

THESE

En vue de l'obtention du : **DOCTORAT**

Structure de Recherche : Laboratoire de la Matière Condensée et Sciences Interdisciplinaires.

Discipline : Physique.

Spécialité : Physique de la matière condensée.

Présentée et soutenue le 23/09/2023 par :

Mustapha ZIDANE

Étude théorique des propriétés physiques des matériaux à intérêt géophysique à base de Fe-Ni-X ($X=C, N, Si, S, O$) et de mélange de He et H : Étude ab-initio.

JURY

Abdallah EL KENZ	PES, Université Mohammed V-Rabat, Faculté des Sciences	Président
Abdelaziz MHIRECH	PES, Université Mohammed V-Rabat, Faculté des Sciences	Rapporteur/Examineur
Abdeljalil RACHADI	PH, Université Mohammed V-Rabat, Faculté des Sciences	Rapporteur/Examineur
Noureddine MASAIF	PES, Université Ibn Tofail, Faculté des sciences - Kénitra	Rapporteur/Examineur
Abdelilah BENYOUSSEF	Expert, PES, Académie Hassan II des Sciences et Techniques- Rabat	Examineur
Mustapha ROUCHDI	PA, Université Mohammed V-Rabat, Faculté des Sciences	Invitée
Hamid EZ-ZAHRAOUI	PES, Université Mohammed V-Rabat, Faculté des Sciences	Co-Directeur de thèse
El Mehdi SALMANI	PH, Université Mohammed V-Rabat, Faculté des Sciences	Directeur de thèse

Année Universitaire : 2023/2024

بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ

Dédicace

Je dédie ce travail

A mes très chers parents, qui ont toujours été là pour moi tout au long de mes études. Aucune dédicace ne pourra exprimer mes gratitude, mes profondes reconnaissances, et mon grand amour pour eux.

A ma sœur,

A toute ma famille,

A tous mes amis, qui m'ont toujours soutenu et encouragé.

A toutes les personnes, qui ont contribué de près ou de loin à l'élaboration de ce projet.

Remerciements

Tout d'abord, je tiens à exprimer ma gratitude envers mon **Dieu, Allah**, pour m'avoir donné la force et la patience nécessaires pour accomplir ce travail au cours de mes années d'étude.

Cette thèse a été réalisée au sein du Laboratoire de Matière Condensée et Sciences Interdisciplinaires (LaMCScI) de la Faculté des Sciences de l'Université Mohammed V-Rabat sous la direction du Professeur **El Mehdi SALMANI**,

Je souhaite exprimer mes remerciements les plus sincères à monsieur **El Mehdi SALMANI**, Professeur Habilité à la Faculté des Sciences de Rabat, de m'avoir encadré et proposé un sujet de recherche aussi passionnant et intéressant.

Je tiens à remercier sincèrement monsieur **Hamid EZ-ZAHRAOUI**, Professeur d'Enseignement Supérieur à la Faculté des Sciences de Rabat, qui est mon co-directeur de recherche et qui a fait preuve de patience, de conseils, d'une grande aide et d'un soutien constant tout au long de ce travail.

Je tiens également à remercier monsieur **Abdallah EL KENZ**, Professeur d'Enseignement Supérieur de la Faculté des Sciences, Université Mohammed V, Rabat, pour avoir participé en tant que membre du jury puis comme président de ce jury.

Mes remerciements chaleureux et respectueux vont également à monsieur **Abdelaziz MHIRECH**, Professeur d'Enseignement Supérieur à la Faculté des Sciences de Rabat, pour avoir accepté de rapporter et d'examiner mon travail et de l'enrichir de leur proposition.

Je tiens à exprimer ma profonde gratitude envers également à monsieur **Abdeljalil RACHADI**, Professeur habilité à la Faculté des Sciences de Rabat, pour avoir accepté de rapporter et d'examiner mon travail, et de l'enrichir de leurs suggestions.

Je tiens également à remercier monsieur **Nouredine MASAIF**, Professeur d'Enseignement Supérieur de la Faculté des Sciences, Université Ibn Tofail Kénitra, Pour avoir accepté de participer en tant que membre du jury, puis de rapporter et d'examiner mon travail.

Je souhaite exprimer ma gratitude envers monsieur **Abdelilah BENYOUSSEF**, Professeur d'Enseignement Supérieur de la Faculté des Sciences de Rabat et expert de l'académie Hassan II des Sciences et Techniques Professeur d'Enseignement Supérieur à la Faculté des Sciences de Rabat, pour son aide précieuse dans la réponse aux questions des arbitres et pour avoir accepté d'examiner et de réviser ce travail.

Je remercie également monsieur **Mustapha ROUCHDI**, Professeur Assistant à la Faculté des Sciences de Rabat, pour avoir accepté notre invitation de participer en tant que membre du jury pour ce travail.

Mes remerciements vont également à Madame Halima ZAARI, Professeur Assistante à la Faculté des Sciences de Rabat, pour son aide précieuse dans le cadre des calculs de DFT avec le code de Quantum Espresso.

Je remercie Monsieur Rajeev AHUJA, Professeur d'Enseignement Supérieur à la Faculté des Sciences Uppsala, Suède, ainsi que le Docteur Arnab MAJUMDAR de la Division de la Théorie des Matériaux, Département de Physique et d'Astronomie, Université d'Uppsala, Suède, pour leur Co-encadrement.

Je remercie également Monsieur Mostafa BOUSDER, Docteur d'Enseignement Supérieur à la Faculté des Sciences de Rabat, Département de Physique des hautes énergies et Astrophysique. Université Mohammed V, Maroc, pour leur aide au niveau de la langue (lexique, orthographe et de grammaires), l'amitié, et leur soutien pendant cette période d'étude.

Enfin, mes sincères remerciements vont à ma famille, mes amis et toutes les personnes qui ont contribué de près ou de loin à l'élaboration de ce travail. Je remercie également tous les professeurs du Laboratoire de Matière Condensée et Sciences Interdisciplinaires (LaMCScI) ainsi que mes collègues doctorants pour leur amitié et leur soutien pendant cette période d'étude. Je souhaite également exprimer ma gratitude envers ma famille, en particulier mes parents, qui m'ont soutenu psychologiquement tout au long de l'étude théorique et expérimentale.

Zidane Mustapha

RESUME

Le noyau terrestre contient du fer, du nickel (5-10%) et des éléments légers comme le carbone (C), l'oxygène (O), le silicium (Si), l'hydrogène (H) et le soufre (S). Dans cette étude, nous considérons des alliages binaires Fe-Ni avec une teneur en nickel de 10% comme matériau hôte, dopé avec des atomes d'impureté légers pour créer des alliages ternaires. La phase hexagonale compacte (HCP) de l'alliage Fe-Ni, et la phase cubique centrée sur la face et la phase cubique centrée sur le corps sont étudiées dans ce travail de recherche. Les atomes d'impureté C, O, Si et S ont été placés dans l'alliage hôte Fe-Ni pour créer des alliages ternaires pour les phases BCC et FCC, tandis que les atomes d'impureté C, O, Si, S et H ont été placés pour créer des alliages ternaires pour la phase HCP. Les systèmes ternaires obtenus ont été soumis à une pression équivalente à celle existant au cœur de la Terre. Les énergies de formation indiquent que ces alliages sont stables et avantageux. La résistivité des impuretés a été calculée à l'aide de la formule de Kubo-Greenwood, et les résistivités électriques commencent à saturer à environ 30% de la concentration atomique des impuretés. Les résistivités chutent généralement avec l'augmentation de la pression. La conductivité thermique a également été déterminée à partir des résistivités électriques calculées, et une augmentation d'environ 1,5% de la conductivité thermique a été observée pour la compression entre BCC et FCC. Nous avons étudié les propriétés thermodynamiques et physiques des mélanges d'hélium et d'hydrogène. L'équation d'état à haute pression pour les mélanges $\text{He}_{0.90}\text{H}_{0.10}$ et $\text{He}_{0.70}\text{H}_{0.30}$ a été calculée pour les structures cristallines BCC, FCC et HCP. La résistivité électrique des structures mentionnées a été calculée pour des mélanges contenant 10, 15, 20 et 30% de H, et l'enthalpie de ces mélanges a été déduite pour les trois structures cristallines. Des résultats de calcul de la résistivité électrique, de la conductivité thermique et de l'énergie sont fournis pour les différentes structures cristallines et les mélanges d'hélium et d'hydrogène.

Mots-clés : Fe-Ni, He-H, méthode KKR, équation d'état à haute pression, structure de bande, surface de Fermi, enthalpie, résistivité électrique, Conductivité thermique, méthode Ab-initio DFT.

ABSTRACT

The earth's core contains iron, nickel (5-10%), and light elements such as carbon (C), oxygen (O), silicon (Si), hydrogen (H), and sulfur (S). In this study, we consider binary Fe-Ni alloys with 10% nickel content as the host material, doped with light impurity atoms to create ternary alloys. The hexagonal close-packed phase (HCP) of Fe-Ni alloy, and the face-centered cubic phase and body-centered cubic phase are studied in this research work. The impurity atoms C, O, Si, and S were placed in the Fe-Ni host alloy to create ternary alloys for the BCC and FCC phases, while the impurity atoms C, O, Si, S, and H were placed to create ternary alloys for the HCP phase. The resulting ternary systems were subjected to a pressure equivalent to that in the Earth's core. The formation energies indicate that these alloys are stable and beneficial. The resistivity of the impurities was calculated using the Kubo-Greenwood formula, and the electrical resistivities begin to saturate at about 30% of the atomic concentration of the pollutants. The resistivities generally drop with increasing pressure. Thermal conductivity was also determined from the calculated electrical resistivities, and an increase of about 1.5% in thermal conductivity was observed for compression between BCC and FCC. we investigated helium and hydrogen mixtures' thermodynamic and physical properties. The high-pressure equation of state for the mixtures $\text{He}_{0.90}\text{H}_{0.10}$ and $\text{He}_{0.70}\text{H}_{0.30}$ was calculated for the crystal structures BCC, FCC, and HCP. The electrical resistivity of the mentioned structures was calculated for mixtures containing 10, 15, 20, and 30% H, and the enthalpy of these mixtures was deduced for the three crystal structures. Computational results of electrical resistivity, thermal conductivity, and energy are provided for the different crystal structures and mixtures of helium and hydrogen.

Keywords: Fe-Ni, He-H, KKR method, high pressure equation of state, band structure, Fermi surface, enthalpy, electrical resistivity, thermal conductivity, Ab-initio DFT method.

LISTE DES PUBLICATIONS

1. Zidane, M., Salmani, E. M., Majumdar, A., Ez-Zahraouy, H., Benyoussef, A., & Ahuja, R. (2020). Electrical and thermal transport properties of Fe–Ni based ternary alloys in the earth's inner core: An ab initio study. *Physics of the Earth and Planetary Interiors*, 301, 106465.
2. Zidane, M., Salmani, E. M., Majumdar, A., Elmoulat, M., Bghour, M., Labrag, A., ... & Ahuja, R. (2022). Thermophysical properties of helium and hydrogen mixtures under high pressure predicted by ab-initio calculations: Implications for Saturn and Jupiter planets. *Chemical Physics*, 555, 111430.
3. Zidane, M., Salmani, E. M., Majumdar, A., Ait Syad, B., Ez-Zahraouy, H., Benyoussef, A., & Ahuja, R. (2022). Determination and comparison of the electrical and thermal transport properties of BCC and FCC Fe–Ni based ternary alloys in the Earth's inner core. *Journal of Earth System Science*, 131(4), 1-18.
4. Essajai, R., Ennassiri, N., Balli, M., Zidane, M., Salmani, E., Mounkachi, O., ... & Hassanain, N. (2020). Revisiting the magnetic and magnetocaloric properties of bulk gadolinium: A combined DFT and Monte Carlo simulations. *Physica Scripta*, 96(1), 015808.
5. El Fdil, R., Essajai, R., Ennassiri, N., Zidane, M., Salmani, E., Abbassi, A., ... & Ez-Zahraouy, H. (2020). Electronic, magnetic and magneto-caloric properties in intermetallic compound PrSi. *Phase Transitions*, 93(12), 1123-1131.
6. Bargach, W., Zidane, M., Benyoussef, A., Ez-Zahraouy, H., & Laamara, R. A. (2022). GGA-SIC Calculations for Electronic and Magnetic Study of CdS Alloys. *Journal of Superconductivity and Novel Magnetism*, 35(2), 331-338.
7. Gueddouch, K., Zidane, M., Tamsamani, R., Mrigal, A., Addou, M., & Ettami, S. (2022). Structural, optical and electrical properties of F doped ZnO films: Experimental and theoretical study. *Materials Today: Proceedings*.
8. Shaili, H., Salmani, E., Beraich, M., Zidane, M., Taibi, M. H., Rouchdi, M., ... & Mzerd, A. (2021). Higher Conductivity and Enhanced Optoelectronic Properties of Chemically Grown Nd-Doped CaSnO₃ Perovskite Oxide Thin Films. *ACS omega*, 6(48), 32537-32547.

9. Salmani, E. M., Zidane, M., Ez-Zahraouy, H., & Benyoussef, A. (2021, November). Properties Evaluation of $\text{Fe}_{95-x}\text{Si}_5\text{C}_x$ Under the Earth's Inner-Core Conditions: Insight from The Ab-Initio Investigation. In *2021 9th International Renewable and Sustainable Energy Conference (IRSEC)* (pp. 1-7). IEEE.
10. Zidane, M., Salmani, E. M., jebari .H; Ez-Zahraouy, H., & Benyoussef, A. (2022, November). Properties Evaluation of $\text{Fe}_{95-x}\text{Si}_5\text{S}_x$ Under the Earth's Inner-Core Conditions: Insight from The Ab-Initio Investigation. **(Soumis)**
11. Zidane, M., Salmani, E. M., jebari .H; Ez-Zahraouy, H., & Benyoussef, A. (2022, November). Properties Evaluation of $\text{Fe}_{95-x}\text{Si}_5\text{O}_x$ Under the Earth's Inner-Core Conditions: Insight from The Ab-Initio Investigation. **(Soumis)**
12. Zidane, M., Salmani, E. M., Ez-Zahraouy, H., & Benyoussef, A. (2023, Mars). Electronic, Elastic and Thermodynamic properties of $\text{Ca}_{0.95}\text{X}_{0.05}\text{S}$ with (X= Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni): An ab initio study. **(En cours)**
13. Zidane, M., Salmani, E. M., Ez-Zahraouy, H., & Benyoussef, A. (2023, Mars). Electronic, Elastic and Thermodynamic properties of $\text{Cd}_{0.95}\text{X}_{0.05}\text{S}$ with (X= Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni): An ab initio study. **(En cours)**

LISTE DES COMMUNICATIONS

1. **Communication POSTER:** NANOSMAT Mediterranean 2019.
2. **Communication POSTER:** Annual meeting of the Laboratory of condensed matter and Interdisciplinary sciences (Lambskin)-2018.
3. **Communication POSTER:** 7 the International renewable and sustainable Energy Conference 2019.
4. **Communication ORALE:** The Seconded Annual Inter-lab-LaMCSi-Meeting-2019.
5. **Communication ORALE:** 9th International Renewable and Sustainable Energy Conference (IRSEC'21), which is organized virtually via video conferencing application and broadcasted from Tetuan- Morocco in the 2021.
6. **Communication ORALE:** 9th International Renewable and Sustainable Energy Conference (IRSEC'21), which is organized virtually via video conferencing application and broadcasted from Tetuan- Morocco in the 2021.
7. **Communication ORALE:** The Seconded Annual Inter-lab-LaMCSi-Meeting-2022.

LISTE DES FIGURES

Figure I.1 : Principe de la méthode sismique.....	10
Figure I.2 : structure interne de la terre.....	11
Figure I.3 : structure interne de la terre en fonction de la température et la pression.....	23
Figure II.1 : Cycle auto-cohérent pour La résolution des équations de Kohn-Sham.....	23
Figure II.2 : Représentation du potentiel Muffin-Tin <<MT>>	25
Figure III.1.1 : Structure $P6_3/mmc$ du fer hcp le long de l'axe a) et b) de l'axe c.....	34
Figure III.1.2 : Énergie totale en fonction des points k pour (a) $Fe_{0.85} Ni_{0.10} C_{0.05}$, (b) $Fe_{0.85} Ni_{0.10} H_{0.05}$, (c) $Fe_{0.85} Ni_{0.10} S_{0.05}$ et (d) $Fe_{0.85} Ni_{0.10} Si_{0.05}$	34
Figure III.1.3 : (a) Paramètre de réseau, c/a en fonction de la pression (encart) c en fonction de la pression, et (b) tracé P-V du système Fe-Ni.....	35
Figure III.1.4 : Densité électronique d'états (DOS) de (a) $Fe_{0.85} Ni_{0.1} Si_{0.05}$, (b) $Fe_{0.75} Ni_{0.1} Si_{0.15}$, (c) $Fe_{0.65} Ni_{0.1} Si_{0.25}$, (d) $Fe_{0.85} Ni_{0.1} C_{0.05}$, (e) $Fe_{0.75} Ni_{0.1} C_{0.15}$, (f) $Fe_{0.65} Ni_{0.1} C_{0.25}$, (g) $Fe_{0.85} Ni_{0.1} S_{0.05}$, (h) $Fe_{0.75} Ni_{0.1} S_{0.15}$, (i) $Fe_{0.65} Ni_{0.1} S_{0.25}$, (j) $Fe_{0.85} Ni_{0.1} H_{0.05}$, (k) $Fe_{0.75} Ni_{0.1} H_{0.15}$, (l) $Fe_{0.65} Ni_{0.1} H_{0.25}$ with the volume of $12.86 \text{ \AA}^3$ (360 GPa). The Fermi energy is set to be 0 eV	37
Figure III.1.5 : Structures de bandes électroniques des systèmes dopés. a-c) 5, 15 et 25% de Si dopé. d-f) 5, 15 et 25% de C dopé, g-i) 5, 15 et 25% de S dopé. j-l) 5, 15 et 25% de H dopé avec le volume de $12,86 \text{ \AA}^3$ (360 GPa)	38
Figure III.1.6 : Les sections transversales de la fonction spectrale de Bloch au niveau de Fermi des systèmes dopés. a-c) 5, 15 et 25% de Si dopé. d-f) 5, 15 et 25% de C dopé, g-i) 5, 15 et 25% de S dopé. j-l) 5, 15 et 25% de H dopé avec le volume de $12.86 \text{ \AA}^3$ (360 GPa).....	39
Figure III.1.7 : Résistivité électrique des systèmes ternaires FeNiX (X= H, C, O, Si et S) en Fonction de la concentration à (a) 330 GPa, (b) 340 GPa, (c) 350 GPa et (d) 360 GPa.	41
Figure III.1.8 : Résistivité électrique des systèmes ternaires en fonction de la pression pour des Concentrations en impuretés de (a) 5%, (b) 15%, (c) 25% et (d) 50%. L'encart de la figure 8a montre la résistivité électrique de l'alliage binaire Fe-Ni.....	44
Figure III.1.9 : Conductivité thermique des alliages ternaires en fonction de la concentration en impuretés à (a) 330 GPa, (b) 340 GPa, (c) 350 GPa et (d) 360 GPa.....	45

Figure III.1.10 : Conductivité thermique des systèmes ternaires en fonction de la pression pour des concentrations d'impuretés de a) 5%, b) 15%, c) 25% et d) 50%.....	46
Figure III.2.1 : Structures cristallines de la phase a) $P6_3/mmc$ du fer hcp, b) $Im-3m$ du fer bcc et c) $Fm-3m$ du fer fcc.	51
Figure III.2.2 : a) Volume en fonction de la pression et b) densité en fonction de la pression des phases hcp, bcc et fcc du système $Fe_{0.90}Ni_{0.10}$	52
Figure III.2.3 : Différence d'enthalpie en fonction de la pression des phases hcp, fcc et bcc par rapport à bcc du système $Fe_{0.90}Ni_{0.10}$. Ligne rouge : $H(fcc)-H(bcc)$, Ligne bleue : $H(hcp) - H(bcc)$	52
Figure III.2.4 : Structures de bandes électroniques des systèmes dopés bcc ($Fe_{0.90-x}Ni_{0.10}R_x$). a-c) 5, 15 et 25% de Si dopé. d-f) 5, 15 et 25% de C dopé, g-i) 5, 15 et 25% de S dopé. j-l) 5, 15 et 25% de O dopé à 360 GPa.....	54
Figure III.2.5 : Structures de bandes électroniques des systèmes dopés fcc ($Fe_{0.90-x}Ni_{0.10}R_x$). a-c) 5, 15 et 25% de Si dopé. d-f) 5, 15 et 25% de C dopé, g-i) 5, 15 et 25% de S dopé. j-l) 5, 15 et 25% de H dopé avec le volume de $12,86 \text{ \AA}^3$ (360 GPa)	55
Figure III.2.6 : Les sections transversales de la fonction spectrale de Bloch au niveau de Fermi des systèmes dopés bcc ($Fe_{0.90-x}Ni_{0.10}R_x$). a-c) 5, 15 et 25% de Si dopé. d-f) 5, 15 et 25% de C dopé, g-i) 5, 15 et 25% de S dopé. j-l) 5, 15 et 25% de O dopé à 360 GPa.....	56
Figure III.2.7 : Les sections transversales de la fonction spectrale de Bloch au niveau de Fermi des systèmes dopés fcc ($Fe_{0.90-x}Ni_{0.10}R_x$). a-c) 5, 15 et 25% de Si dopé. d-f) 5, 15 et 25% de C dopé, g-i) 5, 15 et 25% de S dopé. j-l) 5, 15 et 25% de O dopé à 360 GPa.....	57
Figure III.2.8 : Résistivité électrique en fonction de la pression du système binaire $Fe_{0.90}Ni_{0.10}$ et $Fe_{0.95}Ni_{0.05}$ des phases HCP, BCC et FCC. Tous les calculs ont été effectués à une température de 0 K.	58
Figure III.2.9 : Résistivité électrique des systèmes bcc ternaires Fe-Ni-R (R = C, O, Si et S) en fonction de la concentration à (a) 320 GPa, (b) 330 GPa, (c) 340 GPa, (d) 350 GPa et (e) 360 GPa. Tous les calculs ont été effectués à la température de 0 K.	62
Figure III.2.10 : Résistivité électrique des systèmes fcc ternaires Fe-Ni-R (R = C, O, Si et S) en fonction de la concentration à (a)320 GPa, (b)330 GPa, (c)340 GPa, (d)350 GPa et (e)360 GPa. Tous les calculs ont été effectués à la température de 0 K	63
Figure III.2.11 : Résistivité électrique des systèmes bcc ternaires Fe-Ni-R (R = C, O, Si et S) en fonction de la pression pour des concentrations d'impuretés de (a) 5%, (b) 15%, (c) 25% et (d) 50%. Tous les calculs ont été effectués à la température de 0 K.....	64

Figure III.2.12 : Résistivité électrique des systèmes fcc ternaires Fe-Ni-R (R = C, O, Si et S) en fonction de la pression pour des concentrations d'impuretés de (a) 5%, (b) 15%, (c) 25% et (d) 50%. Tous les calculs ont été effectués à la température de 0 K.	65
Figure III.2.13 : Conductivité thermique des systèmes bcc ternaires Fe-Ni-R (R = C, O, Si et S) en fonction de la pression pour des concentrations d'impuretés de (a) 5%, (b) 15%, (c) 25% et (d) 50% à 5500 K.	67
Figure III.2.14. Conductivité thermique des systèmes fcc ternaires Fe-Ni-R (R = C, O, Si et S) en fonction de la pression pour des concentrations d'impuretés de a) 5%, b) 15%, c) 25% et d) 50%.	68
Figure IV.1a. Tracés de l'EOS des structures cristallines BCC, FCC et HCP de l'hélium pur en Fonction de la pression dans la gamme 0-150 GPa.	77
Figure IV.1b. Tracés de l'EOS pour les structures cristallines BCC, FCC et HCP des mélanges d'hélium et d'hydrogène correspondant à des valeurs de dopage de 10% et 30% en fonction de La pression dans la gamme 0-150 GPa.	77
Figure IV.2. Structure de bande de He et He _{0.70} H _{0.30} de la structure BCC. a-b) 0 GPa avec le volume de 64,48 Å ³ , c-d) 75 GPa avec le volume de 7,74 Å ³ et e-f) 150 GPa avec le volume de 6,05 Å ³	80
Figure IV. 3. La structure de bande de He et He _{0.70} H _{0.30} de la structure FCC. a-b) 0 GPa avec le volume de 76.33 Å ³ , c-d) 75 GPa avec le volume de 15,40 Å ³ et e-f) 150 GPa avec le volume de 12,06 Å ³	81
Figure IV.4. Structure de bande de He et He _{0.70} H _{0.30} de la structure HCP. a-b) 0 GPa avec le volume de 58,06 Å ³ , c-d) 75 GPa avec le volume de 7,52 Å ³ et e-f) 150 GPa avec le volume de 5,87 Å ³	82
Figure IV.5. La surface de Fermi de He et He _{0.70} H _{0.30} de la structure BCC. a-b) 0 GPa avec le volume de 64.48 Å ³ , c-d) 75 GPa avec le volume de 7,74 Å ³ et e-f) 150 GPa avec le volume de 6,05 Å ³	84
Figure IV.6. La surface de Fermi de He et He _{0.70} H _{0.30} de la structure FCC. a-b) 0 GPa avec le volume de 76.33 Å ³ , c-d) 75 GPa avec le volume de 15,40 Å ³ et e-f) 150 GPa avec le volume de 12,06 Å ³	85
Figure IV.7. La surface de Fermi de He et He _{0.70} H _{0.30} de la structure HCP. a-b) 0 GPa avec le volume de 58.06 Å ³ , c-d) 75 GPa avec le volume de 7,52 Å ³ et e-f) 150 GPa avec le volume de 5,87 Å ³	86

Figure IV.8. Résistivité électrique de He dopé par H en fonction de la pression de la phase BCC.....	87
Figure IV.9. Résistivité électrique de He dopé par H en fonction de la pression de la phase FCC.	87
Figure IV.10. Résistivité électrique de He dopé par H en fonction de la pression de la phase HCP.....	88
Figure IV.11. Le module apparent de $\text{He}_{0.90}\text{H}_{0.10}$ et $\text{He}_{0.70}\text{H}_{0.30}$ en fonction de la pression de ces structures BCC, FCC et HCP.....	89
Figure IV.12a. L'enthalpie de $\text{He}_{0.90}\text{H}_{0.10}$ en fonction de la pression de ces structures BCC, FCC et HCP.....	90
Figure IV.12b. L'enthalpie de $\text{He}_{0.70}\text{H}_{0.30}$ en fonction de la pression de ces structures BCC, FCC et HCP.....	90

LISTE DES TABLEAUX

<u>Tableau III.1.1.</u> Energies de formation des différents systèmes ternaires dans Ry	36
<u>Tableau III.2a.</u> Energie de formation des différents alliages ternaires en Ry de structure bcc.	48
<u>Tableau III.2b.</u> Energie de formation des différents alliages ternaires en Ry de structure fcc.....	48
<u>Tableau III.2.</u> Constantes élastiques C_{11} , C_{12} et C_{14} , module apparent (K), module de Cisaillement moyen, module de Young (E) et coefficient de Poisson (ν) des systèmes bcc et fcc.....	49
<u>Tableau IV.1.</u> Energie calculée par atome en Ry correspondant aux trois structures cristallographiques pour les mélanges d'hélium et d'hydrogène correspondant à 10% et 30% de dopage hydrogène.....	76

LISTE DES MATIÈRE

DEDICACE	i
REMERCIEMENTS	ii
RESUME	iv
ABSTRACT	v
LISTE DES PUBLICATIONS	vi
LISTE DES COMUNICATIONS	viii
LISTE DES FIGURES	ix
LISTE DES TABLEAUX	xiii
LISTE DES MATIÈRES	xiv
INTRODUCTION GÉNÉRALE	1
CHAPITRE I : Méthodes géophysiques et structure interne de la terre	5
I.1. Introduction :	6
I.2. Géophysique	6
I.3. Méthodes principales utilisées en géophysique :	7
I.3.1. Gravimétrie :	7
I.3.2. Méthodes Electriques :	8
I.3.2.a. Principe de la méthode :	8
I.3.2.b. Principe et la relation de la mesure :	8
I.3.3. Méthode sismique :	9
I.3.4. Méthodes électromagnétiques :	10
I.4. Structure interne de la terre :	11
I.4.1. Noyau :	12
I.4.2. Manteau :	13
I.4.3. Croûte terrestre :	13
CHAPITRE II : Théorie de la fonctionnelle de la densité :	14
II.1. Introduction :	15

II.2. Résolution de l'équation de Schrödinger	15
II.2.1. Approximation de Born-Oppenheimer :	16
II.2.2. Approximation de Hartree :	17
II.2.3. Approximation de Hartree-Fock :	17
II.3. Théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) :	18
II.3.1. Théorèmes de Hohenberg et Kohn :	18
II.3.2. Equations de Kohn-Sham :	19
II.3.2.a. Approximation de la densité locale (LDA) :	21
II.3.2.b. Approximation du gradient généralisé (GGA) :	22
II.3.3. Résolution des équations de Kohn-Sham :	22
II.3.3.a. Méthode du pseudo potentiel :	24
II.3.3.b. Méthode des ondes planes augmentées APW :.....	24
II.3.3.c. Méthode LAPW :	25
II.3.3.d. Méthode LCAO :	25
II.3.3.e. Méthode de KKR :	25
*Principe de la méthode	26
*Fonction de Green du système :	26
II.4. Codes de calcul :	26
II.4.1. Code KKR-CPA	27
II.4.2. Code SPR-KKR	27
II.4.3. Code Quantum Espresso (PWscf)	28
CHAPITRE III : Etude ab initio des différentes propriétés structurales, électroniques, et de transports thermiques d'alliages ternaires à base de Fe-Ni pour les trois structures BCC, FCC et HCP.....	29
III.1. Introduction	30
III.2. Méthodes de calcul pour les deux parties	31
III.3. Résultats et discussion	32
III.3.1. Etude ab initio des propriétés structurales, électroniques, transport thermique d'alliages ternaires à base de Fe-Ni pour la structure HCP	32
III.3.1. a. Propriétés structurales et énergétiques	33
III.3.1. b. Propriétés électroniques	36
III.3.1. c. Résistivité électrique	39

III.3.1.d. Conductivité électrique	43
III.3.1.e. Conclusion	45
III.3.2 : Détermination et comparaison des propriétés de transports thermiques des alliages ternaires à base de Fe-Ni pour les structures BCC et FCC dans le noyau interne de la terre	48
III.3.2.a. Propriétés structurales et énergétiques	48
III.3.2.b. Propriétés électroniques	53
III.3.2.c. Résistivité électrique	58
III.3.2.d. Conductivité électrique	65
III.3.2.e. Conclusion :	68
Article 1	68
Article 2	69
CHAPITRE IV : Études des Propriétés-Thermo-Physiques des mélanges d'hélium et d'hydrogène sous Haute Pression	70
IV.1. Introduction	71
IV.2. Méthodes de calcul.....	72
IV.3. Résultats et discussions	73
IV.3.1. Équation d'état (EOS) et énergie cohésive	73
IV.3.2. Structure de Bandes	76
IV.3.3. Section transversale de la fonction spectrale de Bloch au niveau de Fermi..	80
IV.3.4. Résistivité électrique	84
IV.3.5. Propriétés du module de masse volumique	86
IV.3.6. Enthalpie.....	86
IV.4. Conclusion :	88
Article 3	90
CONCLUSION GENERALE :	91
RÉFÉRENCES :	94

INTRODUCTION
GÉNÉRALE

Les sciences de la Terre ont pour sujet l'étude de la nature, de la formation et de l'évolution du globe terrestre, de son centre à la limite supérieure de l'atmosphère. Elles font appel à de nombreuses disciplines, dont la géologie, l'océanographie physique et la météorologie, qui peuvent toutes être rassemblées dans la science appelée géophysique.

La géophysique utilise toutes les méthodes de la physique pour obtenir des informations sur les zones difficiles d'accès du globe. Elle permet d'avoir des connaissances concernant le noyau terrestre, le fond des océans ou les confins de l'atmosphère, là où des mesures physiques directes sont pour ainsi dire impossibles.

La géophysique est une branche des sciences de la Terre qui examine la constitution interne de la Terre ainsi que tous les phénomènes sismiques, électriques, thermiques et magnétiques qui se produisent sur Terre et dans son voisinage. Elle aborde des sujets techniques et produit des cartes géophysiques. La physique de l'atmosphère (météorologie), la physique des eaux (hydrologie, océanographie) et la physique des planètes (planétologie) comptent parmi les disciplines de la géophysique.

Méthodes de recherche et champs d'application de la géophysique :

La géophysique théorique étudie les bases mathématiques et les applique pour simuler des processus géophysiques.

La géophysique expérimentale comprend des essais en laboratoire qui visent généralement à étudier les propriétés des matériaux dans les conditions régnant à l'intérieur de la Terre.

La géophysique appliquée explore le sous-sol au moyen de méthodes de mesure géophysiques. Les résultats obtenus ont des objectifs pratiques :

- Recherche de matières premières (pétrole, eau, minerais)
- Recherche des dépôts de stockage définitifs appropriés
- Investigation de sites contaminés, études géotechniques et archéologiques.

L'exploration géophysique est souvent pratiquée à partir d'un trou de forage (géophysique en forage).

Méthodes d'exploration typiquement géophysiques :

- ❖ Champs de potentiel (équations différentielles elliptiques) : géoélectricité, géomagnétisme, géothermie et gravimétrie.
- ❖ Champs de diffusion (équations différentielles paraboliques) : magnéto-tellurisme, géoélectromagnétisme et ondes à très basse fréquence (VLF).
- ❖ Champs d'ondes (équations différentielles hyperboliques) : sismologie, sismique et radar à pénétration de sol (GPR).
- ❖ Cas particulier (rayonnement) : radiométrie [1].

L'objectif principale de ce travail est de décrire le comportement physique des constituants de la terre à savoir les alliages Fe-Ni ...de point de vue résistivité, conductivité et magnétisme. On va voir comment varier la forme de la structure en fonction de la variation du profondeur, température et de la pression.

La conductivité thermique du noyau terrestre peut être estimée à partir de sa résistivité électrique via la loi de Wiedemann-Franz. Toutefois, les valeurs précédemment rapportées pour la résistivité sont plutôt dispersées en raison du manque de connaissances sur la saturation de la résistivité, avec des violations de la loi de Bloch-Grüneisen et de la règle de Matthiessen. Des expériences à haute pression et des calculs de premier principe ont été menés afin de clarifier la relation entre la saturation de la résistivité des impuretés du silicium de substitution dans le fer hexagonal compacté (hcp). La résistivité électrique des alliages Fe-Si (fer avec 1, 2, 4, 6,5 et 9% de silicium) a été mesurée à l'aide d'une méthode à quatre bornes dans une cellule diamant-enclume jusqu'à 90 GPa à 300K. La structure de bande électronique des systèmes d'alliage hcp Fe-Si et Fe-Ni désordonnés a également été calculée par la méthode de Korringa-Kohn-Rostoker avec une approximation du potentiel cohérent (KKR-CPA). La résistivité électrique a ensuite été calculée à partir de la formule de Kubo-Greenwood. La violation de la règle de Matthiessen en raison de la saturation de la résistivité a été constatée pour les alliages ternaires Fe-Ni-Si, ce qui implique une limite inférieure à la conductivité thermique du noyau et une dépendance linéaire à la température. Nous prévoyons que la résistivité électrique au sommet du noyau de la Terre sera de $1,12 \times 10^{-6} \Omega\text{m}$, ce qui correspond à une conductivité thermique de 87,1 W/m/K [5].

L'ensemble des résultats obtenus sera présenté dans ce manuscrit, qui est divisé en quatre chapitres :

Le premier chapitre présente une introduction sur la géophysique et les méthodes utilisées, suivi de la structure interne et de la composition de la Terre.

Le deuxième chapitre est consacré à la Théorie de la Fonctionnelle de la Densité (DFT), en commençant par un rappel sur la DFT, puis en présentant les méthodes de résolution des équations de Kohn-Sham [8].

Le troisième chapitre examine deux articles, l'un portant sur les propriétés structurales, électroniques et de transport électrique et thermique des alliages ternaires à base de Fe-Ni-R avec $R = C, N, Si, S, O$ pour la structure HCP, et l'autre portant sur les mêmes propriétés pour les structures BCC et FCC d'alliages ternaires à base de Fe-Ni-X avec $X = C, O, Si, S$.

Le dernier chapitre est consacré à l'étude des propriétés thermo physiques des mélanges d'hélium et d'hydrogène sous haute pression, telles que la résistivité électrique, la conductivité thermique et l'enthalpie, avec des changements de pourcentage de dopant.

Enfin, nous terminerons ce travail par une conclusion générale et des perspectives suivies par des références bibliographiques. Dans la conclusion générale, nous résumons les différents acquis de ce travail, en faisant une comparaison entre notre résultat et celui d'autres travaux expérimentaux et théoriques.

CHAPITRE I

Méthodes géophysiques et structure **interne de la terre**

I.1. Introduction

Les premières sources d'information sur la composition interne de la terre proviennent de l'analyse des échantillons qu'il est possible de prélever soit sur les météorites retrouvées à la surface de la terre, soit sur des roches situées entre 300 et 400 km de profondeur et qui sont éjectées à la surface par suite d'une éruption volcanique. Cette discipline, la pétrologie, met en évidence la présence de magnésium, silicium, oxygène et aluminium en quantités importantes dans le manteau. Le noyau, quant à lui, est formé d'un mélange de fer et de nickel, plus ou moins pur [1].

Cette diversité implique l'existence de plusieurs disciplines pour l'étude des constituants de terre.

- La sismologie : étude de l'origine, de la nature et les effets des séismes.
- La gravimétrie : étude des variations d'accélération de la pesanteur.
- La volcanologie : étude des volcans et des activités volcaniques.
- Le géomagnétisme : étudie l'origine et les variations spatiales et temporelles du champ magnétique de la terre.
- La géothermie : étude des répartitions des températures à l'intérieur de la Terre, et des phénomènes physiques et géologiques qui leur sont liés.
- La géochimie : étude de la composition et des propriétés chimiques des roches [2].

I.2. La Géophysique

La géophysique est l'étude par les moyens de la physique, de la structure du sous-sol et des grandes profondeurs terrestres, ainsi que la dynamique des mouvements internes qui l'affectent. Au sens le plus large, on divise la géophysique en géophysique interne, et en géophysique externe. La géophysique interne qui étudie de l'intérieur des planètes et particulièrement la terre comprenant la géodésie, la sismologie, la prospection électrique ... puis la géophysique externe qui étudie de la couverture non minérale des planètes regroupant l'hydrologie, l'océanologie physique et météorologie [3].

La géophysique théorique étudie les bases mathématiques de la géophysique et les applique pour simuler des processus géophysiques. La géophysique appliquée correspond à la

prospection géophysique, par exemple, la recherche de substances utiles du sous-sol ou d'objets posés sur le fond de l'océan, ou l'étude des courants électriques.

I.3. Les méthodes principales utilisées en géophysique appliquée :

L'exploration géophysique est souvent pratiquée à partir d'un trou de forage (géophysique en forage), mais elle est insuffisante car le forage le plus profond ne dépassent pas 12 km, alors que le rayon de la terre mesure 6370 km. La géophysique de surface comprend un nombre des méthodes qui, à partir de la mesure d'un ou de plusieurs paramètres physiques (densité, résistivité électrique, susceptibilité magnétique...), permettent d'imager le sous-sol. L'intérieur du globe ne peut donc être connu que de manière indirecte.

I.3.1. Gravimétrie :

La gravimétrie technique permettant de détecter les variations de densité (selon la composition des terrains) à partir de la mesure de l'intensité du champ de gravité g comparée à une valeur de référence, se base donc sur les lois de Newton de la gravitation. Les valeurs du champ magnétique différentes de celle de référence sont appelées anomalies. Les gravimètres de terrain sont des instruments portables utilisés pour mesurer les petits changements dans le champ de gravité de la terre, qui peuvent être produits par des différences de densité des formations rocheuses sous-jacentes. L'instrument est basé sur un système de ressort astatique, qui utilise un ressort principal de longueur nulle supportant une masse M dans un champ de gravité local g . Ce système permet de détecter des variations jusqu'à 10^{-8} m.s^{-2} par rapport à l'accélération de la gravité qui est d'environ $9,8 \text{ m.s}^{-2}$ à la surface de la terre (en fonction de la latitude). Malgré la très grande précision de l'instrument, les erreurs dans les relevés gravimétriques peuvent rapidement devenir importantes puisque la variation finale des données gravimétriques mesurées à l'intérieur d'une structure d'impact peut n'être que de quelques mGal ($1 \text{ mGal} = 10^{-5} \text{ m.s}^{-2}$) [4], et aussi une source d'erreur la plus importante est peut-être l'élévation de la station qui peut produire un effet total de $\sim 0,2 \text{ mGal.m}^{-1}$ [2].

