

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/07/2021



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

Mémoire présenté pour l'obtention
Du diplôme de Master Académique

Par : BENMOKHTAR Wafa

Intitulé

Etude théorique des propriétés fondamentales
du matériau ternaire Nowotny - Juza LiBeSb

Soutenu le / /2021 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 : 2020/2021



Je dédie mon travail

A la lumière de ma vie mes parents, pour leur patience, leur amour, leur soutien et leurs encouragements...mon cher père qui est le premier à attendre ces instants pour être fier de moi, et qui ne m'a rien épargné tout au long de ma vie, mon soutien dans la vie, et ma mère ma bien-aimée qui est celle qui m'a entouré des hymnes prières pures et m'a appris à endurer, peu importe les circonstances, à la plus précieuse qui existe...que Dieu les protège.

Au compagnon du chemin, le partenaire de la compagnie éternelle et mon soutien dans ma vie, cher époux Adel.

Au bonheur de la vie, la sécurité de l'âme, les fleurs de cœur, mes chères sœurs, Hind, Mouna et Yasmine.

A mon cher frère, la joie du foyer et le sourire de la vie, Khaled.

A mes amies et à celles qui me sont chères.

A tous mes distingués professeurs et camarades de classe, en particulier la promotion 2021 - Master 02 - Physique des Matériaux.

Wafa



*Tout d'abord, louanges à **Dieu** Tout-Puissant, Maître de l'univers, pour avoir guidé nos pas, et éclairé notre chemin et de nous avoir donné le courage, afin que nous puissions faire cet humble travail.*

*Je remercie vivement ma directrice de thèse Madame **Benyettou Samia**, je lui exprime également toute ma gratitude, pour m'avoir proposé ce sujet, mais surtout pour m'avoir encadré et guidé, et pour son soutien et ses multiples coups de main.*

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

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

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

Wafa

Liste des figures

Figure	Titre de figure	Page
Chapitre 1 : Théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)		
1.1	Mise en œuvre d'algorithme de l'approximation de Born-Oppenheimer	06
Chapitre 2 : La méthode des pseudo-potentiels et ondes planes		
2.1	Représentation schématique de la construction du pseudo fonction d'onde et le pseudo potential	17
Chapitre 3: Résultats et discussions		
3.1	Représentation schématique de la structure $C1_b$ du semi -Heusler type XYZ	28
3.2	Teste de convergence de l'énergie totale en fonction de l'énergie de coupure (cutoff energy) pour le composé α -LiBeSb	29
3.3	Teste de convergence de l'énergie totale en fonction du nombre de point pour le composé α -LiBeSb	29
3.4	La variation de l'énergie totale en fonction du volume de composé α -LiBeSb	31
3.5	Structures de bandes électroniques de composé α -LiBeSb	33
3.6	La densité d'état totale et partielles en fonction de l'énergie de composé α -LiBeSb	35
3.7	La variation relative du volume (V/V_0) par rapport à la température pour le composé α -LiBeSb	40
3.8	La variation relative du module de compression (β/β_0) de composé α -LiBeSb en fonction de la temperature	41
3.9	Changement de la capacité calorifique à pression constante C_p de composé α -LiBeSb en fonction de la temperature	42
3.10	Changement de la capacité calorifique à volume constant C_v de composé α -LiBeSb en fonction de la temperature	43
3.11	La variation de l'entropie S par rapport à la température pour le composé α -LiBeSb	44
3.12	La variation du coefficient de dilatation thermique α de composé α -LiBeSb en fonction de la temperature	45

Liste des tableaux

Tableau	Titre du tableau	Page
Chapitre 3: Résultats et discussions		
3.1	Constante de réseau a , le module de compression β , et sa dérivée par rapport à la pression β' et l'énergie d'équilibre E pour le composé α -LiBeSb	31
3.2	Valeurs des gaps énergétiques de composé α -LiBeSb comparés avec ceux dans d'autres références	33
3.3	Les constantes élastiques C_{11} , C_{12} et C_{44} G de composé α -LiBeSb pour la structure cubique en utilisant l'approximations GGA.	36
3.4	Le facteur de compressibilité β (GPa), l'anisotropie (A), le module de cisaillement G (GPa), Le coefficient de Kleinman ζ , le module de Young E (GPa), le coefficient de poisson ν et le rapport B/G de composé α -LiBeSb pour la structure cubique en utilisant l'approximations GGA.	38

An orange scroll banner with a dark orange border and rounded corners. The banner is partially unrolled, with the left end and right end showing the scroll's edge. The word "Sommaire" is centered on the banner in a bold, black, serif font.

Sommaire

Sommaire

Dédicace	
Remerciements	
Liste des figures	
Liste des tableaux	
Introduction générale.....	1

Chapitre 1 : Théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)

1. Introduction.....	3
1.1. L'équation de Schrödinger d'un solide cristallin.....	4
1.1.1. L'approximation de Born-Oppenheimer	5
1.1.2. L'approximation Hartree-Fock	7
1.2. Théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)	8
1.2.1. Les théorèmes de Hohenberg –Kohn	9
1.2.2. Approche de Kohn-Sham	10
1.3. Potentielle d'échange et corrélation	12
1.3.1. Approximation total de la densité LDA	12
1.3.2. Approximation généralisé dégradait GGA	13

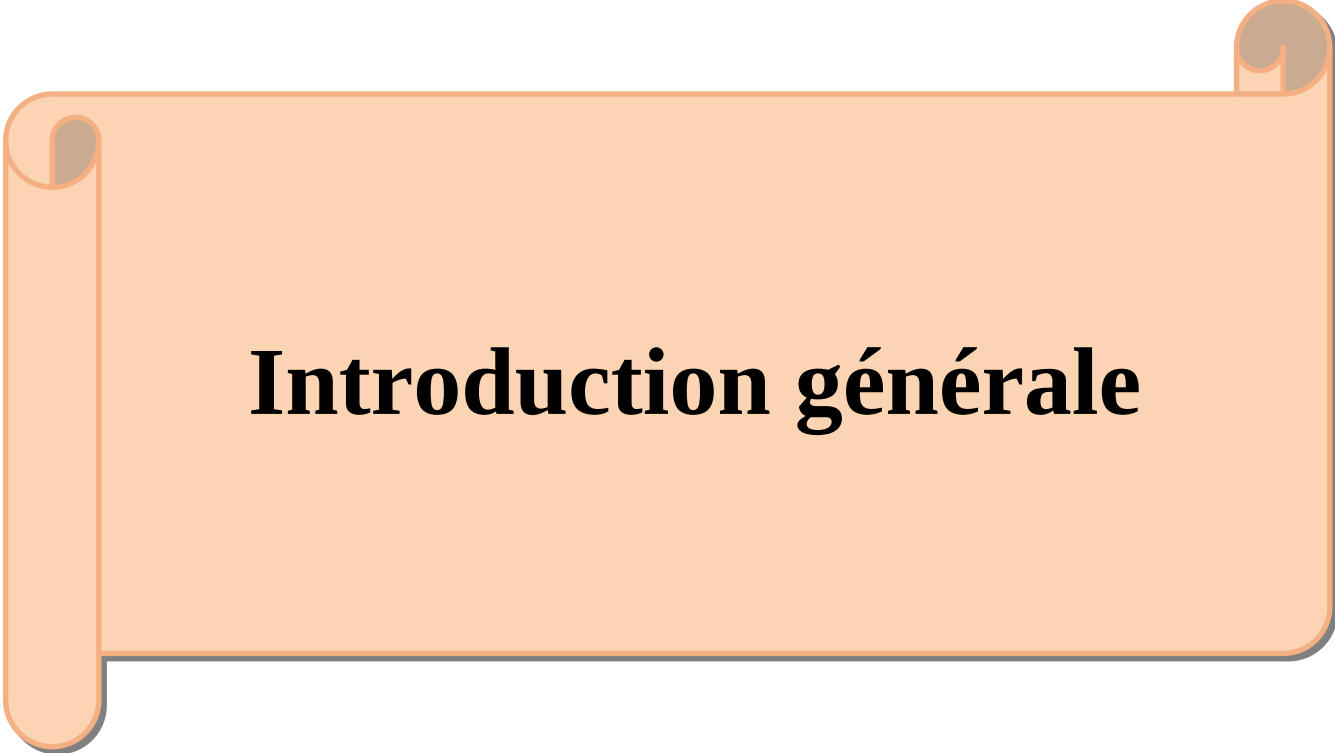
Chapitre 2 : La méthode des pseudo-potentiels et ondes planes

2. Introduction	15
2.1. Méthode de pseudo-potentiel	15
2.1.1. Construction d'un pseudo-potentiel	16
2.1.2. Théorème de Bloch	17
2.1.3. Une base d'onde plane	18
2.1.4. Le pseudo-potentielle	20
2.1.5. Le pseudo-potentielle à norme conservée	21
2.1.6. Quelque exemple de pseudo-potentielle à norme conservée	22
2.1.6.1. Pseudo-potentielle de Troulier-Martins	22

2.1.6.2. Hartwigzen-Geodcker Hutter pseudo-potentielle	24
2.2. Intégration sur la zone de Brillouin et point Spéciaux.....	24

Chapitre 3 : Résultats et discussions

3. Introduction.....	27
3.1. Détails et techniques de travail.....	27
3.2. Structure cristalline.....	27
3.3. Test de convergence	28
3.4. Propriétés structurales	30
3.5. Propriétés électroniques.....	32
3.6. Propriétés élastiques.....	35
3.7. Propriétés thermodynamiques.....	39
Conclusion générale	46
Bibliographies.....	48

An orange scroll graphic with a dark orange border and rounded corners. The scroll is partially unrolled, with the top and bottom edges showing a darker orange color. The text "Introduction générale" is centered on the scroll in a bold, black, serif font.

Introduction générale

Introduction générale

La physique des matériaux joue un rôle important dans les applications technologiques, car ce rôle a évolué dans de nombreux domaines, notamment: les applications médicales, la cinétique chimique, la science des interfaces et la biophysique [1].

La modélisation numérique a connu un essor considérable durant les dernières décennies, principalement grâce au développement des capacités de calcul des ordinateurs et à l'amélioration des modèles et des codes. Cette augmentation du potentiel de calcul permet de faire progresser les connaissances sur les matériaux, leur élaboration et leur évolution... On peut tester directement la validité des modèles en les comparant à des expériences. Parallèlement, l'idée qu'on ne peut plus créer de produit industriel complexe sans disposer d'un modèle de comportement est maintenant acceptée par toutes les industries, dans les limites de coût et de qualité des modèles sur ordinateurs. La bonne connaissance des propriétés des matériaux est cruciale, d'une part pour le contrôle de la fabrication des dispositifs, et d'autre part pour la découverte de nouveaux matériaux aux propriétés intéressantes [2].

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

Parmi Les méthodes de simulation qui sont importantes pour la détermination des différentes 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 [7, 8].

Notre objectif c'est l'étude des propriétés fondamentales notamment les propriétés structurales, électroniques, élastiques et thermodynamiques de composé half-Heusler α -LiBeSb, qui se cristallise dans la structure cubique à face centrée de type C1_b à partir d'une étude théorique en utilisant la méthode des pseudo-potentiels et les ondes planes dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT), en utilisant l'approximation du gradient généralisé (GGA) pour le terme du potentiel d'échange et de corrélation (XC). 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.

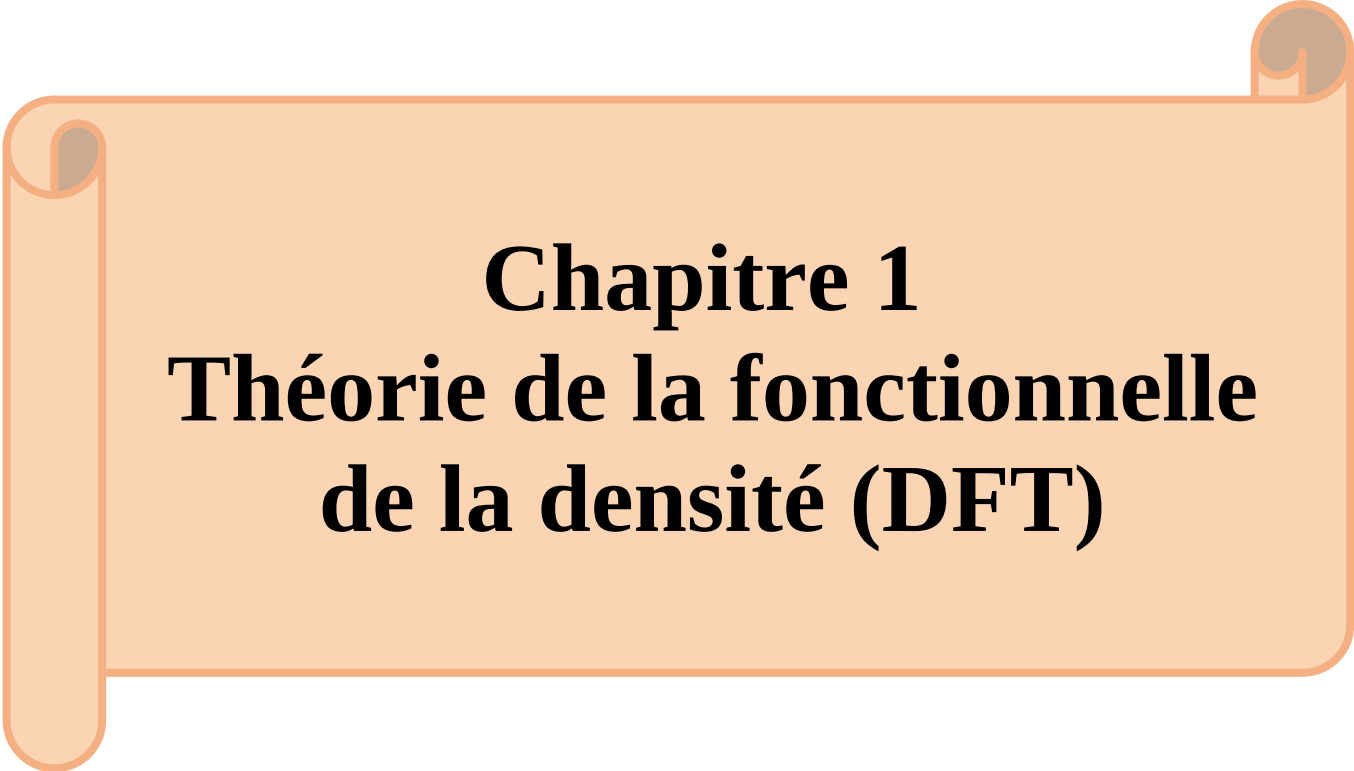
Ce travail que nous présentons est composé de trois chapitres, l'organisation de ces chapitres est comme suit :

Le premier chapitre présente des généralités sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) avec leurs approximations.

Le deuxième chapitre consiste à l'étude de la méthode des pseudo-potentiels et les ondes planes.

Le troisième chapitre est consacré à la présentation et à la discussion des résultats obtenus concernant les propriétés structuraux, électroniques, élastiques et thermodynamiques de composé α -LiBeSb.

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

An orange scroll graphic with a dark orange border and rounded corners. The scroll is partially unrolled, with the top and bottom edges showing a darker orange color. The text is centered on the scroll.

Chapitre 1

Théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)

1. Introduction

Au début du 20^{ème} siècle, les physiciens découvrent que les lois de la mécanique classique ne permettent pas de décrire le comportement de petites particules telles que les électrons [9], les noyaux ou les molécules. Ceux-ci sont en effet régis par les lois de la mécanique quantique qui va permettre de calculer et de prédire les propriétés physiques et chimiques de systèmes atomiques et moléculaires. Ces propriétés trouvent leur origine dans le comportement des électrons présents au sein de tels systèmes et peuvent être évaluées à l'aide de calculs de dynamique moléculaire, des calculs de mécanique statistique et des calculs de structures électroniques [10].

Les simulations numériques ont acquis depuis quelques années une place de choix dans les sciences physiques. Il est devenu courant de parler à leur sujet « d'expériences numériques ». Cette appellation définit de fait un champ de la physique apparenté à la fois aux approches expérimentales et théoriques. Il s'agit d'une part d'observer aussi finement que possible le comportement de la matière à l'échelle désirée : en cela, les simulations numériques peuvent seconder les expériences (voire même s'y substituer). D'autre part, la Comparaison des résultats obtenus avec les expériences disponibles permet de valider la pertinence des approches théoriques dont les simulations ne sont que des mises en œuvre numériques. En science des matériaux, ce type d'approches s'est développé pour comprendre et explorer le comportement de la matière à l'échelle atomique. Nous nous efforcerons ici de présenter les usages et les limites des simulations numériques quantiques dans ce domaine [11].

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.

De nombreuses méthodes de calculs de structure électroniques. On distingue deux grandes 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.

La résolution de l'équation de Schrödinger poly-électronique étant très complexe, sa simplification en un système d'équations mono-électroniques est plus aisée à résoudre numériquement, notamment grâce à quelques approximations [12].

Dans ce chapitre, nous allons exposer d'abord l'équation de Schrödinger, qui est utilisée pour étudier les propriétés d'un matériau solide composé des plusieurs corps (ou particules) où siègent de forte interaction entre les électrons d'une part, et d'une autre part nous présentons les différentes techniques d'approximation qui aident à résoudre l'équation précédente. Ensuite, nous allons présenter la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT), avec leur développement qui a été mis en évidence par Hohenberg, Kohn et Sham. Enfin, nous avons parlé sur le potentiel d'échange et corrélation.

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

Traditionnellement, l'obtention d'informations caractérisant un système de particules quantiques nécessite la résolution de l'équation de Schrödinger [12]. Cette opération nous permet d'accéder à toutes les propriétés physiques susceptibles de nous intéresser : l'énergie de l'état fondamental, la fonction d'onde, 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. Pour un solide comprenant N_e électrons et N_N noyaux [13], cette dernière s'écrit :

$$H\psi = E\psi \quad (1-1)$$

Où :

E : est l'énergie totale du système.

ψ : est la fonction d'onde (fonction propre) du système qui contient toute l'information du système.

H : est l'Hamiltonien du cristal qui contient tous les termes d'énergie (énergie cinétique et potentielle), aussi bien ceux apportés par les noyaux que ceux apportés par les électrons.

L'Hamiltonien total d'un cristal s'écrit:

$$H = T_e + T_N + V_{ee} + V_{nn} + V_{en} \quad (1-2)$$

Avec :

$T_e = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \sum_{i=1}^{N_e} \nabla_i^2$; est l'énergie cinétique totale de N_e électrons de masse m_e .

