillouin Zone, *Phys.Rev.*, B 8 (1973) 5747.
- [10] J. D. Joannopoulos and M. L. Cohen, Electronic charge densities for ZnS in the wurtzite and zinblende structures, *J. Phys. C: Solid State Phys.*, 6 (1973) 1572.
- [11] B. E. Mellander, Electrical conductivity and activation volume of the solid electrolyte phase α -AgI and the high-pressure phase fcc AgI, *Phys. Rev.*, B26 (1982) 5886.
- [12] S. Benyettou, Calcul de premier principe de quelques propriétés physiques de quelques alliages semi-conducteurs, Thèse de Doctorat en Sciences Physique, Université Mohamed Khider de Biskra, (2016).
- [13] I. Brakat, Etude du premier principe des propriétés structurales, électroniques, magnétiques et élastiques des composés: $CoVTiX$ ($X=As, Si$), Mémoire de Master, Université Mohamed Boudiaf-M'sila, (2017).

- [14] S. Bounab, Simulation numérique des propriétés optoélectroniques, dynamiques et thermodynamiques des alliages semi-conducteurs: ZAs_xSb_{1-x} ($Z = B, Al, Ga$ et In) et $Ca_{1-x}Sr_xSe$, Thèse de Doctorat en Sciences Physique, Université A.mira-Bejaia, (2017).
- [15] N. Baghdadli, Etude des propriétés optoélectroniques des semi-conducteurs III-V à base de Galium, Thèse de Magister, université Abou-Bakr Belkaid Tlemcen, (2010).
- [16] K. Benatmene, Etude des lasers à base de semi-conducteurs III-V, Thèse de Magister Université El-Hadi Lakhdar Batna, (2011).
- [17] R. Castagné et all. Circuits Intégrés en Arséniure de Galium. Physique, technologie et règles de conception, Masson et cinet enst Paris, (1989).
- [18] J. Libero, K. Flurchik, An introduction to density functional theory, North carolina supercomputing center. mcnc.research triangle park North carolina.27709
- [19] G. Vignale, Rasolt, Mark, Density-functional theory in strong magnetic fields *Physical. Rev. Lett*, 59 (1987) 2360
- [20] [http:// chemistry.ncssm.edu/book/Chap9 DFT](http://chemistry.ncssm.edu/book/Chap9 DFT).
- [21] P. Hohenberg, W. Kohn, Inhomogeneous electron gas, *Phys. Rev*, 136 (1964) 864.
- [22] W. Kohn, L. J. Sham, Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects, *Phys. Rev*, 140 (1965) 1133-1138.
- [23] R. Nouibat, Propriétés Physiques Des carbures De Métaux De Transition Par DFT, Mémoire de Master, Université Mohamed Boudiaf-M'sila, (2020).
- [24] V. Sahni, Physical interpretation of electron correlation in the local-density approximation, Springer, Boston, vol 337(1975).
- [25] P A M Dirac, Mathematical proceedings of the Cambridge philosophical society, *Proc. Cambridge Phil. Soc*, 26 (1930) 376.
- [26] S. Lardjane, Etude des propriétés structurales, électroniques et magnétiques du semi-conducteur magnétique dilué : ZnO dopé au Cobalt, Thèse de Doctorat, Université de Technologie de Belfort-Montbeliard; Université Abou Bekr Belkaid de Tlemcen, (2013).
- [27] Ch. Sifi, Etude des propriétés structurales, électroniques, optiques et thermodynamiques des composés PbS, PbSe, PbTe et leurs alliages $Pb(1-x)CaxS$, $Pb(1-x)CaxSe$ et $Pb(1-x)CaxTe$, Thèse de Doctorat, Université de Badji Mokhtar-Annaba, (2010)



Chapitre 2
Méthode des
pseudo- potentiels
et ondes planes

2.1. 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-potentielle 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 basée au moyen de la transformée de Fourier d'un couplage d'onde plane (PW) et de pseudo-potential [2].

2.2. 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 sensibles 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].

2.2.1. Construction d'un pseudo-potential

Le pseudo-potential doit vérifier un certain nombre de propriétés [4]:

- Il doit être additif, c'est-à-dire il doit être la somme des pseudo-potentiels lorsque plusieurs atomes sont en présence.

- Il doit être transférable c'est à dire qu'on doit pouvoir utiliser le même pseudo-potentiel dans des environnements chimiques différents.
- Il induit des variations de potentiel plus faibles que dans le cas du potentiel de cœur réel par la réduction du nombre d'onde planes nécessaires à la description des fonctions d'onde.

Les méthodes de construction des pseudo-potentiels sont divisées en deux catégories selon la base utilisée pour développer les pseudo-fonctions. La méthode de conservation de la norme et la méthode de la non-conservation de la norme [3].

2.2.2. Théorème de Bloch

Le théorème de Bloch [5] utilise la périodicité du cristal pour réduire le nombre infini de fonctions d'ondes électroniques au nombre d'électrons dans la maille élémentaire du cristal.

La fonction d'onde est alors écrite comme le produit d'une onde plane $e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}}$ et d'une fonction $f_i(\vec{r})$ de même période que le cristal :

$$\Psi_i(\vec{K}, \vec{r}) = e^{i\vec{K}\cdot\vec{r}} \cdot f_i(\vec{r}) \quad (2.1)$$

Où : $f_i(\vec{r}) = f_i(\vec{r} + \vec{R})$ est fonction périodique et peut être exprimée comme une somme discrète d'ondes planes dont les vecteurs G d'onde sont des vecteurs du réseau réciproque du cristal :

$$f_i(\vec{r}) = \sum_G C_{i,\vec{G}} e^{i\vec{G}\cdot\vec{r}} \quad (2.2)$$

D'où

$$\Psi_i(\vec{K}, \vec{r}) = \sum_G C_{i,\vec{K}+\vec{G}} e^{i(\vec{K} + \vec{G})\cdot\vec{r}} \quad (2.3)$$

Où : \vec{K} est appelé vecteur de Bloch et joue le rôle d'un nombre quantique de translation. Il caractérise la fonction d'onde à un électron Ψ_i et les valeurs propres correspondantes ε_i . Le vecteur \vec{K} est un vecteur du réseau réciproque qui est confiné dans la première zone de Brillouin, la plus petite unité du réseau réciproque permettant de reconstruire totalement le système par symétrie. Le théorème de Bloch permet de simplifier le problème, c'est-à-dire, au lieu de devoir le résoudre sur l'espace entier (cristal de dimensions presque infinies), il peut être résolu dans une maille élémentaire du cristal infini (en fait il s'agit de la première zone de Brillouin), mais en un nombre infini de points \vec{K} [6].

2.2.3. Une base d'onde plane

Suite au théorème de Bloch, la fonction d'onde en chaque point k peut être représentée en utilisant une base discrète d'ondes planes. En principe pour bien représenter la fonction d'onde on a besoin d'un très grand nombre d'ondes planes. Cependant, les coefficients $C_{i, \vec{k} + \vec{G}}$ pour les ondes planes de petite énergie cinétique $\frac{\hbar^2}{2m} |\vec{k} + \vec{G}|^2$ sont plus importants que ceux associés aux ondes planes avec grande énergie cinétique [7]. En conséquence, la base d'ondes planes peut être limitée aux ondes planes qui ont une énergie cinétique inférieure à une valeur critique "cut-off énergie" E_{cut} . La limitation de la base d'ondes planes conduit à des erreurs dans le calcul de l'énergie totale. L'ordre de grandeur de cette erreur peut être réduit en augmentant la valeur de l'énergie critique. En principe la valeur de l'énergie critique doit être augmentée jusqu'à ce que l'énergie totale converge, ce qui signifie que le choix d' E_{cut} détermine le degré d'exactitude du calcul.

La représentation de la fonction d'onde dans une base d'onde plane, présente deux problèmes majeurs, même avec l'utilisation de l'énergie critique. Premièrement, les calculs deviennent de plus en plus coûteux (en temps) au fur et à mesure que la taille des atomes augmente. Deuxièmement, le fait que les orbitales de Kohn-Sham doivent être orthogonales entre elles, induisent une augmentation importante de l'énergie cinétique maximale. Dans ce cadre, certains éléments du tableau périodique vont pouvoir être modélisés avec beaucoup d'efficacité, tandis que d'autres, comme les éléments lourds ou les métaux de transition, vont nécessiter des moyens de calculs extrêmement importants.

Le premier problème peut être évité en utilisant l'approximation du cœur gelé "Frozen core approximation", et le deuxième peut être limité par l'utilisation de la méthode du pseudo-potentiel.

2.2.4. Le pseudo-potentiel

L'emploi du pseudo-potentiel dans le formalisme de la DFT a prouvé à démontrer son efficacité es dernières années, dans les calculs et les prédictions des propriétés de l'état fondamental du solide. L'idée de base de la méthode du pseudo-potentiel est d'obtenir les états de valence d'un système (atome, molécule, cristal) sans avoir à calculer les états du cœur qui ne sont pas nécessaires pour la description des propriétés physiques. Le concept de base du pseudo-potentiel est l'approximation du cœur gelé qui suppose que les états électroniques des électrons du cœur sont insensibles à la configuration électronique voisine.

En pratique, les fonctions d'onde $\Psi_i(r)$ représentant les électrons de valence sont remplacés par des pseudo-fonctions d'onde $\Psi^{PS}(r)$ (figure (II.2)). L'égalité $\Psi_{ps}(r) = \Psi(r)$ est imposée à l'extérieur d'une sphère de rayon (r_c) autour de l'atome et à l'intérieur de cette sphère, la forme de $\Psi^{PS}(r)$ est choisie de manière à supprimer les nœuds et les oscillations dues à l'orthogonalité des fonctions d'onde [7].

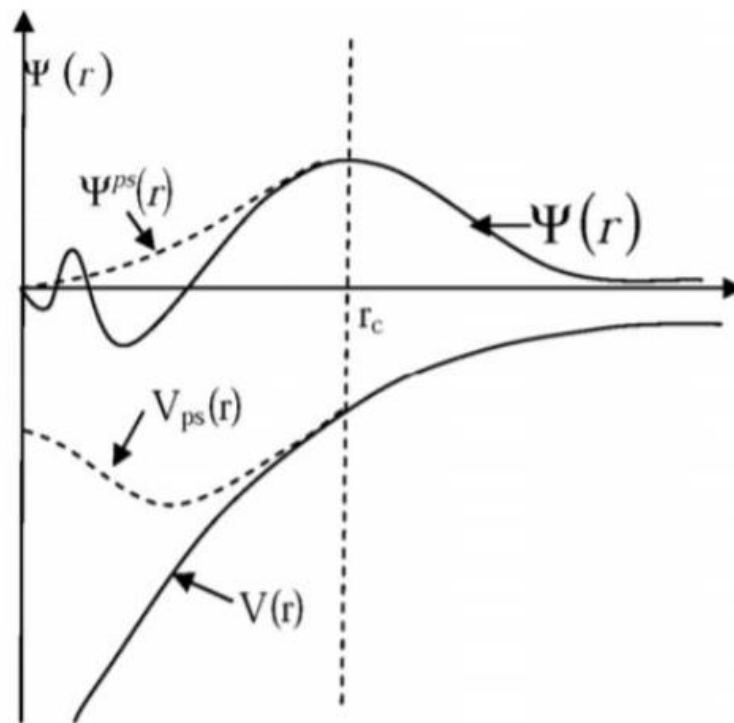


Figure 2.1 : Pseudisation des fonctions d'onde des électrons de valence et du potentiel.

