



République Algérienne Démocratique et Populaire
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche
Scientifique



Université Ibn Khaldoun – TIARET

Faculté des Sciences de la Matière

Département de Physique

Mémoire

Pour obtenir le diplôme de Master

Filière : Physique

Spécialité : Physique des matériaux

Etudiant

Mr : MEKHLOUFI Sofiane

Thème :

*Propriétés structurales, élastiques, électroniques et dynamiques des alliages
semi-Heusler $XAlSi$ ($X=Na, K$) : Etude basée sur les méthodes ab-initio*

Soutenu le : 25/ 06 / 2023

Devant le jury composé de :

Mr.AMMARI Abdelkader	MCA	Président	Université de TIARET
Mr. HALIS Ladjel	MCB	Examineur	Université de TIARET
Mr.DJEBOUR Benali	MAB	Encadreur	Université de TIARET

Année Universitaire :2023/2024

Remerciement

Avant tout, je remercie Dieu de m'avoir donné le courage et la patience de mener à terme ce modeste travail.

Ce travail a été réalisé au laboratoire de Génie Physique de l'université Ibn Khaldoun Tiaret.

*Je souhaite exprimer ma sincère reconnaissance envers Monsieur **Djebour Benali**, doctorant à l'Université de Tiaret, pour son accompagnement précieux tout au long de la réalisation de cette mémoire. Ses conseils avisés et son soutien constant ont grandement enrichi la qualité de ce travail.*

*Je remercie chaleureusement Monsieur **Ammari Abdelkader** de l'Université de Tiaret d'avoir accepté la présidence du jury de cette mémoire, ainsi que Monsieur **HALIS Ladjel**, également de l'Université de Tiaret, pour avoir examiné attentivement ce travail.*

Un grand merci à tous les enseignants et doctorants du laboratoire de Génie Physique de l'Université Ibn Khaldoun pour leur contribution précieuse à mon développement académique.

Sommaire

INTRODUCTION GENERALE	1
-----------------------------	---

Chapitre I :GENERALITES SUR LES HEUSLER

I.1.Introduction	3
I.2.Les Heusler.....	4
I.3.Les Heusler inverse « Inverse Heusler ».....	4
I.4.Les Heusler quaternaires.....	5
I.5.Alliages demi-Heusler (half heusler)	6
I.5.1.Structure cristalline des alliages demi-Heusler.....	6
I.5.2.Différents types de désordre dans la structure des Half-Heusler.....	7
I.6.Propriétés et Applications des alliages Heusler et des alliages Half-Heusler..	8
I.6.1.Les alliages Heusler.....	8
I.6.1.1.Propriétés magnétiques.....	8
I.6.1.2.Propriétés électroniques.....	8
I.6.1.3. Propriétés thermoélectriques.....	8
I.6.2 Les alliages Half-Heusler.....	9
I.6.2.1.Propriétés thermoelectrices.....	9
I.6.2.2.Propriétés magnétiques.....	9
I.6.2.3.Applications dans les cellules solaires.....	9
I.6.2.4.Applications dans les capteurs et les dispositifs électroniques.....	9
I.6.2.5.Applications dans les convertisseurs d'énergie.....	9
Références bibliographiques.....	10

Chapitre II :FONDEMENT THEORIQUE

II.1. Introduction.....	13
II.2. L'équation de Schrödinger.....	13
II.3. L'approximation de Born-Oppenheimer.....	14
II.4.L'approximation de Hartree.....	15
II.5- L'approximation de Hartree-Fock.....	17
II.6- Théorie de la fonctionnelle de la densité DFT.....	19
II.6.1 - Principes de la Théorie de la Fonctionnelle de la Densité (DFT).....	20
II.6.2 - Le Théorème de Hohenberg-Kohn.....	21
II.6.2.1 - Premier Postulat du Théorème de Hohenberg-Kohn.....	21
II.6.2.2 - Deuxième Postulat du Théorème de Hohenberg-Kohn.....	23
II.6.3-Les équations de Kohn-Sham.....	23
II-7. La fonctionnelle d'échange-corrélation.....	27
II.7.1- Approximation de la densité locale (LDA).....	27
II.7.2 - Approximation du Gradient Généralisé (GGA).....	28
II.7.3.La méthode méta-GGA (Generalized Gradient Approximation).....	29
II.7.4.Potentiel Modifié de Becke et Johnson (mBJ) avec Quantum Espresso.....	30
II.8 . Méthode des Pseudo-Potentiels.....	31
II.8.1 .Aperçu de la Méthode.....	31
II.8.2 .Concept du Pseudo-Potentiel.....	32
II.8.2.1. Approche du Pseudo-Potentiel.....	32

II.8.2.2 .Pseudo-Potentiels à Norme Conservée.....	33
II.8.2.3.Pseudo-Potentiels Ultra-Doux (USPP).....	33
II8.2.4.Correction de Cœur Non Linéaire (NLCC).....	33
II.5.3 .Transférabilité des Pseudo-Potentiels.....	34
II.9.Le code Quantum ESPRESSO.....	34
II.9.1. Introduction à Quantum ESPRESSO.....	34
II.5.5.1.Simulation de Quantum ESPRESSO.....	34
Références bibliographiques.....	37

Chapitre III :Résultats et discussion

III.1 Introduction.....	38
III.2. Test de convergence.....	38
III.3. Les propriétés structurales.....	41
III.3. Propriétés élastiques.....	44
III.3. Anisotropie élastique.....	47
III.4. Propriétés électroniques.....	52
III.4.1 - Structure de Bande.....	52
II.5.2 Densité d'États.....	54
II.5.3 Propriétés Dynamiques.....	56
Références bibliographiques.....	58
Conclusion Générale.....	59

Liste des figures

N°	TITRE	Page
Figure I.1	Tableau périodique des éléments. Le grand nombre de matériaux Heusler peut être formé la combinaison des différents éléments selon le schéma de couleurs	3
Figure I.2	structure cristalline des alliages Full-Heuler	4
Figure I.3	structure cristalline des heusler inverse	5
Figure I.4	structure cristalline des alliages Heusler quaternaires	6
Figure I.5	structure cristalline des alliages half Heusler	6
Figure III.1	Variation de l'énergie totale en fonction d'énergie cut-off du composés NaAlSi	39
Figure III.2	Variation de l'énergie totale en fonction d'énergie cut-off du composés KAlSi.	39
Figure III.3	Variation de l'énergie totale du en fonction des kpoints du composés NaAlSi	40
Figure III.4	Variation de l'énergie totale du en fonction des kpoints du composés KAlSi	40
Figure III.5	variation de l'énergie totale en fonction du volume du composé NaAlSi	42
Figure III.6	variation de l'énergie totale en fonction du volume du composé KAlSi	42
Figure III.7	Surface directionnelle du module de Young E pour NaAlSi	49
Figure III.8	Surface directionnelle du module de Young E pour KAlSi	50
Figure III.9	Surface directionnelle du module de cisaillement G pour NaAlSi	50
Figure III.10	Surface directionnelle du module de cisaillement G pour KAlSi	51
Figure III.11	Surface directionnelle du coefficient de Poisson ν pour NaAlSi.	51
Figure III.12	Surface directionnelle du coefficient de Poisson ν pour KAlSi	52
Figure.III.13	Structure de bandes d'énergie du composé NaAlSi (a :GGA,B :TB-Mbj)	53
Figure III.14	Structure de bandes d'énergie du composé KAlSi (a :GGA,B :TB-Mbj)	54
Figure III.15	Densité d'états totale et partielle de composé NaAlSi	55
Figure III.16	Densité d'états totale et partielle de composé KAlSi	56
Figure III.17	Courbes de dispersion des phonons pour NaAlSi	57
Figure III.18	Courbes de dispersion des phonons pour KAlSi	58

Listes des tableaux

<i>N°</i>	<i>TITRE</i>	<i>Page</i>
Tableau I.1	les différentes configurations de la structure des alliages Heusler quaternaire	5
Tableau I.2	Les trois arrangements de la structure	7
Tableau.I.3	Différents types de la structure des Half-Heusler	7
Tableau III.1	Les positions des atomes pour les trois types de l'alliage Heusler XAlSi(X=Na,K)	41
Tableau III.2	paramètre du réseau $a_0(\text{Å})$, module de compressibilité B et sa dérivée B' (GPa) pour les deux composées NaAlSi et KAlSi	43
Tableau III. 3	Valeurs des constantes élastiques (en GPa) descomposés NaAlSi et KAlSi	46
Tableau III. 4	Les modules de compressibilité B(GPa) de Young E(GPa) et de cisaillement G(GPa), le facteur anisotropie A, le coefficient de Poisson ν et la température de Debye des half heusler NaAlSi et KAlSi comparés à d'autres résultats théoriques.	46
Tableau III. 5	Les vitesses d'ondes V_m , V_l et V_t (m/s) et la température de Debye pour les composés	47
Tableau III.6	Les valeurs topologiques (maximales, minimales et moyennes) du module de compressibilité "B" [GPa], module de cisaillement "G" [GPa], module de Young "E" [GPa] et le	48
Tableau III. 7	Les valeurs des gaps pour NaAlSi et KAlSi, calculées par GGA et TB-mBJ	53

Récemment, les alliages Heusler et half-Heusler ont attiré l'attention des chercheurs à travers le monde entier en raison de leurs propriétés structurales, magnétiques et électroniques exceptionnelles. Ces propriétés varient considérablement d'un composé à l'autre et sont sensibles aux variations de température et de pression. Cette diversité de comportement explique leur utilisation dans de nombreuses technologies et industries, telles que les capteurs, les dispositifs de stockage d'information, les micro-ordinateurs et la technologie spintronique.

Les alliages Heusler, découverts pour la première fois par Fritz Heusler en 1903, sont des composés intermétalliques ternaires avec une structure cristalline particulière. Ils sont subdivisés en deux catégories principales : les full-Heusler (ou simplement Heusler), notés X_2YZ , et les half-Heusler (ou semi-Heusler), notés XYZ . Dans ces formules, X et Y sont généralement des métaux de transition ou des terres rares, tandis que Z est un élément du groupe III, IV ou V du tableau périodique. Ces alliages offrent une grande flexibilité en termes de propriétés physiques, permettant leur utilisation dans divers domaines technologiques tels que la magnéto-électronique, l'opto-électronique et la spintronique.

Les propriétés remarquables des alliages Heusler et half-Heusler leur permettent de répondre aux besoins actuels en matière de développement durable et d'innovation technologique. Par exemple, leurs propriétés magnétiques les rendent idéaux pour les dispositifs de stockage d'information et les capteurs magnétiques, tandis que leurs propriétés électroniques et thermoélectriques promettent des applications dans les dispositifs de conversion d'énergie et les cellules solaires.

Les recherches récentes ont également mis en lumière le potentiel de ces matériaux dans les domaines de la nanotechnologie et de la spintronique. En effet, certains alliages Heusler semi-métalliques ferromagnétiques présentent une polarisation de spin de 100 %, ce qui est crucial pour les applications de spintronique. De plus, leur température de Curie élevée en fait des candidats idéaux pour les jonctions tunnel magnétiques.

Ce manuscrit du mémoire de master est structuré autour de trois chapitres, une introduction générale et une conclusion. Il s'articule de la façon suivante :

- Le chapitre 01 offre une introduction détaillée aux alliages Heusler et half-Heusler, en explorant leur histoire, leur structure cristalline et leurs propriétés fondamentales. Il met en lumière les différences entre les deux types d'alliages et explique pourquoi ces matériaux ont attiré l'attention des chercheurs.
- Le deuxième chapitre présente une vue d'ensemble de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT), en expliquant l'équation de Schrödinger, les équations de Kohn et Sham, et les différentes approximations utilisées pour la détermination du potentiel d'échange et de corrélation, telles que la densité locale (LDA) et le gradient généralisé (GGA). Il aborde également les méthodes basées sur le pseudo-potentiel (méthode des ondes planes) et l'utilisation du code Quantum Espresso.
- Le troisième chapitre rassemble les résultats des calculs effectués sur les propriétés structurales, élastiques, électroniques et dynamiques des composés NaAlSi et KAlSi. Nous analyserons les paramètres de réseau, les modules de compressibilité et leurs dérivées, ainsi que les structures de bandes, la densité d'états totales et partielles, et les propriétés dynamiques de ces matériaux. Nous discuterons de la pertinence de ces résultats dans le contexte des applications technologiques et des perspectives futures de recherche.

À la fin, nous avons terminé le manuscrit avec une conclusion générale de ce travail qui rassemble le résumé des résultats obtenus.

Chapitre I

GENERALITES SUR LES HEUSLER

I.1.Introduction :

Les alliages Heusler sont des composés ternaires qui ont attiré l'attention des chercheurs en raison de leur importance dans divers domaines technologiques [1-4]. Cet intérêt résulte de la grande variété de propriétés. Cette grande variété de propriétés leur permet d'être utilisées dans divers domaines d'application, tels que la magnéto-électronique [5], l'opto-électronique [6], et la spintronique [7]. Ces composés nommés d'après Fritz Heusler lors de l'étude de l'alliage Rh₂GaMn en 1903[8]. Les composés de Heusler sont des intermétalliques ternaires qui comptent plus de 1000 membres et dont les compositions couvrent la majeure partie du tableau périodique [9]. Les alliages Heusler sont divisés en deux catégories selon leur composition chimique : Les Full-Heusler nommée aussi Heusler et les half-Heusler, également appelés alliages semi-Heusler. Une grande variété de ces composés peut être produite [10-12]. Ont les formules chimiques X₂YZ et XYZ respectivement, où X et Y sont des métaux de transition ou des terres rares, Y peut être aussi un métal mais Z est un élément du groupe III, IV ou V dans le tableau périodique *Figure I.1*. En combinant les différents éléments pour avoir un grand nombre d'alliages Heusler.

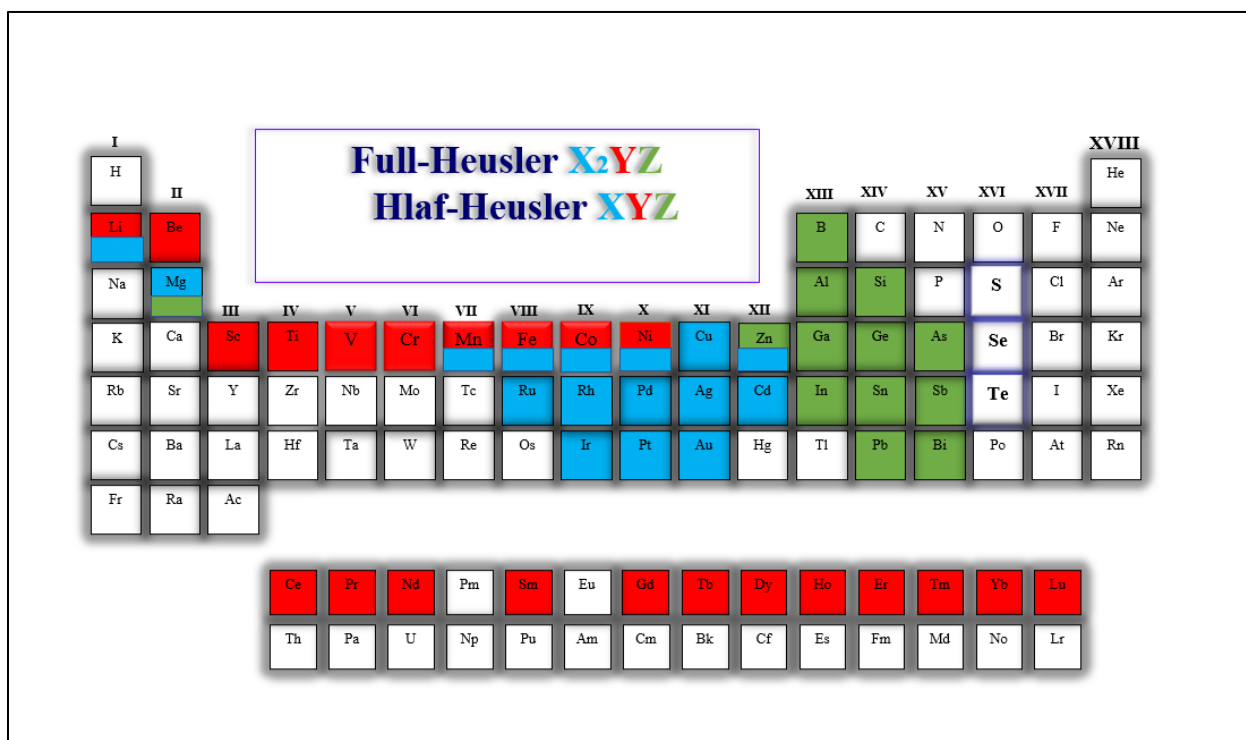


Figure I.1 : Tableau périodique des éléments. Le grand nombre de matériaux Heusler peut être formé la combinaison des différents éléments selon le schéma de couleurs

I.2. Les Heusler

Les composés X_2YZ Heusler (Full-Heusler) cristallisent dans la structure cubique du groupe d'espace $Fm\bar{3}m$ N° 225 avec Cu_2MnAl ($L2_1$) comme prototype [8]. Dans cette configuration, les atomes X occupent les positions $(0, 0, 0)$ et $(1/2, 1/2, 1/2)$, tandis que les atomes Y et Z occupent respectivement les positions $(1/4, 1/4, 1/4)$ et $(3/4, 3/4, 3/4)$ [13,14]. Cette structure est composée de quatre sous-réseaux cubiques à faces centrées (cfc) interpénétrés, dont deux sont occupés par l'atome X. Une structure de type sel gemme est formée par les éléments les moins et les plus électropositifs (les atomes Y et Z). En raison de la nature ionique de leur interaction, ces éléments adoptent des coordinations octaédriques. Par ailleurs, tous les sites tétraédriques sont occupés par l'atome X. Cette structure peut également être considérée comme une structure de blende de zinc. Dans la littérature, les composés de Heusler sont souvent décrits par une superstructure de type CsCl [15].