$T_n = -\frac{\hbar^2}{2} \sum_{N=1}^{N_N} \frac{\nabla_N^2}{m_N}$; est l'énergie cinétique totale des noyaux.

$V_{ee} = \sum_{i=1}^{N_e} \sum_{j < i} \frac{e^2}{|r_i - r_j|}$; est l'énergie potentielle de répulsion entre les électrons.

$V_{nn} = \sum_{N=1}^{N_N} \sum_{N' < N} \frac{Z_N Z_{N'} e^2}{|R_N - R_{N'}|}$; est l'énergie potentielle d'interaction entre les noyaux.

$V_{en} = \sum_{i=1}^{N_e} \sum_{N=1}^{N_N} \frac{Z_N e^2}{|R_N - r_i|}$; est l'énergie potentielle d'attraction noyaux-électron.

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 [14, 15].

1.1.1. L'approximation de Born-Oppenheimer (approximation adiabatique)

Le traitement des électrons et des noyaux d'une façon séparé est la seule possibilité qui permet la simplification de ce problème et la résolution de l'équation de Schrödinger, c'est à dire une partie nucléaire et une partie électronique. Cette approximation est basée sur approximation adiabatique connu sous le nom «approximation adiabatique de BO» [16], qui base sur la grande différence de masse entre les électrons et noyaux [17]. Les noyaux sont très lourds par rapport aux électrons (environ 2000 fois) ainsi les électrons peuvent se déplacer dans le solide beaucoup plus rapide que les noyaux. Donc, le mouvement de noyaux est négligeable alors leur énergie cinétique est nul et l'énergie potentielle d'interaction entre les noyaux devient constante [18]. Cette approche conduit à un Hamiltonien pour lequel les électrons se déplacent dans un champ créé par une configuration statique des noyaux [19]. Alors on peut simplifier l'Hamiltonien de system ont un Hamiltonien électronique qui s'écrit comme suit:

$$H_e = T_e + V_{ee} + V_{en} \quad (1-3)$$

Cette approximation est la base de toutes les méthodes de résolution de l'équation de Schrödinger. Elle réduit le nombre des variables pour la solution de l'équation (1-1), et on peut dire que la résolution de l'équation électronique devient:

$$H_e \cdot \psi_e(r_i, R_\alpha^0) = E_e \cdot \psi_e(r_i, R_\alpha^0) \quad (1-4)$$

$$\left[\sum_{i=1}^{N_e} \left(-\frac{\hbar^2}{2m_e} \Delta_i \right) + \left(\frac{1}{2} \sum_{i,j=1}^{N_e} \frac{e^2}{|r_i - r_j|} \right) - \left(\sum_{i=1}^{N_e} \sum_{\alpha=1}^{N_{\alpha}} \frac{Z_N e^2}{|r_i - R_{\alpha}^0|} \right) \right] \psi_e(r_i, R_{\alpha}^0) = E_e \psi_e(r_i, R_{\alpha}^0) \quad (1-5)$$

Où : $\psi_e(r_i, R_{\alpha}^0)$ dépend des coordonnées des électrons r_i et celle des noyaux immobiles R_{α}^0 qui décrit le mouvement des électrons dans un champ de noyau au repos.

Cette nouvelle équation (1-5) a réduit le problème à particules, mais à cause de la complexité des interactions électrons-électrons l'approximation de Born Oppenheimer ne suffit pas à elle seule de résoudre l'équation de Schrödinger. Par conséquent, pour simplifier la résolution, il faut introduire d'autres approximations supplémentaires [20, 21].

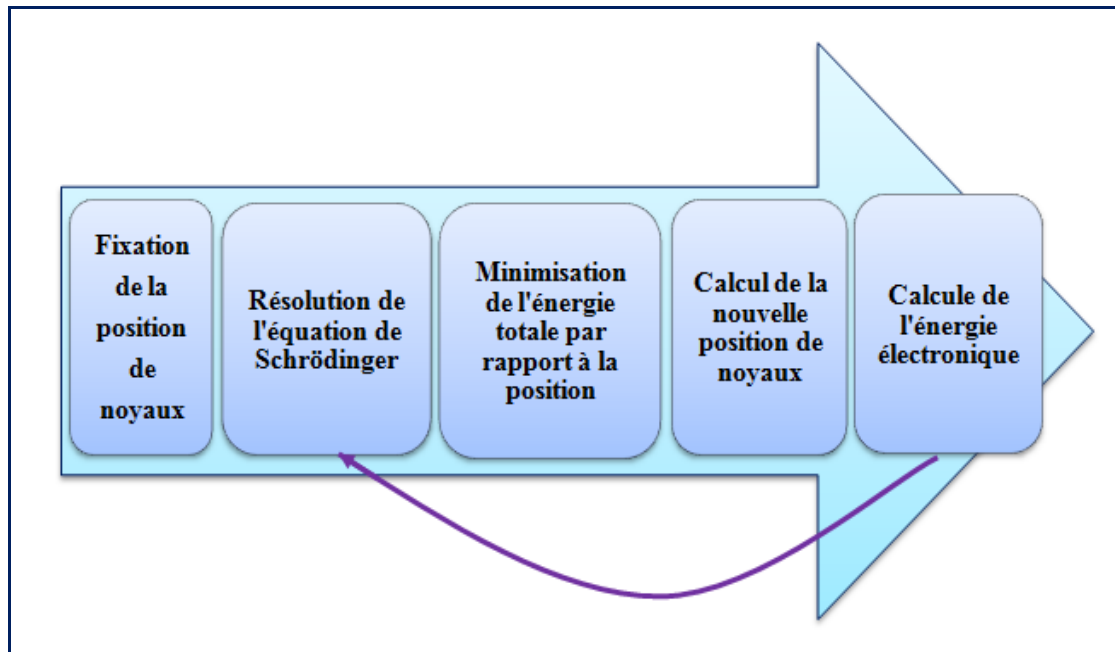


Figure 1.1: Mise en œuvre d'algorithmique de l'approximation de Born-Oppenheimer.

1.1.2. L'approximation Hartree-Fock

Dans la méthode Hartree-Fock, la fonction d'onde exacte ψ d'un système à N électrons est remplacée par une fonction d'onde approchée Φ_0 qui est un produit de fonctions d'onde à un électron :

$$\psi \approx \Phi_0 = \varphi_1 * \varphi_2 * \dots \varphi_N \quad (1-6)$$

Où : φ_1 est la fonction d'onde décrivant l'électron 1, φ_2 est la fonction d'onde décrivant l'électron 2... Ces fonctions d'onde à un seul électron sont appelées orbitales et on dit familièrement qu'un électron «se trouve » dans une orbitale [22].

La résolution de l'équation de Schrödinger dans l'approximation de Hartree-Fock [23] tient compte de l'effet du spin électronique «principe d'exclusion de Pauli». Fock exprima la fonction d'onde multiélectronique antisymétrique ψ comme un déterminant de Slater [24] construit à partir de N fonctions d'ondes mono électroniques:

$$\psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{bmatrix} \varphi_1(\mathbf{r}_1) & \dots & \varphi_N(\mathbf{r}_1) \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ \varphi_1(\mathbf{r}_N) & \dots & \varphi_N(\mathbf{r}_N) \end{bmatrix} \quad (1-7)$$

Où : N et $\varphi_i(\mathbf{r}_i)$ sont le nombre d'électrons et la fonction d'onde mono électronique dépendante des coordonnées spatiales $\mathbf{r}_i$ et du spin électronique, tel que la fonction d'onde électronique vérifie le principe de Pauli [25].

Dans Cette approche le calcul devient fastidieux, d'autant plus, qu'il n'est pas exact. En effet, l'approximation de Hartree-Fock néglige une interaction quantique importante qui est l'énergie de corrélations entre électrons de spins opposés : la probabilité de présence d'un électron en $\mathbf{r}$ dépend de celle des autres électrons en $\mathbf{r}'$. En conséquence, l'énergie obtenue E_{HF} est toujours surestimée [26].

Cela rendrait le calcul très lourd du point de vue numérique. C'est pourquoi la méthode de la fonctionnelle de densité est souvent utilisée car elle simplifie considérablement et de manière étonnante les calculs [10].

1.2. Théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)

Une des méthodes quantiques la plus utilisée dans les domaines de la physique de solide et de la chimie quantique est la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT), employée dans la détermination des grandeurs physiques d'un système (particulièrement les systèmes contenant un grand nombre d'électrons) [20].

L'idée principale de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) est que l'énergie d'un système d'électrons peut être exprimée en fonction de la densité électronique $\rho(\mathbf{r})$. Pour un système de N électrons, $\rho(\mathbf{r})$ correspond à la densité électronique au point de l'espace $\mathbf{r}$ [10, 26], et que la seule densité électronique de l'état fondamental du système détermine entièrement les valeurs moyennes des observables, comme l'énergie.

Dans cette théorie l'énergie de l'état fondamental est une fonctionnelle unique de la densité électronique $\rho(\mathbf{r})$, d'un système à N électrons dans un potentiel extérieur $V_{\text{ext}}(\mathbf{r})$. Hohenberg, Kohn et Sham ont proposé cette théorie qui permet de mieux tenir compte de l'énergie cinétique et de l'énergie d'échange et de corrélation [10].

L'objectif de la fonctionnelle de la densité (DFT) consiste à remplacer l'équation de Schrödinger par la densité électronique $\rho(\mathbf{r})$ [27, 28] en introduisant un champ effectif qui prend en compte toutes les interactions [29].

Dans la théorie fonctionnelle de la densité, un hamiltonien à particule indépendante efficace est obtenu, conduisant à l'équation de Schrödinger suivante pour les spins orbitales à un électron:

$$\left[-\frac{1}{2} \nabla^2 - \sum_n \frac{z_n}{|\mathbf{r} - \mathbf{R}_n|} + \int d^3r' \rho(r') \frac{1}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} + V_{\text{xt}}[\rho](\mathbf{r}) \right] \psi_k(\mathbf{r}) = E_k \psi_k(\mathbf{r}) \quad (1-8)$$

Les trois premiers termes du côté gauche de cette équation sont, à savoir l'énergie cinétique, l'interaction électrostatique entre les électrons et les noyaux, et l'énergie électrostatique de l'électron dans le champ généré par la densité électronique totale $\rho(\mathbf{r})$. Le quatrième terme contient les effets à plusieurs corps, regroupés dans un potentiel de corrélation d'échange. Le résultat principal de la théorie fonctionnelle de la densité est qu'il existe une forme de ce potentiel, dépendant uniquement de la densité électronique $\rho(\mathbf{r})$, qui donne l'énergie et la densité exactes de l'état fondamental. Malheureusement, cette forme exacte n'est pas connue, mais il en existe plusieurs approximations [30].

La DFT est basée sur deux théorèmes fondamentaux introduits par Hohenberg et Kohn et ensuite étendus par Kohn et Sham [10, 26].

1.2.1. Les théorèmes de Hohenberg -Kohn

C'est en 1964 que Hohenberg et Kohn établissent deux théorèmes qui constituent les bases de la DFT [10].

➤ Le premier théorème :

Ce théorème montre que « L'énergie totale de l'état fondamental E est une fonctionnelle unique de la densité des particules $\rho(r)$ pour un potentiel externe $V_{\text{ext}}(r)$ donné ». Ce théorème met en évidence une correspondance unique entre le potentiel extérieur et la densité électronique. Puisque celle-ci fixe le nombre d'électrons, elle détermine alors aussi de manière unique la fonction d'onde et par là les propriétés électroniques du système.

Pour un système donné, l'énergie s'écrit donc comme suit:

$$E[(\rho)] = T[\rho(r)] + V_{\text{ee}}[\rho(r)] + V_{\text{ext}}[\rho(r)] \quad (1-9)$$

Où encore:

$$E[(\rho)] = F_{\text{HK}}[\rho(r)] + \int \rho(r)V_{\text{ext}}(r) dr \quad (1-10)$$

Avec: $F[(\rho)] = T_e[\rho(r)] + V_{\text{ee}}[\rho(r)]$ qui est la fonctionnelle de Hohenberg-Kohn contenant l'énergie cinétique et l'énergie potentielle due à l'interaction répulsive électron-électron [31].

➤ Le Deuxième théorème :

Ce théorème s'énonce que «Pour un potentiel V_{ext} et un nombre d'électrons N_e , le minimum d'énergie totale de système correspond à la densité exacte de l'état fondamental»:

$$\left. \frac{\partial E[\rho(\vec{r})]}{\partial \rho(\vec{r})} \right|_{\rho_0}(\vec{r}) = 0 \quad (1-11)$$

La densité de particules de l'état fondamental vérifie:

$$E[\rho_0] = \text{Min } E[\rho] \quad (1-12)$$

Hohenberg et Kohn ont montré que la vraie densité de l'état fondamental c'est celle qui minimise l'énergie $E[\rho]$, et toutes les autres propriétés sont aussi une fonctionnelle de cette

densité. L'énergie de l'état fondamental d'un système électronique dans un potentiel extérieur est déterminée par la méthode variationnelle.

Pour arriver à la résolution de l'équation de Schrödinger il faut chercher la minimisation de $E[\rho(\vec{r})]$ selon les deux théorèmes [26]:

$$\int \rho(\vec{r}) d\vec{r} = N_e \quad (1-13)$$

Les deux théorèmes proposés par Hohenberg et Kohn permettent de déplacer le problème posé par la résolution d'une équation de Schrödinger multiélectronique. En effet, la méthode DFT nous enseigne que si la forme de la fonctionnelle est connue, il est assez aisé, pour un potentiel externe donné, de déterminer l'énergie de l'état essentiel. Le problème qui se pose est alors la formulation de la fonctionnelle $F[\rho]$ et surtout l'expression de l'énergie cinétique $T[\rho]$. En effet, il n'est pas envisageable, pour un dispositif de N_e électrons en interaction, de trouver une expression analytique à la fonctionnelle de l'énergie cinétique [32].

1.2.2. Approche de Kohn-Sham

Puisqu'il existe une solution unique pour la densité de l'état fondamental, il ne manque plus que la façon de calculer cette densité. En 1965 Kohn et Sham mettent alors en place une méthode pratique pour réaliser ce calcul de manière approchée [33].

La théorie de Kohn –Sham [26] est basée sur l'hypothèse qu'il est possible de reproduire la densité de l'état fondamental d'un système de N particules en interaction par un système auxiliaire constitué de particules indépendantes. Le système réel constitué d'électrons en interaction est remplacé par un ensemble de particules fictives et indépendantes évoluant dans un potentiel effectif. Toutes les interactions à N corps étant contenues dans une fonctionnelle d'échange et de corrélation dépendant de la densité électronique donnée par [34]:

$$\rho(\vec{r}) = \sum_{i=1}^N |\psi_i(\vec{r})|^2 \quad (1-14)$$

Les particules fictives subissent un potentiel effectif V_{eff} , somme de trois potentiels [35], où il est écrit en terme de la fonctionnelle de la densité électronique [36]:

$$V_{\text{eff}} = V_{\text{ext}}(\vec{r}) + \frac{\delta[F[\rho(\vec{r})]]}{\delta\rho(\vec{r})} + \frac{\delta[E_{\text{xc}}[\rho(\vec{r})]]}{\delta\rho(\vec{r})} \quad (1-15)$$

La fonctionnelle de l'énergie de répulsion électron-électron est donnée par:

$$F[\rho(\vec{r})] = \frac{1}{2} \int \int \frac{\rho(\vec{r})\rho(\vec{r}')}{|\vec{r}-\vec{r}'|} d\vec{r}d\vec{r}' \quad (1-16)$$

Sa dérivée fonctionnelle donne comme potentiel de répulsion électron - électron:

$$\frac{\delta[F[\rho(\vec{r})]]}{\delta\rho(\vec{r})} = \int \frac{\rho(\vec{r}')}{|\vec{r}-\vec{r}'|} d\vec{r}' = V_{\text{c}}(\vec{r}) \quad (1-17)$$

La dérivée fonctionnelle du terme de correction $E_{\text{xc}}[\rho(\vec{r})]$ est le potentiel d'échange –corrélation $V_{\text{xc}}(\vec{r})$:

$$\frac{\delta[E_{\text{xc}}[\rho(\vec{r})]]}{\delta\rho(\vec{r})} = V_{\text{xc}}(\vec{r}) \quad (1-18)$$

Nous avons donc pour le potentiel effectif:

$$V_{\text{eff}}(\vec{r}) = V_{\text{ext}}(\vec{r}) + V_{\text{c}}(\vec{r}) + V_{\text{xc}}(\vec{r}) \quad (1-19)$$

L'équation de Schrödinger à résoudre dans le cadre de l'approche de Kohn et Sham est de la forme suivante [37]:

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m_{\text{e}}} \vec{\nabla}_i^2 + V_{\text{eff}}(\vec{r}) \right] \psi_i(r) = E_i \psi_i(r), i=1,..., N \quad (1-20)$$

Dans l'expression du Hamiltonien de Kohn-Sham, la seule inconnue est le potentiel d'échange-corrélation $V_{\text{xc}}[\rho(\vec{r})]$.

Donc cette méthode est formellement exacte mais pour le calcul pratique, l'énergie d'échange et de corrélation, qui est une fonctionnelle de la densité, nécessite l'introduction de certaines approximations [38].

1.3. Potentiel d'échange et corrélation

Le potentiel est calculé par le biais de fonctionnelles d'échange-corrélation créées à partir de principes mathématiques et de conditions physiques [36].