Afin d'obtenir les variations du champ gravitationnel dues à des causes géologiques, il est nécessaire de corriger nos lectures de toutes les autres causes extérieures pouvant les influencer. Il existe plusieurs domaines d'application tel que **La prospection pétrolière** c'est à dire la recherche de nappes d'hydrocarbures, qui correspondent à des différences de densité

par rapport aux roches environnantes (mesure de gravité dans les puits de prospection, ou à partir de la surface). *Navigation sous-marine* qui peut-être utiliser à partir d'une carte du champ de pesanteur et d'un gravimètre marin, il est possible de naviguer avec précision. Puis on a *l'utilisation scientifique* qui est la détermination du géoïde, étude des variations du champ de pesanteur, de la répartition des masses dans la croûte terrestre, du rebond post-glaciaire, etc...

Cette méthode aussi possède des avantages tels que la gravimétrie qui est une méthode permettant des mesures précises. En effet, les gravimètres de laboratoire et les gravimètres marins peuvent atteindre respectivement une précision de l'ordre du microgal et de l'ordre du milligal, sachant que la gravité terrestre est de l'ordre de 980000 mGal. Puis le champ de gravité étant un phénomène global, l'échelle d'étude peut être très étendue. Et aussi des inconvénients existent tels que le gravimètre utilisé, il y a de nombreuses corrections à apporter aux mesures pour obtenir la valeur de la gravité.

I.3.2. Méthode Electrique :

I.3.2.a Principe de la méthode :

La prospection électrique implique la détection d'effets produits lorsqu'un courant électrique traverse le sous-sol. La prospection électrique est basée sur la mesure d'un paramètre physique : la résistivité électrique, qui permet dans les cas favorables de caractériser les formations géologiques et de connaître leur disposition dans le sous-sol. Cette méthode s'applique bien particulièrement aux sous-sols constitués de couches stratifiées présentant un bon contraste de résistivité entre elles. Du point de vue électrique, la plupart des roches sont composées de grains électriquement isolants. La conductivité d'une roche dépend de la quantité d'eau qu'elle contient et de sa minéralisation [2].

La résistivité d'une roche sera donc inversement proportionnelle à la quantité d'eau contenue dans le volume de cette roche et à sa conductivité, c'est-à-dire à la porosité si la roche est saturée. La capacité de rétention en eau d'une roche permet en effet l'utilisation du principe de conductivité électrique des éléments qui s'exprime en termes de résistance au passage du courant. Ainsi, nous opposons les sols argileux et humides qui sont les plus conducteurs aux terrains secs et rocheux, plus résistants.

I.3.2.b Principe et la relation de la mesure :

La résistivité électrique ρ (ou son inverse la conductivité, $\sigma = 1/\rho$) d'un milieu est par définition la propriété physique qui détermine l'aptitude de ce milieu à s'opposer au passage

du courant électrique. Elle est exprimée en ohm-mètre ($\Omega.m$ ou $ohm.m$) et la conductivité en siemens/mètre (S/m) ; en hydrogéologie on utilise habituellement la conductivité en mS/m ou le $\mu S/cm$ pour avoir des valeurs entières. La résistivité d'un sol dépend essentiellement [5] de la teneur en eau, de la minéralisation de l'eau, de la teneur en argile ainsi que de la granulométrie.

En général, la résistivité électrique du sol ne peut pas être mesurée directement, elle est déduite de la mesure de la différence de potentiel entre deux points par la loi d'Ohm qui stipule que la résistance électrique R, est donnée par le quotient de la différence de potentiel ΔV , appliquée aux bornes d'un matériau par le courant I qui circule, soit :

$$R = \frac{\Delta V}{I} \quad (I.1)$$

La résistivité électrique ρ d'un cylindre homogène, de longueur L et de section S, parcouru par un courant dans la direction de son axe est donné par la formule suivante :

$$\rho = R \cdot \frac{S}{L} \quad (I.2)$$

Il existe des méthodes qui sont peu utilisées pour des prospections profondes, mais restent cependant très utiles en prospection minière et en génie civil. Ces deux techniques sont : Le sondage électrique (la méthode de Schlumberger) et la traînée électrique [6].

I.3.3. Méthode Sismique :

La sismique étudie les variations de la vitesse sismique du sous-sol (la propagation des ondes élastiques), variations qui sont en relation avec la dureté, le degré de consolidation et la saturation. Avec cette méthode on peut distinguer la roche compacte du terrain meuble, la roche compacte et la roche altérée, les zones fracturées dans une roche saine, le niveau de la nappe phréatique [2]. En effet, le paramètre qui nous intéresse est la vitesse de propagation de ces ondes dans le sous-sol. Ces ondes ont été générées par une source sur ou dans le sol. Chaque roche peut être caractérisée par la mesure de la vitesse sismique qui lui est propre. Cette propagation des ondes élastiques dépend des propriétés élastiques des roches composant le sous-sol.

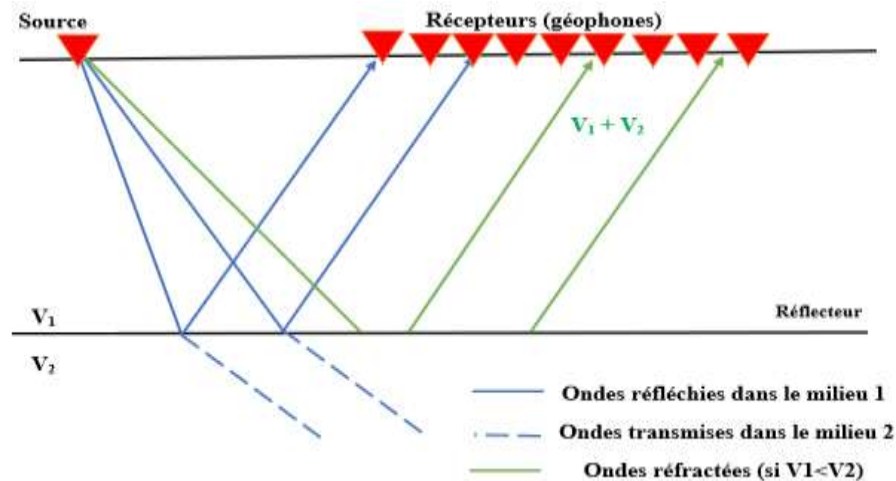


Figure I.1 : Principe de la méthode sismique [6].

Les ondes sismiques sont principalement de deux types comme :

- les ondes de volume
 - Ondes de compression P ou ondes longitudinales ou ondes primaires
 - Ondes de cisaillement S ou ondes transversales ou ondes secondaires
- les ondes de surface ou ondes guidées
 - Ondes de Rayleigh
 - Ondes de Love

I.3.4. Méthodes Electromagnétiques :

Une onde électromagnétique est un ensemble de deux champs, électrique et magnétique, à oscillations perpendiculaires qui se propagent simultanément dans une direction donnée sans la nécessité du milieu matériel (contrairement aux ondes acoustiques). Dans le vide, l'onde électromagnétique se propage à la vitesse de la lumière.

Les méthodes fréquentielles utilisent habituellement un émetteur qui transmet un signal harmonique et un récepteur qui mesure la partie réelle et la partie en quadrature du champ total. La partie réelle est le signal qui est en phase avec le champ primaire (in phasé) et la partie en quadrature est le signal déphasé de 90° par rapport au champ primaire.

Lorsqu'on mesure en un point l'effet conjugué de ces deux champs, primaire et secondaire, on constate que le champ résultant, lui, ne conserve pas au cours du temps la même direction : au lieu d'osciller linéairement il effectue durant chaque période une rotation complète dans un plan, appelé plan de polarisation. Cette relation amène l'extrémité du vecteur représentant le champ résultant à parcourir une ellipse, dite ellipse de polarisation. L'interprétation

quantitative des mesures EM obtenues sur le terrain nécessite souvent, la détermination des paramètres de cette ellipse.

Habituellement on peut distinguer différentes techniques de mesures suivant la Source et les fréquences utilisées :

- La méthode TDEM (Time Domain Electromagnetic Method)
- La méthode VLF (Very Low Frequency)
- Le Radar :
 - La détermination de la composition d'un sous-sol : le radar géologique
 - La mesure d'une distance : le radar par satellite
- Le Laser :
 - Les méthodes électromagnétiques appliquées au domaine marin [6].

I.4. Structure interne de la Terre :

La Terre est une planète tellurique dont la surface est composée de roches solides. Cette surface solide constitue l'enveloppe externe sous laquelle se situent d'autres couches de matière.

L'intérieur de la Terre est constitué d'une succession de couches de propriétés physiques différentes : au centre, le noyau, qui forme 17% du volume terrestre et qui se divise en noyau interne solide et noyau externe liquide ; puis, le manteau, qui constitue le gros du volume terrestre, 81%, et qui se divise en manteau inférieur solide et manteau supérieur principalement plastique, mais dont la partie tout à fait supérieure est solide; finalement, la croûte, qui compte pour moins de 2% en volume et qui est solide [7].

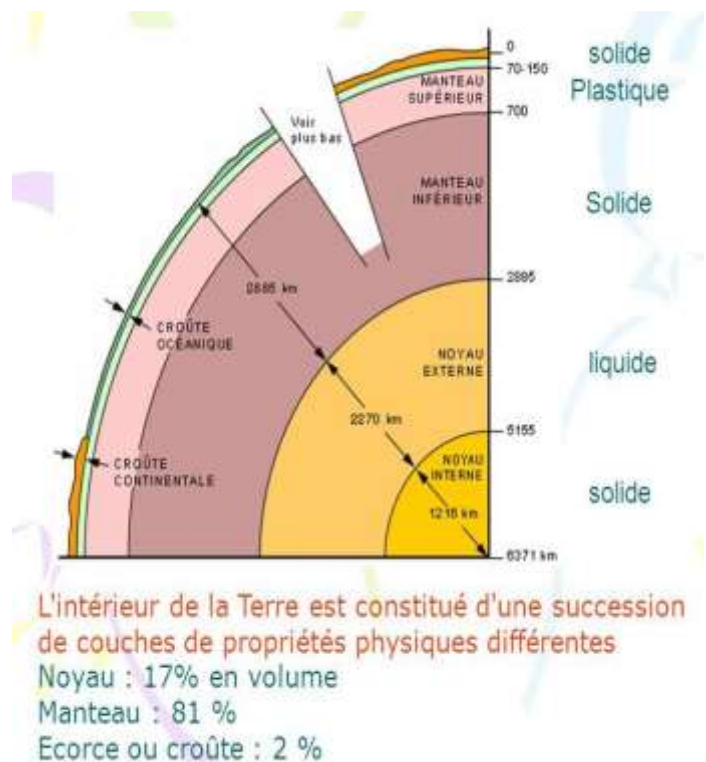


Figure I.2 : structure interne de la terre

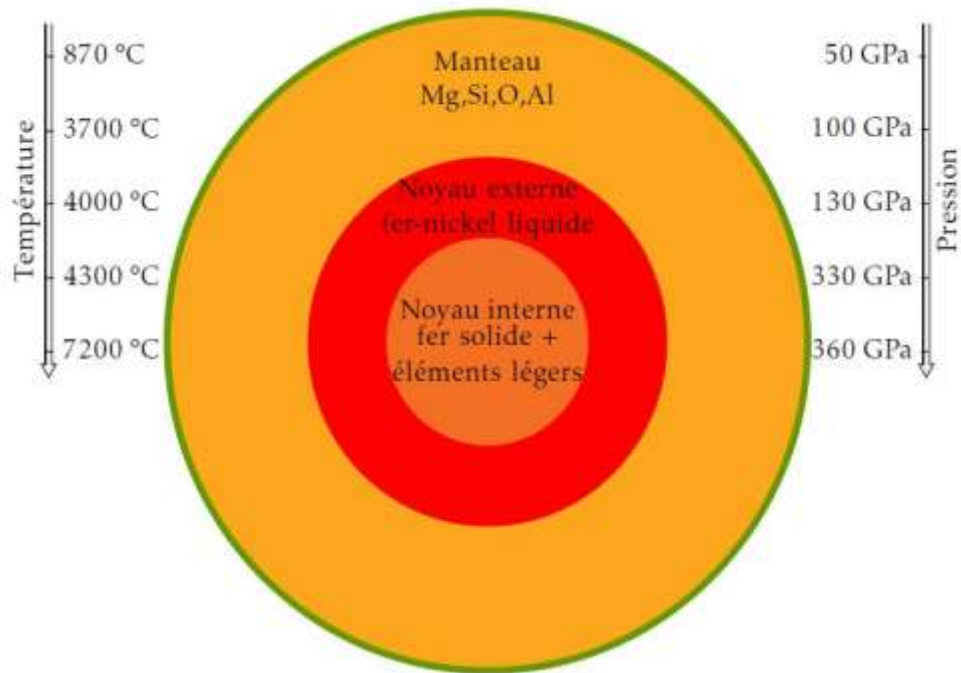


Figure I.3 : structure interne de la terre et la variation de la température et la pression en fonction de la profondeur [1].

I.4.1 Le noyau

Le noyau au centre de la terre, forme 17 % du volume terrestre. Il est divisé en deux parties : le noyau externe, et le noyau interne qui s'étendent de 3000 km à 6400 km de profondeur. À lui seul, le rayon du noyau équivaut à la moitié du rayon de la Terre. Le noyau est majoritairement composé de fer, mélangé avec un peu de nickel. C'est la structure la plus chaude et aussi la plus dense de la terre.

Noyau interne : il est la partie solide du noyau qui s'appelle la graine. Sa pression varie entre 329 jusqu'à 364 GPa à l'intérieur de la graine et il est composé de métaux. La température peut y atteindre plus de 6 000 °C. L'épaisseur du noyau interne a été estimée à 1 200 km.

Noyau externe : La partie externe du noyau atteint les 3 800 °C. À cette température très élevée, les métaux qui composent cette couche sont sous forme liquide et ils sont animés par des cellules de convection qui engendrent des courants électriques donnant eux-mêmes naissance à un champ magnétique qu'on appelle le champ magnétique terrestre. Sa pression varie entre 135 et 329 GPa dans le noyau externe. L'épaisseur du noyau externe est d'environ 2 300 km [7].

I.4.2 Le manteau

Directement sous la croûte terrestre se situe le manteau. Il se divise en général en deux parties : Le manteau supérieur et Le manteau inférieur qui constituent près de 81% du volume de la terre, sont composés aussi d'éléments légers (silicium, magnésium, oxygène). La température du manteau est beaucoup plus élevée (1 000 °C) que celle de la croûte terrestre et la matière y est beaucoup plus dense. Le manteau atteint une profondeur de 2920 km et une pression allant jusqu'à 137 GPa (pour la partie la plus profonde).

Le manteau inférieur : est la partie la plus visqueuse du manteau, car elle est formée de roches en fusion. Elle entoure le noyau, et elle a une épaisseur d'environ 2 100 km.

Le manteau supérieur : Le manteau supérieur, essentiellement solide, est situé directement sous la croûte terrestre. L'épaisseur du manteau supérieur varie entre 550 et 700 km [7].

I.4.3 La croûte terrestre

Bien qu'elle ne représente que 2% du volume de la Terre, la croûte terrestre est la partie de la Terre la mieux connue puisqu'on y circule quotidiennement. Elle se divise en croûte continentale (qui correspond aux continents) et en croûte océanique (qui correspond au fond des océans). La croûte continentale possède une épaisseur entre 30 et 100 km, alors que la croûte océanique est d'environ 10 km. Cette différence d'épaisseur s'explique par le fait que le relief terrestre est parfois formé de plaines, mais parfois aussi de hautes chaînes de montagnes [7].

Chapitre II :
Théorie de la Fonctionnelle de la
Densité

II.1. Introduction

Notre étude est basée sur la méthode *ab initio* de l'état de la matière solide, liquide ou gazeux. Dans ce chapitre nous introduisons la résolution de l'équation de Schrödinger qui est le Point de départ de tous les développements des méthodes de calculs *ab initio* et nous décrivons brièvement l'approximation de Born-Oppenheimer, la théorie de Hartree et la théorie de Hartree-Fock.

La Théorie de la Fonctionnelle de la Densité (DFT) qui a été introduite et bien expliquée est basée principalement sur les théorèmes d'Hohenberg et Kohn (1964) [8] et l'approche de Kohn et Sham (1965) [9]. Après, nous décrivons comment le potentiel d'échange-corrélation peut être traité par l'approximation du Gradient Généralisé (GGA) ou par l'approximation de la Densité Locale (LDA). Ensuite nous avons utilisé les différents choix possibles pour la base des fonctions d'ondes et pour la forme du potentiel, plus particulièrement les Ondes Planes Augmentées Linéarisées + Orbitales Locales (LAPW+LO) couplées au Potentiel Total (FP) et la méthode KKR basée sur les fonctions de Green.

II.2. Résolution de l'équation de Schrödinger

Dans un système à plusieurs corps (ou particules) où siègent de fortes interactions entre électrons, la solution de l'équation de Schrödinger n'est accessible qu'au prix de certaines approximations, au niveau des méthodes de premiers principes, il y a la méthode de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT). L'objectif est de résoudre l'équation de Schrödinger sans introduire de paramètre ajusté à l'expérience, c'est-à-dire déterminer l'énergie (E) et la fonction d'onde (Ψ) d'un système quantique décrit par l'équation suivante :

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

Où H est l'opérateur Hamiltonien.

Dans l'Hamiltonien l'opérateur H représente les différentes contributions à l'énergie totale du système. Soit un système constitué de N électrons (e) et de M noyaux (n), l'opérateur Hamiltonien s'écrit :

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

$T_e = -\sum_i \frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2$: L'énergie cinétique des électrons de masse m et de coordonnées r .

$T_n = -\sum_I \frac{\hbar^2}{2M} \nabla_I^2$: L'énergie cinétique des noyaux de masse M et de coordonnées R .

$V_{e-n} = -\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{I,i} \frac{Z_I e^2}{|\vec{r}_i - \vec{R}_I|}$: L'énergie potentielle d'attraction noyaux-électrons.

$V_{e-e} = \frac{1}{8\pi\epsilon_0} \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|}$: L'énergie potentielle de répulsion entre les électrons.

$V_{n-n} = \frac{1}{8\pi\epsilon_0} \sum_{I \neq J} \frac{Z_I Z_J e^2}{|\vec{R}_I - \vec{R}_J|}$: L'énergie potentielle d'interaction entre les noyaux.

La solution de l'équation (II.1) avec H_{Total} conduit à la résolution d'un problème à $(M+N)$ corps en interaction [11]. Cette résolution n'est possible que pour l'atome d'hydrogène. Dans tous les autres cas, il sera donc nécessaire d'effectuer un certain nombre d'approximations sur la nature de la fonction d'onde car la mécanique quantique moderne ne dispose d'aucune méthode pour résoudre de problèmes concernant un grand nombre de particules.

II.2.1. Approximation de Born-Oppenheimer

Cette approximation se base sur le fait que la masse d'un noyau quelconque est nettement supérieure à celle de l'électron. Pour cette raison, le mouvement des noyaux par rapport aux électrons peut être négligé, c'est-à-dire que les noyaux seront considérés comme figés. Dans ce contexte, l'énergie cinétique des noyaux est nulle ($T_n = 0$) et l'énergie coulombienne (V_{n-n}) due à la répulsion entre noyaux devient une constante. A ce stade, nous passons d'un problème pour lequel il fallait résoudre l'équation de Schrödinger d'un système à N électrons plus M noyaux, à la résolution de l'équation Schrödinger pour un système à N électrons ressentant le potentiel des noyaux (potentiel extérieur V_{ext} est proportionnel à V_{n-n}). L'hamiltonien ne contient alors que des contributions de types monoélectronique (T_e et V_{n-e}) et bioélectroniques (V_{e-e}) :

$$H_{total} = T_e + V_{e-n} + V_{e-e} \quad (II.3)$$

L'équation de Schrödinger est donc réécrite de la façon suivante :

$$H_e \Psi_e = E_e \Psi_e \quad (II.4)$$

Où Ψ_e est l'état propre et E_e l'énergie propre du système de N_e électrons.

L'énergie totale du système sera donc la somme de l'énergie électronique et l'énergie des Noyaux :

$$E_{\text{totale}} = E_e + E_{\text{noy}} \quad (\text{II.5})$$

L'approximation adiabatique est le premier pas vers la résolution de l'équation de Schrödinger, elle découple le mouvement des électrons de celles des noyaux. Le problème de la résolution se réduit donc à celui du comportement des électrons, mais il reste encore très complexe par conséquent, d'autres approximations sont nécessaires [10], [11].

II.2.2. Approximation de Hartree

Historiquement, la première solution approchée de l'équation (II.2) est obtenue par Hartree en 1928 [3], qui considéré un problème à N corps en interaction à celui d'un problème d'électrons indépendants, chacun d'eux évoluant dans le champ créé par les noyaux et les autres électrons. La fonction d'ondes totale s'écrit comme un produit de fonction d'ondes à une particule (monoélectronique), orthogonales entre elles [11] :

$$\Psi(r_1, r_2, \dots, r_n) = \Psi_1(r_1) \cdot \Psi_2(r_2) \dots \Psi_n(r_n) \quad (\text{II.6})$$

II.2.3. Approximation de Hartree-Fock

En 1930 Fock a montré que le système électronique dans l'approximation de Hartree est incomplètement décrit. Ainsi peut-on présenter la différence entre l'énergie du système multiélectroniques réel et celle obtenue dans l'approximation de Hartree comme celle qui représente le restant des interactions électroniques. L'une de ces interactions ainsi manquantes est l'interaction d'échange, c'est l'effet qui exprime l'antisymétrie de la fonction d'onde par rapport à l'échange des coordonnées de n'importe quels deux électrons menant à décrire le système à N corps (électrons) par l'égalité.

$$\Psi(r_1, \dots, r_a, \dots, r_b, \dots, r_N) = -\Psi(r_1, \dots, r_b, \dots, r_a, \dots, r_N) \quad (\text{II.7})$$

Dans laquelle sont interverties les positions de a et de b [10].

La recherche d'une solution à l'aide du rapprochement Hartree est un peu complexe. Pour corriger ce défaut, Hartree-Fock a montré comment appliquer le principe d'exclusion de Pauli, qui énonce que deux électrons ayant les mêmes nombres quantiques ne peuvent pas être simultanément dans un même état quantique. Une généralisation permettant d'incorporer

l'antisymétrie est assurée en remplaçant les fonctions d'onde de Hartree par un déterminant de Slater :

$$\Psi(r_1 \sigma_1, \dots, r_a \sigma_a, \dots, r_b \sigma_b, \dots, r_N \sigma_N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \Psi_1(r_1 \sigma_1) & \dots & \Psi_1(r_N \sigma_N) \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ \Psi_N(r_1 \sigma_1) & \dots & \Psi_N(r_N \sigma_N) \end{vmatrix} \quad (\text{II.8})$$

Tel que σ et $\frac{1}{\sqrt{N!}}$ représente respectivement le spin et la constante de normalisation.

En utilisant le déterminant de Slater, l'approximation de Hartree-Fock tient compte plus finement des interactions. Toute une catégorie de méthodes, dites d'interaction de configuration, s'est construite sur cette base. Elles expriment la fonction Ψ à l'aide d'une combinaison linéaire de déterminants, faisant apparaître les effets de corrélation entre électrons, absents dans l'approximation de Hartree-Fock. Leur objectif est d'aboutir à une solution numérique exacte de l'équation de Schrödinger. Malheureusement, le nombre de configurations augmente très rapidement avec le nombre des électrons mis en jeu, ce qui limite la portée de ces calculs pour les petits systèmes. Ces limitations ont été contournées en partie par la DFT, où c'est à partir de la densité électronique, et non des fonctions d'onde, que l'équation de Schrödinger est résolue, en contrepartie, l'accès aux termes d'échange et de corrélation est perdu [10].

II.3. Théorie de la fonctionnelle de la densité :

La théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) décrit un système en considérant la densité $\rho(r)$ comme une grandeur de base. Historiquement, les premières idées de la théorie de la fonctionnelle de la densité furent introduites dans les travaux de Thomas et Fermi en 1927. Notons cependant que la DFT a été réellement établie avec l'apparition des théorèmes exacts d'Hohenberg et Kohn en 1964 [$\rho(r)$] qui relient l'énergie de l'état fondamental et sa densité de façon unique.

II.3.1. Théorèmes de Hohenberg et Kohn :

Le formalisme de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) est basé sur les deux théorèmes de Hohenberg et Kohn [8]:

Premièrement, Hohenberg et Kohn [8] ont montré que l'énergie totale d'un gaz d'électrons en présence d'un potentiel extérieur est une fonctionnelle unique de la densité électronique $\rho(r)$:

$$E = E [\rho(r)] \quad (II.9)$$

Deuxièmement, Hohenberg et Kohn montrent que la valeur minimale de cette fonctionnelle est l'énergie exacte de l'état fondamental et que la densité qui conduit à cette énergie est la densité exacte de l'état fondamental. Les autres propriétés de l'état fondamental sont fonctionnelles de cette densité [10].

$$E(\rho_0) = \min E(\rho) \quad (II.10)$$

ρ_0 est la densité de l'état fondamental.

L'Hamiltonien sera connu si les énergies cinétiques et d'interactions entre particules sont spécifiées. Le caractère variationnel de la fonctionnelle de la densité est donné par la relation :

$$E(\rho) = \langle \Psi(\rho) | (T + W + V) | \Psi(\rho) \rangle \quad (II.11)$$

V : est le potentiel extérieur.

T : L'énergie cinétique.

W : l'énergie d'interaction entre particules.

On peut développer cette équation :

$$E(\rho) = \langle \Psi(\rho) | (T + W) | \Psi(\rho) \rangle + \langle \Psi(\rho) | V | \Psi(\rho) \rangle \quad (II.12)$$

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

$$E[\rho(r)] = F_{HK}[\rho] + \int V_{ext}(r) \rho(r) dr \quad (II.13)$$

Où $V_{ext}(r)$ représente le potentiel externe agissant sur les particules, et $F_{HK}[\rho]$ La densité fonctionnelle de Hohenberg et Kohn.

$$F_{HK}[\rho] = T[\rho] + V_{e-e}[\rho] \quad (II.14)$$

$T[\rho]$: L'énergie cinétique.

$V_{e-e}[\rho]$: L'interaction électron-électron [10].

II.3.2. Les équations de Kohn-Sham :

Kohn et Sham ont considéré la densité électronique comme étant la somme des densités des particules libres. Ils ont utilisé le principe vibrationnel pour obtenir l'énergie de l'état fondamental et la densité donnant la fonctionnelle $E_{xc}[\rho]$. Par conséquent, la fonctionnelle d'énergie $E_{Vext}[\rho]$ s'écrit sous la forme :

$$E_{\text{vext}}[\rho(\vec{r})] = T_0[\rho(\vec{r})] + V_H[\rho(\vec{r})] + V_{\text{xc}}[\rho(\vec{r})] + V_{\text{ext}}[\rho(\vec{r})] \quad (\text{II.15})$$

Où

T_0 : est l'énergie cinétique du système sans interaction.

V_H : désigne le terme Hartree (l'interaction de Coulomb classique entre les électrons).

V_{xc} : le terme qui comprend les effets de l'échange et de la corrélation.

V_{ext} : inclut l'interaction coulombienne des électrons avec les noyaux et celle des noyaux entre eux.

Le terme de Hartree et celui de l'énergie cinétique jouent un rôle important dans la description des états des électrons libres. Ces termes sont les plus importants dans la description des états des électrons libres. La différence entre l'énergie cinétique réelle et celle des électrons non interagissant ainsi que la différence entre l'énergie d'interaction réelle et celle de Hartree sont prises en compte dans l'énergie d'échange et corrélation $E_{\text{xc}}[\rho]$. L'équation de Schrödinger s'écrit alors [12] :

$$\left\{ -\frac{\hbar^2}{2m} \vec{\nabla}_i^2 + V_H[\rho(\vec{r})] + V_{\text{xc}}[\rho(\vec{r})] + V_{\text{ext}}[\rho(\vec{r})] \right\} \vec{\psi}_i(\vec{r}) = E_i \vec{\psi}_i(\vec{r}) \quad (\text{II.16})$$

Où le potentiel d'échange et corrélation est donné par la fonctionnelle dérivée :

$$V_{\text{xc}}(\rho(\vec{r})) = \frac{\partial E_{\text{xc}}(\rho(\vec{r}))}{\partial \rho(\vec{r})} \quad (\text{II.17})$$

Et la densité de l'état fondamental est donnée par une somme sur l'ensemble des orbitales occupées :

$$\rho(\vec{r}) = \sum_{i=1}^N |\psi_i(\vec{r})|^2 \quad (\text{II.18})$$

Avec $V_H[\rho(\vec{r})]$ le potentiel de Hartree qui définit par :

$$V_H[\rho(\vec{r})] = \int \frac{\rho(\vec{r}') d\vec{r}'}{|\vec{r} - \vec{r}'|} \quad (\text{II.19})$$

La détermination de l'état fondamental du système revient alors à résoudre d'une manière auto-cohérente, l'ensemble des équations (II.16), appelées équations de Kohn et Sham.

La somme des trois termes $V_H + V_{\text{ext}} + V_{\text{xc}}$ constitue un potentiel effectif V_{eff} . Tel que le 1^{ère} terme est le potentiel de Hartree qui est exprimé l'interaction coulombienne classique entre les paires d'électrons, le 2^{ème} terme qui est le potentiel externe créé par les noyaux. Puis le potentiel d'échange-corrélation (dernier terme V_{xc}) est caractérisé par l'échange de la corrélation électronique et les corrections à l'énergie cinétique. Cette méthode est

formellement exacte, mais pour le calcul pratique de l'énergie d'échange et de corrélation, qui est une fonctionnelle de la densité, nécessite l'introduction de certaines approximations en DFT dans l'approche Kohn-Sham [9].

II.3.2. Traitement de l'échange et de la corrélation :

Le seul terme qui reste inconnu dans le formalisme de la théorie fonctionnelle de la densité (DFT) et les équations de Kohn et Sham [9] est celui d'échange et de corrélation $V_{xc} [\rho(\vec{r})]$. Pour cela, le calcul de l'énergie d'échange et de corrélation qui repose sur quelques d'approximations principales doit être applicable pour différents systèmes qui en dérivent :

- L'approximation de la densité locale (LDA).
- L'approximation du gradient généralisé (GGA) [12].

II.3.2.a Approximation de la densité locale (LDA) :

L'approximation LDA est une approximation de l'énergie d'échange et de corrélation dans la théorie de la fonctionnelle de la densité qui ne dépend que de la densité électronique $\rho(r)$. La somme de toutes les contributions ponctuelles permet d'obtenir l'énergie d'échange et de corrélation selon l'équation suivante :

$$E_{xc}[\rho(\vec{r})] = \int \epsilon_{xc} \rho(\vec{r}) d^3r \quad (\text{II. 20})$$

Avec ρ la densité électronique et ϵ_{xc} est l'énergie d'échange et de corrélation par particule pour un gaz homogène d'électrons [11].

L'énergie d'échange et de corrélation par particule peut être décomposée en :

$$\epsilon_{xc}[\rho(\vec{r})] = \epsilon_x[\rho(\vec{r})] + \epsilon_c[\rho(\vec{r})] \quad (\text{II. 21})$$

Le terme d'échange $\epsilon_x[\rho(\vec{r})]$ appelé échange de Dirac, est connu exactement par la relation suivante :

$$\epsilon_x[\rho(\vec{r})] = -\frac{3}{4} \left(\frac{3}{\pi} \rho(\vec{r}) \right)^{3/4} \quad (\text{II. 22})$$

La partie corrélation $\epsilon_c[\rho(\vec{r})]$ ne peut être exprimée de manière exacte. L'approximation de ce terme est basée sur l'interpolation de résultats de calculs Monte-Carlo quantique.

Dans le cas des matériaux magnétiques, le spin électronique fournit un degré supplémentaire de la LDA qui doit alors être étendue à l'Approximation de la Densité de Spin Locale (LSDA : Local Spin Density Approximation) où l'énergie d'échange - corrélation E_{xc} ; devient une fonctionnelle des deux densités de spin haut et bas [10]. Dans cette approximation, l'énergie d'échange-corrélation est définie de la manière suivante [11] :

$$E_{xc}^{LSDA}(\rho_{\uparrow}, \rho_{\downarrow}) = \int \rho(\vec{r}) \varepsilon_{xc} [\rho_{\uparrow}(\vec{r})\rho_{\downarrow}(\vec{r})] d^3r \quad (II. 23)$$

II.3.2.b Approximation du gradient généralisé (GGA) :

L'approximation du gradient généralisé (GGA : Generalized Gradient Approximations) apporte une amélioration par rapport à la LDA. Dans l'approximation locale, le potentiel d'échange et de corrélation ne dépend que de la densité $\rho(\vec{r})$ alors que dans l'approximation GGA, le potentiel s'exprime en fonction de la densité électronique locale $\rho(\vec{r})$ et de son gradient $\nabla\rho(\vec{r})$ [12].

$$E_{xc}^{GGA}[\rho(\vec{r})] = \int \rho(\vec{r}) f[\rho(\vec{r}), \nabla\rho(\vec{r})] d\rho(\vec{r}) \quad (II. 24)$$

Avec $f[\rho(\vec{r}), \nabla\rho(\vec{r})]$ étant la fonction d'échange et de corrélation dépendante de la densité électronique et de son gradient.

Dans de nombreux cas, l'approximation GGA permet d'obtenir de meilleurs résultats que la LDA pour les énergies totales, les énergies de cohésion, les volumes à l'équilibre et les modules d'incompressibilité. Toutefois, les largeurs de bandes interdites des isolants et des semi-conducteurs restent beaucoup trop faibles [12].

II.3.3. Résolution des équations de Kohn-Sham :

Pour résoudre les équations de Kohn-Sham, il faut choisir une base pour représenter la densité électronique $\rho(r)$, le potentiel $V(r)$ et les orbitales de Kohn-Sham ϕ_i .

La résolution se fait d'une manière itérative en utilisant un cycle d'itérations auto cohérent. Ceci est réalisé en injectant la densité de charge initiale ρ_{in} pour diagonaliser l'équation séculaire :

$$(H - \varepsilon_j S) C_j = 0 \quad (II.25)$$

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

Ensuite, la nouvelle densité de charge ρ_{out} est construite avec les vecteurs propres de cette équation séculaire en utilisant la densité de charge totale qui peut être obtenue par une sommation sur toutes les orbitales occupées.

Si l'on n'obtient pas la convergence des calculs, on mélange les densités de charges ρ_{in} et ρ_{out} de la manière suivante :

$$\rho_{in}^{i+1} = (1 - \alpha)\rho_{in}^i + \alpha\rho_{out}^i$$

(II.26)

Avec i qui représente la $i^{\text{ème}}$ itération et α un paramètre de mixage. Ainsi la procédure itérative peut être poursuivie jusqu'à ce que la convergence soit réalisée. L'ensemble de cette procédure est représenté sur la figure (II.1) [12].

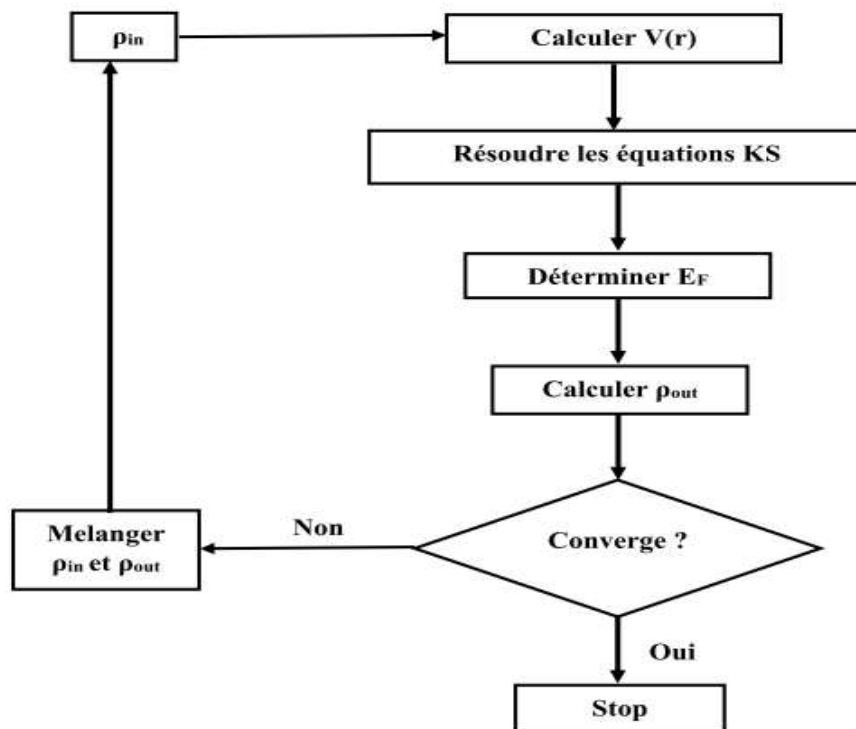


Figure II.1 : Cycle auto-cohérent pour La résolution des équations de Kohn-Sham.

La résolution des équations de Kohn-Sham se fait par plusieurs méthodes, parmi ces dernières il y a des méthodes linéarisées telles que LMTO (Linearized Muffin-Tin Orbitals), LAPW

(Linearized Augmented Plane Wave), la méthode en pseudo potentiels, les méthodes du type LCAO (Linear Combination of Atomic Orbitals) ou encore la méthode KKR (Korringa-Kohn-Rostoker) [12].

II.3.3.a Méthode du pseudo potentiel :

Cette méthode repose sur l'hypothèse que les propriétés physiques et chimiques d'un système sont essentiellement gouvernées par les électrons de valence (les électrons les plus externes) tandis que les cœurs ioniques peuvent être considérés comme étant gelés dans leur configuration atomique. La méthode des pseudos potentiels consiste ainsi à ne traiter explicitement que les électrons de valence, qui se déplacent alors dans un potentiel externe effectif produit par ces cœurs ioniques inertes appelés pseudo-potentiels.

II.3.3.b Méthode des ondes planes augmentées APW :

Salter expose la méthode APW (Augmented Plane Wave) dans son article. En 1937, il introduisit des ondes planes augmentées (APW) comme des fonctions de base pour résoudre les équations de Kohn et Sham à un électron. L'idée de cette méthode (APW) est que la cellule primitive est divisée en deux types de régions :

- Des sphères « Muffin-Tin » (MT) concentrées autour de tous les emplacements atomiques Constitutifs et de rayons R_α .
- Une région interstitielle restante [11].

Au voisinage du noyau atomique, le potentiel et les fonctions d'onde sont de la forme « Muffin-Tin » (MT) présentant une symétrie sphérique à l'intérieur de la sphère MT de rayon R_α . Entre les atomes, le potentiel et les fonctions d'onde peuvent être considérés comme étant lisse. En conséquence, les fonctions d'onde du cristal sont développées dans des bases différentes selon la région considérée : solutions radiales de l'équation de Schrödinger à l'intérieur de la sphère MT et ondes planes dans la région interstitielle (Figure II.2) [11].

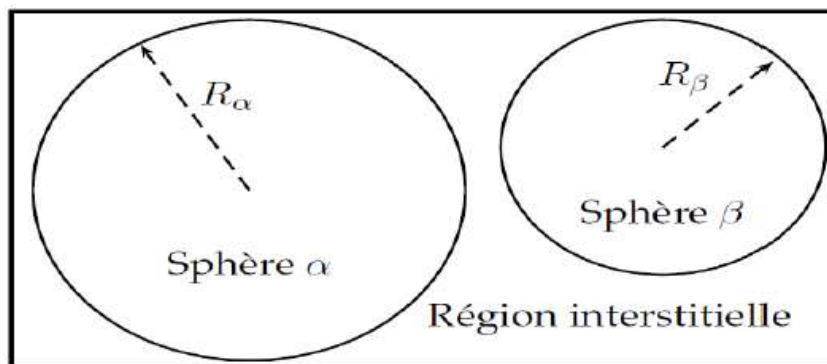


Figure II.2 : Représentation du potentiel Muffin-Tin «MT »

II.3.3.c La méthode LAPW :

La méthode LAPW (linearized augmented plane wave), développée par Anderson [12], est fondamentalement une amélioration de la méthode dite des ondes planes augmentées (APW) élaborée par Slater [13], [14]. Une nouvelle technique pour résoudre l'équation de Poisson a été ajoutée à la méthode LAPW pour que nous puissions traiter l'absorption moléculaire sur les surfaces. Ainsi La méthode LAPW, qui assure la continuité du potentiel à la surface de la sphère « muffin-tin » MT, développe le potentiel sous la forme suivante :

$$V(r) = \begin{cases} \sum_{lm} V_{lm}(r) Y_{lm}(r) & \text{à l'intérieur de la sphère.} \\ \sum_k V_k e^{ikr} & \text{à l'extérieur de la sphère.} \end{cases} \quad (\text{II.27})$$

Ce qui est à l'origine du nom de la méthode FP-LAPW « full-potential LAPW » (Wien2k est le code qui est basé sur la méthode FP-LAPW+LO pour résoudre les équations de Kohn et sham). Ainsi, avant de décrire la méthode FP-LAPW, nous rappellerons les bases de la méthode APW [10].

