

N° D'ORDRE

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



UNIVERSITE DJILLALI LIABES
FACULTE DES SCIENCES EXACTES
SIDI BEL ABBES



BP 89 SBA 22000-ALGERIE

TEL/FAX 048-77-66-20

Thèse de Doctorat en Sciences Physiques

Option : Physique et chimie des matériaux

Présenté à l'Université Djillali Liabès

Par

M. BENCHERIF Kaddour

Intitulé

**Etude ab-initio de la structure électronique
des semi-Heusler XRuSb :(X=V,Nb,Ta)**

Soutenu le : 09 /11 / 2016 devant le Jury:

Mr. TADJER Abdelkader	Pr (UDL SBA)	Président
Mr. YAKOUBI Abdelkader	Pr (UDL SBA)	Directeur de Thèse
Mr. KHENATA Rabah	Pr (Université de Mascara)	Examineur
Mr. BALTACH Hadj	Pr (Université de Mascara)	Examineur
Mr. KHACHAI Houari	Pr (UDL SBA)	Examineur
Mr. ZANOUN Yahia	Pr (Université d'Oran 1 Ahmed Ben Bella)	Examineur

Année Universitaire 2016 - 2017

Remerciements

Ce travail a été effectué au Laboratoire d'Etude des Matériaux et Instrumentations Optiques (LEMIO), Faculté des Sciences exactes Département des matériaux et Développement Durable-Université djillali liabes -Sidi Bel-Abbès.

Premièrement, ce projet n'aurait pas été réalisé sans la bénédiction du Bon Dieu, qui a partagé ses sciences avec nous et qui a entendu nos prières. Je souhaiterais dans un premier temps exprimer ma plus grande gratitude envers le Docteur A.YAKOUBI mon Directeur de thèse, Professeur à l'université de Sidi- Bel-Abbès, qui m'a suivi et encouragé tout au long de ce travail, la confiance qu'il m'a accordée, l'enthousiasme infailible dont il a fait preuve et les conseils avisés dont j'ai bénéficiés ont grandement contribué à l'accomplissement de ce travail. Pour m'avoir donné l'opportunité d'effectuer ce travail dans les meilleures conditions possibles.

Je remercie sincèrement Mr TADJER Abdelkader Professeur à l'université de Sidi- Bel-Abbès de bien vouloir me faire l'honneur d'examiner et de présider le jury de cette thèse.

Je tiens à exprimer également ma gratitude aux Messieurs KHENATA Rabah et BALTACH Hadj Professeurs à l'université de Mascara, Mr ZANON Yahia Professeur à l'université d'Oran 1 Ahmed Ben Bella

et Mr KHACHAI Houari Professeur à l'université de Sidi- Bel-Abbés pour avoir accepté de faire partie de mon jury.

J'adresse mes remerciements, à tous les membres du Laboratoire d'Etude des Matériaux et Instrumentations Optiques(LEMIO) de l'université de Sidi- Bel-Abbés pour leurs aides et ses encouragements. Et aussi j'adresse mes vifs remerciements à tous les membres du Laboratoire de Physique Quantique de la Matière et de Modélisation Mathématique (LPQ3M), Université de Mascara

J'exprime mes grands remerciements aux membres du Laboratoire de modélisation des matériaux, département de physique, Université Islamia College, Peshawar, Pakistan.

Je remercie aussi les membres du Centre National de la Recherche Scientifique (CNRS) 7252, Unité Mixte de Recherche(UMR) Signal-Image-Communications (SIC)- Institut Universitaire de Technologie d'Angoulême(IUT), Université de Poitiers France, merci pour le moment que j'ai passé là-bas, avec une équipe trop serviable et gentille et particulièrement le Professeur Jean-Marie.Paillot.

Je tiens à remercier ma grande famille pour leurs encouragements et ma petite famille, Ma femme, mes filles Hadjer, Widad et Hadil et mon fils Tarek qui m'ont aidé moralement pour la préparation de ce travail.

Je remercie le bon dieu de m'avoir donné la force et le courage nécessaire afin d'accomplir mes études.

A toutes et à tous merci !

Dédicace

JE DÉDIE CE TRAVAIL

À L'ÂME ET LA MÉMOIRE DE MON TRÈS CHER PÈRE
À MA TRÈS CHÈRE MÈRE, MES FRÈRES ET SŒURS
À MA FEMME

À MES FILLES : HADJER, WIDAD ET HADIL

À MON FILS : TAREK

À MES BEAUX FRÈRES : FAÏÇAL ET YASSINE

À MES AMIS(ES)

À MME ZAÏMI NADIA ; RESPONSABLE DE LA
BIBLIOTHÈQUE DU CENTRE UNIVERSITAIRE BELHADJ
BOUCHAÏB.

À CEUX QUI M'ONT AIDÉ DE LOIN OU DE PRÈS

Sommaire



Table des matières

<i>Introduction Générale</i>	1
<i>Chapitre I Méthodes ab-initio</i>	
I.1 Introduction	4
I.2 Résolution de l'équation de Schrödinger	5
I.2.1 Approximation de Born-Oppenheimer.....	7
I.2.1.1 L'hamiltonien global.....	7
I.2.2 L'approximation adiabatique.....	10
I.2.2.1 Le problème mono électronique.....	15
I.2.3.L'approche de Hartree	15
I.2.3.1Formulation du potentiel effectif	17
I.2.3.2 L'équation d'onde dans l'approche de Hartree	18
I.2.4 Approximation de Hartree-Fock.....	18
I.2.4.1 Le principe d'exclusion de Pauli et l'échange	19
I.2.4.2 Problème de la corrélation, trou de coulomb	20
I.2.4.3 Les débuts de la DFT	22
I.2.4.4 L'approche de Thomas-Fermi.....	23
I.2.4.5 La méthode X_α	24
I.3 Théorie de la fonctionnelle de la densité.....	25
I.3.1 Avant Propos.....	25
I.3.2 L'expression de la DFT	26
I.3.2.1 Théorème 1	27
I.3.2.2 Théorème 2.....	28

I.3.3 La fonctionnelle d'échange-corrélation :.....	29
I.3.3.1 L'approximation de la densité locale (LDA) :	30
I.3.3.2 L'approximation du gradient généralisé (GGA):	32
I.3.3.3 L'approximation GW:.....	33
I.3.3.4 Potentiel de Becke et Johnson modifié mBJ	34
I.3.4 Résolution des équations de Kohn-Sham :.....	36
I.4 La méthode linéaire des ondes planes augmentées (lapw) :	39
I.4.1 La méthode des ondes planes augmentées (APW) :.....	39
Sphère	41
Interstitialle	41
I.4.1.1 Les propriétés de base :	43
I.4.1.2 La linéarisation des énergies :	44
I.4.2 Représentation de la densité de charge et du potentiel :.....	45
I.4.2.1 Introduction :	45
I.4.2.2 Construction des étoiles (stars) :.....	45
I.4.3 Le développement de l'harmonique du réseau :	47
I.4.4 La solution de l'équation de Poisson :.....	50
I.4.5 Le potentiel d'échange et de corrélation :.....	53
I.4.6 La synthèse des fonctions de base de la méthode LAPW :	55
I.4.7 1 La construction de fonctions radiales :	56
I.4.8 Les fonctions radiales relativistes :.....	57
I.4.9 Les coefficients a_{lm} et b_{lm} :	59
I.4.10 Le calcul de la densité de charge de valence :	60

I.4.10.1 La densité interstitielle :	61
I.4.10.2 La densité sphérique :	62
I.4.10.3 La synthèse de l'Hamiltonien et des matrices de chevauchement :	64
I.4.10.4 Potentiel total et la densité de charge :	64
I.4.10.5 La structure du programme :	65
I.4.10.6 Les mots clés :	65
I.4.10.7 La méthode de la solution :	65
I.4.10.8 Sommaire de la structure du programme :	65
I.4.10.9 Le code WIEN2k	66
I.5.Conclusion:	69
Références	70

Chapitre II Généralités sur les Semi-Heusler

II.1- Introduction.....	74
II-2-définitions d'un alliage.....	74
II.3. Classification des alliages semi-conducteurs.....	75
II-4- Alliage Heusler	76
II.5- Alliages semi-Heusler	77
II.6- structure cristalline d'un semi-heusler	79
II.7- Matériaux utilisés	82
II.8 Composés Semi-Heusler VRuSb, NbRuSb et TaRuSb.....	84
Références :	87

Chapitre III Résultats et discussion

III.1. Détails de calcul.....	89
III.2. Propriétés structurales	89

III.3. Propriétés électroniques.....	93
III.3.2 Les densités de charge	97
III.3.3 Les densités d'états.....	101
III.4 Les propriétés élastiques.....	105
III.4.1 les constantes et les modules élastiques	105
III.5 Les propriétés thermiques.....	110
III.5.1 Le modèle quasi-harmonique	110
III.6 Les propriétés optiques.....	113
III.6.1 Calcul de la fonction diélectrique	113
III.6.2 Calcul de l'indice de réfraction et du coefficient d'extinction	116
III.6.3 Calcul de la Réflectivité	118
III.6.4 Calcul des fonctions statiques.....	120
III.6.5 Calcul des spectres de la fonction des pertes d'énergie d'électrons...	120
Références.....	123
Conclusion Générale	125

Liste des figures

Figure I. 1 : Représentation schématique de l'hamiltonien[6].....	7
Figure I.2 : Schéma d'un atome isolé (<i>la représentation n'est pas à l'échelle</i>). e est la charge Electronique absolue, Z_{α} le numéro atomique et Z le nombre d'électrons de valence. Pour des atomes métalliques, les électrons de valence peuvent se déplacer loin de leur ion "parent"[8].....	8
Figure I.3: Diagramme indiquant le rapprochement des énergies des orbitales en fonction de la charge nucléaire croissante (de manière qualitative) [22].....	16
Figure I.4 : Schéma du trou d'échange-corrélation, obtenu par la méthode VMC (variational quantum Monte Carlo) avec un électron fixé au site tétraédrique interstitiel dans le plan [110] d'un cristal de silicium [24]. Les atomes et les liaisons ont été représentés schématiquement pour des chaînes de liens dans la direction [111]. Les calculs ont été effectués sur une "cellule" de simulation de $3 \times 3 \times 3$ mailles primitives CFC unitaires du réseau du diamant.....	21
Figure I.5 : Potentiel Muffin-Tin [2]	25
Figure I.6 : Le cycle self-consistant de la densité fonctionnelle[58].....	37
Figure I.7 : La représentation duale des méthodes APW et LAPW[5].....	40
Figure I.8 : Construction des étoiles[58].....	46
Figure I.9 : la construction des harmoniques du réseau[58].....	49
Figure I.10 : Solution de l'équation de poisson en utilisant la méthode de la pseudo-charge[58].....	52
Figure I.11 : Le potentiel d'échange et de corrélation[8].....	54
Figure I.12 : l'utilisation de AT et R pour la transformation des harmoniques du réseau vers l'espace réel [58].....	55
Figure I.13 : Calcul de la densité de charge interstitielle[58].....	62
Figure I.14: Détermination de la charge de la sphère[58].....	63
Figure I.15 : Organigramme de la méthode FP-LAPW (WIEN 2k) [3].....	68