On ne connaît pas d'expression explicite exacte pour la fonctionnelle énergie d'échange-corrélation $E_{xc}[\rho(\vec{r})]$. Son étude et la recherche des meilleures approximations possibles constituent une branche active de la DFT, Parmi les principales approximations, on peut citer [39]:

1.3.1. Approximation totale de la densité LDA

L'approximation de la densité locale (Local Density Approximation) LDA [40] proposée pour la première fois par Kohn et Sham (1965). L'idée de cette approximation est de considérer le potentiel d'échange et de corrélation comme une quantité locale, définie en un point r , dépendant faiblement des variations de la densité autour de ce point [41, 42]. Ainsi, en un point r auquel correspond une densité $\rho(r)$, il sera associé un potentiel d'échange et de corrélation comparable à celui d'un gaz d'électrons homogène de même densité $\rho(r)$. En d'autres termes, elle repose sur l'hypothèse que les termes d'échange-corrélation ne dépendent que de la valeur locale de $\rho(r)$, c'est-à-dire qu'elle traite un système non homogène comme étant localement homogène. L'énergie d'échange-corrélation s'exprime alors de la manière suivante:

$$E_{xc}^{LDA}[\rho] = \int \rho(r) \varepsilon_{xc}^{hom}[\rho(r)] d^3r \quad (1-21)$$

Où ε_{xc}^{hom} et E_{xc}^{LDA} sont l'énergie d'échange-corrélation d'un gaz d'électrons homogène de densité $\rho(r)$. Explicitement, elle peut être séparée en une énergie d'échange $\varepsilon_x^{hom}(\rho)$ et une énergie de corrélation $\varepsilon_c^{hom}(\rho)$ [43]:

$$\varepsilon_{xc}^{hom}(\rho) = \varepsilon_x^{hom}(\rho) + \varepsilon_c^{hom}(\rho) \quad (1-22)$$

Le potentiel d'échange-corrélation lui correspondant est [44]:

$$V_{xc}^{LDA}(\vec{r}) = \frac{\delta E_{xc}^{LDA}[\rho(\vec{r})]}{\delta \rho(\vec{r})} = \varepsilon_{xc}^{hom}[\rho(\vec{r})] + \rho(\vec{r}) \frac{\delta \varepsilon_{xc}^{hom}[\rho(\vec{r})]}{\delta \rho(\vec{r})} \quad (1-23)$$

LDA tend à sous-estimer l'énergie atomique de l'état fondamentale et l'énergie d'ionisation, tandis qu'elle surestime typiquement les énergies des liaisons. Elle donne des mauvais résultats pour les systèmes de petite taille, elle s'améliore avec la taille du système. En fait, LDA sous-estime typiquement l'énergie d'échange E_x et surestime l'énergie de corrélation E_c , résultant elle donne une valeur acceptable pour l'énergie d'échange-corrélation E_{xc} [45].

1.3.2. Approximation généralisée du gradient GGA

L'approximation du gradient généralisé (Generalise Gradient Approximation) GGA est une amélioration de la LDA dans le traitement de l'énergie d'échange-corrélation qui consiste à la rendre dépendante non seulement de la densité électronique mais également de son gradient $|\nabla \rho(r)|$. Ainsi la fonctionnelle $E_{xc}^{LDA}[\rho(r)]$ rend compte du caractère non uniforme du gaz d'électrons.

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

$$E_{xc}^{GGA}[\rho(r)] = \int \rho(r) \varepsilon_{xc}^{inhom}[\rho(r), |\nabla \rho(r)|] d^3r \quad (1-24)$$

Où $\varepsilon_{xc}^{inhom}[\rho(r), |\nabla \rho(r)|]$ représente l'énergie d'échange-corrélation par électron dans un système d'électrons en interaction mutuelle de densité non uniforme [46, 47].

➤ Succès et limites de la LDA et la GGA

La LDA et La GGA ont les caractéristiques suivantes [48]:

LDA

La LDA permet de décrire avec précision les différentes propriétés, mécaniques comme la constante de compressibilité et les constantes élastiques, et encore d'accéder aux fréquences de vibration avec une erreur acceptable et aussi l'énergie de liaison.

Elle sous-estime en général les distances de liaison et surestime les énergies de cohésion.

Le principal désavantage de la LDA est le traitement des Systèmes dans lesquels les corrélations non locales sont importantes.

L'approximation locale de la densité donne des résultats équivalents à un calcul Hartree-Fock, pour un temps de calcul beaucoup moins grand. C'est l'un des grands succès de la DFT de ces vingt dernières années.

L'approximation LDA est mieux adaptée pour les systèmes périodiques fortement liés.

GGA

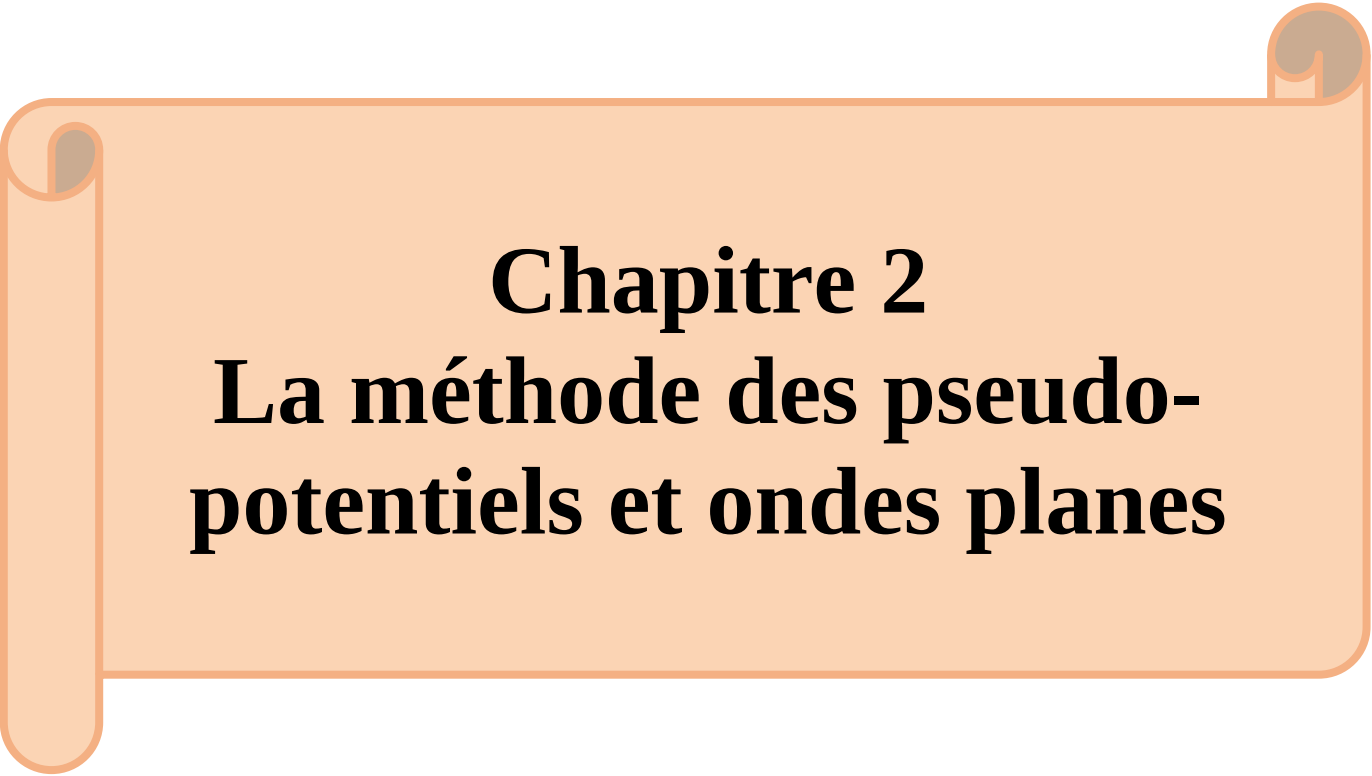
La GGA améliore la description des systèmes faiblement liés.

Elle favorise les inhomogénéités.

Elle améliore la stabilité relative entre phase.

Paramètre de mailles surestimés (jusqu'à 3%), longueurs de la liaison 1% plus grande.

GGA permis d'obtenir de meilleurs résultats que la LDA pour les énergies totales, les énergies de cohésion et les modules de compressibilité.

An orange scroll-like background with rounded corners and a vertical strip on the left side, resembling a rolled-up document.

Chapitre 2

La méthode des pseudo-potentiels et ondes planes

2. Introduction

L'approche pseudo-potentielle (PP) utilise une description quantique pour les interactions électroniques dans le cadre de la DFT. Elle consiste en un couplage d'ondes planes et de pseudo-potentiel au moyen d'une technique de transformée de Fourier [49].

Cette méthode apparaît comme extrêmement précise et raisonnablement rapide pour la simulation des matériaux et a déjà démontré son efficacité dans l'étude de divers types de matériaux [50].

Il est maintenant bien connu que la combinaison de la puissance de la technologie d'ondes planes et du concept pseudo-potentiel est extrêmement utile pour la description de la liaison chimique [51], et cela sera présenté et expliqué dans ce chapitre.

2.1. Méthode de pseudo-potentiel

La théorie du pseudo-potentiel a été mise au point pour les solides par Herring en 1940 [52], l'idée de cette approche est de développer les fonctions d'onde de valence sur un nombre réduit d'ondes planes. On remplace la fonction d'ondes réelle (AE) par un pseudo fonction (PS), qui au-delà d'un certain rayon r_c dit rayon de coupure, elles coïncident avec les fonctions d'ondes réelles. Ceci de façon à ce que les pseudo-fonctions d'onde n'aient pas de nœud dans la région du cœur [53].

La majeure partie des propriétés chimiques et physiques d'un solide ou d'une molécule ne dépendent quasi-exclusivement que des électrons de valence des atomes qui les composent. Les électrons les plus internes, appelés électrons de cœur, ne participent pas aux liaisons chimiques. Dès lors que ces électrons ne sont pas directement impliqués dans la cohésion globale du système, leur description explicite est inutile puisque l'on pourra considérer, en première approximation, qu'ils restent dans leur état fondamental, comme dans l'atome isolé. De plus, ces électrons, proches du noyau, sont décrits par des fonctions d'ondes ayant de grandes variations d'amplitude, nécessitant un grand nombre d'ondes planes pour être décrites, ce qui accroît la taille de la base nécessaire et donc le temps de calcul. L'approximation des pseudo-potentiels consiste à considérer que les électrons de valence sont en interaction avec le potentiel créé par le noyau et les électrons de cœur. La région de cœur, qui contient plus ou moins d'électrons, est définie lors de la construction du pseudo-potentiel par un rayon de coupure. En dehors de cette région de cœur, le pseudo-potentiel agit comme le potentiel réel sur les électrons de valence [54].

Chapitre 2 La méthode des pseudo-potentiels et ondes planes

2.1.1. Construction d'un pseudo-potentiel

Il est bien connu que la plupart des propriétés physiques des solides dépendent des électrons de valence beaucoup plus que ceux du cœur, car les premiers sont les seuls à intervenir dans l'établissement des liaisons chimiques. Les fonctions d'onde de valence oscillent rapidement dans la région occupée par les électrons du cœur et ceci est dû au potentiel ionique fort dans cette région. Ces oscillations permettent de conserver l'orthogonalité entre les fonctions d'onde du cœur et celles de valence, "condition oblige" du principe d'exclusion. L'idée fondamentale du "pseudo-potentiel" est de remplacer un problème par un autre. L'application primordiale dans la structure électronique, consiste à remplacer le potentiel fort de Coulomb, provenant des noyaux et des effets des électrons du cœur étroitement liés, par un potentiel ionique effectif agissant sur un ensemble de pseudo-fonctions d'onde, plutôt que sur les vraies fonctions d'onde de valence [55, 56, 57]. Autrement dit, le fort potentiel atomique est remplacé par un pseudo-potentiel plus doux qui reproduit les effets des électrons de cœur et du noyau. La seule contrainte est que l'atome doit garder le même comportement vis-à-vis de la liaison chimique que si tous les électrons étaient considérés explicitement dans le calcul [58].

Le système que l'on traite à présent n'est plus le système {noyau nu + électrons} mais {(noyau nu + électrons de cœur) + électrons de valence} = {"Ions" + électrons de valence}. On cherche donc à remplacer un potentiel électrons-noyaux par un potentiel plus faible, qui traduit l'écrantage du noyau par les électrons de cœur [53].

Pratiquement, les pseudos potentiels sont construits de telle sorte qu'au - delà d'un certain rayon de coupure r_c définissant une sphère à l'intérieur de laquelle sont localisés les électrons de cœur, le pseudo potentiel et les pseudos fonctions d'onde de valence doivent être identiques au vrai potentiel et les vraies fonctions d'onde de valence:

Pour $|r| > r_c : V_{pp}(r) = V_{ext}(r)$ et $\psi_U^{PP}(r) = \psi_U^{AE}(r)$.

En dessous de r_c le potentiel et les fonctions d'onde de valence sont adoucies. Le pseudo potentiel est différent de Z/r à l'intérieur de r_c et les pseudos fonctions d'onde n'oscillent pas comme la montrée la figure (2-1).

Les pseudos fonctions peuvent être de ce fait représentées correctement en utilisant un nombre de point k très inférieur à celui nécessité dans le cas des fonctions d'onde de valence tous électrons. Plus que le rayon de coupure, délimitant la région du cœur, sera élevé et plus que le pseudo potentiel les pseudos fonctions d'onde de valence seront lisses et par conséquent le nombre d'onde planes nécessaire diminué [26].

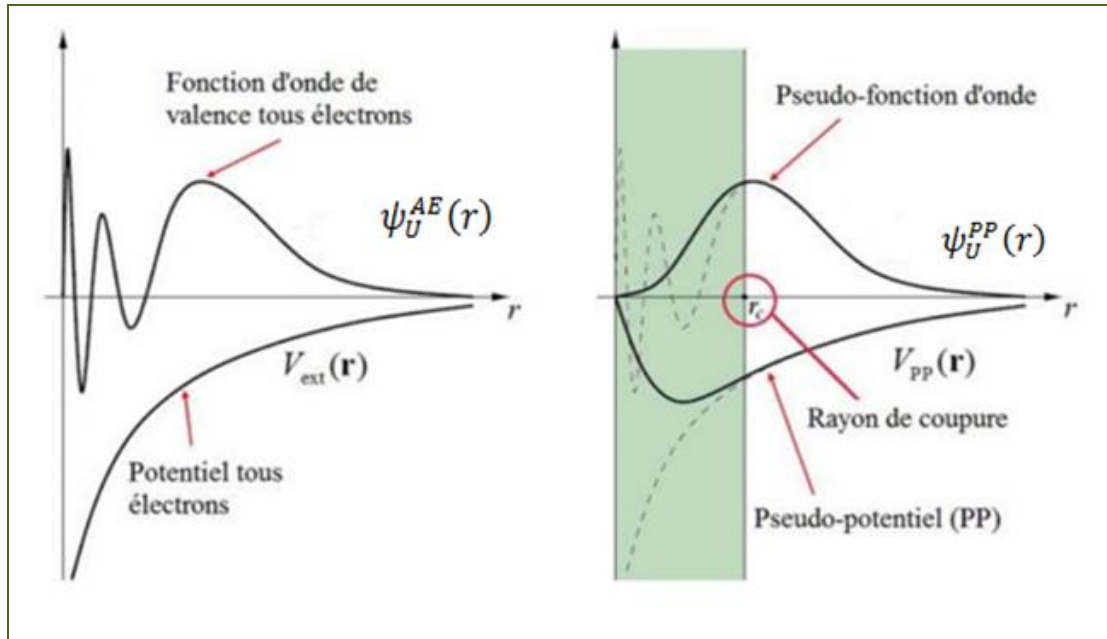


Figure 2.1: représentation schématique de la construction du pseudo fonction d'onde et le pseudo potentiel.

2.1.2. Théorème de Bloch

Le théorème de Bloch [59] 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 : $f_i(\vec{r} + \vec{R}) = f_i(\vec{r})$ est fonction périodique et peut être exprimée comme une somme discrète d'ondes planes dont les vecteurs d'onde sont des vecteurs $\vec{G}$ du réseau réciproque du cristal :

$$f_i(\vec{r}) = \sum_{\vec{G}} C_{i,\vec{G}} e^{(i\vec{G} \cdot \vec{r})} \quad (2-2)$$

D'où :

$$\psi_i(\vec{K}, \vec{r}) = \sum_{\vec{G}} C_{i,\vec{K}+\vec{G}} e^{[i(\vec{K}+\vec{G}) \cdot \vec{r}]} \quad (2-3)$$

Chapitre 2 La méthode des pseudo-potentiels et ondes planes

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 $\vec{K}$ [60].

2.1.3. Une base d'onde plane

Les bases d'ondes planes, associées à des conditions aux limites périodiques, sont relativement adaptées à l'étude des solides dans la mesure où le théorème de Bloch est satisfait par construction. La décomposition en ondes planes des fonctions d'onde $\psi_k^n(\vec{r})$ consiste à exprimer ces fonctions d'onde à l'aide de séries de Fourier :

$$\psi_k^n(\vec{r}) = \Omega^{-\frac{1}{2}} \sum_{\vec{K}} C_{\vec{K}}^{n,\vec{K}} e^{(\vec{K}+\vec{k}) \cdot \vec{r}} \quad (2-4)$$

Avec: $n = 1, \dots, N_e$.

Où $\vec{K}$ et $\vec{k}$ représente respectivement un vecteur de réseau réciproque et un vecteur d'onde de l'espace réciproque appartenant à la première zone de Brillouin. En théorie la base d'onde plane employée devrait être infinie [54] (une infinité d'ondes planes reproduit l'état fondamental de n'importe quel système. Une énergie de coupure E_{cutoff} est définie. Elle correspond à l'énergie cinétique maximum des ondes planes à considérer) [61]. Toutes fois, en pratique la base utilisée est fini. Le nombre d'onde plane N_{pw} , peut en principe être obtenue à partir du nombre du vecteur $\vec{K}$ et $\vec{k}$. En pratique, il est définie à partir d'une énergie de coupure (ou cut-off), qui représente un critère d'arrêt correspondant à une minimisation de l'erreur commise au niveau de l'énergie cinétique (les ondes planes étant des fonctions propres de l'opérateur de l'énergie cinétique):

$$\frac{\hbar^2}{2m} |\vec{K} + \vec{k}| < E_{cutoff} \quad (2-5)$$

Chapitre 2 La méthode des pseudo-potentiels et ondes planes

Qui impose l'expression suivante pour le nombre d'ondes planes N_{pw} :

$$N_{pw} = N_k \frac{1}{2\pi^2} \Omega E_{cutoff}^{3/2} \quad (2-6)$$

Où N_k est le nombre de vecteurs $\vec{k}$ à l'aide de quel la zone de Brillouin est échantillonnée et Ω est le volume de la cellule de simulation. La base utilisée comportera ainsi d'autant plus d'ondes planes que l'énergie de coupure sera élevée. Le calcul sera alors d'autant plus précis mais le temps de calcul sera également d'autant plus important. Une façon alternative de limiter le nombre d'ondes planes consiste à utiliser la valeur K_{max} en imposant la condition $K < K_{max}$ à l'ensemble de jeu de vecteurs [54].

L'utilisation d'une base d'ondes planes combine des avantages ainsi que des inconvénients, parmi les caractéristiques intéressantes on dénombre les suivantes [62]:

- La base est non biaisée, ainsi tout l'espace est traité de la même façon.
- Elle est complète.
- Il y a un seul critère de convergence (E_{cutoff}).
- Les ondes planes sont mathématiquement simples, et leurs dérivées sont des produits dans l'espace k.
- Les ondes planes sont indépendantes des positions atomiques.