II.3.3.d Méthode LCAO :

Les orbitales sont utilisées pour trouver une meilleure densité (ρ) à travers le cycle auto-cohérent. Un ensemble d'ondes planes présente l'avantage qui permet le passage rapide des « transformées » de Fourier entre les espaces directs et réciproques. Une base plus efficace serait bien entendu les orbitales de Kohn-Sham. Malheureusement celles-ci présentent le grand inconvénient d'être méconnues au début du calcul. Une alternative serait l'utilisation d'une combinaison linéaire d'orbitales atomiques (LCAO) [11].

II.3.3.e Méthode de KKR :

La méthode de Kohn-Korringa-Rostoker (KKR) pour le calcul de la structure de bande électronique est une méthode utilisant la théorie de la diffusion multiple reformulée par la technique des fonctions de Green pour résoudre l'équation de Schrödinger sans avoir recours aux fonctions d'onde ni aux valeurs propres de l'Hamiltonien du système. Dans cette approche, les propriétés de la diffusion par chaque centre de diffusion (atome) sont décrites par une matrice de diffusion, alors que la diffusion multiple par tous les atomes dans le réseau

est déterminée par le fait que l'onde incidente à chaque centre est la somme des ondes sortantes des autres centres de diffusion.

Cette méthode a permis de résoudre, d'une manière très efficace, l'équation pour un problème à impureté sans passer par la construction des supercellules (super-cell), méthode souvent utilisée dans d'autres approches comme APW.

Principe de la méthode : L'étape de base de n'importe quelle méthode de calcul d'ab-initio est la résolution de la fameuse équation de Schrödinger, ce qui revient dans cette méthode (KKR) à la détermination, au lieu de la fonction d'onde, de la fonction de Green solution de l'équation équivalente donnée par :

$$(-\nabla^2 + V(r) - E)G(r, r'; E) = \delta(r - r') \quad (\text{II. 28})$$

Où $G(r, r', E)$ est la fonction de green associée à l'équation de Schrödinger, décrivant le mouvement de propagation de la particule libre de r à r' avec l'énergie E .

Fonction de Green du système : est la quantité la plus importante pour le calcul des quantités physiques. A partir de sa détermination toutes les quantités telles que la densité des états, la densité de charge et par conséquent l'énergie totale où les moments magnétiques peuvent être extraits. D'autre part, la fonction de Green du cristal parfait (sans défauts) peut être utilisée pour calculer la fonction de Green d'une impureté dans un système avec des défauts via l'équation de Dyson. Les systèmes chimiquement désordonnés peuvent aussi être traités par la méthode KKR dans le cadre de l'approximation du potentiel cohérent (Coherent Potential Approximation CPA) [11].

II.4. Codes de calcul :

Ces dernières années, plusieurs codes ont été développés à travers des méthodes théoriques de premier principe pour la résolution de l'équation de Schrödinger et qui sont basées sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) selon la vitesse de calcul et la méthode utilisée. Pour réaliser notre étude, nous avons utilisé le code KKR-CPA et SPR-KKR basé sur la méthode KKR ; Puis Le code Quantum Espresso basé sur la méthode PWscf.

II.4.1. Code AkaiKKR (KKR-CPA)

AkaiKKR (MACHIKANNEYAMA) est un programme codé par Akai [15], qui adopte l'approximation du potentiel cohérent (CPA), est basé sur La méthode de la fonction Green de Korringa Kohn Rostoker (KKR-GF) avec l'approximation de la sphère atomique (ASA) [16]. Il exploite la méthode de la fonction de Green de KKR. Sa rapidité, sa précision et sa compacité sont parmi ses caractéristiques uniques. Il s'agit d'une méthode tout-électron.

Le code KKR-CPA (Kohn Korringa Rostoker - Coherent Potential Approximation) permet de calculer aux premiers principes les propriétés structurales et électroniques des métaux, des semi-conducteurs et des composés, dans le cadre de l'approximation de la densité locale ou de l'approximation du gradient généralisé (LDA/GGA) de la théorie de la densité fonctionnelle. Ce code qui utilise la méthode de KKR a permis de résoudre, d'une manière très efficace, l'équation pour un problème à impureté sans passer par la construction des supercellules (super-cell), méthode souvent utilisée dans d'autres approches comme APW.

II.4.2. Code SPR-KKR

Le pack de structure de bande spin polarisée relativiste-Kohn Korringa Rostoker (SPR-KKR) [17] est basé sur le formalisme de la fonction de green KKR-GF qui fait appel à la théorie de la diffusion multiple. Il est limité à la géométrie de l'approximation de la sphère atomique (ASA) [16] pour la densité de charge et le potentiel.

Le paquet SPR-KKR permet de calculer la structure électronique de systèmes périodiques arbitraires 3 dimensions arbitraires, y compris les systèmes présentant un désordre chimique. Le traitement des systèmes périodiques 2 dimensions (par exemple des surfaces) ne peut être fait pour le moment qu'en utilisant un système auxiliaire ayant une périodicité tridimensionnelle ou en utilisant la méthode des clusters. Ce paquet ayant la possibilité de calculer plusieurs propriétés physiques telles que la structure électronique, de nombreuses propriétés différentes peuvent être étudiées en mettant l'accent sur les fonctions de réponse et les propriétés spectroscopiques.

Le calcul de la structure électronique peut être effectué en mode non relativiste, scalaire relativiste ou entièrement relativiste. Dans le mode scalaire relativiste, les systèmes paramagnétiques et les systèmes polarisés en spin peuvent être traités, y compris les structures de spin non colinéaires et les spirales de spin arbitraires. Par contre dans le mode entièrement

relativiste, les systèmes paramagnétiques ainsi que les systèmes polarisés en spin avec une configuration de spin arbitraire peuvent être traités. Puis, nous avons utilisé la méthode kubo Greenwood qui est incluse dans ce paquet de SPR-KKR [18, 19], pour effectuer les calculs de la résistivité électrique (conductivité électrique). Ces calculs sont autorisés pour les matériaux ordonnés ainsi que pour les matériaux désordonnés au $T = 0K$ et $T \neq 0K$ (à finite température).

II.4.3. Code Quantum Espresso

Le code QUANTUM ESPRESSO est un programme de simulation, qui est développé par quelques chercheurs tels que Stefano Baroni, Stefano de Gironcoli, Andrea Dal Corso (SISSA), Paolo Giannozzi. (Univ. Udine), et plusieurs autres. Ce code contient également deux codes de dynamique moléculaire, FPMD (premiers principes Molecular Dynamics) et CPMD (Car- Parrinello Molecular Dynamics) [10]. Le code PWscf existe à l'intérieur du QUANTUM ESPRESSO pour faire les calculs de plusieurs propriétés physiques. Les pseudo-potentiels norme conservatrice (PP) et de pseudo potentiels ultradoux (US-PP), et une base d'ondes planes (PAW) a été utilisée à la fois par le package PWSCF (QUANTUM ESPRESSO). Il est basé sur la Théorie de la Fonctionnel de la densité (DFT) pour simuler différentes propriétés des solides (structurales, thermodynamiques, électroniques, élastiques) les structures de bandes, la densité d'états, et les densités de charge.

CHAPITRE III :

***Etude ab initio des différentes propriétés
structurales, électroniques, transport
électrique et thermique à base de Fe-Ni pour
les trois structures HCP, BCC et FCC***

III.1. Introduction

Dans la 1^{ère} partie de ce chapitre qui concerne l'étude des alliages basés sur Fe avec 10% de Ni comme un matériau de base plus différents pourcentages pour la structure HCP. La concentration atomique des impuretés varie de 2,5 % à 50 %.

Les alliages Fe-Ni ont été considérés comme le matériau hôte avec 10% de Ni. Outre le fer, le noyau terrestre contient également 5 à 10% de nickel et plusieurs éléments légers tels que H, C, N, O, Si et S. Les atomes d'impureté, qui sont composés d'éléments légers, ont été incorporés à différentes concentrations dans l'alliage hôte, ce qui a donné lieu à des alliages ternaires. Tous ces systèmes ont été soumis à une compression à des pressions similaires à celles du noyau interne de la Terre.

Les enthalpies de formation suggèrent que ces alliages ternaires sont énergétiquement favorables. La résistivité des impuretés est calculée en utilisant la formule de Kubo-Greenwood. A environ ~30% de la concentration atomique des impuretés, les résistivités électriques commencent à saturer. Pour un pourcentage moindre d'hydrogène, la résistivité des impuretés est du même ordre que celle du reste. Mais dès que la concentration d'hydrogène augmente, la résistivité des impuretés devient très élevée. En général, on constate que les résistivités chutent avec l'augmentation de la pression. En utilisant la loi de Wiedemann-Franz, les conductivités thermiques ont également été déterminées à partir des résistivités électriques calculées pour une concentration et des pressions variables. Lors de la compression, les conductivités thermiques ont augmenté d'environ 5 % dans la plage de pression du noyau interne.

Puis ; dans la 2^{-ème} partie qui concerne l'étude des mêmes alliages pour les deux structures BCC et FCC, nous avons théoriquement comprimé des alliages ternaires contenant principalement du fer avec 10% de nickel et les éléments légers qui sont présents dans la région du noyau en très petites quantités. On a constaté que la résistivité électrique diminue avec la pression, ce qui a été discuté plus loin. Elle a également été comparée aux valeurs obtenues expérimentalement. Une fois la résistivité électrique déterminée, nous avons calculé la conductivité thermique due aux électrons en utilisant la relation de Wiedemann-Franz. Les valeurs de conductivité thermique que nous avons obtenues sont relativement en bon accord avec ce qui est nécessaire pour maintenir une géodynamo induite par convection. Par

conséquent, la prise en compte du nickel et des autres éléments légers est cruciale pour l'explication du transport de la chaleur et de sa perte éventuelle au sein de la Terre.

III.2. Méthodes de calcul pour les deux parties

Toutes les structures ont été relaxées en utilisant le paquet AkaiKKR (machikaneyama) [15] codé par Akai, qui adopte l'approximation du potentiel cohérent (CPA). La méthode de la fonction verte de Korringa-Kohn-Rostoker (KKR) avec l'approximation de la sphère atomique (ASA) a été combinée avec le potentiel d'échange-corrélation de l'approximation de la densité locale (LDA) [16]. On a considéré 500 k-points dans toute la première zone de Brillouin pour lesquels l'énergie totale est bien convergée. Afin de modéliser la fonction d'onde, l'approximation scalaire relativiste a été utilisée avec le nombre quantique de moment angulaire jusqu'à 3, c'est-à-dire les orbitales s, p, d et f.

Nous avons effectué les calculs de la résistivité électrique en utilisant la formule de Kubo-Greenwood en utilisant le pack SPR-KKR [18 ; 19] (spin-polarized relativistic Korringa-Kohn-Rostoker) [17]. Cette étude a été effectuée pour la structure HCP dans la première partie et cette même étude pour a été appliquée les structures BCC et FCC dans la deuxième partie de ce troisième chapitre.

Les structures binaires bcc et fcc ($\text{Fe}_{0.90}\text{Ni}_{0.10}$) ont été relaxées dans un intervalle de pression de 300-360 GPa à des intervalles de 10 GPa en utilisant la méthode de la théorie de la fonction de densité (DFT) (Hohenberg and Kohn 1964 [8]; Kohn and Sham 1965 [9]) implémentée dans le paquet Quantum ESPRESSO par Giannozzi et al. 2009 [20]. L'optimisation de la structure pour les cas bcc et fcc a été effectuée en appliquant l'algorithme Broyden-Fletcher-Goldfarb-Shannon (BFGS). Les potentiels de pseudo ultrasoft ont été utilisés. Les potentiels de Fe et de Ni ont été considérés en utilisant l'approximation de la densité locale (LDA). Ceperley et Alder en 1980; ont utilisé la fonction de corrélation d'échange en maintenant une coupure d'énergie de 70 Ry. Les critères de convergence pour l'énergie ont été fixés à 10^{-6} Ry et des grilles de k mailles ont été échantillonnées en utilisant des points Monkhorst-Pack en 1976; $2 \times 11 \times 11$ et $2 \times 9 \times 9$ pour $\text{Fe}_{90}\text{Ni}_{10}$ bcc et fcc respectivement.

En utilisant la fonction de Green et (en appliquant la KKR-CPA, on obtient à partir de l'équation (1) la résistivité résiduelle pour des systèmes d'alliage désordonnés au hasard à 0 K. Dans l'équation (1), la moyenne est prise sur les différentes configurations de l'alliage

désordonné. La méthode permettant de déterminer la moyenne configurationnelle de deux fonctions de Green dans CPA-KKR a été proposée par Butler [21]

Dans notre étude nous n'avons pas étudié l'anisotropie mais nous avons calculé la valeur moyenne de la résistivité électrique en utilisant la relation, $\rho = (2\rho_{\perp} + \rho_{\parallel})/3$ où $\rho_{\perp}$ and $\rho_{\parallel}$ les résistivités sont calculées perpendiculairement et parallèlement à l'axe c. La conductivité thermique du noyau interne a été déterminée par la loi de Wiedemann-Franz qui s'écrit comme suit,

$$\kappa = \frac{LT}{\rho(T)} \quad (\text{III.3})$$

Où, κ est la conductivité thermique calculée en W/m/k, L est le nombre de Lorentz qui est égal à $2,45 \times 10^{-8} \text{ W} \cdot \Omega / \text{K}^2$, T est la température en K et ρ est la résistivité électrique en Ωm .

III.3. Résultats et discussion

III.3.1 : Etude ab initio des propriétés structurales, électroniques, transport thermique d'alliages ternaires à base de Fe-Ni pour la structure HCP.

III.3.1.a. Stabilité structurale et énergétique

Le noyau de la Terre est principalement composé de fer, mélangé à quelques éléments légers existant dans le noyau, tels que Ni, C, N, O, S et H. Le fer existe dans différentes structures cristallines dans différentes conditions, et présente donc un diagramme de phase intéressant [21]. Il peut prendre la forme cubique centrée sur le corps (bcc) [24 ;25] cubique à faces centrées (fcc) et même le réseau hexagonal compact (hcp) [26]. Mais la structure hcp est la phase la plus stable qui a été déterminée pour exister dans des conditions de haute température et de haute pression dans le noyau de la Terre [22, 23] (Figure III.1.1). Par conséquent, tout au long de ce travail, tous nos calculs concernant les relaxations de la structure, les propriétés électroniques et la résistivité électrique ont été effectués en considérant la structure hcp du fer. La structure hcp devient la phase la plus stable à partir de $\sim 20 \text{ GPa}$, bien qu'à basse température. A des pressions plus élevées, c'est-à-dire à des profondeurs plus importantes, la même phase devient stable à des températures très élevées. Cette structure hcp appartient au groupe spatial $P6_3/mmc$. La cellule unitaire contient deux atomes de fer avec les coordonnées fractionnaires $(1/3, 2/3, 1/4)$ et $(2/3, 1/3, 3/4)$, qui correspondent à la position de Wyckoff 2c [27]. Les pourcentages atomiques dans les systèmes ternaires étudiés sont 10% de Ni, plus de 0, 2, 4, 5, 10, 15, 20, 25, 30, 40, et 50% de H, C, O, Si et S, et le reste de la majorité est du Fe.

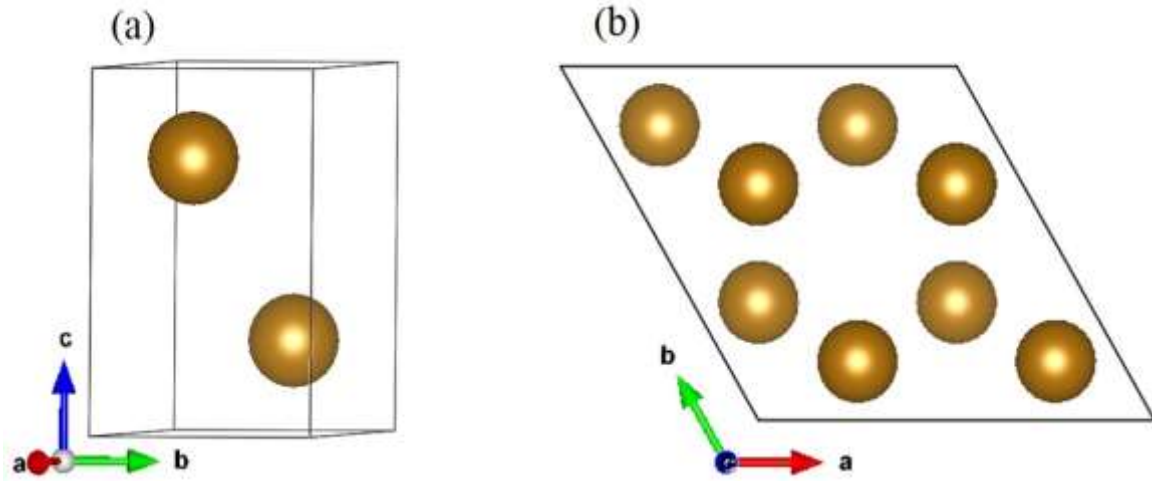


Figure III.1.1. Structure $P6_3/mmc$ du fer hcp le long de l'axe **a)** et **b)**

Avant d'effectuer tous les calculs ultérieurs, il est nécessaire de vérifier la convergence des k-points. Nous l'avons montré dans la figure III.1.2. Il est clair que pour 500 k-points, l'énergie totale qui converge est l'énergie qui donne la valeur minimale de l'énergie. Par conséquent, pour chaque calcul effectué ci-après, on a trouvé 500 k-points pour (a) et (c), puis 550 k-points pour (b) et (d) dans cette figure. C'est ça la cause où lequel on a choisis 550 k-points.

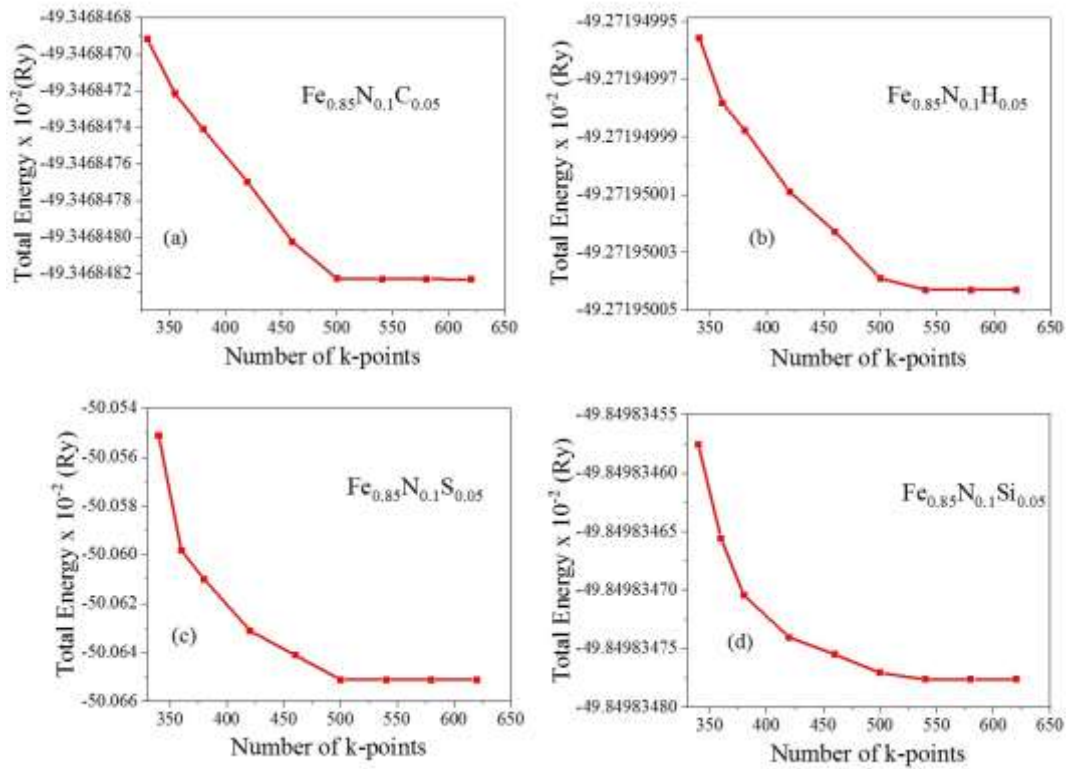


Figure III.1.2. Énergie totale en fonction des points k pour (a) $\text{Fe}_{0.85}\text{Ni}_{0.10}\text{C}_{0.05}$, (b) $\text{Fe}_{0.85}\text{Ni}_{0.10}\text{H}_{0.05}$, (c) $\text{Fe}_{0.85}\text{Ni}_{0.10}\text{S}_{0.05}$, et (d) $\text{Fe}_{0.85}\text{Ni}_{0.10}\text{Si}_{0.05}$.

Lors de la compression, les paramètres du réseau changent de manière significative. Au début du noyau interne, qui correspond à une pression de ~ 325 GPa, les valeurs de a et c sont respectivement de 2.453 et 2.527 Å. Ces valeurs diminuent à 2.442 et 2.457 Å respectivement près du centre du noyau (~ 360 GPa). Ainsi, les valeurs de a et c chutent de 0,40 % et 2,7 % respectivement dans la plage de pression de 325 à 360 GPa. En raison du changement significatif de la valeur de c , la valeur c/a a changé aussi de 2,3 %. Les tendances dans le comportement des paramètres du réseau ont été montrées dans la Figure III.1.3.

Dans la Figure.III.1.3a, un coude est observé à environ 340 GPa. La relation P-V a également été tracée dans la Figure.III.1.3b. Comme pour le tracé c/a , un coude est observé à 340 GPa une fois de plus. Entre 340 et 350 GPa, l'incompressibilité du matériau augmente, avant qu'il ne redevienne comparativement plus compressible.

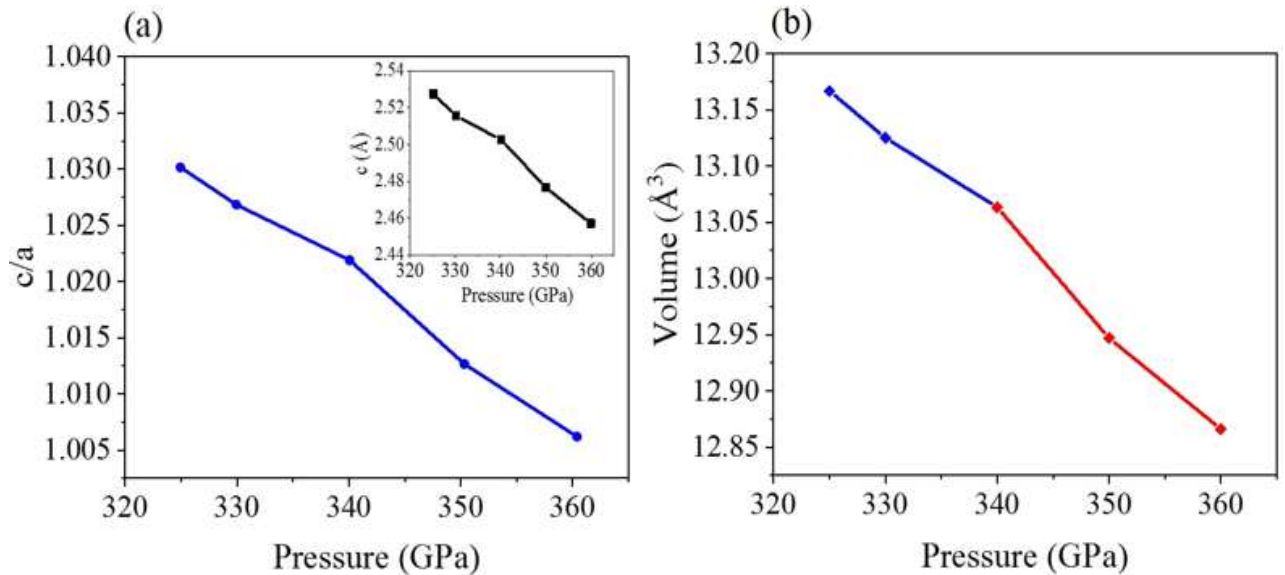


Figure III.1.3. (a) Paramètre de réseau, c/a en fonction de la pression (encart) c en fonction de la pression, et (b) tracé P-V du système Fe-Ni.

Nous avons calculé les énergies de formation des composés $\text{Fe}_{0.90-x}\text{Ni}_{0.10}\text{R}_x$, ($x = 0,05 ; 0,15 ; 0,25$ et $0,50$ % atomique) alliages ternaires où $R = \text{H}, \text{C}, \text{O}, \text{Si}$ et S , qui sont mentionnés dans le tableau 1. La formule qui a été adoptée pour calculer l'énergie de formation est la suivante :

$$\Delta E_f = E_{\text{Fe}_{0.90-x}\text{Ni}_{0.10}\text{R}_x} - E_{\text{Fe}_{0.90-x}} - E_{\text{Ni}_{0.10}} - E_{\text{R}_x} \quad (\text{III.4})$$

Les énergies de formation négatives indiquent que dans le noyau interne de la Terre, les alliages ternaires qui se forment à des pressions très élevées sont énergétiquement stables. En fait, la formation des alliages ternaires est de nature exothermique. Dans le cas de l'hydrogène, les énergies de formation restent presque constantes (~ -0.607 Ry) pour les

différentes concentrations de H. Pour le reste des systèmes comportant C, O, Si et S, les énergies de formation diminuent avec la concentration en impuretés. Ceci est particulièrement visible dans les cas où le système Fe-Ni est dopé avec Si et S. En augmentant la concentration de dopage de Si et S, la formation des alliages ternaires devient plus exothermique. L'ordre dans lequel la stabilité énergétique augmente est $S > Si > O > C > H$. Par conséquent, bien que, dans la même période, l'impureté la plus électronégative stabilise d'avantage le système, mais étant donné que Si et S ont un effet plus stabilisant que C et O, cela insinue que le rayon des atomes d'impureté pourrait également être dominant.

Tableau III.1.1. Energies de formation des différents systèmes ternaires dans Ry

Element	x = 0.05	x = 0.15	x = 0.25	x = 0.50
H	-0.607	-0.607	-0.607	-0.608
C	-0.614	-0.630	-0.645	-0.682
O	-0.622	-0.652	-0.682	-0.756
Si	-0.665	-0.780	-0.896	-1.185
S	-0.686	-0.846	-1.005	-1.403

III.3.1.b. Propriétés électroniques

Nous avons calculé la densité d'états (DOS) électronique (Figure III.1.4) sous la pression de 360 GPa pour le Fe non magnétique $Fe_{0.90-x}Ni_{0.10}R_x$ ($x = 0.05, 0.15$ et 0.25). Il est clair que toutes les structures ternaires sont métalliques. Pour les différents cas de dopage, le DOS semble même très similaire pour toutes les concentrations étudiées. Cependant, avec une augmentation de la concentration en impuretés au détriment des atomes de fer, en gardant la concentration en Ni fixe, il est évident d'après la Figure III.1.4 que le DOS au niveau de Fermi diminue. Ceci est intuitif et attendu. Tous les atomes d'impureté qui ont été considérés dans notre étude sont non-métalliques et avec une électronégativité significativement plus élevée que le fer et le nickel. Par conséquent, plus les atomes électronégatifs remplacent les atomes de fer, plus le DOS sera faible et la métallicité continuera à diminuer. Une autre façon intuitive de vérifier cela est que l'aire sous la courbe DOS diminue avec l'augmentation de la concentration des éléments légers (H, C, O, Si et S). Ces éléments ont un nombre d'électrons

de valence bien inférieur à celui du Fe. Puisque l'aire sous une courbe DOS dans la région de valence est représentatif du nombre d'électrons de valence dans le système, nos calculs sont corrects.

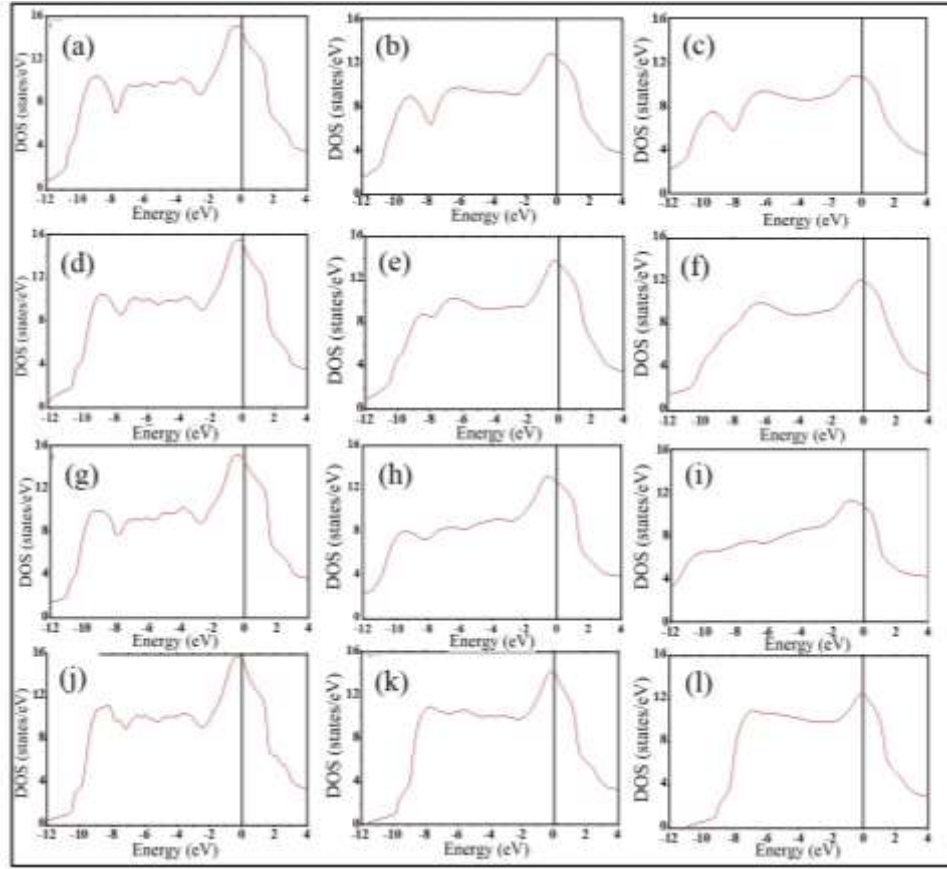


Figure III.1.4. Densité électronique d'états (DOS) de (a) $\text{Fe}_{0.85}\text{Ni}_{0.1}\text{Si}_{0.05}$, (b) $\text{Fe}_{0.75}\text{Ni}_{0.1}\text{Si}_{0.15}$, (c) $\text{Fe}_{0.65}\text{Ni}_{0.1}\text{Si}_{0.25}$, (d) $\text{Fe}_{0.85}\text{Ni}_{0.1}\text{C}_{0.05}$, (e) $\text{Fe}_{0.75}\text{Ni}_{0.1}\text{C}_{0.15}$, (f) $\text{Fe}_{0.65}\text{Ni}_{0.1}\text{C}_{0.25}$, (g) $\text{Fe}_{0.85}\text{Ni}_{0.1}\text{S}_{0.05}$, (h) $\text{Fe}_{0.75}\text{Ni}_{0.1}\text{S}_{0.15}$, (i) $\text{Fe}_{0.65}\text{Ni}_{0.1}\text{S}_{0.25}$, (j) $\text{Fe}_{0.85}\text{Ni}_{0.1}\text{H}_{0.05}$, (k) $\text{Fe}_{0.75}\text{Ni}_{0.1}\text{H}_{0.15}$, (l) $\text{Fe}_{0.65}\text{Ni}_{0.1}\text{H}_{0.25}$ avec le volume de $12.86 \text{ \AA}^3$ (360 GPa). The Fermi Energy is set to be 0 eV.

La métallicité de tous les alliages étudiés est également confirmée par les structures de bandes électroniques présentées pour 360 GPa sur la Figure III.1.5. Elles présentent toutes des profils de dispersion très similaires. L'augmentation de la concentration entraîne également des changements minimes dans les énergies des bandes. On peut donc en déduire que les atomes d'impureté ne modifient pas les propriétés électroniques de manière illisible. Comme pour la structure de bande, les caractéristiques distinctes de la fonction spectrale de Bloch deviennent plus faibles avec l'augmentation du pourcentage d'impureté. Comme nous l'avons

montré plus loin, la résistivité électrique des métaux et alliages de transition a tendance à saturer à une résistivité élevée [28 ; 29]. Cela se produit lorsque le libre parcours moyen des électrons de conduction atteint une magnitude comparable à la distance interatomique. Cette condition est connue sous le nom de critère de Mott-Ioffe-Regel [30 ; 31]. et peut être identifiée visuellement à partir des sections transversales de la fonction spectrale de Bloch à l'énergie de Fermi (Figure III.6), car l'inverse du libre parcours moyen est proportionnel à la largeur de l'élargissement de la surface de Fermi. La limite de la première zone de Brillouin et le paramètre de réseau sont inversement proportionnels l'un à l'autre [32 ; 33].

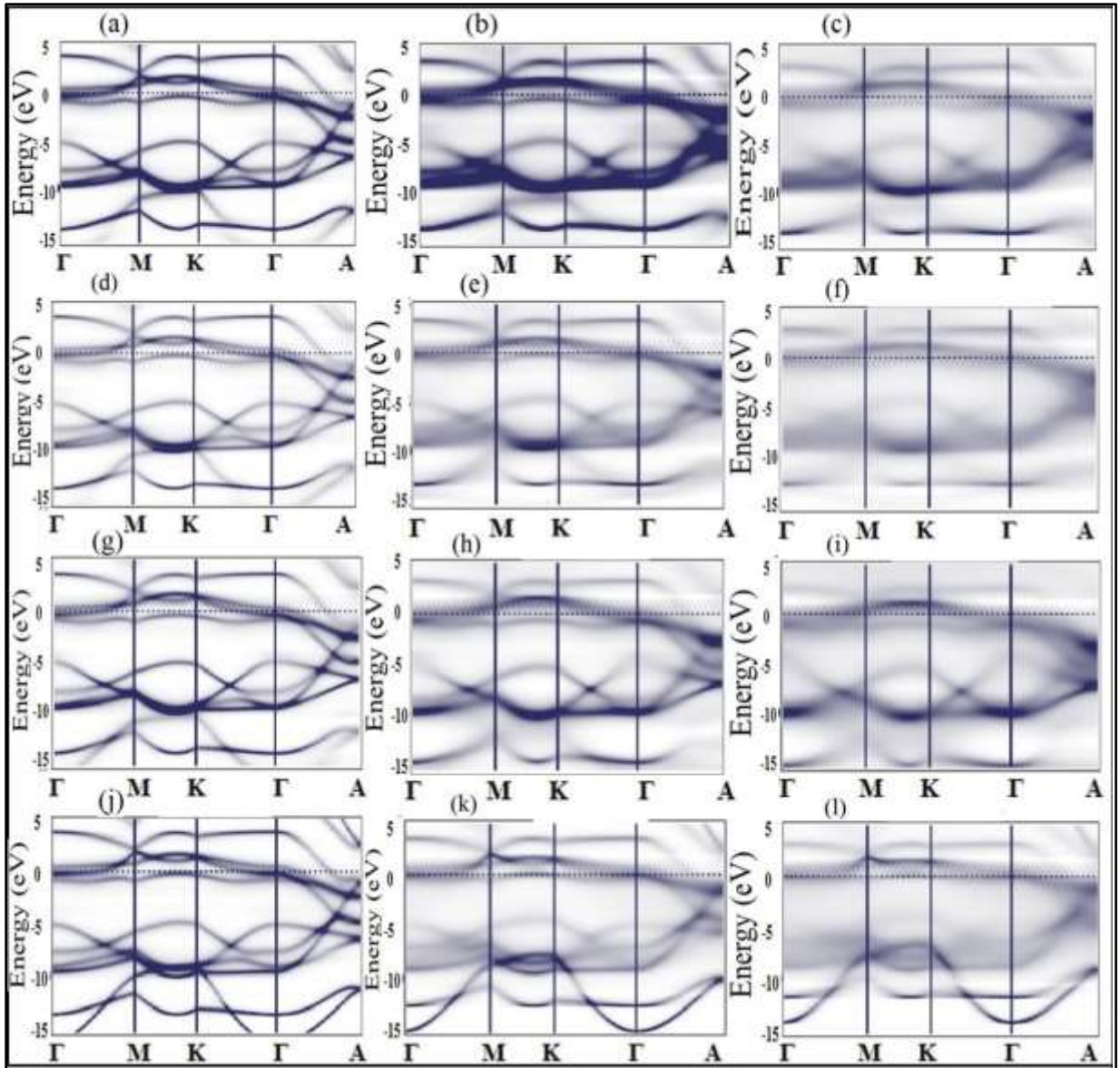


Figure III.1.5. Structures de bandes électroniques des systèmes dopés. a-c) 5, 15 et 25% de Si dopé. d-f) 5, 15 et 25% de C dopé, g-i) 5, 15 et 25% de S dopé. j-l) 5, 15 et 25% de H dopé avec le volume de $12,86 \text{ \AA}^3$ (360 GPa).

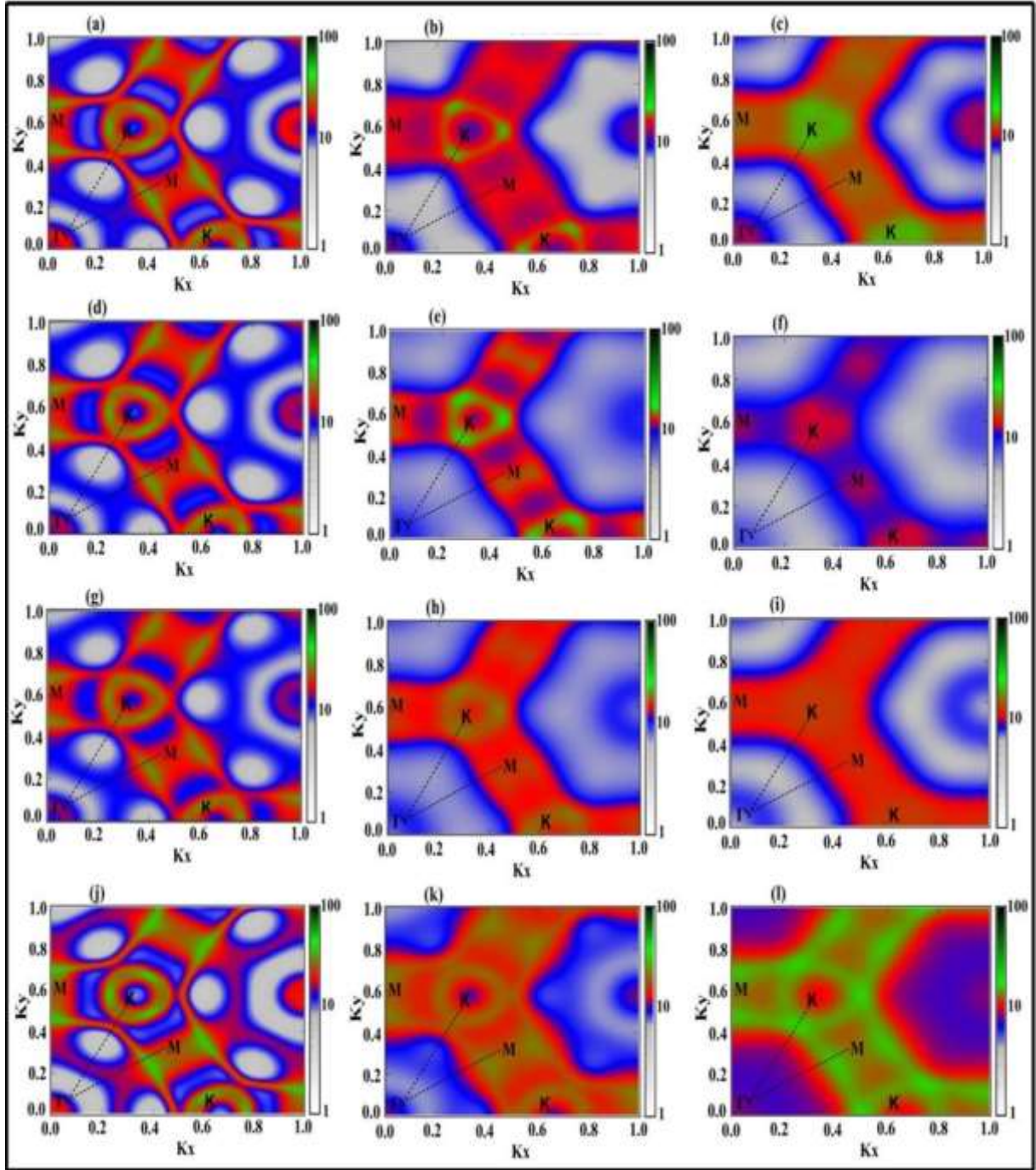


Figure III.1.6. Les sections transversales de la fonction spectrale de Bloch au niveau de Fermi des systèmes dopés. a-c) 5, 15 et 25% de Si dopé. d-f) 5, 15 et 25% de C dopé, g-i) 5, 15 et 25% de S dopé. j-l) 5, 15 et 25% de H dopé avec le volume de $12.86 \text{ \AA}^3$ (360 GPa).