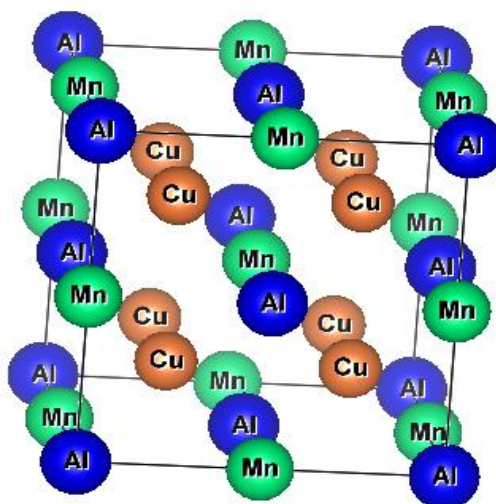


Figure I.2 : structure cristalline des alliages Full-Heusler

I.3. Les Heusler inverse « Inverse Heusler »

Dans les composés de Heusler inversés, la modification principale par rapport aux Heuslers (full Heuslers) réside dans l'échange des positions des atomes Y et Z dans la structure cristalline. Cette structure est de type Hg_2CuTi dans Le groupe d'espace $F\bar{4}3m$ n° 216 [16-18]. les atomes X occupent les positions $(0, 0, 0)$ et $(1/4, 1/4, 1/4)$, tandis que les atomes Y et Z occupent les positions $(1/2, 1/2, 1/2)$ et $(3/4, 3/4, 3/4)$ respectivement .Exemple : Mn_2CoSi [19] Ti_2FeX [20]

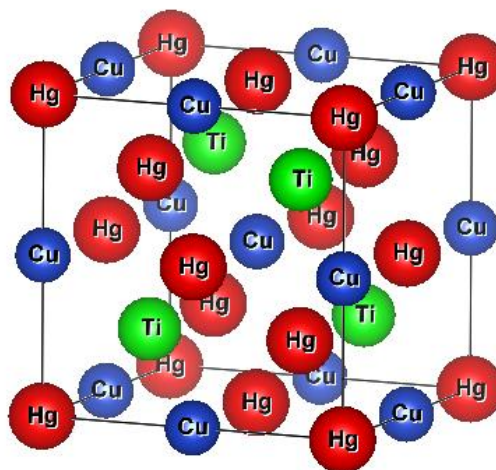


Figure I.3 : structure cristalline des heusler inverse

I.4. Les Heusler quaternaires

Les alliages Heusler quaternaires, avec la formule $X'XYZ$, représentent une extension des familles de composés Heusler et offrent une complexité accrue ainsi qu'une flexibilité dans leurs propriétés physiques [21]. Ces alliages sont constitués de quatre éléments différents, ce qui permet une modulation encore plus fine des propriétés électroniques, magnétiques, et thermiques grâce à la diversité des combinaisons atomiques possibles [22]. Cette famille présente le prototype LiMgPdSn

Quelques composés de la famille Heusler quaternaire peuvent être mentionnés. LiMgAgAl [23], LaCoTiGe [24]

Les positions des atomes pour les trois configurations possibles des alliages Heusler quaternaire dans Le tableau I.1

Tableau I.1: les différentes configurations de la structure des alliages Heusler quaternaire

	X	X'	Y	Z
Type I	(1/4, 1/4, 1/4)	(3/4, 3/4, 3/4)	(1/2, 1/2, 1/2)	(0, 0, 0)
Type II	(1/2, 1/2, 1/2)	(3/4, 3/4, 3/4)	(1/4, 1/4, 1/4)	(3/4, 3/4, 3/4)
Type III	(0, 0, 0)	(3/4, 3/4, 3/4)	(1/2, 1/2, 1/2)	(3/4, 3/4, 3/4)

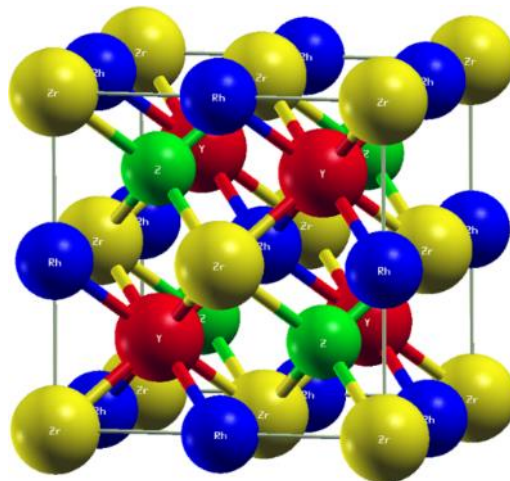


Figure I .4 : structure cristalline des alliages Heusler quaternaires

I.5. Alliages demi-Heusler (half heusler)

I.5.1. Structure cristalline des alliages demi-Heusler

Les alliages Half-Heusler cristallisent dans une structure cubique non-centrosymétrique, avec un groupe d'espace 216 , également appelé $F-43m$. [25] . Cette structure est souvent désignée sous le nom $C1_b$, équivalant à un sous-réseau ZnS avec des positions $4a$ et $4c$, et des sites octaédriques $4b$ occupés [26]. Cette structure Half-Heusler peut être caractérisée par l'interpénétration de trois sous-réseaux cubiques à faces centrées (cfc), chacun étant occupé par les atomes des éléments X, Y et Z. Les positions occupées dans cette structure sont les suivantes : $4a (0, 0, 0)$, $4b (1/2, 1/2, 1/2)$ $4c (1/4, 1/4, 1/4)$ [27].

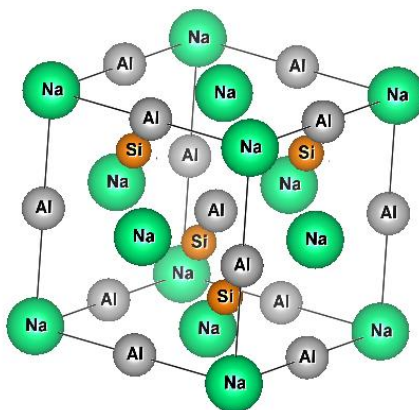


Figure I .5 : structure cristalline des alliages half Heusler

Le composé $MgAgAs$ est souvent utilisé comme prototype pour décrire la structure cristalline $C1_b$ [28]. qui est une des structures possibles pour les alliages demi-Heusler. Cependant, la plupart des alliages Demi-Heusler ne correspondent pas exactement à ce prototype.

Il est important de noter que MgAgAs présente un ordre atomique différent de la plupart des autres composés demi-Heusler. Par exemple, dans MgAgAs, les atomes Ag et As forment un sous-réseau de type ZnS, tandis que Mg et Ag constituent une maille de type NaCl. Bien que MgAgAs soit souvent considéré comme le prototype de tous les composés demi-Heusler, il est crucial de comprendre que sa structure cristalline peut différer de celle des autres composés de cette famille. Comme le composé YPdAs [29]. Cette situation souligne la complexité de la diversité structurale et chimique observée dans les alliages Demi-Heusler. Cette modification dans les structures peut créer de nouvelles propriétés physiques, notamment électroniques et dynamiques. Le tableau I.2 regroupe les trois arrangements atomiques non équivalents de la structure (C1_b).

Tableau : I.2 Les trois arrangements de la structure

Phases	4a(0, 0,0)	4b(1/2, 1/2, 1/2)	4c(1/4,1/4, 1/4)
typeI	X	Y	Z
typeII	Z	X	Y
typeIII	Y	Z	X

5.2. Différents types de désordre dans la structure des Half-Heusler

Les Half-Heusler présentent une diversité de structures cristallines, influençant ainsi leurs propriétés physiques et électroniques [26]. Les types de structures cristallines présentés dans le tableau 02

Tableau.I.3 : Différents types de la structure des Half-Heusler

Occupation des sites	Formule générale	Type de structure			Groupe d'espace
		ICSD	SB	Pearson	
4a, 4b, 4c	XYZ	LiAlSi	C1b	cF16	F-43m(N°.216)
4a=4b, 4c	XZ ₂	CaF ₂	C1	CF12	Fm-3m(N°. 225)
4a, 4b, 4c=4d	X ₂ YZ	Cu ₂ MnAl	L21	CF16	Fm-3m(N°. 225)
4a, 4b, 4c=4d	XZ	CsCl	B2	cP2	Pm-3m(N°.221)
4a=4c, 4b=4d	YZ	NaTi	B32a	cF16	Fd-3m(N°.227)
4a=4b=4c=4d	X	W	A2	cI2	Im-3m(N°.229)

I.6. Propriétés et Applications des alliages Heusler et des alliages Half-Heusler

I.6.1. Les alliages Heusler

Les alliages Full-Heusler sont étudiés pour leur utilisation dans une gamme de domaines technologiques, y compris les dispositifs de stockage d'informations magnétiques, les dispositifs spintroniques, les capteurs magnétiques, les dispositifs thermoélectriques et même les applications en nanotechnologie [30-34]. Les composés Heusler présentent une diversité remarquable de propriétés, qui peuvent souvent être prédites simplement en comptant le nombre d'électrons de valence [35]. Par exemple, les composés Heusler non magnétiques possédant environ 27 électrons de valence sont connus pour présenter des propriétés supraconductrices [36].

I.6.1.1. Propriétés magnétiques : Les alliages Full-Heusler présentent une diversité de structures magnétiques telles que le ferromagnétisme, l'antiferromagnétisme ou le ferrimagnétisme, selon leur composition chimique et l'arrangement de leurs atomes [37]. Les composés Heusler semi-métalliques ferromagnétiques sont particulièrement intéressants, car ils se comportent comme des semi-conducteurs dans un sens de rotation du spin, tandis qu'ils sont métalliques dans l'autre sens, conduisant à une polarisation du spin de 100 % pour les électrons de conduction [38]. De plus, leur température de Curie élevée les rend idéaux pour une utilisation dans les jonctions tunnel magnétiques [39].

I.6.1.2. Propriétés électroniques :

Une sous-catégorie importante de ces composés est constituée par les semi-conducteurs, avec plus de 250 combinaisons possibles. Ces semi-conducteurs peuvent être considérés comme des matériaux prometteurs pour la technologie énergétique, car leur largeur de bande peut être ajustée facilement de 0 à 4 eV simplement en modifiant leur composition chimique [40]. Ce qui les rend attractifs pour des applications telles que les cellules solaires et les dispositifs thermoélectriques [41].

I.6.1.3. Propriétés thermoélectriques :

Certains alliages Full-Heusler présentent une conductivité électrique élevée, ce qui les rend attrayants pour des applications dans les dispositifs électroniques et les composants microélectroniques [42]. Certains membres de cette famille d'alliages ont également une

faible résistivité thermique, ce qui les rend prometteurs pour une utilisation dans les dispositifs thermoélectriques pour la conversion d'énergie [43].

I.6.2 Les alliages Half-Heusler

Les alliages Half-Heusler constituent une classe importante de matériaux qui ont attiré beaucoup d'attention en raison de leurs propriétés électroniques, magnétiques et thermiques remarquables. Voici quelques points clés sur les Half-Heusler et leurs applications technologiques :

I.6.2.1. Propriétés thermoelectriques :

Les alliages Half-Heusler présentent une combinaison unique de conductivité électrique et thermique élevée, ainsi que des propriétés de Seebeck élevées, ce qui les rend idéaux pour les applications de thermoelectricité [44]. Ces matériaux peuvent convertir efficacement la chaleur en électricité et vice versa, ce qui est prometteur pour les dispositifs de récupération de chaleur et les systèmes de refroidissement thermoélectriques [45].

I.6.2.2. Propriétés magnétiques :

Certains alliages Half-Heusler peuvent également présenter des propriétés magnétiques intéressantes, ce qui les rend utiles dans les applications de spintronique [46]. Ils peuvent être utilisés dans des dispositifs de stockage et de traitement de l'information basés sur le spin des électrons [47].

I.6.2.3. Applications dans les cellules solaires :

Les alliages Half-Heusler ont été étudiés pour leur utilisation dans les cellules solaires en raison de leurs propriétés semi-conductrices et de leur largeur de bande ajustable. Ils peuvent être utilisés pour fabriquer des matériaux absorbant la lumière solaire efficaces et peu coûteux [48].

I.6.2.4. Applications dans les capteurs et les dispositifs électroniques :

En raison de leur conductivité électrique élevée et de leur sensibilité aux changements de température, les Half-Heusler sont également prometteurs pour une utilisation dans les capteurs de température, les dispositifs électroniques à haute température et les capteurs de gaz [49].

I.6.2.5. Applications dans les convertisseurs d'énergie :

Les propriétés thermiques et électriques des alliages Half-Heusler les rendent adaptés à une variété d'applications de conversion d'énergie, notamment dans les générateurs

thermoélectriques, les modules de refroidissement thermoélectriques et les systèmes de récupération de chaleur industriels [50,51].

Références bibliographiques

- [1] T. Klimczuk et al Phys. Rev. B 85, 174505 (2012)
- [2] L. Xu et al. Journal of Magnetism and Magnetic Materials 590 (2024) 171637
- [3] H. Li, K. Hayashi, Z. Huang et al Journal of Materiomics 10 (2024) 511e519
- [4] X. Li et al. Materials Today Communications 37 (2023) 107565
- [5] X.P. Wei et al J. Solid State Chem. 247 (2017) 97–104
- [6] A. Amudhavalli et al. Chinese Journal of Physics 89 (2024) 1116–1127
- [7] M. Hariharan et al. Journal of Physics and Chemistry of Solids 187 (2024) 111858
- [8] F. Heusler, Magnetic manganese alloys, Verhandl Deuts Phys. Ges. 5 (1903) 219.
- [9] Kawasaki, J.K. *et al.* Full and half-Heusler compounds. *MRS Bulletin* **47**,555–558 (2022)
- [10] A. Amudhavalli et al. Solid State Sciences 144 (2023) 107307
- [11] A. Djellab, Tioua, « étude des propriétés structurales et électroniques des composés half-heusler NiTiX(X=Si,Ge,Sn) par la methde FP-LAPW », Université de Tissemsilt Mémoire de fin détudes pour l’obtention Du diplôme de Master Académique(2020/2021).
- [12] A. REGUIEG, « Etude théorique des propriétés structurales, élastiques, électroniques et optiques des alliages full-Heusler Na₂MgSi», UNIVERSITE ABDELHAMID IBN BADIS – MOSTAGANEM MEMOIRE DE FIN D’ETUDES Pour l’Obtention du Diplôme de Master en Physique. (2022).
- [13] I. Galanakis, Ph. Mavropoulos, J. Phys: Condens. Matter 19 (2007) 315213.
- [14] I. Galanakis, K. Özdoğan, B. Aktas, E. Şaşıoğlu, Appl. Phys. Lett. 89 (2006) 042502
- [15] A. BAHNES, « Les propriétés structurales, électroniques, optiques et magnétiques des alliages de type Heuslers : Étude de premiers principes », Université Abdelhamid Ibn Badis de Mostaganem, Thèse Doctorat (2018).
- [16] M. Rasheduzzaman, K.M. Hossain, S.K. Mitro et al. Physics Letters A 385 (2021) 126967

- [17] N.N. Puthusseri and B et al. Natesan Computational Condensed Matter 39 (2024) e00894
- [18] M.E. Jamer, et al J. Magn. Magn.Mater. 394 (2015) 32–36.
- [19] M. Singh et al. / Journal of Solid State Chemistry 208 (2013) 71–77
- [20] M. Ozduran et al. Materials Today Communications 26 (2021) 102036
- [21] H.-H. Xie et al. / Computational Materials Science 103 (2015) 52–55
- [22] S. Berri / Chinese Journal of Physics 55 (2017) 195–202
- [23] Y. Jain et al. Materials Science & Engineering B 298 (2023) 116868
- [24] Y. Gupta et al. Materials Science in Semiconductor Processing 141 (2022) 106432
- [25] F. Sofrani et al J. Electron. Mater. 52, 5727–5737 (2023)
- [26] Tanja Graf, Frederick Casper, Jürgen Winterlik, Benjamin Balke, Gerhard H. Fecher, et al.. Crystal Structure of New Heusler Compounds. Journal of Inorganic and General Chemistry / Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie, 2009, 635 (6-7), pp.976.
- [27] D. Vishali and R. John et al. / Journal of Crystal Growth 583 (2022) 126556
- [28] S. Dubey et al. Physica B: Condensed Matter 672 (2024) 415452
- [29] M. Lazab et al. Materials Science in Semiconductor Processing 173 (2024) 108160
- [30] B. Aladerah et al. Physica B: Condensed Matter 680 (2024) 415829
- [31] D. Hoat et al Phys. Lett. 384 (2020) 126589.
- [32] R. Masrouf et al Phys. Scripta 95 (2020) 065803.
- [33] S.S. Shastri et al J. Phys. Condens. Matter 31 (2019) 435701.
- [34] Belasri et al The European Physical Journal B, 94(5), (2021). 110.
- [35] A. Amudhavalli et al. Chinese Journal of Physics 89 (2024) 1116–1127
- [36] A. Iyigor et al Chemical Physics Letters 806 (2022) 140052
- [37] K. Mishra and P.A. Bhoje. Journal of Alloys and Compounds 970 (2024) 172611
- [38] M.E.A. Belhadj et al. Computational and Theoretical Chemistry 1234 (2024) 114526
- [39] S. Chakraborty et al. Journal of Alloys and Compounds 976 (2024) 173215

- [40] R. Meenakshi et al. *Physica B: Condensed Matter* 678 (2024) 415741
- [41] N. Nazemi et al. *Chemical Physics Letters* 830 (2023) 140751
- [42] T. Fujimoto et al *Journal of Alloys and Compounds* 969 (2023) 172345
- [43] M.Y. Raia et al *Computational Condensed Matter* 38 (2024) e00861
- [44] A. Nazir et al. *Materials Science & Engineering B* 303 (2024) 117338
- [45] S.A. Khandy et al. *Physica B: Condensed Matter* 677 (2024) 415698
- [46] I. Kars Durukan et al. *Physica B: Condensed Matter* 678 (2024) 415752
- [47] A. Royet al *Phys. Rev. Lett.* 109 (3) (2012)
- [48] S. Guan et al *npj Quantum Materials* 2 (2017) 23.
- [49] D.T. Son et al . *Rev. B* 88 (2013), 104412.
- [50] C. Ren et al *J. Phys. Condens. Matter* 31 (2018), 045501.
- [51] H. Huang et al *Phys. Rev. B* 98 (2018), 1211

Chapitre II

FONDEMENT THEORIQUE

II.1. Introduction

La science des matériaux est un domaine fascinant qui nous permet de comprendre et d'exploiter les propriétés physiques des matériaux. Pour déterminer ces propriétés on peut distinguer en générale trois grands axes, Les méthodes empiriques (exigent la connaissance de données expérimentales), Les méthodes semi-empiriques (qui nécessitent les paramètres atomiques et les données expérimentales), Les méthodes Ab-initio (utilisant seulement les constantes atomiques). Qui est basé sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) est une méthode appropriée à la modélisation des solides, de par la simplification drastique qu'elle apporte à la résolution de l'équation de Schrödinger du système étudié.