Parmi les inconvénients de cette base:

- ✓ Le nombre d'ondes planes utilisées est déterminé en fonction de la courbure la plus importante des fonctions d'ondes.
- ✓ L'espace vide est traité sur le même pied d'égalité (coût) que les régions d'intérêt.

Le problème majeur quant à l'utilisation de cette base, réside dans la lenteur de convergence des ondes planes dans la description de la région du cœur. Cette région est en général fortement écrantée par les électrons, or ces derniers ont un comportement semblable à ceux d'un atome libre. Par conséquent ce problème peut être contourné en remplaçant le potentiel dans cette région par un "pseudo-potentiel" décrivant les électrons du cœur ainsi que les interactions entre les électrons de valence et les noyaux, de telle sorte à ce que les fonctions d'onde soient très peu oscillantes. Ceci permet d'augmenter l'efficacité des schémas à ondes planes et de traiter les électrons localisés avec beaucoup moins de ressources [55, 56, 57].

Chapitre 2 La méthode des pseudo-potentiels et ondes planes

2.1.4. Le pseudo-potentiel

Les bases d'ondes planes utilisent la même résolution dans chaque région de l'espace de sorte que pour décrire à la fois les cœurs ioniques (c'est-à-dire le noyau entouré du nuage électronique le plus interne) et les états électroniques partiellement localisés autour d'eux, le nombre de vecteurs G nécessaires serait relativement prohibitif pour mener à bien la résolution des équations de Kohn -Sham.

Une façon de contourner cette difficulté consiste à utiliser la méthode des pseudopotentiels, appelée encore approximation de cœurs gelés (frozen-core approximation). Cette méthode repose sur l'hypothèse que seuls les électrons de valence (c'est-à-dire les électrons les plus externes) contribuent de façon significative aux propriétés physiques et chimiques d'un système donné alors que les électrons de cœur ne sont pas fortement sensibles à l'environnement chimique. Les cœurs ioniques sont ainsi considérés comme étant "gelés" dans leurs configurations atomiques. La méthode des pseudopotentiels consiste ainsi à ne traiter explicitement que les électrons de valence, qui se déplacent alors dans un potentiel externe effectif, produit par ces cœurs ioniques inertes, appelé pseudopotentiel. Ce pseudopotentiel tente de reproduire l'interaction générée par le vrai potentiel sur les électrons de valence sans inclure explicitement dans le calcul des électrons de cœur [63].

Le pseudo - potentiel doit reproduire le calcul tous électrons dans l'environnement dans lequel il a été généré mais on voudrait qu'il reproduise aussi des calculs tous électrons dans différents environnements. On veut donc qu'il ait la meilleure transférabilité possible. La transférabilité d'un pseudo - potentiel dépend de :

- ✓ La valeur des rayons de coupure.
- ✓ La linéarisation du terme d'échange - corrélation cœur - valence.
- ✓ L'approximation cœur - valence sous - jacente à la construction du pseudo - potentiel.
- ✓ La transformation de la forme semi-locale en une forme totalement séparable du pseudo - potentiel.

La transférabilité du pseudo – potentiel doit être vérifiée avant toute utilisation. La façon la plus simple d'augmenter la transférabilité d'un pseudo – potentiel est de réduire le rayon de coupure des fonctions d'onde. Mais il existe un ensemble de tests auxquels doit satisfaire le pseudo – potentiel et qui donnent une bonne idée de sa qualité [64].

Chapitre 2 La méthode des pseudo-potentiels et ondes planes

2.1.5. Le pseudo-potentielle à norme conservée

Le concept "norme conservée" occupe une place spéciale dans le développement des pseudopotentiels *ab initio*, car il simplifie leurs applications et les rend plus précis et transférable. Dans les calculs de l'énergie totale, l'énergie d'échange - corrélation du système est fonction de la densité électronique [65].

Si le pseudopotentiel est ajusté de telle manière que la charge intégrée dans la région de cœur ionique correspondant à la pseudo-fonction d'onde soit égale à la charge intégrée associée à la vraie fonction d'onde, le pseudopotentiel est dit à norme conservée. Ainsi, bien que la méthode pseudopotentielle simplifie fortement la description des électrons de valence, l'utilisation de pseudopotentiel à norme conservée permet de garantir une considération correcte de cette couche électronique externe. De tels pseudopotentiels sont par ailleurs fortement transférables, c'est-à-dire qu'ils peuvent être utilisés pour prédire les propriétés chimiques d'un atome dans une large gamme de situations (ex: « bulk », surface, adsorbat) [10].

La première étape dans la génération d'un pseudopotentiel à norme conservée consiste à réaliser un calcul atomique *ab initio* tous électrons. La configuration électronique de l'atome peut être choisie arbitrairement. Généralement il s'agit de l'atome à l'état neutre. Le calcul se fait au départ de l'équation de Khon-Sham écrite sous sa forme radiale:

$$\left[-\frac{1}{2} \frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{2r^2} + \frac{-z}{r} + V_H + V_{XC} \right] r R_{nl}(r) = \epsilon_{nl} r R_{nl}(r) \quad (2-7)$$

La fonction d'onde réelle est ensuite remplacée par une pseudofonction d'onde à laquelle est associée un potentiel modèle (le pseudopotentiel) choisi pour reproduire correctement les propriétés des états de valence.

Le schéma mathématique qui permet de générer la pseudofonction d'onde n'est pas unique. Il existe du point de vue mathématique une certaine liberté dans le choix de la méthode comme en témoignent les nombreuses publications qui présentent différentes manières de faire [66].

Chapitre 2 La méthode des pseudo-potentiels et ondes planes

La famille des pseudopotentiels à norme conservée respecte les conditions suivantes:

1- Égalité des valeurs propres pseudo (PS: pseudopotentiel) et réelles (AE: tous les électrons) pour une configuration donnée:

$$\varepsilon_{nl}^{AE} = \varepsilon_{nl}^{PS} \quad (2-8)$$

2- Les fonctions d'ondes réelles et pseudo sont égales au - delà du rayon de coupure choisi r_c , c'est-à-dire pour $r > r_c$ on a:

$$R_{nl}^{AE}(r) = R_{nl}^{PS}(r) \quad (2-9)$$

3- Les intégrales des densités de charge réelles et pseudo s'accordent pour chaque état de valence (conservation de la norme):

$$\int_0^{r_c} |R_{nl}^{AE}(r)|^2 r^2 dr = \int_0^{r_c} |R_{nl}^{PS}(r)|^2 r^2 dr \quad (2-10)$$

De cette condition découle le fait que les dérivées logarithmiques des fonctions d'ondes réelles et pseudo et leurs premières dérivées par rapport à l'énergie s'accordent pour $r > r_c$ [51].

2.1.6. Quelque exemple de pseudo-potentielle à norme conservée

2.1.6.1. Pseudo-potentielle de Troullier-Martins

Troullier et Martins ont proposé une paramétrisation pour des pseudopotentiels à normes conservées [67]. Ils imposent à cette Pseudo-fonction ainsi qu'à ses quatre premières dérivées d'être continues au point $r = r_c$ et imposent au pseudo-potentiel d'avoir une courbure nulle à l'origine ($r=0$), dans le but d'obtenir des potentiels de plus en plus élaborés utilisant un plus petit nombre de fonctions de bases. Pour satisfaire à ces nouveaux critères, le polynôme $P(r)$ s'écrit sous une forme n'utilisant que des puissances paires en r :

$$P(r) = \sum_{i=0}^6 C_{2i} r^{2i} \quad (2-11)$$

Chapitre 2 La méthode des pseudo-potentiels et ondes planes

Dans lequel les coefficients C_{2i} doivent être calculés de manière à conserver la norme. dans cette approche ; nous assurons la continuité la partie radiale de la pseudo-fonction d'onde $\varphi_{ln}^{PP}(r)$ et de sa quatre première dérivées au point $r_{c,l}$, de plus nous assurons à la dérivée des pseudo-potentiels ainsi qu'à celle des pseudo-fonction d'onde d'être nulles à l'origine.

Les pseudopotentiels ainsi construits sont assez lisses et convergent rapidement dans l'espace réciproque. Ceci dit une fois la valeur propre $\varepsilon_{l,n}$ et la partie radiale R_{ln}^{AE} de la fonction d'onde tout électron $\varphi_{ln}^{AE}(r)$ connues :

$$V_{scr,l}^{PP}(r) = \varepsilon_{l,n} - \frac{l(l+1)}{2r^2} + \frac{1}{2V_{n,l}^{PP}(r)} \left[\frac{d^2 V_{n,l}^{PP}(r)}{dr^2} \right] \quad (2-12)$$

Dans lequel $V_{ln}^{AE} = r R_{ln}^{AE}(r)$, nous aboutissons ainsi à un pseudo-potential écrané qui agit sur les électrons de valence. Cet écrantage est retiré en soustrayant les potentiels de Hartree V_H^{val} et celui d'échange et corrélation V_{XC}^{val} des électrons de valence, obtenus à partir des pseudo-fonctions d'onde :

$$V_l^{PP}(r) = V_{l,ion}^{PP}(r) = V_{scr,l}^{PP}(r) - \left[V_H^{val}(\rho^{val}(r)) + V_{XC}^{val}(\rho^{val}(r)) \right] \quad (2-13)$$

Avec:

$$V_l^{PP}(r) = V_{scr,l}^{PP}(r) - \int \frac{\rho^{val}(r')}{|r-r'|} dr - V_{XC}^{val}(\rho^{val}(r)) \quad (2-14)$$

Où la densité électronique des charges de valence $\rho^{val}(r)$ s'écrit:

$$\rho^{val}(r) = \sum_{L=0}^{L_{max}} |V_L^{PP}(r)|^2 = \sum_{L=0}^{L_{max}} \sum_{m=-L}^L |V_L^{PP}(r)|^2 \quad (2-15)$$

Pour obtenir des pseudopotentiels plus optimisés, des tests sont effectués pour le choix de la configuration et des rayons de coupures r_c . Mais il faut également introduire la correction non-linéaire de cœur.

Où scr est une abréviation de screened: rappelle que le pseudo-potential est écrané [68].

Chapitre 2 La méthode des pseudo-potentiels et ondes planes

2.1.6.2. Pseudo-potentielle de Hartwigzen-Geodcker Hutter

La partie locale du pseudo-potentiel est donnée par [69, 70]:

$$V_{loc}(r) = \frac{-z_{ion}}{r} \operatorname{erf}\left(\frac{r}{\sqrt{2} r_{loc}}\right) + \exp\left[-\frac{1}{2}\left(\frac{r}{r_{loc}}\right)^2\right] \times \left[C_1 + C_2 \left(\frac{r}{r_{loc}}\right)^2 + C_3 \left(\frac{r}{r_{loc}}\right)^4 + C_4 \left(\frac{r}{r_{loc}}\right)^6\right] \quad (2-16)$$

Où : erf est la fonction erreur et z_{ion} est la charge ionique du cœur atomique, c'est-à-dire la charge totale moins la charge de valence. La contribution non locale au pseudo-potentiel est donnée par:

$$V_l(r, r') = \sum_{i=1}^{i=3} \sum_{j=1}^{j=3} \sum_{m=-l}^l Y_{l,m}(r) P_i^l(r) h_{i,j}^l P_j^l(r') Y_{l,m}^*(r') \quad (2-17)$$

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

$$P_i^l(r) = \frac{\sqrt{2} r^{l+2(i-1)} \exp\left(-\frac{r^2}{2r_l^2}\right)}{r^{l+(4i-1)/2} \sqrt{\Gamma\left(l+\frac{4i-1}{2}\right)}} \quad (2-18)$$

Où : Γ Représente la fonction Gamma. Dans cette construction, les paramètres sont trouvés en minimisant la différence entre les valeurs propres et les charges à l'intérieur de la région de cœur pour l'atome et le pseudo-atome. Une caractéristique spéciale de ce pseudo-potentiel 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 sont-elles mêmes construites à partir de ces derniers.

2.2. Intégration sur la zone de Brillouin et point Spéciaux

Le théorème de Bloch a permis de simplifier un système infini d'équations en un système fini mais pour un nombre infini de points k . Pour calculer l'énergie du système, il faut intégrer la zone de Brillouin (ZB). Pour une intégration précise, il faut échantillonner la ZB le plus finement possible. Ceci nécessite l'utilisation d'un maillage très dense, ce qui allonge considérablement les temps de calcul. Pour diminuer le nombre de points d'intégration, on peut utiliser les

Chapitre 2 La méthode des pseudo-potentiels et ondes planes

symétries du système. La méthode d'échantillonnage la plus répandue est celle proposée par Monkhorst et Pack [71] qui permet d'obtenir une grille uniforme de points k de dimension choisie.

En pratique, le choix du maillage en points k est un point crucial de chaque calcul. Ces points appartiennent au réseau réciproque dont la taille est inversement proportionnelle au réseau direct. Donc, plus ce dernier est grand moins le réseau réciproque l'est, le nombre de points k nécessaire pour un bon échantillonnage est donc plus faible. Par contre, dans le cas où le réseau direct est de petite dimension, le réseau réciproque sera grand et le nombre de points k devra donc être plus important pour intégrer la ZB correctement. De plus, le nombre de points k dans une direction de l'espace doit également être proportionnel à celui des autres directions. Par exemple, si dans une direction la maille est deux fois plus grande que dans une autre il faudra deux fois moins de points k . Tout ceci pour garder une répartition spatiale des points k la plus uniforme possible. La grille choisie est de dimension $12 \times 12 \times 12$ [72].

N'importe quelle fonction, qui est périodique dans l'espace réciproque peut être exprimée par des séries de Fourier

$$g(\vec{k}) = \sum_{n=0}^{\infty} g_n e^{i\vec{k} \cdot \vec{R}_n} \quad (2-19)$$

Où $\vec{R}_n$ sont les vecteurs du réseau direct.

Des points spéciaux sont choisis pour l'intégration des fonctions périodiques, le premier point le plus spécial est le point de Baldereschi [73], où l'intégration se réduit à un point. Son choix est basé sur, il y a toujours quelques points, point de la valeur moyenne, ou la valeur de l'intégrale vaut à la valeur calculée à ce point, et en utilisant la symétrie de cristal on peut avoir approximativement ces points, les coordonnées de point de la valeur moyenne pour un système cubique sont trouvées d'avoir les valeurs suivantes :

- Cubique simple $\frac{2\pi}{\alpha} (\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$.
- Cubique centré $\frac{2\pi}{\alpha} (\frac{1}{6}, \frac{1}{6}, \frac{1}{2})$.
- cubique à faces centrés $\frac{2\pi}{\alpha} (0.6223, 0.6223, \frac{1}{2})$.

Chadi et Cohn [60] ont généralisé cette idée et ont donné des équations pour « les meilleurs » ensembles de points.

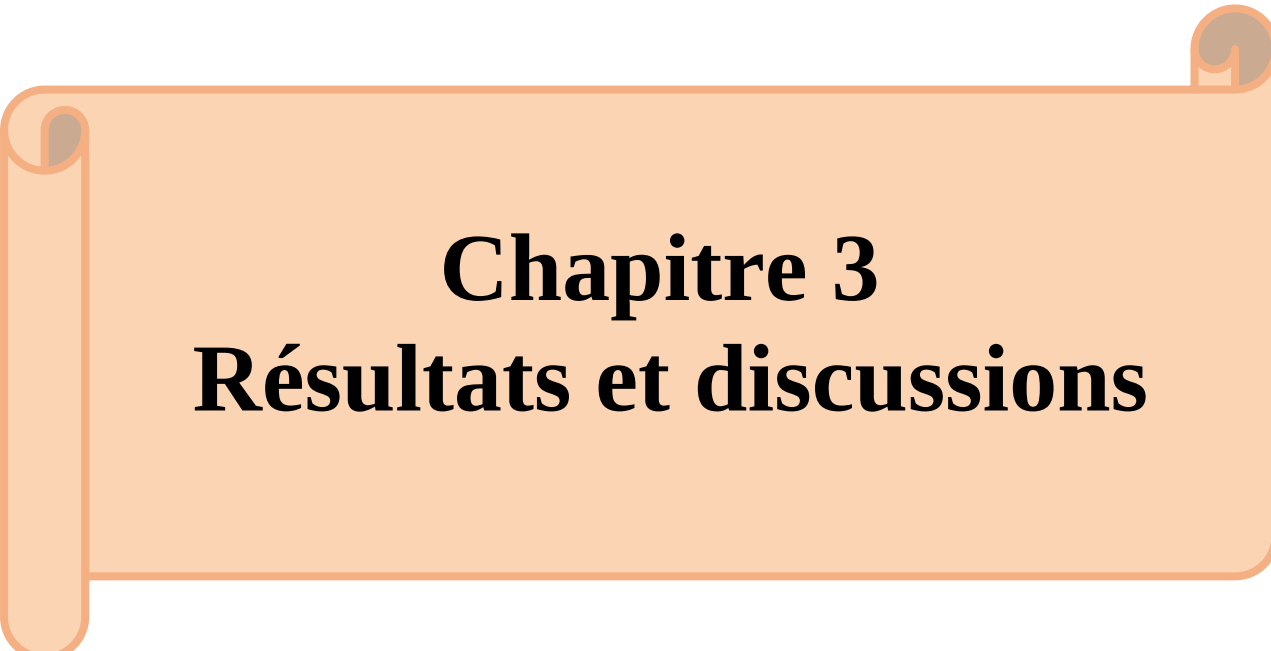
Chapitre 2 La méthode des pseudo-potentiels et ondes planes

La méthode générale proposé par Monkhorst et Pack [71] et maintenant la plus utilisée puisqu'elle donne des ensembles uniformes de points déterminés par une formules simple valide quel que soit le cristal, qui est la suivante, pour un système trois dimensions:

$$\vec{k}_{n_1, n_2, n_3} = \sum_{i=1}^3 \frac{2n_i - N_i + 1}{2N_i} \vec{G}_i \quad (2-20)$$

Où $\vec{G}_i$ sont les vecteurs de réseau réciproque, et $n_i = 1, 2, \dots, N_i$

La relation précédente permet de sélectionner k points uniformément répartis dans la zone de Brillouin. Ces k sont ensuite divisés en un certain nombre de groupes. Chaque groupe contient un nombre bien déterminé de points k reliés par les opérations de symétrie du groupe ponctuel considéré. Un seul point k_i représentatif est choisi de chaque groupe pour contribuer dans le calcul des valeurs moyennes à travers la zone de Brillouin. On associe à chaque point k_j un facteur de pondération qui traduit le poids avec lequel le groupe qui est représenté par ce point k_j entre dans le calcul [74].