III.3.1.c. Résistivité électrique

En 1920, Norbury [34] a mené plusieurs expériences avec des alliages dilués pour mesurer leur résistivité. Il a constaté que la résistivité des impuretés augmentait avec la distance horizontale croissante entre les positions de l'élément d'impureté et du métal hôte dans le tableau périodique. Linde [37] a étendu cette idée aux métaux nobles. En utilisant la méthode de Kubo-Greenwood, nous avons calculé la résistivité électrique du système Fe-Ni dopé avec H, C, O, Si et S, la concentration en atomes d'impureté variant de 2,5 % à 50 %. La variation de la résistivité avec la concentration atomique est montrée dans la Figure. III.1.7. Pour les faibles pourcentages d'impuretés jusqu'à environ 10%, l'augmentation de la résistivité est presque linéaire. La magnitude maximale, quelle que soit la pression et la concentration en impuretés, est observée pour l'alliage ternaire contenant de l'hydrogène. Pour C, O, Si et S, la résistivité sature à environ 30% de la concentration en impuretés. À des concentrations très élevées (50% de dopant) le matériau est changé complètement, elle devienne un alliage, elles tendent à avoir une tendance inverse et la résistivité présente une légère baisse. Pour l'alliage contenant de l'hydrogène, la saturation commence à environ 40%. Nos résultats confirment l'observation de Norbury mentionnée ci-dessus. Mais cela dépend probablement de la ligne du tableau périodique plutôt que du groupe uniquement. Par exemple, l'oxygène et le soufre appartiennent au même groupe. Pour tous les points de pression étudiés dans ce travail (325 à 360 GPa), à faible concentration, l'alliage contenant de l'oxygène a une résistivité plus élevée que celle du soufre. Cependant, une fois que la concentration dépasse 40%, l'alliage contenant du soufre devient électriquement plus résistif alors que celui contenant de l'O montre une nette tendance inverse et la résistivité commence à diminuer. Cette inversion de la résistivité pour O n'est certainement pas un artefact des calculs car elle est observée pour toutes les pressions étudiées. A 2,5% de concentration, tous les alliages ternaires ont leurs résistivités dans la gamme de 50-60 $\mu\Omega\cdot\text{cm}$. Mais au fur et à mesure que la concentration augmente, la fraction non métallique tend également à augmenter, diminuant ainsi la conductivité électrique. A une concentration de 50% des éléments légers hébergés par le réseau Fe-Ni, l'alliage contenant de l'hydrogène possède une résistivité électrique proche de 190 $\mu\Omega\cdot\text{cm}$, alors que les autres ont des valeurs de l'ordre de 100-120 $\mu\Omega\cdot\text{cm}$. Ces chiffres sont légèrement surestimés par rapport à ceux obtenus à partir d'expériences, comme le montre la figure III.1.7a pour 330 GPa qui concerne la pression limite du noyau interne. Il convient de noter que tous les calculs sont effectués dans le cadre de la DFT et que, par conséquent, les calculs se rapportent à 0 K. Tsiovkin et al. ont montré que la présence d'éléments 3d dans un métal

hôte 3d n'affecte pas la résistivité de manière drastique, en général.[38 ;39] Jusqu'à une concentration de 15 %, la résistivité des impuretés de H semble comparable à celle des autres éléments légers, bien que cela puisse être une valeur surestimée. Dans cette étude, nous avons supposé que les éléments légers remplacent les atomes de Fe. Mais H ayant le plus petit rayon, a tendance à trouver une position dans les sites interstitiels [35 ;36], Gomi et al. [40] ont avancé la théorie selon laquelle la résistivité des impuretés de l'hydrogène interstitiel est négligeable, ce qui correspond bien aux expériences de DAC sur les alliages fcc FeH_x [41].

****Méthode DAC :** est une expérience expérimentale tel qu'appelle cellule à enclume en diamant (Diamonds Anvil-Cell) DAC.

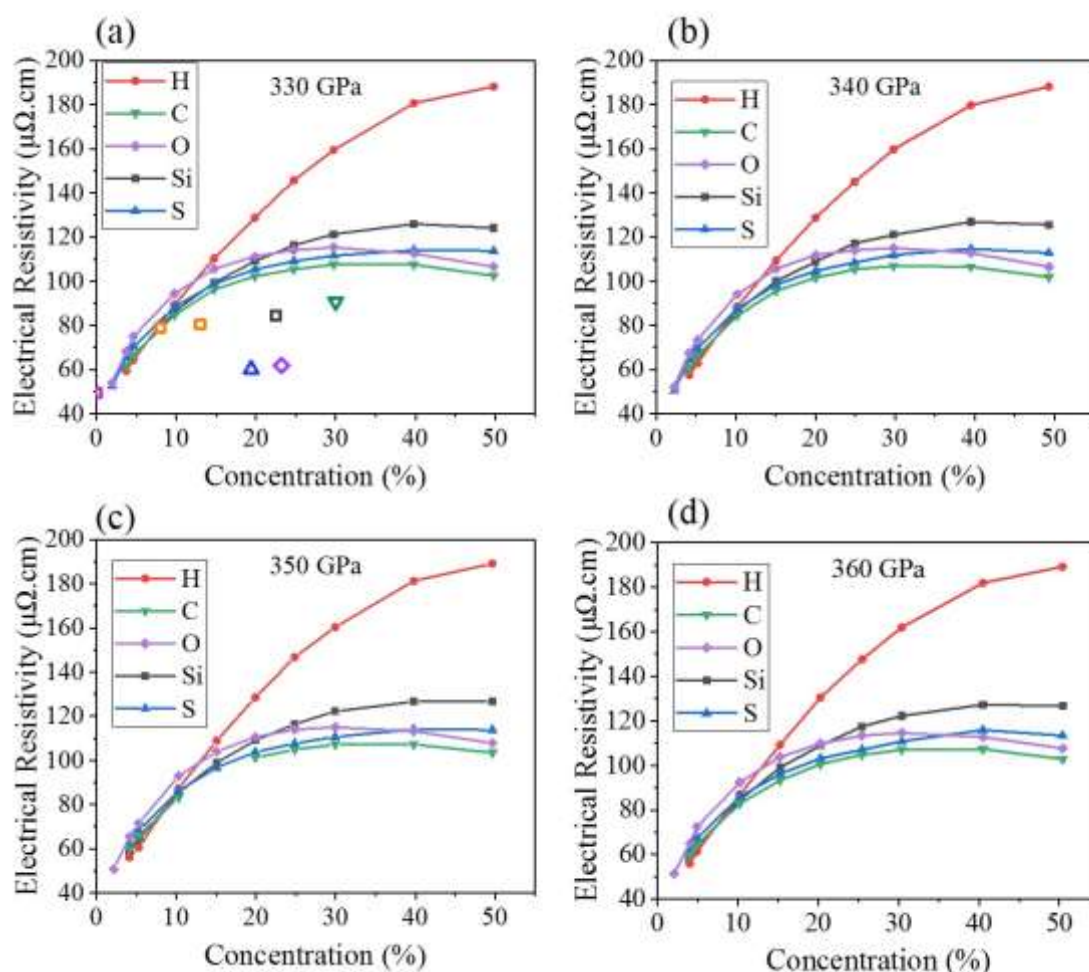


Figure III.I.7. Résistivité électrique des systèmes ternaires FeNiX ($X= \text{H}, \text{C}, \text{O}, \text{Si}$ et S) en fonction de la concentration à (a) 330 GPa, (b) 340 GPa, (c) 350 GPa et (d) 360 GPa.

Tous les calculs ont été effectués à la température de 0 K. Pour 330 GPa (limite du noyau interne), nous avons comparé les résultats avec d'autres valeurs expérimentales et théoriques. Tous les symboles fermés représentent nos résultats. Les résultats de l'alliage FeNiX qui sont représentés par des symboles bleus, violets, verts et gris ouverts pour S, O, C et Si

respectivement ont été mesurés expérimentalement par Gomi et Hirose, 2015 à 4971 K [42]. Les carrés orange ouverts sont pour le liquide $\text{Fe}_{0.90-x}\text{Si}_{0.10}\text{O}_x$ calculé par Pozzo et al., 2013 à environ 5600 K [43]. Le symbole rose ouvert à la concentration 0 est celui mesuré par Gomi et Hirose, 2015 à 4971 K [42].

La résistivité électrique calculée du Fe bcc concorde bien avec l'expérience à des pressions. Molodets et Golyshev ont récemment obtenu une légère diminution de la résistivité électrique de l'indium à haute pression [45]. Le Fe bcc se transforme en structure hcp à partir de 14 GPa à température ambiante [26]. Les expériences de cellule à enclume de diamant montrent que la résistance électrique du fer a une forte augmentation pendant la transition de phase [26]. La résistivité électrique correspondante est beaucoup plus élevée que celle des phases bcc ou hcp pures. Une telle augmentation abrupte de la résistivité pendant la transition de phase a été observée pour plusieurs autres matériaux tels que le baryum, le plomb [47] et l'ytterbium [26]. Le saut brusque de résistivité dans le fer pourrait être causé par des changements dans la géométrie de l'échantillon, comme l'amincissement, avec la pression et avec la transition de phase. Notre travail nous a permis d'obtenir des résultats intrigants. En général, toutes les résistivités des alliages ternaires sont beaucoup plus élevées que celles de l'alliage binaire Fe-Ni, comme le montre l'encart de la figure 8a. Pour une concentration d'impuretés de 5% et 15% (Figures. III.1.8a et III.1.8b), l'impureté hydrogène présente la résistivité la plus faible comparable à celle des autres impuretés. Ceci est attendu. L'ordre décroissant de la résistivité des impuretés est le suivant : $\text{O} > \text{S} > \text{C} > \text{Si}$. Cette tendance pour les éléments légers (C, O, Si et S) est la même pour tous les points de pression et toutes les concentrations. Mais pour des concentrations plus élevées, c'est-à-dire 25% et 50% (Figures. III.1.8c et III.1.8d), la résistivité de l'hydrogène est assez élevée par rapport aux autres éléments légers. Cela est peut-être dû au fait que dans nos calculs, les positions interstitielles des atomes de H n'ont pas été prises en compte et que la nature hautement isolante de l'hydrogène domine la résistivité. D'après la tendance de base de la Figure III.1.8, on peut remarquer que plus les éléments légers sont électronégatifs, plus la résistivité est élevée. Pour toutes les concentrations étudiées, dans la plage de pression de 330-340 GPa, de petits plis sont observés. Ceux-ci peuvent être attribués à i) une tendance à subir une transition de phase et ii) des erreurs numériques. Mais la tendance générale est maintenue, c'est-à-dire que lors de la compression, la résistivité diminue. Lors de la compression, les modes vibratoires se durcissent. Les phonons durs ont tendance à diminuer le couplage électron-phonon car ils sont inversement proportionnels. La résistivité électrique est directement proportionnelle au couplage électron-

phonon. Par conséquent, plus la compression augmente, plus la résistivité électrique diminue, à moins qu'il n'y ait une transition topologique structurelle ou électronique. L'effet de la pression sur la résistivité du point de vue des phonons a été longuement discuté dans le travail de Lanzillo et d'autre [48].

Par conséquent, ce travail ouvre la voie à d'autres travaux impliquant les spectres de phonons des alliages considérés.

Nota bene : tous les résultats présentés dans notre travail sont obtenus à partir de la DFT qui est une théorie de l'état fondamental. Par conséquent, aucun effet de température n'a été présenté ou discuté en ce qui concerne la résistivité électrique. Par conséquent, des différences numériques par rapport aux travaux expérimentaux sont attendues car les expériences sont réalisées à des températures finies. Notre travail donne un effet relatif de la pression sur la résistivité des alliages ternaires, dont les magnitudes varieront largement si les effets de température finie sont inclus. Pour les systèmes métalliques, la résistivité augmente avec la température. Ainsi, au cœur de la Terre, on s'attend à ce que la résistivité soit plus importante. De plus, les imperfections statiques du réseau et la vibration du point zéro ont une contribution positive à la résistivité, bien que notre calcul ait négligé ces effets. Dans un travail récent de Gomi et al. 2016 [33], les auteurs ont montré pour $\text{Fe}_{65}\text{Ni}_{10}\text{Si}_{25}$ 120 GPa et 4000K, la contribution phononique n'est pas le principal facteur contribuant à la résistivité. C'est plutôt l'atome d'impureté (Si) qui représente 85% de la résistivité totale. Par conséquent, nos résultats calculés devraient représenter le noyau interne (bien qu'à 0K) assez bien sur une base relative qui peut certainement être améliorée avec l'inclusion des effets de température. Dans ce travail, par souci de brièveté, nous ne discutons pas de la loi de Bloch-Gruneisen en combinaison avec la règle de Mathiessen pour décrire la contribution phononique. Ceci ouvre la voie à de futurs travaux.

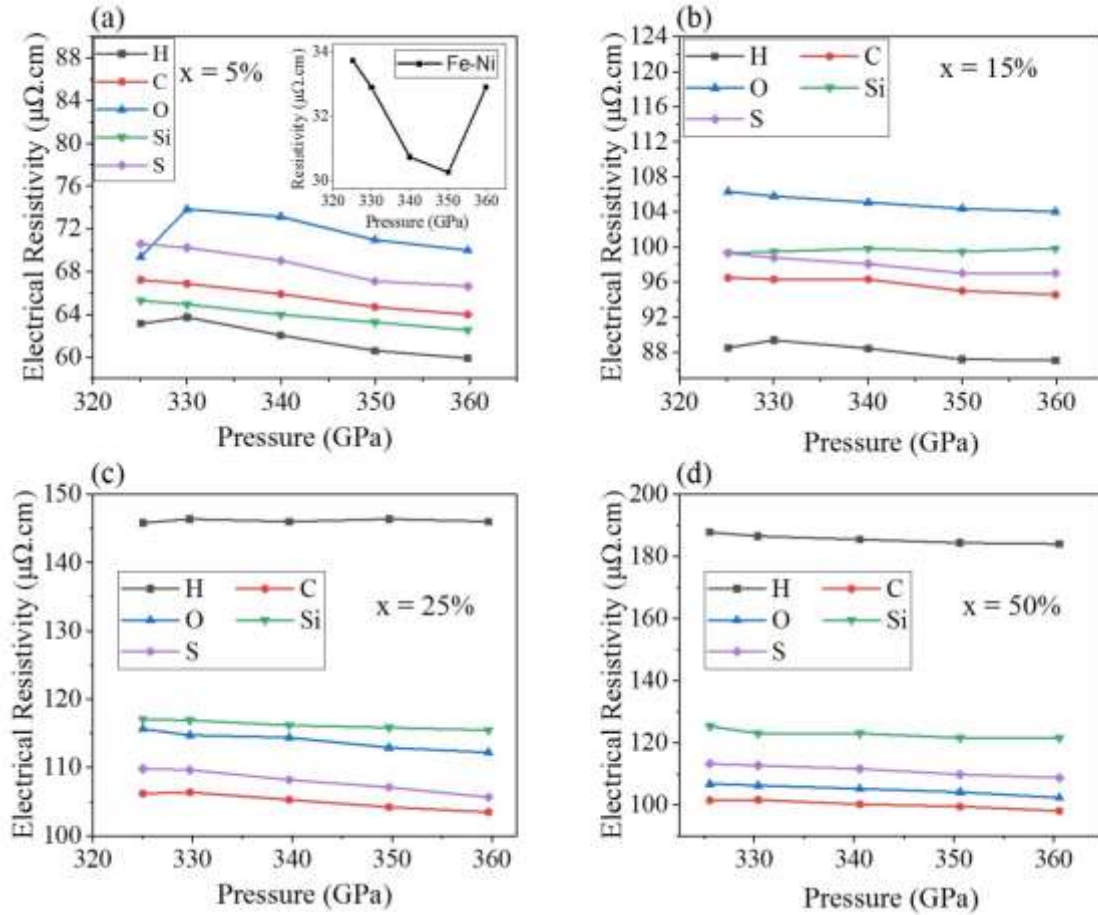


Figure III.1.8. Résistivité électrique des systèmes ternaires en fonction de la pression pour des concentrations en impuretés de (a) 5%, (b) 15%, (c) 25% et (d) 50%. L'encart de la figure 8a montre la résistivité électrique de l'alliage binaire Fe-Ni.

III.3.1.d. Conductivité thermique

La température du noyau interne varie de 5000 à 6000 K. Nous avons donc effectué tous nos calculs en gardant une moyenne de 5500 K (Figure. III.1.9). Comme prévu, la conductivité thermique de l'alliage contenant du H est la plus faible, une fois qu'une concentration de $\sim 15\%$ est atteinte. L'alliage contenant du C présente la conductivité thermique la plus élevée, bien qu'ils se situent tous dans la même fourchette. Les valeurs que nous avons obtenues sont beaucoup plus élevées que les valeurs précédentes extrapolées [11 ; 49] (Stacey and Anderson; Stacey and Loper) qui sont de $30\text{-}60 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$, tandis que nous avons trouvé des valeurs dans la gamme de $200\text{-}250 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ pour une concentration plus faible et $100\text{-}150 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ pour une concentration plus élevée des impuretés. Ces chiffres sont en assez bon accord avec les données obtenues par de Koker *et al.* [12]. A partir de la Figure. III.1.9, on peut noter qu'au-delà de 30% de concentration d'impuretés, les

conductivités thermiquesaturent. Ceci est attendu car les résistivités électriques convergent également à de telles concentrations. Il faut noter que les conductivités thermiques sont dues aux électrons alors que les contributions phononique n'ont pas été prises en compte. La figure 10 montre que la tendance générale de la conductivité augmente avec la pression. À la limite entre l'extérieur et l'intérieur du noyau, la conductivité thermique est comprise entre 105 et 140 $\text{W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$ pour C, O, Si et S. Elle est plus élevée lorsque la concentration d'impuretés est faible. Lorsqu'elle est comprimée à 360 GPa, cette plage devient 110 - 155 $\text{W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$, ce qui indique une augmentation de 5 %.

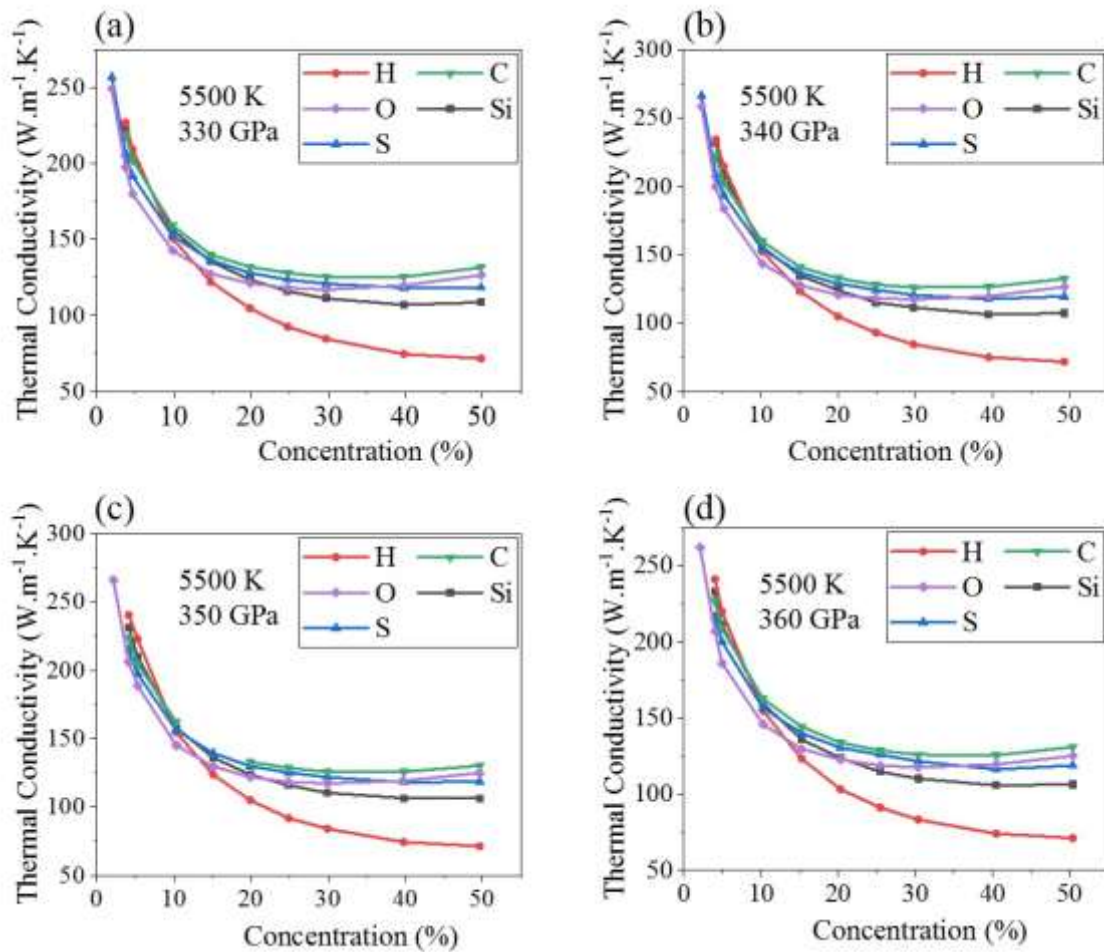


Figure III.1.9. Conductivité thermique des alliages ternaires en fonction de la concentration en impuretés à (a) 330 GPa, (b) 340 GPa, (c) 350 GPa et (d) 360 GPa.

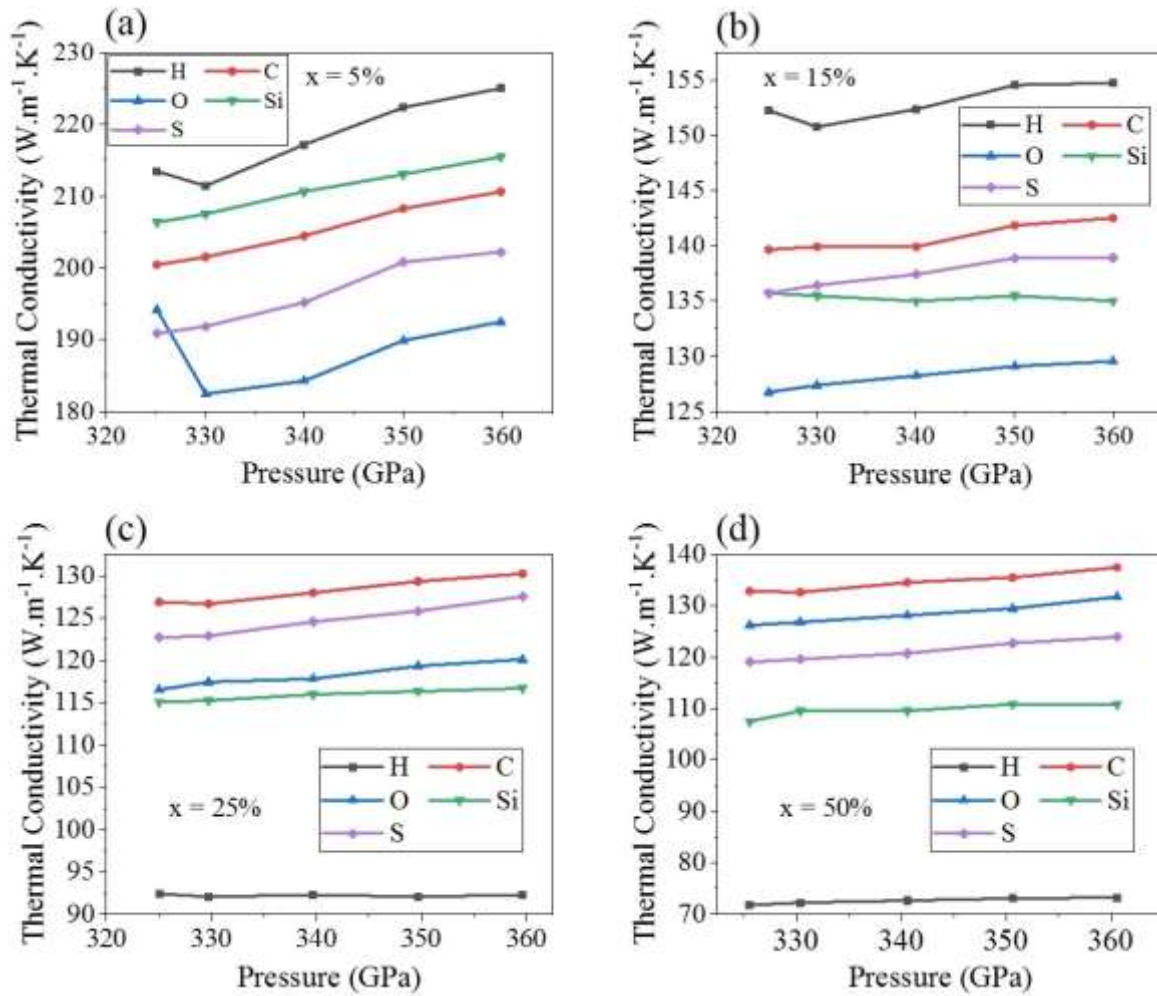


Figure III.1.10. Conductivité thermique des systèmes ternaires en fonction de la pression pour des concentrations d'impuretés de a) 5%, b) 15%, c) 25% et d) 50%.

III.3.1.e. Conclusion

En résumé, dans ce travail, nous avons étudié les propriétés structurales, énergétiques, électroniques et de transport d'alliages ternaires constitués de fer, de nickel et d'éléments légers comme impuretés aux conditions du noyau terrestre. Différentes concentrations d'éléments légers ont été considérées, allant de 2,5% à 50%. Les alliages ont été calculés pour être énergétiquement stables. Lors de la compression, l'alliage binaire Fe-Ni pur a montré que le paramètre de réseau ' c ' diminue plus rapidement que ' a '. L'équation d'état ainsi que les tracés c/a montrent un coude à environ 340 GPa, suggérant une possible transition structurale. Il sera intéressant de mener d'autres études sur les propriétés structurales des alliages binaires et ternaires contenant du fer et du nickel à ces pressions.

Nous avons constaté que la résistivité électrique et la conductivité thermique sont saturées à 30% pour le dopage avec Si, S, C, O et à 40% pour le dopage avec H en considérant Fe + 10% Ni comme le matériau hôte. La conductivité thermique à la limite entre l'extérieur et l'intérieur du noyau est comprise entre 105 et 140 W.m⁻¹.K⁻¹ pour C, O, Si et S et entre 110 et 155 W.m⁻¹.K⁻¹ à proximité du centre du noyau. Ces valeurs sont plus élevées que les valeurs précédemment rapportées dans la littérature et ouvrent donc la voie à de nouvelles recherches pour déterminer plus précisément la puissance nécessaire au maintien d'une géodynamo. Cependant, nous n'avons pas pris en compte la contribution phononique à la résistivité électrique qui diminuera encore la conductivité thermique. D'après nos estimations de la conductivité thermique, la puissance requise pour la dynamo par convection devrait être beaucoup plus faible en raison de la conductivité thermique élevée. Mais les conductivités thermiques très élevées ($\sim 220 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$), telles que rapportées par Pozzo et al. (2012) [50] remettent en question la puissance dissipée déterminée expérimentalement. Les grandeurs que nous avons calculées sont proches de celles obtenues par Xu *et al.* [51]. Elles représentent d'excellentes valeurs pour combler l'écart entre une gamme bien définie de conductivités thermiques et pour soutenir une géodynamo basée sur la convection.

III.3.2 : Détermination et comparaison des propriétés structurales, électroniques, et de transports thermiques des alliages ternaires à base de Fe-Ni pour les structures BCC et FCC dans le noyau interne de la terre selon la variance de la pression et à 0 °K de la température.

III.3.2.a Stabilité Énergétique et Structural

Le diagramme de phase du fer, principal composant du noyau terrestre, est très intéressant car il cristallise en différentes phases sous différentes conditions thermodynamiques. Comme le montre la Figure III.2.1, le fer peut prendre différentes structures en fonction des conditions de pression et de température, le packing hexagonal fermé (HCP), le cubique à base centré (BCC) et le cubique à face centré (FCC) [24 - 26]. La structure hcp a été proposée comme étant la phase la plus stable du fer dans les conditions du noyau de la Terre [22, 23]. Par conséquent, dans l'une de nos études récentes, nous avons considéré la structure hcp pour des calculs et des analyses supplémentaires des propriétés électroniques, électriques et thermiques [52]. Étant donné que des études précédentes affirment que les phases bcc et fcc du fer sont également plausibles à des pressions et des températures très élevées [24 - 26]. Dans ce

travail, nous avons étendu l'analyse à celle des phases bcc et fcc du fer et comparé les résultats correspondants avec ceux de la structure hcp, comme indiqué dans notre travail récent 2003 [52]. La structure bcc appartient au groupe spatial $Im-3m$ avec les atomes de fer occupant la position de Wyckoff (2a). La structure fcc du Fe contenant quatre atomes de fer appartient au groupe spatial $Fm-3m$ avec les atomes de fer occupant la position de Wyckoff (4a).

Les équations d'état pour le système binaire ($Fe_{0.90}Ni_{0.10}$) ont été montrées dans la Figure III.2.2. Les volumes et les densités des trois phases ont été tracés dans le Figure III.2.2a-2b. en fonction de la pression externe. Dans chaque cas, 10% des atomes de Fe ont été remplacés par des atomes de Ni. Le bcc et le fcc montrent des relations P-V proches tandis que la structure hcp est constamment $\sim 1.5\%$ moins dense dans la gamme de pression étudiée de 300-360 GPa (Figure III.2.2b).

Les différences d'enthalpies ont également été étudiées et comparées pour les trois phases par rapport à la phase bcc (Figure III.2.3). Comme les calculs DFT sont effectués à 0 K, les enthalpies ne correspondent pas à des températures élevées. Dans l'approche à 0 K, la structure hcp est la plus stable dans la gamme de pression entre le noyau interne (IC) et la limite du noyau interne (ICB), par rapport à la phase bcc, le système binaire fcc $Fe_{0.90}Ni_{0.10}$ est marginalement plus stable. Il existe également de nombreux résultats qui montrent que le hcp est plus stable que le fcc par rapport au bcc, comme Stixrude et Cohen (1995) [53], qui étudient uniquement la structure Fe, et Chatterjee et al. (2021) [54], qui ont également étudié la structure Fe dopée par 6,25% de nickel.

Les énergies de formation des alliages ternaires, $Fe_{0.90-x}Ni_{0.10}R_x$ ($x = 0,05, 0,15, 0,25$ et $0,50$) avec $R = C, O, Si$ et S , ont été déterminées comme indiqué dans les tableaux 1a-b pour les phases bcc et fcc respectivement. L'énergie de formation a été calculée par la formule suivante :

$$\Delta E_f = E_{Fe_{0.90-x}Ni_{0.10}R_x} - E_{Fe_{0.90-x}} - E_{Ni_{0.10}} - E_{R_x} \quad (III.1)$$

Pour toutes les phases, impuretés, concentrations et points de pression, les énergies de formation sont négatives indiquant que les alliages qui se forment à très haute pression dans le noyau interne de la Terre sont stables en ce qui concerne l'énergie. En effet, toutes les formations d'alliages ternaires sont exothermiques par nature. L'énergie de formation augmente avec la concentration des impuretés. Ce phénomène est particulièrement significatif si l'alliage Fe-Ni est dopé avec S et Si. La stabilité énergétique augmente dans l'ordre suivant

$S > Si > O > C$ pour les deux morphologies bcc et fcc. Ces résultats ont la même tendance que celle trouvée pour le cas hcp [52]. Cependant, au cours de la même période, il a été constaté qu'une impureté plus électronégative stabilise d'avantage le système. Puisque l'effet stabilisateur de Si et S est plus important que celui de C et O, cela suggère que le rayon atomique de l'impureté pourrait également être important.

Tableau III.3.2a. Energie de formation des différents alliages ternaires en Ry de structure BCC.

Element	x = 0.05	x = 0.15	x = 0.25	x = 0.50
C	-0.328	-0.333	-0.338	-0.351
O	-0.331	-0.344	-0.356	-0.387
Si	-0.353	-0.408	-0.464	-0.602
S	-0.364	-0.441	-0.518	-0.710

Tableau III.3.2b. Energie de formation des différents alliages ternaires en Ry de structure FCC.

Element	x = 0.05	x = 0.15	x = 0.25	x = 0.50
C	-0.307	-0.314	-0.322	-0.341
O	-0.310	-0.326	-0.340	-0.374
Si	-0.332	-0.390	-0.448	-0.592
S	-0.343	-0.423	-0.502	-0.701

La stabilité mécanique des systèmes cubiques selon les critères de Born [55] est satisfaite, comme le montrent les constantes élastiques. (C_{11} , C_{12} et C_{14}) indiquées dans le tableau III.3.2. Les critères de stabilité sont $C_{11} > 0$, $C_{44} > 0$, $C_{11} > |C_{12}|$, et $(C_{11} + 2C_{12}) > 0$ et ont été satisfaits pour les systèmes fcc et bcc. Le module de masse et le module de cisaillement sont les valeurs moyennes de Voigt-Reuss-Hill [56]. Or du dopage avec 10% de Ni, le module en

vrac, le module de cisaillement et le module d'Young diminuent tous légèrement tandis que le rapport de Poisson augmente. Les amplitudes calculées de tous les modules élastiques sont en très bon accord avec celles d'autres études basées sur des alliages binaires contenant du fer comme hôte [57, 58]. Il existe également quelques travaux théoriques tels que Vočadlo (2007) [59] qui a étudié Fe-bcc et Fe-hcp et certains systèmes binaires à base de fer. Ensuite, Martorell et al. (2013) [60] qui ont étudié les phases bcc, fcc, et hcp pour Fe et $\text{Fe}_{1-x}\text{Ni}_x$ sont en bon accord avec notre étude.

Tableau III.3.2. Constantes élastiques C_{11} , C_{12} et C_{44} , module apparent (K), module de cisaillement moyen, module de Young (E) et coefficient de Poisson (ν) des systèmes bcc et fcc.

Structure	C_{11} (GPa)	C_{12} (GPa)	C_{44} (GPa)	K (GPa)	G (GPa)	E (GPa)	ν
<i>FCC</i>							
<i>Fe</i>	1928.4	1423.1	844.3	1591.5	521.8	1411.2	0.352
<i>Fe_{0.90}Ni_{0.10}</i>	1723.7	1411.5	933.8	1515.5	467.3	1271.4	0.360
<i>BCC</i>							
<i>Fe</i>	1885.8	1434.9	845.7	1585.2	500.1	1357.5	0.357
<i>Fe_{0.90}Ni_{0.10}</i>	1717.7	1375.5	751.2	1489.5	418.9	1149.2	0.371

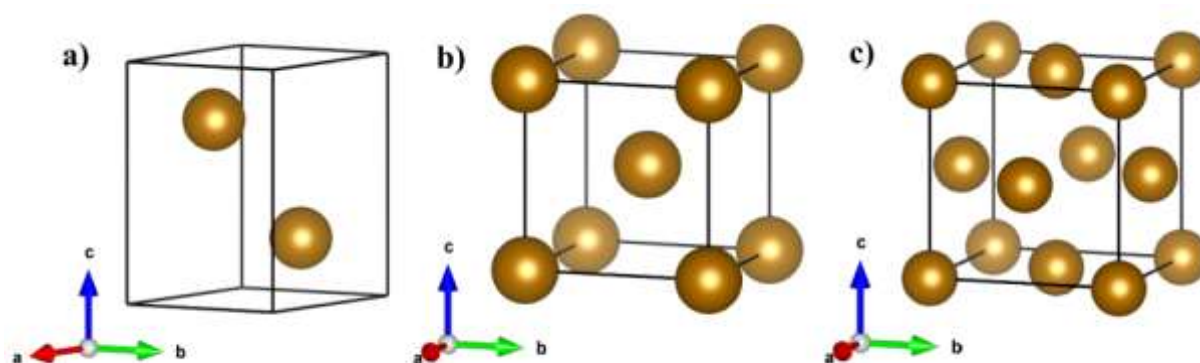


Figure III.2.1. Structures cristallines de la phase **a)** $P6_3/mmc$ du fer hcp, **b)** $Im-3m$ du fer bcc et **c)** $Fm-3m$ du fer fcc.

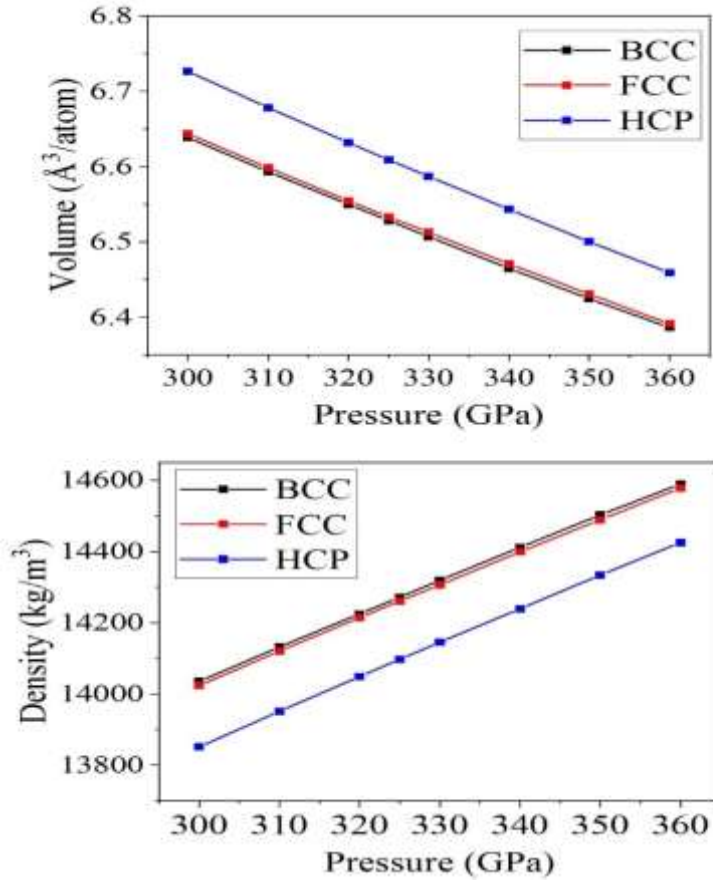


Figure III.2.2. a) Volume en fonction de la pression et **b)** densité en fonction de la pression des phases hcp, bcc et fcc du système $\text{Fe}_{0.90}\text{Ni}_{0.10}$

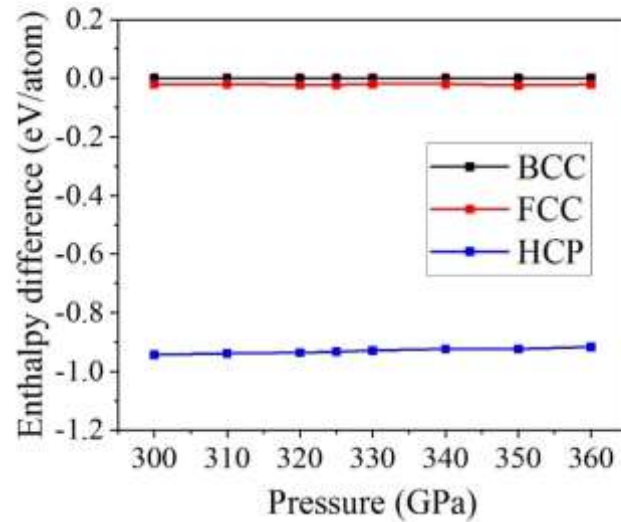


Figure III.2.3. Différence d'enthalpie en fonction de la pression des phases hcp, fcc et bcc par rapport à bcc du système $\text{Fe}_{0.90}\text{Ni}_{0.10}$. Ligne rouge : $H(\text{fcc}) - H(\text{bcc})$. Ligne bleue : $H(\text{hcp}) - H(\text{bcc})$.