II.2. L'équation de Schrödinger

L'équation de Schrödinger est une équation de mécanique quantique fondamentale élaborée par le physicien Erwin Schrödinger en 1926 [1], est une équation fondamentale en mécanique quantique qui décrit comment l'état quantique d'un système physique évolue dans le temps. Elle est cruciale pour comprendre les propriétés des particules au niveau atomique et subatomique.

L'équation de Schrödinger est donnée par :

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

Où : H est l'opérateur Hamiltonien

E est l'énergie totale du cristal

ψ est la fonction d'onde du système (fonction propre)

L'hamiltonien résulte de la présence des forces électrostatiques d'interaction, que ce soit par répulsion ou par attraction en fonction de la charge des particules (ions, électrons, noyaux, etc.)

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

Avec : T_e : L'énergie cinétique totale des électrons donner par :

$$T_e = \sum_{i=1}^{N_e} T_i = \sum_{i=1}^{N_e} \left(\frac{-\hbar^2 \Delta_i}{2m} \right) \quad (\text{II.3})$$

T_n :L'énergie cinétique totale des noyaux :

$$T_n = \sum_{\alpha=1}^{N_\alpha} T_\alpha = \sum_{\alpha=1}^{N_\alpha} \left(\frac{-\hbar^2 \Delta_\alpha}{2M} \right) \quad (\text{II.4})$$

V_{e-e} :L'énergie d'interaction des électrons entre eux :

$$V_{e-e} = \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} U_{ij} = \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{|r_i - r_j|}$$

V_{n-n} :L'énergie d'interaction des noyaux entre eux :

$$V_{n-n} = \frac{1}{2} \sum_{\alpha \neq \beta} U_{\alpha\beta} = \frac{1}{2} \sum_{\alpha \neq \beta} \frac{Z_\alpha Z_\beta e^2}{|R_\alpha - R_\beta|}$$

V_{e-n} :L'énergie d'interaction noyaux-électrons :

$$V_{e-n} = \sum_{i=1}^{N_e} \sum_{\alpha=1}^{N_\alpha} v_{i\alpha} = - \sum_{i=1}^{N_e} \sum_{\alpha=1}^{N_\alpha} \frac{Z_\alpha e^2}{|r_i - R_\alpha|}$$

II.3. L'approximation de Born-Oppenheimer :

L'approximation de Born-Oppenheimer consiste à séparer le mouvement des noyaux et des électrons dans une molécule, basée sur la différence significative de leurs masses. Les électrons, étant beaucoup plus légers, se déplacent plus rapidement et peuvent être supposés en état fondamental pour une configuration donnée des noyaux. Autrement dit, les positions des noyaux sont considérées comme fixes à l'échelle de temps des électrons. Pour les noyaux, leur mouvement est influencé par l'ensemble des électrons en moyenne, plutôt que par les positions instantanées individuelles des électrons. Une hypothèse simplifiée consiste à considérer les noyaux comme statiques. Cette hypothèse simplifie l'équation de Schrödinger, car l'énergie cinétique des noyaux devient négligeable, et l'énergie d'interaction entre les

noyaux est constante, pouvant être annulée par un choix approprié de l'origine de l'énergie [2]. Avec cette approximation, on définit une fonction d'onde Ψ_e . Pour les électrons et un nouvel Hamiltonien, spécifiquement pour les électrons, défini par :

$$H_e = T_e + V_e + V_{e-e} \quad (\text{II.5})$$

L'équation de Schrödinger pour les électrons se formule alors ainsi :

$$\left[\sum_{i=1}^{N_e} \frac{-\hbar^2 \Delta_i}{2m} + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{|r_i - r_j|} - \sum_{i=1}^{N_e} \sum_{\alpha=1}^{N_\alpha} \frac{Z_\alpha e^2}{|r_i - R_\alpha^0|} \right] \Psi_e(r, R_\alpha^0) = E_e(R_\alpha^0) \Psi_e(r, R_\alpha^0) \quad (\text{II.6})$$

Avec : E_e représente l'énergie des électrons évoluant dans le champ électrique des noyaux fixes.

Et R_α^0 est traité non comme une variable, mais comme un paramètre.

Donc Cette approximation simplifie considérablement la description de la fonction d'onde Ψ , en éliminant les termes de l'Hamiltonien relatifs aux noyaux. Cependant, cette simplification ne résout pas entièrement l'équation de Schrödinger en raison de la complexité des interactions électron-électron. C'est pourquoi elle est souvent combinée avec l'approximation de Hartree pour une analyse plus complète.

II.4.L'approximation de Hartree :

Les simplifications obtenues grâce à l'approximation de Born-Oppenheimer montrent que la fonction d'onde des électrons satisfait l'équation (II.6). Cependant, cette équation ne peut pas être résolue directement sans simplification supplémentaire, à moins d'être réduite à une équation pour une seule particule. Il est donc nécessaire de trouver une méthode pour prendre en compte les interactions entre les électrons tout en approximant le système comme composé d'électrons indépendants.

Nous puissions définir un champ qui reproduit, à la position de l'électron i , l'effet total des champs générés par tous les autres électrons. Nous désignons par Ω_i l'énergie potentielle de l'électron dans ce champ. Cette énergie Ω_i dépend uniquement des coordonnées r_i de l'électron i , soit $\Omega_i = \Omega(r_i)$. L'énergie d'interaction de toutes les paires d'électrons peut ainsi être exprimée comme une somme des termes d'énergie Ω_i .

$$\frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{|r_i - r_j|} \rightarrow \sum_{i=1}^{N_e} \Omega_i(r_i)$$

L'énergie potentielle $\Omega_i(\mathbf{r}_i)$ d'un électron i dépend non seulement des mouvements des autres électrons, mais aussi indirectement de son propre mouvement. On peut en déduire que le champ $\Omega_i(\mathbf{r}_i)$ détermine le mouvement de l'électron i , et est simultanément influencé par ce mouvement. En supposant que ce champ soit connu, l'Hamiltonien \mathbf{H}_e peut être exprimé sous la forme suivante :

$$\widehat{H}_e = \left[\sum_i \left(\frac{-\hbar^2 \Delta_i}{2m} \right) + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} U_{ij} + \sum_{i\alpha} U_{i\alpha} \right] = \sum_{i=1}^{N_e} \left(\frac{-\hbar^2 \Delta_i}{2m} \right) + \sum_{i=1}^{N_e} \Omega_i(r_i) + \sum_{i=1}^{N_e} (\sum_{\alpha} U_{i\alpha}) = \sum_{i=1}^{N_e} \widehat{H}_i \quad (\text{II. 7})$$

Où \widehat{H}_i représente l'Hamiltonien de l'électron i :

$$\widehat{H}_i = \left(\frac{-\hbar^2 \Delta_i}{2m} \right) + \Omega_i(r_i) + U_i(r_i) \quad (\text{II.8})$$

Cet Hamiltonien ne contient plus de termes d'interaction entre les électrons, la fonction d'onde du système électronique est un produit des fonctions d'onde individuelles de chaque électron, et l'énergie totale du système est la somme des énergies individuelles des électrons :

$$\Psi_e(r_1, r_2, \dots) = \prod_i \Psi_e(r_i) \quad (\text{II. 9})$$

$$E_e = \sum_i E_i \quad (\text{II. 10})$$

Cela démontre que l'utilisation du champ auto-cohérent permet de réduire un problème à plusieurs électrons à celui d'un seul électron. En écrivant l'équation de Schrödinger pour la partie électronique de l'Hamiltonien du cristal sous ses deux formes équivalentes (II.7), et en tenant compte du fait que $\Omega_i(\mathbf{r}_i)$ ne dépend que des coordonnées de l'électron i , en multipliant par Ψ_e^* et en intégrant par rapport aux coordonnées de tous les électrons, on obtient :

$$\sum_i \int \Psi_e^* \Omega_i(r_i) \Psi_e d\tau_e = \sum_i \int \Psi_e^* \frac{1}{2} \sum_{j(j \neq i)} U_{ij} \Psi_e d\tau_e \quad (\text{II. 11})$$

Avec :

$$\Psi_e = \prod_i \Psi_i(r_i) \quad \text{et} \quad d\tau_e = d\tau_i d\tau_j$$

On trouve :

$$\Omega_i(r_i) = \frac{1}{2} \sum_j \int \frac{|\Psi_j(r_j)|^2 e^2}{|r_i - r_j|} d\tau_j \quad (\text{II. 12})$$

Le sens physique de cette équation est le suivant : $e|\Psi_j(r_j)|^2$ représente la densité de charge du nuage électronique de l'électron j en un point de coordonnée r_j . Le produit $|\Psi_j(r_j)|^2 e^2 d\tau_j$ est l'élément de charge électronique qui détermine le potentiel au point r_i , après intégration par rapport à toutes les coordonnées de l'électron j .

L'équation définissant les fonctions $\Psi_i(r_i)$:

$$\frac{-\hbar^2}{2m} \Delta \Psi_i(r_i) + \left[\frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \int |\Psi_j(r_j)|^2 \frac{e^2}{r_{ij}} d\tau_j \right] \Psi_i(r_i) + U_i(r_i, R_1, R_2, \dots) \Psi_i(r_i) = E_i \Psi_i(r_i) \quad (\text{II. 13})$$

Cette équation, connue sous le nom d'équation de Hartree, est une équation intégral-différentielle dont la solution nécessite des approximations successives. Le principal défaut de l'équation de Hartree est qu'elle ne prend pas en compte le principe de Pauli. En incluant ce principe, on obtient l'équation de Hartree-Fock [3].

II.5- L'approximation de Hartree-Fock :

L'approximation de Hartree-Fock utilise une combinaison appropriée des fonctions d'onde des électrons, représentée par un déterminant de Slater [4]:

$$\Psi_e(x_1, x_2, \dots) = \frac{1}{\sqrt{N_e!}} \begin{vmatrix} \Phi_1(x_1) & \Phi_2(x_1) & \dots & \Phi_{N_e}(x_1) \\ \Phi_1(x_2) & \Phi_2(x_2) & \dots & \Phi_{N_e}(x_2) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \Phi_1(x_{N_e}) & \Phi_2(x_{N_e}) & \dots & \Phi_{N_e}(x_{N_e}) \end{vmatrix} \quad (\text{II. 14})$$

Où N_e est le nombre d'électrons et $\Phi_i(x_i)$ est la fonction d'onde mono-électronique, ou spin-orbitale, qui dépend des coordonnées spatiales et du spin de l'électron.

En utilisant le déterminant de Slater pour exprimer Ψ_e , l'énergie du système peut être exprimée par :

$$E = \int \Psi_e^*(x_1, x_2, \dots) \left[-\frac{\hbar^2}{2m} \Delta_i + U_i(r_i, \dots, R_i, \dots) \right] \Psi_e(x_1, x_2, \dots) dx_e + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \int \Psi_e^*(x_1, x_2, \dots) \frac{e^2}{r_{ij}} \Psi_e(x_1, x_2, \dots) dx_e \quad (\text{II. 15})$$

La première intégrale de cette équation est identique au terme de l'équation de Hartree, tandis que le deuxième terme contient des intégrales d'échange, absentes dans l'équation de Hartree :

$$\frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \int \Psi_e^*(x_1, \dots) \frac{e^2}{r_{ij}} \Psi_e(x_1, \dots) dx_e = \frac{1}{2N_e!} \sum_{ij} \sum_{kl} (-1)^{k+l} \int \Phi_k^*(x_i) \Phi_l^*(x_j) \frac{e^2}{r_{ij}} \Phi_k(x_j) \Phi_l(x_i) dx_i dx_j \quad (\text{II. 16})$$

Lorsque $k=l$, on obtient l'énergie d'interaction électrostatique moyenne de Hartree E_H , et lorsque $k \neq l$, on obtient l'énergie d'échange E_X .

$$E_H = \frac{1}{2N_e!} \sum_{kl} \int \frac{\Phi_k^*(x_i) \Phi_l^*(x_j) e^2 \Phi_k(x_j) \Phi_l(x_i) dx_i dx_j}{|r_i - r_j|} \quad (\text{II. 17})$$

$$E_X = \frac{1}{2N_e!} \sum_{kl} \int \frac{\Phi_k^*(x_i) \Phi_l^*(x_j) e^2 \Phi_k(x_j) \Phi_l(x_i) dx_i dx_j}{|r_i - r_j|} \quad (\text{II. 18})$$

L'Hamiltonien mono-électronique contient ainsi un terme décrivant l'interaction coulombienne classique entre électrons (terme de Hartree) et un terme purement quantique (terme d'échange), résultant de l'application du principe de Pauli. Ce terme d'échange, attractif, réduit la répulsion coulombienne entre électrons de même spin, créant un "trou

d'échange" autour de chaque électron, maintenant les autres électrons à une certaine distance. Cela diminue la répulsion coulombienne, qui décroît avec l'augmentation de la distance entre particules de même charge.

L'approximation de Hartree-Fock [3] simplifie le problème à N corps en un problème à un seul corps, où chaque électron est soumis à un potentiel effectif partiellement généré par les autres électrons. La résolution de l'Hamiltonien mono-électronique se fait de manière auto-cohérente à partir d'un ensemble d'états initiaux :

1-On suppose une distribution spatiale des noyaux, déterminant l'énergie d'interaction entre eux et le potentiel de Hartree en tout point de l'espace.

2-On résout de manière cohérente les équations mono-électroniques (II.10).

- On choisit une base initiale d'orbitales, généralement des orbitales atomiques ou des ondes planes. Avec cette base, on calcule les potentiels d'interactions $V_H(\mathbf{r})$ et $V_{XC}(\mathbf{r})$
- La résolution des équations mono-électroniques fournit un second jeu de fonctions mono-électroniques, utilisé pour réévaluer les termes $V_H(\mathbf{r})$ et $V_{XC}(\mathbf{r})$
- On itère la procédure jusqu'à obtenir un jeu de fonctions mono-électroniques et des valeurs propres stables (valeurs stationnaires).

3-On calcule l'énergie totale du système atomique et ajuste la distribution spatiale des noyaux pour minimiser cette énergie.

Bien que cette méthode soit complexe, elle n'est pas parfaitement exacte, car l'état fondamental est un minimum global sur un ensemble de fonctions bien plus vaste qu'un déterminant de Slater. En utilisant la fonction d'essai (II.14), on obtient une borne supérieure de l'énergie de l'état fondamental. On se rapproche progressivement de l'état fondamental en exprimant Ψ comme une somme de déterminants de Slater, bien que cela alourdisse le calcul numérique. La méthode de la fonctionnelle de la densité est souvent préférée pour simplifier et rendre les calculs plus efficaces.

II.6- Théorie de la fonctionnelle de la densité DFT:

La théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) se focalise sur la densité $n(\vec{r})$ comme variable principale. Historiquement, Thomas et Fermi furent les premiers à relier l'énergie à la densité. Leur modèle, qui traite les interactions électron-électron de manière classique et suppose une densité électronique homogène, a été amélioré par Dirac avec un terme d'échange, mais ne pouvait expliquer la stabilité des molécules. Plus tard, Slater proposa un modèle basé sur un gaz uniforme amélioré par un potentiel local.

La DFT moderne a véritablement émergé avec les théorèmes fondamentaux de Hohenberg et Kohn en 1964 [5], établissant une relation entre l'énergie de l'état fondamental et sa densité.

Dans cette partie, nous présentons les principes de base de la DFT, son application en physique des solides et diverses fonctionnelles couramment utilisées.

II.6.1 - Principes de la Théorie de la Fonctionnelle de la Densité (DFT)

Dans les parties précédentes, nous avons défini les électrons comme des particules indissociables et indiscernables. Un électron ne peut pas être localisé en tant que particule individuelle, mais sa probabilité de présence dans un élément de volume peut être estimée, correspondant à la densité électronique $n(\vec{r})$. Les électrons doivent donc être considérés dans leur aspect collectif (nuage électronique), et la densité électronique indique les régions de l'espace où les électrons sont le plus souvent présents.

La densité électronique $n(\vec{r})$ est une fonction positive dépendant des trois coordonnées spatiales (x, y, z). Cette quantité tend vers zéro à l'infini et vaut N_e (nombre total d'électrons) lorsqu'intégrée sur tout l'espace :

$$\left\{ \begin{array}{l} n(\vec{r}) \rightarrow 0 \text{ lorsque } r \rightarrow \infty \\ \int n(\vec{r}) d\vec{r} = N_e \end{array} \right. \quad (\text{II.19})$$

La densité $n(\vec{r})$ représente donc la probabilité de trouver un électron dans un volume unitaire

$d\tau$ défini par \vec{r} . Contrairement à la fonction d'onde ψ , la densité électronique est une observable mesurable expérimentalement (par diffraction X)

On peut ainsi déduire que $n(\vec{r})$ contient suffisamment d'informations pour décrire le système, alors que la fonction d'onde ψ contient des informations supplémentaires non nécessaires pour la description de la liaison chimique. Ces arguments suggèrent que la densité électronique est suffisante pour déterminer complètement les propriétés d'un système atomique, ce qui a conduit à diverses tentatives pour établir un formalisme quantique basé sur cette quantité. Les théorèmes de Hohenberg et Kohn ont proposé un formalisme exact, formulé en deux postulats.

II.6.2 - Le Théorème de Hohenberg-Kohn

La DFT vise à déterminer les propriétés de l'état fondamental d'un système d'électrons en interaction coulombienne avec des noyaux ponctuels, en se basant uniquement sur la densité électronique. Le théorème fondamental de Hohenberg-Kohn se compose de deux parties.