Ces pseudo-fonctions d'onde ainsi obtenues offrent l'avantage d'être représentées dans l'espace de Fourier par un nombre très réduit d'ondes planes, et cela réduit considérablement les calculs numériques. Le potentiel subit un traitement similaire. La forme du pseudo-potential est choisie de manière à ce que les pseudo-fonctions d'onde et les fonctions d'onde de valence aient les mêmes énergies propres [8]. L'interaction entre les électrons de valence et les ions comprend : l'interaction coulombienne des électrons de valence avec les noyaux écrantés par les électrons de cœur, la répulsion cœur-valence due au principe de Pauli et le phénomène de corrélation d'échange. Cette dernière est prise en compte par l'introduction d'une dépendance par rapport au moment orbital du pseudo-potential [7].

Le rayon r_c est le rayon qui délimite la région du cœur, plus ce rayon sera élevé, et plus les pseudo-fonctions d'ondes et le pseudo-potential seront lisses [8]. La figure (II.2) illustre la «pseudisation» des fonctions d'onde et du potentiel.

2.2.5. Pseudo-potentiels à norme conservée

Ces pseudo-potentiels conduisent pour une configuration électronique de référence de l'atome isolé aux valeurs propres exactes et à des fonctions propres aussi régulières que possible et en accord avec les fonctions d'onde atomique au-delà d'un certain rayon de coupure r_c choisi auparavant. Ces fonctions appelées pseudo fonctions propres, doivent être identiques aux vraies fonctions d'ondes et elles peuvent de ce fait être représentées correctement en utilisant un nombre de vecteurs k très inférieurs à celui requis dans le traitement des vraies fonctions d'ondes. Le potentiel du cœur ionique est dit dur tandis que le pseudo potentiel est plus doux et de préférence transférable. Le terme doux signifie que le développement des pseudo fonctions d'onde de valence peut se faire en utilisant peu d'ondes planes, et la transférabilité est liée à la reproduction des valeurs et vecteurs propre atomiques d'autres configuration atomique donnée. Si le pseudo-potential est tel que la charge intégrée dans la région du cœur ionique correspondant à celle de la pseudo p fonction d'onde est égale à la charge intégrée associée à la vraie fonction d'onde à l'intérieur d'une sphère de rayon r_c le potentiel est dit à norme conservée [9]. Notons que pour $r < r_c$, les pseudo fonctions d'ondes diffèrent des fonctions d'ondes réelles, mais leurs normes sont prises comme identiques, comme suit :

Dans cette équation ; les fonctions d'ondes sont exprimées en fonction des états atomique de référence et cela entraîne une symétrie sphérique. Il faut noter que la fonction d'onde et sa valeur propre varient en fonction du moment angulaire l . Ce type de pseudo-potentiels est dit «semi-local » car un $V_{ps}(r)$ différent est généré pour chaque valeurs de l .

2.2.6. Quelque exemple de pseudo-potentielle à norme conservée

2.2.6.1. Pseudo-potentielle de Troulier-Martins

Troullier et Martins [10] ont proposé un para métrisation pour des pseudo-potentiels à normes conservée. Tout d'abord, il étend le pseudo fonction d'onde à l'intérieur du rayon de coupure avec une fonction analytique, qui agit comme r^l un pour petit r et qui n'a pas de nœuds:

$$R_l^{ps}(r) = \begin{cases} R_l^{AE} & r \geq r_{cl} \\ r^l e^{p(r)} & r \leq r_{cl} \end{cases} \quad (2.4)$$

Où

$$p(r) = c_0 + c_2 r^2 + c_4 r^4 + c_6 r^6 + c_8 r^8 + c_{10} r^{10} + c_{12} r^{12} \quad (2.5)$$

Les coefficients cn du polynôme $p(r)$ sont déterminés à partir des conditions suivantes:

- Conservation de la norme à l'intérieur du rayon de coupure:

$$2c_0 - \ln \int_0^{r_c} r^{2l+1} e^{[2p(r)-2c_0]} dr = \ln \int_0^{r_c} r^2 |R_l^{AE}(r)|^2 dr \quad (2.6)$$

- La continuité du pseudo fonction d'onde et de ses quatre premières dérivées a rc :

$$p(r) = \ln \left[\frac{p(r_c)}{l+1} \right] \quad (2.7)$$

$$p'(rc) = \ln \frac{p'(rc)}{p(rc)} - \frac{l(l+1)}{rc} \quad (2.8)$$

$$p''(rc) = 2V''_{AE}(rc) - 2\epsilon_1 - \frac{2(l+1)}{rc} p'(rc) - [p'(rc)]^2 \quad (2.9)$$

$$p'''(rc) = 2V'_{AE}(rc) + \frac{2(l+1)}{rc^2} p'(rc) - \frac{2(l+1)}{rc} p''(rc) - 2p'(rc)p''(rc) \quad (2.10)$$

$$p^{4'}(rc) = 2V''_{AE}(rc) - \frac{4(l+1)}{rc^3} p'(rc) + \frac{4(l+1)}{rc} p''(rc) - \frac{2(l+1)}{rc^2} p'''(rc) - [p'(rc)]^2 - 2p'(rc)p''(rc) \quad (2.11)$$

- La courbure nulle du pseudo-potentiel écranté à l'origine $V''(0) = 0$, qui se transforme à la condition $c_2^2 + c_4(2l+5) = 0$ pour obtenir un pseudo-potentiel bien lisse.

Où $p(r) = rR_l^{AE}(r)$ et $V_{AE}(r)$ est le potentiel écranté « tous électrons ». Les dérivées sont par rapport à r .

2.2.6.2. Pseudo-potentiel de Hartwigzen -Geodcker Hulter

La partie locale de pseudo-potentiel est donnée par [11]:

erf est la fonction erreur et Z_{ion} est la charge ionique du cœur atomique, c.a.d. la charge totale moins la charge de valence.

La contribution non locale au pseudo-potentiel est donnée par:

$$V_{AE}(r) = \frac{-Z_{ion}}{r} erf\left(\frac{r}{\sqrt{2}r_{loc}}\right) + exp\left[-\frac{1}{2}\left(\frac{r}{r_{loc}}\right)^2\right] \times \left[C_1 + C_2\left(\frac{r}{r_{loc}}\right)^2 + C_3\left(\frac{r}{r_{loc}}\right)^4 + C_4\left(\frac{r}{r_{loc}}\right)^6\right] \quad (2.12)$$

Où Z_{ion} est la charge ionique du cœur atomique et erf est la fonction erreur; c.-à-d. la charge de valence est plus la charge totale.

La contribution non locale au pseudo-potential est donné par:

$$V_l(r, r') = \sum_{i=1}^3 \sum_{j=1}^3 \sum_{m=-1}^{+1} Y_{l,m}(r) p_i^l(r) h_i^l p_i^l(r') Y_{l,m}^*(r') \quad (2.13)$$

Où $Y_{l,m}$ sont harmoniques sphériques, (l) est le moment angulaire, et les projecteurs $p_i^l(r)$ sont de la forme gaussiens:

$$p_i^l(r) = \frac{\sqrt{2} r^{l+2(i-1)} \exp\left(\frac{-r^2}{2r_i^2}\right)}{r^{l+(4i-1)/2} \sqrt{\Gamma\left(l+\frac{4i-1}{2}\right)}} \quad (2.14)$$

Γ représente la fonction Gamma

Dans cette construction, les paramètres sont trouvés en minimisant entre les valeurs propres et les charges à l'intérieur de la région de cœur pour l'atome et le pseudo-atome. Une caractéristique spéciale de ce pseudo-potential est qu'il ajuste les paramètres 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 elles-mêmes construites à partir de ces derniers.

2.3. Echantillonnage de la zone de Brillouin:

La première zone de Brillouin, par définition la maille la plus compacte possible là où les excitations peuvent être représentée, est sans aucun doute le choix de référence. La particularité de cette maille primitive est le fait qu'elle soit délimitée par l'intersection des plans perpendiculaires aux vecteurs G .

L'intérieur de cette zone les bandes sont continués tandis que ses limites sont de grande importance car chaque point représente un vecteur k où se produisent les diffractions de Bragg.

L'évaluation de plusieurs quantités, comme l'énergie, densité, ... implique une intégration sur la zone de Brillouin on a deux simplifications pour cela :

1. L'intégrale exacte sur un ensemble de points k de la zone de Brillouin et pour cela il faut introduire un nombre ne suffisant de points k , surtout dans les régions où l'intégrale varie rapidement.

La symétrie peut être utilisée pour réduire les calculs. N'importe quelle fonction, qui est périodique dans l'espace réciproque peut être exprimée par des séries de Fourier [12].

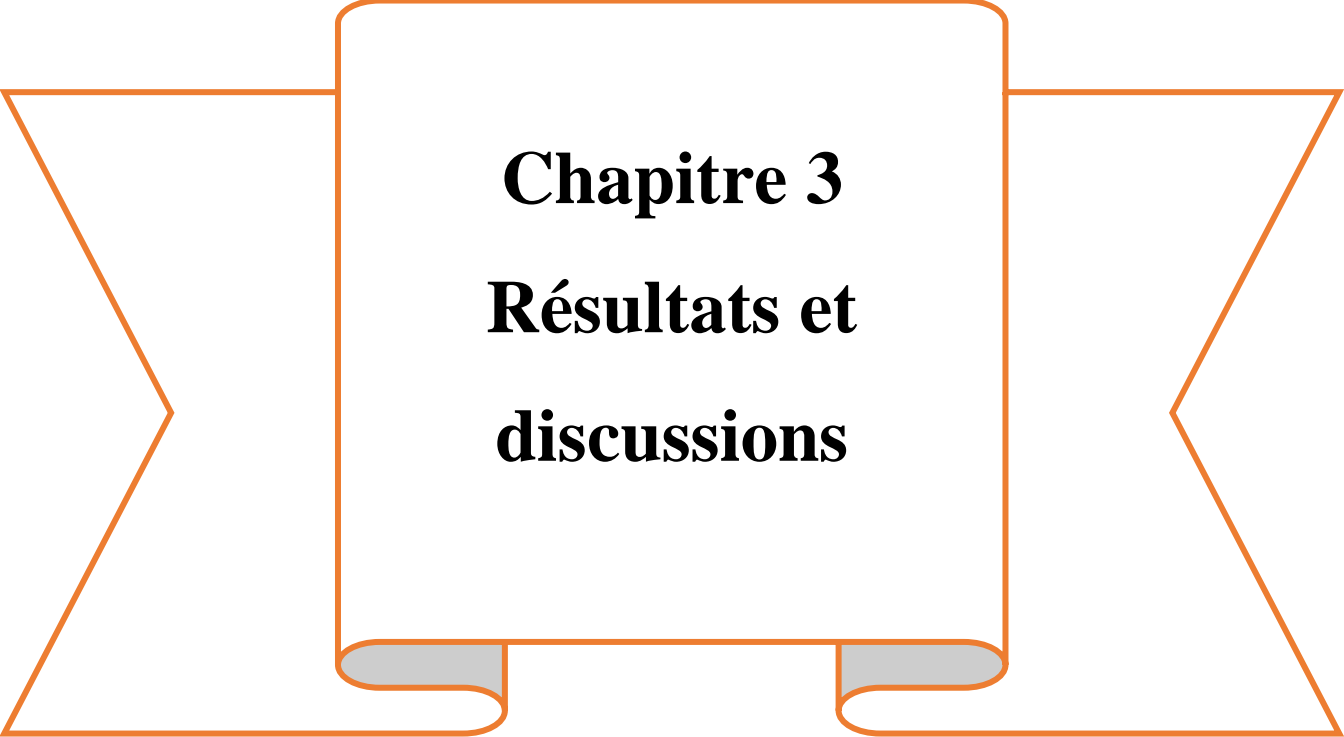
$$g(\vec{K}) = \sum_{n=0}^{\infty} g_n e^{iKR_n} \quad (2.15)$$

Sont les vecteurs du réseau direct. Pour obtenir une grande exactitude dans les calculs, il est nécessaire en générale de connaître les valeurs de la fonction d'un ensemble de points

suffisamment large. De nombreuses procédures existent pour générer les pavages des points k on peut citer celle de Chadi et Cohen et celle de Monk horst et Pack [13].