III. 3.2.b Propriétés électroniques

La métallicité de tous les alliages étudiés (bcc et fcc) est vérifiée à partir des structures de bandes électroniques pour 360 GPa rapportées dans les Figures III.2.4 et III.2.5. On peut voir sur la Figure III.2.4 qu'ils ont tous des profils de dispersion très similaires pour tous les types d'impuretés et leurs concentrations et pour tous les types d'impuretés et leurs concentrations qu'ils ont tous des profils de dispersion très similaires. L'augmentation de la concentration des impuretés entraîne de très faibles changements dans les énergies de bande, ce qui signifie que les atomes d'impureté ne modifient pas de façon spectaculaire les propriétés électroniques. La dispersion majeure est due à la structure bcc du Fe-Ni, pour de faibles concentrations de dopants, nous avons presque la même structure de bande qu'un système binaire Fe-Ni bien ordonné. Cependant, les bandes deviennent plus floues lorsque la concentration d'impuretés augmente. En utilisant une approximation vibrationnelle d'ordre inférieur, la densité électronique des états d'énergie de Fermi est inversement proportionnelle à la résistivité. Dans les conditions du noyau, au niveau de Fermi, le DOS est fortement lié au désordre thermique et il est environ 40% plus bas s'il est calculé sur le cristal pur. Ceci conduit finalement à une surestimation de la résistivité électrique, qui résulte d'un nombre plus élevé de bandes pénétrant le niveau de Fermi dans la structure des bandes électroniques. Comme pour le bcc, des tendances identiques avec la nature des impuretés et leur concentration sont rapportées pour le cas du fcc comme le montre la Figures III.2.5.

Comme pour la structure de bande, avec l'augmentation de la concentration en impuretés, les caractéristiques distinctes du spectre de Bloch deviennent moins importantes, comme illustré dans les Figures III.2.6 et III.2.7. À des concentrations élevées, la résistivité électrique des métaux et alliages de transition tend à saturer [28, 29] (*voir ci-dessous*). Cela se produit parce que le libre parcours moyen des électrons de conduction atteint une grandeur équivalente à la distance interatomique, ce qui est décrit comme le critère de Mott-Ioffe-Regel [60, 61]. La largeur de l'expansion de la surface de Fermi est inversement proportionnelle à l'inverse du libre parcours moyen, ce qui est parfaitement clair dans les vues en coupe transversale de la fonction spectrale de Bloch au niveau d'énergie de Fermi (Figures III.2.6 et III.2.7). Les paramètres du réseau sont inversement proportionnels à la limite de la première zone de Brillouin [32, 63].

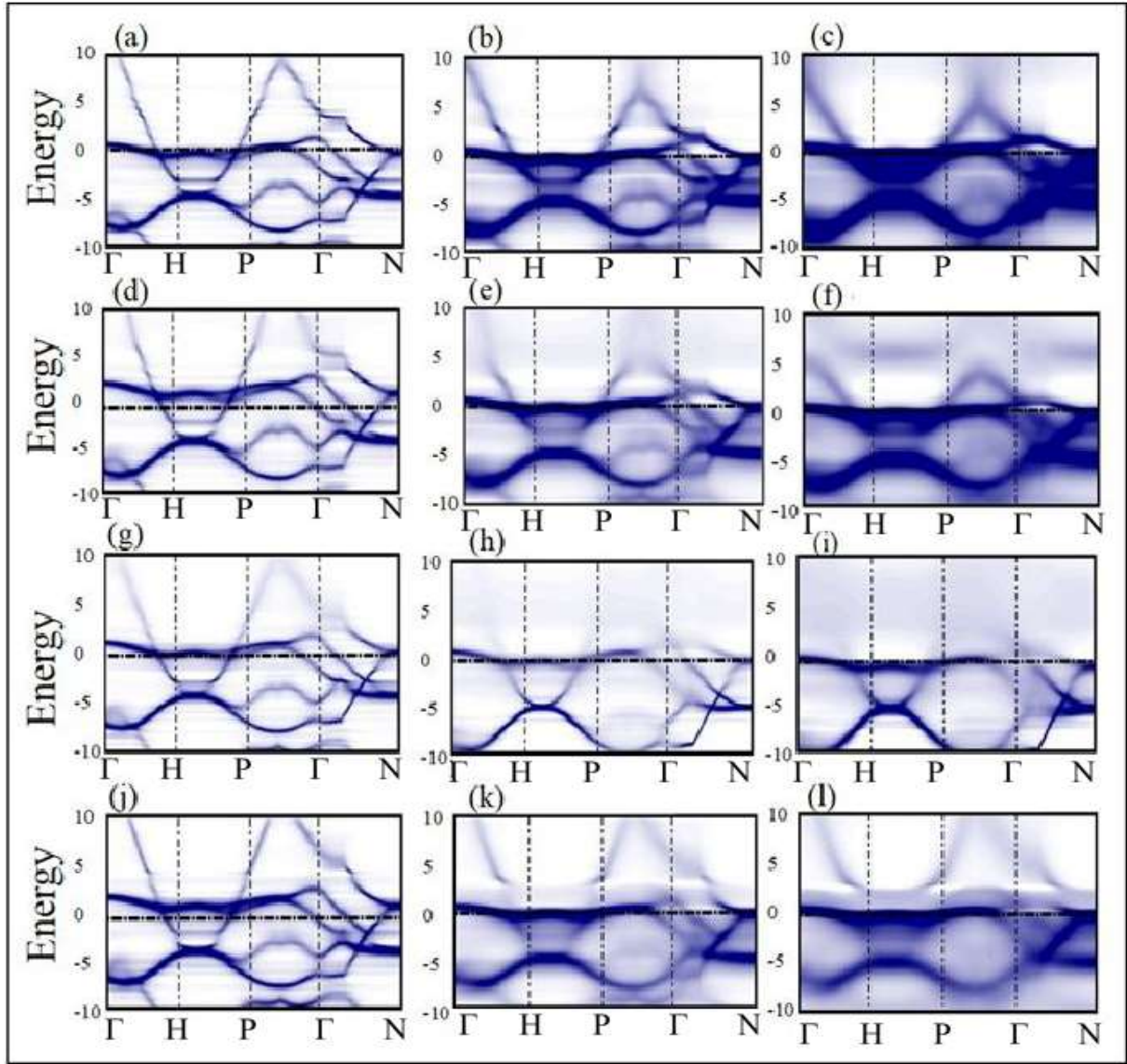


Figure III.2.4. Structures de bandes électroniques des systèmes dopés bcc ($\text{Fe}_{0.90-x}\text{Ni}_{0.10}\text{R}_x$). a-c) 5, 15 et 25% de Si dopé. d-f) 5, 15 et 25% de C dopé, g-i) 5, 15 et 25% de S dopé. j-l) 5, 15 et 25% de O dopé à 360 GPa.

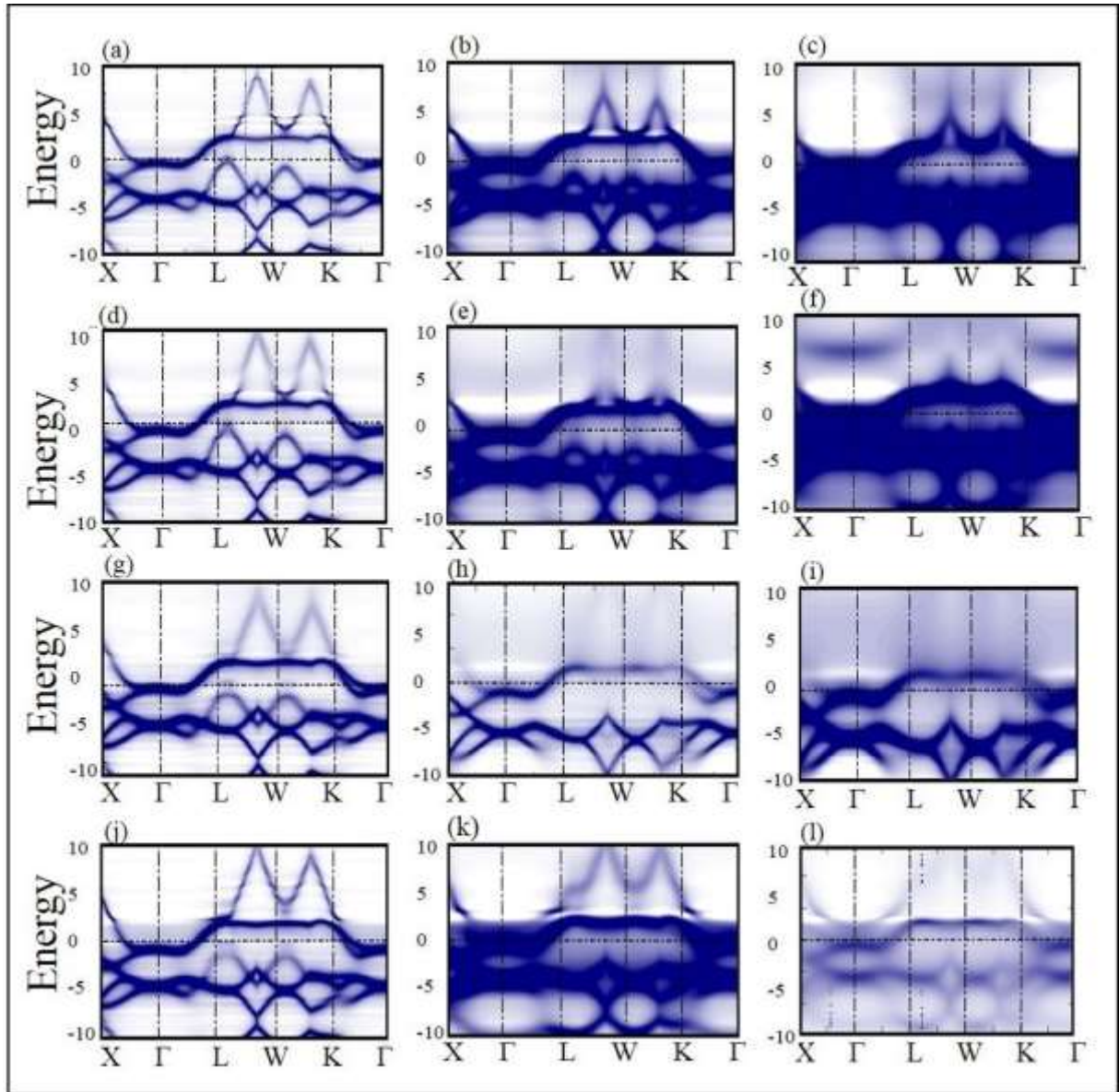


Figure III.2.5. Structures de bandes électroniques des systèmes dopés fcc ($\text{Fe}_{0.90-x}\text{Ni}_{0.10}\text{R}_x$). a-c) 5, 15 et 25% de Si dopé. d-f) 5, 15 et 25% de C dopé, g-i) 5, 15 et 25% de S dopé. j-l) 5, 15 et 25% de O dopé à 360 GPa.

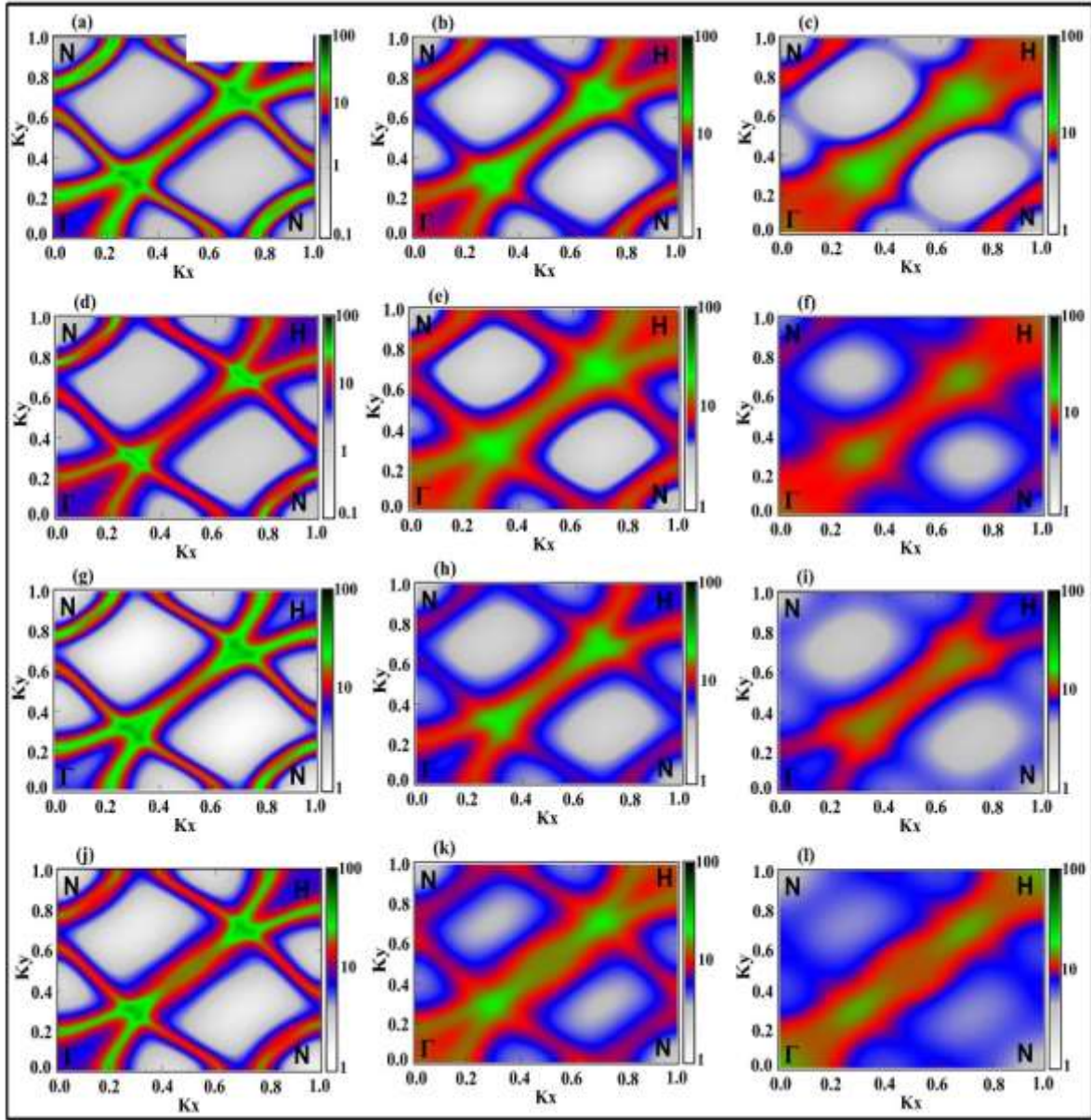


Figure III.2.6. Les sections transversales de la fonction spectrale de Bloch au niveau de Fermi des systèmes dopés bcc ($\text{Fe}_{0.90-x}\text{Ni}_{0.10}\text{R}_x$). a-c) 5, 15 et 25% de Si dopé. d-f) 5, 15 et 25% de C dopé, g-i) 5, 15 et 25% de S dopé. j-l) 5, 15 et 25% de O dopé à 360 GPa.

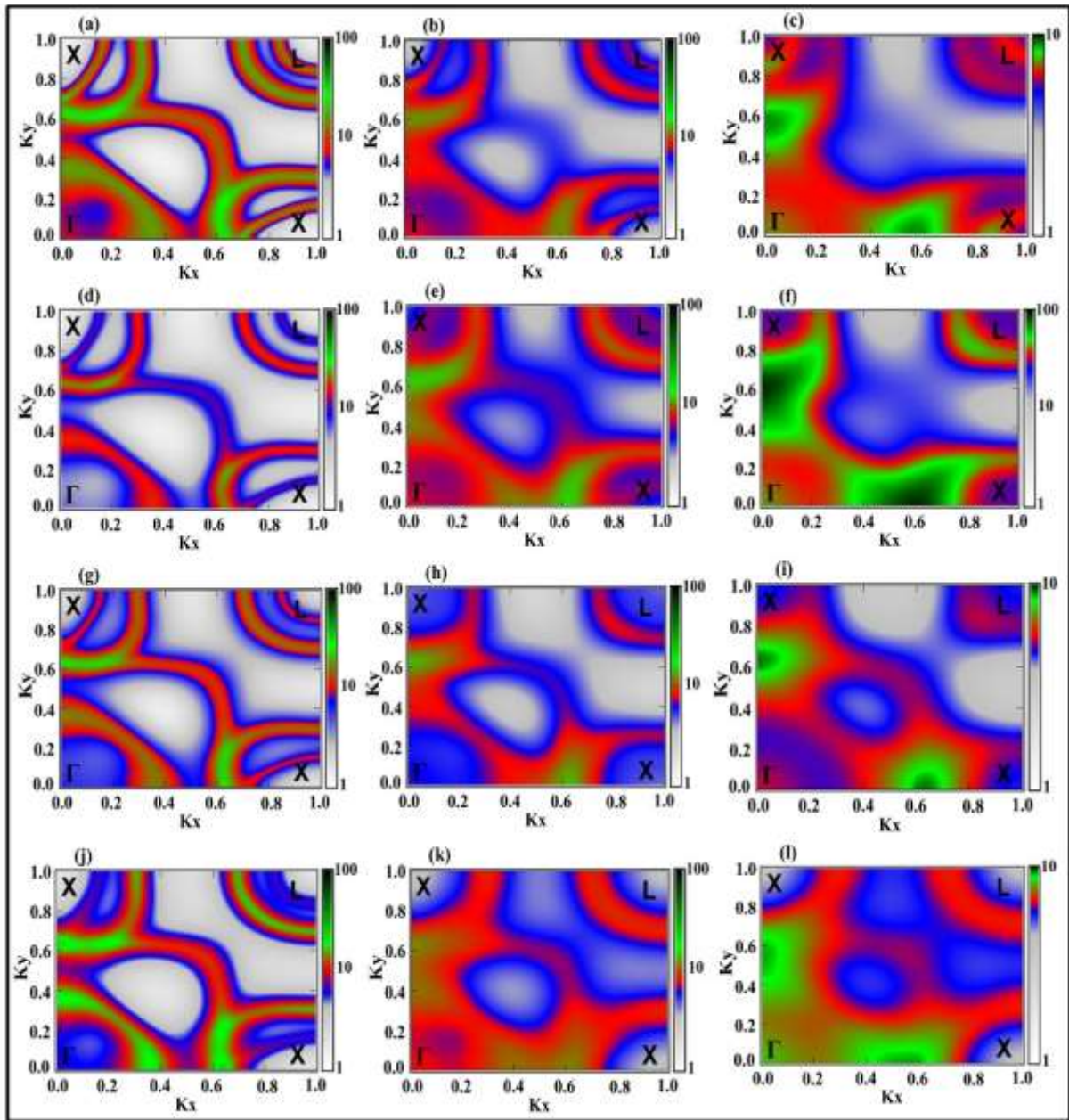


Figure III.2.7. Les sections transversales de la fonction spectrale de Bloch au niveau de Fermi des systèmes dopés fcc ($\text{Fe}_{0.90-x}\text{Ni}_{0.10}\text{R}_x$). a-c) 5, 15 et 25% de Si dopé. d-f) 5, 15 et 25% de C dopé, g-i) 5, 15 et 25% de S dopé. j-l) 5, 15 et 25% de O dopé à 360 GPa.

III.3.2.c Résistivité électrique

La résistivité électrique a été calculée pour l'alliage binaire $\text{Fe}_{0.90}\text{Ni}_{0.10}$ et $\text{Fe}_{0.95}\text{Ni}_{0.05}$ de structures hcp, bcc, et fcc aux valeurs de pression de 320, 330, 340, 350, et 360 GPa (Figure III.2.8). En comparant les deux structures, on constate que la résistivité électrique augmente avec l'augmentation de la concentration de nickel dopé dans le fer.

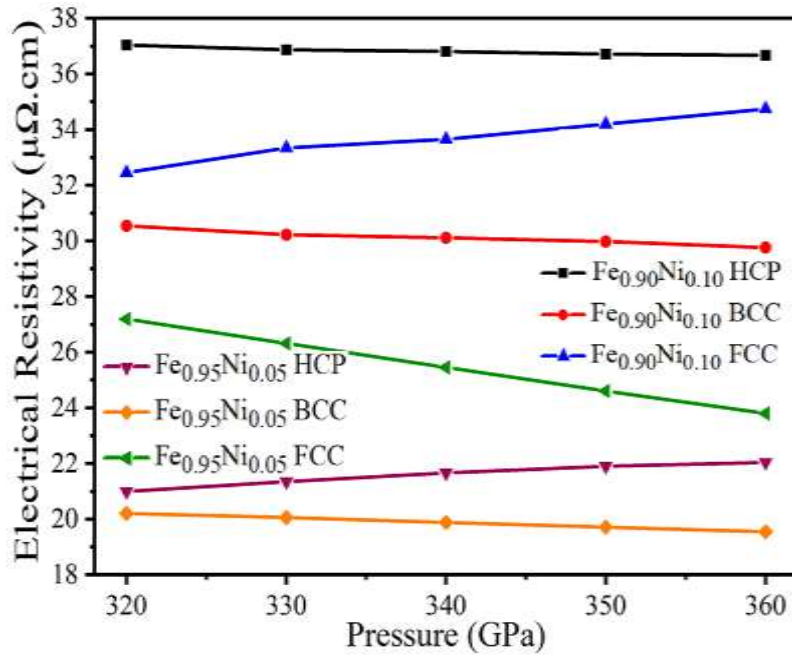


Figure III.2.8. Résistivité électrique en fonction de la pression du système binaire $\text{Fe}_{0.90}\text{Ni}_{0.10}$ et $\text{Fe}_{0.95}\text{Ni}_{0.05}$ des phases HCP, BCC et FCC. Tous les calculs ont été effectués à une température de 0 K.

Nous avons également effectué les calculs des résistivités électriques pour les alliages $\text{Fe}_{90-x}\text{Ni}_{10}\text{Si}_x$, $\text{Fe}_{90-x}\text{Ni}_{10}\text{C}_x$, $\text{Fe}_{90-x}\text{Ni}_{10}\text{S}_x$, $\text{Fe}_{90-x}\text{Ni}_{10}\text{O}_x$ et ($x = 0, 2.5, 4, 5, 10, 15, 20, 25, 30, 40$ et 50 at. %) aux valeurs de pression de 320, 330, 340, 350 et 360 GPa des alliages ternaires bcc (Figure III.2.9) et fcc (Figure III.2.10) purs. Une analyse similaire pour la morphologie hcp peut être trouvée dans notre travail récent [52]. En 1920, Norbury [34] a mesuré les résistivités de plusieurs alliages dilués. Il a constaté qu'avec l'augmentation de la distance horizontale entre les positions de l'élément d'impureté et du métal hôte dans le tableau périodique, la résistivité de l'impureté augmentait. Dans ce travail, la résistivité électrique pour $\text{Fe}_{90-x}\text{Ni}_{10}\text{Si}_x$, $\text{Fe}_{90-x}\text{Ni}_{10}\text{C}_x$, $\text{Fe}_{90-x}\text{Ni}_{10}\text{S}_x$, $\text{Fe}_{90-x}\text{Ni}_{10}\text{O}_x$ avec

($x = 0, 2.5, 4, 5, 10, 15, 20, 25, 30, 40$ et 50 at. %) a été calculée pour les systèmes bcc et fcc par la méthode de Kubo-Greenwood.

La résistivité électrique de l'alliage binaire $\text{Fe}_{90}\text{Ni}_{10}$ pour la structure hcp est beaucoup plus élevée que celle des structures bcc et fcc. Nous constatons une petite diminution de la résistivité électrique pour $\text{Fe}_{90}\text{Ni}_{10}$ de la structure hcp et bcc et une augmentation de l'alliage de la structure fcc en fonction de la pression GPa, comme le montre la Figure III.2.8. Nous avons trouvé ces résistivités électriques des structures hcp, fcc et bcc dans les plages $36,5\text{--}37,5 \mu\Omega\cdot\text{cm}$, $32\text{--}35 \mu\Omega\cdot\text{cm}$ et $29,5\text{--}30,5 \mu\Omega\cdot\text{cm}$ respectivement. Notre résultat du système binaire est presque comparable aux dernières études de [52], pour la structure hcp et fcc [33, 40] et Drchal et al. (2018) pour la structure bcc [63].

La variation de la résistivité en fonction de la concentration atomique pour le bcc et le fcc est présentée dans les Figure III.2.9 et Figure III.2.10 respectivement. Pour le cas bcc à faible pourcentage d'impuretés, l'augmentation de la résistivité est presque linéaire pour C, O et S jusqu'à environ 5 % alors que cette linéarité est maintenue jusqu'à 10 % pour Si. À environ 20 % de la concentration en impuretés, la résistivité est saturée. Aux concentrations les plus élevées (50 %), la résistivité montre une légère diminution et une tendance à la baisse. La résistivité la plus élevée est montrée par l'alliage ternaire contenant du Si, suivi du C. Les cas dopés à l'O et au S sont très similaires. Ceci est très différent de ce qui a été obtenu pour l'alliage ternaire hcp. Zidane et al. (2020) [52] ce qui est cohérent avec les résultats de Norbury mentionnés précédemment. Cependant, cela peut également dépendre de la ligne du tableau périodique et pas seulement du groupe. Par exemple, l'oxygène et le soufre sont du même groupe et pour les conditions de pression étudiées dans ce travail (320 à 360 GPa), pour de petites concentrations, l'alliage contenant de l'oxygène a une résistivité électrique plus élevée que celui contenant du soufre. Mais lorsque la concentration devient supérieure à 25%, l'alliage qui contient du soufre devient légèrement plus résistif électriquement. Cette observation se retrouve pour toutes les pressions étudiées (Figure. III.2.9a - III.2.9e). A une concentration de 2,5%, tous les alliages ternaires ont une résistivité de 50 à $60 \mu\Omega\cdot\text{cm}$ et lorsque la concentration de la fraction non métallique augmente, la conductivité électrique diminue. Pour une concentration de 50% des éléments dopants, l'alliage contenant Si a une résistivité de $\sim 180 \mu\Omega\cdot\text{cm}$, tandis que la résistivité des autres alliages est comprise entre 90 et $100 \mu\Omega\cdot\text{cm}$. Il convient de noter que tous les calculs sont effectués en utilisant la DFT, ce qui signifie que la température rapportée est le zéro absolu. Comme pour le réseau fcc (Figure III.2.10.), les tendances de la résistivité électrique pour les alliages ternaires sont absolument

différentes de celles rapportées pour bcc et hcp. La nature linéaire de la résistivité est maintenue jusqu'à 10% de la concentration en impuretés pour toutes les impuretés. A partir de 20%, sauf pour Si, toutes les résistivités atteignent un maximum puis commencent à diminuer. Ceci est plus significatif pour S qui montre un virage très net et commence à chuter. Entre 320 et 360 GPa, la même tendance est observée. Contrairement à bcc, pour fcc l'alliage ternaire dopé S reste beaucoup plus résistif que l'alliage dopé O. Une étude a montré que la présence d'éléments 3d (dans ce cas Ni) dans un métal hôte 3d (dans ce cas Fe) n'affecte pas sévèrement la résistivité [38, 39]. D'après nos résultats disparates pour les bcc, fcc et hcp, il est évident que la géométrie de la structure joue un rôle important dans la nature qualitative et quantitative de la résistivité électrique. Cette déduction peut avoir un impact significatif sur la compréhension de la corrélation de la résistivité électrique avec les positions atomiques.

À 14 GPa et à température ambiante, le Fe change de phase, passant de bcc à hcp [26]. La résistance électrique du fer s'avère avoir une augmentation significative pendant la phase de transition des expériences de cellule d'enclume de diamant [46]. La résistivité électrique observée est supérieure à celle des phases bcc ou hcp pures. L'augmentation soudaine de la résistivité pendant la transition de phase n'est pas rare et a également été observée pour plusieurs autres matériaux tels que le baryum, l'ytterbium et le plomb [65, 46]. Le changement soudain de la résistivité du fer pourrait être dû à une variation de la géométrie de l'échantillon et à une transition de phase due à la pression. Des résultats importants peuvent être tirés de cette étude. Les alliages ternaires ont des résistivités beaucoup plus élevées que l'alliage binaire $\text{Fe}_{0.90}\text{Ni}_{0.10}$ (Figure III.2.9 et III.2.10). Lors de la compression, la résistivité diminue bien que par de très petites magnitudes (Figure III.2.11 et III.2.12). Bien que, à différentes concentrations d'impuretés, les tendances des résistivités électriques changent en fonction de l'élément d'impureté, mais elles restent les mêmes dans la gamme de pression étudiée pour les phases bcc et fcc. Les modes de vibration deviennent plus durs pendant la compression. Les phonons ont tendance à diminuer le couplage électron-phonon avec l'augmentation de la pression et nous savons que la résistivité électrique est directement liée au couplage électron-phonon. Ainsi, si la compression augmente, la résistivité électrique est censée diminuer, sauf s'il y a une transition dans la structure ou la topologie électronique. Cependant, Lanzillo et al. ont détaillé l'effet de la pression sur la résistivité et la contribution phononique [48]. Ce travail fournit donc une ouverture pour de futures études qui considèrent les contributions phononiques. Les résultats rapportés dans notre étude sont basés sur la DFT qui ne montre aucun effet de la température sur la résistivité électrique. Ceci peut expliquer les divergences

entre nos résultats et les résultats expérimentaux qui seront réalisés à une température différente de 0 K. Dans ce travail, nous avons expliqué l'effet de la pression sur la résistivité des alliages étudiés et un décalage de ces amplitudes est attendu si nous considérons les effets de la température déterminée. Comme la résistivité augmente avec la température pour les systèmes métalliques, la résistivité réelle devrait être plus élevée dans le noyau terrestre. En outre, dans nos calculs, nous avons ignoré les imperfections du réseau statique et la vibration du point zéro, même si ces effets peuvent également affecter la résistivité. Dans une étude récemment publiée par Gomi et d'autres auteurs. Les auteurs ont démontré que dans des conditions similaires à celles du manteau inférieur (120 GPa et 4000K) les phonons ne sont pas les contributeurs les plus importants à la résistivité de l'alliage $\text{Fe}_{65}\text{Ni}_{10}\text{Si}_{25}$ mais que l'atome d'impureté (Si) est la source d'environ 85% de la résistivité totale [33]. Par conséquent, les résultats calculés dans notre étude devraient être relativement représentatifs des propriétés du noyau interne (bien qu'à 0K).

Nous donnons ici quelques valeurs théoriques et expérimentales d'alliages à base de Fe déjà rapportées dans la littérature. Pour les alliages binaires Fe + (Ni, Si), les calculs théoriques ont donné une résistivité électrique de $1.25\text{-}0.46 \times 10^{-6} \text{ } \Omega\text{m}$ [33], $3.62\text{-}4.65 \times 10^{-6} \text{ } \Omega\text{m}$ [49]. Ces valeurs peuvent être comparées aux valeurs expérimentales $0.55\text{-}1.09 \times 10^{-6} \text{ } \Omega\text{m}$ [42]; $0.60\text{-}1.10 \times 10^{-6} \text{ } \Omega\text{m}$ [65]; $1.5\text{-}2.1 \times 10^{-6} \text{ } \Omega\text{m}$ [66]. A la compression, la résistivité change et par conséquent la conductivité thermique. Une des dernières études expérimentales sur les alliages ternaires a rapporté que pour une pression de 135 GPa, la résistivité électrique était de $1,04 \times 10^{-6} \text{ } \Omega\text{m}$ pour $\text{Fe}_{67.5}\text{Ni}_{10}\text{Si}_{22.5}$, $1,10 \times 10^{-6} \text{ } \Omega\text{m}$ pour $\text{Fe}_{60}\text{Ni}_{10}\text{C}_{30}$, $7,81 \times 10^{-7} \text{ } \Omega\text{m}$ pour $\text{Fe}_{66.8}\text{Ni}_{10}\text{O}_{23.2}$ et $7,58 \times 10^{-7} \text{ } \Omega\text{m}$ pour $\text{Fe}_{70.6}\text{Ni}_{10}\text{S}_{19.4}$ [65]. De même à 330 GPa pour être $8,44 \times 10^{-7} \text{ } \Omega\text{m}$ pour $\text{Fe}_{67.5}\text{Ni}_{10}\text{Si}_{22.5}$, $9,08 \times 10^{-7} \text{ } \Omega\text{m}$ pour $\text{Fe}_{60}\text{Ni}_{10}\text{C}_{30}$, $6,19 \times 10^{-7} \text{ } \Omega\text{m}$ pour $\text{Fe}_{66.8}\text{Ni}_{10}\text{O}_{23.2}$ et $6,01 \times 10^{-7} \text{ } \Omega\text{m}$ pour $\text{Fe}_{70.6}\text{Ni}_{10}\text{S}_{19.4}$ [65]. Ensuite, dans les conditions du noyau interne de la Terre (330-360 GPa et 5000-7000 K), Pozzo et Alfè. (2016) [50] trouvent la valeur de la résistivité entre $0,7 \times 10^{-6}$ et $1,5 \times 10^{-6} \text{ } \Omega\text{m}$. Mais Zhang et al. (2021) ont fait une mesure en utilisant une méthode de cellule diamant-anvil (DAC) pour Fe-5Ni-8Si et Fe-5Ni-4Si [67], Dans la condition de la frontière noyau-manteau (140 GPa et 2000-4500 K). Il y a aussi quelques travaux sur les calculs de premier principe, composés principalement de fer avec certains éléments N, O, Si, Ni, C, S, qui forment généralement des systèmes binaires et ternaires [12, 51, 40, 50]. Il y a aussi une étude expérimentale menée sur la base des principes de base de la Compression de Choc dans la même condition du noyau interne de la terre [68].

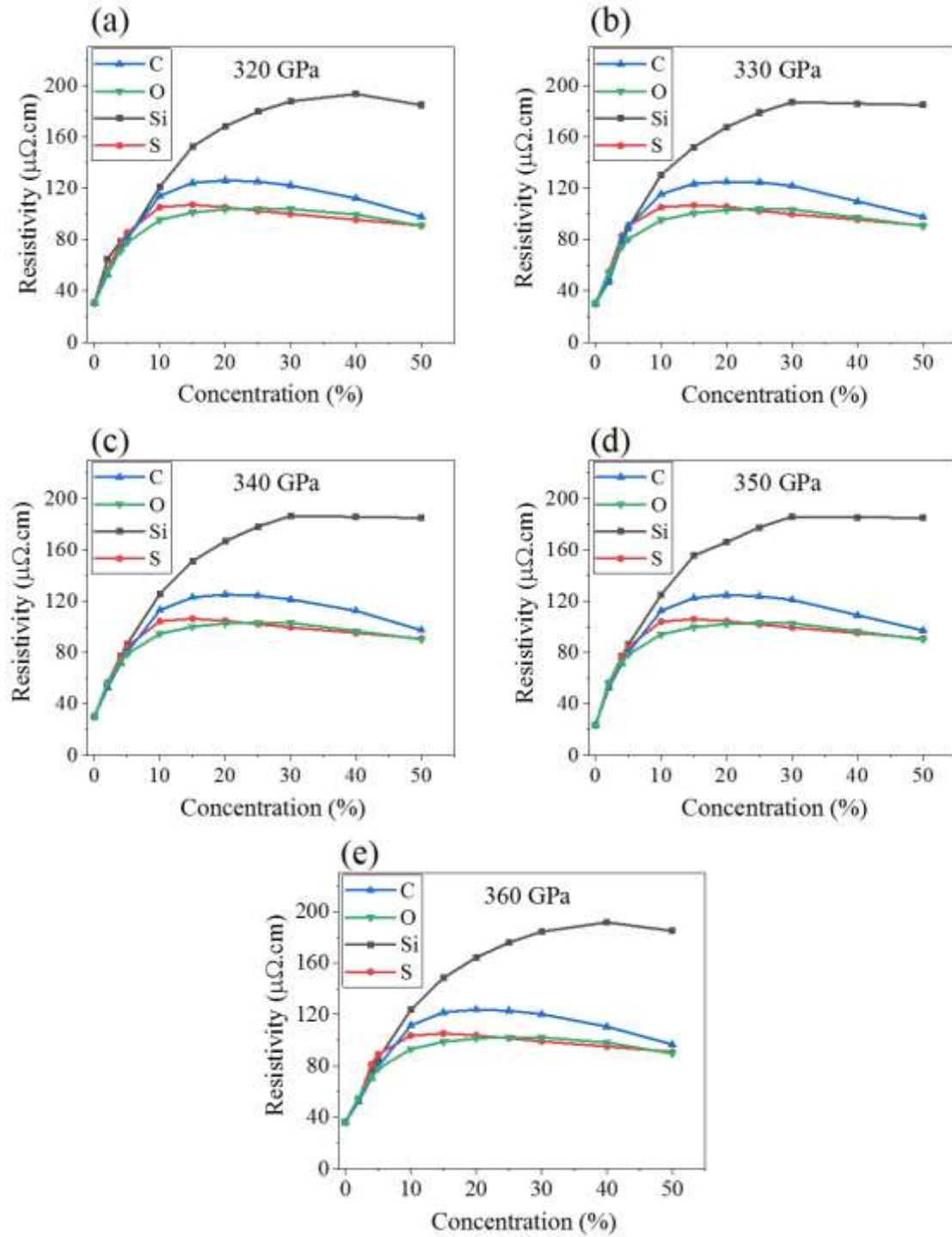


Figure III.2.9. Résistivité électrique des systèmes bcc ternaires Fe-Ni-R (R = C, O, Si et S) en fonction de la concentration à (a) 320 GPa, (b) 330 GPa, (c) 340 GPa, (d) 350 GPa et (e) 360 GPa. Tous les calculs ont été effectués à la température de 0 K.

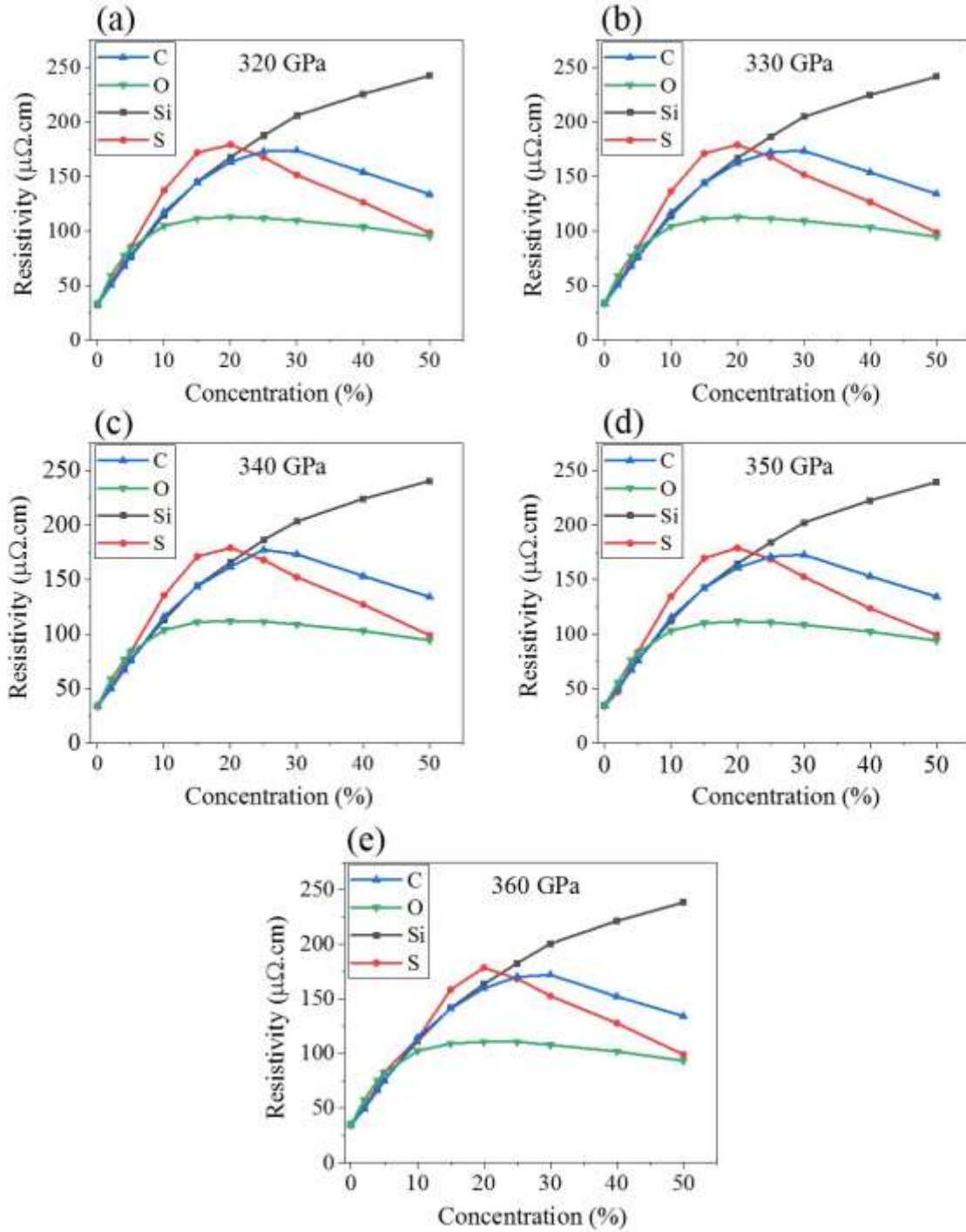


Figure III.2.10. Résistivité électrique des systèmes fcc ternaires Fe-Ni-R (R = C, O, Si et S) en fonction de la concentration à (a) 320 GPa, (b) 330 GPa, (c) 340 GPa, (d) 350 GPa et (e) 360 GPa. Tous les calculs ont été effectués à la température de 0 K.