II.6.2.1 - Premier Postulat du Théorème de Hohenberg-Kohn

Le premier postulat stipule :

« Chaque quantité observable d'un système quantique stationnaire est déterminée uniquement par la densité électronique de l'état fondamental. »

Ce postulat théorise que l'énergie de l'état fondamental d'un système d'électrons, soumis à un potentiel extérieur $V_{ext}(\vec{r})$ (créé par les noyaux ou un champ appliqué), est une fonctionnelle de la densité électronique $n(\vec{r})$, sans recours à la fonction d'onde :

$$H = T + V + V_{ee} \text{ (II.20)}$$

Où T et V_{ee} sont les opérateurs d'énergie cinétique et d'interaction électron-électron respectivement.

Ce premier théorème établit une correspondance unique entre la densité fondamentale $n(\vec{r})$ et le potentiel extérieur V (l'interaction ions-électrons dans ce cas). La démonstration suit deux

étapes :

- a) Si V et V' sont deux potentiels différents par plus d'une constante C , ils ne mènent pas à la même fonction d'onde de l'état fondamental $\Psi_0(r_1, r_2 \dots)$.
- b) Si les états fondamentaux ψ et ψ' de deux Hamiltoniens H et H' sont différents, ils ne peuvent pas donner la même densité électronique $n(\vec{r})$

De **a**, pour l'état fondamental ψ associé au potentiel V et pour l'état fondamental ψ' associé au potentiel V' :

$$(T + V_{ee} + V)|\Psi\rangle = E|\Psi\rangle$$

$$(T + V_{ee} + V')|\Psi'\rangle = E'|\Psi'\rangle \text{ (II. 21)}$$

Supposant que $\Psi = \Psi'$, on obtient :

$$(V - V')|\Psi\rangle = (E - E')|\Psi\rangle \text{ (II. 22)}$$

Ce qui conduit immédiatement à $V=V'+C$, en contradiction avec **a**.

En utilisant le principe variation pour **b**, on montre que si $\Psi \neq \Psi'$ cela implique que $n(\mathbf{r}) \neq n'(\mathbf{r})$.

Si Ψ est la fonction d'onde de l'état fondamental associée avec l'Hamiltonien \hat{H} alors :

$$E = \langle \Psi | H | \Psi \rangle < \langle \Psi' | H | \Psi' \rangle = \langle \Psi' | H' + V - V' | \Psi' \rangle = E' + \int n'(r)[v(r) - v'(r)]dr \text{ (II. 23)}$$

Si Ψ' est la fonction d'onde de l'état fondamental associée à l'Hamiltonien \hat{H}' :

$$E' = \langle \Psi' | H' | \Psi' \rangle < \langle \Psi | H' | \Psi \rangle = \langle \Psi | H + V' - V | \Psi \rangle = E + \int n(r)[v'(r) - v(r)]dr \text{ (II. 24)}$$

L'addition de **(II.23)** et **(II.24)** en supposant que $n(\mathbf{r}) = n'(\mathbf{r})$ conduit à la contradiction :

$$E + E' < E + E' \text{ (II. 25)}$$

D'où la conclusion que $n(\vec{r}) \neq n'(\vec{r})$ ce qui implique une correspondance unique entre la

densité fondamentale, la fonction d'onde et le potentiel. Par conséquent, chaque observable du système est une fonctionnelle unique de la densité électronique, donnée par :

$$\langle \Psi[n] | O | \Psi[n] \rangle = O[n] \quad (\text{II.26})$$

II.6.2.2 - Deuxième Postulat du Théorème de Hohenberg-Kohn

Dans la première partie du théorème, il est démontré que Ψ est une fonctionnelle de la densité, et par conséquent, T et V le sont aussi. Hohenberg et Kohn définissent alors la fonctionnelle [5] :

$$F[n(r)] = \langle \Psi | T + V_{ee} | \Psi \rangle \quad (\text{II.27})$$

$$F[n(r)] = T[n(r)] + V_{ee}[n(r)] \quad (\text{II.28})$$

qui est une fonctionnelle universelle, valable pour tout nombre de particules et tout potentiel extérieur $V_{ext}(\vec{r})$. Avec cette fonctionnelle, ils définissent pour un potentiel donné la fonctionnelle d'énergie :

$$E[n(r)] = \int V_{ext}(r)n(r)dr + F[n(r)] \quad (\text{II.29})$$

Le principe variationnel montre que le minimum de $E[n(\vec{r})]$ est obtenu pour la valeur fondamentale exacte de la densité $n(\vec{r})$. Soit $\Psi(\vec{r})$ la fonction d'onde de l'état fondamental:

$$F[n(r)] = \langle \Psi(r) | H | \Psi(r) \rangle < \langle \Psi'(r) | H | \Psi'(r) \rangle = F[n'(r)] \quad (\text{II.30})$$

Ainsi, le minimum de l'énergie est déterminé par rapport à toutes les densités $n'(\vec{r})$ associées à d'autres potentiels extérieurs $V'(r)$. D'où la deuxième partie du théorème :

« Une fonctionnelle universelle pour l'énergie $[n(\vec{r})]$ peut être définie pour tout système d'électrons. Pour un $V_{ex}(\vec{r})$ donné, l'énergie fondamentale exacte est le minimum absolu par rapport à $n(\vec{r})$, et la densité $n(\vec{r})$ qui minimise cette fonctionnelle est la densité fondamentale exacte. »

II.6.3-Les équations de Kohn-Sham :

Après la formulation des lois de la mécanique quantique, Thomas et Fermi avaient tenté d'exprimer l'énergie totale en fonction de la densité. Cependant, leur approche était limitée par l'absence d'orbitales pour traiter l'énergie cinétique de manière précise. L'approche de Kohn et Sham, introduite ultérieurement, surmonta ces limitations en conservant uniquement un petit terme indéterminé de l'énergie totale : le terme d'échange-corrélation. Kohn et Sham [6] ont proposé un système de particules sans interaction dont l'état fondamental est caractérisé par la même densité (\vec{r}) que celle de l'état fondamental réel.

L'approche de Kohn-Sham [7] comporte deux étapes principales :

1. Réintroduction des orbitales pour traiter l'énergie cinétique de manière exacte.
2. Redéfinition du système par rapport à un système d'électrons sans interaction de même densité (\vec{r}), faisant apparaître les termes d'interaction comme des corrections.

Ils ont montré qu'il est possible de traiter le problème à N corps en interaction en utilisant une base de N orbitales à une particule, les orbitales de Kohn-Sham.

À partir du théorème de Hohenberg-Kohn, l'énergie de l'état fondamental d'un système d'électrons en interaction dans un potentiel extérieur $V_{ext}(\vec{r})$ s'écrit :

$$E = \int V_{ext}(r)n(r)dr + F[n(r)] \quad (\text{II.31})$$

Où $[n(\vec{r})]$ est une fonctionnelle universelle pouvant se décomposer en :

$$F[n(r)] = T[n(r)] + V_{ee}[n(r)] \quad (\text{II.32})$$

Où $[n(\vec{r})]$ est la fonctionnelle de l'énergie cinétique, et $V_{e-e}[n]$ est la fonctionnelle représentant l'interaction électron-électron, donnée par :

$$V_{ee}[n] = \iint \frac{n(r)n(r')}{|r-r'|} d^3r d^3r' + W_{ee}[n] \quad (\text{II.33})$$

L'intégrale représente la répulsion électron-électron classique, et $W_e[n]$ est le terme non classique de l'interaction électron-électron.

Si la fonctionnelle universelle $[n(\vec{r})]$ était connue, il serait simple d'utiliser le principe variationnel pour déterminer l'énergie et la densité d'électrons de l'état fondamental, quel que soit le potentiel externe considéré. Cependant, cette fonctionnelle n'est pas connue, et toute la complexité du problème à N électrons réside dans sa détermination.

Les deux parties du théorème de Hohenberg-Kohn s'appliquent également à un système d'électrons sans interaction. Kohn et Sham ont considéré un tel système de référence dont l'Hamiltonien est :

$$H_S = T + V \quad (\text{II.34})$$

$$H_S = \sum_{i=1}^N \left[\frac{-1}{2} \nabla_i^2 + V_{eff}(r_i) \right] \quad (\text{II.35})$$

La fonction d'onde de ce système peut être écrite comme un produit de N fonctions individuelles ou un déterminant de Slater pour respecter le principe d'exclusion de Pauli. Ces fonctions individuelles permettent de déterminer la densité électronique en tout point de l'espace :

$$n(r) = \sum_{i=1}^N |\Phi_i(r)|^2 \quad (\text{II.36})$$

Où $\Phi(\vec{r})$ représente les orbitales mon électroniques. Dans ce cas, l'énergie cinétique peut être exprimée par :

$$T_S[n] = \sum_{j=1}^N \left(-\frac{1}{2} \int \Phi_j^* \Delta \Phi_j d^3r_j \right) \quad (\text{II.37})$$

Kohn et Sham ont résolu le problème pour que $T[n]$ corresponde à l'énergie cinétique exacte. Ils ont défini une fonctionnelle d'échange-corrélation $E_X[n]$ par :

$$F[n] = T_S[n] + \iint \frac{n(r)n(r')}{|r-r'|} d^3r d^3r' + E_{XC}[n] \quad (\text{II.38})$$

D'après les équations (II.40), (II.42) et (II.43) on peut écrire :

$$E_{XC}[n] = T[n] - T_S[n] + W_{ee}[n] \quad (\text{II.39})$$

Cela signifie que la fonctionnelle d'énergie d'échange et de corrélation contient la différence entre $[n]$ et $T_S[n]$, vraisemblablement petite, et la partie non classique de l'interaction électron-électron. Ainsi, l'énergie totale du système peut être exprimée comme suit :

$$E_{KS}[n(r)] = T_S[n(r)] + \underbrace{\frac{1}{2} \int \frac{n(r)n(r')}{|r-r'|} drdr'}_{E_H} + \int V_{ext}(r)n(r)dr + E_{XC}[n(r)] \quad (\text{II.40})$$

En appliquant le principe variationnel à cette fonctionnelle, on obtient :

$$\frac{\delta E_{KS}[n]}{\delta n(r)} = V_{ext}(r) + \int \frac{n(r')}{|r-r'|} d^3r' + \frac{\delta T_S[n]}{\delta n(r)} + \frac{\delta E_{XC}[n]}{\delta n(r)} \quad (\text{II.41})$$

En comparant cette équation avec celle d'un système d'électrons sans interactions, se déplaçant dans un potentiel effectif $V_e(\vec{r})$:

$$\frac{\delta E[n]}{\delta n(r)} = V_{eff}(r) + \frac{\delta T_S[n]}{\delta n(r)} \quad (\text{II.42})$$

On voit que les deux équations sont identiques si :

$$V_{eff}(r) = V_{ext}(r) + \int \frac{n(r')}{|r-r'|} d^3r' + \frac{\delta T_{XC}[n]}{\delta n(r)} \quad (\text{II.43})$$

Ainsi, la densité d'électrons qui satisfait l'équation (II.43) peut être obtenue en résolvant une équation de type Schrödinger pour un électron, correspondant à des électrons sans interactions se déplaçant dans le potentiel effectif $V_{eff}(\vec{r})$.

$$H_S \Phi_i(r) = \left[-\frac{1}{2} \nabla^2 + V_{eff}(r) \right] \Phi_i(r) = \varepsilon_i \Phi_i(r) \quad (\text{II.44})$$

La densité est alors donnée par :

$$n(r) = \sum_{i=1}^N |\Phi_i(r)|^2 \quad (\text{II.45})$$

Les équations (II.43) et (II.45) sont appelées équations de Kohn-Sham et doivent être résolues de manière auto-cohérente : la densité (\vec{r}) doit correspondre au potentiel effectif $V_{eff}(\vec{r})$ exact.

L'énergie de l'état fondamental est donnée par :

$$E = \sum_{i=1}^N \varepsilon_i - \iint \frac{n(r)n(r')}{|r-r'|} d^3r d^3r' - \int V_{XC}(r)n(r)d^3r + E_{XC}[n] \quad (\text{II.46})$$

Avec :

$$V_{XC}(r) = \frac{\delta E_{XC}[n]}{\delta n(r)} \quad (\text{II.47})$$

Où $V(\vec{r})$ est le potentiel d'échange-corrélation. L'opérateur H_S , défini par les équations (II.49), est appelé Hamiltonien de Kohn-Sham. Seule la somme de ses valeurs propres (ε_i) a une signification et correspond à une partie de l'expression de l'énergie totale de l'état fondamental. Les solutions des équations de Kohn-Sham sont obtenues par une procédure itérative.

Les équations de Kohn-Sham sont pratiques, et les solutions qu'elles offrent s'améliorent avec chaque nouvelle approximation de E_{XC} . De plus, elles pourraient donner les valeurs exactes de (\vec{r}) et de E si E_{XC} était connu avec précision.

II-7. La fonctionnelle d'échange-corrélation :

II.7.1- Approximation de la densité locale (LDA) :

L'approximation de la densité locale (LDA) est à la base de nombreuses approches actuelles. Proposée par Kohn et Sham, elle repose sur l'idée que l'énergie cinétique d'un système de particules indépendantes peut être approximée localement en utilisant la densité électronique homogène. Pour un système homogène, l'énergie cinétique est donnée par [8]:

$$T_s^{hom}(n) = \frac{3\hbar^2}{10m} (3\pi^2)^{2/3} n^{5/3} \quad (\text{II.48})$$

Pour un système inhomogène avec $n=(\vec{r})$, l'énergie cinétique par unité de volume peut être approximée localement par :

$$T_s(r) = T_s^{hom}[n(r)] = \frac{3\hbar^2}{10m} (3\pi^2)^{2/3} n(r)^{5/3} \quad (\text{II.49})$$

L'énergie cinétique totale du système est obtenue par intégration sur tout l'espace :

$$T_s^{LDA}[n(r)] = \int d^3r T_s^{hom}[n(r)] = \frac{3\hbar^2}{10m} (3\pi^2)^{2/3} \int d^3r n(r)^{5/3} \quad (\text{II.50})$$

Avec l'approximation $T[n] \approx T_s^{LDA}[n]$, la valeur obtenue pour l'énergie cinétique est bien inférieure à celle trouvée en traitant T_s en termes d'orbitales données par les équations de Kohn-Sham. Cependant, ce concept de LDA est devenu très utile pour traiter l'énergie d'échange et de corrélation d'un gaz d'électrons inhomogène en utilisant l'énergie exacte d'échange-corrélation par particule d'un gaz d'électrons homogène :

$$E_{xc}^{LDA} = \int E_{xc}[n(r)] n(r) d^3r \quad (\text{II.51})$$

Où $E_x[n(\vec{r})]$ est l'énergie d'échange-corrélation par particule d'un gaz d'électrons uniforme, paramétrée pour différentes valeurs de la densité électronique. Bien que cette approximation puisse sembler limitée à des densités faiblement variables, elle donne souvent des résultats très précis, parfois supérieurs à ceux de l'approximation de Hartree-Fock.

II.7.2 - Approximation du Gradient Généralisé (GGA)

La LDA utilise la densité au point \vec{r} , mais pour un système réel où la densité est inhomogène, il est plus approprié d'introduire une correction tenant compte du gradient de la densité (\vec{r}). Les corrections à la LDA, connues sous le nom d'approximation du gradient généralisé (GGA), prennent en compte les variations locales de la densité à travers son gradient $\nabla(\vec{r})$. La forme générale de ces fonctionnelles est donnée par [9]:

$$E_{xc}^{GGA}[n(r)] = \int d^3r \varepsilon(n(r), \vec{\nabla} n(r)) \quad (\text{II.52})$$

Les différentes GGA diffèrent par le choix de la fonctionnelle $((\vec{r}), \nabla n(\vec{r}))$. La forme de GGA la plus couramment utilisée est celle proposée par Perdew, Burke et Ernzerhof en 1996 [10].

II.7.3. La méthode méta-GGA (Generalized Gradient Approximation)

. La méthode méta-GGA est une Approche Avancée en Théorie de la Fonctionnelle de la Densité et une avancée significative dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT). Elle vise à améliorer la précision des calculs des propriétés électroniques des systèmes complexes en incluant des informations supplémentaires sur la distribution des électrons. Contrairement aux approches GGA traditionnelles, qui se basent uniquement sur les gradients de la densité électronique, méta-GGA intègre également les Laplaciens de la densité et les densités d'énergie cinétique associées aux orbitales τ . Cette extension est formellement exprimée par l'équation suivante :

$$\tau(r) = \frac{1}{2} \sum_{\text{occupées } i} |\nabla \phi_i(r)|^2 \quad (\text{II.53})$$

Dans cette équation, ϕ_i désigne les orbitales auto-cohérentes déterminées selon l'approche de Kohn et Sham [7]. La densité d'énergie cinétique orbitale, représentée par $\tau(r)$, offre une description plus détaillée de la distribution des électrons en prenant en compte la variation de la densité électronique dans l'espace, ce qui améliore la précision des prédictions.

L'un des avantages majeurs de l'utilisation de la densité d'énergie cinétique orbitale est sa stabilité numérique. Cette stabilité est particulièrement bénéfique dans les calculs impliquant des systèmes avec des variations rapides de densité électronique, où le calcul du Laplacien de la densité peut être moins fiable.

Les premières tentatives d'incorporation de fonctionnelles d'échange basées sur cette approche ont été réalisées par Beck et Roussel [11]. Ils ont introduit des modifications pour améliorer la description de l'échange électronique, ouvrant la voie à des fonctionnelles plus sophistiquées. Parallèlement, les travaux de Proynov et Slahub ont exploré l'intégration de cette approche pour les fonctionnelles de corrélation, améliorant ainsi la description des interactions électroniques complexes.

Ces avancées ont conduit au développement de fonctionnelles méta-GGA plus robustes et précises, permettant une meilleure modélisation des propriétés des matériaux et des molécules. En combinant les avantages des approches LDA (Local Density Approximation) et GGA avec les améliorations apportées par l'inclusion des Laplaciens de la densité et des

densités d'énergie cinétique, méta-GGA offre une méthode puissante pour l'étude des systèmes électroniques dans divers domaines de la chimie théorique et de la physique des matériaux. Les applications de cette méthode sont vastes, allant de la modélisation des propriétés électroniques des matériaux à l'étude des réactions chimiques complexes, en passant par la conception de nouveaux matériaux avec des propriétés spécifiques

II.7.4 - Potentiel Modifié de Becke et Johnson (mBJ) avec Quantum Espresso

Le potentiel modifié de Becke et Johnson (mBJ), également appelé potentiel Tran-Blaha (TB) [12], représente une avancée notable dans le calcul des potentiels d'échange. Ce potentiel, initialement proposé par Becke et Johnson, a été amélioré par Tran et Blaha et implémenté dans les simulations ab initio.