Références Bibliographiques

- [1] M. C. Warren, G. J. Ackland, B. B. Karki, S. J. Clark, Phase transitions in silicate perovskites from first principles, *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, First-principles simulation: ideas, illustrations and the CASTEP code, *J. Phys. Condens. Matter*, 14 (2002) 2717-2743.
- [3] M. Ferhat, B. Bouhafs, A. Zaoui et al, First-principles study of structural and electronic properties of BSb, *J. Phys. : condens-Matter*, 10 (1995) 7995.
- [4] S. Ferahtia, Calcul de premier principe de quelques propriétés physiques de quelques semi-conducteurs dans des phases structurales différentes, Thèse de doctorat en sciences Physique, Université Mohamed Khider Biskra, (2016).
- [5] F. Bloch, Zum elektrischen Widerstandsgesetz bei tiefen Temperaturen, *Zeitschrift für Physik*, 59 (1929) 208-214.
- [6] D.J. Chadi and M. L.Cohen, Special Points in the Brillouin Zone, *Phys.Rev*, B 8 (1973) 5747.
- [7] D. Touat, M. Ferhat and A. Zaoui, Dynamical behaviour in the boron III–V group: a first-principles study, *J. Phys, Condens-Matter*, 18 (2006) 3647.
- [8] M. Ferhat, A. Zaoui, M. certier et al, *Physica. B* 252 (1998) 2295.
- [9] W. Pickett, Pseudopotential methods in condensed matter applications, *Computer Phys. Reports*, 9 (1989) 115-197.
- [10] N. Troullier and J. L. Martins, Efficient pseudopotentials for plane-wave calculations, *Phys, B* 43 (1991) 1993.
- [11] P. Giannozzi, S. de Gironcoli, P. Pavone, and S. Baroni, Ab initio calculation of phonon dispersions in semiconductors, *Phys. Rev, B* 43 (1991) 7231-7242.
- [12] S. Saib, Etude par les méthodes du premier principe des propriétés structurales, électroniques et Vibrationnelles des semi-conducteurs à base de nitrogène, Thèse doctorat, Université Badji Mokhtar -Annaba, (2008).
- [13] H. J. Monkhorst, and J. D. Pack, Special points for Brillouin-zone integrations, *Phys. Rev, B* 13 (1976) 5189-5192.



Chapitre 3
Résultats et
discussions

3. 1. Introduction

Les alliages Heusler ternaires ont reçu une attention considérable dans les études théoriques, vu leurs applications dans plusieurs domaines, ainsi, ils ont attiré l'attention en tant que candidats potentiels pour les applications des cellules solaires et des applications thermoélectriques à la fois.

Le travail réalisé dans le cadre de cette thèse est d'étudier les propriétés structurales, élastiques et thermodynamiques de composé de type XYZ half -Heusler LiScC- α , qui se cristallise dans la structure cubique à face centrée de type MgAgAs (groupe spatial F- 43m (216)) à l'aide du programme Abinit, dans le but de connaître la nature de ce composé et l'étendue de son utilisation dans divers domaines.

3.2. Structure cristalline

La plupart des composés semi-Heusler contenant deux métaux de transition, ils sont désignés par la structure de type MgAgAs, ont la formule générale XYZ et cristallisent dans la structure cubique à face centrée (C1_b, groupe spatial F – $\bar{4}3m(n^\circ 216)$). Ce type de structure semi-Heusler peut être caractérisé par l'interpénétration de trois sous-réseaux cubiques à faces centrées (cfc), dont chacun est occupé par les atomes X, Y et Z [1]. 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, pour déterminer la géométrie la plus stable, il faut modifier les positions atomiques de ces composés en 12 configurations différentes (6 dans chaque phase α et β) sont possibles dans ce type de structure [2].

Dans notre cas, **LiScC** sont d'alliage ternaire Half-Heusler, ont la formule générale XYZ et cristallisent dans la structure cubique à face centrée (C1_b, groupe spatial F – $\bar{4}3m(n^\circ 216)$). Nous avons observé que ces composés présentent le même comportement et avons également constaté que le type 1 de α – *phase* est la géométrie la plus stable de ces composés, avec des positions occupées X(**Li**) : 4b(1/2,1/2,1/2), Y(**Sc**) : 4a(0,0,0) et Z(**C**) : 4c(1/4,1/4,1/4).

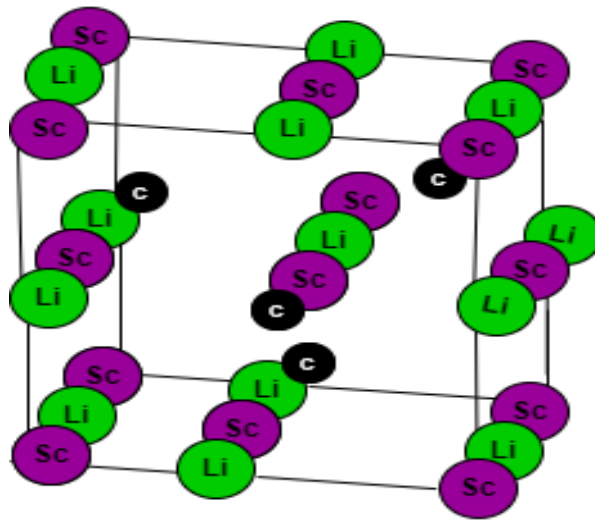


Figure 3.1: Représentation schématique de la structure $C1_b$ du semi Heusler $LiScC$

3.3. 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 qui permet de calculer l'énergie totale [3], et la théorie de perturbation de la fonctionnelle de la densité (DFPT) pour le calcul des constantes élastiques. Dans notre calcul, nous avons utilisé l'approximation de la densité locale LDA et l'approximation du gradient généralisée (GGA) paramétrée par Perdew, Burke et Enzerhof. [4]. Nous avons utilisé la forme de pseudo potentiel à norme conservée proposée par Hartwigsen-Goedecker-Hutter [5]. Les propriétés thermodynamiques ont été explorées avec le programme GIBBS basé sur le modèle quasi-harmonique de Debye [6]. Les orbitales du Li ($2s^1$), Sc ($3s^2 3p^6 4s^2 3d^1$) et C ($2s^2 2p^2$) sont traités comme des électrons de valence.

Avant de calculer les propriétés structurales, élastiques et thermodynamiques, il faut optimiser la structure avec un bon choix des paramètres de convergence telles que l'énergie de coupure (E_{cut}) et nombre de point (N_{kpt}) (l'échantillonnage dans la première zone de Brillouin). La méthode de Monkhorst et Pack standard a été utilisée pour remplacer l'intégration sur la zone Brillouin par une sommation discrète sur un ensemble spécial de points-K [7].

3.4. Test de convergence de E_{cut} et Nk- point

Dans le pratique, il faut toujours tester la convergence des résultats par rapport à l'énergie de coupure E_{cut} et par rapport à la grille d'échantillonnage de la zone de Brillouin, appelée K-points. D'habitude, Pour obtenir les bonnes valeurs de l'énergie cinétique de coupure E_{cut} et le nombre de points k assurant la convergence de l'énergie totale du système avec plus précision, on varie l'énergie (E_{cut}) allant de 10 à 140 Hartree, pour chacune de ces valeurs, nous calculons l'énergie totale et nous traçons la courbe de variation de l'énergie totale en fonction l'énergie de Cutoff .

Après avoir fixé la valeur d' E_{cut} , Nous procédons à l'échantillonnage de la zone de Brillouin (ZB). Nous suivons la même procédure de convergence que celle précédente pour déterminer le nombre de points K dans la première zone de Brillouin : Les valeurs du nombre de points K (Ngkpt) sont variées de (2 2 2) à (12 12 12) pour le composé LiScC. Pour chacune de ces valeurs, nous calculons, ainsi l'énergie totale et nous traçons la courbe de variation de l'énergie totale en fonction des valeurs du nombre des points K. Les deux approximations la LDA et la GGA sont utilisées pour la convergence.

Les **Figures (3.2) et (3.3)** montrent respectivement la convergence de l'énergie totale en fonction de l'énergie de coupure et la convergence de l'énergie totale en fonction des NK-points pour les deux approximations LDA et GGA.

Dans cette étude, on a choisi le critère de convergence de l'énergie totale égale à 10^{-3} eV. D'après les derniers résultats de calcul de l'énergie demande une énergie cinétique de coupure et un nombre de point K pour optimiser la structure et les résultats de convergence dans le **Tableau (3.1)** :

Tableau 3.1 : Représente les paramètres optimaux de l'énergie de coupure E_{cut} et le nombre de k points $Nkpt$ pour le composé **LiScC** pour les deux approximations GGA et LDA.

	$E_{cut}(Ha)$		Ngkpt	
	GGA	LDA	GGA	LDA
LiScC	80	80	(4×4×4)	(4×4×4)