An orange scroll graphic with a dark orange border and rounded corners. The scroll is partially unrolled, with the top and bottom edges showing a darker orange color. The text is centered on the main body of the scroll.

Chapitre 3

Résultats et discussions

3. 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, électroniques, élastiques et thermodynamiques de composé de type XYZ half -Heusler α -LiBeSb, 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.

3.1. 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) [75, 26] implémentée dans le code Abinit qui permet de calculer l'énergie totale, la densité et la structure de bande des cristaux, et 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 qu'est basé sur le modèle quasi-harmonique de Debye. Dans notre calcul, nous avons utilisé l'approximation généralisée du gradient (GGA) paramétrisée par Perdew, Burke et Enzerhof. Nous avons utilisé la forme de pseudo potentiel à norme conservée proposée par Hartwigsen- Geodecker-Hutter [76]. L'énergie potentielle d'interaction entre d'une part les électrons intérieurs et les noyaux et d'autre part les électrons de valence a été décrite par un pseudo-potentiel. Les orbitales du Li ($1s^2 2s^1$), Be ($1s^2 2s^2$) et Sb ($5s^2 5p^3$) sont traités comme des électrons de valence. L'intégration sur la zone de Brillouin a été remplacée par une sommation discrète sur un ensemble spécial de points- k en utilisant la méthode standard de Monkhorst et Pack [71].

3.2. Structure cristalline

Les alliages semi-Heusler ternaires (XYZ) commandés avec la stœchiométrie 1: 1: 1 cristallisent dans la structure cubique avec le prototype MgAgAs (C1_b, groupe spatial F- 43m (216)) qui peut être dérivée d'une combinaison de la structure tétraédrique de type zinc blende et

la structure de type rock salt (Figure 3.3). La structure semi-Heusler est constituée de trois sous-réseaux CFC interpénétrés occupés par les éléments X, Y et Z respectivement. Ces éléments peuvent peupler des positions atomiques dans trois arrangements de types différents [77]:

- ✓ Type (I) : X (0,0,0), Y (1/2,1/2,1/2), Z (1/4,1/4,1/4).
- ✓ Type (II) : X (1/2,1/2,1/2), Y (1/4,1/4,1/4), Z (0,0,0).
- ✓ Type (III) : X (1/4,1/4,1/4), Y (0,0,0), Z (1/2,1/2,1/2).

LiBeSb est un alliage ternaire half-Heusler, il se cristallise dans la structure cubique de type MgAgAs avec le groupe spatial F- 43m (216). Ce matériau peut servir dans les applications des ressources énergies par la conversion de la chaleur en électricité. Les positions occupées sont Li : 4a(1/2,1/2,1/2), Be : 4b(0,0,0), Sb : 4c(1/4,1/4,1/4).

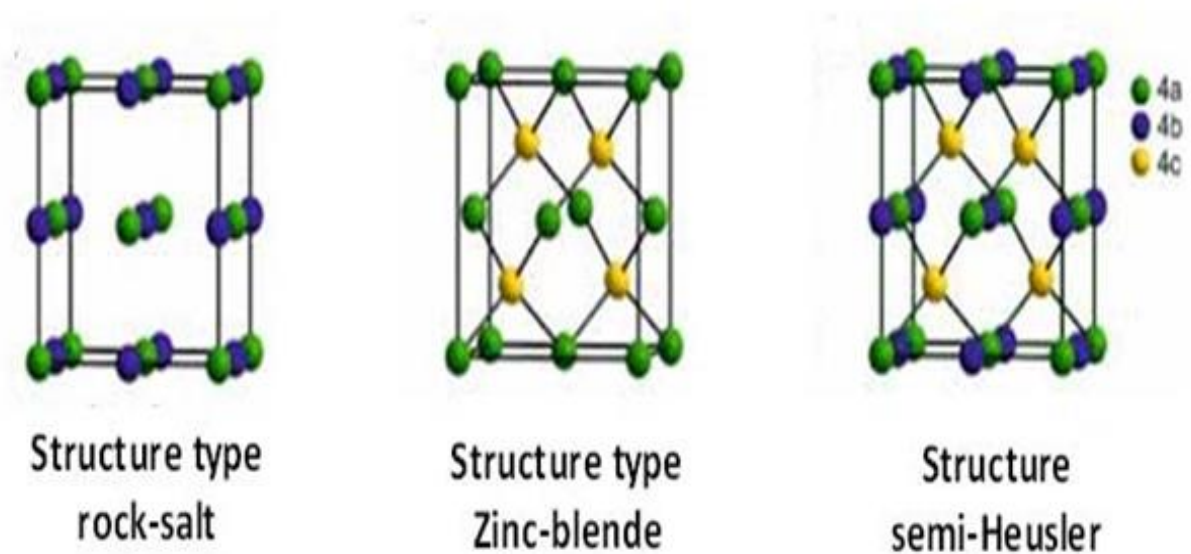


Figure 3.1: Représentation schématique de la structure C1_b du semi Heusler type XYZ.

3.3. Test de convergence

Dans cette partie nous avons testé la convergence de l'énergie totale par rapport au l'énergie de coupure (cutoff energy) et par rapport à la grille d'échantillonnage de la zone de Brillouin appelée K-points pour le composé α -LiBeSb. Nous avons tracé les courbes de variation de l'énergie totale en fonction de l'énergie de coupure (cutoff energy) et Kpoint pour pouvoir

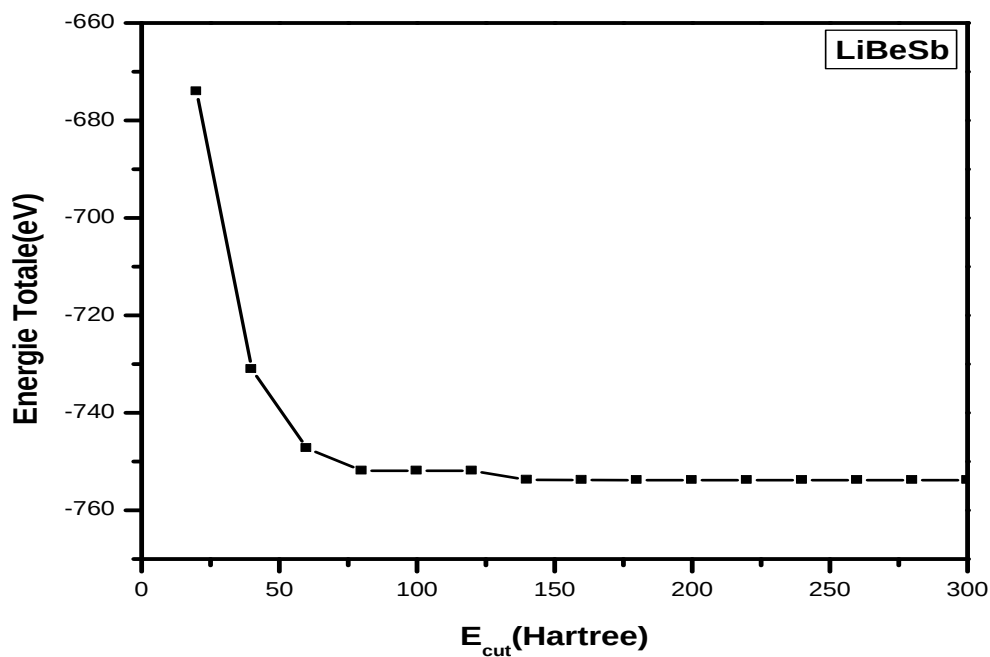


Figure 3.2: Teste de convergence de l'énergie totale en fonction de l'énergie de coupure (cutoff energy) pour le composé α -LiBeSb.

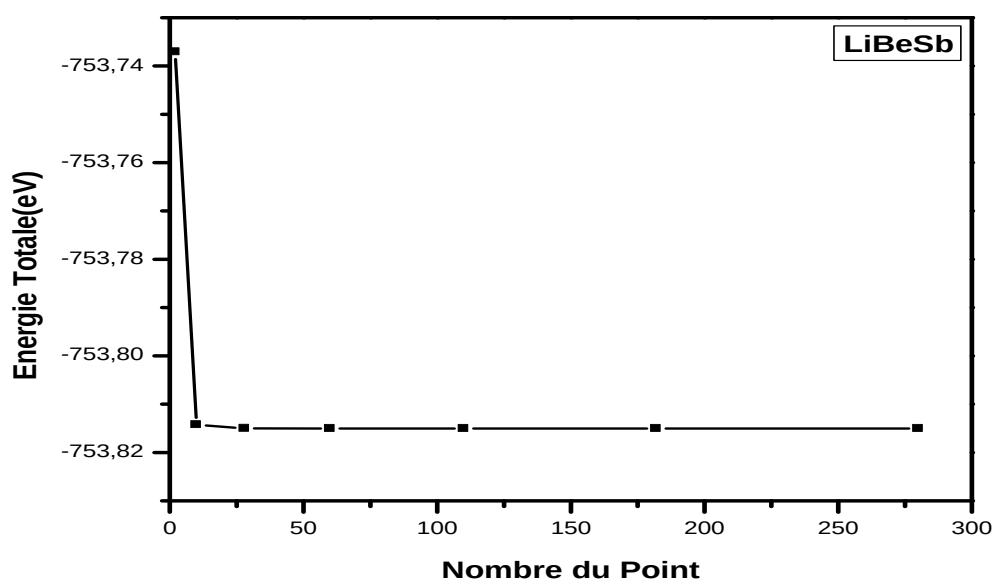


Figure 3.3: Teste de convergence de l'énergie totale en fonction du nombre de point pour le composé α -LiBeSb.

fixer la valeur de l'énergie de coupure et déterminer le nombre de point K dans la première zone de Brillouin. Nous avons effectué des tests de convergence de l'énergie totale de composés α -LiBeSb en utilisant l'approximation GGA

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

- ✓ La figure (3.2) : L'énergie de coupure dans l'expansion des ondes planes est de $E_{cut} = 140$ Hartree.
- ✓ La figure (3.3) : La zone de Brillouin est échantillonnée selon un schéma Monk horst – Pack avec des grids de $(6 \times 6 \times 6)$.

3.4. Propriétés structurales

La première étape importante dans nos calculs est la détermination des propriétés structurales de composé α -LiBeSb dans la structure cubique à face centrée. La connaissance de ces informations nous permet d'accéder par la suite à d'autres propriétés physiques (élastiques, électroniques, thermodynamique...). Pour déterminer les paramètres d'équilibre tel que le paramètre du réseau (a), le module de compressibilité β , et sa dérivée β' , l'énergie totale a été calculée en fonction du volume, la courbe obtenue a été ensuite interpolée par l'équation d'état de Murnaghan [78] donnée par :

$$E(V) = E_0 + \frac{\beta_0}{\beta'(\beta'-1)} \left[V \left(\frac{V_0}{V} \right)^{\beta'} - V_0 \right] + \frac{\beta_0}{\beta'} (V - V_0) \quad (3-1)$$

Où : E_0, V_0, β_0 et β' sont respectivement : l'énergie totale, le volume à l'équilibre, le module de compressibilité et sa dérivée.

Le module de compressibilité est donné par :

$$\beta_0 = -V \left(\frac{\partial P}{\partial V} \right)_T \quad (3-2)$$

Où:

$$P = - \left(\frac{\partial E}{\partial V} \right)_S \quad (3-3)$$

Donc:

$$\beta_0 = V \frac{\partial^2 E}{\partial V^2} \quad (3-4)$$

Le volume à l'équilibre est donné par le minimum de la courbe $E(V)$.

Dans la Figure (3.4) ci-dessous, nous avons présenté la courbe d'énergie totale en fonction du volume, et à partir de là, nous avons pu extrapoler les résultats numériques pour les propriétés structurales répertoriées dans le tableau (3.1).

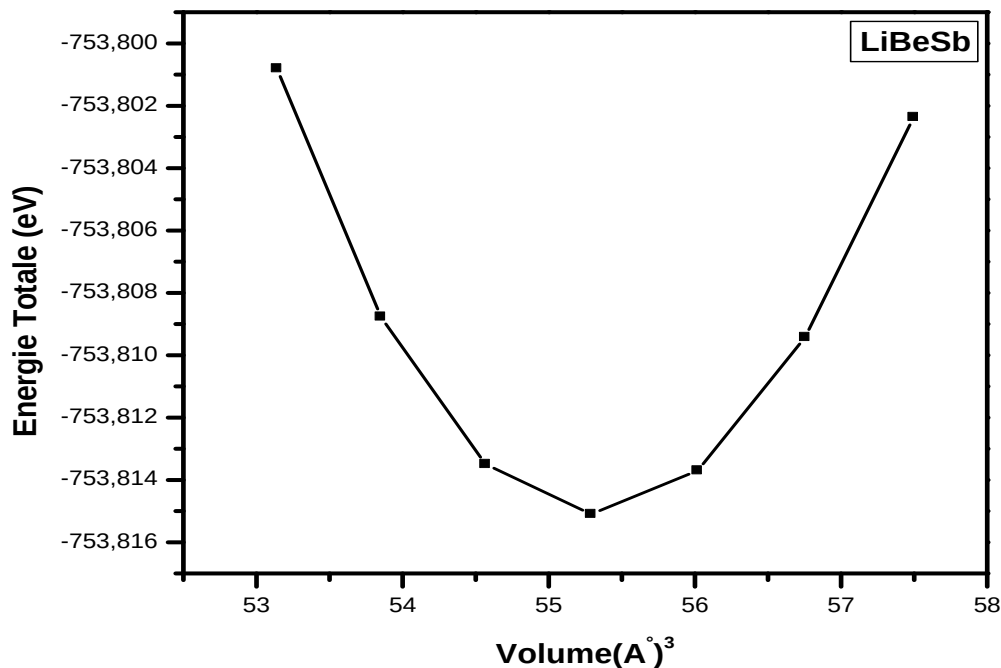


Figure 3.4: La variation de l'énergie totale en fonction du volume de composé α -LiBeSb.

Composé	a ($\text{\AA}$)	β (Gpa)	β'	E(eV)	Volume ($\text{\AA}^3$)	Référence
LiBeSb	6.05 ^{a)}	50.30 ^{a)} 58.61 ^{d)}	3.95 ^{a)}	-753.815	55.311	a. Nos cal
	6.05 ^{b)}					b.Réf.Théo[79]
	6.042 ^{c)}					c.Réf.Théo[80]
	6.0000 ^{d)}					d.Réf.Théo[81]

Tableau 3.1: Constante de réseau a, le module de compression β , et sa dérivée par rapport à la pression β' et l'énergie d'équilibre E pour le composé α -LiBeSb.

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

- ✓ Nous notons que la valeur de constante de réseau obtenue est très proche de ces valeurs tirées des références [79, 80, 81], avec une erreur relative de 0%, 0.1% et 0.8% respectivement.
- ✓ En ce qui concerne le paramètre de compressibilité β , il est également proche de la valeur empirique mentionnée en référence [81] avec une erreur relative de 14.1%.

3.5. Propriétés électroniques

L'importance des propriétés électroniques d'un matériau réside dans le fait qu'elles nous permettent d'analyser et de comprendre la nature des liaisons qui se forment entre les différents éléments d'un matériau. Ces propriétés comprennent les structures de bandes et les densités d'états [82].

3.5.1. Structure de bandes d'énergie

Les solides ont une structure de bandes, où on distingue les bandes d'énergie permises et les bandes d'énergie interdites. Les bandes d'énergie se remplissent selon la loi statistique de Fermi où au zéro absolu tous les états d'énergie situés au-dessous du niveau de Fermi sont occupés, par contre tous les états d'énergie situés au-dessus sont vides. Le niveau de Fermi sépare les états occupés et les états vides, sa valeur est une caractéristique du matériau considéré [83].

Un des points importants de la structure de bandes est la valeur de l'énergie séparant le maximum de la bande de valence et le minimum de la bande de conduction dite « gap du matériau ». Dans ce paragraphe, nous nous proposerons d'étudier les structures de bandes des matériaux considérés. Les calculs ont été effectués, avec les paramètres de maille d'équilibre obtenus précédemment. De même, les énergies de coupure et les grilles de points spéciaux mentionnés précédemment sont utilisées dans le calcul des structures de bandes [84].

La figure (3.5) représente les structures des bandes électroniques calculées le long des directions de haute symétrie de la zone de Brillouin associée à la structure cubique dans la phase α par l'utilisation de la GGA.

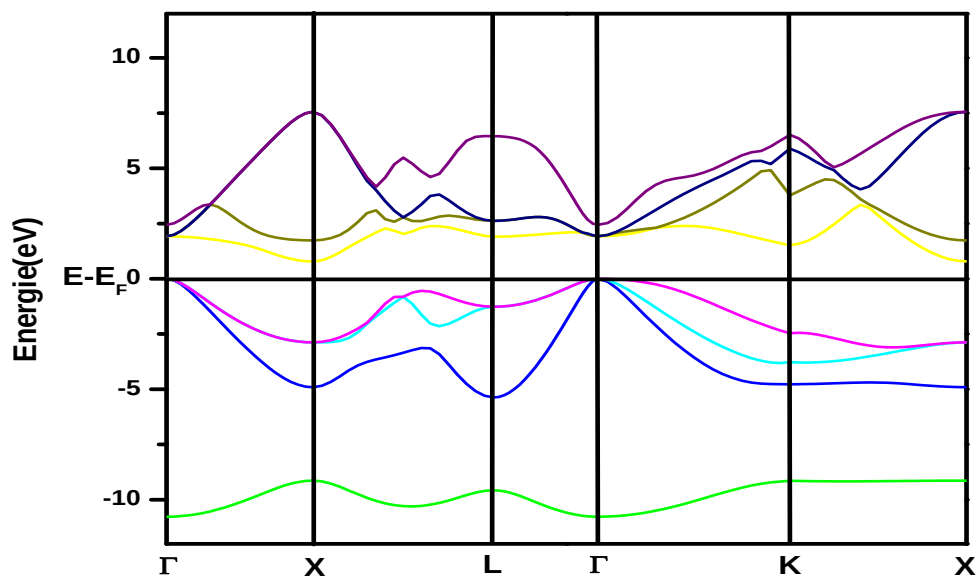


Figure 3.5: Structures de bandes électroniques de composé α -LiBeSb.

D'après cette figure (3.5), on remarque la valeur maximale de la bande de valence pour nos composé LiBeSb est au point (Γ) et que la valeur minimale de la bande de conduction est au point (X), c'est-à-dire que le composé LiBeSb a un gap énergétique indirect qui est égale $E_{\Gamma X} = 0.790\text{eV}$.