Le potentiel mBJ vise à corriger les sous-estimations des énergies de gap observées avec le potentiel BJ original lorsqu'il est combiné avec le potentiel de corrélation de la LDA. Tran et Blaha ont introduit une modification simple au potentiel BJ, qui a montré une bonne concordance avec des méthodes plus coûteuses comme les fonctionnelles hybrides et la méthode GW.

La formule du potentiel mBJ est donné par :

$$U_{x,\sigma}^{mBJ}(r) = cU_{x,\sigma}^{BR}(r) + (3c - 2) \frac{1}{\pi} \sqrt{\frac{5}{12}} \sqrt{\frac{2t_{\sigma}(r)}{\rho_{\sigma}(r)}} \quad (\text{II.54})$$

Où $\rho(r)$ est la densité des électrons, $t_{\sigma}(r)$ est la densité de l'énergie cinétique. Le potentiel de Becke-Roussel (BR), $U_{x,\sigma}^{BR}(r)$ modélise le potentiel Coulombien du trou d'échange:

$$U_{x,\sigma}^{BR}(r) = -\frac{1}{b_{\sigma}(r)} \left(1 - e^{-x_{\sigma}(r)} - \frac{1}{2} x_{\sigma}(r) e^{-x_{\sigma}(r)} \right) \quad (\text{II.55})$$

Dans cette équation, x_{σ} est calculé à partir de $\rho(r)$, $\nabla\rho_{\sigma}(r)$, $\nabla^2\rho_{\sigma}(r)$ et $t_{\sigma}(r)$. Le terme

$b(r)$ est défini par :

$$b_{\sigma}(r) = \left[\frac{x_{\sigma}^3(r) e^{-x_{\sigma}(r)}}{8\pi\rho_{\sigma}(r)} \right]$$

Le coefficient c dépend linéairement de la racine carrée de la moyenne du gradient de la densité électronique, avec des paramètres ajustables α et β , et est défini par :

$$c = \alpha + \beta \left(\frac{1}{V_{cell}} \int \frac{|\nabla\rho(r')|}{\rho(r')} d^3r' \right)^{1/2} \quad (II.56)$$

Les valeurs de α et β sont respectivement de -0.012 et $1.023 \text{ Bohr}^{1/2}$, tandis que V_{cell} représente le volume de la maille élémentaire.

Cette approche mBJ, appliquée via Quantum Espresso, ajuste le potentiel d'échange pour optimiser l'énergie de gap des matériaux, se montrant particulièrement utile pour les matériaux avec des gaps électroniques variés. L'ensemble du processus repose sur une boucle auto-cohérente, où la densité initiale est utilisée pour calculer le potentiel, les équations de Kohn-Sham sont résolues pour obtenir les orbitales, et une nouvelle densité est calculée. Cette procédure est répétée jusqu'à convergence, assurant des résultats précis et fiables.

II.8 - Méthode des Pseudo-Potentiels

II.8.1 - Aperçu de la Méthode :

Avec les concepts discutés précédemment, il est possible de définir un schéma pour déterminer l'état fondamental électronique d'un système quelconque via la formulation de Kohn et Sham. Cependant, les calculs deviennent de plus en plus coûteux en temps avec l'augmentation de la taille des atomes, en raison de l'augmentation du nombre d'électrons et de la localisation de certaines orbitales comme les orbitales d. Certains éléments peuvent être modélisés efficacement, tandis que d'autres, notamment les éléments lourds ou les métaux de transition, nécessitent des moyens de calcul puissants.

La majorité des cas d'intérêt impliquent principalement les électrons de valence, qui sont les seuls à intervenir dans les liaisons chimiques. Les électrons de cœur restent généralement inchangés malgré les variations de l'environnement. Nous allons aborder l'approximation des pseudo-potentiels, basée sur le principe que les propriétés physiques sont déterminées principalement par les électrons de valence.

II.8.2 - Concept du Pseudo-Potentiel

Dans un atome, on distingue les électrons de cœur, proches du noyau et peu influencés par les potentiels environnants, des électrons de valence, qui déterminent les propriétés physico-chimiques. Les orbitales de cœur, étant basses en énergie et localisées près du noyau, ne participent pas aux liaisons chimiques et sont difficiles à représenter avec des ondes planes en raison de leurs fortes oscillations. En revanche, les orbitales de valence, peu localisées, s'étendent loin du noyau.

L'idée introduite par Fermi est de simplifier les calculs de structure électronique en éliminant les états de cœur, réduisant ainsi le temps de calcul. C'est l'approximation des cœurs gelés (FCA) [13]. Les électrons de cœur sont remplacés par un pseudo-potentiel effectif, regroupant les électrons de cœur avec leur noyau en un ion de cœur dont les états restent inchangés quel que soit l'environnement.

Le pseudo-potentiel doit remplacer le potentiel électrons-noyaux par un potentiel plus faible, reflétant l'écrantage du noyau par les électrons de cœur et conduisant à des valeurs propres exactes pour une configuration de référence de l'atome isolé. Les pseudo-fonctions d'ondes doivent posséder les mêmes propriétés de diffusion que les fonctions d'ondes réelles au-delà d'un certain rayon de coupure r_c .

II.8.2.1 - Approche du Pseudo-Potentiel

L'approximation des pseudo-potentiels réduit le nombre d'électrons explicitement dans les calculs, diminuant ainsi le nombre d'équations à résoudre. Seuls les électrons de valence, participant aux liaisons chimiques, sont pris en compte, tandis que les électrons de cœur, fortement liés au noyau, sont négligés.

II.8.2.2 - Pseudo-Potentiels à Norme Conservée

L'efficacité des pseudo-potentiels a évolué, motivée par les objectifs de douceur et de transférabilité. Hamann, Schlüter et Chiang [14] ont révolutionné ce domaine en proposant une méthode d'extraction des pseudo-potentiels garantissant que, pour une configuration de référence, les résultats soient cohérents avec ceux incluant tous les électrons. Les pseudo-potentiels à norme conservée garantissent que la pseudo-fonction d'onde soit égale à la fonction d'onde réelle au-delà du rayon r_c .

II.8.2.3 - Pseudo-Potentiels Ultra-Doux (USPP)

La conservation de la norme n'est pas toujours possible pour les éléments avec des électrons d ou f. Vanderbilt a proposé les pseudo-potentiels ultra-doux, où la conservation de la norme est abandonnée, permettant l'utilisation de grands rayons de coupure et réduisant ainsi le nombre d'ondes planes nécessaires pour les calculs [15].

II.8.2.4 - Correction de Cœur Non Linéaire (NLCC)

Dans le formalisme des pseudo-potentiels, la densité de charge est divisée en une composante de cœur continue et une densité de charge de valence. Louie et al. ont proposé une correction non linéaire pour les régions de recouvrement entre orbitales de cœur et de valence, en utilisant une densité partielle de cœur définie par des fonctions de Bessel sphériques pour améliorer la transférabilité du pseudo-potential.

Ils ont proposé la forme suivante pour le pseudo-potential ionique :

$$V_{\text{ion},l}^{\text{ps}}(r) = V_{\text{scr},l}^{\text{ps}}(r) - V_H^{\text{ps}} - V_{XC}^{\text{ps}}[n_C(r) + n_V(r)] \quad (\text{II.57})$$

Où $n_V(r)$ et $n_C(r)$ sont respectivement les densités de charge de valence et de cœur.

Pour la densité partielle de cœur, ils ont utilisé :

$$n_C^{\text{partielle}}(r) = \begin{cases} A \sin \frac{Br}{r} & \text{Si: } r \leq R_0 \\ n_C(r) & \text{Si: } r \geq R_0 \end{cases} \quad (\text{II.58})$$

III.5.3 - Transférabilité des Pseudo-Potentiels

La transférabilité des pseudo-potentiels est cruciale pour garantir leur applicabilité dans différents environnements thermodynamiques. Ils doivent reproduire fidèlement les résultats de tous les électrons dans l'environnement où ils ont été générés, assurant ainsi des propriétés de dispersion correctes pour une large gamme d'énergies de coupure.

II.9- Le code Quantum ESPRESSO :

II.9.1 - Introduction à Quantum ESPRESSO

Quantum ESPRESSO (Quantum open-Source Package for Research in Electronic Structure, Simulation, and Optimization) est un code open-source réputé pour le calcul des structures électroniques et la modélisation des matériaux. Basé sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT), ce code utilise des bases d'ondes planes et des pseudo-potentiels pour traiter efficacement une variété de systèmes. Quantum ESPRESSO est conçu pour exploiter les conditions aux limites périodiques, facilitant ainsi l'étude des matériaux cristallins, tout en permettant l'analyse des systèmes finis via des super-cellules. Le code est compatible avec une large gamme de matériaux, y compris les métaux, les isolants, et les semi-conducteurs. Les cœurs atomiques peuvent être représentés par des pseudo-potentiels à norme conservée (NCPP), des pseudo-potentiels ultrasoft (USPP) ou des bases de type PAW (Projector Augmented Waves). Il offre une variété de fonctionnelles d'échange-corrélation, telles que LDA, GGA, ainsi que des corrections plus avancées comme Hubbard U, méta-GGA, et les fonctionnelles hybrides. Ces fonctionnalités permettent une modélisation précise et adaptable des interactions électroniques dans divers environnements matériels[16-17-18].

III.5.5.1 - Simulation de Quantum ESPRESSO

Quantum ESPRESSO offre un large éventail de capacités de simulation, notamment[19] :

- **Calcul des Orbitales de Kohn-Sham** : Le code permet de calculer les orbitales de Kohn-Sham et les énergies fondamentales pour des systèmes périodiques ou isolés. Cette fonctionnalité est essentielle pour comprendre les propriétés électroniques de base des matériaux.

- **Optimisation Structurale** : Quantum ESPRESSO permet l'optimisation complète des structures atomiques, tant au niveau microscopique que macroscopique, en ajustant les positions atomiques pour minimiser l'énergie totale du système.
- **Étude des Systèmes Magnétiques** : Le code peut modéliser l'état fondamental des systèmes magnétiques, y compris les configurations de magnétisme non colinéaire et les effets de couplage spin-orbite, ce qui est crucial pour l'étude des matériaux magnétiques complexes.
- **Dynamique Moléculaire Ab Initio** : Quantum ESPRESSO supporte la dynamique moléculaire ab initio, permettant de simuler le comportement dynamique des systèmes atomiques à partir des principes de la DFT, ce qui est utile pour étudier les propriétés thermodynamiques et cinétiques.
- **Théorie de la Fonctionnelle de la Densité en Perturbation (DFPT)** : Cette fonctionnalité avancée permet de calculer les dérivées de l'énergie jusqu'au troisième ordre pour différentes longueurs d'onde, facilitant ainsi l'analyse des courbes de dispersion des phonons, des interactions électron-phonon et phonon-phonon, ainsi que des spectres infrarouges. Cela est particulièrement utile pour étudier les propriétés vibratoires et le transport thermique des matériaux.
- **Résonance Magnétique Nucléaire (RMN)** : Quantum ESPRESSO permet de calculer les paramètres de résonance magnétique nucléaire, offrant des insights précieux sur les environnements électroniques locaux dans les matériaux.

Le code Quantum ESPRESSO intègre des fonctionnalités avancées et est continuellement amélioré avec de nouvelles fonctionnalités, notamment :

- **TDDFT (Théorie de la Fonctionnelle de la Densité Dépendante du Temps)** : Cette méthode permet de traiter les systèmes dynamiques sous l'influence de champs extérieurs variant dans le temps, ouvrant des possibilités pour l'étude des spectres d'absorption optique et des réponses électroniques dynamiques.
- **Calculs de Transport Électronique** : Avec des modules supplémentaires comme Quantum Transport (QUANTUM ESPRESSO Transport Package), il est possible de simuler les propriétés de transport électronique, crucial pour l'étude des conducteurs, semi-conducteurs et isolants.

- **Interface Graphique et Outils de Visualisation** : Quantum ESPRESSO dispose d'interfaces graphiques et d'outils de visualisation intégrés, tels que XCrySDen et VESTA, PWgui facilitant l'interprétation des données et la visualisation des structures atomiques et des propriétés électroniques.
- **Support pour les Matériaux 2D** : Le code est adapté pour l'étude des matériaux bidimensionnels, tels que le graphène et les dichalcogénures de métaux de transition (TMDs), en fournissant des outils spécifiques pour modéliser leurs propriétés électroniques et structurales.

Ces fonctionnalités font de Quantum ESPRESSO un outil polyvalent et puissant pour la recherche en physique des matériaux et en chimie théorique, offrant des solutions robustes pour une large gamme d'applications scientifiques et industrielles. Les développements continus et la communauté active d'utilisateurs et de développeurs assurent que Quantum ESPRESSO reste à la pointe des avancées en modélisation des matériaux.

Références bibliographiques

- [1] E. Schrödinger, Ann. Phys., 79, 489, (1926) 361.
- [2] M. Born, R. Oppenheimer, Ann. Physik., 84, (1927) 457.
- [3] D.R.Hartree, Proc. Cambridge Philos.Soc, 24, pp. 89-110 (1928).
- [4] J.C.Slater, Phys. Rev, 51, pp. 846-851(1937).
- [5] P. Hohenberg, W. Kohn, Phys. Rev., 136, (1964)B864 .
- [6] W. Kohn, L. Sham, Phys. Rev., A1133 (1965)140.
- [7] L.J.Sham, W.Kohn, Phys. Rev. 145,(1966) 561.
- [8] L. Pauling, Phys. Rev, 54, pp. 899–904(1938).
- [9] J.A.White and D.M.Bird, Phys.Rev, B50, pp. 4954-4957 (1994)
- [10] J. P. Perdew, K. Burke, and M. Ernzerhof, Phys. Rev. Lett. 77, 3865 (1996).
- [11] F.Jensen, "Introduction to Computatinal Chemistry ", ed. John Wiley & Sons Ltd (2nd ed), pp. 1-620 (2007).
- [12] F. Tran and P. Blaha / Phys. Rev. Lett. 102 (2009), 226401(1)–226401(4)
- [13] P. Giannozzi, S. Baroni et All. Quantum espresso: a modular and open-source software project for quantum simulations of materials. Journal of Physics: Condensed Matter, 21(39) :395502, 2009
- [14] Hamann,D.R.; Schuller,M., Phys. Rev. Lett. 43, (1979) 1494
- [15] Venderbilt, D., Phys. Rev. B 41, (1990) 7892
- [16] P. Giannozzi, et al., J. Phys. Condens. Matter 21 (2009) 395502.
- [17] P. Giannozzi, et al., J. Phys. Condens. Matter 29 (2017) 465901.
- [18] P. Giannozzi, et al., J. Chem. Phys. 152 (2020) 154105

Chapitre III

Résultats et discussion

III.1 Introduction

Ces dernières années, les alliages half-Heusler, tels que les composés NaAlSi et KAlSi, ont suscité un intérêt croissant dans la recherche scientifique et technologique en raison de leurs propriétés uniques et de leur large éventail d'applications. Notamment dans les domaines de la magnétorésistance, le stockage et la transmission de l'information, et la spintronique. La compréhension des propriétés de ces matériaux est essentielle pour favoriser les progrès technologiques et scientifiques.

L'objectif principal de cette étude est d'approfondir la compréhension des propriétés structurales telles que le paramètre de réseau, le module de compressibilité et sa dérivée, les propriétés électroniques telles que la structure de bande et la densité d'états. Pour les propriétés élastiques, on détermine les constantes élastiques C_{11} , C_{12} et C_{44} , pour les propriétés dynamiques, on détermine la courbe de dispersion des phonons des composés NaAlSi et KAlSi à l'aide de la méthode des pseudopotentiels implémentée dans le code Quantum ESPRESSO qui est basé sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) [1-3].

III.2. Test de convergence :

Avant d'analyser et de présenter les résultats sur les deux composés NaAlSi et KAlSi, il est impératif d'effectuer des tests de convergence sur les paramètres qui influent sur nos résultats. Ces tests peuvent jouer un rôle déterminant dans la précision et la fiabilité des résultats obtenus. Il y a deux paramètres en particulier sur lesquels on effectue ces tests : l'énergie de coupure (cut-off) et les K points.

L'optimisation du cut-off est une étape essentielle dans les calculs ab initio pour garantir la précision des résultats. Elle implique l'utilisation de programmes auto-cohérents (SCF) pour calculer l'énergie du système à différentes valeurs de cut-off. Lorsque l'énergie totale du système atteint un minimum et reste stable en fonction du cut-off, cela indique que les calculs ont convergé vers une valeur d'énergie optimale. Cette valeur représente l'énergie minimale nécessaire pour obtenir des résultats fiables et convergents. **Les figures III.1 et III.2** représentent la variation de l'énergie totale du système en fonction du cut-off, fournissant ainsi une visualisation claire de la convergence des calculs et permettant de choisir la valeur optimale de cut-off pour nos simulations. Ces valeurs sont (160 Ry) pour KAlSi et (80 Ry) pour NaAlSi.