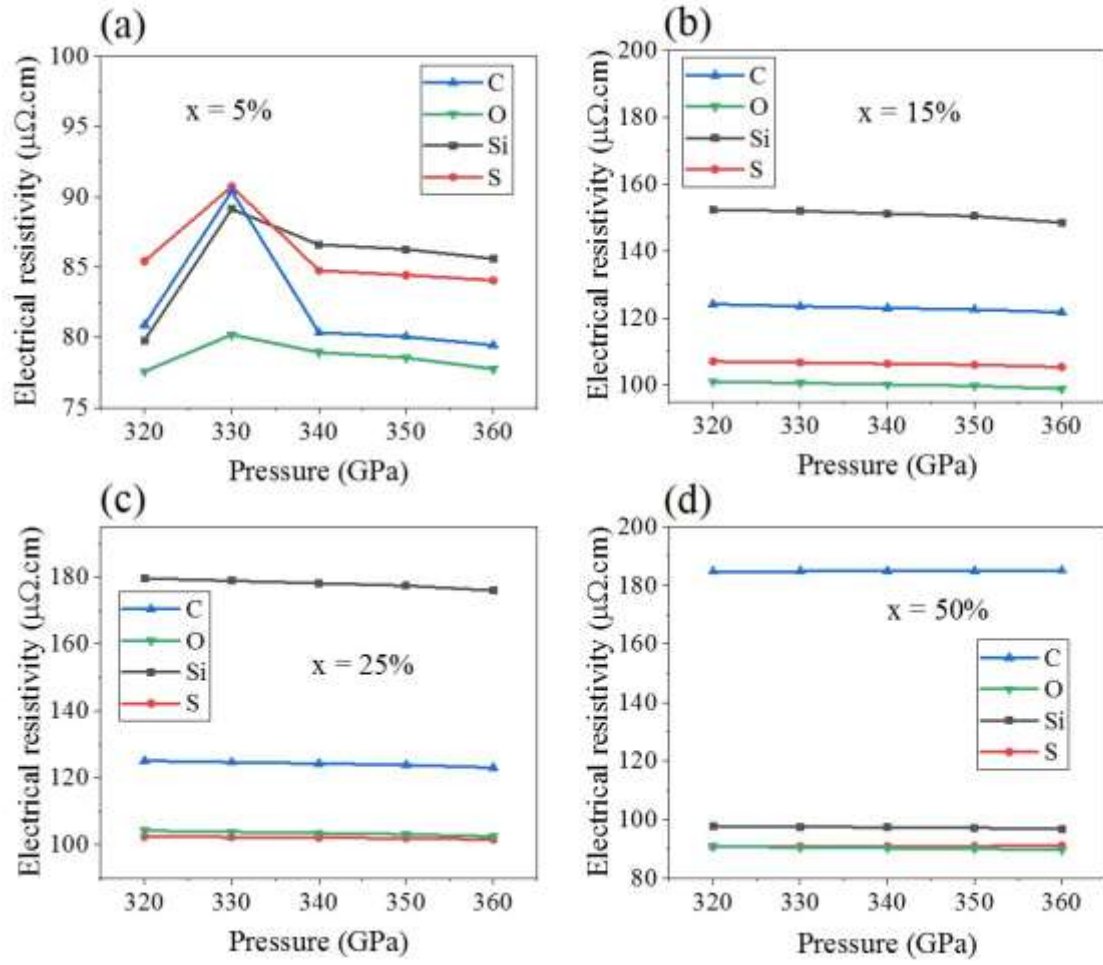


Figure III.2.11. Résistivité électrique des systèmes bcc ternaires Fe-Ni-R (R = C, O, Si et S) en fonction de la pression pour des concentrations d'impuretés de (a) 5%, (b) 15%, (c) 25% et (d) 50%. Tous les calculs ont été effectués à la température de 0 K.

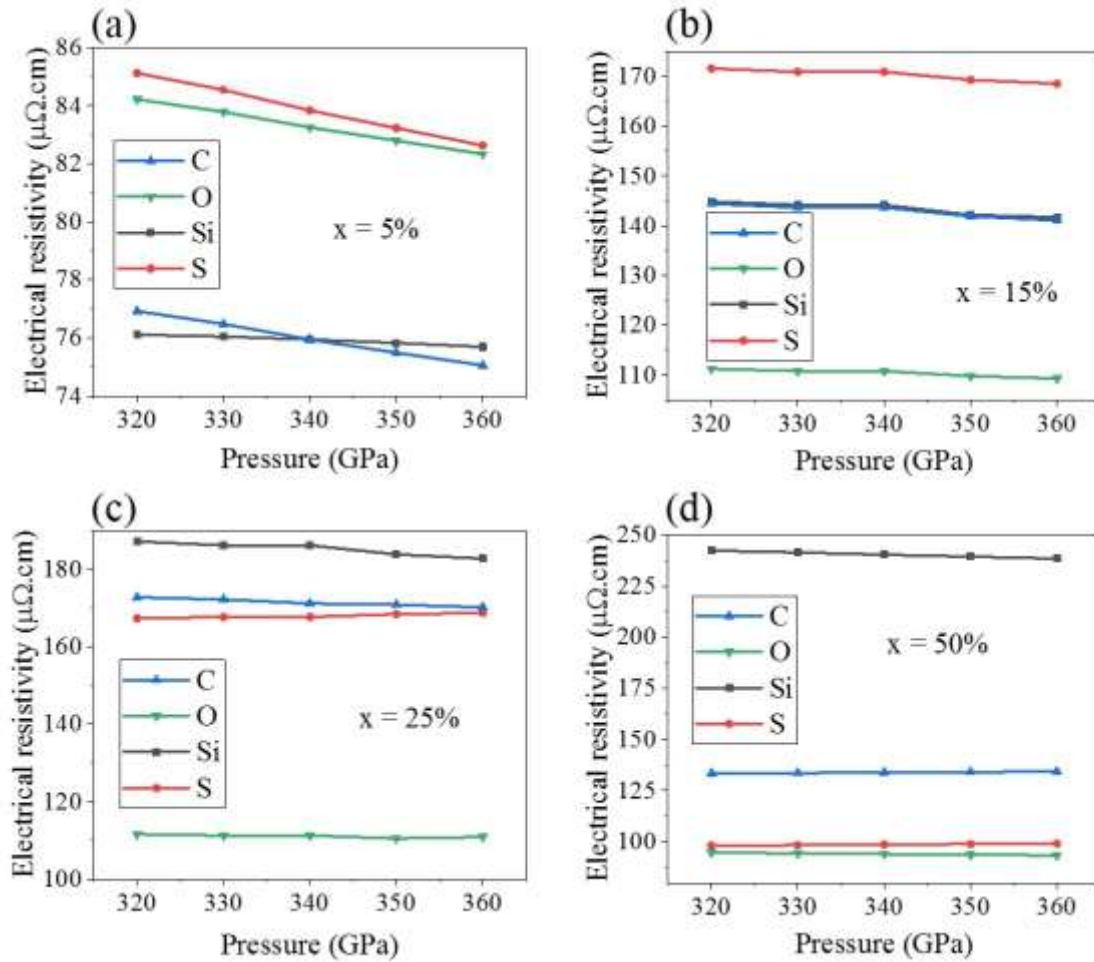


Figure III.2.12. Résistivité électrique des systèmes fcc ternaires Fe-Ni-R (R = C, O, Si et S) en fonction de la pression pour des concentrations d'impuretés de (a) 5%, (b) 15%, (c) 25% et (d) 50%. Tous les calculs ont été effectués à la température de 0 K.

III.3.2.d Conductivité thermique

La température du noyau interne varie entre 5000 et 6000 K [69, 70]. Pour cette raison, nous avons effectué tous nos calculs à une température moyenne de 5500 K (Figure III.2.13 et 14). Même si l'alliage contenant du C est dans la même gamme que les autres, sa conductivité thermique est beaucoup plus élevée. Les valeurs présentées ici pour fcc et bcc sont bien plus élevées que les valeurs comprises entre 30 et 60 $\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ telles qu'extrapolées précédemment (Stacey and Anderson 2001; Stacey and Loper 2007) [1149]. Nos résultats sont compatibles avec les résultats rapportés par de Koker et Steinle-neumann (2012) [71]. Il faut noter que les conductivités thermiques calculées sont dues aux électrons sans prendre en compte les contributions phononique, ceci constitue un projet de recherche pour des travaux

futurs. Pour l'alliage ternaire ayant la phase bcc, l'alliage dopé à l'O présente systématiquement la plus forte conductivité thermique à toutes les concentrations et pressions dans la gamme $130\text{-}175 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ (Figure III.2.13). Bien qu'à une concentration de 5 %, l'alliage dopé au S présente la conductivité thermique la plus faible, mais pour les concentrations de 15 %, 25 % et 50 %, la conductivité thermique de $\text{Fe}_{0.90-x}\text{Ni}_{0.10}\text{S}_x$ est la deuxième plus élevée après celle du cas dopé à l'O, entre $125 \text{ et } 155 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$. Aux concentrations de 15 et 25%, $\text{Fe}_{0.90-x}\text{Ni}_{0.10}\text{Si}_x$ a la valeur la plus basse ($70\text{-}90 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$) qui est remplacée par $\text{Fe}_{0.90-x}\text{Ni}_{0.10}\text{C}_x$ à la concentration de 50%. La Figure III.2.13 montre qu'en général, la conductivité augmente avec la pression, mais de façon très lente. En général, les conductivités thermiques sont plus élevées pour une concentration moindre en impuretés. Une caractéristique intéressante est notée à 330 GPa pour une concentration de 5 %, c'est-à-dire qu'il y a une chute soudaine (Figure III.2.13a). Lors de la compression de 320 à 360 GPa, on observe une augmentation moyenne de $\sim 1,5\%$ des conductivités thermiques pour la phase bcc. Si l'on étend notre discussion à la phase fcc (Fig. 14), l'ordre de grandeur que nous avons indiqué est à peu près le même que celui de la phase bcc, mais les tendances concernant les éléments d'impureté sont différentes. À 5 %, les alliages dopés au C et au Si présentent les conductivités thermiques les plus élevées ($175\text{-}180 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$) tandis que les alliages dopés au O et au S présentent des valeurs comprises entre 157 et $162 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ dans une plage de 320-360 GPa. Mais à des concentrations plus élevées (15, 25 et 50%), la tendance change radicalement, c'est-à-dire que $\text{Fe}_{0.90-x}\text{Ni}_{0.10}\text{O}_x$ devient le plus conducteur thermiquement tandis que $\text{Fe}_{0.90-x}\text{Ni}_{0.10}\text{Si}_x$ devient le moins conducteur. Contrairement au cas des bcc, dans les fcc, nous ne voyons pas d'inflexion majeure soudaine dans la gamme de pression étudiée. D'après nos travaux récents qui portaient sur la phase hcp (Zidane et al. 2020) nous avons conclu que la conductivité thermique à la limite extérieur-intérieur du noyau varie de $105 \text{ à } 140 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ pour le C, l'O, le Si et le S. Lors de la compression à 360 GPa, cette plage est passée à $110\text{-}155 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$, soit une augmentation de 5 %. Au contraire, pour une concentration plus faible (5%), à la limite du noyau interne et au noyau interne, la conductivité thermique pour les cas d'impuretés est comprise entre 157 et $175 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ pour la phase bcc, alors qu'elle est de $157\text{-}177 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ et de $162\text{-}180 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ à l'ICB et à l'IC pour le cas fcc. À des concentrations plus élevées (15 % et 25 %), pour les phases bcc et fcc, la conductivité thermique se situe entre $75 \text{ et } 140 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ entre 320 et 360 GPa. Par rapport à d'autres résultats, notre conductivité thermique est proche des mesures précédentes telles que Zhang et al. (2021) et Ohta et al. (2016) qui trouvent respectivement $207 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ et $226 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ aux conditions de la frontière noyau-manteau (CMB) [71, 72].

Et aussi, très proches des first principales estimations de la conductivité thermique qui sont $\sim 130\text{-}140 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$ et $144 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$ respectivement de de Koker et al.,(2012) et Pozzo et al., (2012) [12, 50]. Mais elles sont supérieures à l'estimation théorique antérieure de $46 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$ [11, 73].

Il faut noter que dans cette étude, nous trouvons tous les résultats à $T=0 \text{ K}$ (état fondamental) basés sur la théorie de la fonction de densité. Comparaison avec d'autres travaux expérimentaux de la résistivité électrique Il y a quelques différences numériques. En effet, nous avons travaillé à température finie.

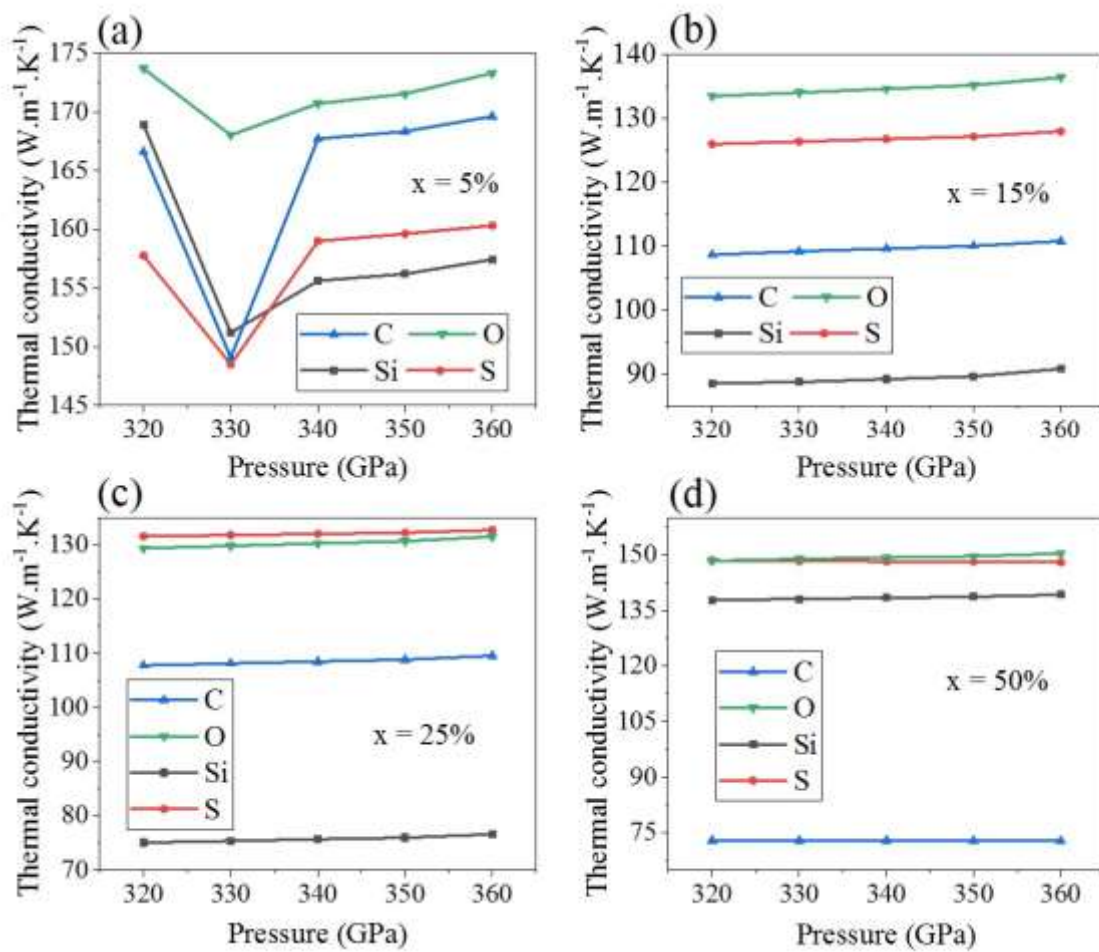


Figure III.2.13. Conductivité thermique des systèmes bcc ternaires Fe-Ni-R (R = C, O, Si et S) en fonction de la pression pour des concentrations d'impuretés de (a) 5%, (b) 15%, (c) 25% et (d) 50% à 5500 K.

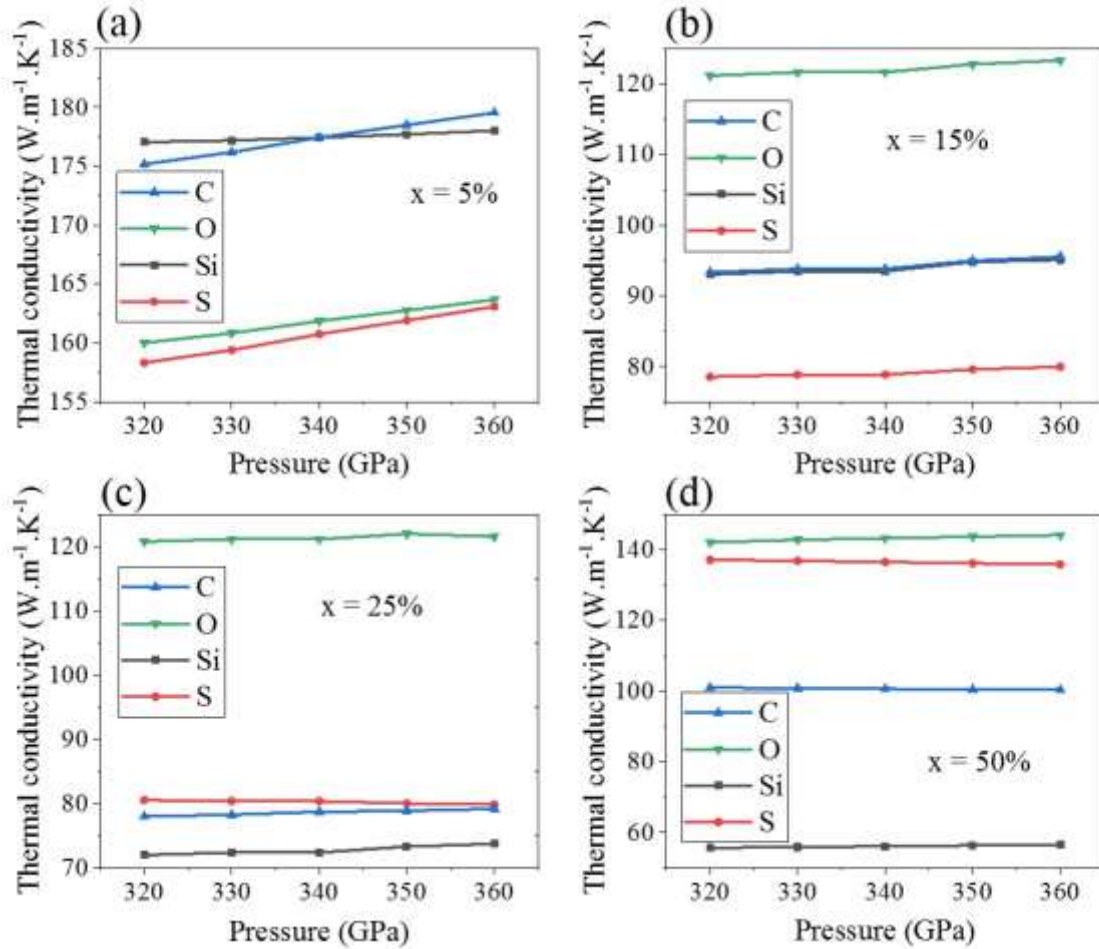


Figure III.2.14. Conductivité thermique des systèmes fcc ternaires Fe-Ni-R (R = C, O, Si et S) en fonction de la pression pour des concentrations d'impuretés de a) 5%, b) 15%, c) 25% et d) 50%. Tous les calculs ont été effectués à 5500 K.

III.4. CONCLUSIONS

Dans cet article, nous avons étudié les propriétés structurales, énergétiques, électroniques et de transport des alliages ternaires bcc et fcc Fe et Ni dopés avec des éléments légers dans des conditions similaires à celles du noyau terrestre. Les concentrations des éléments dopants vont de 2,5 % à 50 %. Tous les matériaux ont été calculés pour être énergétiquement stables.

Le noyau de la Terre contient des éléments légers, ce qui diminuera probablement la contribution de la diffusion électron-phonon à la conductivité thermique de 10 à 20 % [71, 50, 42]. En outre, la fusion entraînera une diminution de la densité, ce qui réduira encore davantage la contribution électron-phonon [74] et de la contribution électron-électron. Dans un hôte de Fe + 10% Ni dans la phase bcc, on a trouvé que la résistivité électrique qui sature à partir d'une valeur de 30% pour le dopage avec Si, S, C, O. Contrairement à bcc, pour fcc, les

cas dopés avec C et S montrent une inversion au-delà de 30% de concentration et celui correspondant à Si, ne converge pas même à 50%. La conductivité thermique à la limite extérieur-intérieur du noyau est d'environ $75 \text{ à } 140 \text{ W.m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ pour les composés contenant C, O, Si et S dans les conditions du noyau pour fcc et bcc. Cette valeur est plus élevée que les valeurs précédemment rapportées dans la littérature.

Il serait donc intéressant de les étudier plus avant en incluant davantage d'effets de diffusion, par exemple des effets phononiques, afin d'identifier précisément la puissance nécessaire pour soutenir la géodynamo. Selon nos estimations, la conductivité thermique élevée ne devrait nécessiter qu'une petite quantité de puissance pour la dynamo entraînée par la convection. Il convient également de noter que les conductivités thermiques très élevées d'environ $220 \text{ W.m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ telles que rapportées [50] soulèvent également des inquiétudes quant à la dissipation d'énergie. Nos valeurs rapportées sont proches de celles obtenues par Xu *et al.* [51] et elles expliquent bien la divergence entre une gamme bien connue de conductivités thermiques et la puissance requise pour maintenir une géodynamo basée sur la convection.

Article 1:

Physics of the Earth and Planetary Interiors 304 (2020) 106465



Contents lists available at ScienceDirect

Physics of the Earth and Planetary Interiors

journal homepage: www.elsevier.com/locate/pepi



Electrical and thermal transport properties of Fe–Ni based ternary alloys in the earth's inner core: An ab initio study

Mustapha Zidane^a, El Mehdi Salmani^{a,*}, Arnab Majumdar^b, Hamid Ez-Zahraouy^a, Abdelilah Benyoussef^{a,c}, Rajeev Ahuja^{b,d}

^a Laboratory of Condensed Matter and Interdisciplinary Sciences Department of Physics, Faculty of Sciences, Mohammed VI University, Rabat, Morocco

^b Materials Theory Division, Department of Physics and Astronomy, Uppsala University, SE-75121 Uppsala, Sweden

^c Hassan II Academy of Science and Technology, Rabat, Morocco

^d Department of Materials Science and Engineering, Royal Institute of Technology, SE-10644 Stockholm, Sweden

ARTICLE INFO

Keywords:

Inner core
Fe–Ni alloys
Kubo–Greenwood
Kubo–Greenwood
Electrical resistivity
Thermal conductivity

ABSTRACT

Besides iron, the Earth's core also contains 5–10% of nickel and several light elements such as H, C, N, O, Si and S. Fe–Ni alloys have been considered as the host material with 10% Ni. The impurity atoms which are comprised of the light elements have been incorporated at different concentrations in the host alloy, giving rise to ternary alloys. All these systems have been subjected to compression at pressures similar to that in the inner core of the Earth. The atomic concentration of the impurities has been varied from 2.5% to 50%. The formation enthalpies suggest that these ternary alloys are energetically favorable. The impurity resistivity is calculated using the Kubo–Greenwood formula. At approximately ~20% of atomic concentration of impurities, the electrical resistivities start to increase. For lesser percentage of hydrogen, the impurity resistivity is in the same range as that of the host. But once the concentration of hydrogen increases, the impurity resistivity becomes very high. Generally, the resistivities are seen to plummet with increasing pressure. Using the Wiedemann–Franz law, the thermal conductivities were also determined from the calculated electrical resistivities for both varying concentration and pressure. On compression, the thermal conductivities increased by approximately 9% in the inner core pressure range.

1. Introduction

The thermodynamic activities that take place within the deep interiors of the Earth make it an enormous heat engine. All the dynamics which are thermal in nature occur due to the decay of radiogenic isotopes and slow cooling, eventually giving rise to plate tectonics, earthquakes, volcanoes, formation of islands, etc. Another important manifestation is the presence of the geomagnetic field. Additionally, heat conduction within the Earth leads to heat loss at the planetary surface (Lay et al., 2008). In order to model the interiors of the Earth, it is imperative to have a clear understanding of the transport properties of the materials in the core region of the Earth. Amongst the various transport properties that are studied (de Wije et al., 1995), the thermal and electrical conductivities of iron at the Earth's core conditions (pressures between ~125 and ~385 GPa and temperatures between 4000 and 6000 K), that correspond to depths of ~2900 km to ~5400 km, are of paramount significance for the determination of the evolution of the diffusion of heat and magnetic field in the core. Iron is

one of the most abundant elements in the Earth and is used in a myriad of applications. Its transport properties at extreme conditions of high pressures and temperatures in the core can help determine the magnetic processes in the core of the Earth. This also leads to a better understanding of the phase transition of iron at high pressures and temperatures. For instance, on compression, the ground state body centered cubic (bcc) iron transforms to a hexagonal close packed (hcp) lattice (Fuller and Peierl, 1982; Kasper and Mitchell, 1969; Wong et al., 1968).

In literature, both the electrical and thermal conductivities of iron have been obtained by extrapolating data from near ambient conditions (Stacey and Anderson, 2001; Stacey and Loper, 2007). This is due to the fact that till a few years back, it was very difficult to achieve very high pressures and temperatures. In an experimental work, Garg et al. reported an abrupt increase of the electrical resistance for iron compressed in a diamond anvil cell up to 25 GPa in quasi-hydrostatic conditions (Garg et al., 2004). Over the years, both experimental and computational techniques have also become more sophisticated. Very high pressure experiments have been carried out on iron as well (B)

* Corresponding author.

E-mail address: elmehtsalmani@gmail.com (E.M. Salmani).

<https://doi.org/10.1016/j.pepi.2020.106465>

Received 10 September 2019; Received in revised form 30 December 2019; Accepted 2 March 2020

Available online 06 March 2020

0031-9201/© 2020 Elsevier B.V. All rights reserved.

Article 2:

J. Earth Syst. Sci. (2022) 131:221
<https://doi.org/10.1007/s12040-022-01973-3>

© Indian Academy of Sciences



Determination and comparison of the electrical and thermal transport properties of BCC and FCC Fe–Ni based ternary alloys in the Earth’s inner core

MUSTAPHA ZIDANE¹, EL MEHDI SALMANI^{1,*}, ARNAB MAJUMDAR²,
BADR AIT SYAD¹, HAMED EZ-ZAHRAOUI², ABDELLAH BENYOUSSEF^{3,3}
and RAJEEV ABHJA^{2,4}

¹Laboratory of Condensed Matter and Interdisciplinary Sciences (LaMCSci), Unité de Recherche Labellisée CNRST, Mohammed V University, Rabat, Morocco.

²Materials Theory Division, Department of Physics and Astronomy, Uppsala University, SE-75121 Uppsala, Sweden.

³Hassan II Academy of Science and Technology, Rabat, Morocco.

⁴Department of Materials Science and Engineering, Royal Institute of Technology, SE-10044 Stockholm, Sweden.

*Corresponding author. e-mail: elmehdisalmani@gmail.com

MS received 20 January 2021; revised 31 January 2022; accepted 21 May 2022

The Earth’s core contains, in addition to iron, 5–10% nickel and many light elements such as C, O, Si and S, among others. For this work, we consider binary Fe–Ni alloys with 10% Ni as host material, doped with light elements as impurity atoms. The phases considered for the Fe–Ni host alloy are face-centered cubic (fcc) and body-centred cubic (bcc). At different concentrations of 2.5–50%, the impurity atoms C, O, Si and S were placed in the host Fe–Ni alloy to create ternary alloys. The resulting ternary systems are exposed to a pressure equivalent to that existing at the Earth’s core. As shown by their formation energies, these alloys are stable and advantageous. The calculation of the resistivity of the impurities was performed with the help of the Kubo–Greenwood formula. Compared to fcc, in the case of bcc, electrical resistivities begin to saturate at about 30% of the atomic concentration of the impurities. Thermal conductivity was also determined from electrical resistivities calculated for varying concentrations and pressures according to Wiedemann–Franz law. In the case of compression, we observe a rise in thermal conductivity of about 1.5% of the core’s internal pressure. The reported thermal conductivities support the notion of maintaining a convection-induced geodynamo.

Keywords. Fe–Ni alloys; light elements; electrical resistivity; *ab-initio* method; bcc and fcc crystal structure; Earth’s inner core.

1. Introduction

In the depths of the Earth, the thermodynamic phenomena that take place constitute a gigantic heat engine. Thermal phenomena that occur inside the Earth lead to plate tectonics, earthquakes,

volcanoes and island creation, the presence of the geomagnetic field, etc. While it acts as a huge heat engine, the heat conduction within the Earth’s interior causes a loss of heat on the surface of the planet (Lay *et al.* 2008). In order to model the interior of the Earth with maximum accuracy, we

Published online: 15 October 2022

CHAPITRE IV

**Propriétés Thermo physiques des
mélanges d'hélium et d'hydrogène sous
haute pression prédites par des calculs
ab-initio : implications pour les planètes
Saturne et Jupiter**

IV.1. Introduction

Les propriétés thermodynamiques et physiques des mélanges d'Hélium (He) et d'Hydrogène (H) sont cruciales d'un point de vue astrophysique. De nos jours, il est bien connu que ces deux éléments constituent environ 95% de la matière du système solaire. L'équation à haute pression de l'état He dopé avec H est calculée dans le cadre de la théorie fonctionnelle de la densité (DFT) pour trois structures cristallographiques. Les structures cubiques centrées sur le corps (BCC), cubiques centrées sur la face (FCC) et hexagonales compactes (HCP) ont été étudiées. Les équations d'état (EOS) sont fournies pour les mélanges $\text{He}_{0.90}\text{H}_{0.10}$ et $\text{He}_{0.70}\text{H}_{0.30}$ et l'énergie de ces mêmes mélanges est calculée avec les structures précédentes. La structure de bande pour des pressions de 0, 75 et 150 GPa a été estimée par nos calculs pour les structures cristallines présumées dans le cas de l'He pur et du mélange $\text{He}_{0.70}\text{H}_{0.30}$ pour comparaison. Les coupures k_x - k_y des fonctions spectrales de Bloch (FSB) sont présentées pour l'He pur et le mélange $\text{He}_{0.70}\text{H}_{0.30}$ pour les trois structures afin d'explorer l'impact du dopage sur les propriétés électroniques. En outre, des calculs de résistivité électrique des structures mentionnées ont été effectués pour des mélanges contenant 10, 15, 20 et 30% de H. Au stade final, l'enthalpie (ΔH) de ces derniers mélanges a été déduite pour les trois structures cristallines.

Notre objectif dans cette recherche théorique est d'explorer la construction du diagramme de phase des mélanges He et H, puis de calculer certaines propriétés thermodynamiques et physiques de ces mélanges dans des conditions extrêmes de valeurs de pression pouvant atteindre 150 GPa afin de contribuer à une meilleure compréhension des intérieurs des planètes géantes appartenant au système solaire. Alors que la plupart des travaux se sont concentrés sur des fractions plus faibles, He se rapporte à ~8% de la fraction pour imiter les conditions joviennes. Dans cet article, nous nous sommes concentrés sur la fraction supérieure de He dans le mélange. A partir des propriétés thermophysiques et des calculs de structure de bande, nous étudions le comportement électrique des mélanges et également celui de l'hélium pur sous haute pression. Les coupures de la surface de Fermi dans le plan (k_x , k_y) perpendiculaire à la direction k_z dans la zone de Brillouin nous permettent de corroborer le comportement électronique de ces matériaux. Le module apparent (B) est un outil permettant d'étudier les caractéristiques élastiques de l'He pur et des mélanges considérés. Ensuite, nous

évaluons la résistivité électrique pour assurer certains résultats des calculs de structure de bande. Enfin, les calculs d'enthalpie ont été présentés car cette grandeur physique nous donne une idée sur les valeurs approximatives des énergies à mettre en jeu pour métalliser les mélanges d'Hélium et d'Hydrogène. Les calculs sont effectués pour les mélanges He et H qui sont obtenus en remplaçant les atomes d'Hélium par ceux d'Hydrogène. En plus de certains calculs effectués dans le cas de l'Hélium pur, les quantités d'Hydrogène dans les mélanges considérés sont de 10% et 30%. Nos calculs théoriques sont menés pour trois structures cristallographiques supposées dans plusieurs références telles que le travail de Nabi (2005) [75], à savoir les structures Cubique centré sur le corps (BCC), Cubique à faces centrées (FCC), et Emballage fermé hexagonal (HCP).

IV.2. Méthodes de calcul

Nos calculs théoriques ont été effectués avec le code AkaiKKR (machikaneyama) [15] développé par Akai. Ce code met en œuvre plusieurs approximations telles que l'approximation du potentiel cohérent (CPA) et l'approximation du gradient généralisé (GGA). Cette dernière approximation est combinée avec l'approche de la fonction verte de Korrington Kohn Rostoker (KKR) et l'approximation de la sphère atomique (ASA). Les fonctions d'onde dans les sphères muffin-tin ont été considérées avec des harmoniques réelles jusqu'à $l = 2$, où l est le moment magnétique angulaire défini à différents sites. En outre, des points K jusqu'à 500 ont été utilisés dans la partie irréductible de la première zone de Brillouin pour assurer la convergence de l'énergie. L'approximation relativiste scalaire a été utilisée avec le nombre quantique de moment angulaire l jusqu'à 3 afin que les orbitales s, p, d et f puissent être considérées. En ce qui concerne la résistivité électrique, les calculs ont été effectués en utilisant la formule de Kubo-Greenwood avec la correction de sommet incluse dans le paquet Spin Polarized Relativistic Korrington Kohn Rostoker (SPR-KKR) [52]. La théorie de la réponse linéaire par le biais de l'équation de Kubo-Greenwood [18-19] (Eq. (IV.1)) est considérée comme une méthode efficace permettant d'évaluer les éléments diagonaux du tenseur de résistivité.

$$r_{\mu\mu}^{-1} = \frac{\hbar}{pV_{cryst}} Tr \langle j_{\mu} \text{Im} G^{+}(E_F) j_{\mu} \text{Im} G^{+}(E_F) \rangle_{conf} \quad (IV.1)$$

Où μ est la composante spatiale de l'opérateur de densité de courant $\mathbf{j}$ due aux électrons. $G^+(E_F)$ est la limite latérale positive de la fonction de Green à une seule particule au niveau d'énergie de Fermi E_F . Lorsqu'un système physique comprend certaines impuretés, la fonction de Green retardée dans la théorie de Kubo-Greenwood n'acquiert plus la forme diagonale. Dans ce cas, la théorie doit prendre en compte la diffusion intra et interbande dans toute la zone de Brillouin. En d'autres termes, la théorie de la diffusion multiple doit être combinée avec la méthode KKR pour le calcul de la structure de bande, la fonction verte électronique dans l'espace réel est calculée et exprimée en termes d'opérateur de chemin de diffusion t [17].

$$G^+(r_n, r_m, E) = \sum_{Q, Q'} Z_Q^n(r_n, E) t_{QQ'}^{nm}(E) Z_{Q'}^m(r_m, E) + G_{in}^+(r_n, r_m, E) \quad (IV.2)$$

Où $Z_Q^n(r_n, E)$ sont les solutions de l'équation de Schrödinger pour un potentiel au site du réseau n . Q est le nombre quantique combiné (l, m_l) pour le cas scalaire-relativiste. En utilisant la fonction de Green en appliquant la KKR-CPA, à partir de l'équation (1), la résistivité résiduelle peut être estimée dans les alliages comprenant un désordre aléatoire à la température de 0 K. Dans l'équation (IV.1), la valeur moyenne est calculée sur diverses configurations dans ces alliages. Butler en 1985 est le physicien qui a pu établir la méthode de calcul permettant l'obtention de la moyenne configurationnelle de deux fonctions de Green au sein du KKR-CPA [19]. Nous avons effectué les calculs du volume, de l'enthalpie et du module apparent ainsi que de la pression en utilisant la Théorie de la Densité-Fonctionnelle (DFT) en utilisant le code du package quantum espresso (Version 6.2.1) [20]. Dans ces calculs d'espresso quantique, nous avons utilisé l'Approximation du Gradient Généralisé (GGA) basée sur la fonction Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE) combinée avec la méthode du pseudo-potentiel, qui est une base d'onde plane (PW).

IV.3. Résultats et discussions

IV.3.1. Équation d'état (EOS) et énergie cohésive

Nous avons montré comment le dopage à l'hydrogène a un impact sur l'EOS des mélanges de He et H. Les trois structures cristallines mentionnées précédemment sont considérées et les mélanges ont été comprimés à des pressions allant de 0 à 150 GPa. Deux quantités de H, à

savoir 10% et 30%, ont été considérées. Ensuite, nous cherchons à comparer la stabilité des trois structures cristallines, l'énergie de chaque structure cristallographique est également évaluée. Dans un travail précédent mené par [75], la structure cristalline HCP a été démontrée comme étant stable mécaniquement et thermodynamiquement même lorsque la pression atteint sa plus grande valeur qui, dans leur travail, est de 150 GPa. Dans la Figure.IV.1a, nous présentons les EOS pour les structures cristallographiques mentionnées de l'Hélium pur tandis que dans la Figure 1b nous avons tracé les EOS des mélanges. On peut observer que pour $\text{He}_{0.90}\text{H}_{0.10}$, lorsque la pression augmente, le volume diminue de manière drastique jusqu'à 25 GPa dans toutes les structures. Ensuite, à partir de cette valeur de pression, le volume de chaque structure diminue très lentement. Au-delà de 75 GPa, les taux de compressibilité sont assez similaires pour les trois phases, les courbes devenant à peu près parallèles. Un comportement EOS similaire est trouvé dans le mélange $\text{He}_{0.70}\text{H}_{0.30}$ (Figure.IV.1b) même si, il faut noter que quelle que soit la catégorie de la structure cristalline, le volume correspondant à chaque valeur de pression reste plus petit comparé au mélange $\text{He}_{0.90}\text{H}_{0.10}$. Cette différence est intuitive et attendue puisqu'elle est due à la petite taille des atomes d'hydrogène par rapport à ceux d'hélium. En explication, plus le dopage en hydrogène est important, plus la structure est compressible ; ceci est dû à la taille des atomes d'hydrogène.