Le tableau ci-dessous montre les valeurs de gaps fondamentaux obtenus et une valeur de gap énergétique extraite d'autre référence, en les comparants, on constate que leurs valeurs sont proches et qu'il n'y a qu'une légère différence entre elles, avec une erreur relative de 3.4%.

composé	$E_{\Gamma \rightarrow X}$ (eV)	$E_{\Gamma \rightarrow L}$ (eV)	$E_{\Gamma \rightarrow \Gamma}$ (eV)	$E_{\Gamma \rightarrow K}$ (eV)	Référence
LiBeSb	0.790 ^{a)}	1.909 ^{a)}	1.926 ^{a)}	1.516 ^{a)}	a. Nos cal
	0.818 ^{b)}				b. Réf. Théo[80]

Tableau 3.2: Valeurs des gaps énergétiques de composé α -LiBeSb comparés avec ceux dans d'autres références.

3.5.2. Densité d'états électroniques

La densité d'états électroniques (DOS) est une grandeur essentielle pour calculer la distribution d'énergie des électrons dans les bandes de valence et de conduction. Le DOS est utilisé pour l'analyse visuelle rapide de la structure des bandes d'énergie et peut également aider à comprendre les changements de la structure électronique, lorsque la maille primitive est sous une contrainte externe. Il est souvent utile de savoir si les crêtes principales dans le DOS sont de caractère s, p, ou d. Les analyses des densités d'états partiels (PDOS), peuvent résoudre ce problème et permettant de calculer la contribution de chaque orbitale atomique à une bande d'énergie donnée [85]. Pour mieux comprendre la structure de bande, il est intéressant de déterminer les spectres des densités d'états totales et partielles afin d'analyser et connaître le type d'hybridation et les états responsables de la liaison [86, 87].

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

Dans la bande de valence il y a deux ensembles, au-dessous du niveau de Fermi, la première région est située sur le domaine [-10.5, -9] eV. Dans cette région la contribution de l'orbitale s de (Sb) est dominante avec une très faible contribution de l'orbitale s de (Be) et s de (Li). La deuxième région est située entre [-5.16, -0.38] eV. Elle provient avec une forte participation de l'orbitale s de (Be) et p de (Sb) et une très faible contribution de l'orbitale s de (Li). La bande de conduction est située sur le domaine [1.5, 4.4] eV. Dans cette zone la contribution qui est dominante est pour l'orbitale s de (Be) avec une faible participation de l'orbitale s de (Li), s de (Sb), p de (Sb) et d de (Sb).

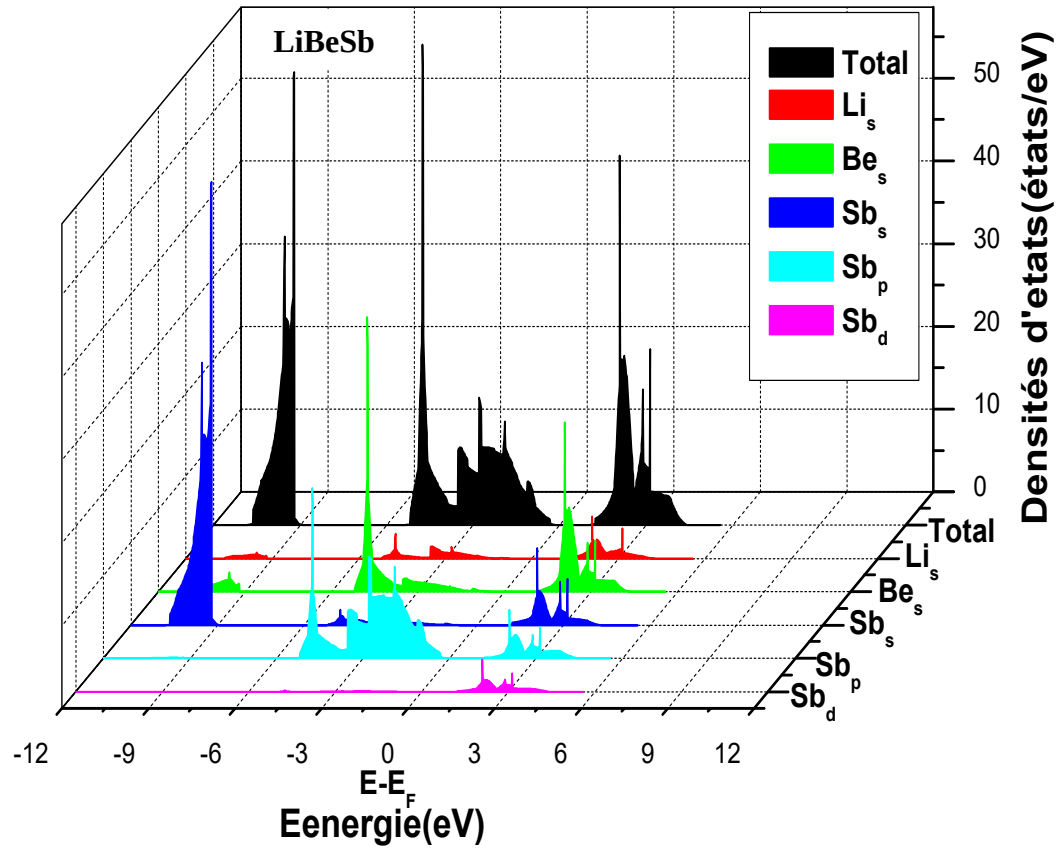


Figure 3.6: La densité d'état totale et partielles en fonction de l'énergie de composé α -LiBeSb.

3.6. Propriétés élastiques

Les constants élastiques monocristallins C_{ij} sont parmi les paramètres les plus importants qui caractérisent les propriétés physiques des cristaux. D'un point de vue pratique, les constantes élastiques mesurent la résistance d'un solide aux contraintes externes macroscopique appliquées et caractérise sa capacité à retrouver sa forme originale après la suppression de la contrainte. Ainsi, ils fournissent des informations importantes concernant les propriétés mécaniques des matériaux, telles que la fragilité, la ductilité et la dureté. En outre, certains modules élastiques macroscopique, tels que le module de compressibilité, le module de Young, coefficient de

cisaillement et le coefficient de Poisson, qui caractérisent les propriétés mécaniques des solides, peuvent être obtenus à partir des C_{ij} . D'un point de vue théorique, les constantes élastiques peuvent être déduites de la seconde dérivée de l'énergie totale par rapport à la contrainte. Par conséquent, à partir des constantes élastiques, on peut déduire des informations précieuses sur la stabilité mécanique et la rigidité des liaisons entre les plans atomiques adjacents, les vitesses des ondes sonores, l'anisotropie des liaisons chimiques, la température de Debye... [88, 54].

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 α -LiBeSb dans la structure cubique à face centrée, en utilisant l'approximation GGA. 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 [89, 90] :

Nous enregistrons dans le tableau (3.3) suivant les résultats du calcul des constantes élastiques pour notre composé α -LiBeSb, qui a une structure cubique à face centrée, en utilisant l'approximation GGA, avec d'autres résultats pour la comparaison. Où fait nos constantes élastiques calculées C_{ij} sont comparées aux résultats de A. Amudhavallia et al [81] calculés à partir de la théorie fonctionnelle de la densité (DFT) telle qu'implémentée dans le VASP code.

Composé	C_{11} (Gpa)	C_{12} (Gpa)	C_{44} (Gpa)	Référence
LiBeSb	90.208 ^{a)}	30.646 ^{a)}	34.708 ^{a)}	a. Nos cal
	145.877 ^{b)}	13.618 ^{b)}	54.197 ^{b)}	b. Réf.Théo[81]

Tableau 3.3: Les constantes élastiques C_{11} , C_{12} et C_{44} G de composé α -LiBeSb pour la structure cubique en utilisant l'approximation GGA.

D'après le tableau (3.3), on observe que le composé étudié est caractérisé par une grande valeur de C_{11} par rapport à C_{12} et C_{44} dans l'approximations GGA, signifiant qu'il est plus résistant à la compression unidirectionnelle qu'aux déformations de cisaillement.

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} .

Pour le système cubique, ces critères sont donnés par les relations suivantes [91, 72] :

$$\begin{aligned} C_{11} + 2C_{12} &> 0 \\ C_{11} - C_{12} &> 0 \\ C_{44} &> 0 \\ C_{11} &> 0 \end{aligned} \tag{3-5}$$

Et le module de compression β_0 doit satisfaire le critère :

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

Ces critères sont satisfaits étudiée, le composé α -LiBeSb est mécaniquement stable.

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

Pour un cristal cubique isotrope, le module de compressibilité β est lié aux constantes élastiques par la formule suivante [92]:

$$B = \frac{1}{3} (C_{11} + 2C_{12}) \tag{3-6}$$

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 :

$$A = \frac{2C_{44}}{C_{11} - C_{12}} \tag{3-7}$$

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

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

$$G_R = \frac{5C_{44}(C_{11}-C_{12})}{4C_{44}+3(C_{11}-C_{12})} \quad (3-9)$$

$$G = \frac{1}{2} (G_V + G_R) \quad (3-10)$$

Le coefficient de Kleinman ζ [93]:

$$\zeta = \frac{C_{11}+8C_{12}}{7C_{11}+2C_{12}} \quad (3-11)$$

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

$$E = \frac{9G\beta}{G+3\beta} \quad (3-12)$$

Le coefficient de Poisson ν qui permet de caractériser la traction du solide Perpendiculairement à la direction de l'effort appliqué [94] :

$$\nu = \frac{1}{2} \left[\frac{\beta - (2/3)G}{\beta + (1/3)G} \right] \quad (3-13)$$

Les résultats obtenus sont présentés dans le **Tableau 3.4**:

Composé	β (Gpa)	A	G (Gpa)	ζ	E (Gpa)	ν	β/G	Référence
LiBeSb	50.500 ^{a)} 57.704 ^{b)}	1.165 ^{a)}	32.64 ^{a)} 58.97 ^{b)}	0.48 ^{a)}	80.57 ^{a)} 131.959 ^{b)}	0.23 ^{a)}	1.547 ^{a)} 0.983 ^{b)}	a. Nos cal b. Réf. Théo [81]

Tableau 3.4: Le facteur de compressibilité β (GPa), l'anisotropie (A), le module de cisaillement G (GPa), Le coefficient de Kleinman ζ , le module de Young E (GPa), le coefficient de poisson ν et le rapport B/G de composé α -LiBeSb pour la structure cubique en utilisant l'approximations GGA.

D'après le tableau (3.4), on observe que:

- Les valeurs calculées de Le module de cisaillement G , Le module de Young E , le module de compressibilité β et Le rapport β/G sont accord avec les valeurs théoriques trouvées dans la référence [81]
- On voit clairement que le coefficient A est supérieure de l'unité ($A > 1$), ce qui nous permet de dire que ce composé est un matériau anisotrope.
- Du point de vue ductilité et fragilité, le rapport β/G pour un matériau est en général en dessous de la valeur critique 1.75 qui sépare les comportements ductile/ fragile ($\text{fragile} < 1.75 < \text{ductile}$), ce qui nous permet de classifier le LiBeSb comme un matériau fragile.
- Il a été prouvé que $\nu = 0.25$ est la limite inférieure pour les solides à force centrale et 0.5 la limite supérieure, ce qui correspond à une anisotropie élastique infinie, le rapport de Poisson ν est inférieur à 0.25 ce qui nous indique que les forces ne sont pas totalement centrales, ou en d'autres termes les liaisons chimiques sont caractérisées par un mélange ionique-covalente. Donc nos calculs suggèrent que le LiBeSb n'est pas un solide à force centrale.

3.7. Propriétés thermodynamiques

La thermodynamique est la science qui s'intéresse aux rapports qui existent au sein de la matière entre des propriétés très générales telles que l'énergie, la pression ou la température, ainsi qu'à la façon dont évolue l'état de ces systèmes [95, 96].

Les propriétés thermodynamiques ont été explorées avec le programme GIBBS qu'est basé sur le modèle quasi-harmonique de Deby sous température, en générale, similaire pour le composé GaN.

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 figure (3.7) représente les changements relatifs de V/V_0 en fonction de changements de température du composé LiBeSb, où nous remarquons que lorsque la température augmente, le volume augmente linéairement, et le volume est constant lorsque la température est dans la plage 0-100 K, et cela s'explique par le fait de ne pas étendre le réseau sauf lorsque cette température est dépassée.

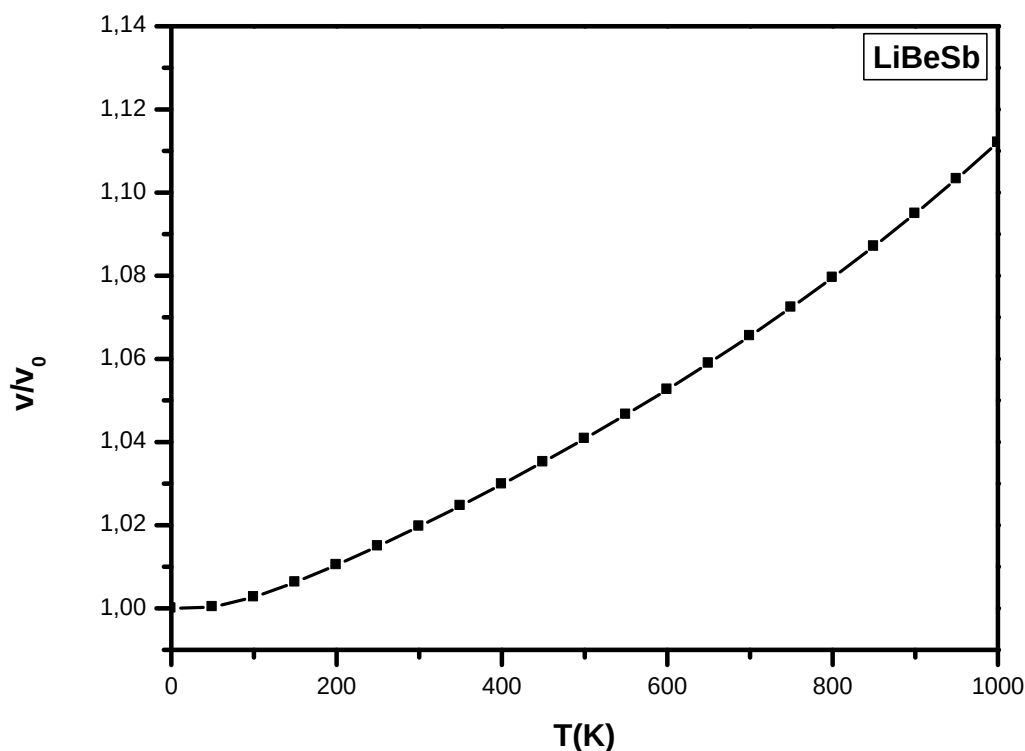


Figure 3.7: la variation relative du volume (V/V_0) par rapport à la température pour le composé α -LiBeSb.

La figure (3.8) présente la variation relative du module de compression β/β_0 en fonction de la température. On remarque que le module de compression est quasi constant dans l'intervalle de température 0 à 100K, au-dessus de cette température ($T > 100K$), le module de compression diminue avec l'augmentation de la température. La décroissance du module de compression avec l'accroissement de la température s'explique par l'augmentation du volume de matériau étudié résultante de l'augmentation de la température.

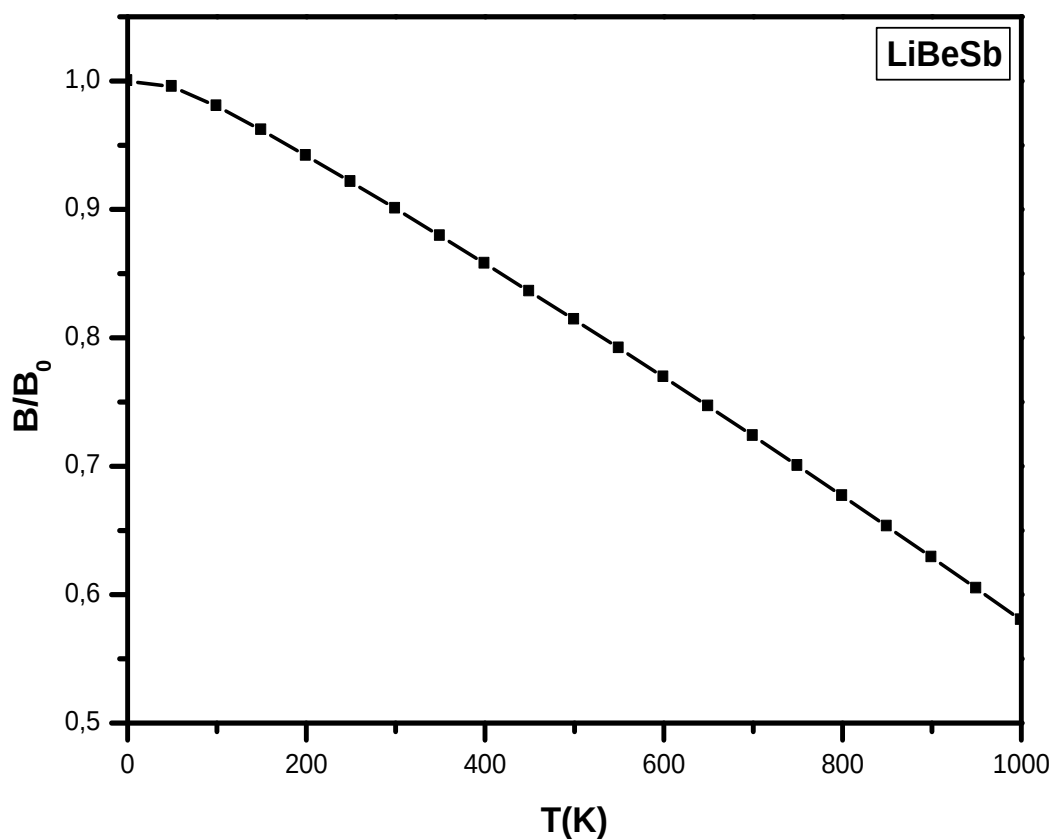


Figure 3.8: La variation relative du module de compression (β/β_0) de composé α -LiBeSb en fonction de la température.

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

La capacité thermique lorsque la pression est constante exprime l'énergie ou le nombre de phonons nécessaires pour élever la température d'une substance d'un degré de kelvin.

La chaleur spécifique à volume constant C_v qui est une grandeur fondamentale. Elle représente la variation de l'énergie d'excitation thermique, associée aux vibrations du réseau [97], lequel mouvement de vibration des ions. Le mouvement des électrons libres correspond à une petite partie de la chaleur qui devient importante à haute température [7].