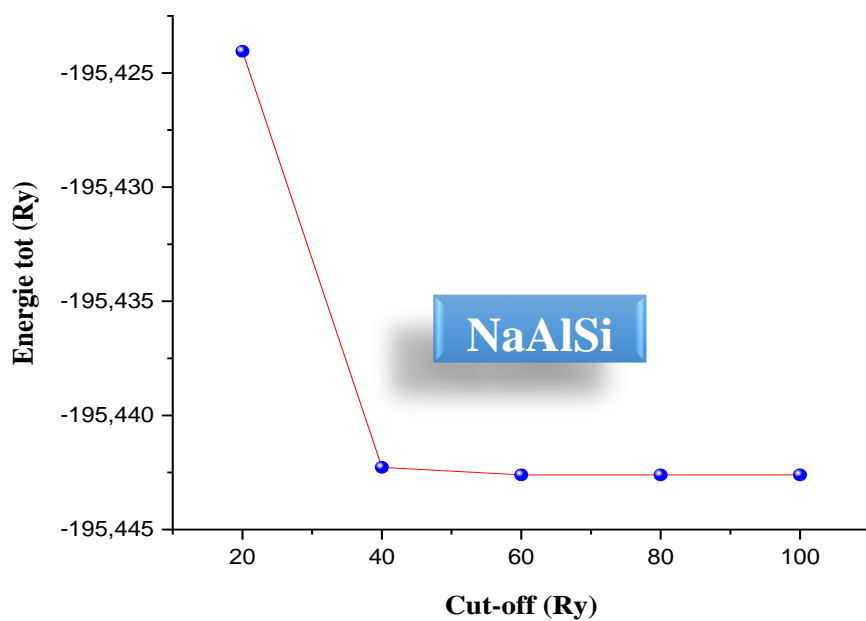


Figure III.1: Variation de l'énergie totale en fonction d'énergie cut-off du composés NaAlSi

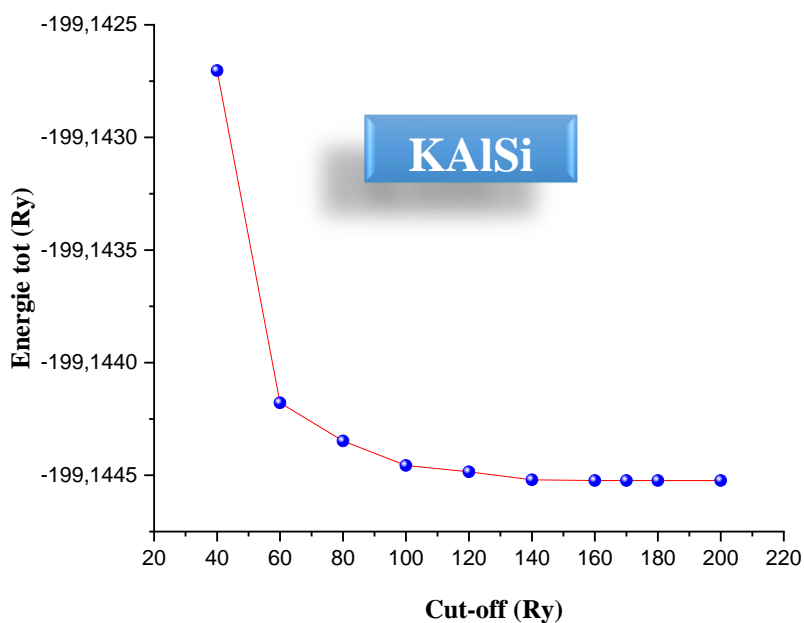


Figure III.2: Variation de l'énergie totale en fonction d'énergie cut-off du composés KAlSi.

L'ajustement des valeurs des k points est une étape essentielle, car elle influe directement sur la précision et la fiabilité des résultats obtenus. Cette étape consiste à varier les valeurs des points k et à évaluer l'énergie du système à chaque configuration. Lorsque l'énergie totale du système atteint une valeur stable en fonction des valeurs des points k, cela indique que les calculs convergent vers une valeur d'énergie optimale., **les figures III.03 et III.04** montrent la variation de l'énergie totale du système en fonction des valeurs des k points. La grille choisie pour NaAlSi, est de **8 x 8 x8**, et pour KAlSi, elle est de **10 x10 x10**

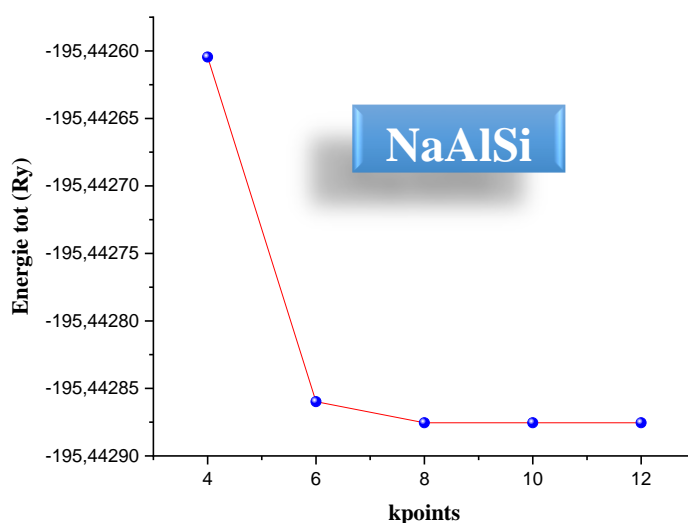


Figure III.3: Variation de l'énergie totale du en fonction des kpoints du composés NaAlSi

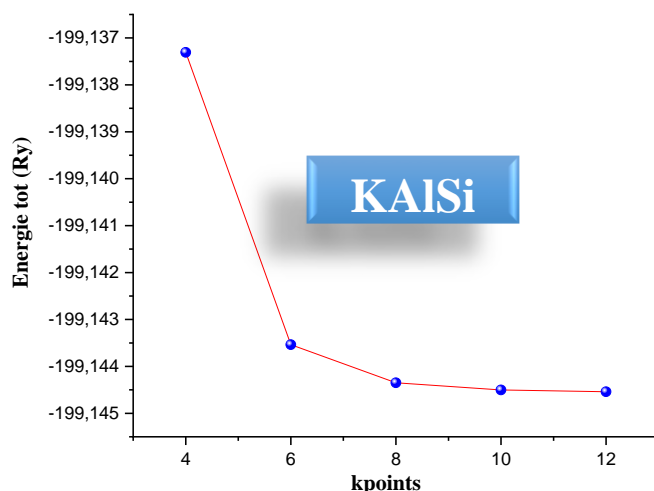


Figure III.4: Variation de l'énergie totale du en fonction des k points du composés KAlSi

III.3. Les propriétés structurales :

L'étude des propriétés structurales des composés NaAlSi et KAlSi, constitue une étape essentielle pour comprendre leur comportement physique et chimique. Pour ce faire, nous avons cherché à déterminer la structure la plus stable en minimisant l'énergie totale en fonction du volume pour chaque structure cristalline. Les figures III.05 et III.06, représentent la variation de l'énergie en fonction du volume pour les composés NaAlSi et KAlSi respectivement. Nos résultats ont montré que la structure la plus stable est de **type II** pour les deux composés. Le tableau ci-dessous présente les positions atomiques pour chaque type de structure [4].

Tableau III.1 Les positions des atomes pour les trois types de l'alliage Heusler XAlSi(X=Na,K)

Phases	4a(0, 0,0)	4b(1/2, 1/2, 1/2)	4c(1/4,1/4, 1/4)
typeI	X	Y	Z
typeII	Z	X	Y
typeIII	Y	Z	X

Dans le but de déterminer les propriétés structurales à l'équilibre statique (tel que le paramètre du réseau a_0 , le module de compressibilité B et sa dérivée par rapport à la pression B'), nous avons déduit ces valeurs à l'aide de l'équation d'état de Murnaghan [5], donnée par

$$E(V) = E_0 + \frac{B}{B'(B'-1)} \left[V \left(\frac{V_0}{V} \right)^{B'} - V_0 \right] + \frac{B}{B'} (V - V_0) \dots \dots \dots (III.1)$$

Où

E_0 : l'énergie totale.

B_0 : le module de compressibilité.

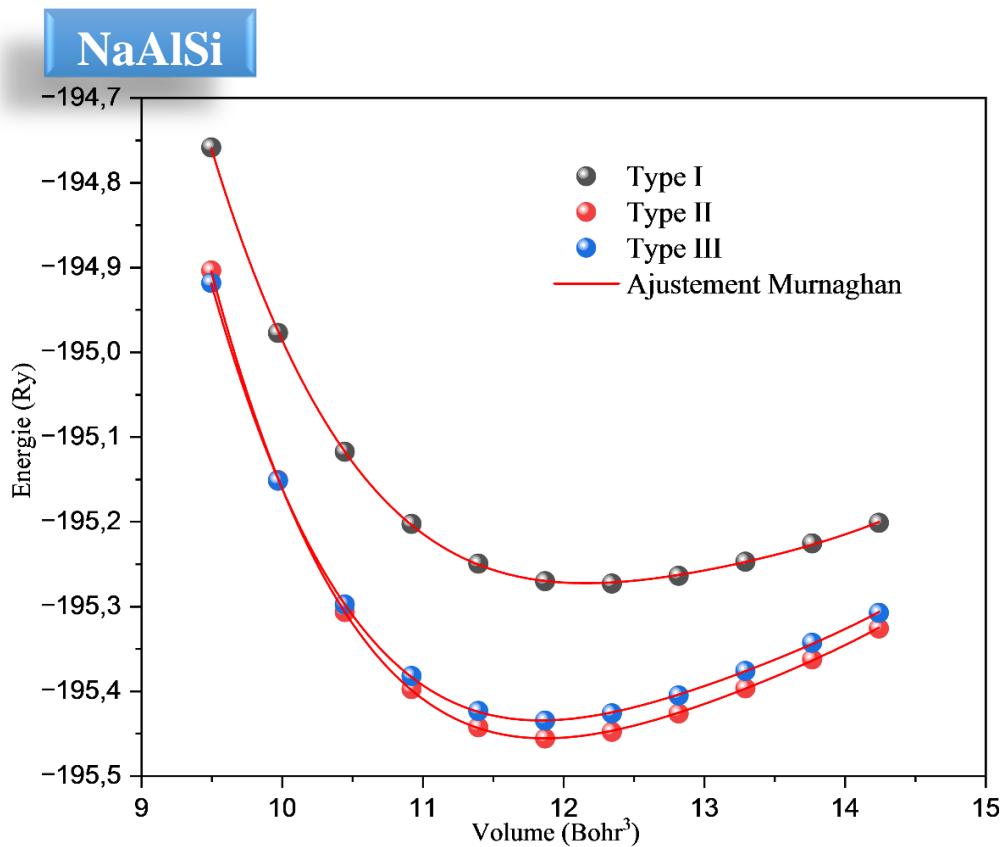
V_0 :le volume à l'équilibre.

Le module de compressibilité est déterminé au minimum de la courbe $E(V)$ par la relation :

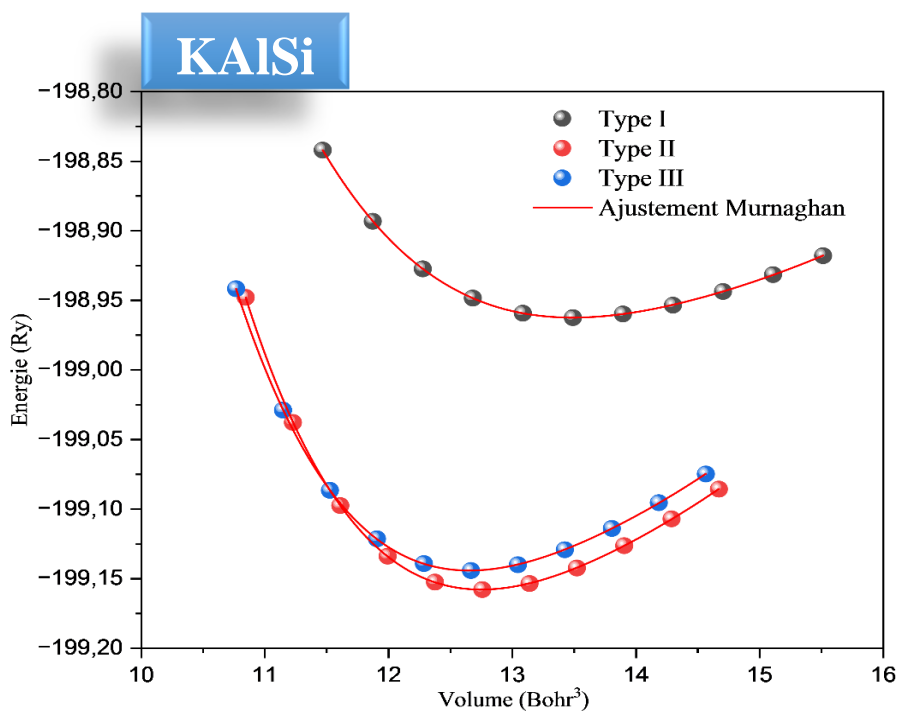
$$B = V \frac{\partial^2 E}{\partial V^2} \dots \dots \dots (III.2)$$

Et B' sa dérivée par rapport à la pression à température constante :

$$B' = \left(\frac{\partial B}{\partial P} \right)_T \dots \dots \dots (III.3)$$



Figure(III.5) : variation de l'énergie totale en fonction du volume du composé NaAlSi



Figure(III.6) : variation de l'énergie totale en fonction du volume du composé KAlSi

Le paramètre du réseau d'équilibre a_0 est donné par le minimum de la courbe de l'énergie totale E_{tot} en fonction du volume. Les grandeurs structurales à l'équilibre statique à savoir le paramètre du réseau (a_0), le module de compressibilité (B) et sa dérivée (B') calculées à l'aide de la fonctionnelle semi locale GGA sont données dans le **Tableau III.2**. Ces résultats sont en parfait accord avec les travaux antérieurs disponibles [6-8]. Il convient de noter qu'il n'y a pas de travaux expérimentaux disponibles pour comparaison.

Tableau III.2 – paramètre du réseau $a_0(\text{Å})$, module de compressibilité B (GPa) et sa dérivée B' et l'énergie totale E_0 (eV) pour les deux composées NaAlSi et KAlSi

			a_0	B	B'	E_0
NaAlSi	Ce travail	type I	6.49	29.5	3.69	-195.27388
		type II	6.27	48.2	4.43	-195.44260
		type III	6.32	41.2	3.85	-195.43274
	Théo		6.27 ^a 6.29 ^b 6.29 ^c	47.16 ^a	3.94 ^a	--
		Exp		--	--	--
KAlSi	Ce travail	type I	7.15	15.5	3.92	-198.96208
		type II	6.77	30.5	4.12	-199.15713
		type III	6.72	30	4.16	-199.14357
	Théo		6.74 ^a 6.76 ^b 6.73 ^c	33.47 ^a	4.35 ^a	--
		Exp		--	--	--

^aRef[6], ^bRef[7], ^cRef[8]

III.3. Propriétés élastiques

L'importance de la stabilité mécanique réside dans sa capacité à fournir une évaluation rigoureuse de la résistance d'un matériau solide sous l'influence de contraintes externes. Ces propriétés élastiques fondamentales, telles que les constantes élastiques C_{ij} , sont des grandeurs macroscopiques reliant les solides homogènes, qui fournissent des informations sur la stabilité, la rigidité et l'anisotropie des matériaux. Elles revêtent une signification particulière dans divers domaines scientifiques et technologiques, où la performance et la durabilité des matériaux sont essentielles pour la fiabilité des structures et des dispositifs. En réponse à cette nécessité, plusieurs modèles théoriques ont été proposés afin d'analyser en profondeur et de prédire avec précision la stabilité mécanique des matériaux solides.

Les matériaux cubiques possèdent trois constantes élastiques indépendantes, C_{11} , C_{12} et C_{44} , ces coefficients sont évalués par un calcul de l'énergie totale pour un système perturbé. Nous avons calculé les constantes élastiques en utilisant le package Thermo-pw [9,10]. Les valeurs C_{ij} obtenues satisfont aux critères de stabilité mécanique pour une structure cubique établie par Born [11,12] : Ce qui signifie que ce composé est stable mécaniquement.

$$(C_{11}-C_{12})>0; \quad (C_{11}+2C_{12})>0; \quad C_{11}>0; \quad C_{44}>0$$

Autres grandeurs sont liées à ces constantes élastiques qui peuvent être déduites directement, tel que le module de cisaillement G , le module de Young E , le coefficient de poisson ν , et le paramètre d'anisotropie A , **R. Hill** a proposé une valeur moyenne entre celle de Voigt et celle de Reuss qui peuvent être dérivés en moyen des relations suivantes [13-18]:

$$B_{V,R,H} = \frac{C_{11}+2C_{12}}{3} \quad (\text{III.4})$$

$$G_V = C_{11} - C_{12} + 3C_{44} \quad (\text{III.5})$$

$$G_R = \frac{5C_{44}(C_{11}-C_{12})}{3(C_{11}-C_{12})+4C_{44}} \quad (\text{III.6})$$

$$G_H = \frac{G_V+G_R}{2} \quad (\text{III.7})$$

$$E_{V,R,H} = \frac{9G_{V,R,H}B_{V,R,H}}{G_{V,R,H}+3B_{V,R,H}} \quad (\text{III.8})$$

$$\nu_{V,R,H} = \frac{3B_{V,R,H} - E_{V,R,H}}{6B_{V,R,H}} \quad (\text{III.9})$$

Le **Tableau III.3** regroupe les valeurs des constantes élastiques C_{ij} obtenues pour les composés NaAlSi et KAlSi, ces valeurs sont comparées avec d'autres résultats disponibles.

Le **Tableau III.4** regroupe tous les résultats obtenus pour le facteur d'anisotropie, le module de compressibilité, le module de cisaillement, le module de Young ainsi-que le coefficient de Poisson.

Le modèle élastique permet aussi la connaissance d'une grandeur thermodynamique très importante, il s'agit de la température de Debye θ_D [18]. Elle peut être obtenue par l'expression suivante

$$\theta_D = \frac{h}{k} \left(\frac{3nN_A\rho}{4\pi M} \right)^{1/3} V_a \quad (\text{III.10})$$

Dans cette équation :

- h représente la constante de Planck,
- k : la constante de Boltzmann,
- n : le nombre d'atomes par maille élémentaire,
- N : est le nombre d'Avogadro,
- ρ : la densité volumique,
- M : la masse molaire,
- V_a : la vitesse moyenne des ondes élastiques

L'expression pour la vitesse d'onde élastique moyenne V_a est :

$$V_a = \left(\frac{1}{3} \left(\frac{2}{V_t^3} + \frac{1}{V_l^3} \right) \right)^{-1/3} \quad (\text{III.11})$$

Les vitesses des ondes élastiques transversales V_t et longitudinales V_l sont données par :

$$V_l = \sqrt{\frac{3B+4G}{3\rho}} \quad (III.12)$$

$$V_t = \sqrt{\frac{G}{\rho}} \quad (III.13)$$

où :

- B : le module de compressibilité (module de Bulk),
- G : le module de cisaillement (module de rigidité),
- ρ : la densité volumique.