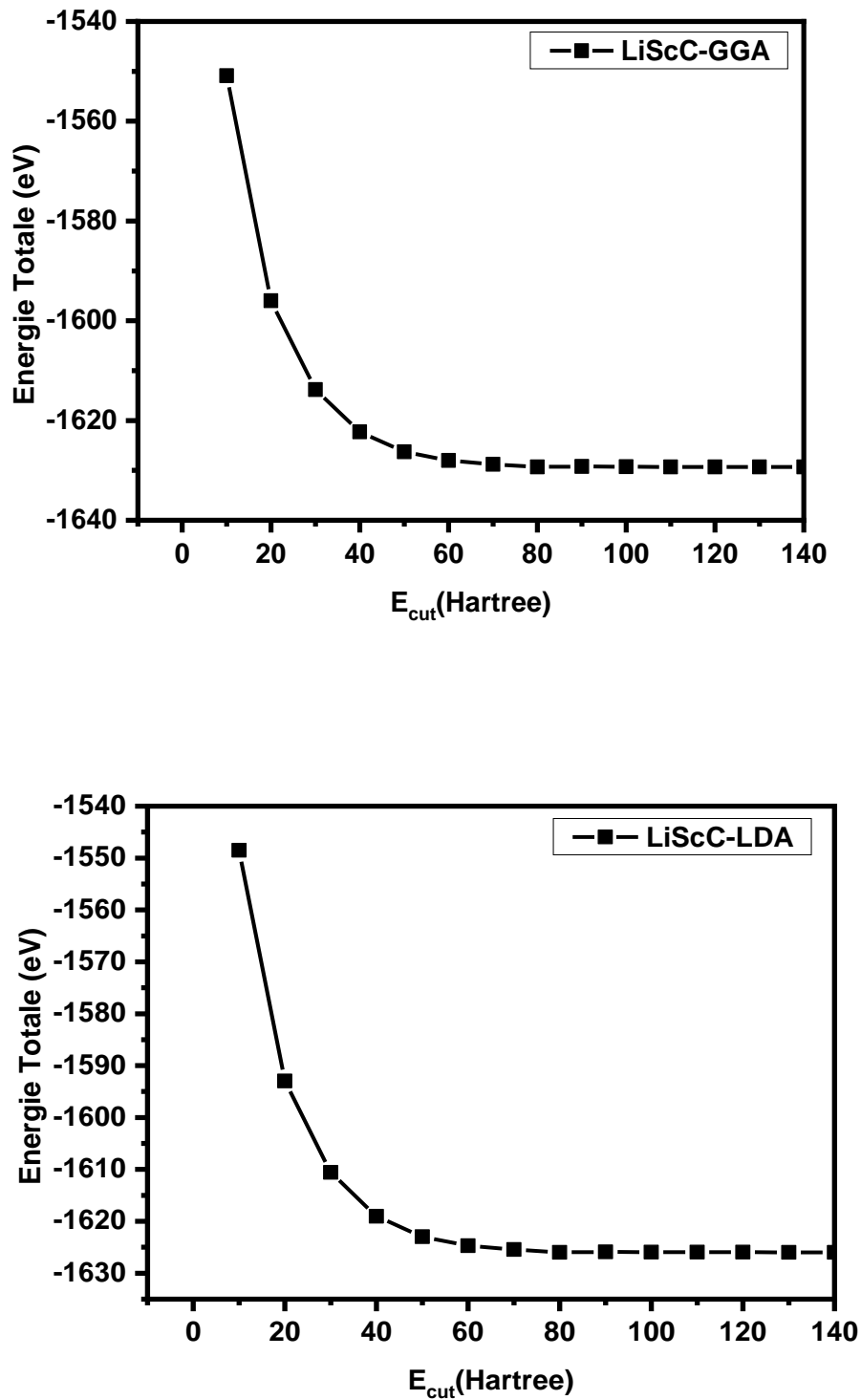


Figure 3.2: Teste de convergence de l'énergie totale (eV) en fonction de l'énergie de coupure (E_{cut}) pour le composé **LiScC** en utilisant les deux approximations GGA et LDA.

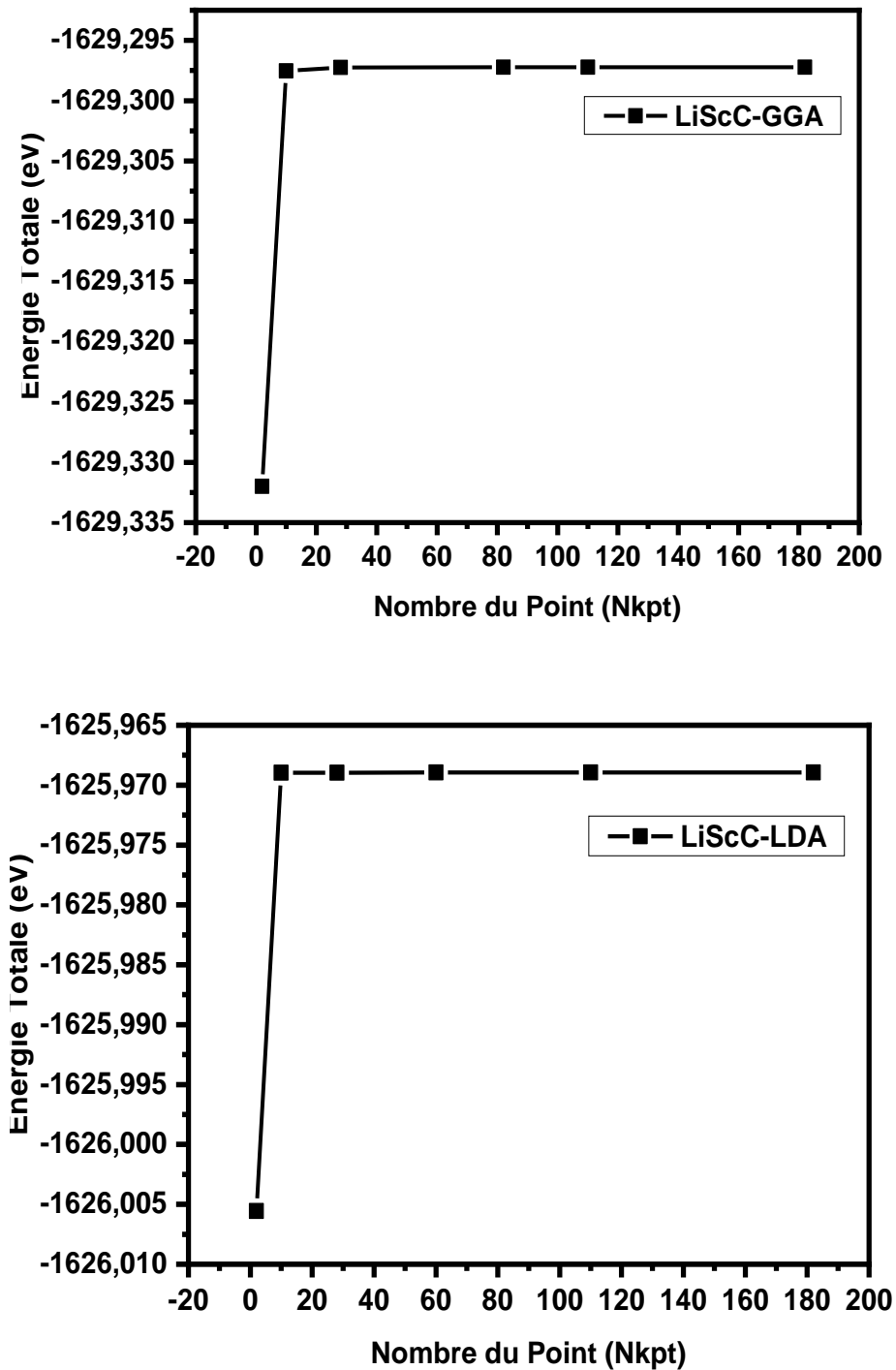


Figure 3.3: Teste de convergence de l'énergie totale en fonction du nombre de point (Nkpt) pour le composé LiScC en utilisant les deux approximations GGA et LDA.

3.5. Propriétés structurales

L'étape la plus importante dans le calcul de premier principe consiste à déterminer les propriétés structurales du matériau étudié. Nous pouvons alors accéder à d'autres propriétés physiques (comme élastiques, thermodynamique,...) grâce à la connaissance de ces détails. Pour déterminer les propriétés structurales de l'équilibre statique tel que le paramètre de réseau a_0 , le module de compressibilité B_0 et sa dérivée B_0' , pour cela on a calculé l'énergie totale E_{tot} en fonction de volume V , puis on a ajusté les points $E_{\text{tot}}(V)$ calculés par l'équation d'état de Murnaghan [8]. Cette équation a la forme suivante :

$$E_{\text{tot}}(V) = E_0(V) + \frac{B_0 V}{B_0'} + \frac{B_0 V}{B_0'} \left[\frac{(V_0/V)^{B_0'}}{B_0'-1} + 1 \right] - \frac{B_0 V_0}{B_0'-1} \quad (3.1)$$

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

$E_{\text{tot}}(V)$ représente l'énergie totale en fonction du volume V .

E_0 est l'énergie totale à l'équilibre. B_0 le module de compressibilité défini par :

$$B_0 = V_0 \left(\frac{\delta^2 E}{\delta V^2} \right) \quad (3.2)$$

La dérivée du module de compressibilité B_0 est donnée par :

$$B_0' = \frac{\delta B_0}{\delta P} \quad (3.3)$$

Le paramètre du réseau à l'équilibre correspondant à l'état fondamental est déduit à partir du minimum de la courbe $E_{\text{tot}}(V)$. La **Figure (3.4)** représente l'ajustement des points $E_{\text{tot}}(V)$ à l'aide de l'équation d'état de Murnaghan (3.1) pour le composé LiScC en utilisant les deux approximations GGA et LDA. La ligne continue représente le meilleur ajustement des points $E_{\text{tot}}(V)$ avec l'équation d'état de Murnaghan.

On trouve que l'énergie minimale est :

- ✓ Pour l'approximation GGA : $E_0 = -1629.31$ eV
- ✓ Pour l'approximation LDA : $E_0 = -1625.99$ eV

L'ensemble des résultats des paramètres structuraux de l'état fondamental (paramètre de réseau a_0 , module de compressibilité B_0 ainsi que de sa dérivée par rapport à la pression B_0') pour le composé LiScC dans la structure cubique en utilisant les deux approximations GGA et LDA sont rassemblées dans le **Tableau (3.2)**, en comparaison avec d'autres valeurs théoriques disponibles.

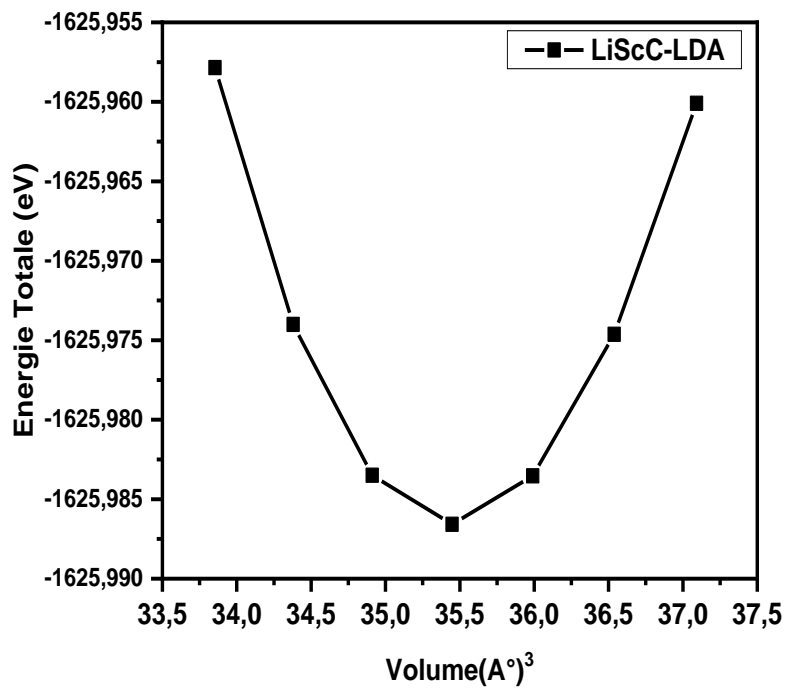
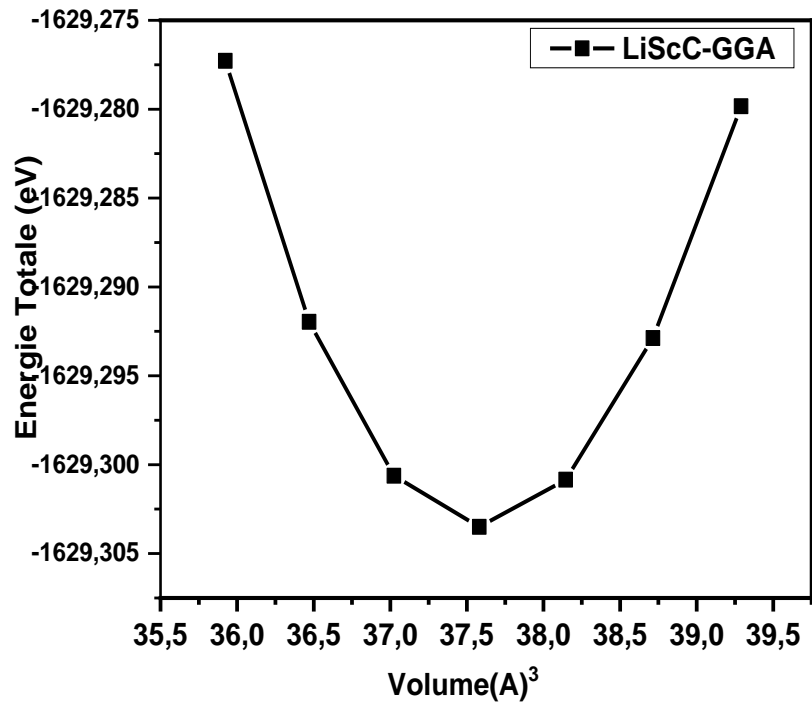


Figure 3.4 : La variation de l'énergie totale en fonction du volume pour le composé *LiScC* en utilisant les deux approximations GGA et LDA.