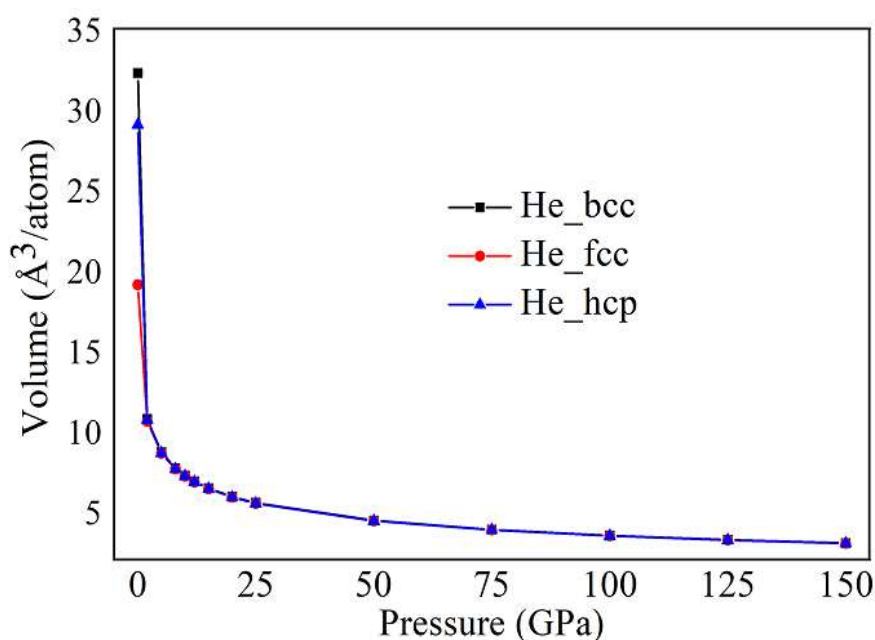


Figure.IV.1a. tracés de l'EOS des structures cristallines BCC, FCC et HCP de l'hélium pur en fonction de la pression dans la gamme 0-150 GPa.

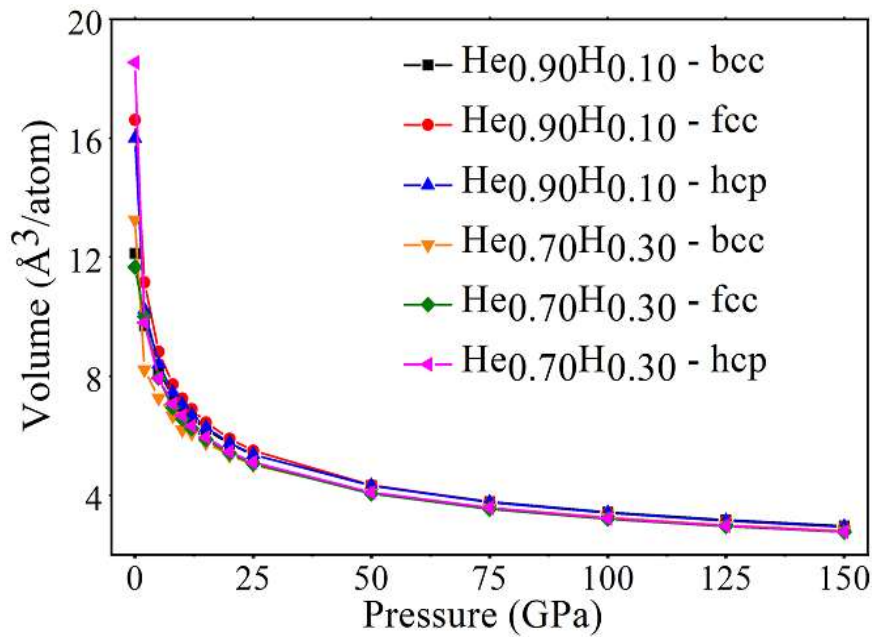


Figure.IV.1b. Tracés de l'EOS pour les structures cristallines BCC, FCC et HCP des mélanges d'hélium et d'hydrogène correspondant à des valeurs de dopage de 10% et 30% en fonction de la pression dans la gamme 0-150 GPa.

La stabilité des deux mélanges précédents est évaluée par des calculs de l'énergie cohésive correspondant à chacun d'eux et en fonction de la structure cristalline considérée. Dans le tableau IV.1., les résultats de nos calculs sont résumés. Selon les données précédentes, on peut conclure que la structure cristalline FCC semble avoir l'énergie la plus faible pour les deux quantités de dopage en hydrogène, ce qui démontre que cette structure est la plus stable par rapport aux autres structures cristallines. Ces résultats montrent globalement que He et H peuvent se mélanger lorsqu'ils sont soumis à des valeurs de pression élevées et que leur mélange donne lieu à des structures stables.

Tableau IV.1. Energie calculée par atome en Ry correspondant aux trois structures cristallographiques pour les mélanges d'hélium et d'hydrogène correspondant à 10% et 30% de dopage hydrogène.

Pression	Structures	BCC	FCC	HCP
0 GPa	H	-5.78642	-5.78666	-5.78670
	H _{0.90} H _{0.10}	-5.30624	-5.30238	-5.30666
	H _{0.70} H _{0.30}	-4.33803	-4.36210	-4.39277
75 GPa	H	-5.72966	-5.73105	-5.73255
	H _{0.90} H _{0.10}	-5.25214	-5.24416	-5.25243
	H _{0.70} H _{0.30}	-4.30940	-4.31318	-4.33207
150 GPa	H	-5.68915	-5.68998	-5.69006
	H _{0.90} H _{0.10}	-5.21188	-5.20324	-5.21198
	H _{0.70} H _{0.30}	-4.27132	-4.27512	-4.29371

L'EOS de l'hélium dans des conditions extrêmes de température et de pression a été établie théoriquement dans le travail de Stixrude et al [76] au moyen de simulations de dynamique moléculaire. Selon cette étude, aucune preuve d'ionisation rapide sous pression n'a été trouvée pour l'hélium. En outre, leur EOS de l'hélium présentait une différence avec le modèle de plasma qui atteignait 50% aux conditions gazeuses joviennes. Le travail expérimental effectué par Lim *et al.* [77] pour étudier les possibilités de mélange entre He et H. Les résultats ont été obtenus pour différentes concentrations (He, H) telles que (90%, 10%), (70%, 30%), (50%, 50%), et (30%, 70%) en utilisant une spectroscopie confocale micro-Raman sensible, a présenté des preuves de l'existence d'un niveau suffisant de mélange entre He et H en tant que mélanges solides dans la structure HCP même à des pressions inférieures à 100 GPa où ces deux éléments sont considérés comme inertes [78]. Dans une autre recherche expérimentale [77], le comportement en compression des mélanges de He et H a été étudié sous haute pression en utilisant la diffraction des rayons X par synchrotron sur poudre. Cette étude a révélé que les mélanges sont stables dans la structure HCP pour des pressions atteignant 160 GPa. Cependant, les diagrammes de rayons X montrent que la structure HCP développe des signes de distorsion dans le plan (100). La distorsion a été interprétée comme étant liée à la nature hétérogène du solide riche en hélium provenant d'inclusions d'hydrogène dans le réseau HCP de l'hélium. Sur la base de nos résultats, il est évident que les mélanges dans la phase HCP sont énergétiquement les plus favorables.

IV.3.2. Structure de Bande

Pour mettre en évidence l'influence sur les propriétés électroniques du remplacement des atomes d'Hélium par ceux d'Hydrogène, nous avons calculé la structure de bande du mélange He pur et $\text{He}_{0.70}\text{H}_{0.30}$ pour les structures cristallines BCC, FCC et HCP. Les calculs ont été effectués pour trois valeurs de pression, à savoir 0, 75 et 150 GPa. Les figures 2 à 4 représentent les résultats obtenus pour le BCC, le FCC et le HCP respectivement pour les valeurs de pression mentionnées. Sur la base de ces résultats, concernant l'He pur, un comportement isolant est clairement démontré quelle que soit la nature de la structure cristalline adoptée par cet élément. Cette non-métallicité de l'He pur peut être observée dans la position de la bande de valence en contraste avec le niveau de Fermi illustré par la ligne bleue pointillée. Cette constatation est confirmée par les résultats de nombreux travaux théoriques et expérimentaux menés sur ce sujet. Par exemple, Celliers et al [79], en combinant des techniques de cellule diamant et d'onde de choc pilotée par laser, ont démontré que l'hélium dense chaud devient métallique au-dessus de densités d'environ $1,9 \text{ g/cm}^3$. La transition de la phase non métallique à la phase métallique de l'Hélium pur a été étudiée en détail, à différentes valeurs de pression et de température, par Zhang et al [80]. Dans leur travail, ils ont effectué des calculs dans le cadre de la DFT dans le schéma GGA pour évaluer la conductivité électrique de l'He pur pour des valeurs extrêmes de température et de pression. Ils ont constaté que l'He se comporte comme un isolant jusqu'à ce que la température et la pression atteignent des valeurs extrêmes simulant les conditions joviennes. Dans ces études, il a été souligné que l'augmentation de la température entraîne une diminution de la bande interdite de l'He. Les figures 2-4 montrent également que l'augmentation de la pression de 0 à 75 puis 150 GPa entraîne une réduction de la valeur de la bande interdite de l'He pour les trois structures cristallines, ce qui est en accord avec le fait que l'hélium a tendance à se transformer en métal sous de très hautes pressions. En ce qui concerne $\text{He}_{0.70}\text{H}_{0.30}$, il se comporte comme un isolant à 0 GPa pour les trois structures. Ce comportement se transforme en métallique fort lorsque la pression passe à des valeurs de 75 puis 150 GPa. Le franchissement du niveau de Fermi par les bandes de conduction devient plus important lorsque la pression passe de 75 à 150 GPa, ce qui signifie que les pressions ont un impact considérable sur le comportement électronique des mélanges d'hélium et d'hydrogène. Ceci peut être interprété comme le fait que plus la pression est importante, moins la bande interdite devient importante dans le mélange $\text{He}_{0.70}\text{H}_{0.30}$. Cette influence reste moins appréciable pour l'He pur par rapport aux mélanges. Cette conclusion est tout à fait cohérente avec les travaux

de [79], qui suggèrent que la métallicité est proportionnelle à la densité. Il est à noter que la métallicité des mélanges He et H est plutôt liée à la métallicité de l'hydrogène comme prédit par [81]. En effet, la métallicité de l'hydrogène est connue pour être plus importante que celle de l'hélium sous haute pression [81].

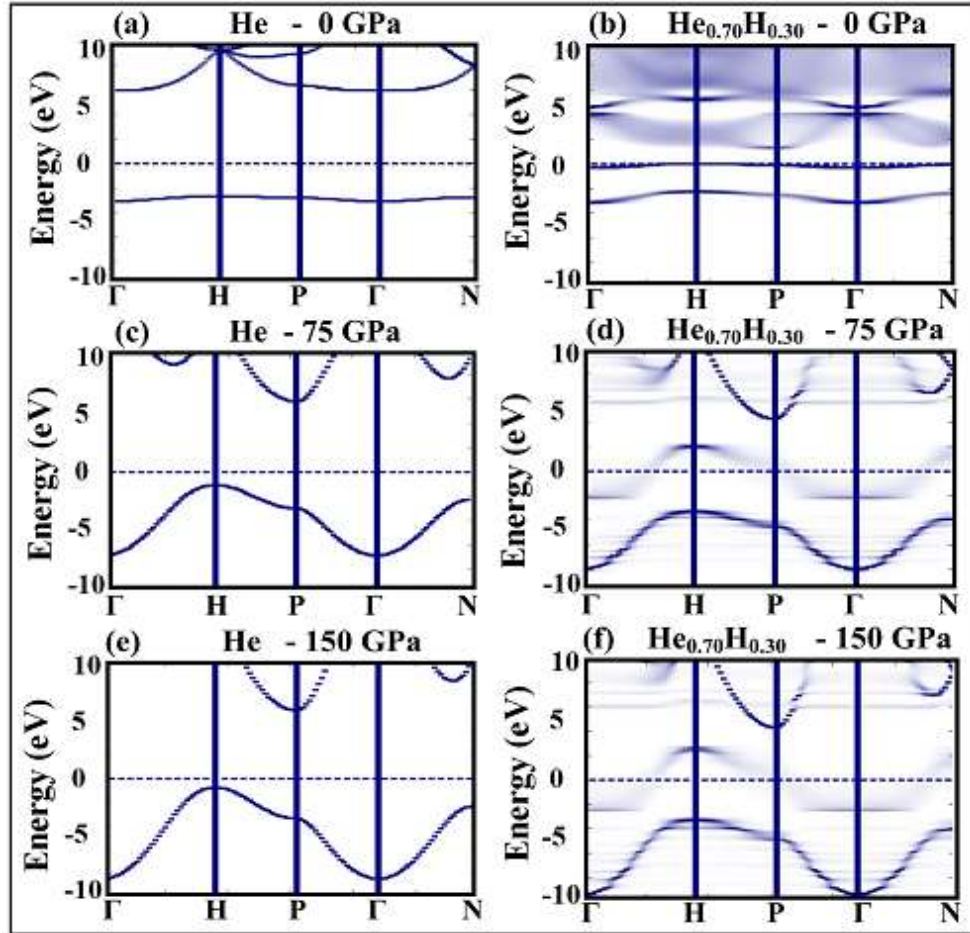


Figure IV.2. Structure de bande de He et He_{0.70} H_{0.30} de la structure BCC. a-b) 0 GPa avec le volume de 64,48 Å³, c-d) 75 GPa avec le volume de 7,74 Å³ et e-f) 150 GPa avec le volume de 6,05 Å³.

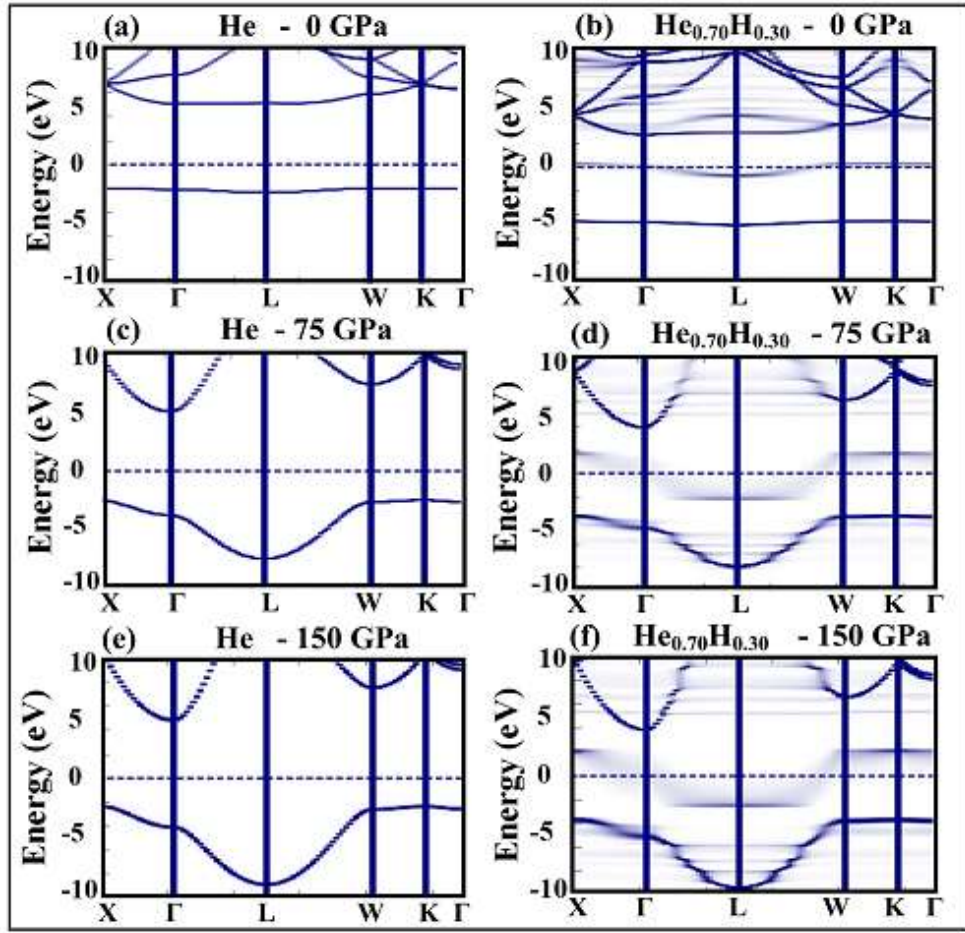


Figure IV.3. La structure de bande de He et He_{0.70} H_{0.30} de la structure FCC. a-b) 0 GPa avec le volume de 76,33 Å³, c-d) 75 GPa avec le volume de 15,40 Å³ et e-f) 150 GPa avec le volume de 12,06 Å³.

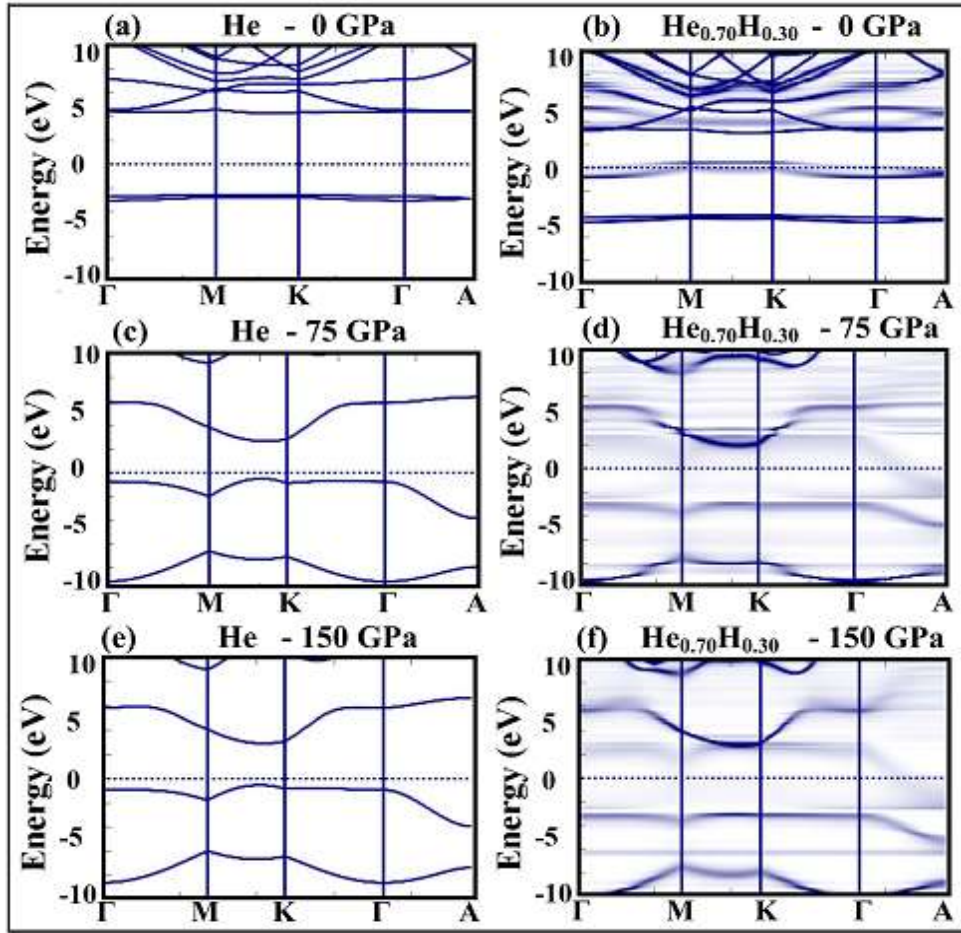


Figure IV.4. Structure de bande de He et He_{0.70} H_{0.30} de la structure HCP. a-b) 0 GPa avec le volume de 58,06 Å³, c-d) 75 GPa avec le volume de 7,52 Å³ et e-f) 150 GPa avec le volume de 5,87 Å³.

De plus, un phénomène de dispersion dans la structure de bande du He_{0.70} H_{0.30} peut être clairement visualisé dans les trois figures précédentes spécifiquement pour les valeurs de 75 et 150 GPa. Cette observation est liée au chevauchement des bandes de valence et de conduction dans ce mélange. La métallisation du He_{0.70}H_{0.30} provient de la forte liaison entre les orbitales voisines de l'hydrogène et de l'hélium. Le phénomène de dispersion est plus observable dans toutes les structures pour la valeur de pression de 150 GPa par rapport à 75 GPa. Cela peut être interprété par le fait que la pression favorise la liaison entre les orbitales voisines de H et He. Un phénomène similaire a été trouvé dans un autre travail de simulation de systèmes binaires Fe-Ni à l'intérieur de la planète Terre, soumis à de hautes pressions [82].

IV.3.3. Section transversale de la fonction spectrale de Bloch au niveau de Fermi

Pour confirmer les découvertes précédentes concernant les mélanges de H et He du point de vue du comportement électronique, les tracés des fonctions spectrales de Bloch (BSF) sont calculés pour le He pur et pour le mélange $\text{He}_{0.70}\text{H}_{0.30}$. Les calculs ont été effectués pour les trois mêmes valeurs de pression et les mêmes structures cristallines considérées. La fonction spectrale de Bloch donne un aperçu de la structure électronique de la matière. Elle permet également de calculer la surface de Fermi. Les figures IV.5 à IV.7 montrent un ensemble de coupes k_x - k_y des tracés d'intensité des fonctions de surface de Bloch (FBS) sur la zone de Brillouin sur un plan perpendiculaire à la composante k_z de la direction des vecteurs d'onde pour l'He pur ainsi que pour le mélange $\text{He}_{0.70}\text{H}_{0.30}$. On peut voir que les caractéristiques caractérisant la forme de la surface de Bloch dans le cas de l'He pur sont très proéminentes pour toutes les structures présumées et pour les trois valeurs de pression choisies. En ce qui concerne le mélange $\text{He}_{0.70}\text{H}_{0.30}$, contrairement à l'hélium pur, ces caractéristiques de la fonction de surface de Bloch au niveau de Fermi deviennent moins proéminentes. La proéminence devient remarquablement plus faible dans le cas de la structure cristalline HCP. Ce phénomène s'explique par l'impact des impuretés (atomes d'hydrogène dans notre cas) sur les propriétés électroniques, donc sur la structure de bande ainsi que sur la surface de Fermi. Pour interpréter le manque de proéminence dans le mélange $\text{He}_{0.70}\text{H}_{0.30}$, on peut en déduire que le dopage hydrogène influence le libre parcours moyen des électrons. En effet, la largeur de la surface de Fermi est inversement proportionnelle au libre parcours moyen électronique. De plus, la première limite de la zone de Brillouin ainsi que les paramètres du réseau sont inversement proportionnels les uns aux autres [80].

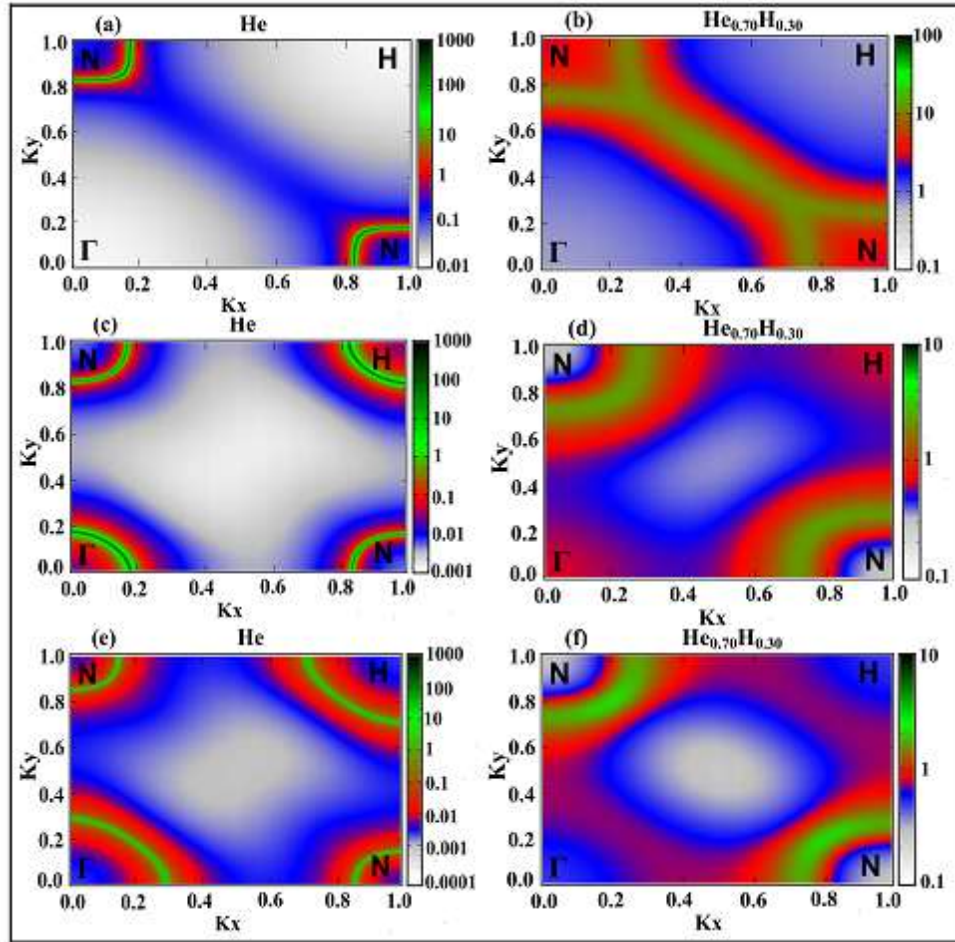


Figure IV.5. La surface de Fermi de He et $\text{He}_{0.70}\text{H}_{0.30}$ de la structure BCC. a-b) 0 GPa avec le volume de $64.48 \text{ \AA}^3$, c-d) 75 GPa avec le volume de $7.74 \text{ \AA}^3$ et e-f) 150 GPa avec le volume de $6.05 \text{ \AA}^3$.

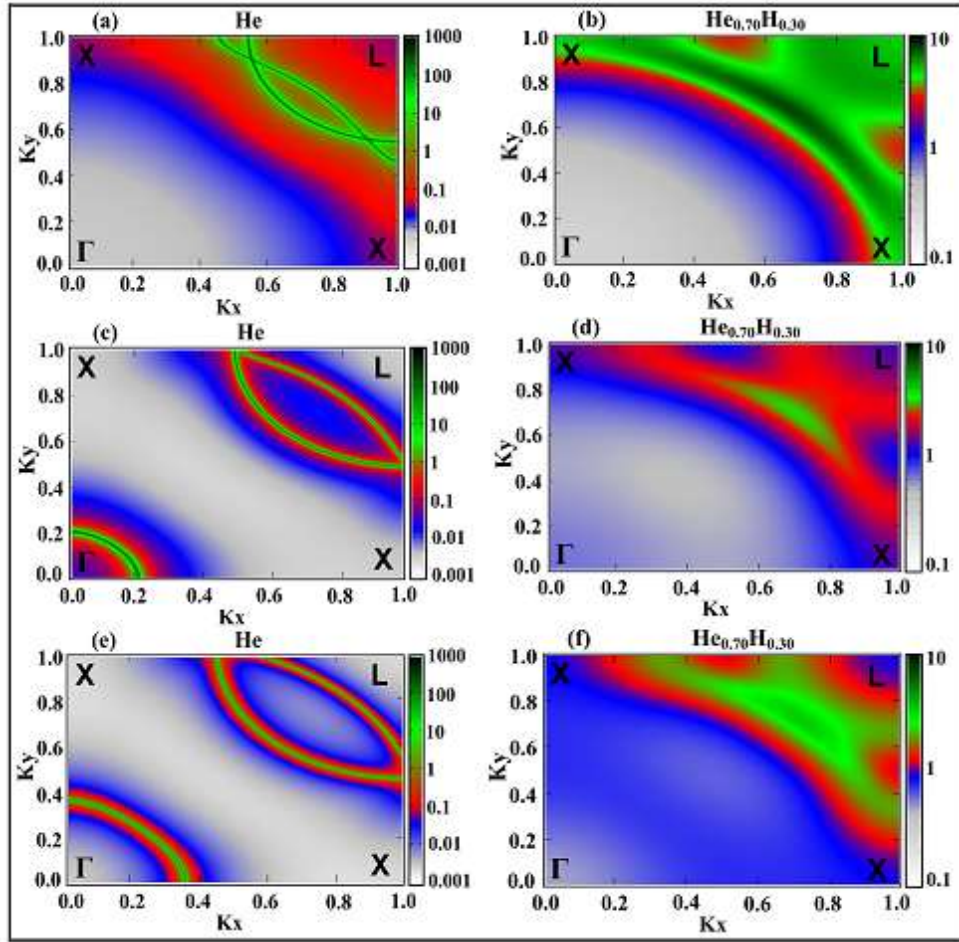


Figure IV.6. La surface de Fermi de He et $\text{He}_{0.70}\text{H}_{0.30}$ de la structure FCC. a-b) 0 GPa avec le volume de $76.33 \text{ \AA}^3$, c-d) 75 GPa avec le volume de $15.40 \text{ \AA}^3$ et e-f) 150 GPa avec le volume de $12.06 \text{ \AA}^3$.

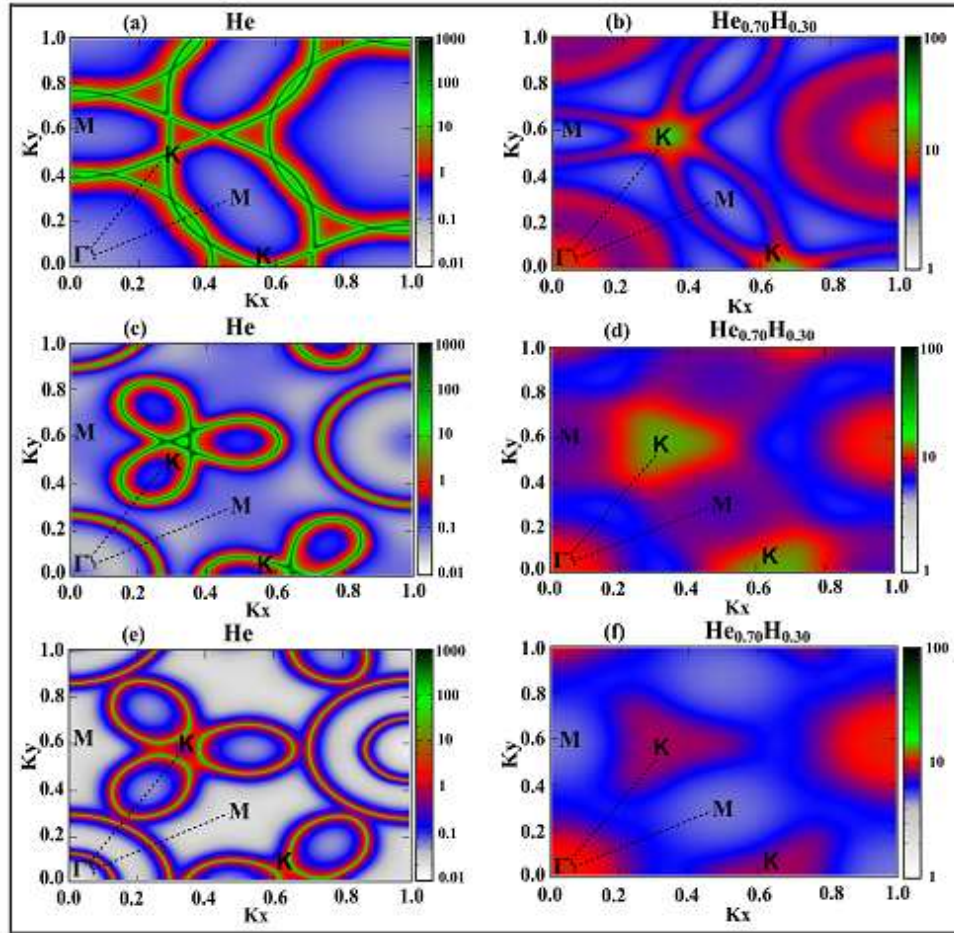


Figure IV.7. La surface de Fermi de He et $\text{He}_{0.70}\text{H}_{0.30}$ de la structure HCP. a-b) 0 GPa avec le volume de $58.06 \text{ \AA}^3$, c-d) 75 GPa avec le volume de $7.52 \text{ \AA}^3$ et e-f) 150 GPa avec le volume de $5.87 \text{ \AA}^3$.

IV.3.4. Résistivité électrique

Pour corroborer davantage les affirmations précédentes concernant les mélanges de He avec H, des calculs de résistivité électrique en fonction de la pression ont été effectués avec le code KKR. Dans les Figures IV.8 à IV.10 les résultats obtenus sont présentés dans le cas des structures BCC, FCC et HCP. Ici, nous avons utilisé plusieurs valeurs de dopage telles que 10, 15, 20 et 30%. D'après ces graphiques, l'augmentation de la concentration de dopage en hydrogène entraîne une augmentation de la résistivité électrique. De plus, lorsque la pression tend vers 150 GPa, la résistivité électrique diminue également, ce qui est cohérent avec les calculs de structure de bande. Cette tendance est plus visible dans le cas de la structure cristalline HCP. La saturation est censée être atteinte lorsque le libre parcours des électrons atteint la distance interatomique. Il est crucial de noter à ce stade que la plus grande variation

de la résistivité électrique est obtenue avec la structure HCP par rapport aux deux autres structures considérées. Cela signifie que les propriétés électroniques de He et des mélanges de H sont en quelque sorte plus sensibles au dopage par l'élément H dans cette structure particulière.

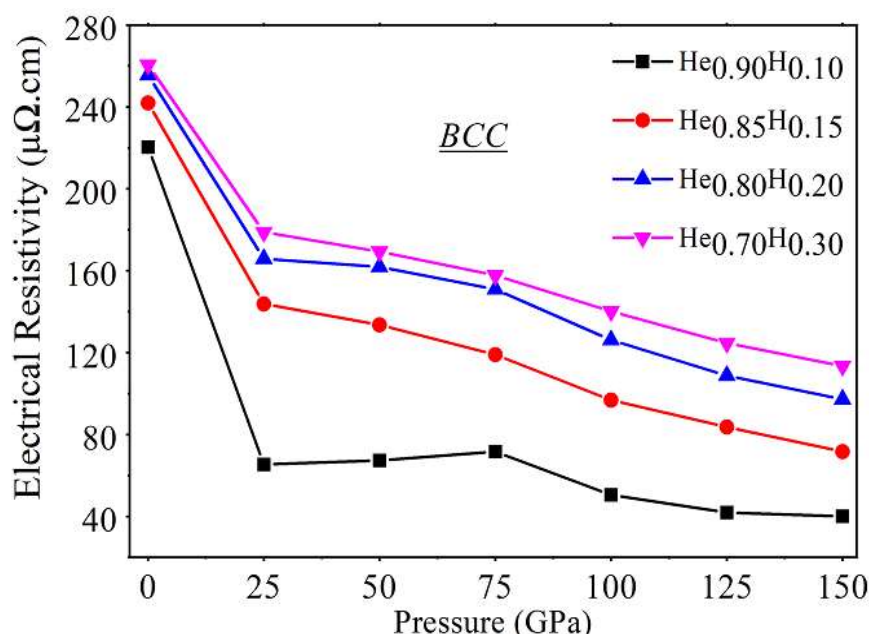


Figure IV.8. Résistivité électrique de He dopé par H en fonction de la pression de la phase BCC.

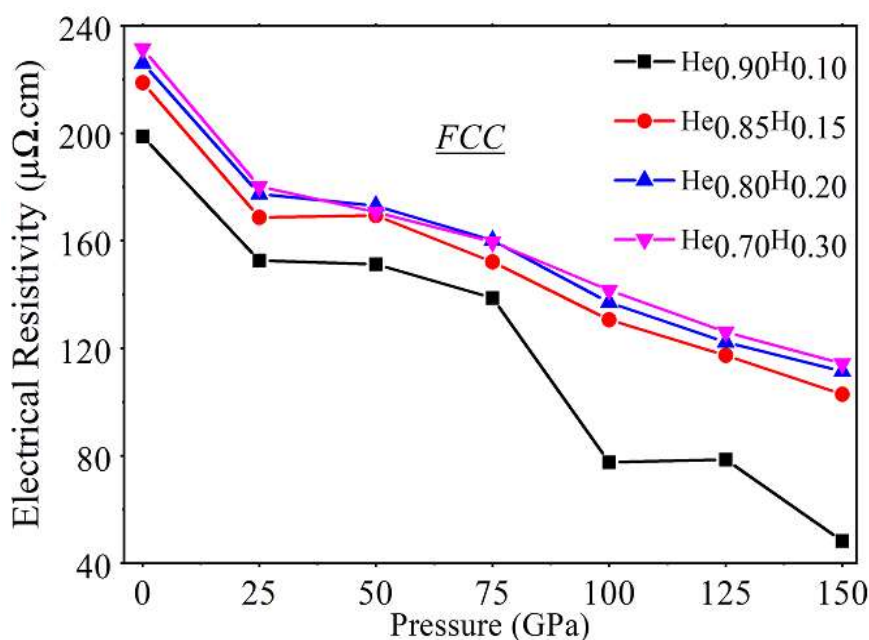


Figure IV.9. Résistivité électrique de He dopé par H en fonction de la pression de la phase FCC.

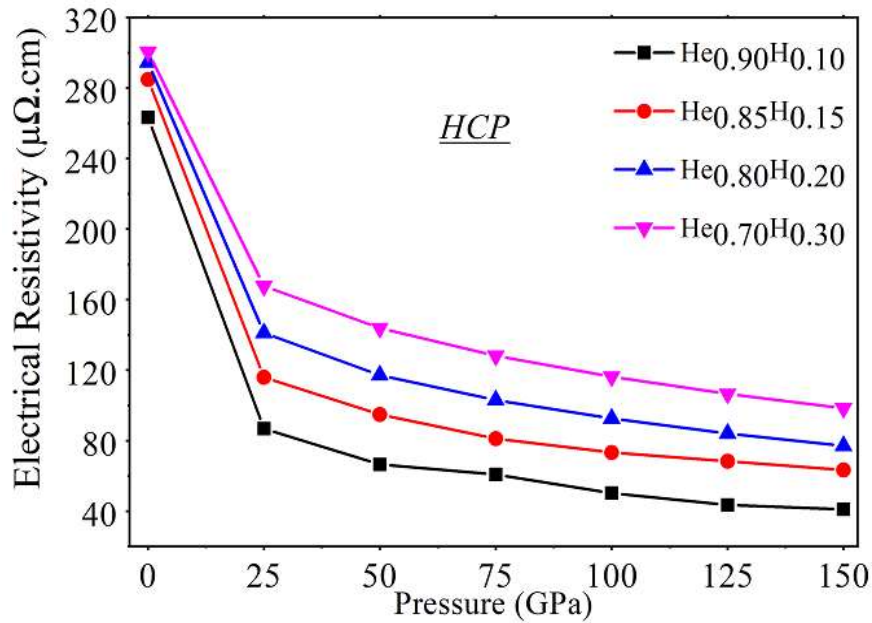


Figure IV.10. Résistivité électrique de He dopé par H en fonction de la pression de la phase HCP.

Nous pouvons conclure que les résultats de résistivité présentés dans les Figures 8-10 sont conformes au fait que tous les mélanges précédents se comportent comme des isolants à des valeurs de pression de 0 GPa pour les trois structures considérées et deviennent finalement métalliques à des pressions plus élevées. Cette conclusion est en accord avec les résultats de la structure de bande présentés dans les figures IV.2-IV.7, réalisés dans le cas de He_{0.70}H_{0.30}. Dans ces résultats de la résistivité électrique, nous ne présentons ni ne discutons aucun effet de la température.

IV.3.5. Propriétés du module de masse volumique

Pour mesurer la résistance mécanique à la compression des mélanges He et H, nous avons calculé la dépendance du module apparent (B) à la pression. Évidemment, cette quantité est importante puisqu'elle peut prédire le degré de stabilité du système physique sous haute pression. Dans la figure III.2.13, le module apparent des mélanges a été tracé pour deux mélanges He_{0.90}H_{0.10} et He_{0.70}H_{0.30} afin d'explorer les propriétés élastiques de ces mélanges. Cette figure montre que le module apparent est plus grand pour les deux mélanges lorsque la structure est HCP. Nous pouvons également percevoir que le module apparent est linéairement proportionnel à la pression pour tout l'intervalle des valeurs de pression pour toutes les structures. Sur la base de ces résultats, on peut comprendre que les deux mélanges dans la structure HCP sont compressibles.