Les valeurs calculées de la température de Debye et des vitesses des ondes élastiques transversales, longitudinales et moyennes sont présentées dans le **Tableau III-5**

Tableau III. 3: Valeurs des constantes élastiques (en GPa) des composés NaAlSi et KAlSi

		C ₁₁	C ₁₂	C ₄₄
NaAlSi	Ce travail	93.3	27.2	27.2
	Théo [6]	111.93	19.32	27.88
	Exp	--	--	--
KAlSi	Ce travail	78.14	100.21	33.07
	Théo [6]	84.73	6.85	2.05
	Exp	--	--	--

Tableau III. 4: Les modules de compressibilité B (GPa) de Young E (GPa) et de cisaillement G (GPa), le facteur anisotropie A , le coefficient de Poisson ν et la température de Debye des half heusler NaAlSi et KAlSi comparés à d'autres résultats théoriques.

		B _v	B _R	B _H	E _v	E _H	E _R	G _v	G _R	G _H	ν _v	ν _R	ν _H	A
NaAlSi	Ce travail	44.55	44.5	44.5	72.5	72.2	71.9	29.5	29.2	29.36	0.228	0.655	0.229	0.047
	Théo[6]	50.19	50.19	50.19				32.25		34.21			0.22	0.31
KAlSi	Ce travail	32.95	32.95	32.95	40.74	27.75	2775	15.74	5.17	10.46	0.293	0.425	0.326	10.20
	Théo[6]	32.81	32.81	32.81	--	--	--	16.80	--	10.05	--	--	0.36	20.05

Tableau III. 5: Les vitesses d'ondes V_m , V_l et V_t (m/s) et la température de Debye pour les composés

	V_m	V_l	V_t	θ_D
NaAlSi	6317.119	4608.782	3741.502	449.663
KAlSi	4753.322	3984.288	2244.914	215.928

III.3. Anisotropie élastique

L'anisotropie élastique est une propriété essentielle pour comprendre les comportements mécaniques des matériaux sous différentes contraintes. Elle se caractérise par des variations des propriétés mécaniques telles que le module de compressibilité, le module de Young, le module de cisaillement, et le coefficient de Poisson, selon les directions cristallographiques. Pour évaluer cette anisotropie, les valeurs obtenues par l'approximation de Reuss et Voigt sont comparées. Cette comparaison révèle l'étendue de l'anisotropie dans les composés NaAlSi et KAlSi. L'indice universel d'anisotropie A^U est utilisé pour quantifier l'anisotropie élastique globale des matériaux, donné par la relation [19] :

$$A^U = \frac{6}{5} \left(\frac{G_R}{G_V} + \frac{B_R}{B_V} - 2 \right) \quad (\text{III.14})$$

Où G_V et G_R sont les modules de cisaillement de Voigt et Reuss, respectivement, et B_V et B_R sont les modules de compressibilité de Voigt et Reuss, respectivement. Une valeur de A^U proche de zéro indique un matériau élastiquement isotrope, tandis qu'une valeur éloignée de zéro indique une anisotropie élastique significative.

Pour NaAlSi et KAlSi, les variations directionnelles du module de compressibilité B restent globalement constantes, ce qui les rend pratiquement isotropes malgré les légères déformations observées. Par conséquent, il n'est pas nécessaire de représenter ces figures, car la structure cubique conduit à une distribution homogène des propriétés élastiques.

Le module de Young E montre des surfaces directionnelles fortement déformées par rapport à une sphère parfaite, suggérant une anisotropie élastique marquée. La surface directionnelle du module de Young de NaAlSi adopte une forme proche de celle cubique, indiquant une anisotropie élastique significative (Figure III.7), aussi, KAlSi présente une déformation similaire, confirmant une large anisotropie élastique (Figure III.8).

Les surfaces directionnelles pour le module de cisaillement G sont également significativement déformées, avec des valeurs maximales et minimales présentant des différences marquées. Les surfaces directionnelles des valeurs maximales de NaAlSi sont plus déformées que celles des valeurs minimales (Figure III.9), et les surfaces des valeurs moyennes sont les plus déformées, confirmant une anisotropie élastique large.

KAlSi montre des déformations similaires Figure III.10 , avec des surfaces directionnelles des valeurs moyennes indiquant une anisotropie élastique marquée.

Pour le coefficient de Poisson ν , ses surfaces directionnelles révèlent des variations significatives. Les figures III.11 et III.12 présentent ces surfaces pour NaAlSi et KAlSi respectivement, mettant en évidence les écarts entre les valeurs maximales, minimales et moyennes. Ces figures illustrent clairement comment les différentes directions cristallographiques influent sur le comportement du coefficient de Poisson, offrant ainsi des insights précieux sur l'anisotropie élastique de ces composés.

Les surfaces directionnelles des valeurs moyennes indiquent une anisotropie élastique marquée. Pour les deux composés, les directions de large anisotropie sont principalement les plans (110), (011), et (101), tandis que les directions de faible anisotropie sont les plans (100), (010), et (001). La direction de très faible anisotropie pour NaAlSi et KAlSi est le plan (111).

Les valeurs critiques des surfaces directionnelles (maximales, minimales et moyennes) sont présentées dans le **Tableau III.5**. Il est évident que, pour chaque propriété mécanique, les écarts entre les valeurs maximales et minimales sont importants, ce qui met en évidence l'anisotropie élastique prononcée des composés NaAlSi et KAlSi. Les valeurs moyennes sont cohérentes avec celles listées dans le **Tableau III. 4**, attestant de la fiabilité du modèle théorique utilisé.

Tableau III.6 : Valeurs topologiques (maximales, minimales et moyennes) du module de compressibilité "B" [GPa], module de cisaillement "G" [GPa], module de Young "E" [GPa] et le coefficient de Poisson "v" des composés NaAlSi et KAlSi.

Composé	B_{max}	B_{min}	B_{moy}	E_{max}	E_{min}	E_{moy}	G_{max}	G_{min}	G_{moy}	ν_{max}	ν_{min}	ν_{moy}
NaAlSi	44.55	44.55	44.55	79.62	67.58	73.12	33.11	27.09	28.97	0.296	0.178	0.226
KAlSi	32.95	32.95	32.95	76.55	9.60	23.99	34.37	3.30	5.86	0.857	0.018	0.378

En conclusion, bien que NaAlSi et KAlSi présentent des déformations directionnelles indiquant une certaine anisotropie élastique, la structure cubique de ces composés contribue à une répartition homogène des propriétés élastiques dans l'ensemble. Cette isotropie élastique signifie que les contraintes sont réparties de manière uniforme dans toutes les directions, malgré les légères variations observées dans les surfaces directionnelles des différents modules.

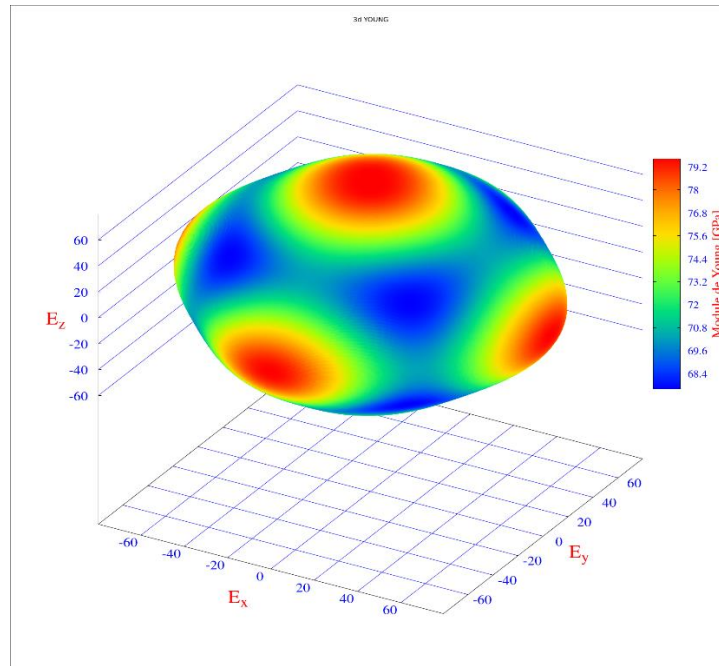


Figure III.7 : Surface directionnelle du module de Young E pour NaAlSi.

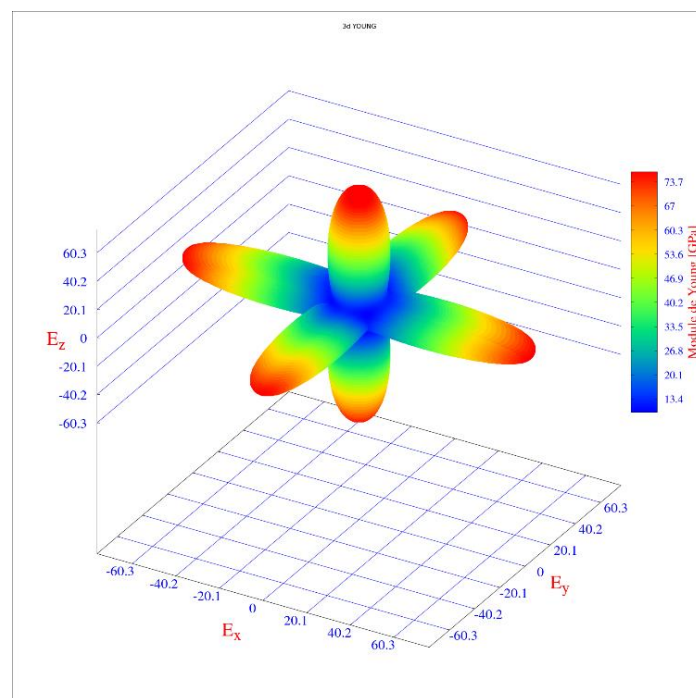


Figure III.8: Surface directionnelle du module de Young E pour KAlSi

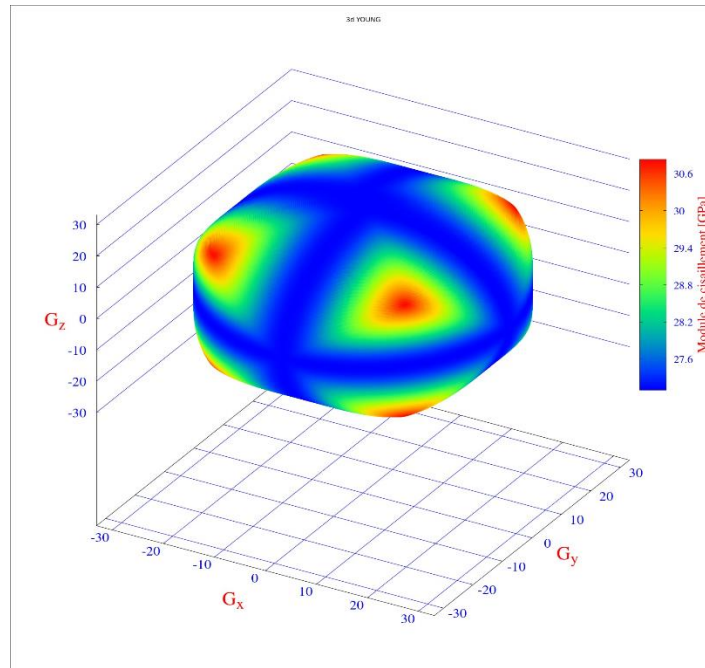


Figure III.9: Surface directionnelle du module de cisaillement G pour NaAlSi.

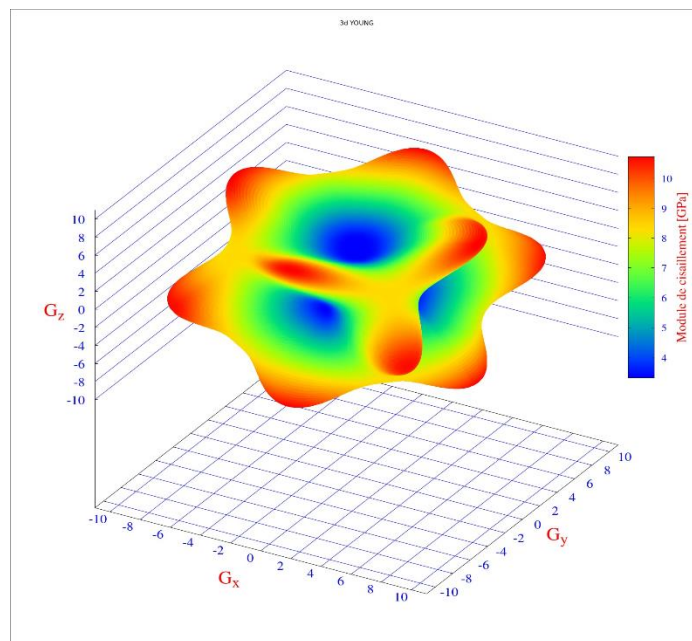


Figure III.10: Surface directionnelle du module de cisaillement G pour KAlSi.

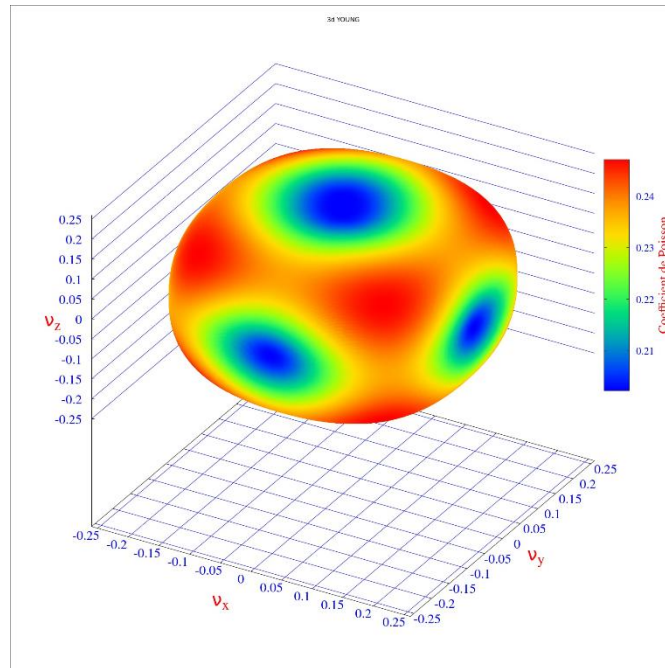


Figure III.11: Surface directionnelle du coefficient de Poisson ν pour NaAlSi.

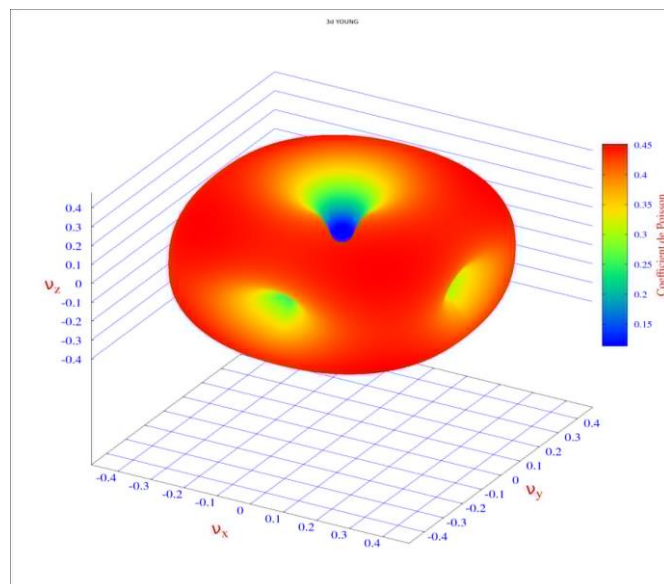


Figure III.12: Surface directionnelle du coefficient de Poisson ν pour KAlSi

III.4. Propriétés électroniques

III.4.1 - Structure de Bande

La théorie des bandes est une modélisation des valeurs d'énergie accessibles aux électrons dans un solide. Les électrons ne peuvent prendre que certaines valeurs d'énergie, regroupées en bandes, séparées par des bandes interdites. Ce concept de bandes d'énergie est fondamental en physique des solides, fournissant des informations cruciales sur les niveaux électroniques dans les structures idéales. La structure de bande, une gamme continue d'énergies, a été utilisée avec succès pour expliquer diverses propriétés physiques, électroniques et optiques des cristaux. Pour les composés NaAlSi et KAlSi, nous avons calculé les structures des bandes électroniques en utilisant différentes méthodes, notamment l'approximation GGA, mais cette approximation sous-estime largement l'énergie de gap des solides [20]. Dans ce travail on a utilisé le potentiel d'échange modifié de Becke-Johnson (mBJ) [21]. Implémenté dans le code Quantum ESPRESSO, Ces calculs ont été effectués suivant les directions de haute symétrie des matériaux.

Les **Figures III.7 et III.8** montrent les structures de bandes des composés NaAlSi et KAlSi étudiés, on note que les deux approches utilisées dans ce travail (GGA et TB-mBJ) donnent la même topologie des bandes avec des écarts très remarquables entre le haut de la bande de valence et le bas de la bande de conduction sans changement de la nature du gap d'énergie. D'autre part, on note que le haut de la bande de valence pour les deux composés est situé au point de haute symétrie Γ . Le bas de la bande de conduction est également situé au point de haute symétrie Γ pour KAlSi, mais au point U pour NaAlSi. De ce fait, on peut constater que KAlSi a un gap d'énergie de nature directe Γ - Γ et celui de NaAlSi est de nature indirecte Γ -U. Ces résultats sont en parfait accord avec les résultats antérieurs.

Les valeurs exactes des gaps pour NaAlSi et KAlSi, calculées par GGA et TB-mBJ sont illustrées dans le Tableau **III. 7**. Il est bien connu que l'approximation GGA sous-estime généralement la bande interdite, tandis que l'approximation TB-mBJ donne de meilleurs résultats plus près de l'expérience. On note qu'il n'y a pas de résultats expérimentaux disponibles pour permettre une comparaison directe avec les calculs théoriques.