Tableau 3.2 : Représente les paramètres optimaux du réseau a_0 , le module de compressibilité B_0 , sa dérivée B_0' pour le composé **LiScC**

Le Composé	$a_0(\text{Å})$	$B_0(\text{GPa})$	B_0'	Références
LiSiC	5.32 ^{a)} ,	105.63 ^{a)} ,	3.85 ^{a)} ,	^{a)} nos calculs GGA
	5.21 ^{b)} ,	119.28 ^{b)} ,	3.83 ^{b)} ,	^{b)} nos calculs LDA
	5.279 ^{c)}	112.23 ^{c)}	3.943 ^{c)}	^{c)} Réf. Théo [9]
	5.321 ^{d)}	101.19 ^{e)}		^{d)} Réf. Théo [10]
	5.34 ^{e)}			^{e)} Réf. Théo [11]
	5.23 ^{f)}			^{f)} Réf. Théo [12]

Pour le composé **LiScC** par l'approximation GGA la constante de réseau (a_0) obtenue est très proche de ces valeurs tirées des références [10, 11], avec une erreur relative de 0.02% et 0.4% respectivement. Et en ce qui concerne le paramètre de compressibilité (B_0), il est également proche de la valeur empirique mentionnée en référence [9, 11] avec une erreur relative de 5.9 % et 4.4 %.

La constante de réseau (a_0) résultante pour le composé **LiScC** par l'approximation LDA est remarquablement proche de ces valeurs obtenues des références [9, 12], avec des erreurs relatives de 1.3 % et 0,4%, respectivement. Ainsi qu'avec une erreur relative de 6%, et 17% le paramètre de compressibilité (B_0) reste proche de la valeur théoriques mentionnée dans la référence [9, 11].

Pour la dérivée de module de compressibilité par rapport à pression (B_0'), on trouve une petite différence entre nos résultats calculés par les approximations **LDA** et **GGA**. Ces résultats sont en bon accord avec la valeur obtenu dans la référence [9] avec une erreur relative 2.9 % et 2.4 % pour LDA et GGA respectivement.

On remarque que les résultats donnés par la **GGA** sont plus proches aux valeurs théoriques disponibles par rapport à celle obtenu par **LDA**. Néanmoins, les deux approximations **GGA** et **LDA** sont capables de nous fournir une estimation raisonnable du paramètre de maille à l'équilibre.

3.6. Propriétés élastiques et mécaniques

Les propriétés élastiques des solides ont un grand intérêt pour connaître des informations importantes sur la mécanique et les propriétés dynamiques des matériaux [13]. La connaissance de ces propriétés conduit à la pleine connaissance de la réponse du matériau à un stress que les forces externes appliquées. Les différents modules élastiques sont exprimables en termes de constantes élastiques de sorte que la détermination de ces constantes permettra leur calcul [14].

3.6.1. La théorie des perturbations de la fonctionnelle de la densité (DFPT)

La **DFPT** (**Density Functional Perturbation Theory**) est une méthode bien établie pour l'étude *ab initio* de la dynamique des réseaux des solides [15, 16]. Elle donne accès à l'ensemble des propriétés vibrationnelles et diélectriques des solides.

La théorie fondamentale de la vibration date des années 1930, et le travail de Born-Huang de 1954 est considéré comme une référence à cet égard. Ses premières formulations concernent principalement l'établissement des propriétés générales des matrices dynamiques, telles que la symétrie et/ou les propriétés analytiques qui sont liées à l'étude des propriétés électroniques déterminées. Avant les années 1970, l'étude systématique de cette théorie n'était pas très réussie (De Cicco et Johnson en 1969; Pick, Cohen et Martin en 1970). Les relations entre les propriétés électroniques et le réseau dynamique d'un système sont importantes, non pas en tant que question centrale, mais plutôt en tant que relations qui ne sont utilisées que dans les calculs des propriétés du réseau dynamique d'un système [17].

Il existe plusieurs méthodes de premier principe pour obtenir les constantes élastiques, la plus largement utilisée est celle de Nielsen et Martin [18] qui est basée sur la déformation du cristal dans différentes directions et de calculer la déformation résultante à l'aide de la mécanique quantique. Les relations entre la contrainte et la déformation sont résolues par la décomposition en valeurs singulières pour obtenir les constantes élastiques.

Récemment, Hamman et al. [19] ont développé une méthode de tenseur réduite pour la réponse linéaire des perturbations de contrainte, qui pourraient être calculées à l'aide de la théorie des perturbations de la densité fonctionnelle (DFPT).

Les deux méthodes précédentes ont montré leurs succès pour le calcul des constantes élastiques et peuvent être utilisées pour prédire les propriétés élastiques qui ne sont pas encore établies expérimentalement.

Les constantes élastiques calculées dans le présent travail sont obtenues par la méthode de Hamman implémentée dans le code Abinit.

Dans notre travail, nous allons étudier les constantes élastiques pour le composé **LiScC**, en utilisant les deux approximations GGA et LDA. La structure cubique est caractérisée par trois constantes élastiques (C_{11} , C_{12} et C_{44}). La constante élastique C_{11} reflète la résistance à la contrainte (compression ou traction) appliquée sur les plans $\{100\}$ suivant les directions $\langle 100 \rangle$. La constante C_{44} représente la résistance à la contrainte de cisaillement appliqué sur le plan (100) suivant la direction [010]. La constante C_{12} n'a pas de signification physique simple mais sa combinaison avec d'autres constantes fournit des informations supplémentaires au sujet du comportement élastique des matériaux cubiques

Les résultats obtenus sont donnés dans le **Tableau (3.3)** calculées avec les deux approximations GGA et LDA. Et pour faire une comparaison, nous avons rapporté les données théoriques disponibles éditées précédemment.

Les constantes élastiques C_{11} , C_{12} et C_{44} obtenues pour LiScC calculé avec l'approximations GGA en très bon accord avec les valeurs théoriques rapportés dans la référence [11] dans un intervalle d'incertitude relative inférieure à 7.7 %. Pour LDA les valeurs calculées des constantes élastiques C_{11} , C_{12} et C_{44} de LiScC sont égale à 272.30, 43.32, 49.13 (GPa) (**Tableau 3.3**). Bien que supérieures de 232.79, 19.12, 46.32 respectivement aux valeurs de C_{11} , C_{12} et C_{44} , obtenues théoriquement par A. Saini et al [11] dans un intervalle d'incertitude relative inférieure à 22 %

Tableau 3.3 : Les constantes élastiques C_{11} , C_{12} et C_{44} de composé LiScC en utilisant les deux approximations GGA et LDA.

Le Composé	C_{11} (GPa)	C_{12} (GPa)	C_{44} (GPa)	Référence
LiSiC	250.69 ^{a)} ,	33.63 ^{a)} ,	45.22 ^{a)} ,	a) nos calculs GGA
	272.30 ^{b)} ,	43.32 ^{b)} ,	49.13 ^{b)} ,	b) nos calculs LDA
	232.79 ^{e)}	35.40 ^{e)}	46.32 ^{e)}	e) Réf. Théo [11]

Le matériau étudié est caractérisé par une grande valeur de C_{11} par rapport à C_{12} et C_{44} dans les deux approximations GGA et LDA, signifiant qu'il est plus résistant à la compression unidirectionnelle qu'aux déformations de cisaillement.

Nous avons trouvé que le C_{11} est la constante plus grande, donc, les directions $\langle 100 \rangle$ sont les directions les plus dense, cela indique que les déformations suivant les axes $\langle 100 \rangle$ sont les plus difficiles.

On remarque que les résultats de LDA sont généralement, plus grands que ceux de GGA. Les déviations qui existent peuvent être dues aux différentes approximations utilisées.

3.6.2. Propriétés mécaniques

La considération de la stabilité mécanique de la maille cristalline a été originellement formulée par Born et Huang [20, 21], qui ont montré qu'en développant l'énergie interne d'un cristal en une série de puissance (power series) des contraintes, il est possible d'obtenir des critères de stabilité en termes de conditions sur les constantes élastiques, tout en considérant l'énergie positive. Ainsi une condition nécessaire à la stabilité mécanique est que la matrice des constantes élastiques soit positivement définie (critère de Born). Une matrice est positivement définie si ses déterminants d'ordre successifs qui la composent sont tous positifs.

La condition de stabilité dynamique ou mécanique d'un réseau implique que la variation d'énergie sous toute petite déformation est positive. Cette condition peut être formulée en termes des constantes élastiques C_{ij} [22].

Pour le système cubique, ces critères sont donnés par les relations suivantes :

$$C_{11} + 2C_{12} > 0$$

$$C_{11} - C_{12} > 0$$

$$C_{44} > 0$$

$$C_{11} > 0$$

Et le module de compression β_0 doit satisfaire le critère :

$$C_{12} < \beta < C_{11}$$

Selon les valeurs obtenues précédemment (**Tableau 3.3**), les critères ci-dessus sont satisfaits, confirmant la stabilité mécanique du composé LiScC dans les deux approximations GGA et LDA en phase cubique.

A partir des constantes élastiques on peut déterminer des propriétés élastiques très importantes telles que :

Pour un cristal cubique, le module de compressibilité B est lié aux constantes élastiques par la formule suivante [23] :

$$B = \frac{1}{3}(C_{11} + 2C_{12}) \quad (3.4)$$

L'anisotropie A qui est égal à 1 pour un cristal isotrope, tandis qu'une autre valeur supérieure ou inférieure à 1 signifie qu'il s'agit d'un cristal anisotrope :

$$A = \frac{2C_{44}}{C_{11} - C_{12}} \quad (3.5)$$

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

$$G_V = \frac{1}{5}(C_{11} - C_{12} + 3C_{44}) \quad (3.6)$$

$$G_R = \frac{5C_{44}(C_{11} - C_{12})}{4C_{44} + 3(C_{11} - C_{12})} \quad (3.7)$$

$$G = \frac{1}{2}(G_V + G_R) \quad (3.8)$$

Le module de Young E qui mesure la résistance du solide au changement de sa longueur :

$$E = \frac{9G.B}{G + 3B} \quad (3.9)$$

Le coefficient de Poisson ν qui permet de caractériser la traction du solide Perpendiculairement à la direction de l'effort appliqué [24] :

$$\nu = \frac{1}{2} \left[\frac{B - (2/3)G}{B + (1/3)G} \right] \quad (3.10)$$

Tableau 3.4 : Le facteur de compressibilité B , l'anisotropie A , le module de cisaillement G , le module de Young E , le coefficient de poisson ν et le rapport B/G des composés $LiScC$ comparés avec ce dans d'autre référence en utilisant les deux approximations GGA et LDA.