Figure II.4.1 : Structure d'un alliage de Heusler. Dans le cas d'une formule générale X_2YZ (par exemple Co_2MnSi), tous les sites sont occupés (structure L21). Dans le cas d'un alliage dit « semi-Heusler » de formule générale XYZ , un des sous-réseaux cubiques à faces centrées est inoccupé (structure C1b) [58].....	77
Figure II.5.1 : représentation schématique de la structure pour les alliages Semi-Heusler XYZ	78
Figure II.5.2 : Tableau périodique des éléments. Un grand nombre d'alliages Heusler peut être formé par la combinaison des différents éléments selon le schéma de couleurs.....	79
Tableau II.6 : Différents type d'occupations des sites non équivalents dans la structure de type C1b	80
Figure II.6.1 : (a) la structure Rock salt, (b) la structure zinc blende et leurs relations avec la structure semi-Heusler (c) et avec la structure Heusler (d) [17].....	81
Figure II.6.2 : Structure cubique de Semi-Heusler $VRuSb$ [17].....	84
Figure II.6.3 : Les énergies de gap en fonction de la moyenne de charge nucléaire pour les différentes phases Nowotny-Juza et alliages semi-Heusler calculées en utilisant les paramètres de maille optimisés [17].....	84
Figure III.1 Maille cubique de Semi-Heusler $VRuSb$	88
Figure III.2 : Variation de l'énergie totale en fonction du volume de l'alliage $VRuSb$	90
Figure III.3 : Variation de l'énergie totale en fonction du volume de l'alliage $NbRuSb$	90
Figure III.4 : Variation de l'énergie totale en fonction du volume de l'alliage $TaRuSb$	90
Figure III.5 : Structure de bande de l'alliage $VaRuSb$ en utilisant la LDA et mBJ-LDA	93
Figure III.6 : Structure de bande de l'alliage $NbRuSb$ en utilisant la LDA et mBJ- LDA	93
Figure III.7 : Structure de bande de l'alliage $TaRuSb$ en utilisant la LDA et mBJ- LDA	94

Figure III.8 : La classification de l'électronégativité suivant l'échelle de Paulin	96
Figure III.9 : Densité de charge électronique de l'alliage VRuSb en utilisant la LDA et mBJ-LDA	97
Figure III.10 : Densité de charge électronique l'alliage NbRuSb en utilisant la LDA et mBJ-LDA	97
Figure III.11 : Densité de charge électronique de l'alliage TaRuSb en utilisant la LDA et mBJ-LDA	98
Figure III.12: Densité d'état totale (TDOS) et partielle (PDOS) du composé Semi-Heusler VRuSb en utilisant la méthode mBJ-LDA.	100
Figure III.13 : Densité d'état totale (TDOS) et partielle (PDOS) du composé Semi-Heusler NbRuSb en utilisant la méthode mBJ-LDA.....	101
Figure III.14 : Densité d'état totale (TDOS) et partielle (PDOS) du composé Semi-Heusler TaRuSb en utilisant la méthode mBJ-LDA.....	102
Figure III.15 : Variation de la capacité calorifique à volume constant C_v en fonction de la température à différentes pressions pour VRuSb (a), NbRuSb (b) et TaRuSb(c).....	110
Figure III.16 : Variations des parties réelles $\epsilon_1(\omega)$ et imaginaires $\epsilon_2(\omega)$ de la fonction diélectrique $\epsilon(\omega)$ en fonction de l'énergie pour : VRuSb (a), NbRuSb (b) et TaRuSb(c) calculés avec mBJ-LDA.....	113
Figure III.17 : Variation de l'indice de réfraction $n(\omega)$ et du coefficient d'extinction $K(\omega)$ en fonction de l'énergie pour : VRuSb (a), NbRuSb (b) et TaRuSb(c) calculés avec mBJ-LDA	115
Figure III.18 : Variation de la réflectivité en fonction de l'énergie $R(\omega)$ pour : VRuSb (a), NbRuSb (b) et TaRuSb(c) calculés avec mBJ-LDA.....	117
Figure III.19: Variation des spectres de la fonction des pertes d'énergie d'électrons $L(\omega)$ en fonction de l'énergie pour :VRuSb (a), NbRuSb (b) et TaRuSb(c) calculées avec mBJ-LDA.....	120

Liste des tableaux

Tableau I.1 : MBJLDA permet de réduire l'écart de gap qui sépare les valeurs théoriques et expérimentales [50]	35
Tableau II.6 : Différents type d'occupations des sites non équivalents dans la structure de type C1b	80
Table III. 1 : Paramètre du réseau (\AA) et module de compressibilité (B) et le dérivé de la pression (B') calculés avec LDA des Semi-heusler XYZ : VRuSb, NbRuSb et TaRuSb comparés à d'autres données théoriques.	89
Table III. 2 : Gap énergétique en utilisant LDA et GGA et la nouvelle version mBJ-LDA des Semi-Heusler : VRuSb, NbRuSb et TaRuSb (Les énergies en eV).	92
Table III. 3 : Les constants élastiques (C_{11} , C_{12} , C_{44}), le module de compressibilité (B), le module de Young (E), les modules de cisaillement (G , G_V , G_R), le coefficient de poisson (ν), le paramètre d'anisotropie (A), le coefficient de Kleinman (ζ) et le rapport (B/G) pour : VRuSb, NbRuSb et TaRuSb en utilisant La LDA.	107
Table III. 4 : Les propriétés thermiques à 300 K, le paramètre d'anisotropie (A), variation des capacités calorifiques à volume constant (C_V et C_P en J/mol K) en fonction de la température à différentes pressions le module de compressibilité (B et B_s en GPa) et la température de Debye (Θ_D , K) pour les Semi-Heusler : VRuSb, NbRuSb, et TaRuSb.....	110
Table III. 5 : La fonction diélectrique statique $\epsilon_1(0)$ et l'indice de réfraction statique $n(0)$ et la réflectivité statique $R(0)$ calculés des Semi-Heusler : VRuSb, NbRuSb et TaRuSb.....	118

Introduction Générale

Introduction générale

La thermoélectricité a été découverte puis comprise au cours du XIXe siècle grâce aux travaux de Seebeck, Peltier ou encore Lord Kelvin [1], l'effet thermoélectrique est un phénomène physique présent dans certains matériaux : il y lie le flux de chaleur qui les traverse au courant électrique qui les parcourt. Cet effet est à la base d'applications, dont très majoritairement la thermométrie, puis la réfrigération (ex. module Peltier) et enfin, très marginalement, la génération d'électricité (Cellule solaire, Thermopile).

Un matériau thermoélectrique transforme directement la chaleur en électricité, ou déplace des calories par l'application d'un courant électrique. Un grand nombre des matériaux possédant des propriétés thermoélectriques intéressantes ont été découverts au cours des décennies 1950 et 1960. C'est notamment le cas du tellure de bismuth (Bi_2Te_3) utilisé dans les modules Peltier commerciaux, ou des alliages silicium-germanium (SiGe) utilisés pour l'alimentation des sondes spatiales dans des générateurs thermoélectriques à radio-isotopes.

L'utilisation de la thermoélectricité en thermométrie connaît un grand succès depuis le début du XXe siècle et en réfrigération portable depuis les années 2000. Par contre, la thermopile a du mal à émerger car son rendement est peu élevé et les coûts sont importants, ce qui la limite à des utilisations très ciblées en 2005 (il n'y a pas encore de marché de niche pour la thermopile). Cependant des progrès récents, ainsi qu'un nouvel intérêt pour la thermoélectricité dû à la fois à la hausse des coûts de l'énergie et aux exigences environnementales, ont conduit à un renouveau important des recherches scientifiques dans cette discipline [2]

Pour les basses températures, le matériau le plus utilisé actuellement en réfrigération thermoélectrique, est à base de bismuth et de tellure Bi_2Te_3 qui cristallise dans le système hexagonal de groupe d'espace $R\ 3\ m$. De meilleures performances sont obtenues lorsqu'il est combiné à Sb_2Te_3 qui possède la même structure cristalline [3].

Un autre matériau thermoélectrique formé sur la base de $\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x$ présente des propriétés thermoélectriques dans le domaine de températures 150-200 K. Pour les températures intermédiaires (550-750 K), le matériau le plus utilisé est le tellure de plomb et ses dérivés (Pb, Sn) Te. Les matériaux PbTe et SnTe forment une solution solide ce qui permet d'optimiser le gap semi-conducteur vers la valeur désirée. Les meilleurs matériaux obtenus ont des valeurs proches de l'unité autour de 700 K [4].

Pour les hautes températures, les alliages à base de silicium et germanium [5,6] possèdent de bonnes propriétés thermoélectriques au-dessus de 1000 K et sont conçus pour des applications de génération d'électricité dans le domaine spatial. Cependant ces matériaux coûtent très cher à cause du germanium.

.En effet, la famille des semi-heusler a prouvé depuis de nombreuses années ses possibilités en matière de fabrication de composants optoélectroniques (diodes électroluminescentes, diodes laser et détecteurs -capteurs de gaz, cellules solaires-) et de dispositifs fonctionnant en environnements hostiles (hautes températures, hautes fréquences) très performants.

De très nombreux matériaux binaires, ternaires et quaternaires ont été étudiés ces quinze dernières années .Parmi ces matériaux nous retiendrons les oxydes métalliques, les semi Heusler et les matériaux à structure cristalline ouverte. D'autres familles suscitent également un intérêt comme par exemple les pentatellures, les intermétalliques à base de terre rares.

Les matériaux Semi-Heusler ont un intérêt particulier d'abord à cause de leurs propriétés magnétiques puis pour leurs propriétés thermoélectriques à haute température. En effet, quand elles contiennent 18 électrons de valence ce sont des semi-conducteurs souvent à faible gap

L'objectif de notre travail porte sur l'étude des propriétés structurales, électroniques, élastiques, thermiques et optiques des semi-Heusler : $VnRuSb$, $NbRuSb$ et $TaRuSb$ par la méthode de calcul (FP-LAPW) qui sera améliorée par la modification de Becke Johnson (mBJ) . A cet effet on a basé sur trois chapitres :

Le premier chapitre sera consacré à l'étude aux méthodes Ab initio utilisées, il est composé de deux parties, la première partie est consacrée à la méthode de calcul au fondement de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) [7] dans l'approximation de la densité locale (LDA) [8], et son application à la méthode FPLAPW, ainsi une présentation du code wien2k utilisé [9]. Et la deuxième partie consiste la présentation de la nouvelle version du potentiel d'échange, proposée pour la première fois par Becke et Johnson [10], a été récemment publiée par Tran et Blaha[11]. Il s'agit du potentiel mBJ<<modified Becke Johnson Potentiel >> (dit aussi le potentiel TB : Tran-Blaha) qui a été implémenté dans la dernière version du code ab initio Wien2k.

Dans le deuxième chapitre on va présenter quelques généralités sur les alliages semi-Heusler [12] ou on va s'intéresser à nos composés ternaires : VRuSb, NbRuSb et TaRuSb et leurs comportement en hautes températures

Dans le dernier chapitre III on va discuter les résultats qui concernent toutes les propriétés de nos matériaux semi-Heusler : VRuSb, NbRuSb et TaRuSb

Finalement, on terminera notre travail par une conclusion générale qui regroupe tous les principaux résultats de ce travail.