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

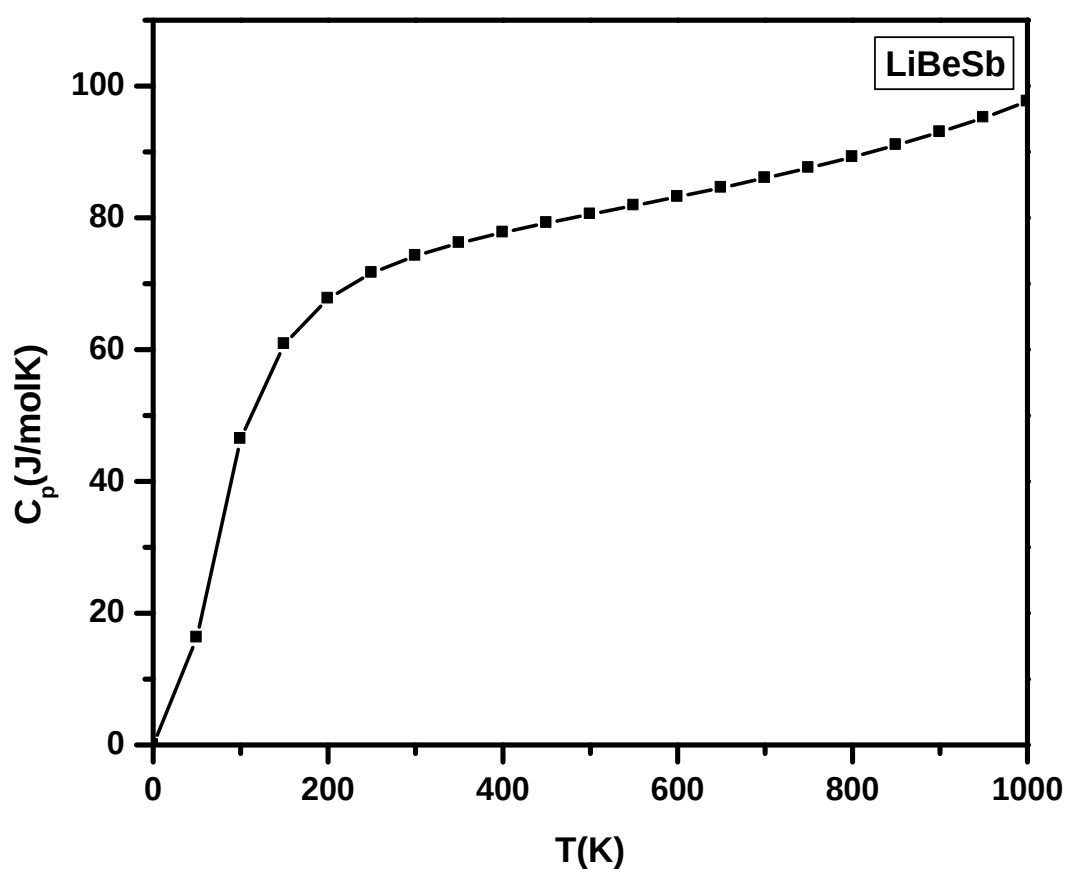


Figure 3.9: Changement de la capacité calorifique à pression constante C_p de composé α -LiBeSb en fonction de la température.

Quant au second, on remarque, à des températures plus basses, la capacité thermique à volume constant augmente rapidement avec l'augmentation de la température et elle est proportionnelle à T^3 , et elle augmente lentement à des températures plus élevées, approchant une valeur limite égale à 74.561 J/mol. K, qui est la valeur de Dulong-Petit). D'après ce résultat, C_v est indépendante de la température ; ce comportement est commun à tous les solides à haute température indiquant que l'énergie thermique à haute température excite tous les modes de phonons.

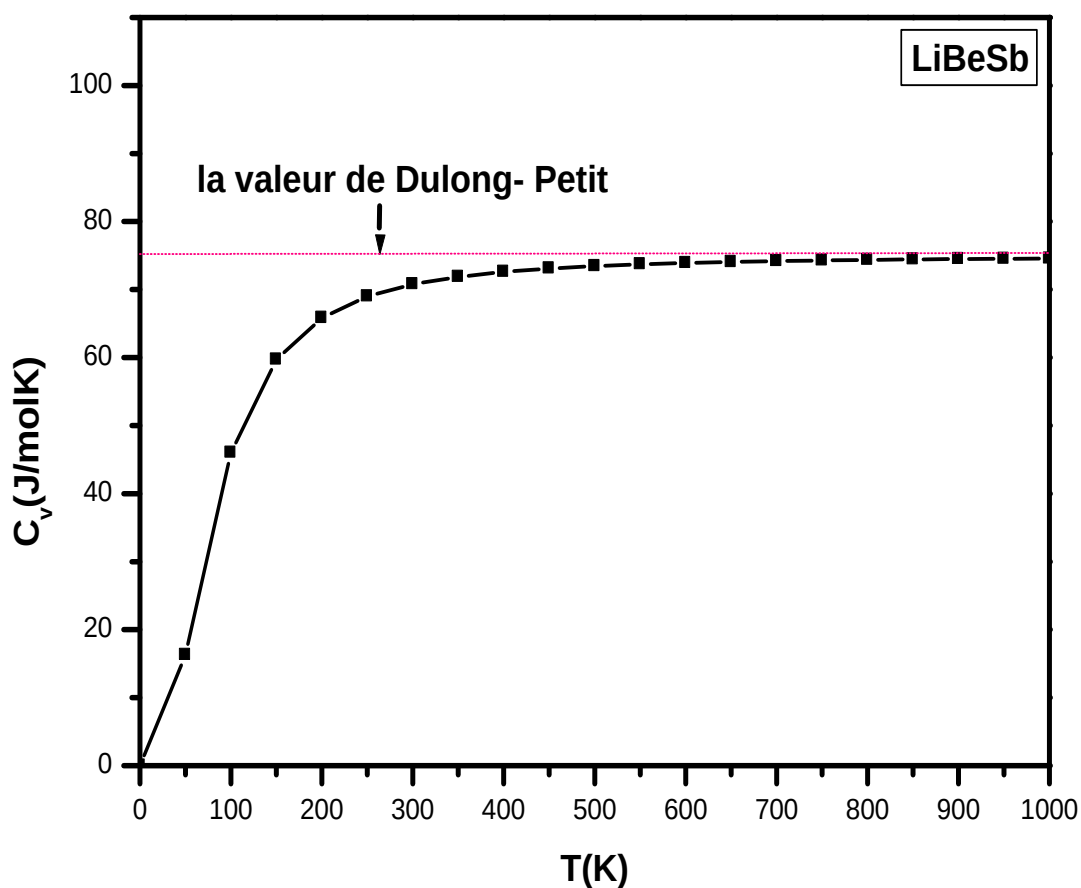


Figure 3.10: Changement de la capacité calorifique à volume constant C_v de composé α -LiBeSb en fonction de la température.

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

A l'échelle microscopique, l'entropie mesure le degré de désordre d'un système : plus l'entropie est élevée, plus le désordre est important [98].

La figure (3.11) présente La variation de l'entropie S par rapport à la température pour le composé LiBeSb, où à des températures très basses nous montrons que S augmente fortement avec l'augmentation de la température T. En fait, à des températures suffisamment basses, les excitations de vibrations proviennent uniquement de vibration acoustiques. A des températures élevées, elle augmente lentement et devient plus semblable à un comportement sous-linéaire (l'entropie proportionnelle à T^α , $\alpha > 1$), et nous avons trouvé que La valeur calculée de l'entropie du composé étudié à T= 300K est égale à 97.301 J/mol.K

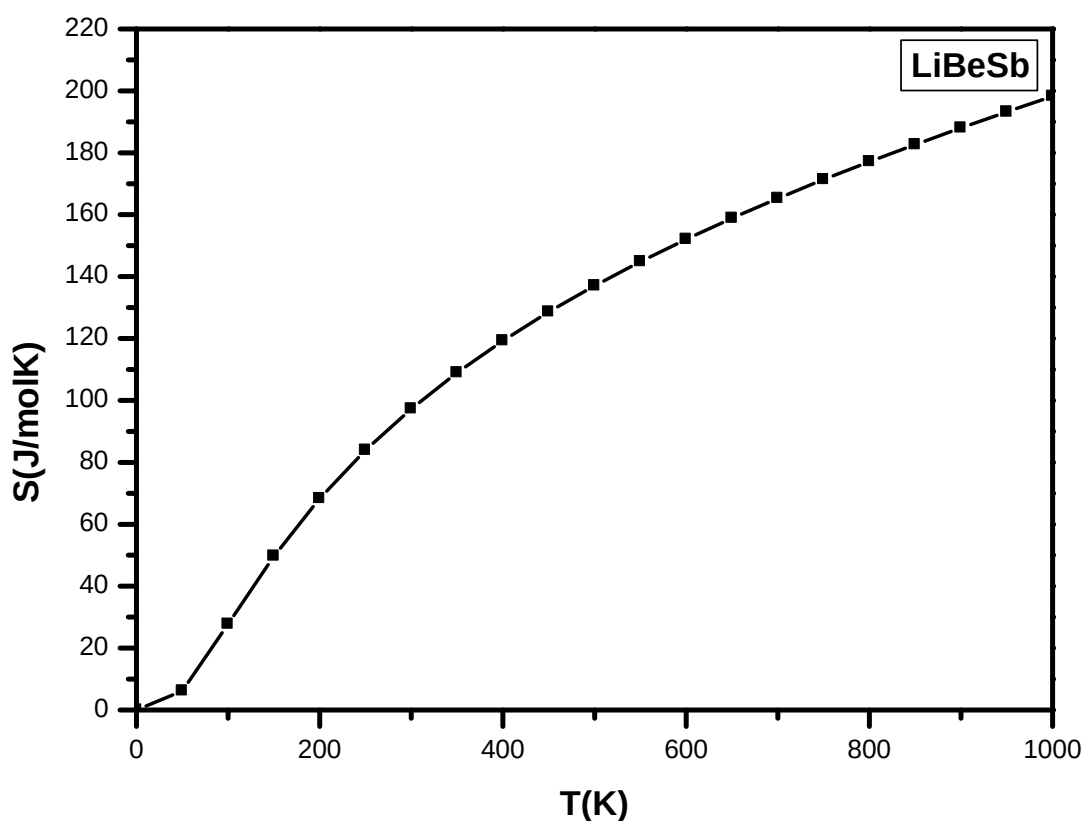


Figure 3.11: La variation de l'entropie S par rapport à la température pour le composé α -LiBeSb.

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

En utilisant le modèle semi-harmonique de Debye pour calculer le coefficient de dilatation thermique α , et les résultats obtenus pour le composé étudié sont représentés sur la figure (3.12). De cette courbe, nous notons que le coefficient de dilatation thermique α augmente avec une augmentation de température jusqu'à 200K, au-dessus de cette température l'augmentation du coefficient de dilatation thermique α est lente et presque linéaire, on le note ainsi à température $T=300\text{K}$ que le coefficient de dilatation thermique α est égale à $8.7812 \cdot 10^{-5} \text{ K}^{-1}$.

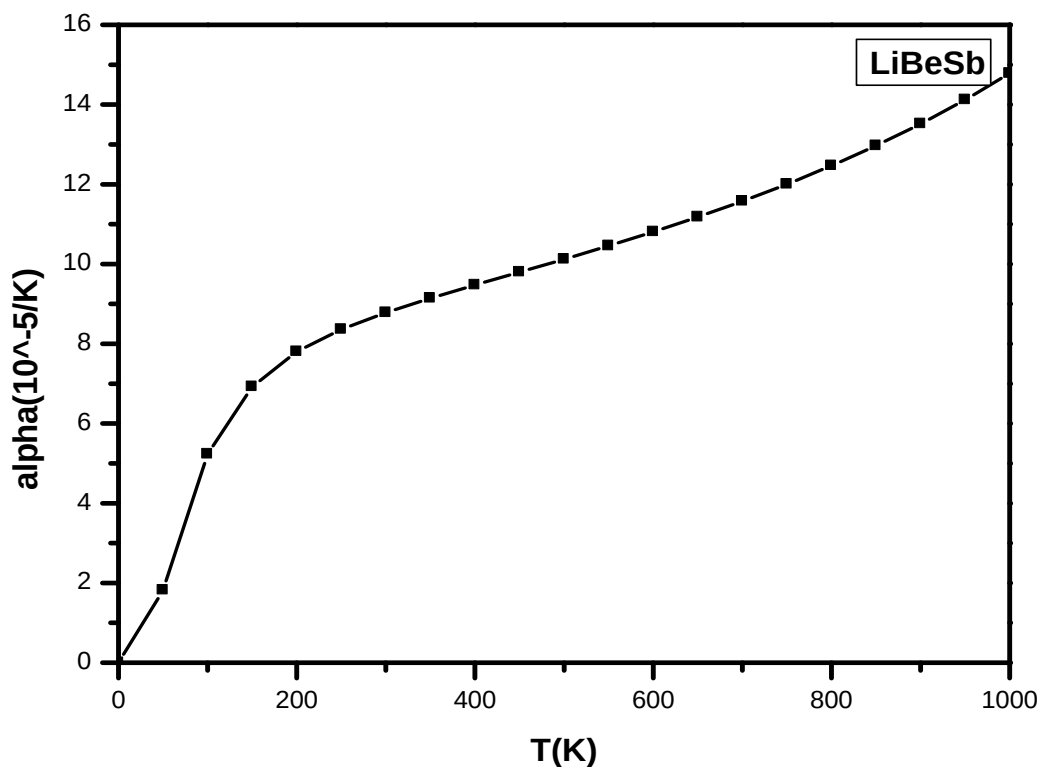
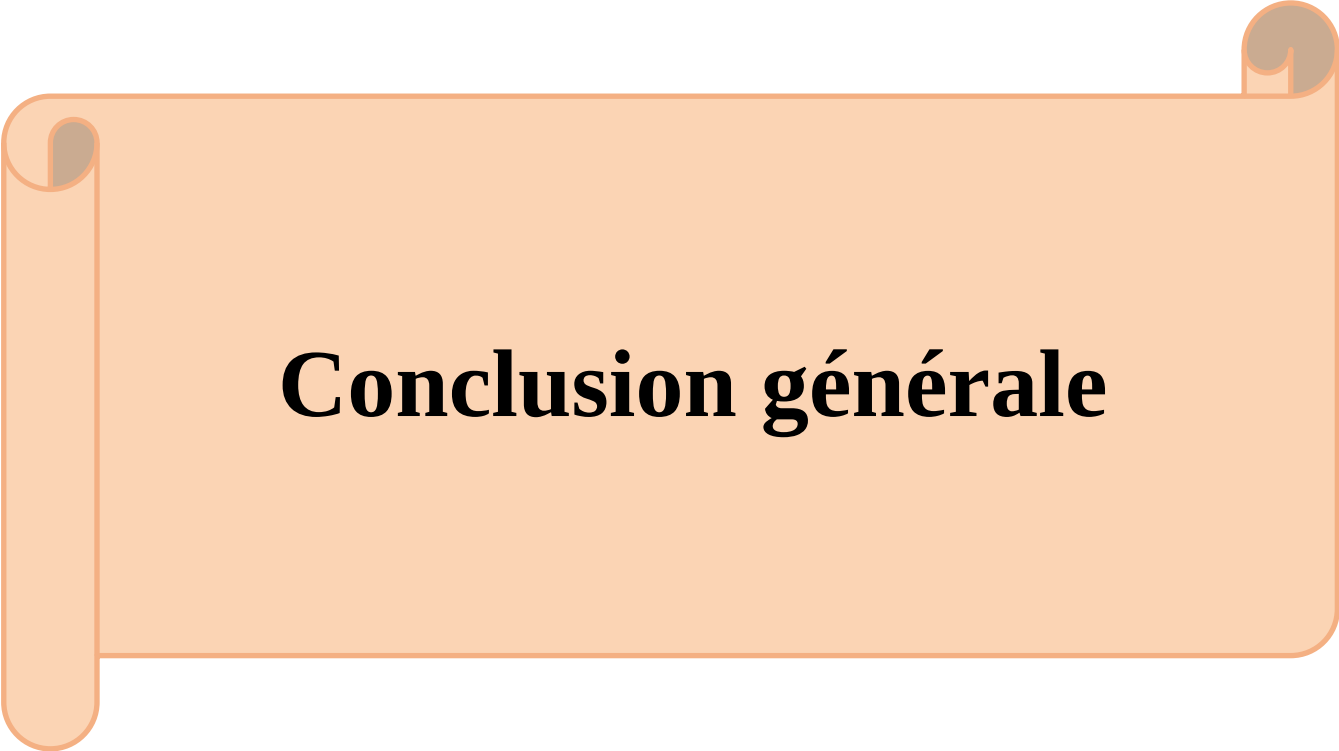


Figure 3.12: La variation du coefficient de dilatation thermique α de composé $\alpha\text{-LiBeSb}$ en fonction de la température.

An orange scroll graphic with a light orange background and a darker orange border. The scroll is unrolled in the center, with the ends of the scroll visible on the left and right sides, showing a darker orange inner layer.

Conclusion générale

Conclusion générale

Notre travail est une contribution à l'étude des propriétés structurales, électroniques, élastiques et thermodynamique de composé half-Heusler α -LiBeSb dans la structure cubique à face centrée (Fm-3m). Nous avons utilisé un calcul ab-initio basée sur la méthode des pseudopotentiels et des ondes planes (PP-PW), sous le formalisme de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT), en utilisant l'approximation du gradient généralisé (GGA) pour le terme du potentiel d'échange et de corrélation (XC). Ainsi, nous avons utilisé 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 β_0 , sa dérivée première β'_0 et l'énergie totale de la maille élémentaire de composé α -LiBeSb, nous avons noté en excellent accord de nos résultats avec les résultats théoriques.

D'un côté, nous avons déterminé la structure électronique de composé α -LiBeSb. Nos calculs de la structure de bandes de composé α -LiBeSb adoptent un gap d'énergie indirect $E_{\text{Tx}} = 0.790\text{eV}$. Les origines des bandes de valences et des conductions de composé α -LiBeSb a été étudiée et analysée en calculant la densité d'états total (TDOS) et partielle (PDOS)

Par ailleurs, nous avons calculé les constantes élastique C_{11} , C_{12} et C_{44} de α -LiBeSb, pour mieux comprendre la stabilité de phase, nous avons calculé les critères de stabilité généralisée de α -LiBeSb. Nous avons trouvé que le α -LiBeSb est mécaniquement stable. En plus, nous avons calculé le facteur d'anisotropie élastique de α -LiBeSb. Nos résultats montrent que le facteur d'anisotropie est supérieur à 1, donc α -LiBeSb est anisotrope. Afin de classer les composés comme des matériaux fragiles ou ductiles, on a calculé le rapport β/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 β/G est inférieure à 1.75, alors la valeur du rapport β/G de composé α -LiBeSb 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.