Le Composé	B(GPa)	G(GPa)	E(GPa)	A	ν	B/G	Référence
LiSiC	105.98 ^{a)} ,	64.77 ^{a)} ,	161.42 ^{a)} ,	0.42 ^{a)} ,	0.25 ^{a)} ,	1.64 ^{a)} ,	^{a)} nos calculs GGA
	119.64 ^{b)} ,	69.48 ^{b)} ,	174.63 ^{b)} ,	0.43 ^{b)} ,	0.26 ^{b)} ,	1.72 ^{b)} ,	^{b)} nos calculs LDA
	101.19 ^{e)}	63.04 ^{e)}	156.49 ^{e)}	0.47 ^{e)}	0.24 ^{e)}	1.61 ^{e)}	^{e)} Réf. Théo [11]

Pour l'approximations GGA, les valeurs calculées pour le module de compressibilité (B), le module de cisaillement (G), le module de Young (E), le coefficient de probabilité (ν), l'anisotropie A et le rapport B/G concordent avec les valeurs théoriques trouvées dans la référence [11] dans un intervalle d'incertitude relative inférieure à 10%.

La valeur calculée du module de compressibilité (B) à partir des constants élastiques est conforme au résultat obtenu à partir des ajustements de l'équation de Birch Murnaghan (EBM) (voir **Tableau (3.3)**) pour les deux approximations GGA et LDA.

Le coefficient A est inférieur de l'unité ($A < 1$) pour les deux approximations étudiées, ce qui nous permet de dire que ce composé est de matériau anisotrope.

La valeur du coefficient de Poisson (ν) pour les matériaux covalents est petite ($\nu = 0.1$), alors que pour les matériaux ioniques, une valeur typique est de 0,25. Dans notre cas, la valeur de ν de composé LiScC est de 0,25 dans l'approximations GGA et 0.26 dans l'approximations LDA, c'est-à-dire qu'il faut supposer une contribution ionique plus élevée dans la liaison intra-atomique.

Le module de compressibilité B est plus élevé en valeur comparé au module de cisaillement G , par conséquent les matériaux étudiés sont plus résistifs au changement de volume (compression) qu'au changement de forme (cisaillement).

Afin de classer les composés comme des matériaux fragiles ou ductiles, on a calculé le rapport B/G , avec la valeur critique qui sépare les comportements ductile /fragile égale à 1.75

(fragile < 1.75 < ductile). Donc, on remarque que la valeur B/G est inférieure à 1.75 dans les deux approximations GGA et LDA, alors la valeur du rapport B/G de composé LiScC présente un rapport inférieur à 1.75, expliquant sa fragilité.

Pour ce composé des valeurs plus élevées du module de Young par rapport au module de compressibilité B pour LiScC indiquent que le matériau est difficile à casser la dureté d'un matériau peut également être prédite en termes de module de cisaillement isotrope. Le module de compressibilité B représente la résistance à la rupture, tandis que le module de cisaillement G représente la résistance à la déformation plastique.

3.7. Propriétés thermodynamiques

La thermodynamique a pour objet principal l'étude des phénomènes mécaniques (travail, pression, ...) couplés aux phénomènes thermiques (chaleur, température, ...), tous deux considérés du point de vue macroscopique [25]. Pour améliorer notre connaissance du comportement unique d'un matériau sous de fortes contraintes de pression ou de température, il devient essentiel d'étudier ses propriétés thermodynamiques.

Cette partie est consacrée à l'étude des propriétés thermodynamiques pour le composé LiScC dans les deux approximations LDA et GGA sous l'effet de la température, nous avons employé l'approximation quasi-harmonique de Debye. Implémentés dans le programme Gibbs, pour rendre compte des réactions de ces matériaux. Nous allons présenter et discuter les résultats obtenus concernant l'évolution en fonction de la température jusqu'à 1200 K du volume, le module de compression, capacité calorifique à volume constant, capacité calorifique à pression constante, l'entropie et le coefficient de dilatation thermique pour le composé LiScC.

3.7.1 . Variation des paramètres thermodynamiques en fonction de la température

3.7.1.1. L'effet de la température sur les propriétés structurale

La variation relative de volume en fonction de la température pour le composé LiScC dans les deux approximations LDA et GGA est montrée sur La **Figure (3.5)**. On remarque pour les approximations LDA et GGA, la variation relative du volume dans l'intervalle de température de (0 à 100 K) est presque constant. Au-dessus de cette température ($T > 100$ K), le volume augmente linéairement avec l'augmentation de la température, Cela peut s'expliquer par le fait que le système ne se dilate pas tant que cette température (100 K) n'est pas dépassée. Il paraît que le composé **LiScC** En utilisant l'approximation LDA a plus de résistance à la déformation aux compressions par rapport à L'utilisation de l'approximation GGA.

La **Figure (3.6)** présente la variation relative du module de compression B/B_0 en fonction de la température pour le composé **LiScC** en utilisant les deux approximations LDA et GGA. On remarque que le module de compression est quasi constant dans l'intervalle de température 0 à 100 K, au-dessus de cette température ($T > 100$ K), 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 des matériaux étudiés résultantes de l'augmentation de la température.

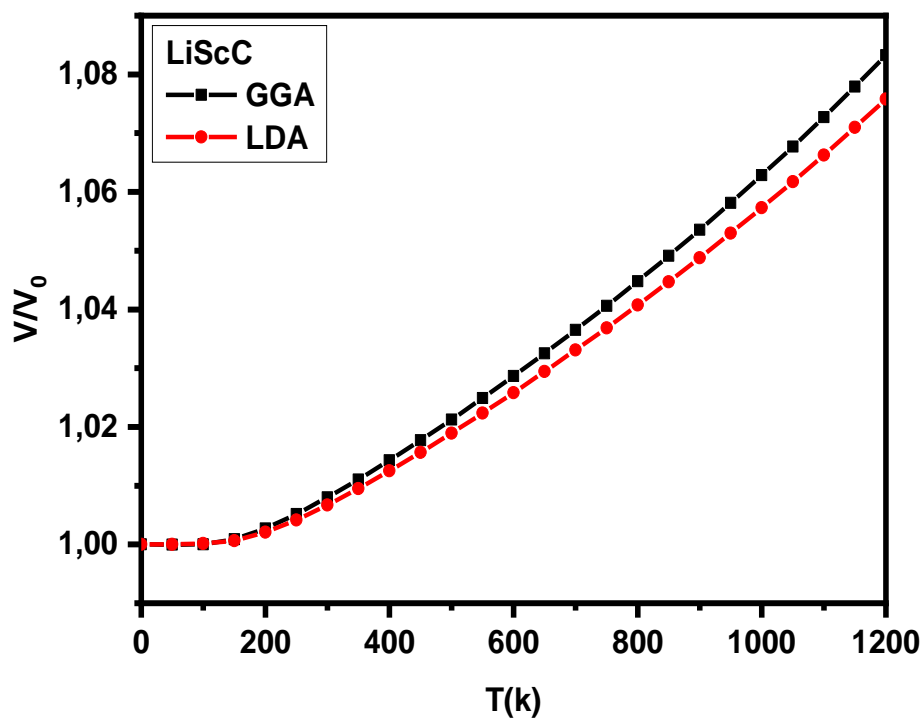


Figure 3.5: La variation relative du volume (V/V_0) par rapport à la température pour le composé **LiScC** en utilisant les deux approximations GGA et LDA.

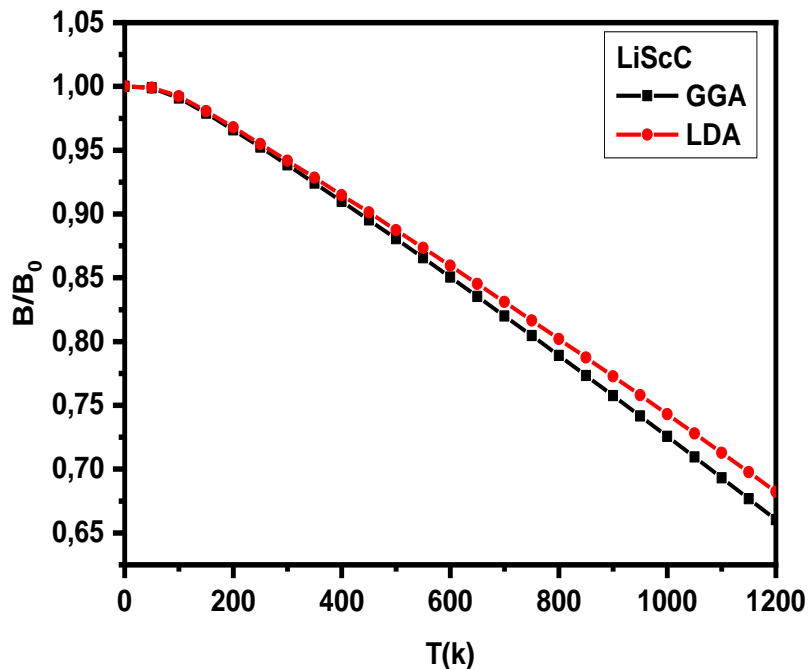


Figure 3.6 : La variation relative du module de compression (B/B_0) par rapport à la température pour le composé $LiScC$ en utilisant les deux approximations GGA et LDA.

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

La quantité d'énergie ou la quantité de phonons nécessaires pour élever la température d'un matériau d'un degré Kelvin est exprimée comme la chaleur spécifique. D'un point de vue expérimental, c'est la chaleur spécifique à pression constante (C_p) qui est déterminée pour les solides, mais elle diffère légèrement de la chaleur spécifique à volume constant (C_v) qui est une grandeur fondamentale. Elle représente la fluctuation de l'énergie d'excitation thermique liée aux vibrations du réseau [26], qui causent des vibrations ioniques. Le mouvement des électrons libres représente une petite partie de la chaleur qui devient significative à des températures élevées [27].

Les **Figures (3.7)** et **(3.8)** représentent les changements de la capacité calorifique à pression constante et à volume constant successivement en fonction de la température pour le composé **LiScC** pour les deux approximations LDA et GGA. Il apparaît que C_P et C_V affiche le même comportement sous température pour les deux approximations, où nous notons dans la **Figure (3.7)** à basses températures que la capacité calorifique à pression constante C_P augmente rapidement à mesure que la température augmente et elle est proportionnelle à T^3 [28], mais à des températures élevées qui dépassent le degré 500K La capacité calorifique à pression constante se comporte de manière linéaire.

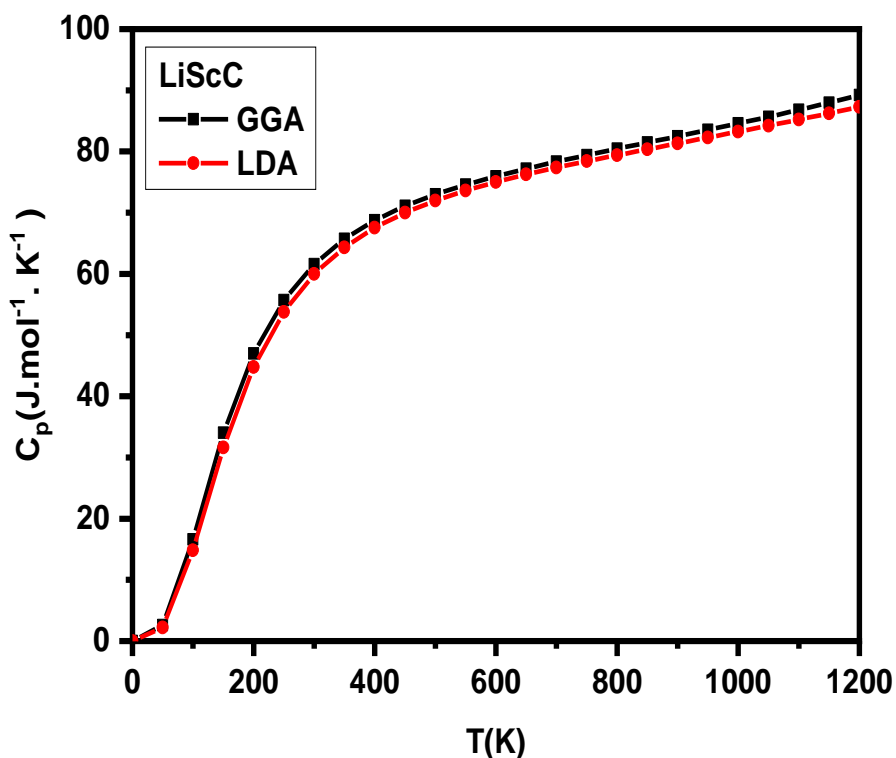


Figure 3.7 : Changement de la capacité calorifique à pression constante (C_P) pour le composé **LiScC** en fonction de la température en utilisant les deux approximations GGA et LDA.