Références :

- [1] D. Boudemagh, Thèse de Doctorat; Synthèse et Etude des Matériaux Thermoélectrique du Système Mg₂Si_{1-x}Sn_x ; soutenue à Grenoble (2010)
- [2] C. B. Vining, ZT ~ 3.5: Fifteen Years of Progress and Things to Come, 5th european conference on thermoelectrics, Odessa, 2007, texte [archive] (consulté le 22 mars 2012).
- [3] O. Yamashita, S. Tomiyoshi, Japanese Journal of Applied Physics 42. 492. (2003)
- [4] Z. H. Dughaish, Physica B 322. 205 (2002).
- [5] B. Abeles; D. S. Beers, G. D. Cody, J. P. Dismukes, Physical Review 125. 44. (1962)
- [6] O. Yamashita, N. Sadatomi, Journal of Applied Physics 88 1. 245. (2000).
- [7] West D.R.F. and Lloyd Thomas D., « The constitution of copper rich alloys of the copper-manganese-aluminum system », Journal of Industrial Metals, vol. 85, p. 97 (.1956)
- [8] P. Hohenberg and W. Kohn, Phys. Rev. 136, B864 (1964).
- [9] P. Blaha, K. Schwarz, G. K. H. Madsen, D. Kvasnicka, and J. Luitz, WIEN2K, an Augmented Plane Wave + Local Orbitals Program for Calculating Crystal Properties (Techn. Universität, Vienna, (2001).
- [10] Becke A D and Johnson E R, J. Chem. Phys. 124. 221101 (2006).
- [11] Tran F and Blaha P, Plane Wave + Local Orbitals Program for Calculating Crystal Properties Phys. Rev. Lett. 102. 226401 (2009).
- [12] ZENASNI H, Thèse de Doctorat de Dr.ZENASNI Hocine ; Etude théoriques des propriétés magnétiques, électroniques et structurales des alliages Heusler (2013)

Chapitre I

Méthodes Ab initio

I.1 Introduction

Au début du XX^{ème} siècle, les physiciens découvrent que les lois de la mécanique classique ne permettent pas de décrire le comportement de petites particules telles que les électrons [1], les noyaux ou les molécules. Ceux-ci sont en effet régis par les lois de la mécanique quantique qui va permettre de calculer et de prédire les propriétés physiques et chimiques de systèmes atomiques et moléculaires. Ces propriétés trouvent leur origine dans le comportement des électrons présents au sein de tels systèmes et peuvent être évaluées à l'aide de calculs de dynamique moléculaire, des calculs de mécanique statistique et des calculs de structures électroniques. Ces derniers utilisent divers formalismes mathématiques afin de résoudre les équations fondamentales de la mécanique quantique décrite dans la partie suivante. Au cours de ce premier chapitre, nous présenterons tout d'abord des généralités quant au traitement quantique non relativiste d'un système composé de plusieurs particules puis nous aborderons les deux grandes familles de calculs quantiques : l'approximation de Hartree-Fock et le traitement de la corrélation électronique d'une part, et la théorie de la fonctionnelle de la densité d'autre part.

Les méthodes de type ab initio sont basées sur la résolution de l'équation de Schrödinger. Ces méthodes permettent de déterminer les grandeurs physiques et chimiques d'un système telles que sa structure électronique, son énergie d'ionisation...

La résolution de l'équation de Schrödinger multi-particule étant très complexe, sa simplification en un système d'équations mono-particules est plus aisée à résoudre numériquement, notamment grâce à quelques approximations. Dans ce chapitre, les principales méthodes de résolution de ces équations seront brièvement exposées. Dans la suite, la méthode sur laquelle repose le code VASP utilisé dans ce travail sera présentée.

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 deux grandes écoles se rencontrent :

- les méthodes Hartree-Fock (HF) et post-Hartree-Fock, communes aux chimistes ;

- les méthodes de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT, ou Density Functional Theory), plus utilisées par les physiciens.

Leur objectif commun est de résoudre l'équation de Schrödinger sans introduire de paramètre ajusté à l'expérience, c'est-à-dire de déterminer l'énergie (E) et la fonction d'onde (Ψ) d'un système quantique décrit par l'équation $H\Psi = E\Psi$ [2], où H est l'opérateur hamiltonien, représentant l'énergie totale du système. Dans le présent chapitre, les effets relativistes seront négligés et par conséquent l'équation de Dirac ne sera pas présentée.

Dans les calculs de premiers principes, la quantité primordiale est l'énergie de l'état électronique fondamental pour un arrangement de géométrie donnée. Si nous pouvons obtenir une énergie totale de façon précise, alors d'autres propriétés pourront en être déduites. La difficulté dans un calcul de premiers principes réside dans la forte interaction inter-électronique. Le déplacement d'un électron est corrélé à celui des autres électrons du système et pour cette raison, la fonction d'onde de l'état fondamental vrai ne pourra pas être exprimée comme un produit de fonctions d'onde d'électrons individuels. Cette dépendance de la fonction d'onde du système vis-à-vis des coordonnées de tous les électrons est à ce point complexe que seul le cas de l'atome d'hydrogène peut être traité de manière exacte.

Au cours de ce chapitre, nous allons discuter des différents niveaux d'approximation nécessaires à la résolution de l'équation de Schrödinger pour un système complexe. Ces approximations communes aux deux méthodes HF et DFT sont les suivantes. L'approximation adiabatique (Born-Oppenheimer) consiste en la séparation des mouvements nucléaires et électroniques. L'équivalence entre un système de particules en interaction et un système de particules indépendantes amène à faire l'approximation "orbitale", qui en Hartree-Fock se révèle à travers la décomposition de la fonction d'onde multiélectronique en un produit de fonctions spinorbitales monoélectronique, alors qu'en DFT c'est la densité électronique du système qui est exprimée comme une somme des densités associées à chaque particule.

I.2 Résolution de l'équation de Schrödinger

Comme nous venons de le mentionner, l'équation de Schrödinger permet de rendre compte du comportement de systèmes constitués de particules élémentaires (électrons et noyaux). En chimie, il sera possible d'étudier la structure atomique, la réactivité... de molécules ou de solides selon les applications. Trois termes fondamentaux propres au système sont réunis dans cette équation : l'opérateur Hamiltonien H , l'énergie E , et la fonction d'onde Ψ . Il nous semble essentiel, dans un premier temps, de résumer les différentes étapes habituellement suivies lors de la résolution de cette équation pour un système constitué de M noyaux et de N électrons [3, 4, 5]. L'ensemble des formules utilisées au cours de ce chapitre sont exprimées en unités atomiques (u.a.).

Identification des différentes contributions présentes dans l'hamiltonien l'opérateur H représente les différentes contributions à l'énergie totale du système. Soit un système constitué de N électrons (el) et de M noyaux (noy), l'opérateur hamiltonien sera tel que :

$$H_{\text{total}} = T_{\text{noy}} + V_{\text{noy-noy}} + V_{\text{noy-el}} + V_{\text{el-el}} + T_{\text{el}} \quad (\text{I.1})$$

Soit

$$H = -\frac{\hbar^2}{2} \sum_i \frac{\nabla_{R_i}^2}{M_i} - \frac{\hbar^2}{2} \sum_i \frac{\nabla_{r_i}^2}{m_e} - \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{i,j} \frac{e^2 Z_i}{|\vec{R}_i - \vec{r}_i|} \quad (\text{I.2})$$

$$+ \frac{1}{8\pi\epsilon_0} \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|}$$

Comme le montrent ces deux équations, cet opérateur peut être décomposé en deux contributions, cinétique et potentielle. La partie cinétique est constituée de deux termes, T_{el} pour les électrons et T_{noy} pour les noyaux. Au niveau des contributions à l'énergie potentielle, l'interaction électrostatique attractive entre les électrons et les noyaux ($V_{\text{noy-el}}$) est stabilisante, alors que les interactions électrostatiques entre électrons ($V_{\text{el-el}}$) et entre noyaux ($V_{\text{noy-noy}}$) sont répulsives et donc déstabilisantes. La cohésion d'une structure, sa réactivité et l'ensemble de ses propriétés découlent de la combinaison de chacun de ces termes. Une illustration est donnée sur la figure 1. Le système étudié est un réseau carré constitué de $M = 9$ noyaux (sphères

noires) et de N électrons (filaments entrelacés). Les N électrons sont représentés par un filament car ils sont indissociables et indiscernables [5].

A ce stade l'opérateur hamiltonien est dépendant de $(N + M)$ particules en interaction. Un premier niveau d'approximation peut être atteint en considérant la différence de masse entre les électrons et les noyaux.

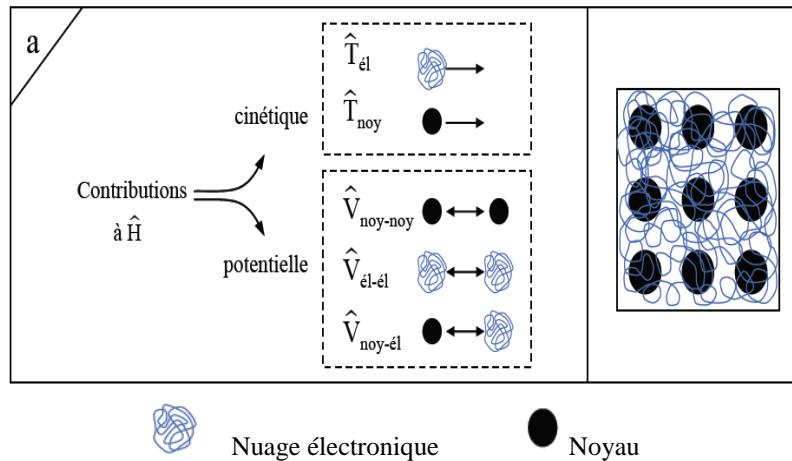


Figure I. 1 : Représentation schématique de l'hamiltonien [6].

I.2.1 Approximation de Born-Oppenheimer

Un des problèmes soulevés par le traitement quantique (et par là-même, mathématique) de la structure de la matière à l'échelle microscopique réside dans la recherche de la meilleure manière de traiter l'ensemble constitué par le noyau atomique et par son cortège électronique. En effet, cet ensemble, pour être *très exactement* décrit, impose la résolution d'une équation de Schrödinger écrite avec un hamiltonien qui contient à la fois les degrés de libertés "ioniques" et "électroniques".

I.2.1.1 L'hamiltonien global

A quoi correspondent ces termes de "ionique" et "électroniques" ? Les ions sont constitués des nucléons eux-mêmes, porteurs d'une charge globale Ze , où e est la charge de l'électron en valeur absolue et Z le numéro atomique, des électrons de cœur (étroitement liés aux nucléons, et qui, ne contribuent pas à la conduction ou aux liaisons), et les électrons de valence qui, eux, sont responsables de la cohésion et des propriétés électriques d'un solide (voir figure 2). Cette distinction entre électrons de cœur et de valence est somme toute artificielle, et

doit rester flexible, selon les circonstances (on pourra être amené à parler d'états " semi-cœur " pour des calculs de type FP-LAPW par exemple). Cependant, nous utiliserons ici, dans cette description de l'approximation de Born-Oppenheimer, cette notation pour simplification. De même, le terme "ion" sera utilisé indifféremment pour le noyau avec ou sans les électrons de cœur.