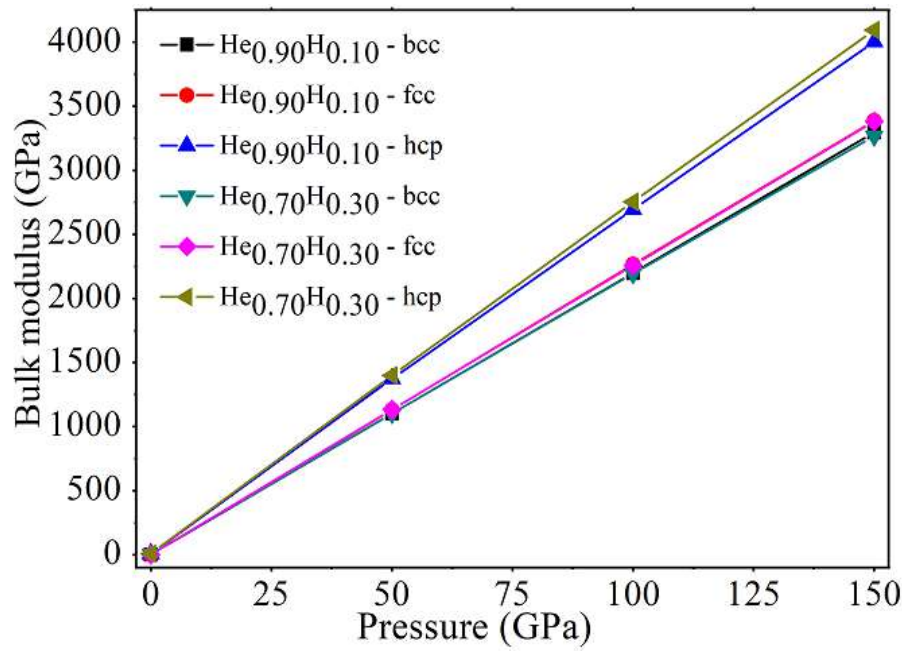


Figure IV.11. Le module apparent de $\text{He}_{0.90}\text{H}_{0.10}$ et $\text{He}_{0.70}\text{H}_{0.30}$ en fonction de la pression de ces structures BCC, FCC et HCP.

IV.3.6. Enthalpie

Dans la Figure IV.12, l'enthalpie des deux mélanges $\text{He}_{0.90}\text{H}_{0.10}$ et $\text{He}_{0.70}\text{H}_{0.30}$ est tracée pour les trois structures cristallines mentionnées précédemment. La nature des courbes d'enthalpie et leurs taux d'augmentation sont presque similaires dans toute la gamme de pression. En même temps, nous pouvons observer que l'enthalpie des deux mélanges dans la structure FCC présente les valeurs minimales, spécifiquement l'enthalpie correspondant à $\text{He}_{0.90}\text{H}_{0.10}$ dans la structure FCC, qui est très proche de celle de la structure HCP. Pour le cas de $\text{He}_{0.90}\text{H}_{0.10}$, l'enthalpie la plus faible est clairement montrée pour la structure HCP (Figure IV.12b). Toutes les valeurs calculées sont négatives, ce qui indique que la formation de ces mélanges à partir de leurs constituants s'accompagne d'une libération d'énergie. Cependant, l'énergie libérée diminue avec l'augmentation de la pression, ce qui signifie que la pression favorise la formation du mélange. Nos résultats indiquent une fois de plus la probabilité que le mélange hcp soit le plus stable bien qu'à des concentrations en H plus faibles. Par conséquent, les valeurs d'énergie et d'enthalpie concurrentes des structures FCC méritent une étude plus approfondie.

Nota bene : Dans ce travail, tous les résultats sont effectués à 0 K, ce qui est basé sur la théorie fonctionnelle de la densité (DFT). Par conséquent, comme la température est très basse, certaines différences numériques sont prévues par rapport à d'autres travaux expérimentaux.

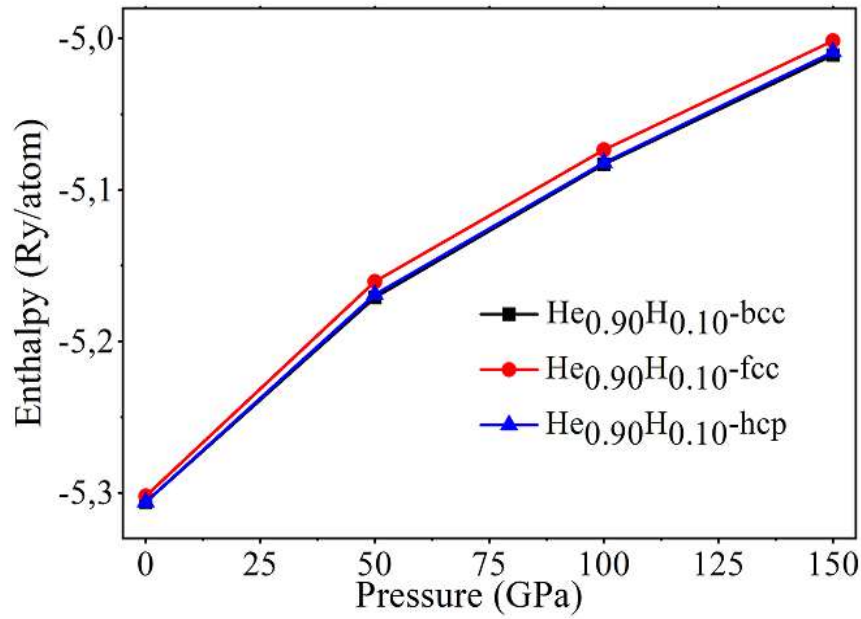


Figure IV.12a. L'enthalpie de He_{0.90}H_{0.10} en fonction de la pression de ces structures BCC, FCC et HCP.

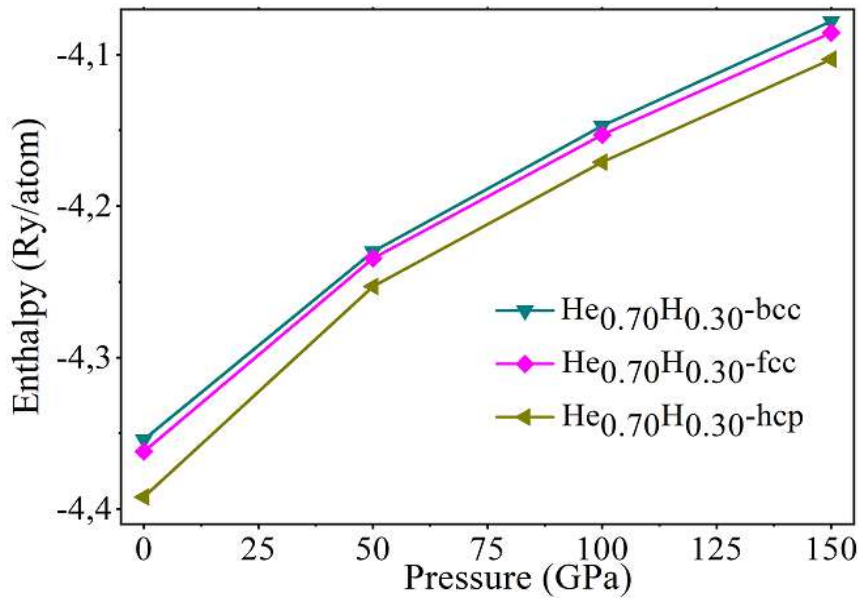


Figure IV.12b. L'enthalpie de He_{0.70}H_{0.30} en fonction de la pression de ces structures BCC, FCC et HCP.

IV.4. Conclusion :

Dans ce travail, nous avons étudié à l'aide de calculs DFT les propriétés thermodynamiques et physiques de mélanges d'hélium et d'hydrogène dans des conditions extrêmes de pressions

atteignant 150 GPa afin de comprendre comment la pression influence l'EOS de tels mélanges. Nous avons concentré notre attention sur le régime à forte concentration d'He et à faible concentration d'H. Ces dernières sont obtenues lorsque les atomes d'hydrogène se substituent aux atomes de carbone. Ces dernières sont obtenues lorsque les atomes d'hydrogène remplacent ceux d'hélium dans trois structures : FCC, BCC et HCP. De plus, le présent travail nous permet d'explorer l'impact du dopage hydrogène sur les structures électroniques des mélanges de ces deux éléments. Les principaux résultats de cette recherche peuvent être résumés comme suit : (i) à partir de l'EOS, les mélanges dans les trois phases montrent une compressibilité similaire. (ii) Le mélange basé sur la structure HCP s'est avéré être le plus stable de 0 à 150 GPa ; bien que le FCC soit prometteur et qu'une transition de phase probable puisse être observée en fonction de la concentration en H. (iii) L'hélium pur conserve son aspect isolant dans toute la gamme de pression et pour les trois structures alors que les mélanges passent d'un solide isolant à un solide conducteur à partir de 75 GPa, et cette transition est plutôt liée à l'effet de l'hydrogène comme invité dans la structure hôte He. (iv) L'injection d'hydrogène comme dopant a un impact appréciable sur la surface de Fermi et les propriétés électroniques de l'hélium pur. Ceci peut être observé dans les tracés BSF de la zone de Brillouin. Cette influence s'explique par l'influence sur le libre parcours des électrons causée par les atomes d'hydrogène. (v) les calculs d'enthalpie démontrent que la métallisation des mélanges d'He et de H nécessite plus d'énergie dans le cas des structures HCP et FCC contrairement aux autres structures. Ils fournissent également des informations sur les énergies nécessaires pour séparer les mélanges de He et de H de leurs constituants.

Article 3:

Chemical Physics 585 (2022) 111430



Contents lists available at ScienceDirect

Chemical Physics

journal homepage: www.elsevier.com/locate/chemphys



Thermophysical properties of helium and hydrogen mixtures under high pressure predicted by ab-initio calculations: Implications for Saturn and Jupiter planets

Mustapha Zidane^{a,*}, El Mehdi Salmani^{a,*}, Arnab Majumdar^{b,c}, Meryem Elmoulat^c,
Mustapha Bghour^d, A. Labrag^{e,f}, Hamid Ez-Zahraoui^g, Abdelilah Benyoussef^{h,i},
Rajeev Ahuja^{j,k}

^a Laboratory of Condensed Matter and Interdisciplinary Sciences, Department of Physics, Faculty of Sciences, Mohammed V University, Rabat, Morocco

^b Materials Theory Division, Department of Physics and Astronomy, Uppsala University, SE-75237 Uppsala, Sweden

^c University Mohammed V, Faculty of Sciences, Research Unit GeoRisk: Geological Risk, Baroud Avenue, Rabat 30140, Morocco

^d Hassan II Academy of Science and Technology, Rabat, Morocco

^e Department of Materials Science and Engineering, Royal Institute of Technology, SE-10044 Stockholm, Sweden

^f Research Team of High Critical Temperature Superconducting Materials, University of Ibn Zofir, Faculty of Sciences, BP 8100, Agadir, Morocco

^g The University of Ibn Zofir, Faculty of Applied Sciences, National Road N° 10 GEM Avenue, Ab Melloul, Morocco

ARTICLE INFO

Keywords:

K00-CPA

SPR-433

GGA

He-H

High-pressure equation of state

Band Modulus

Band structure

Partial Surface

Electrical resistivity

Isotropy

ABSTRACT

The thermodynamic and physical properties of Helium (He) and Hydrogen (H) mixtures are crucial from an astrophysical perspective. Nowadays, it is well known that these two elements constitute roughly 95% of the matter in the solar system. The high-pressure equation of the state doped with H is calculated in the framework of density functional theory (DFT) for three crystallographic structures. Namely, the Body Centered Cubic (BCC), Face Centered Cubic (FCC), and hexagonal close packed (HCP) structures have been studied. The equations of state (EOS) are provided for the $\text{He}_{0.50}\text{H}_{0.50}$ and $\text{He}_{0.20}\text{H}_{0.80}$ mixtures and the energy of the same mixtures are calculated with the earlier structures. The band structure for pressures of 0, 75 and 150 GPa were estimated by our calculations for the proposed crystal structures in the case of pure He and $\text{He}_{0.50}\text{H}_{0.50}$ mixture for comparison. The $k_x - k_y$ cuts of the Bloch Spectral Functions (BSF) are presented for the pure He and $\text{He}_{0.20}\text{H}_{0.80}$ mixtures for the three structures to explore the impact of doping on electronic properties. In addition, electrical resistivity calculations of the mentioned structures were carried out for mixtures with 10, 15, 20 and 30% of H. At final stage, the enthalpy (ΔH) of these latest mixtures have been deduced for the three crystal structures.

1. Introduction

Investigating physical properties of the Helium (He) and Hydrogen (H) mixtures under high pressure is of great interest for several reasons. These two elements comprise roughly 95% of the total planetary mass in the solar system, and it is common that Jupiter and Saturn mostly consist of He and H elements [1]. The physical properties of He and H mixtures under high-pressure conditions are very important for constructing the structure and dynamo models for Jupiter and Saturn planets. It is common knowledge that excess luminosity of Saturn remains a puzzling longstanding dilemma so far to be explained by scientists [2]. To begin with, it is essential to review the phase transitions of pure H and He

before discussing the Equations Of States (EOS) of these two elements. The phase diagram of H divulges many phase transitions and structures. Some investigators like Dias et al [3] and Dalladay-Simpson et al [4] ... have demonstrated that there are six insulating phases in the solid-state diagram of H. Previously, it was conjectured that solid hydrogen may become a conductor under high pressure values beyond 2.5 Mbar [5]. However, to underscore the non-metallic to metallic behavior in the H diagram, many challenges have been overcome to reach high pressures [6,7]. Despite all these difficulties, the Wigner-Huntington transition was observed at 4.95 Mbar [8]. Recently, theoretical calculations on hydrogen phase diagram have shown that the insulating molecular fluid goes to atomic conducting liquid [9–11]. Lorenzen et al. have predicted

* Corresponding authors.

E-mail addresses: mustapha.zidane@univ-mv.ma (M. Zidane), elmehtedsalmani@gmail.com (E.M. Salmani), arnab.majumdar@physics.uu.se (A. Majumdar).

<https://doi.org/10.1016/j.chemphys.2021.111430>

Received 26 July 2021; Received in revised form 3 November 2021; Accepted 16 December 2021

Available online 21 December 2021

0301-0104/© 2021 Elsevier B.V. All rights reserved.

CONCLUSION

GÉNÉRALE

Au cours de cette thèse, nous avons étudié les propriétés structurales, énergétiques, électroniques et de transport électrique et thermique, puis nous avons fait la comparaison entre les trois phases HCP, BCC et FCC des alliages ternaires constitués de fer, de nickel et d'éléments légers comme impuretés aux conditions du noyau terrestre. Les concentrations des éléments dopants vont de 2,5 % à 50 %. Tous les matériaux ont été calculés pour être énergétiquement stables. Dans un autre temps, nous avons fait à l'aide de calculs DFT la comparaison entre les trois phases HCP, BCC et FCC pour les propriétés thermodynamiques et physiques de mélanges d'hélium et d'hydrogène dans des conditions extrêmes de pressions atteignant 150 GPa afin de comprendre comment la pression influence l'EOS de tels mélanges. En se basant sur la méthode ab-initio Korringa Kohn Rostoker (KKR) et la méthode des ondes planes augmentées (APW) implémentées respectivement dans les codes KKR-CPA, SPR-KKR et Quantum Espresso dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de la densité. Le potentiel d'échange et de corrélation a été traité dans le cadre des deux approximations : l'approximation du gradient généralisé (GGA) et l'approximation de la densité locale (LDA).

Dans cette partie de travail, afin de comprendre comment la pression influence l'EOS de tels mélanges d'hélium et d'hydrogène (ces derniers sont obtenus lorsque les atomes d'hydrogène se substituent aux atomes d'hélium) pour les trois structures : FCC, BCC et HCP dans des conditions extrêmes de pressions atteignant 150 GPa. Nous avons étudié à l'aide des calculs DFT les propriétés physiques telles que les propriétés électroniques, les propriétés électriques et les propriétés thermodynamiques (la résistivité électrique, la conductivité thermique). La phase FCC a une transition de phase probable qui peut être observée en fonction de la concentration en H. Cette transition est plutôt liée à l'effet de l'hydrogène comme invité dans la structure d'hélium qui garde son aspect isolant pour toute la gamme de pression et pour les trois structures, alors que les mélanges passent d'un solide isolant à un solide conducteur à partir de 75 GPa. L'injection d'hydrogène comme dopant a un impact appréciable sur la surface de Fermi et les propriétés électroniques de l'hélium pur. Cette influence s'explique par l'influence sur le libre parcours des électrons causée par les atomes d'hydrogène. Puis, nous avons effectué des calculs de la résistivité électrique en fonction de la pression avec un pas de 25 GPa pour les trois types de structures. Aussi, nous avons fait des calculs du module de masse volumique (Bulk modulus) pour le cas de comparaison dans les trois phases de deux structures : $\text{He}_{0.90}\text{H}_{0.10}$ et $\text{He}_{0.70}\text{H}_{0.30}$. Les calculs d'enthalpie démontrent que la métallisation des mélanges d'He et de H nécessite plus d'énergie dans le cas des structures HCP et FCC,

contrairement aux autres structures. Ils fournissent également des informations sur les énergies nécessaires pour séparer les mélanges de He et de H de leurs constituants.

La dernière partie de cette thèse a été consacrée aux comparaisons des propriétés structurales, énergétiques, électroniques et de transport électrique et thermique des alliages ternaires à base de $\text{Fe}_{0.90}\text{Ni}_{0.10}$ entre les trois phases FCC, BCC et HCP (HCP est l'étude que nous faisons dans la première partie de cette thèse). On a trouvé que la résistivité électrique qui sature à partir d'une valeur de 30% pour tous les éléments légers dopés dans $\text{Fe}_{0.90}\text{Ni}_{0.10}$. Contrairement à bcc, pour fcc a saturé à 30% pour certains dopants. Puis, la résistivité a saturé à 50% pour d'autres éléments dopés dans $\text{Fe}_{0.90}\text{Ni}_{0.10}$ dans les conditions du noyau terrestre. Il convient également de noter que les conductivités thermiques sont très élevées (c'est-à-dire que la résistivité électrique est inversement proportionnelle à la conductivité thermique par la loi de Wiedemann-Franz). Afin d'identifier précisément la puissance nécessaire pour soutenir la géodynamo, selon nos estimations, la conductivité thermique élevée ne devrait nécessiter qu'une petite quantité de puissance pour la dynamo entraînée par la convection. Elles expliquent bien la divergence entre une gamme bien connue de conductivités thermiques et la puissance requise pour maintenir une géodynamo basée sur la convection. Finalement, on peut dire que les résultats obtenus sur les propriétés physiques restent toujours des résultats théoriques que l'on peut obtenir par plusieurs méthodes, en particulier la méthode *ab initio* de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT). Dans le cas où on ne peut pas effectuer de vraies expériences en raison de difficultés pour descendre au noyau et faire des mesures précises en raison de problèmes liés au forage et à l'augmentation de la pression et de la température avec l'augmentation de la profondeur dans le noyau. Dans ce cas, il n'y a que des expériences qui sont menées en laboratoire pour faciliter les choses.

RÉFÉRENCES :

- [1] Martin, A. (2015). Calcul de la réponse à la déformation et au champ électrique dans le formalisme "Projector Augmented-Wave". Application au calcul de vitesse du son de matériaux d'intérêt géophysique (Doctoral dissertation, Ecole normale supérieure de Lyon-ENS LYON).
- [2] Telford, W. M., Telford, W. M., Geldart, L. P., & Sheriff, R. E. (1990). Applied geophysics. Cambridge University Press.
- [3] Favre, S. (2018). Systèmes d'information pour les données géologiques 2D et 3D : perspectives et limites pour l'analyse du sous-sol genevois et ses ressources (Doctoral dissertation, University of Geneva).
- [4] Zylberman, W. (2017). Geophysical Study of Complex Meteorite Impact Structures.
- [5] Tricart, J. (1972). J.-L. Astier, Géophysique appliquée à l'hydrogéologie. In Annales de géographie (Vol. 81, No. 445, pp. 373-373). Persée-Portail des revues scientifiques en SHS.
- [6] Chalikakis, K. (2006). Application de méthodes géophysiques pour la reconnaissance et la protection de ressources en eau dans les milieux karstiques (Doctoral dissertation, Université Pierre et Marie Curie-Paris VI).
- [7] Koot, L. (2009). Etude de la structure interne de la Terre à partir des observations de la précession et des nutations (Doctoral dissertation, Thèse, Université Catholique de Louvain).
- [8] Hohenberg, P., & Kohn, W. J. P. R. (1964). Density functional theory (DFT). *Phys. Rev*, 136, B864.
- [9] Kohn, W., & Sham, L. J. (1965). Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects-*Phys. Rev.*, A140, 1133-1138.
- [10] Bullard, E., 1949. The magnetic field within the Earth. *Proc. R. Soc. London Ser. A* 197, 433–453.
- [11] Electrical and thermal conductivities of Fe–Ni–Si alloy under core conditions. *Physics of the Earth and Planetary Interiors*, 124(3-4), 153-162.
- [12] De Koker, N., Stein le-Neumann, G., & Vlček, V. (2012). Electrical resistivity and thermal conductivity of liquid Fe alloys at high P and T, and heat flux in Earth's core. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 109(11), 4070-4073.
- [13] Slater, J. C. (1951). A simplification of the Hartree-Fock method. *Physical review*, 81(3), 385.

- [14] Herman, F., Van Dyke, J. P., & Ortenburger, I. B. (1969). Improved statistical exchange approximation for inhomogeneous many-electron systems. *Physical Review Letters*, 22(16), 807.
- [15] Akai, H. (1989). Fast Korringa-Kohn-Rostoker coherent potential approximation and its application to FCC Ni-Fe systems. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 1(43), 8045.
- [16] Moruzzi, V.L., Janak, J.F., Williams, A.R., 1978. *Calculated Electronic Properties of Metals*. Pergamon Press Inc., New York.
<https://doi.org/10.1016/B978-0-08-022705-4.50001-6>
- [17] Ebert, H., Kodderitzsch, D., Minar, J., 2011. Calculating condensed matter properties using the KKR-Green's function method — recent developments and applications. *Reports Prog. Phys.* 74, 096501. <https://doi.org/10.1088/0034-4885/74/9/096501>.
- [18] Greenwood, D.A., 1958. The Boltzmann equation in the theory of electrical conduction in metals. *Proc. Phys. Soc.* 71, 585.
- [19] Kubo, R., 1957. Statistical-mechanical theory of irreversible processes. *J. Phys. Soc. Jen.* 12, 570–586
- [20] Giannozzi, P., Baroni, S., Bonini, N., Calandra, M., Car, R., Cavazzoni, C., Ceresoli, D., Chiarotti, G.L., Cococcioni, M., Dabo, I., and others (2009) QUANTUM ESPRESSO: A modular and open-source software project for quantum simulations of materials. *Journal of Physics Condensed Matter*, 21, 395502.
- [21] Butler, W.H., 1985. Theory of electronic transport in random alloys: Korringa-Kohn Rostoker coherent-potential approximation. *Phys. Rev. B* 31, 3260–3277.
- [22] Tateno, S., Hirose, K., Ohishi, Y., Tatsumi, Y., 2010. The Structure of Iron in Earth's Inner Core. *Science* 330, 359–362.
- [23] Tateno, S., Kuwayama, Y., Hirose, K., Ohishi, Y., 2015. The structure of Fe–Si alloy in Earth's inner core. *Earth Planet. Sci. Lett.* 418, 11–19.
<https://doi.org/10.1016/j.epsl.2015.02.008>
- [24] Belonoshko, A.B., Ahuja, R., 2003. Stability of the body-centred-cubic phase of iron in the Earth's inner core. *Nature* 424, 1032–1034.
- [25] Luo, W., Johansson, B., Eriksson, O., Arapan, S., Souvatzis, P., Katsnelson, M.I., Ahuja, R., 2010. Dynamical stability of body center cubic iron at the Earth's core conditions. *Proc. Natl. Acad. Sci.* 107, 9962–9964. <https://doi.org/10.1073/pnas.1004076107>
- [26] Mathon, O., Baudelet, F., Itie, J.P., Polian, A., Astuto, M., Chervin, J.C., Pascarelli, S., 2004. Dynamics of the Magnetic and Structural α - ϵ Phase Transition in Iron. *Phys. Rev. Lett.* 93, 255503. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.93.255503>
- [27] Takahashi, T., Bassett, W.A., Mao, H., 1968. Isothermal Compression of the Alloys of Iron up to 300 Kilobars at Room Temperature : Iron-Nickel Alloys TARO. *J. Geophys. Res.* 73, 4717–4725.

- [28] Bohnenkamp, U., Sandstrom, R., 2002. Electrical resistivity of steels and face-centered-cubic iron. *J. Appl. Phys.* 92, 4402–4407. <https://doi.org/10.1063/1.1502182>.
- [29] Mooij, J.H., 1973. Electrical Conduction in Concentrated Disordered Transition Metal Alloys. *Phys. Status Solidi* 17, 521.
- [30] Gurvitch, M., 1981. Ioffe-Regel criterion and resistivity of metals. *Phys. Rev. B* 24, 7404–7407.
- [31] Mott, N.F., 1972. The electrical resistivity of liquid transition metals. *Philos. Mag.* 26, 1249–1261.
- [32] Butler, W.H., Stocks, G.M., 1984. Calculated electrical conductivity and thermopower of silver-palladium alloys. *Phys. Rev. B* 29, 4217–4223.
- [33] Gomi, H., Hirose, K., Akai, H., Fei, Y., 2016. Electrical resistivity of substitutionally disordered hcp Fe – Si and Fe – Ni alloys : Chemically-induced resistivity saturation in the Earth’s core. *Earth Planet. Sci. Lett.* 451, 51–61. <https://doi.org/10.1016/j.epsl.2016.07.011>
- [34] Norbury, A.L., 1920. The Electrical Resistivity of Dilute Metallic Solid Solutions. *Trans. Faraday Soc.* 16, 570–596.
- [35] Antonov, V.E., Baier, M., Dorner, B., Fedotov, V.K., Grosse, G., Kolesnikov, A.I., Ponyatovsky, E.G., Schneider, G., Wagner, F.E., 2002. High-pressure hydrides of iron and its alloys. *J. Phys. Condens. Matter* 14, 6427–6445.
- [36] Fukai, Y., 2005. *The Metal–Hydrogen System*, 2nd ed. Springer, New York.
- [37] Linde, J.O., 1932. Elektrische Eigenschaften verdünnter Mischkristallegierungen III. Widerstand von Kupfer- und Goldlegierungen. Gesetzmäßigkeiten der Widerstandserhöhungen. *Ann. Phys.* 15, 219–248.
- [38] Tsiovkin, Y.Y., Voloshinskii, A.N., Gapontsev, V. V, Ustinov, V. V, 2006. Theory of the residual resistivity of dilute alloys of nonmagnetic transition metals. *Low Temp. Phys.* 32, 863–867. <https://doi.org/10.1063/1.2356843>.
- [39] Tsiovkin, Y.Y., Voloshinskii, A.N., Gapontsev, V. V, Ustinov, V. V, 2005. Residual electrical resistivity in dilute nonmagnetic alloys of transition metals. *Phys. Rev. B* 71, 184206. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.71.184206>
- [40] Gomi, H., Yoshino, T., 2018. Impurity Resistivity of fcc and hcp Fe-Based Alloys : Thermal Stratification at the Top of the Core of Super-Earths. *Front. Earth Sci.* 6, 1–22. <https://doi.org/10.3389/feart.2018.00217>
- [41] Ohta, K., Suehiro, S., Hirose, K., Ohishi, Y., 2018. Electrical resistivity of fcc phase iron hydrides at high pressures and temperatures. *Comptes rendus Geosci.* 351, 147–153. [COLPP](https://doi.org/10.1016/j.colpp.2018.07.010)
- [42] Gomi, H., Ohta, K., Hirose, K., Labrosse, S., Caracas, R., Verstraete, M.J., Hernlund, J.W., 2013. The high conductivity of iron and thermal evolution of the Earth’s core. *Phys. Earth Planet. Inter.* 224, 88–103. <https://doi.org/10.1016/j.pepi.2013.07.010>
- [43] Alfe, D., Pozzo, M., Desjarlais, M.P., 2012. Lattice electrical resistivity of magnetic bcc iron from first-principles calculations. *Phys. Rev. B* 85, 024102. (

<https://doi.org/10.1103/PhysRevB.85.024102>.

[44] Balog, P.S., Secco, R.A., 1999. High pressure and temperature behaviour of electrical resistivity of hcp metals Ti , Zr and Gd. *J. Phys. Condens. Matter* 11, 1273–1287.

[45] Molodets, A.M., Golyshev, A.A., 2009. Thermal Conductivity of Indium at High Pressures and Temperatures under Shock Compression. *Met. Supercond.* 51, 226–229. <https://doi.org/10.1134/S1063783409020024>.

[46] Garg, A.B., Vijayakumar, V., Godwal, B.K., 2004. Electrical resistance measurements in a diamond anvil cell to 40 GPa on ytterbium. *Rev. Sci. Instrum.* 75, 2475–2478. <https://doi.org/10.1063/1.1763255>.

[47] Balchan, A.S., Drickamer, H.G., 1961. High Pressure Electrical Resistance Cell , and Calibration Points above 100 kilobars. *Rev. Sci. Instrum.* 32, 308–313.

[48] Lanzillo, N.A., Thomas, J.B., Watson, B., Washington, M., Nayak, S.K., 2014. Pressure-enabled phonon engineering in metals. *Proc. Natl. Acad. Sci.* 111, 8712–8716. <https://doi.org/10.1073/pnas.1406721111>.

[49] Stacey, F.D., Loper, D.E., 2007. A revised estimate of the conductivity of iron alloy at high pressure and implications for the core energy balance. *Phys. Earth Planet. Inter.* 161, 13–18. <https://doi.org/10.1016/j.pepi.2006.12.001>.

[50] Pozzo, M., Davies, C., Gubbins, D., Alfe, D., 2012. Thermal and electrical conductivity of iron at Earth's core conditions. *Nature* 485, 355–360. <https://doi.org/10.1038/nature11031>.

[51] Xu, J., Zhang, P., Haule, K., Minar, J., Wimmer, S., Ebert, H., Cohen, R.E., 2018. Thermal Conductivity and Electrical Resistivity of Solid Iron at Earth ' s Core Conditions from First Principles. *Phys. Rev. Lett.* 121, 96601. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.121.096601>.

[52] Zidane, M., Salmani, E. M., Majumdar, A., Ez-Zahraouy, H., Benyoussef, A., & Ahuja, R. (2020). Electrical and thermal transport properties of Fe–Ni based ternary alloys in the earth's inner core: An ab initio study. *Physics of the Earth and Planetary Interiors*, 301, 106465.

[53] Stixrude L and Cohen R E 1995 Constraints on the crystalline structure of the inner core: Mechanical instability of BCC iron at high pressure; *GRL* 22(2) 125–128.

[54] Chatterjee S, Ghosh S and Saha-Dasgupta T 2021 Ni doping: A viable route to make body centered-cubic Fe stable at Earth's inner core; *Minerals* 258(11), <https://doi.org/10.3390/min11030258>.

[55] Born M 1940 On the stability of crystal lattices; *Math. Proc.Camb. Philos. Soc.* 36 160–172.

[56] Hill R 1952 The elastic behaviour of a crystalline aggregate; *Proc. Phys. Soc.* 65 349.

[57] Li Y, Vocadlo L and Brodholt J P 2018 The elastic properties of hcp-Fe alloys under the conditions of the Earth's inner core; *Earth Planet. Sci. Lett.* 493 118–127.

[58] Morrison R A, Jackson J M, Sturhahn W, Zhang D and Greenberg E 2018 Equations of state and anisotropy of Fe–Ni–Si alloys; *J. Geophys. Res.: Solid Earth* 123 4647–4675.

- [59] Vočadlo L 2007 Ab initio calculations of the elasticity of iron alloys at inner core conditions: Evidence for a partially molten inner core; *Earth Planet. Sci. Lett.* 254 227–232.
- [60] Martorell B, Brodholt J, Wood I G and Vočadlo L 2013 The effect of nickel on the properties of iron at the conditions of Earth's inner core: Ab initio calculations of seismic wave velocities of Fe–Ni alloys; *Earth Planet. Sci. Lett.* 365 143–151.
- [61] Mott N F 1972 The electrical resistivity of liquid transition metals; *Phil. Mag.* 26 1249–1261.
- [62] Gurvitch M 1981 Iohannes-Regel criterion and resistivity of metals; *Phys. Rev. B* 24 7404–7407.
- [63] Drchal V, Kudrnovsky J, Wagenknecht D and Turek I 2018 Alloy disorder and fluctuating magnetic moments in the Earth's core; *J. Magn. Mater. Magn.*, <https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2018.11.112>.
- [64] Balchan, A. S., & Drickamer, H. G. (1961). High pressure electrical resistance cell, and calibration points above 100 kilobars. *Review of Scientific Instruments*, 32(3), 308-313.
- [65] Gomi, H., Hirose, K., 2015. Electrical resistivity and thermal conductivity of hcp Fe – Ni alloys under high pressure : Implications for thermal convection in the Earth ' s core. *Phys. Earth Planet. Inter.* 247, 2–10. <https://doi.org/10.1016/j.pepi.2015.04.003>
- [66] Seagle C T, Cottrell E, Fei Y, Hummer D R and Prakapenka V B 2013 Electrical and thermal transport properties of iron and iron-silicon alloy at high pressure; *Geophys. Res. Lett.* 40 5377–5381.
- [67] Zhang Youjun, Mingqiang Hou, Peter Driscoll, Niles P. Salke, Jin Liu, Eran Greenberg, Vitali B. Prakapenka, Jung-Fu Lin (2021) Transport properties of Fe-Ni-Si alloys at Earth's core conditions: Insight into the viability of thermal and compositional convection. *Earth and Planetary Science Letters*, 553, 116614.
- [68] Matassov, G., 1977. The Electrical Conductivity of Iron-Silicon Alloys at High Pressures and the Earth's Core. University of California, Livermore, California, p.180.
- [69] Boehler R 1993 Temperatures in the Earth's core from melting-point measurements of iron at high static pressures; *Nature* 363 534–536.
- [70] Stixrude L, Wasserman E and Cohen R E 1997 Composition and temperature of Earth's inner core; *J. Geophys. Res. Solid Earth* 102(24) 729–739.
- [71] de Koker N and Steinle-Neumann G 2012 Electrical resistivity and thermal conductivity of liquid Fe alloys at high P and T and heat Cux in Earth's core; *Proc. Natl. Acad. Sci.* 109 4070–4073.
- [72] Ohta K, Kuwayama Y, Hirose K, Shimizu K and Ohishi Y 2016 Resistivity of iron at Earth's core conditions; *Nature* 534 95–106.
- [73] Zhang, C., Lin, J., Liu, Y., Feng, S., Jin, C., Hou, M., and Yoshino, T. (2018) Solid Earth Electrical Resistivity of Fe-C Alloy at High Pressure : Effects of Carbon as a Light Element on the Thermal Conductivity of the Earth ' s Core *Journal of Geophysical Research : Solid Earth*. *Journal of Geophysical Research: Solid Earth*, 123, 3564–3577.

- [74] Pozzo M, Davies C, Gubbins D and Alfe D 2014 Thermal and electrical conductivity of solid iron and iron–silicon mixtures at Earth’s core conditions; *Earth Planet. Sci. Lett.* 393 159–164.
- [75] Nabi Z., Vitos L., Johansson B. and Ahuja R. *Phys. Rev. B*, **72**, 172102 (2005)
- [76] Stixrude L. and Jeanloz R. Fluid helium at conditions of giant planetary interiors. *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.* 105, 11071 (2008).
- [77] Struzhkin V. V., Kim D., Stavrou E., Muramatsu T., Mao H., Pickard C. J., Needs R. J., Prakapenka V. B., and Goncharov A. F., *Nat. Commun.* **7**, 12267 (2016)
- [78] Laniel D., Svitlyk V., Weck G., and Loubeyre P., *Phys. Chem. Chem. Phys.* **20**, 4050(2018)
- [79] Spaulding D. K., Weck G., Loubeyre P., Datchi F., Dumas P., and Hanfland M., *Nat. Commun.* **5**, 5739 (2014)
- [80] Zhang W., Li Z., Fu Z., Dai J., Chen Q. and Cai L. *Scientific Reports*| 7:4 1885 | DOI:10.1038/srep4. 1885
- [81] P. Loubeyre, R. LeToullec, D. Hausermann, M. Hanfland, R. J. Hemley, H. K. Mao, and L.W. Finger, *Nature* **383**, 702 (1996)
- [82] Celliers P. M., Loubeyre P., Eggert J. H., Brygoo S., McWilliams R. S., Hicks D. G., Boehly T. R., Jeanloz R., and Collins G.W. *PRL* **104**, 184503 (2010).

Résumé

Le noyau terrestre contient du fer, du nickel (5-10%) et des éléments légers comme le carbone (C), l'oxygène (O), le silicium (Si), l'hydrogène (H) et le soufre (S). Dans cette étude, nous considérons des alliages binaires Fe-Ni avec une teneur en nickel de 10% comme matériau hôte, dopé avec des atomes d'impureté légers pour créer des alliages ternaires. La phase hexagonale compacte (HCP) de l'alliage Fe-Ni, et la phase cubique centrée sur la face et la phase cubique centrée sur le corps sont étudiées dans ce travail de recherche. Les atomes d'impureté C, O, Si et S ont été placés dans l'alliage hôte Fe-Ni pour créer des alliages ternaires pour les phases BCC et FCC, tandis que les atomes d'impureté C, O, Si, S et H ont été placés pour créer des alliages ternaires pour la phase HCP. Les systèmes ternaires obtenus ont été soumis à une pression équivalente à celle existant au cœur de la Terre. Les énergies de formation indiquent que ces alliages sont stables et avantageux. La résistivité des impuretés a été calculée à l'aide de la formule de Kubo-Greenwood, et les résistivités électriques commencent à saturer à environ 30% de la concentration atomique des impuretés. Les résistivités chutent généralement avec l'augmentation de la pression. La conductivité thermique a également été déterminée à partir des résistivités électriques calculées, et une augmentation d'environ 1,5% de la conductivité thermique a été observée pour la compression entre BCC et FCC. Nous avons étudié les propriétés thermodynamiques et physiques des mélanges d'hélium et d'hydrogène. L'équation d'état à haute pression pour les mélanges $\text{He}_{0.90}\text{H}_{0.10}$ et $\text{He}_{0.70}\text{H}_{0.30}$ a été calculée pour les structures cristallines BCC, FCC et HCP. La résistivité électrique des structures mentionnées a été calculée pour des mélanges contenant 10, 15, 20 et 30% de H, et l'enthalpie de ces mélanges a été déduite pour les trois structures cristallines. Des résultats de calcul de la résistivité électrique, de la conductivité thermique et de l'énergie sont fournis pour les différentes structures cristallines et les mélanges d'hélium et d'hydrogène.

Mots-clés : Fe-Ni, He-H, méthode KKR, équation d'état à haute pression, structure de bande, surface de Fermi, enthalpie, résistivité électrique, Conductivité thermique, méthode Ab-initio DFT.

Abstract

The earth's core contains iron, nickel (5-10%), and light elements such as carbon (C), oxygen (O), silicon (Si), hydrogen (H), and sulfur (S). In this study, we consider binary Fe-Ni alloys with 10% nickel content as the host material, doped with light impurity atoms to create ternary alloys. The hexagonal close-packed phase (HCP) of Fe-Ni alloy, and the face-centered cubic phase and body-centered cubic phase are studied in this research work. The impurity atoms C, O, Si, and S were placed in the Fe-Ni host alloy to create ternary alloys for the BCC and FCC phases, while the impurity atoms C, O, Si, S, and H were placed to create ternary alloys for the HCP phase. The resulting ternary systems were subjected to a pressure equivalent to that in the Earth's core. The formation energies indicate that these alloys are stable and beneficial. The resistivity of the impurities was calculated using the Kubo-Greenwood formula, and the electrical resistivities begin to saturate at about 30% of the atomic concentration of the pollutants. The resistivities generally drop with increasing pressure. Thermal conductivity was also determined from the calculated electrical resistivities, and an increase of about 1.5% in thermal conductivity was observed for compression between BCC and FCC. we investigated helium and hydrogen mixtures' thermodynamic and physical properties. The high-pressure equation of state for the mixtures $\text{He}_{0.90}\text{H}_{0.10}$ and $\text{He}_{0.70}\text{H}_{0.30}$ was calculated for the crystal structures BCC, FCC, and HCP. The electrical resistivity of the mentioned structures was calculated for mixtures containing 10, 15, 20, and 30% H, and the enthalpy of these mixtures was deduced for the three crystal structures. Computational results of electrical resistivity, thermal conductivity, and energy are provided for the different crystal structures and mixtures of helium and hydrogen.

Keywords: Fe-Ni, He-H, KKR method, high pressure equation of state, band structure, Fermi surface, enthalpy, electrical resistivity, thermal conductivity, Ab-initio DFT method.