Conclusion générale

Enfin le travail entrepris dans le cadre de ce travail ouvre une direction de recherche qui mérite à notre avis, d'être approfondi, en particulier :

- ✓ Calculer autres propriétés physiques comme les propriétés dynamiques et thermiques.... à effet de pression.
- ✓ Faire des études similaires pour d'autres composés Half-Heusler

Bibliographies

- [1] Berri El Saadi, Contribution à l'étude des propriétés physiques des $X_2\text{GdIn}$ ($X = \text{Au}, \text{Ag}, \text{Cu}$), Thèse de Doctorat, Université Ferhat Abbas de Sétif 1, 79.
- [2] Ghrici Fouad Yacine, Etude des propriétés Structurales, électroniques, optiques et thermodynamiques des polytypes Ga_2S_3 , Mémoire de Magister, Université Mohamed Boudiaf d'Oran, 68.
- [3] I.Galanakis, P.Mavropoulos, P.H.Dederichs, J.Phys. D.Appl. Phys, 39 (2006) 765.
- [4] V.A.Dinh, K.Sato, H.K.Yoshida, J Supercond Nov Magn, 23 (2010) 75.
- [5] Lihong Huang, et al, Recent progress in half-Heusler thermoelectric materials, Materials Research Bulletin, 76 (2016) 107-112.
- [6] D.Kieven, R.Klenk, S.Naghavi, C.Felser, and T.Gruhn, I-II-V half-Heusler compounds for optoelectronics: Ab initio calculations, Phys. Rev, B81 (2010) 075208.
- [7] Bahnes Aicha, Étude de deux méthodes de premier principe appliquées aux Heuslers, Mémoire de Magister, Université Mohamed Boudiaf d'Oran, (2014) 102-109.
- [8] GHERMOUL Nedjmeddine, Etude des propriétés magnétiques des alliages CoVX_2 ($X=\text{P}, \text{As}, \text{Sb}$) par les méthodes ab-initio, Mémoire de Magister, Université Mohamed Boudiaf d'Oran, (2016) 63.
- [9] W. Heisenberg, Z. Physik, 43 (1927) 172.
- [10] P.C. Hohenberg et W. Kohn, Phys. Rev, B136 (1964) 864.
- [11] T. Cazenave, Semilinear Schrödinger equations.
- [12] E. Schrödinger, An Undulatory Theory of the Mechanics of Atoms and Molecules, Phys. Rev, 28 (1926) 1049.
- [13] M. Born and R. Oppenheimer. Zur Quanten theorie der Molekeln. Annalen der Physik, 389(20) (1927) 457- 484.
- [14] Belkhouane Nacéra, Etude théorique des propriétés structurales, électroniques et magnétiques d'alliages semi-Heusler, Mémoire de Master, Université Abou Bakr Belkaid de Tlemcen, (2018) 47.
- [15] C. Kittel, Introduction a la physique de solide. 5^{ème} edition Dunod.
- [16] R.G. Parr, W.Yang, Density-Functional Theory of Atoms and Molecules, Oxford University Press, Oxford, (1989).
- [17] W. Kohn, Rev. Mod. Phys, 71 (1999) 12531266.
- [18] Frank Jensen, Introduction to Computational Chemistry 2nd ed, Wiley(2007).

- [19] J.M. Thijssen, Delft University of Technology, Computational Physics, Cambridge University press (1999).
- [20] D.R. Hartree, The wave mechanics of an atom with non-coulombic central field : parts I,II, III, Proc. Cambridge Phil. Soc, 24 (1928) 89-111- 426.
- [21] D. R. Hartree, The Calculation of Atomic Structures, (Wiley, New York, 1957) 376.
- [22] Thierry Leininger et Julien Toulouse, Relever le défi de la résolution de l'équation de Schrödinger, l'actualité chimique, (2014) 382-383.
- [23] V.A. Fock, Z. Phys, 15 (1930) 126.
- [24] J.C. Slater, A simplification of the Hartree-Fock method, Phys. Rev, B81 (1951) 385.
- [25] L.H. Thomas. Proc. Cambridge Philos. Soc, 23 (1928) 542.
- [26] W. Kohn et L. J. Sham, Phys. Rev, 140 (1965) 1133.
- [27] L. H. Thomas. The calculation of atomic fields. Mathematical Proceedings of the Cambridge Philosophical Society, 23(05) (1927) 542–548.
- [28] GE. Fermi. Un metodo statistico per la determinazione di alcune prioprietà dell'atomo. Rend. Accad. Naz. Lincei, 6 (1927) 602–607.
- [29] E. Megchiche, Thèse de doctorat, Université de Toulouse III, France, (2007). Monkhorst et J. D. Pack, Phys. Rev, B13 (1976) 5188.
- [30] Jos Thijssen, Computational Physics, Cambridge, Cambridge University Press, (2007) 620.
- [31] A.A. Putitin, Crystalline Structure Of The Carbide FE7C3. Soviet Journal Of Superhard Materials 12 (1990).
- [32] Théorie de la fonctionnelle de la densité, date de visite: (2021).
[http://www.physiquequantique.wikibis.com/théorie de la fonctionnelle de la densite.php](http://www.physiquequantique.wikibis.com/théorie%20de%20la%20fonctionnelle%20de%20la%20densite.php).
- [33] M. Benaouali. Contribution lourdes a base d'azote. Mémoire de master en physique. Université Hassiba benbouali de Chelef, (2016).
- [34] P.M.A. Dirac, «Quantum Mechanics of Many Electron Systems», Proc. Roy. Soc (Londres), 123 (1929) 714-733.
- [35] P.H.T. Philipsen, E.J. Baerends, Cohesive energy of 3d transition metals: Density functional theory atomic and bulk calculations, Phys. Rev, B54 (1996) 5326.
- [36] Théorie de la fonctionnelle de la densité, de date de visite: (2021)
http://paulceria.com/page/DFTB/DFTB_DFT.php.
- [37] P.A.M. Dirac, "Note on Exchange Phenomena in the Thomas Atom", Proc. Camb. Phil. Soc, (1930) 26- 376.
- [38] G. Kresse D. Joubert, Phys. Rev. B Cond. Matter Mater. Phys, 59 (1999) 1758-1775.

- [39] Ravo Tokiniaina Ranaivoson et al, La théorie de la fonctionnelle de la densité et ses applications en nanotechnologie, Institut National des Sciences et Techniques Nucléaires (INSTN- Madagascar).
- [40] E. Wigner, Phys. Rev, 46 (1934) 1001.
- [41] J.P. Perdew, Y. Wang, Accurate and simple analytic representation of the electron- gas correlation energy, Physical Review, B45 (1992) 244-249.
- [42] D.M Ceperley, B.J. Alder, Ground State of the Electron Gas by a Stochastic Method, Physical Review Letters, 45 (1980) 566-569.
- [43] G. Ortiz, P. Ballone, Pseudopotentials for non-local-density functionals, Physical Review, B43 (1991) 6376-6387.
- [44] E. P. Wigner, Trans. R. Faraday Soc, 34 (1938) 678.
- [45] Amraoui Nour El-Yakine, Etude des propriétés Spectroscopiques des bases de l'ADN et/ou ARN, Mémoire de Magister, Université El Hadj Lakhdar de Batna, (2011) 115.
- [46] K. Burke, J.P. Perdew et M. Ernzerhof, J. Chem. Phys, 109, (1998) 3760.
- [47] J.P. Perdew, K. Burke et Y. Wang, Phys. Rev, B54 (1996) 16533.
- [48] Kabache Hanane, Etude de la structure électronique et du magnétisme des semi-conducteurs magnétiques dilués (DMS), Mémoire de Master, Université A. Mira de Bejaia, (2018) 31.
- [49] 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.
- [50] M. Mattesini, proposition et modélisation ab initio de nouveaux matériaux ultras-durs, thèse de Doctorat, Université de BordeauxI, (2001).
- [51] M. C. Payne, M. P. Teter, D. C. Allan, T. A. Arias and J.D. Joannopoulos, "Iterative Minimization Techniques for Ab Initio Total Energy Calculations: Molecular Dynamics and Conjugate Gradients", Rev. Mod. Phys, 64 (1992) 1045-1097.
- [52] C. Herring. A new method for calculating wave function in crystals. Phys. Rev, 57 (1940) 1163- 1177.
- [53] D. R. Hamann, M. Schlüter, and C. Chiang, Phys. Rev. Lett. 43 (1979) 1494.
- [54] D. Vanderbilt, Soft self-consistent pseudopotentials in a generalized eigenvalue formalism, Physical Review, B41 (1990) 7892-7895.
- [55] E. Fermi, "Displacement by pressure of the high lines of the spectral series," Nuovo Cimento, 11 (1934) 157.

- [56] H. Hellmann, "A new approximation method in the problem of many electrons," J. Chem. Phys, 3 (1935) 61.
- [57] H. Hellmann, "Metallic binding according to the combined approximation procedure," J. Chem. Phys, 4 (1936) 324.
- [58] N. Troullier, J. L. Martins. A straightforward method for generating soft transferable pseudopotentials. Solid State Commun, 74(7) (1990) 613- 616.
- [59] F. Bloch, Z. Phys, 59 (1929) 208.
- [60] D. J. Chadi and M. L. Cohen, Phys. Rev. B8 (1973) 5747.
- [61] R. S. Mulliken, "Electronic population analysis on LCAO-MO molecular wave functions. I", The Journal of Chemical Physics, vol. 23, n°10 (1955) 1833.
- [62] J. D. Joannopoulos, P. Bash, and A. Rappe, Chemical Design Automation News, 6 (1991) 8.
- [63] pseudo-potentiel, date de visite: (2021)
<https://www.wikiwand.com/fr/Pseudo-potentiel>.
- [64] G. P. Kerker. J. Phys, C 13 (1980) 189.
- [65] J. C. Phillips, and L. Kleinman, "New method for calculating wave functions in crystals and molecules," Phys. Rev, 116 (1959) 287.
- [66] pseudo-potentiel - Définition et Explications, date de visite: (2021)
<https://www.techno-science.net/glossaire-definition/Pseudo-potentiel>.
- [67] G. B. Bachelet, Hamman and M. L. Schluter, Phys. Rev, B26 (1982) 4199.
- [68] S. G. Louie, S. Froyen and M. Cohen, Phys. Rev, B26 (1982) 1738.
- [69] C. Hartwigsen, S. Geodecker and J. Hutter. Phys. Rev, B58 (1998) 3641.
- [70] S. Geodecker, M. Teter and J. Hutter. Phys. Rev, B54 (1996) 1703.
- [71] H.J. Monkhorst, J.D. Pack, Special points for Brillouin-zone integrations, Phys. Rev, B13 (1976) 5188–5192.
- [72] J. P. Perdew and Y. Wang, Phys. Rev, B45 (1992) 13244.
- [73] Balderchie, J. B. Mann, T. M. Wilson, J. H. Wood, Phys. Rev, 184 (1969) 672.
- [74] A. Bechiri, thèse de doctorat d'état, Université Mentouri- Constantine, (2006).
- [75] P. Hohenberg and W. Kohn, Inhomogeneous electron gas, Phys. Rev, 136 (3B): B864–B871, Nov 1964. doi: 10.1103/ Phys. Rev.136. B864.
- [76] J.P. Perdew, K. Burke, and M. Ernzerhof, Phys. Rev. Lett, 77 (1996) 3865.
- [77] W. Wunderlich, X. Motoyama, Mater. Re. Soc. Symp. Proc, U01-10 (2009) 1129-1128.
- [78] F. D. Monaghan, Proc. Natl. Acad. Sci. USA, 30 (1944) 5390.

- [79] Manoge K. Yadav, Biplab Sanyal, First principles study of thermoelectric properties of Li-based half –Heusler alloys, *Alloys and Compd*, 622 (2015) 388-393.
- [80] S. Kacimi, H. Mehnane, A. Zaoui, I-II-V and I-III-IV half – Heusler Compounds for optoelectronic application: Comparative ab initio study, *Alloys and Compd*, 587 (2014) 451-458.
- [81] A. Amudhavalli, R. Rajeswarapalanichamy, K. Iyakutti, A.K. Kushwaha, First principles study of structural and optoelectronic properties of Li based half Heusler alloys, *computcondens, Matter*, 14 (2018) 55-66.
- [82] M. S. Hybertsen and S. G. Louie, *Phys. Rev*, B34 (1986) 2920.
- [83] N. W. Ashcroft, N. D. Mermin, *Solid State Physics*, Saunders College: Philadelphia (1976).
- [84] M. Z. Huang and W.Y, Ching, *J. Phys. Chem. Solids* 46, (1985) 977.
- [85] P. Vajeeston, P. Ravindran, A. Kjekshus, H. Fjellvag, *J. Alloys Compds*, 97 (2005) 387.
- [86] K. Seema, Ranjan. Kumar *Journal, of Magnetism and Magnetic Materials*, 377 (2015) 70-76.
- [87] J.M.D. Coey, S. Sanvito, *J. Phys. D: Appl. Phys*, 37 (2004) 988.
- [88] S.J. Clark, M.D. Segall, C.J. Pickard, P.J. Hasnip, M.J. Probert, K. Refson, M.C. Payne, First principles methods using CASTEP, *Zeitschrift für Kristallographie*, 220 (2005) 567-570.
- [89] T. Ouahran, A. Otero-de-la -Roza, R. Khenata, V. Luaña, B. Amrani, *Computational Materials Science*, 47 (2010) 655.
- [90] O. Sahnoun, H. Bouhani-Benziane, M. Sahnoun, M. Driz, C, Ab initio study of structural, electronic and thermodynamic properties of tungstate double perovskites Ba₂MWO₆ (M = Mg, Ni, Zn), *Computational Materials Science*, 77 (2013) 316- 321.
- [91] G. Grimvall, *Thermophysical Properties of Materials*, Elsevier/North-Holland, Amsterdam, enlarged and revised edition, (1999).
- [92] A. Reuss, *Z. Angew. Math. Mech*, 9 (1929) 49.
- [93] B. Ghebouli, M.A. Ghebouli, M. Fatmi, A. Bouhemadou, *SolidState Commun*, 150 (2010) 1896-1901.
- [94] W. Voigt, *Lehrbuch der Kristallphysik*, édité par Taubner, Leipzig (1929).
- [95] M.A. Blanco, E. Francisco, V. Luaña, *Comput. Phys. Commun*, 158 (2004) 57.
- [96] E. Francisco, M.A. Blanco, G. Sanjurjo, *Phys. Rev*, B63 (2001) 94107.
- [97] Abdessamad. Sekkal, Etude abinitio des propriétés. physiques et les effets de défaut dans les composes intermétallique a base de terre rare, Thèse de doctorat université Abou Bekr Belkaid-Tlemcen, *Physique de la matière condensée et Semi-conducteurs*, (2014) 128.

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

Abstract

In this work, we have studied the structural, elastic, electronic and thermodynamic properties of the half-Heusler α -LiBeSb compound crystal in the cubic ($F - 43m$) phase. We performed ab-initio study based on the pseudo potential and plane wave (PP-PW) method under the formalism of the functional theory of density (DFT), using the approximation of the generalized gradient approximation (GGA) for the term of the potential for exchange and correlation (XC). We used the density functional perturbation theory (DFPT). 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), electronic (Band structures, DOS) and thermodynamic properties (the variation of the volume, bulk modulus and thermal expansion coefficient, heat capacity at constant volume C_V , heat capacity at constant pressure C_P and entropy) as function of temperature of the α -LiBeSb cubic phase, are studied. The results of our simulations are discussed and compared to theoretical results when available.

Keywords: Density fonctional theory (DFT), Half-Heusler, LiBeSb, First principles calculation, GIBBS, Elastic constant, Thermodynamic properties.

Résumé

Ce travail présente une étude des propriétés structurales, élastiques, électroniques et thermodynamiques du composé half-Heusler α -LiBeSb dans la phase cubique ($F - 43m$). Nous avons utilisé un calcul ab-initio basée sur la méthode des pseudos potentiels et des ondes planes (PP-PW), sous le formalisme de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT), en utilisant l'approximation du gradient généralisé (GGA) pour le terme du potentiel d'échange et de corrélation (XC). 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), électronique (structures de bandes, DOS) et thermodynamiques (La variation du volume, le module de rigidité, le coefficient d'expansion thermique α , la capacité calorifique à volume

constant C_V , capacité calorifique à pression constant C_P et l'entropie S) de α -LiBeSb dans la phase cubique en fonction de la température, ont été calculées. Les résultats de notre simulation ont été interprétés et comparés aux résultats théoriques disponibles.

Mots clés : Théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT), Half-Heusler, LiBeSb, Calcul Ab-init, GIBBS, Constantes élastiques, Propriétés thermodynamiques.

ملخص

في هذا العمل قمنا بدراسة الخواص البنيوية، المرونية، الالكترونية والترموديناميكية للمركب النصف - هاسلر α -LiBeSb الذي يتبلور على شكل مكعب ($F - 43m$). أجرينا الدراسة باستخدام حساب المبدأ الأول ab-initio، وتستند هذه الدراسة على الكمون الكاذب والموجات المستوية (PP-PW)، والتي تركز على نظرية الكثافة الوظيفية (DFT) في تقريب التدرج المعمم (GGA) لأجل حساب كمون التبادل-الارتباط (XC)، أيضا استعملنا نظرية تابع الكثافة المثار (DFPT) لحساب ثوابت المرونة. و تم حساب الخصائص الترموديناميكية باستخدام برنامج جيبس (GIBBS) الذي يعتمد على النموذج الشبه التوافقي ل Debye.

لقد قمنا بدراسة الخواص البنيوية (ثابت الشبكة، معامل الانضغاط)، الخصائص الميكانيكية (ثوابت المرونة، معامل يونغ، معامل الانزلاق، معامل بواسون)، الخصائص الالكترونية (عصابات الطاقة وكثافة الحالات) والخصائص الترموديناميكية (ثابت الشبكة، معامل الانضغاط، معامل التمدد الحراري، السعة الحرارية بثبوت الحجم والضغط، الأنتروبي) بدلالة درجة الحرارة للمركب α -LiBeSb في الطور المكعب. كما قمنا بمقارنة نتائجنا مع النتائج النظرية المتوفرة.

الكلمات المفتاحية: نظرية الكثافة الوظيفية، نصف-هاسلر، LiBeSb، حساب المبدأ الأول، جيبس، ثوابت المرونة، الخواص الترموديناميكية.