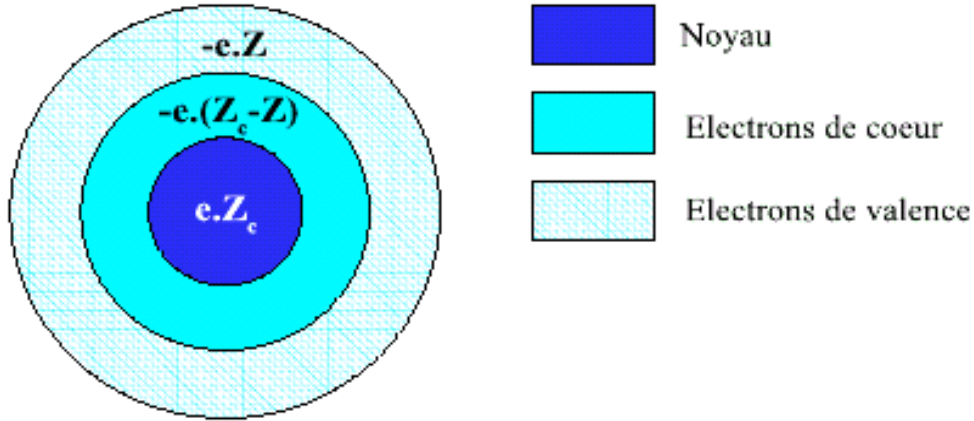


Figure I.2 : Schéma d'un atome isolé (*la représentation n'est pas à l'échelle*). e est la charge Electronique absolue, Z_a le numéro atomique et Z le nombre d'électrons de valence. Pour des atomes métalliques, les électrons de valence peuvent se déplacer loin de leur ion "parent". [8]

On décrit ci-après l'hamiltonien (équation I.3 pour la description générale et équations I.4 à I.6 pour les descriptions détaillées, [9]) :

$$H_{\text{complet}} = H_{\text{ion}} + H_{\text{el}} + H_{\text{ion-el}} \quad (\text{I.3})$$

On parle alors d'électrons de conduction.

avec :

$$\begin{aligned}
 H_{\text{ion.}} &= H_{\text{ion.cin.}} + H_{\text{ion-ion}} \\
 &= \sum_{\mu} \left[-\frac{\hbar^2}{2M_{\mu}} \nabla_{\mu}^2 + \frac{1}{2} \sum_{\substack{v \\ v \neq \mu}} V_{\text{ion-ion}}(R_{\mu} - R_v) \right] \\
 &= \sum_{\mu} \left[-\frac{\hbar^2}{2M_{\mu}} \nabla_{\mu}^2 + \frac{1}{2} \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \sum_{\substack{v \\ v \neq \mu}} \frac{Z_{\text{val},\mu} Z_{\text{val},v}}{|R_{\mu} - R_v|} \right] \quad (\text{I.4})
 \end{aligned}$$

et :

$$\begin{aligned}
 H_{el.} &= H_{el.cin} + H_{el-el} \\
 &= \sum_i \left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 + \frac{1}{2} \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \sum_{j \neq i} \frac{e^2}{|r_i - r_j|} \right] \quad (I.5)
 \end{aligned}$$

et enfin :

$$\begin{aligned}
 H_{ion.-el.} &= \sum_{\mu} \sum_i V_{ion.-el.}(r_i - R_{\mu}) \\
 &= -\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \sum_{\mu} \sum_i \frac{Z_{val,\mu}}{|r_i - R_{\mu}|} \quad (I.6)
 \end{aligned}$$

Ces descriptions sont valables pour les sous-systèmes ionique et électronique, ainsi que pour le couplage ionique-électronique. Les notations employées sont les suivantes :

- M_{μ} et m désignent respectivement les masses des ions et des électrons.
- R_{μ} et r_i sont les vecteurs positions respectifs des ions et des électrons.
- $Z_{val,\mu}$ est le nombre d'électrons de valence qu'apporte le μ -ième ion. Ce nombre équivaut au nombre atomique de l'ion diminué de son nombre d'électrons de cœur.
- $H_{x.cin.}$ est un opérateur à un centre relatif au terme d'énergie cinétique. De même,

$H_{x.y}$ est un opérateur à deux centres (x et y) traduisant l'interaction entre la (ou les) particule(s) x et la (ou les) particules y .

Les premiers termes des membres de droite des équations I.4 et I.5 contiennent les énergies cinétiques respectives des ions et des électrons, et les seconds termes, les interactions paritaires. Toutes les interactions sont des interactions de Coulomb électrostatiques.

Pour une meilleure lisibilité, nous noterons l'ensemble des coordonnées ioniques comme $\{R_{\mu}\}$, et l'ensemble des coordonnées électroniques : $\{r_i\}$.

On peut alors écrire, d'après les équations I.1 à I.4 :

$$\begin{aligned} H &= H(\{\mathbf{r}_i, \mathbf{R}_\mu\}) \\ &= H_{ion.}(\{\mathbf{R}_\mu\}) + H_{el.}(\{\mathbf{r}_i\}) + H_{ion-el.}(\{\mathbf{r}_i, \mathbf{R}_\mu\}) \end{aligned} \quad (I.7)$$

I.2.2 L'approximation adiabatique

Il est évident que dès que l'on envisage de calculer les états électroniques d'un système, on se trouve face au problème posé par l'hamiltonien I.3 qui contient à la fois les composantes ioniques et électroniques.

L'équation de Schrödinger qui doit être résolue s'écrit donc :

$$H\Phi_\gamma(\{\mathbf{r}_i, \mathbf{R}_\mu\}) = \tilde{E}_\gamma \Phi_\mu(\{\mathbf{r}_i, \mathbf{R}_\mu\}) \quad (I.8)$$

où l'indice γ désigne les différents états propres $\Phi_\gamma(\{\mathbf{r}_i, \mathbf{R}_\mu\})$, et \tilde{E}_γ le spectre des énergies propres.

Cette équation I.6 pose un problème insolvable (du fait du nombre de variable), et impose de ce fait une approche menant à un découpage effectif des problèmes ioniques et électroniques. C'est dans ce cadre qu'intervient l'approximation de Born-Oppenheimer, dite aussi approximation adiabatique [14]. Elle est basée sur le fait que, physiquement, les électrons sont bien moins massifs que les noyaux (on rappelle que le proton a une masse de $1.673 \times 10^{-27} \text{ kg}$, le neutron de $1.675 \times 10^{-27} \text{ kg}$ et l'électron de $9.109 \times 10^{-31} \text{ kg}$, c'est-à-dire que l'on a un rapport de masse entre le noyau et le cortège électronique qui est de l'ordre de $:\frac{\text{noyau}}{\text{cortège}} \approx 1836$). On peut également comparer les vitesses (qui sont liées aux masses), et qui sont de l'ordre de 10^8 cm/s pour les électrons, et de l'ordre de 10^5 cm/s [15].

Ce rapport implique que, lorsque les noyaux ne sont pas loin de leurs positions d'équilibre, les électrons suivent le mouvement ionique de manière adiabatique. On peut aussi dire que, à l'échelle de temps du mouvement électronique, les ions semblent être fixes. Dans le même temps, la distribution électronique additionne un nouveau terme dans le potentiel d'interaction entre ions.

On peut justifier l'approximation de Born-Oppenheimer dans le cadre de la théorie des perturbations, dans laquelle le paramètre d'expansion réduit est le rapport de la masse "électronique" à la masse "ionique". Le lecteur qui voudra approfondir cette notion, que l'on ne développera pas ici, pourra le faire en se référant à la littérature ([12-15]).

Puisque la dynamique électronique est plus rapide que le mouvement des ions, on considère pour la suite que les ions occupent des positions fixes, et on résout ainsi l'équation de Schrödinger pour le problème électronique, c'est-à-dire :

$$\begin{aligned} H_{el,0} \Psi_{\tilde{\alpha}}(\{\mathbf{r}_i, \mathbf{R}_\mu\}) &= (H_{el} + H_{ion-el.}) \Psi_{\tilde{\alpha}}(\{\mathbf{r}_i, \mathbf{R}_\mu\}) \\ &= E_{\tilde{\alpha}}(\{\mathbf{R}_\mu\}) \Psi_{\tilde{\alpha}}(\{\mathbf{r}_i, \mathbf{R}_\mu\}) \end{aligned} \quad (I.9)$$

où $\tilde{\alpha}$ désigne les différentes solutions du système électronique ; solutions qui sont des états propres de $H_{el,0}$, orthogonales et normalisées comme des fonctions réelles. Cc est une conséquence du potentiel réellement perçu par les électrons. On notera que les positions des noyaux sont toujours parties intégrantes de l'hamiltonien $H_{el,0}$, des fonctions d'onde électroniques $\Psi_{\tilde{\alpha}}$ et des énergies $E_{\tilde{\alpha}}$. Cependant, elles ont ici fonction de paramètres.

Comme les solutions à l'équation de Schrödinger I.9 forment une base complète, on peut développer les solutions Φ_α de l'équation de Schrödinger I.10 liée à l'hamiltonien complet (équation I.1) dans les états électroniques $\Psi_{\tilde{\alpha}}$, c'est-à-dire :

$$\Phi_\alpha(\{\mathbf{r}_i, \mathbf{R}_\mu\}) = \sum_{\tilde{\alpha}} \varphi_{\gamma\tilde{\alpha}}(\{\mathbf{R}_\mu\}) \Psi_{\tilde{\alpha}}(\{\mathbf{r}_i, \mathbf{R}_\mu\}) \quad (I.10)$$

En combinant cette équation I.10 avec l'équation de Schrödinger I.9 pour le problème électronique, on obtient :

$$\begin{aligned} H \Phi_\gamma(\{\mathbf{r}_i, \mathbf{R}_\mu\}) \\ = (H_{ion.} + H_{el.}) \sum_{\tilde{\alpha}} \varphi_{\gamma,\tilde{\alpha}}(\{\mathbf{R}_\mu\}) \Psi_{\tilde{\alpha}}(\{\mathbf{r}_i, \mathbf{R}_\mu\}) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
&= H_{ion.} \sum_{\tilde{\alpha}} \varphi_{\gamma, \tilde{\alpha}}(\{\mathbf{R}_\mu\}) \Psi_{\tilde{\alpha}}(\{\mathbf{r}_i, \mathbf{R}_\mu\}) \\
&\quad + \sum_{\tilde{\alpha}} E_{\tilde{\alpha}}(\{\mathbf{R}_\mu\}) \varphi_{\gamma \tilde{\alpha}}(\{\mathbf{R}_\mu\}) \Psi_{\tilde{\alpha}}(\{\mathbf{r}_i, \mathbf{R}_\mu\}) \\
&= \tilde{E}_\gamma \Phi_\gamma(\{\mathbf{r}_i, \mathbf{R}_\mu\})
\end{aligned} \tag{I.11}$$

En incluant l'identité suivante, c'est-à-dire :

$$\begin{aligned}
&H_{ion.} \varphi_{\gamma, \tilde{\alpha}}(\{\mathbf{R}_\mu\}) \Psi_{\tilde{\alpha}}(\{\mathbf{r}_i, \mathbf{R}_\mu\}) \\
&= \sum_{\mu} \left[-\frac{\hbar^2}{2M_\mu} \nabla_\mu^2 + \frac{1}{2} \sum_{\substack{\mu \\ \mu \neq \nu}} V_{ion-ion}(\mathbf{R}_\mu - \mathbf{R}_\nu) \right] \varphi_{\gamma \tilde{\alpha}}(\{\mathbf{R}_\mu\}) \Psi_{\tilde{\alpha}}(\{\mathbf{r}_i, \mathbf{R}_\mu\}) \\
&= \Psi_{\tilde{\alpha}}(\{\mathbf{r}_i, \mathbf{R}_\mu\}) H_{ion.} \varphi_{\gamma \tilde{\alpha}}(\{\mathbf{R}_\mu\}) \\
&= -\sum_{\mu} \frac{\hbar^2}{2M_\mu} \left[\left(\nabla_\nu^2 \Psi_{\tilde{\alpha}}(\{\mathbf{r}_i, \mathbf{R}_\mu\}) \right) \varphi_{\gamma \tilde{\alpha}}(\{\mathbf{R}_\mu\}) \right. \\
&\quad \left. + 2 \nabla_\nu \Psi_{\tilde{\alpha}}(\{\mathbf{r}_i, \mathbf{R}_\mu\}) \cdot \nabla_\nu \varphi_{\gamma \tilde{\alpha}}(\{\mathbf{R}_\mu\}) \right]
\end{aligned} \tag{I.12}$$

On peut alors écrire l'équation I.12 sous la forme ci-après :

$$\begin{aligned}
&H \sum_{\tilde{\alpha}} \varphi_{\gamma, \tilde{\alpha}}(\{\mathbf{R}_\mu\}) \Psi_{\tilde{\alpha}}(\{\mathbf{r}_i, \mathbf{R}_\mu\}) \\
&= \sum_{\tilde{\alpha}} \Psi_{\tilde{\alpha}}(\{\mathbf{r}_i, \mathbf{R}_\mu\}) H_{ion.} \varphi_{\gamma, \tilde{\alpha}}(\{\mathbf{R}_\mu\}) \\
&\quad - \sum_{\tilde{\alpha}} \sum_{\nu} \frac{\hbar^2}{2M_\nu} \left[\left(\nabla_\nu^2 \Psi_{\tilde{\alpha}}(\{\mathbf{r}_i, \mathbf{R}_\mu\}) \right) \varphi_{\gamma \tilde{\alpha}}(\{\mathbf{R}_\mu\}) \right. \\
&\quad \left. + 2 \nabla_\nu \Psi_{\tilde{\alpha}}(\{\mathbf{r}_i, \mathbf{R}_\mu\}) \cdot \nabla_\nu \varphi_{\gamma \tilde{\alpha}}(\{\mathbf{R}_\mu\}) \right] \\
&\quad + \sum_{\tilde{\alpha}} E_{\tilde{\alpha}}(\{\mathbf{R}_\mu\}) \varphi_{\gamma \tilde{\alpha}}(\{\mathbf{R}_\mu\}) \Psi_{\tilde{\alpha}}(\{\mathbf{r}_i, \mathbf{R}_\mu\})
\end{aligned} \tag{I.13}$$