Tableau III. 7: Les valeurs des gaps pour NaAlSi et KAlSi, calculées par GGA et TB-mBJ

		GGA	TB-mBJ
NaAlSi	Ce travail	0.62	1.90
	Théo [6]	0.99	--
	Exp	--	--
KAlSi	Ce travail	0.00	0.72
	Théo [6]	0.00	--
	Exp	--	--

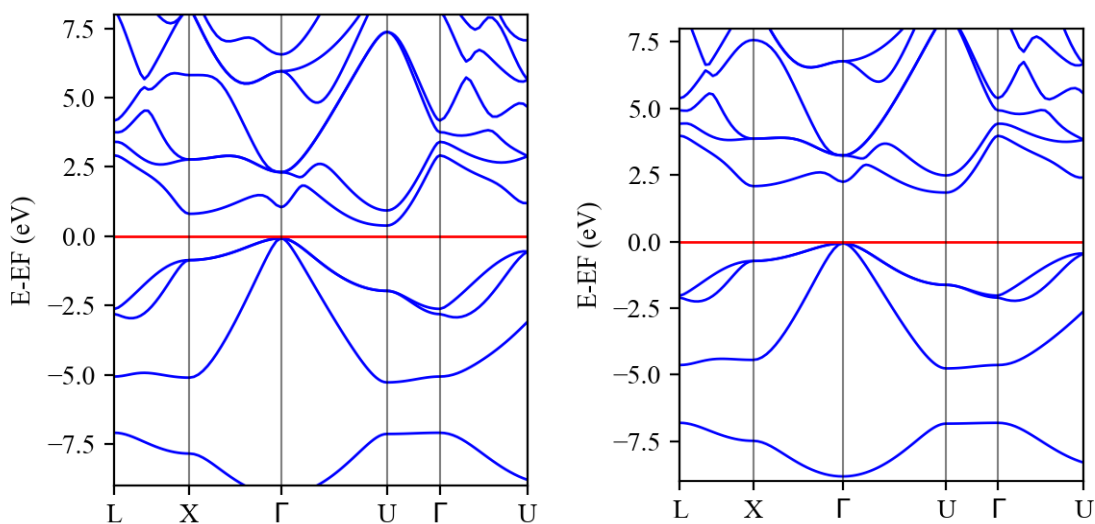


Figure.III.13 : Structure de bandes d'énergie du composé NaAlSi (a :GGA,B :TB-Mbj)

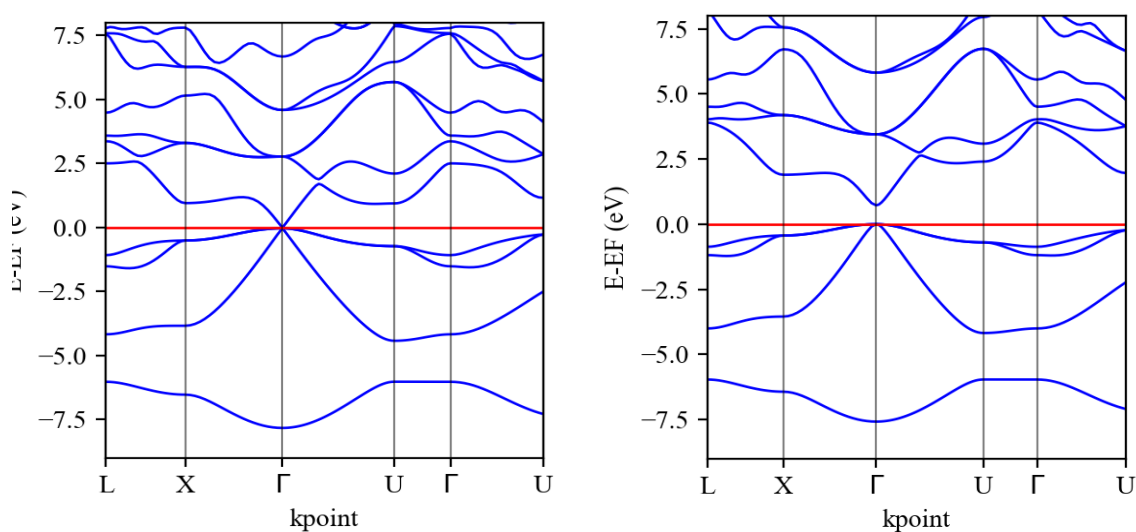


Figure III.14: Structure de bandes d'énergie du composé KAlSi (a :GGA,B :TB-Mbj)

II.5.2 Densité d'États

La densité d'états (DOS) est une grandeur fondamentale pour comprendre les états électroniques d'un matériau et leur impact sur ses propriétés physiques. La DOS est essentielle pour déterminer les propriétés de transport électronique, la nature des liaisons chimiques et le transfert de charge entre les orbitales et les atomes. Les figures (III.9) et (III.10) illustrent la densité d'état totale et partielle (PDOS) des composés NaAlSi et KAlSi obtenues par l'approximation TB-mBJ, Cette approche fournit une description avancée des interactions électroniques, améliorant la précision des prédictions des propriétés électroniques.

Pour NaAlSi, la densité d'état totale et partielle a été calculée entre -4 eV et 07 eV. Les contributions des orbitales s et p de l'atome de Si dominant dans la région de -3 eV à 7eV, indiquant une forte interaction électronique dans cette gamme d'énergie. Les contributions des orbitales s et p des atomes Na et Al sont plus faibles, reflétant des différences dans la participation aux états électroniques proches du niveau de Fermi. Une bande interdite est observée autour du niveau de Fermi, confirmant le caractère semi-conducteur de NaAlSi.

Pour KAlSi, la densité d'état montre également une bande interdite autour du niveau de Fermi, avec une contribution significative des orbitales s et p des atomes Al et Si entre -2 eV et 06 eV, ce qui confirme leur nature semi-conductrice.

Ces calculs montrent que l'approche TB-Mbj offre une meilleure précision pour les gaps énergétiques et les structures électroniques complexes, comparées à l'approche GGA traditionnelle. Les figures détaillent ces différences, illustrant comment chaque méthode capture les nuances des propriétés électroniques des composés NaAlSi et KAlSi, améliorant ainsi notre compréhension de leurs comportements sous diverses conditions expérimentales et d'application.

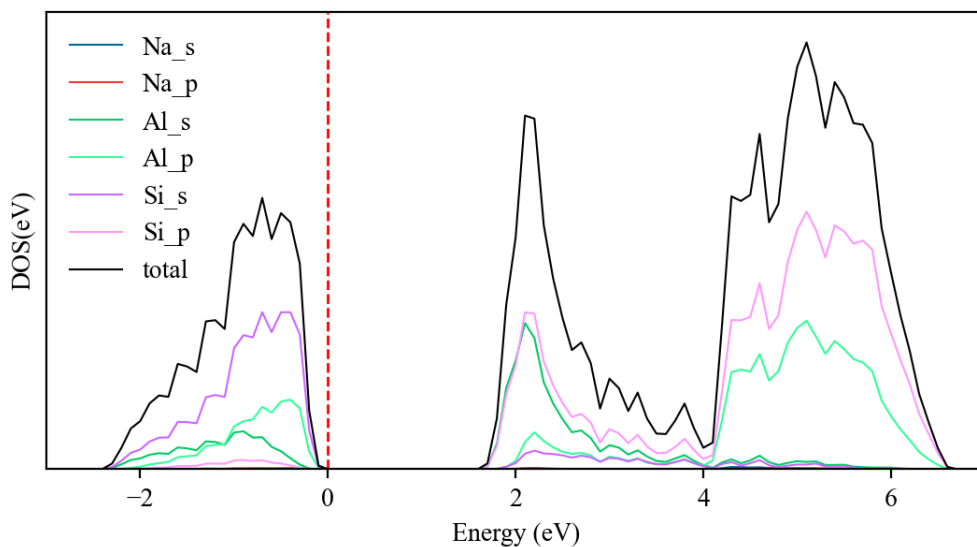


Figure III.15: Densité d'états totale et partielle de composé NaAlSi

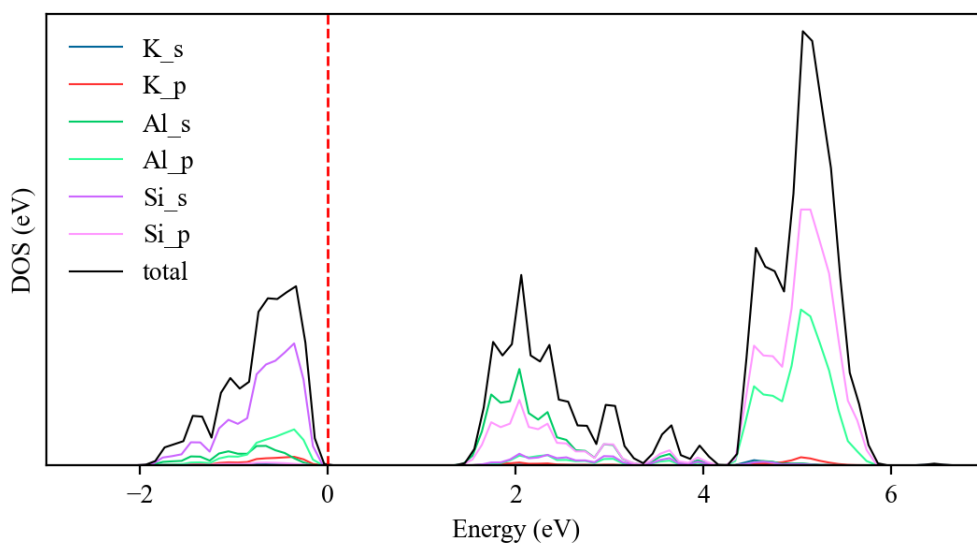


Figure III.16: Densité d'états totale et partielle de composé KAlSi

II.5.3 Propriétés Dynamiques :

Les calculs des propriétés dynamiques fournissent une compréhension approfondie des comportements vibratoires et thermiques des composés NaAlSi et KAlSi. Les courbes de dispersion des phonons révèlent des informations cruciales sur les interactions atomiques et les mécanismes de transport thermique. La confirmation de la stabilité dynamique pour les deux composés les rend prometteurs pour des applications dans des environnements variés, offrant des insights précieux pour le développement de matériaux avec des propriétés spécifiques adaptées à diverses applications technologiques. Pour les composés NaAlSi et KAlSi, les propriétés dynamiques ont été calculées en utilisant le code Quantum ESPRESSO, via la méthode de la Théorie de la Fonctionnelle de la Densité en Perturbation (DFPT) [22,23]. Cette méthode permet de calculer les propriétés de réponse des systèmes électroniques, y compris les vibrations du réseau cristallin (phonons).

La stabilité dynamique d'un matériau est déterminée par l'absence de fréquences imaginaires dans les courbes de dispersion.

- Pour NaAlSi, la **Figure III.17** indique que les courbes de dispersion des phonons ne montrent pas de fréquences imaginaires, indiquant une stabilité dynamique. Cela suggère que NaAlSi est stable sous des perturbations thermiques et mécaniques.
- Pour KAlSi, **Figure III.18** les résultats montrent également l'absence de fréquences imaginaires, confirmant la stabilité dynamique de ce composé. Cette stabilité est cruciale pour les applications potentielles dans des environnements variables

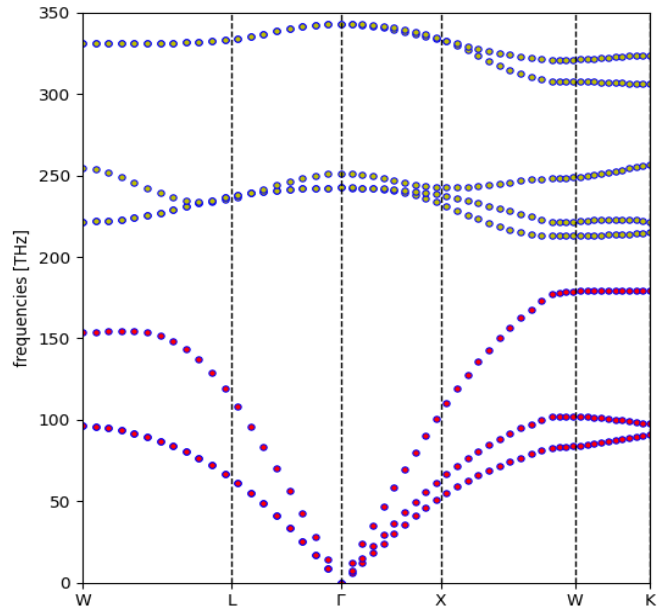


Figure III.17: Courbes de dispersion des phonons pour NaAlSi

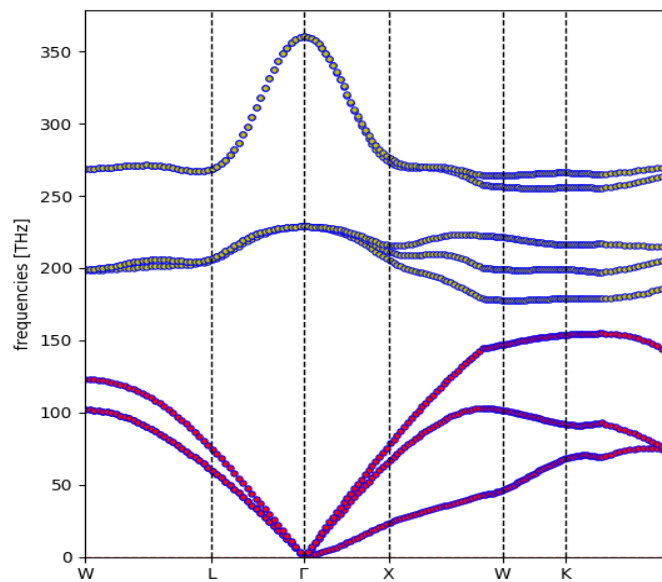


Figure III.18: Courbes de dispersion des phonons pour KAlSi

Références bibliographiques

- [1] P. Giannozzi et al., *J. Phys.:Condens. Matter* 21 395502 (2009)
- [2] P. Giannozzi et al., *J. Phys.:Condens. Matter* 29 465901 (2017)
- [3] P. Giannozzi et al., *J. Chem. Phys.* 152 154105 (2020)
- [4] M. Lazab et al. *Materials Science in Semiconductor Processing* 173 (2024) 108160
- [5] F.D. Murnaghan, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* 30 (1944) 244.
- [6] S Bounab . A Bentabet; *Indian J Phys* (May 2023) 97(5):1389–1395
- [7] S Kacimi J. *Alloys Compd.* 587 451 (2014).
- [8] G Thomas *Phys. Rev. B* 82 125210 (2010).
- [9] https://dalcorso.github.io/thermo_pw/.
- [10] A. Dal Corso, *J. Phys. Condens. Matter* 28 (2016) 075401
- [11] M. Born, *Math. Proc. Camb. Phil. Soc.* 36 (1940)160.
- [12] Félix Mouhat and François-Xavier Coudert / *Phys. Rev. B* 90 (2014) 224104
- [13] R. Hill / *Proc. Phys. Soc. A*, 65 (1952) 349.
- [14] Rakesh Jain et al. / *J. Supercond. Nov. Magn.*, 31 (2018)2399.
- [15] M.J. Mehl, B.K. Klein, D.A. Papaconstantopoulos, *Intermetallic compounds : principle and practice*, in : J.H. Westbrook, R.L. Fleischer (Eds.), *Principles*, vol. Sons, 1995 and I, John Wiley.
- [16] W. Voigt, *Lehrbush der Kristallphysik*, Taubner, Leipzig, 1928.
- [17] E. Schreiber, O.L. Anderson, N. Soga, *Elastic Constants and Their Measurements*, McGrawHill, New York, NY, 1973
- [18] B. Mayer, H. Anton, E. Bott, M. Methfessel, J. Sticht, P. C. Schmidt, *Intermetallics* 11(2003)
- [19] S.I. Ranganathan, M. Ostoja-Starzewski, *Phys. Rev. Lett.* vol. 101 (2008), 055504.
- [20] E. Engel, S.H. Vosko / *Phys. Rev. B*, 47 (1993) 13164
- [21] F. Tran and P. Blaha / *Phys. Rev. Lett.* 102 (2009), 226401(1)–226401(4).
- [22] X. Gonze, C. Lee, *Phys. Rev. B* 55 (1997) 10355.
- [23] S. Baroni, S. de Gironcoli, A. Dal Corso, P. Giannozzi, *Rev. Mod. Phys.* 73 (2001) 515–562

Conclusion Générale

L'étude approfondie des composés NaAlSi et KAlSi a permis de révéler plusieurs propriétés structurales, électroniques, élastiques et dynamiques importantes. Les calculs effectués en utilisant la méthode des pseudo-potentiels implémentée dans le code Quantum ESPRESSO, basé sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT), ont confirmé et étendu les connaissances actuelles sur ces matériaux.

➤ Propriétés Structurales

Les valeurs optimales pour l'énergie de coupure (cut-off) et les kpoints ont été déterminées, assurant ainsi la précision des calculs. Les structures les plus stables pour les deux composés ont été identifiées comme étant de type II, avec des paramètres de réseau, des modules de compressibilité et leurs dérivées en bon accord avec les études théoriques précédentes.

➤ Propriétés Élastiques

Les constantes élastiques C_{11} , C_{12} , et C_{44} pour les deux composés ont été calculées, confirmant leur stabilité mécanique selon les critères établis par Born. Les modules de cisaillement, de Young, et le coefficient de Poisson ont également été déterminés, révélant une anisotropie élastique marquée, en particulier pour KAlSi.

➤ Propriétés Électroniques

La structure de bande et la densité d'états (DOS) ont été calculées, montrant une bande interdite indirecte pour NaAlSi et une bande interdite directe pour KAlSi. L'approximation TB-mBJ a donné des valeurs de gap plus précises que l'approximation GGA, bien que les résultats expérimentaux soient nécessaires pour une validation complète.

➤ Propriétés Dynamiques

Les dispersions phononiques calculées pour NaAlSi et KAlSi ont montré une absence de fréquences imaginaires dans la zone de Brillouin, confirmant ainsi la stabilité dynamique de ces composés. Les modes phononiques les plus bas ont révélé des interactions interatomiques significatives qui influencent les propriétés thermodynamiques et de transport.

Les résultats obtenus montrent que les composés NaAlSi et KAlSi possèdent des propriétés structurales, élastiques, électroniques et dynamiques favorables pour des applications technologiques avancées. Ils sont mécaniquement et dynamiquement stables et ont des gaps

électroniques adaptés à diverses applications. Cela les rend prometteurs pour des utilisations dans les dispositifs électroniques, la spintronique, et la magnétorésistance. Les travaux futurs devraient inclure des études expérimentales pour confirmer ces résultats théoriques et explorer davantage les applications potentielles de ces composés half-Heusler.