La capacité calorifique C_V de composé étudiés affiche deux comportements différents en fonction de la température dans la gamme considérée **Figure (3.8)**, à des températures suffisamment basses ($T < 500K$), C_V augmente rapidement avec l'augmentation de T , elle est proportionnelle à T^3 . Alors aux températures élevées ($T > 500K$), elle augmente lentement et converge vers une limite égale à $74.43 \text{ J.mol}^{-1} . \text{K}^{-1}$ en bon accord avec la loi de Dulong-Petit [29]. Par ailleurs, elle est aussi 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.

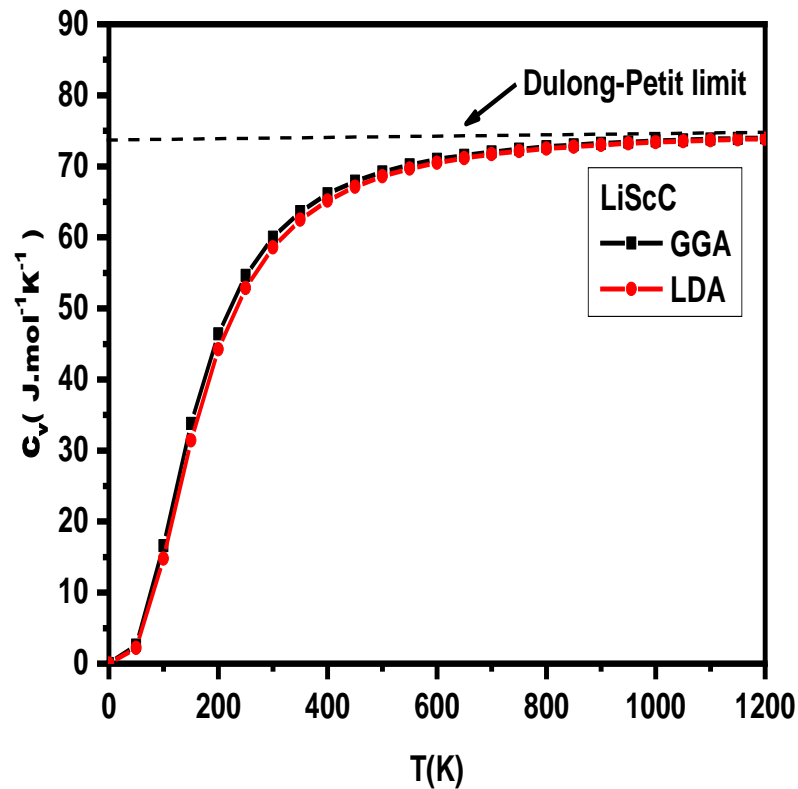


Figure 3.8: Changement de la capacité calorifique à volume constant (C_V) pour le composé LiScC en fonction de la température en utilisant les deux approximations GGA et LDA.

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

Pour tout système en équilibre thermodynamique, il existe une fonction d'état notée S, appelée entropie, grandeur extensive additive exprimée en J/mol.K, à l'échelle microscopique, l'entropie mesure le degré de désordre d'un système : plus l'entropie est élevée, plus le désordre est important [30].

La variation de l'entropie S par rapport à la température est présentée sur la Figure 3.9. Il apparaît que l'entropie affiche le même comportement sous température pour le composé LiScC pour les deux approximations GGA et LDA.

A des températures très basses ($T < 100$ K), 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 , $\alpha < 1$).

Les valeurs calculées de l'entropie à $T = 300$ K sont égales à $47.24 \text{ J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$ pour LDA et $50.45 \text{ J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$ pour GGA.

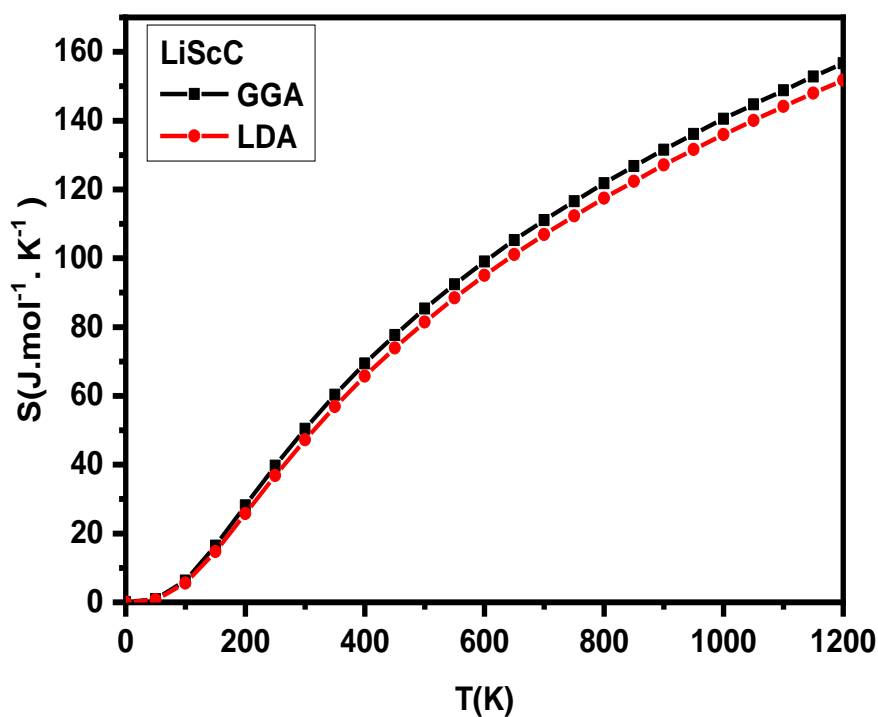


Figure 3.9 : La variation de l'entropie (S) par rapport à la température pour le composé LiScC pour les deux approximations GGA et LDA.

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

La dilatation thermique est l'expansion à pression constante du volume d'un corps occasionné par son réchauffement, généralement imperceptible. Les solides se dilatent au chauffage et se contractent de façon inverse au cours de leur refroidissement [14].

En utilisant le modèle semi-harmonique de Debye pour calculer le coefficient de dilatation thermique, les résultats obtenus pour le composé étudié dans les deux approximations GGA et LDA sont représentés sur la **Figure (3.10)**. De ces courbes, nous notons que le coefficient de dilatation thermique α augmente avec une augmentation de température jusqu'à 500K, au-dessus de cette température l'augmentation du coefficient de dilatation thermique α est lente et presque linéaire.

A $T=300$ K, la dilatation thermique α est de sont égales à $4.86 \times 10^{-5} \text{ K}^{-1}$ pour GGA et $4.43 \times 10^{-5} \text{ K}^{-1}$ pour LDA.

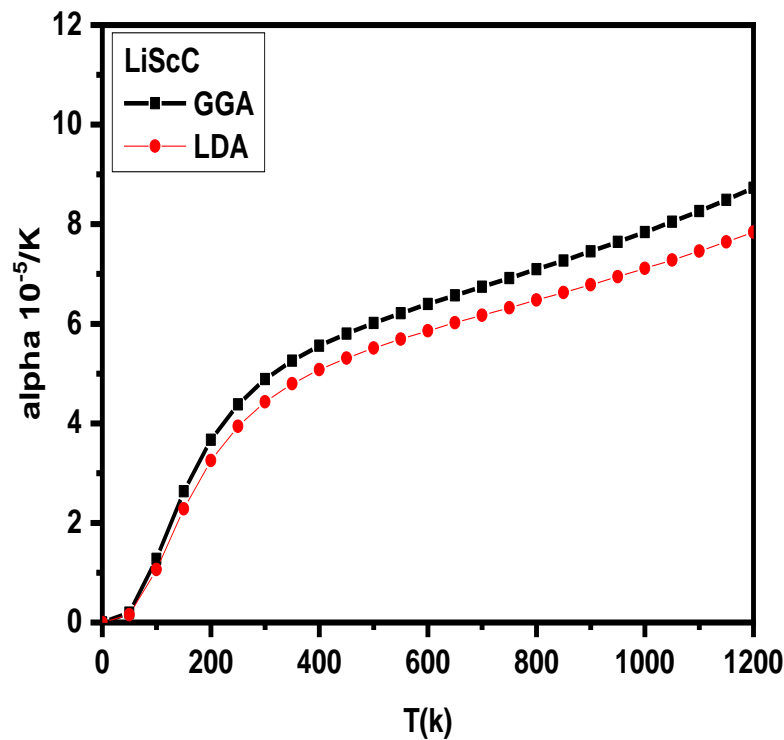


Figure 3.10: La variation du coefficient de dilatation thermique α pour le composé LiScC en fonction de la température en utilisant les deux approximations GGA et LDA.

Références Bibliographiques

- [1] W. Wunderlich, X. Motoyama, Mater. Re. Soc. Symp. Proc, U01-10 (2009) 1129-1128.
- [2] K. Boualem, Etude des propriétés structurales, électroniques, mécaniques et optiques d'un alliage de type Heusler KCaSi, Mémoire de Master en Physique, Université Abd Elhamid Ibn Badis – Mostaganem, (2021).
- [3] X. Gonze et al., First-principles approach to material and nanosystem properties, Comput. Phys. Commun, 180 (2009) 2582.
- [4] P. Hohenberg, W. Kohn, Inhomogeneous Electron Gas, Phys. Rev. 136 (1964) 864.
- [5] M. Teter, Additional condition for transferability in pseudopotentials, Phys. Rev. B 48 (1993) 5031.
- [6] A. A. Maradudin, E.W. Montroll, G.H. Weiss, I.P. Ipatova, Theory of Lattice Dynamics in the Harmonic Approximation, Academic Press, New York, (1971).
- [7] H.J. Monkhorst, J. D. Pack, Special points for Brillouin-zone integrations, Phys. Rev, B13 (1976) 5188–5192.
- [8] F. D. Murnaghan, Proceedings of the National Academy of Sciences, Vol. 30 (1944) 244.
- [9] P. K. Kamlesh, R. Gautam, S. Kumari and A. S. Verma, Investigation of inherent properties of XScZ (X = Li, Na, K; Z = C, Si, Ge) half-Heusler compounds: Appropriate for photovoltaic and thermoelectric applications, Phys.: Condens. Matter. 615 (2021) 412536.
- [10] S. Kacimi, H. Mehnane and A. Zaoui, I–II–V and I–III–IV half-Heusler compounds for optoelectronic applications: comparative ab initio study, J. Alloys. Compd. 587 (2014) 451–458.
- [11] A. Saini, R. Singh, A. A. AlShaikhi and R. Kumar, Effect of temperature dependent relaxation time of charge carriers on the thermoelectric properties of LiScX (X=C, Si, Ge) half-Heusler alloys, J. Alloys and Compounds. 806 (2019) 1536–1541.
- [12] Anindya Roy, Joseph W. Bennett, Karin M. Rabe, and David Vanderbilt, Half-Heusler Semiconductors as Piezoelectrics, Phys. Rev. Lett. 109, (2012) 037602.
- [13] B. H. Lee, J. Appl. Phys. 44 (1970) 2984.
- [14] A. Bennadji, Contribution à l'étude des propriétés structurales, électroniques, élastiques, thermodynamiques et optiques des alliages EuFe₄Sb₁₂, Co₂XSi (X=Mn, Fe) et

Co₂Fe_{0.5}Mn_{0.5}Si par la méthode de premier principe, Thèse de Doctorat en Sciences Physique, Université DJillali Liabes de Sidi-BelAbbés, (2016) 103.