On multiplie alors à droite par $\Psi_{\tilde{\alpha}}(\{\mathbf{r}_i, \mathbf{R}_\mu\})$ et en intégrant sur les coordonnées électroniques, on obtient :

$$\begin{aligned} & \left\langle \Psi_{\tilde{\alpha}'}(\{\mathbf{r}_i, \mathbf{R}_\mu\}) \left| \mathbf{H} \sum_{\tilde{\alpha}} \varphi_{\gamma\tilde{\alpha}}(\{\mathbf{R}_\mu\}) \Psi_{\tilde{\alpha}}(\{\mathbf{r}_i, \mathbf{R}_\mu\}) \right. \right\rangle \\ &= \sum_{\tilde{\alpha}} \left[\left(\mathbf{H}_{ion} + \mathbf{E}_{\tilde{\alpha}}(\{\mathbf{R}_\mu\}) \right) \delta_{\tilde{\alpha}'\tilde{\alpha}} + \mathbf{C}_{\tilde{\alpha}'\tilde{\alpha}}(\{\mathbf{R}_\mu\}) \right] \varphi_{\gamma\tilde{\alpha}}(\{\mathbf{R}_\mu\}) \\ &= \tilde{\mathbf{E}}_\gamma(\{\mathbf{R}_\mu\}) \varphi_{\gamma\tilde{\alpha}'}(\{\mathbf{R}_\mu\}) \end{aligned} \quad (\text{I.14})$$

$\delta_{\tilde{\alpha}'\tilde{\alpha}}$ est le symbole de Kronecker et l'opérateur $\mathbf{C}_{\tilde{\alpha}'\tilde{\alpha}}(\{\mathbf{R}_\mu\})$ est donné par :

$$\begin{aligned} & \mathbf{C}_{\tilde{\alpha}'\tilde{\alpha}}(\{\mathbf{R}_\mu\}) \\ &= - \int d^3 \{\mathbf{r}_i\} \Psi_{\tilde{\alpha}'}^*(\{\mathbf{r}_i, \mathbf{R}_\mu\}) \\ & \quad \sum_{\nu} \frac{\hbar^2}{2\mathbf{M}_\nu} \left[\left(\nabla_\nu^2 \Psi_{\tilde{\alpha}}(\{\mathbf{r}_i, \mathbf{R}_\mu\}) \right) + 2 \nabla_\nu \Psi_{\tilde{\alpha}}(\{\mathbf{r}_i, \mathbf{R}_\mu\}) \cdot \nabla_\nu \right] \end{aligned} \quad (\text{I.15})$$

Dans les développements ultérieurs, on utilisera les méthodes de Haug [13] et Ziman [12,16]. On distingue les termes non diagonaux des termes diagonaux et on écrit pour les seconds :

$$\begin{aligned} & \int d^3 \{\mathbf{r}_i\} \Psi_{\tilde{\alpha}'}^*(\{\mathbf{r}_i, \mathbf{R}_\mu\}) 2 \nabla_\nu \Psi_{\tilde{\alpha}}(\{\mathbf{r}_i, \mathbf{R}_\mu\}) \\ &= \nabla_\nu \int d^3 \{\mathbf{r}_i\} \Psi_{\tilde{\alpha}'}^*(\{\mathbf{r}_i, \mathbf{R}_\mu\}) \Psi_{\tilde{\alpha}}(\{\mathbf{r}_i, \mathbf{R}_\mu\}) = \nabla_\nu Q_{el} = 0 \end{aligned} \quad (\text{I.16})$$

Où Q_{el} est la charge électronique contenue dans l'état $\Psi_{\tilde{\alpha}}(\{\mathbf{r}_i, \mathbf{R}_\mu\})$. De plus, on notera que les électrons sont étroitement liés à "leurs" ions et, en conséquent, les fonctions d'onde électroniques dépendent à la fois des coordonnées électronique et des ioniques *via* les différences vectorielles $\mathbf{r}_j - \mathbf{R}_\nu$. On peut écrire pour le premier terme de l'équation I.15 :

$$\begin{aligned} & \int d^3 \{\mathbf{r}_i\} \Psi_{\tilde{\alpha}}^*(\{\mathbf{r}_i, \mathbf{R}_\mu\}) \frac{\hbar^2}{2\mathbf{M}_\nu} \nabla_j^2 \Psi_{\tilde{\alpha}}(\{\mathbf{r}_i, \mathbf{R}_\mu\}) \\ &= \int d^3 \{\mathbf{r}_i\} \Psi_{\tilde{\alpha}}^*(\{\mathbf{r}_i, \mathbf{R}_\mu\}) \frac{\hbar^2}{2\mathbf{M}_\nu} \nabla_j^2 \Psi_{\tilde{\alpha}}(\{\mathbf{r}_i, \mathbf{R}_\mu\}) \\ &= \frac{\mathbf{m}}{\mathbf{M}_\nu} \int d^3 \{\mathbf{r}_i\} \Psi_{\tilde{\alpha}}^*(\{\mathbf{r}_i, \mathbf{R}_\mu\}) \frac{\hbar^2}{2\mathbf{M}_\nu} \nabla_j^2 \Psi_{\tilde{\alpha}}(\{\mathbf{r}_i, \mathbf{R}_\mu\}) \end{aligned} \quad (\text{I.17})$$

qui est juste l'énergie cinétique des électrons multipliée par un facteur $\frac{m}{M_v}$. Tant que le rapport des masses électronique et ionique est de l'ordre de 10^{-3} ou 10^{-4} , ce terme est petit comparé aux énergies thermique et peut être alors négligé.

A contraire les éléments non-diagonaux de l'opérateur $C_{\tilde{\alpha}'\tilde{\alpha}}(\{\mathbf{R}_\mu\})$ sont entièrement ignorés. On a lors seulement les termes diagonaux à prendre en compte dans l'équation I.14, et on obtient alors :

$$(\mathbf{H}_{ion.} + \mathbf{E}_{\tilde{\alpha}.}(\{\mathbf{R}_\mu\}))\varphi_{\gamma,\tilde{\alpha}}(\{\mathbf{R}_\mu\}) = \tilde{\mathbf{E}}_{\gamma.}(\{\mathbf{R}_\mu\})\varphi_{\gamma,\tilde{\alpha}}(\{\mathbf{R}_\mu\}) \quad (\text{I.18})$$

Qui est l'équation de Schrödinger pour les états ionique. L'hamiltonien exprimé dans cette équation I.18 est la résultante de la somme de l'hamiltonien "ionique" $\mathbf{H}_{ion.}$, donné dans l'équation I.3 et du "potentiel" $\mathbf{E}_{\tilde{\alpha}.}(\{\mathbf{R}_\mu\})$, qui est l'énergie totale du système électronique exprimée comme fonction des positions ioniques. Dès que les ions sont en mouvement, cette énergie est modifiée et ajoute une contribution adiabatique à l'énergie du système. Cependant, ce terme additionnel, bien que dépendant des fonctions d'onde électronique tant que les réarrangements des électrons dans les conditions de conductivité normale affectent seulement les états proches de l'énergie de Fermi.

Enfin, on notera que les ions entrent dans l'équation de Schrödinger I.9 pour les états électroniques à leurs positions instantanées, alors qu'au contraire, dans l'équation I.18 qui détermine les états ioniques, on considère la distribution électronique moyenne. Ceci reflète la différence, déjà présentée, entre les échelles de temps des mouvements électroniques et ioniques. En résumé, il est possible, grâce à l'approximation de Born-Oppenheimer, de s'occuper du problème électronique en considérant les ions comme restant à positions fixes.

Néanmoins, même le seul hamiltonien $\mathbf{H}_{el,0}(\{\mathbf{r}_i, \mathbf{R}_\mu\})$, qui détermine les fonctions d'onde électroniques, constitue toujours un problème difficile, qui attend de plus grandes simplifications (cf. Partie IV).

On doit cependant garder à l'esprit que l'hamiltonien *total* ne se réduit pas à $\mathbf{H}_{el,0}(\{\mathbf{r}_i, \mathbf{R}_\mu\})$.

Comme l'approximation de Born-Oppenheimer ne considère et n'affecte seulement que l'énergie cinétique des ions, on a toujours à tenir compte de l'interaction ion-ion. Bien que l'on puisse considérer $\mathbf{H}_{ion-ion}$ comme une "simple" constante que l'on somme aux énergies électroniques, sa forme détaillée (équation I.4) devient importante dès que l'on a à considérer

des intégrations sur un réseau cristallin, par exemple, qui ne peuvent converger que grâce à la neutralité électronique de chaque maille unitaire. On pourra, pour plus de précisions sur ce point, se référer au traitement du gaz d'électrons homogène [18, 19, 20]. Ces affirmations mènent par conséquent à l'hamiltonien :

$$H_0 = H_{ion.-ion.} + H_{el.} + H_{ion.-el.} \quad (I.19)$$

dans lequel les contributions "unitaires" sont données par les équations I.4, I.5 et I.6. C'est à partir de ce hamiltonien que les calculs dans l'approximation de Born-Oppenheimer sont effectués.

I.2.2.1 Le problème mono électronique

Dans l'approximation de Born-Oppenheimer séparant le mouvement des noyaux de celui des électrons, une description complète d'un système quantiques à N électrons requiert le calcul de la fonction d'onde correspondant : $\Psi(r_1, r_2, \dots, r_N)$ (le spin est omis ici pour raison de simplicité). En

principe ceci peut être obtenu à partir de l'équation de Schrödinger indépendante du temps, $H\Psi = E\Psi$; mais en pratique le potentiel subi par chaque électron est imposé par le mouvement, non seulement des plus proches voisins mais également par l'ensemble des autres électrons du système réel.

Ceci nécessiterait la solution d'un système d'équations de Schrödinger comprenant un nombre d'équations différentielles simultanées de l'ordre de 10^{23} (les calculs pouvant s'effectuer sur une mole de matière, le nombre d'Avogadro N étant $6.02 \cdot 10^{23}$). En général, il n'est pas possible de résoudre ce système d'équations et le recours à des approximations s'impose.

Dans la suite de ce chapitre, on s'efforcera de guider le lecteur dans les différentes approches conduisant in fine à la formulation et la mise en œuvre de la théorie de la fonctionnelle de la densité électronique (communément appelée DFT).

I.2.3.L'approche de Hartree

Il est assez évident de reconnaître que si l'étude d'un atome léger (c'est-à-dire faisant partie de premières périodes, comme le carbone, l'azote ou le bore) et de son cortège électronique reste assez simple, celle des atomes plus lourds (systèmes pouvant comporter une centaine d'électrons) s'avère beaucoup plus complexe, avec des rapprochements entre orbitales atomiques (figure 3) et des effets relativistes (dus aux noyaux) à prendre en compte (on pourra se référer à [21], par exemple).

Sachant que l'on sait traiter le cas d'un atome avec un seul électron (l'atome d'hydrogène), il devient alors presque intuitif de chercher une méthode permettant de résoudre le problème de l'atome réel et complexe sur la base du cas mono-électronique : H_1^1 . Une des premières tentatives fut celle de Hartree qui exprima la fonction d'onde globale comme un produit de fonctions mono-électroniques. Dans l'approximation de Born Oppenheimer découplant le mouvement des électrons de celui des noyaux, on écrit :

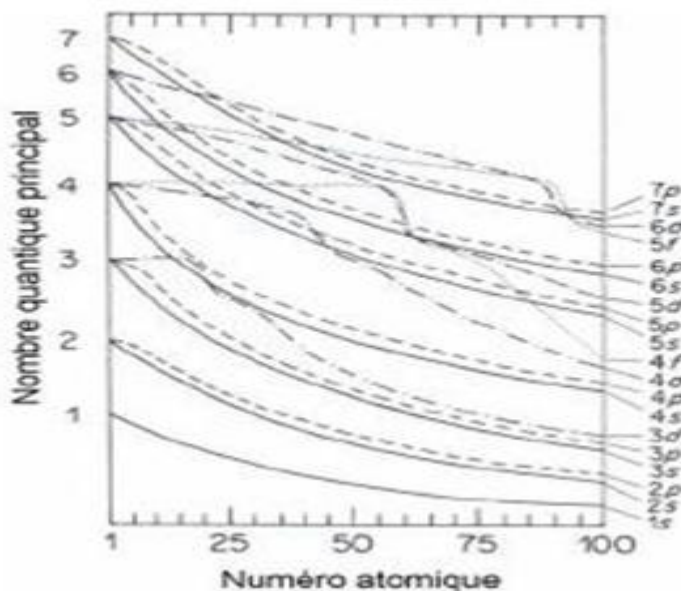


Figure I.3 : Diagramme indiquant le rapprochement des énergies des orbitales en fonction de la charge nucléaire croissante (de manière qualitative) [22]

$$\Psi(r_1, r_2, \dots, r_N) = \psi_1(r_1)\psi_2(r_2)\dots\psi_N(r_N) \quad (\text{I.20})$$

Les équations de Schrödinger mono-électroniques s'écrivent :

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla_i^2\psi_i(r) + V(r)\psi_i(r) = \varepsilon_i\psi_i(r) \quad (\text{I.21})$$

Dans ce qui suit les vecteurs r et R expriment les positions spatiales de l'électron et du noyau respectivement.

Dans (I.21) le premier terme correspond à l'énergie cinétique et $V(r)$ est le potentiel que subit l'électron. Le choix de ce potentiel est tel que l'équation (I.21) a une solution. Celle-ci est basée sur le principe variationnel¹. Mais revenons pour l'instant sur la définition du potentiel.

I.2.3.1 Formulation du potentiel effectif

Dans (I.21) le choix du potentiel $V(r)$ doit tenir compte de l'interaction électron-noyau :

$$V_N(r) = -Ze^2 \sum_{\mathbf{R}} \frac{1}{|\mathbf{r} - \mathbf{R}|} \quad (\text{I.22})$$

et de l'action des autres électrons. Ce dernier effet est plus délicat à prendre en compte et dans l'approximation de Hartree on considère que les autres électrons forment une distribution de charge négative $\rho(r')$: on peut donc dire que l'électron se déplace dans un potentiel électrostatique moyen $V_H(r)$ provenant de l'ensemble des électrons voisins. Le potentiel résultant est exprimé par *le terme direct* :

$$V_H(r) = -e \int d^3r' \rho(r') \frac{1}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} \quad (\text{I.23})$$

Enfin on exprime le potentiel effectif comme la somme de ces deux contributions :

$$V_{eff}(r) = V_H(r) + V_N(r) \quad (\text{I.24})$$

I.2.3.2 L'équation d'onde dans l'approche de Hartree

Avec le potentiel effectif exprimé en (I.24), l'équation de Schrödinger pour un électron indépendant i s'écrit :

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 \psi_i(\mathbf{r}) + V_{eff}(\mathbf{r}) \psi_i(\mathbf{r}) = \varepsilon_i \psi_i(\mathbf{r}) \quad (\text{I.25})$$

Les fonctions propres résultant de la solution permettent de calculer une nouvelle densité électronique :

$$\rho(\mathbf{r}) = \sum_i \psi_i^*(\mathbf{r}) \psi_i(\mathbf{r}) \quad (\text{I.26})$$

La relation entre densité et potentiel est obtenue par l'équation de Poisson : $\Delta V_H = -\rho(\mathbf{r}) / \varepsilon_0$; où $V_H(\mathbf{r})$ est le potentiel de Hartree au lieu de l'électron en \mathbf{r} et $\rho(\mathbf{r})$ est la densité électronique. ε_0 est le constant diélectrique du vide. Ceci sous-tend bien le cycle auto-cohérent, puisque la fonction d'onde et la densité électronique (et donc le potentiel) sont interdépendantes. Le grand mérite de cette approche est donc d'avoir proposé une solution auto-cohérente au problème du système électronique.

I.2.4 Approximation de Hartree-Fock

Un système électronique dans l'approximation de Hartree est incomplètement décrit. On peut ainsi introduire la différence entre l'énergie du système multi-électronique réel et l'énergie obtenue dans l'approximation de Hartree comme étant celle représentant le reste des interactions électroniques. L'une des interactions qui manque dans le modèle de Hartree est l'échange.

L'échange est d'origine purement quantique. C'est cet 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 :

$$\Psi(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_a, \dots, \mathbf{r}_b, \dots, \mathbf{r}_N) = -\Psi(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_b, \dots, \mathbf{r}_a, \dots, \mathbf{r}_N) \quad (\text{I.27})$$

dans laquelle ont été interverties les positions de a et de b . la fonction $\Psi(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_a, \dots, \mathbf{r}_b, \dots, \mathbf{r}_N)$ est la fonction d'onde du système à N corps résultant de la combinaison linéaire de fonctions mono-électroniques. Ceci parce que les électrons sont des fermions (particules de spin demi-entier, contrairement aux bosons de spin entier² et obéissent à une statistique (distribution) de Fermi-Dirac.

I.2.4.1 Le principe d'exclusion de Pauli et l'échange

Le principe d'exclusion de Pauli est la conséquence directe de cette antisymétrie. Il implique que le mouvement des paires d'électrons de même spin est corrélé. On peut montrer l'antisymétrie de la fonction d'onde par une séparation spatiale entre les électrons de même spin. Elle est illustrée par un espace (dont la forme reste à définir, mais que nous pouvons considérer *ad hoc* comme sphérique) entourant l'électron dans la distribution des spins parallèle qualifié de trou de Fermi. C'est une sphère de densité électronique constante équivalente à la charge d'un électron. De cet espace vide autour de l'électron, une charge équivalente à $+\frac{1}{2}e^3$ est exclue. Ce trou qui accompagne l'électron dans son déplacement rend donc bien compte de l'échange. Sur le plan du bilan énergétique, ceci conduit à une réduction de l'énergie électrostatique de Coulomb d'une quantité appelée énergie d'échange : E_{ech} .

Elle rend compte du fait que deux électrons de même spin ne peuvent pas se rapprocher indéfiniment. E_{ech} est incluse dans les calculs tels que ceux basés sur l'approximation de Hartree-Fock (HF).

L'approximation de Hartree-Fock constitue la base de la majorité des méthodes de chimie quantique, *ab initio* et semi-empiriques, grâce à ses réussites confirmées dans ce domaine depuis plusieurs décennies [23]. Tout comme dans l'approche de Hartree, la fonction d'onde d'un système à N électrons est décrite par une combinaison linéaire de fonctions mono-électroniques avec l'ajout de la prise en compte de l'antisymétrie de l'ensemble. Ceci ne peut être obtenu avec un produit de fonctions tel que celui donné dans l'équation (I.18).

Une généralisation permettant d'incorporer l'antisymétrie est assurée par le remplacement des fonctions d'onde monoélectroniques construites comme combinaisons linéaire de toutes les fonctions de Hartree dans lesquelles des permutations de r_i modulées des ± 1 sont effectuées de manière à obéir à la règle d'exclusion de Pauli (I.27). Suivant une procédure variationnelle (cf. plus haut) la meilleure fonction satisfait les équations de Hartree-Fock :

$$-\sum_j \int \frac{d^3\mathbf{r}'}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} \psi_j^*(\mathbf{r}') \psi_i(\mathbf{r}') \psi_j(\mathbf{r}) \psi_i^*(\mathbf{r}) = \varepsilon_i \psi_i(\mathbf{r}) \quad (\text{I.28})$$

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 \psi_i(\mathbf{r}) + V_N(\mathbf{r}) \psi_i(\mathbf{r}) + V_H(\mathbf{r}) \psi_i(\mathbf{r})$$

L'équation de Hartree-Fock (I.29) diffère de celles de Hartree par l'introduction du terme d'échange (dernier terme avant le signe d'égalité). Avec une forme intégrale d'opérateur, il est non linéaire par rapport aux fonctions ψ_i : la complexité ajoutée par la prise en compte de l'échange est considérable. Elle rend les calculs de type Hartree-Fock difficiles à mener pour des systèmes dépassant les petits ensembles de molécules.

I.2.4.2 Problème de la corrélation, trou de coulomb

On vient de d'écrire l'échange par une séparation spatiale entre les électrons de même valeur de spin (i.e., entre spins \uparrow d'une part et spins \downarrow d'autre part, illustrée par trou de Fermi). Qu'en est-il des électrons de spin opposés (c'est-à-dire entre spins \uparrow et spins \uparrow) ?

Dans le cadre de l'approximation de Hartree-Fock, rien ne s'oppose à leur présence dans la même région de l'espace, i.e. ils se déplacent comme si leurs mouvements étaient indépendants, et peuvent par conséquent pénétrer le trou d'échange de Fermi. Ainsi les paires d'électrons de même spin et celles de spins opposés sont traitées de manière dissymétrique.

Les corrélations ne sont donc pas bien prises en compte (bien que dans des méthodes HF plus récentes les corrélations puissent être extrapolées à partir de calculs effectués par dynamique moléculaire). De ce qui a été formulé précédemment, la contribution à l'énergie totale due à la corrélation (E_{corr}) apparaît comme la différence entre l'énergie totale exacte du système

Électronique E_{exacte} et celle de Hartree-Fock (dans le cadre de calculs non relativistes) :

$$E_{corr} = E_{exacte} - E_{HF} \quad (I.29)$$

E_{HF} étant toujours supérieure à l'énergie exacte, E_{corr} est une quantité négative. Donc tout comme on a postulé l'existence d'un trou d'échange (de Fermi) excluant les électrons de spins parallèles (\uparrow ou \downarrow) dans une même région de l'espace, un trou de corrélation doit être "imaginé" pour les électrons de spins opposés (\uparrow , \downarrow) car les mouvements de ceux-ci sont corrélés par des interactions coulombiennes. Intuitivement, le trou de corrélation doit être plus petit que celui d'échange puisque la règle d'exclusion de Pauli est déjà observée, mais on

parlera d'un même trou d'échange-corrélation dont on exclura les autres électrons de même spin ainsi que de spin opposé (voir pour le cas du silicium, figure 4). Corrélés par des

interactions coulombiennes. Intuitivement, le trou de corrélation doit être plus petit que celui d'échange puisque la règle d'exclusion de Pauli est déjà observée, mais on parlera d'un même

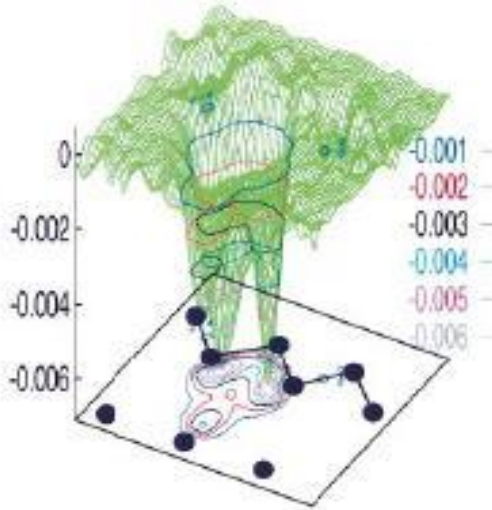


Figure I.4 : Schéma du trou d'échange-corrélation, obtenu par la méthode VMC (variational quantum Monte Carlo) avec un électron fixé au site tétraédrique interstitiel dans le plan [110] d'un cristal de silicium [24]. Les atomes et les liaisons ont été représentés schématiquement pour des chaînes de liens dans la direction [111]. Les calculs ont été effectués sur une "cellule" de simulation de $3 \times 3 \times 3$ mailles primitives CFC unitaires du réseau du diamant.

trou d'échange-corrélation dont on exclura

les autres électrons de même spin ainsi que de spin opposé (voir pour le cas du silicium, figure 4).