[15] S. Baroni, P. Pavone, P. Gianozzi, S. de Gironcoli and E. Molinari, in light scattering in Semiconductor Structure and Super lattices, ed. D. J. Lockwood and J. F. Young, Nato Advanced Study Institutes Ser. B, Plenum Press, New York (1990).

[16] P. Giannozzi, S. Gironcoli, P. Pavone, S. Baroni, *Ab initio* calculation of phonon dispersions in semiconductors, *Phy. Rev. B* 43 (1991) 7231.

[17] S. Benyettou, Calcul de premier principe de quelques propriétés physiques de quelques alliages semi-conducteurs, Thèse de Doctorat en Sciences Physique, Université Mohamed Khider de Biskra. (2016).

[18] O. H. Nielsen, and R. M. Martin, First-Principles Calculation of Stress, *Phys. Rev. Lett.*, 50 (1983) 697.

[19] D. R. Hamman, X. Wu, K. M. Rabe and D. Vanderbilt, Metric tensor formulation of strain in density-functional perturbation theory, *Phys. Rev. B* 71 (2005) 035117.

[20] M. Born, A Critical Study of the Elastic Properties and Stability of Heusler Compounds: Phase Change and Tetragonal X₂YZ Compounds, *Proc. Cambridge Philos. Soc.*, 36 (1940) 160-172.

[21] M. Born et K. Huang, *Dynamical Theory of Crystal Lattices*, édité par Clarendon, Oxford, (1956).

[22] C. Zener, *Elasticity and anelasticity of metals*, Chicago:University of Chicago Press , (1948).

[23] A. Reuss, *Z. Angew.*, Use of Artificial Neural Network and Theoretical Modeling to Predict the Effective Elastic Modulus of Composites with Ellipsoidal Inclusions, *Math. Mech.*, 9 (1929) 49-58.

[24] W. Voigt, *Lehrbuch der Kristallphysik*, édité par Taubner, Leipzig, (1929).

[25] F. Doumenc, Université Paris VI, Licence de mécanique, Module LA200, (2009).

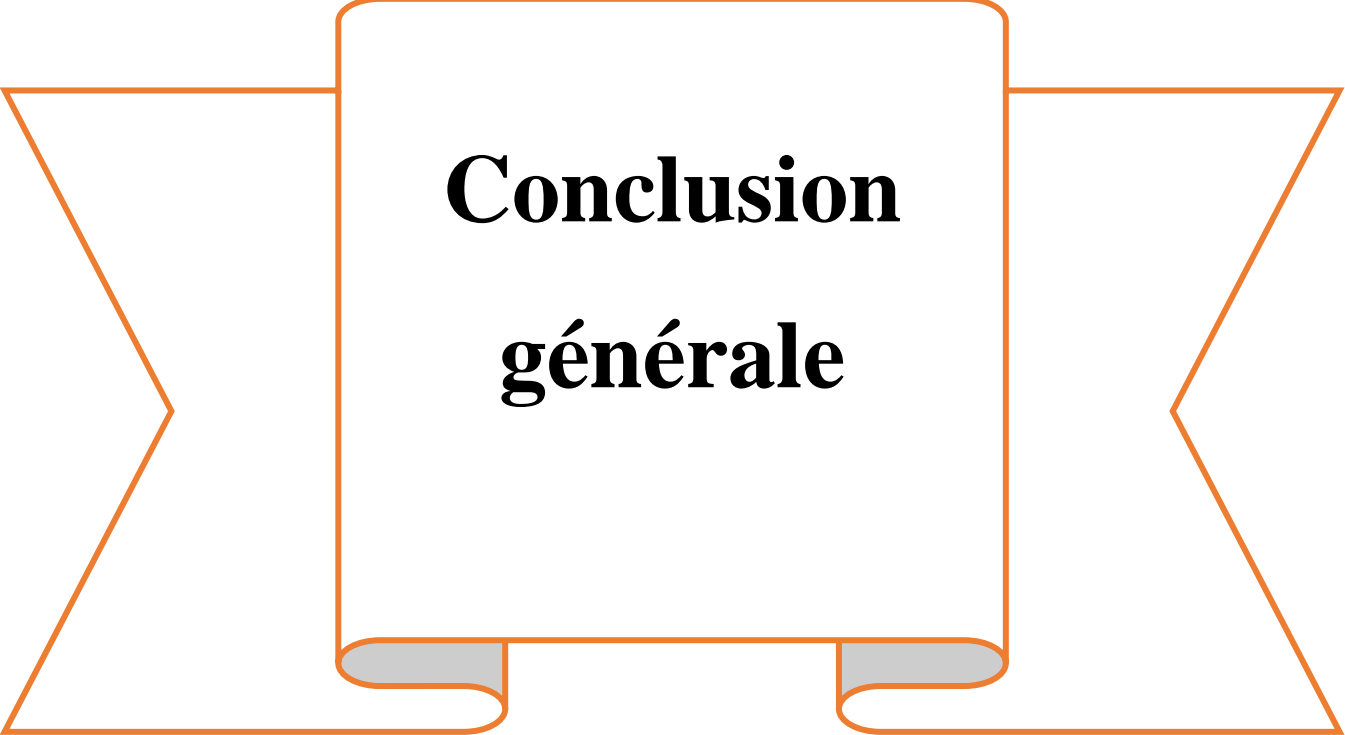
[26] A. Sekkal, Etude ab initio des propriétés physiques et les effets de défaut dans les composés intermétallique à base de terre rare, Thèse de doctorat en Physique de la matière condensée et Semi-conducteurs, Université Abou Bekr Belkaid-Tlemcen, (2014) 128.

[27] A. Bahnes, Étude de deux méthodes de premier principe appliquées aux Heuslers, Mémoire de Magister, Université Mohamed Boudiaf d'Oran, (2014) 102-109.

[28] P. Debye, Zur Theorie der spezifischen Wärmen, Ann. Phys, 39 (1912) 789.

[29] A. T. Petit, P. L. Dulong, Recherches sur Quelques Points Importants de la Théorie de la Chaleur, Ann. Chim. Phys, 10 (1819) 395.

[30] C. Baruteau, Introduction à la thermodynamique et à la physique statistique, Livre. Ecole Normale Supérieure de Cachan, (2002).



**Conclusion
générale**

Conclusion générale

Notre travail est une contribution à l'étude des propriétés structurales, élastiques et thermodynamique de composé half- Heusler LiScC dans la phase cubique. 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 de la densité locale (LDA) et l'approximation du gradient généralisé (GGA) pour le terme du potentiel d'échange et de corrélation (XC). Ainsi, nous avons utilisé et la méthode de la théorie des perturbations de la densité fonctionnelle (DFPT) pour étudier les propriétés élastiques. Les propriétés thermodynamiques ont été explorées avec le programme GIBBS qui est basé sur le modèle quasi-harmonique de Debye.

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 de composé half-Heusler LiScC dans la phase cubique, nous avons noté en excellent accord de nos résultats avec les résultats obtenus théoriques.

D'un côté, nous avons calculé les constants élastiques C_{11} , C_{12} et C_{44} de composé half- Heusler LiScC dans la phase cubique, nos résultats concordance de nos résultats avec ceux de théorique pour la GGA et ne sont pas en accord avec théorique pour LDA. Pour mieux comprendre la stabilité de phase, nous avons calculé les critères de stabilité généralisée de composé half- Heusler LiScC. Nous avons trouvé que le LiScC est mécaniquement stable dans les deux approximations. En plus, nous avons calculé le facteur d'anisotropie élastique de LiScC. Nos résultats montrent que le facteur d'anisotropie A est inférieur de l'unité ($A < 1$) pour les deux approximations étudiées, donc le composé half- Heusler LiScC est anisotrope. Afin de classer les composés comme des matériaux fragiles ou ductiles, on a calculé le rapport B/G , avec la valeur critique qui sépare les comportements ductile /fragile égale à 1.75 (fragile $<1.75<$ ductile). Donc, on remarque que la valeur B/G est inférieure à 1.75 dans les deux approximations GGA et LDA, alors la valeur du rapport B/G de composé LiScC présente un rapport inférieur à 1.75, expliquant sa fragilité.

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

Abstract

In this work, we have studied the structural and elastic properties for the half-Heusler compound LiScC crystal in the cubic 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 local density (LDA) and the generalized gradient approximation (GGA) for the term of the potential for exchange and correlation (XC). We used the density functional perturbation theory (DFPT) for the calculation of the elastic constants. 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, bulk modulus), mechanical (elastic constant, Young's Modulus, shear modulus and Poisson's ratio), 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 half-Heusler compound LiScC cubic phase, are studied. The results of our simulations are discussed and compared to theoretical results when available.

Keywords: Density functional theory, half-Heusler, LiScC, First principles calculation, GIBBS, Elastic constant, Thermodynamic properties.

Résumé

Ce travail présente une étude des propriétés structurales et élastiques de composé half-Heusler LiScC dans la phase cubique. 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 de la densité locale (LDA) et l'approximation du gradient généralisé (GGA) pour le terme du potentiel d'échange et de corrélation (XC). Ainsi, nous avons utilisé la Théorie de Perturbation de la Fonctionnelle de la Densité (DFPT) pour le calcul des constantes élastiques. 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, le module de rigidité), mécaniques (constantes élastiques, module de cisaillement, le coefficient de Poisson et le module de Young), 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 composé half-Heusler LiScC 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, half-Heusler, LiScC, Calcul Ab-initio, GIBBS, Constantes élastiques, Propriétés thermodynamiques.

ملخص:

في هذا العمل قمنا بدراسة الخواص البنيوية والخواص المرنة للمركب النصف - هاسلر LiScC الذي يتبلور على شكل المكعب. 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 الكثافة المحلية (LDA) وتقريب التدرج المعمم (GGA) لأجل حساب كمون التبادل-الارتباط (XC)، أيضا استعملنا نظرية تابع الكثافة المثار (DFPT) لحساب ثوابت المرنة. و تم حساب الخصائص الترموديناميكية باستخدام برنامج جيبس (GIBBS) الذي يعتمد على النموذج الشبه التوافقي لـ Debye. لقد قمنا بدراسة الخواص البنيوية (ثابت الشبكة، معامل الانضغاط) الخصائص الميكانيكية (ثوابت المرنة، معامل يونغ، معامل الانزلاق، معامل بواسون)، الخصائص الترموديناميكية (ثابت الشبكة، معامل الانضغاط، معامل التمدد الحراري، السعة الحرارية بثبوت الحجم و الضغط، الأنتروبي) بدلالة درجة الحرارة للمركب LiScC في الطور المكعب. كما قمنا بمقارنة نتائجنا مع النتائج النظرية المتوفرة.

الكلمات المفتاحية: نظرية الكثافة الوظيفية، النصف - هاسلر، LiScC، حساب المبدأ الأول، جيبس، ثوابت المرنة، الخواص الترموديناميكية.