Etant entendu que l'approximation de Hartree rend compte du système sans échange ni corrélation, et en stipulant que l'on peut mettre toute l'information sur ces deux dernières

quantités dans un terme que l'on qualifiera de E_{XC} (énergie d'échange et de corrélation), on peut donner l'expression de l'énergie totale E_{exacte} que l'on souhaite atteindre :

$$E_{exacte} = E_{Hartree} + E_{XC}. \quad (I.30)$$

En écrivant de manière *ad hoc* que la variable considérée est la densité électronique ρ , qui elle-même dépend de la position définie par le vecteur \mathbf{r} , on en arrive à l'expression de l'énergie telle qu'elle est proposée dans la théorie de la fonctionnelle densité (électronique)⁴ (DFT) :

$$E_{exacte}[\rho(r)] = E_{Hartree}[\rho(r)] + E_{XC}[\rho(r)] \quad (I.31)$$

La tâche de la DFT est donc de proposer la meilleure fonctionnelle possible pour exprimer $E_{XC}[\rho(r)]$.

I.2.4.3 Les débuts de la DFT

Le concept fondamental de la DFT est que l'énergie d'un système électronique peut être exprimée en fonction de sa densité. C'est en fait une idée ancienne datant principalement des travaux de Thomas [25] et Fermi [26]. L'utilisation de la densité électronique comme variable fondamentale pour décrire les propriétés du système a toujours existé en *leitmotiv* depuis les premières approches de la structure électronique de la matière (*cf.* précédemment) mais n'a obtenu de preuve que par la démonstration des deux théorèmes de Kohn et Sham [27].

On notera qu'il est intéressant d'utiliser la densité électronique car elle ne dépend que des 3 coordonnées spatiales ou, à la limite, de 6 coordonnées si l'on considère deux populations de spin (\uparrow et \downarrow) pour permettre la description des systèmes magnétiques. En revanche si l'on s'en tient à la description d'un système avec une fonction d'onde à plusieurs électrons, pour N électrons celle-ci dépendrait de $3N$ variables pour un système sans spin, et de $6N$ variables pour un système magnétique, tâche impraticable.

I.2.4.4 L'approche de Thomas-Fermi

La théorie de Thomas et Fermi est une véritable théorie de la fonctionnelle densité (DFT) en ce sens que toutes les contributions à l'énergie électronique totale (cinétique aussi bien qu'électrostatique) sont exprimées en termes de la densité électronique.

Elle consiste à subdiviser le système inhomogène en volumes élémentaires $d^3\mathbf{r}$ (soit implicitement dv), dans lesquelles les électrons ont un comportement d'un gaz homogène de densité constante⁵. Afin de rester dans cette limite, le potentiel effectif v_{eff} doit être une fonction de \mathbf{r} variant lentement à l'échelle de la longueur d'onde de Fermi $\frac{1}{k_F}$, c'est-à-dire devant resté dans le domaine des vecteurs d'onde inférieurs à la norme \mathbf{k}_F .

Le potentiel est défini par l'action des noyaux :

$$v_{ext}(\mathbf{r}) = -\frac{Z_{nuc}}{|\mathbf{r}|} \quad (\text{I.32})$$

ainsi que par l'action électrostatique des électrons en \mathbf{r}_2 sur ceux en \mathbf{r}_1 . S'agissant ici de deux électrons 1 et 2 :

$$v_{eff} = v_{ext}(\mathbf{r}) + v_{ee}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) \quad (\text{I.33})$$

La complexité de la solution de Thomas-Fermi provient du terme de répulsion inter-électronique, le terme d'énergie potentiel dû à v_{ext} étant quant à lui à un centre ou mono électronique (il faut ici noter en parallèle avec la remarque formulée dans l'approche de Hartree) :

$$E_v = \int \rho(\mathbf{r})v(\mathbf{r})d^3\mathbf{r} \quad (\text{I.34})$$

En effet, $v_{ee}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$ donne un terme bi-électronique⁶ :

$$v_{ee}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = \int \frac{\rho(\mathbf{r}_2)}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|} d^3\mathbf{r}_2 \quad (\text{I.35})$$

Difficile à calculer. Pour ce faire, le remplacement de ce terme par une intégrale de Coulomb traduisant l'interaction de deux densités électroniques a été tenté par Thomas et Fermi.

Cette intégrale s'écrit :

$$J_{12}[\rho] = \frac{1}{2} \iint \rho(\mathbf{r}_1) \frac{1}{r_{12}} \rho(\mathbf{r}_2) d^3\mathbf{r}_1 d^3\mathbf{r}_2 \quad (\text{I.36})$$

C'est un pas de plus par rapport au terme direct de Hartree (I.23) mais ce ne fut pas une issue satisfaisante pour la solution du problème car $J_{12}[\rho]$ ignore l'influence réciproque de la position instantanée des électrons et donc les effets d'échange-corrélation.

I.2.4.5 La méthode X_α

Le précédant aux approches modernes basées sur la DFT est sans aucun doute la méthode X_α de Slater formulée en 1951 [28]. Elle développée comme une solution approchée aux équations de HF. Dans cette méthode l'énergie d'échange dans l'approche Hartree-Fock est donnée par :

$$E_{x\alpha}[\rho] = -\frac{9}{4} \alpha \left(\frac{3}{4\pi} \right) \int \rho^{\frac{4}{3}}(\mathbf{r}) d^3\mathbf{r} \quad (\text{I.37})$$

L'énergie d'échange $E_{x\alpha}[\rho]$ est donnée ici comme une fonctionnelle de la densité électronique ρ et contient un paramètre ajustable. Ce paramètre α a été optimisé

empiriquement pour chaque atome [29-31] et sa valeur se situe entre 0.7 et 0.8 pour la plupart des atomes. Pour le gaz d'électrons homogène, sa valeur est exactement $\frac{2}{3}$ [32].

Avec la méthode X_α , Slater [28] a permis d'exprimer l'énergie et le potentiel par une fonction proportionnelle à la puissance $\frac{1}{3}$ de la densité électronique $\rho(\mathbf{r})$. Le potentiel (dit de Kohn-Sham-Gaspàr [32]), est donné par :

$$V_x(\mathbf{r}) = -\frac{2}{3} 6\alpha \left[\frac{3}{4\pi} \rho(\mathbf{r}) \right]^{\frac{1}{3}} \quad (\text{I.38})$$

Deux points essentiels sont soulevés par cette expression. Premièrement la simplicité de ce potentiel par rapport à la méthode de Hartree-Fock, simplicité due au fait qu'il est *local*. Deuxièmement, il a été démontré [33] qu'il contient une partie de la corrélation, d'où sa supériorité par rapport à la méthode HF. Considérant cette méthode comme une véritable pré-DFT, elle a eu le mérite de donner la possibilité de conduire des calculs sur des systèmes physiques réels (dont des métaux et alliages magnétiques) avec des temps de calculs raisonnables dans le contexte des ordinateurs des années 60 et 70. Les deux méthodes type

DFT décrites ci-dessous se basent sur l'hypothèse que l'énergie peut s'exprimer en termes de la densité électronique du système. La preuve de cette assertion ne vint qu'en 1964 avec la première formulation de la DFT avec Hohenberg et Kohn [34].

I.3 Théorie de la fonctionnelle de la densité

Le développement des méthodes de calcul de structure de bande pendant les trois dernières décennies a été basé sur plusieurs approches théoriques permettant de modéliser la structure cristalline d'un solide :

- L'approximation de Born-Oppenheimer (1927) (voir la partie III), qui consiste en un découplage des degrés de liberté électronique et du réseau, ce qui permet de traiter le comportement "muffin-tin" (figure 5) qui divise le solide en sphères atomiques avec un potentiel de symétrie et un espace interstitiel sans structure ;

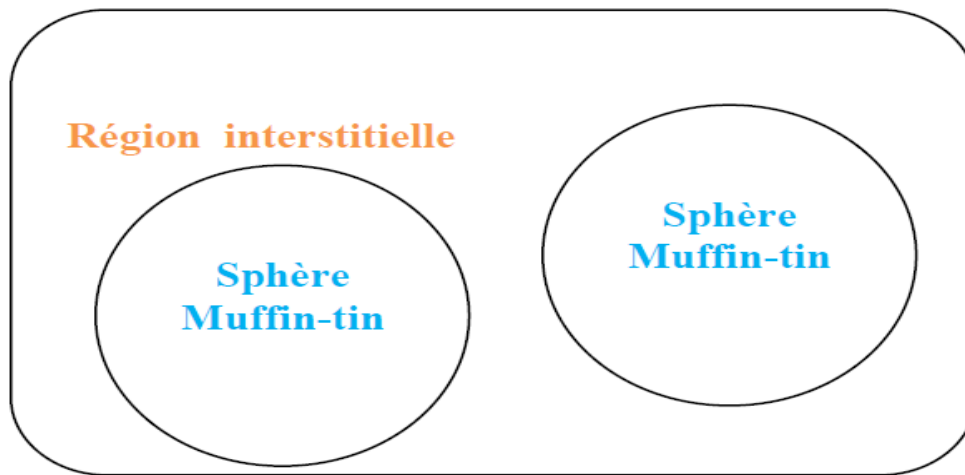


Figure I.5 : Potentiel Muffin-Tin [2]

- La théorie de la fonctionnelle de densité de Hohenberg, Kohn et Sham qui fournit les moyens de transformer le problème à un corps avec un potentiel effectif ;
- Une méthode développée par Andersen dans les années 70 [35] qui permet de lever la dépendance énergétique de la solution de Schrödinger par un développement de Taylor autour d'une énergie fixe. Cette approximation forme la base de plusieurs méthodes dites "linéarisées". On peut considérer l'équation de Schrödinger comme une équation d'Euler-Lagrange d'un problème variationnel consistant à rechercher les fonctions d'onde qui minimisent l'énergie totale pour un potentiel donné. Afin de résoudre ce problème on développe la fonction d'onde dans un jeu de fonctions de base puis on fait varier ces fonctions et leurs coefficients de

développement. Le choix de la base caractérise les méthodes différentes comme ASW (Augmented Spherical Wave), LMTO (Linearized Muffin Tin Orbitales), etc.

I.3.1 Avant-Propos

La théorie de la fonctionnelle de densité (DFT) développée en 1964 et 1965 par Hohenberg, Kohn et Sham [34, 27] présente la réduction du problème à plusieurs corps en un problème à un corps dans un champ effectif. Elle fournit une des bases théoriques pour le calcul de structure de bande. Son idée fondamentale est que les propriétés exactes de l'état fondamental d'un système fermé (c'est-à-dire qu'il ne sera pas question de réactions chimiques . . .) formé de noyaux positionnés sur des sites fixes et d'électrons qui les entourent, sont des fonctionnelles de la seule densité électronique. Cette idée de l'utilisation de la densité électronique comme variable fondamentale pour décrire les propriétés du système a toujours existé en leitmotiv depuis les premières approches de la structure électronique de la matière (approche de Thomas-Fermi [25,26]) mais n'a obtenu de preuve que par la démonstration des deux théorèmes de Kohn et Sham en 1965. On notera qu'il est relativement aisé d'utiliser la densité électronique qui ne dépend que des 3 coordonnées spatiales pour décrire un système d'électrons ou, à la limite, de 6 coordonnées si l'on considère deux populations de spins (\uparrow et \downarrow) pour décrire les systèmes magnétiques. En revanche, si l'on s'en tient à la description d'un système avec une fonction d'onde à plusieurs électrons, pour N électrons celle-ci dépendrait de $3N$ variables pour un système sans spins et de $6N$ variables pour un système magnétique, tâche impraticables. Enfin, malgré sa formulation exacte dans sa nature du système électronique, la DFT ne prétend pas à calculer la vérité. Elle ne fournit que l'existence d'une preuve que des résultats fiables sont susceptibles d'être obtenus. C'est-à-dire, que la DFT est fiable si l'on sait établir les relations nécessaires entre la densité et l'énergie. Mais on verra dans la suite de cette annexe que c'est une tâche bien ardue car la fonctionnelle "énergie totale" n'est pas connue, et tout ce que la communauté scientifique tente de faire depuis une vingtaine d'années est de proposer des fonctionnelles et de les éprouver par les grandeurs observées pour des systèmes réels. Néanmoins, on signalera que la DFT donne dans une grande majorité de cas des résultats très satisfaisants tant dans la comparaison avec l'expérience que pour l'existence de son aspect prédictif qui lui confère ainsi une force supplémentaire.

I.3.2 L'expression de la DFT

Dans l'expression DFT, il y a le terme F de fonctionnelle⁷. Qu'est-ce ? On peut décrire l'action d'une fonctionnelle sur une fonction comme sa transformation en un scalaire ; ainsi la surface sous une courbe est une fonctionnelle de la fonction qui définit la courbe entre deux points. On exprime, en formulation générale la fonctionnelle F par : $F[\rho(r)] = \int \rho(r) dr$.

La fonction entre les crochets droits exprime ici la densité électronique en \mathbf{r} : $\rho(r)$. On écrit l'hamiltonien général (éq.I.39) dans l'approximation de Born-Oppenheimer, i.e. en négligeant les interactions entre les cœurs d'atomes comme étant composé de trois parties relatives respectivement aux énergies cinétiques (éq. I.40), potentielle (éq.I.41) et celle d'interaction de Hartree (éq.I.42).

$$\mathcal{H} = \mathcal{T} + \mathcal{U} + \mathcal{V} \quad \text{avec} \quad (\text{I.39})$$

$$\mathcal{T} = -\sum_{i=1}^N \nabla_i^2 \quad (\text{I.40})$$

$$\mathcal{V} = \sum_{i=1}^N v_{ext}(r_i) \quad (\text{I.41})$$

où

$$v_{ei-el}(r_i - r_j) = \frac{1}{|r_i - r_j|} = \frac{1}{r_{ij}} \quad (\text{I.42})$$

La DFT consiste alors à écrire cette même expression pour l'énergie du système étudié en considérant deux théorèmes centraux.

I.3.2.1 Théorème 1

L'énergie totale de l'état fondamental E est une fonctionnelle unique de la densité des particules $\rho(r)$ pour un potentiel externe v_{ext} donné, c'est-à-dire que si le potentiel externe change, la densité change aussi :

$$E[\rho(r)] = F[\rho(r)] + \int \rho(r) v_{ext}(r) d^3r \quad (\text{I.43})$$

où:

$$F[\rho(r)] = T[\rho(r)] + \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(r)\rho(r')}{|r-r'|} d^3r d^3r' + E_{xc}[\rho(r)] \quad (\text{I.44})$$

$F[\rho(\mathbf{r})]$ est une fonctionnelle universelle inconnue à cause du troisième terme de l'égalité, soit : $E_{xc}[\rho(\mathbf{r})]$. En fait, tel qu'on a exprimé l'énergie totale précédemment, toutes les autres quantités peuvent être calculées exactement parce qu'elles correspondent à un système d'électrons sans interaction (nous retrouvons les équations (I.40) à (I.41) pour les parties énergie cinétique $T[\rho(\mathbf{r})]$ et celle de répulsion coulombienne (terme de Hartree) :

$$E_{ee} = \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(\mathbf{r}')\rho(\mathbf{r})}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} d^3\mathbf{r}' d^3\mathbf{r} \quad (\text{I.45})$$

Le troisième terme de l'égalité E_{xc} (l'énergie d'échange corrélation), apparaît comme la différence entre la vraie énergie cinétique et celle d'un gaz d'électrons sans interaction d'une part et la différence entre la vraie énergie d'interaction et celle de Hartree d'autre part, comprenant ainsi toutes les contributions multicorps. On remarquera que, de ce fait, une légère complication provenant du fait que le terme $E_{xc}[\rho(\mathbf{r})]$ contient une portion de l'énergie cinétique et ne correspond par conséquent pas à $E_x + E_c$. $E_{xc}[\rho(\mathbf{r})]$ représente notre ignorance du système réel et son évaluation est la base de la solution du problème à une particule des méthodes modernes de calculs *ab initio*.

Par conséquent dans sa formulation la DFT est exact, puisque tous les effets multicorps sont sous-jacents du terme $E_{xc}[\rho(\mathbf{r})]$. Néanmoins nous n'avons pas encore l'outil pour résoudre le problème tant qu'on a pas le moyen d'évaluer $E_{xc}[\rho(\mathbf{r})]$. Un aspect essentiel du premier théorème est que l'énergie totale et les propriétés physiques qui en découlent sont indépendantes de la base de fonctions d'onde utilisée pour construire la densité.

I.3.2.2 Théorème 2

La fonctionnelle de l'énergie totale de tout système à plusieurs particules possède un minimum qui correspond à l'état fondamental et à la densité de particules de l'état fondamental. Ceci sous-tend le principe variationnel. L'opérateur de la densité d'électrons est défini comme :

$$\hat{\rho}(\mathbf{r}) = \sum_{i=1}^N \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_i) \quad (\text{I.46})$$

d'où on obtient la densité électronique en formant $\langle \Phi | \hat{\rho}(\mathbf{r}) | \Phi \rangle$; $\langle \Phi |$ étant un vecteur ket d'un état à plusieurs corps.

On peut écrire l'équation d'onde pour des fonctions monoélectroniques :

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + v_{ext}(\mathbf{r}) + \int \frac{d^3r_j}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} \rho(\mathbf{r}_j) + v_{ext}(\mathbf{r}) \right] \psi_i(\mathbf{r}) = \epsilon_i \psi_i(\mathbf{r}) \quad (\text{I.47})$$

Puis, en appliquant la procédure variationnelle à $E[\rho]$ on aboutit à l'équation de Kohn - Sham :

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + v_{eff}(\mathbf{r}) - \epsilon_i \right] \psi_i(\mathbf{r}) = 0 \quad (\text{I.48})$$

C'est une équation de Schrödinger pour une particule avec le potentiel externe remplacé par le potentiel effectif :

$$v_{eff}(\mathbf{r}) = v_{ext}(\mathbf{r}) + 2 \int v_{el-el}(\mathbf{r} - \mathbf{r}') \rho(\mathbf{r}') d^3r' + v_{xc}(\mathbf{r}) \quad (\text{I.49})$$

où

$$v_{xc}(\mathbf{r}) = \frac{\delta E_{xc}[\rho]}{\delta \rho(\mathbf{r})} \quad (\text{I.50})$$

est le potentiel d'échange-corrélation qui contient tous les effets "multi-corps". Enfin dans la mesure où le potentiel effectif dépend de la densité des particules qui, elle-même dépend de l'état ψ_i d'une particule, on arrive à un problème dit autocohérent ou self consistent. L'équation de Kohn-Sham **KS** est résolue d'une manière itérative selon un schéma proposé ci-dessous.

I.3.3 La fonctionnelle d'échange-corrélation :

L'élaboration des équations de Kohn et Sham a permis de mettre en évidence le fait que la seule fonctionnelle de la densité qui demeure inconnue dans ce formalisme est la fonctionnelle d'échange-corrélation $E_{xc}[\rho(\mathbf{r})]$. Ainsi, pour résoudre les équations de Kohn-Sham, diverses fonctionnelles d'échange-corrélation ont été envisagées.

Les effets qui résultent des interactions entre les électrons sont de trois catégories : l'échange, la corrélation dynamique et la corrélation non dynamique.

L'effet d'échange résulte de l'antisymétrie de la fonction d'onde totale vis-à-vis de l'échange des coordonnées électroniques. Il correspond au principe de Pauli qui stipule que

deux électrons de même spin ont une probabilité nulle de se trouver au même endroit. Cet effet est indépendant de la charge de l'électron et est pris en compte dans la théorie de Hartree-Fock à cause de l'antisymétrie du déterminant de Slater représentant la fonction d'onde.

L'effet de corrélation désigne la corrélation entre les mouvements électroniques résultant de la répulsion inter électronique coulombienne en $\frac{1}{|r-r'|}$. Il correspond essentiellement à des effets de corrélation pour des électrons de cœur. Contrairement à l'effet d'échange, cet effet est dû à la charge de l'électron mais il est indépendant du spin. Cet effet est négligé par la théorie de Hartree-Fock.

Le troisième effet provient du fait que les fonctions d'onde électroniques sont formulées en termes de particules indépendantes. Il s'agit de la corrélation de "Self-interaction"⁸, qui doit conduire à un comptage correct du nombre de paires d'électrons.

La fonctionnelle d'échange-corrélation se doit de tenir compte, en plus de ce qui a été énoncé, de la différence d'énergie cinétique entre le système fictif non interactif et le système réel. Ainsi, le calcul de l'énergie et du potentiel d'échange-corrélation repose sur un certain nombre d'approximations.

I.3.3.1 L'approximation de la densité locale (LDA) :

Dans l'approximation de la densité locale (Local Density Approximation LDA), il est supposé que la densité électronique peut être traitée localement sous la forme d'un gaz d'électrons uniforme. Ce qui revient à effectuer les deux hypothèses suivantes :

- Les effets d'échange –corrélation sont dominés par la densité située au point \vec{r} .
- La densité $\rho(r)$ est une fonction variant lentement vis-à-vis de \vec{r} .

Cette approximation consiste donc à considérer que la contribution de $E_{xc}[\rho(r)]$ à l'énergie totale du système peut être additionnée de façon cumulée à partir de chaque portion du gaz non uniforme comme s'il était localement uniforme.

L'énergie d'échange-corrélation (LDA) peut être écrite sous la forme :

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

dans laquelle $\epsilon_{xc}^{LDA}[\rho(\mathbf{r})]$ représente l'énergie d'échange et de corrélation par électron dans un gaz d'électrons dont la distribution est supposée uniforme.

A partir de $\epsilon_{xc}^{LDA}[\rho(\mathbf{r})]$, le potentiel d'échange-corrélation $V_{xc}^{LDA}(\mathbf{r})$ peut être obtenu d'une façon variationnelle selon l'équation :

$$V_{xc}^{LDA}(\mathbf{r}) = \frac{\delta(\rho(\mathbf{r}) \epsilon_{xc}^{LDA}[\rho(\mathbf{r})])}{\delta\rho(\mathbf{r})} \quad (\text{I.52})$$

Pour les systèmes magnétiques, le spin électronique introduit un degré de liberté supplémentaire et la LDA doit être alors étendue à l'*Approximation de la Densité Locale de Spin* (LSDA : *Local Spin Density Approximation*), où l'énergie d'échange et corrélation est fonctionnelle des deux densités de spin haut et bas :

$$E_{xc}^{LSDA}[\rho_{\uparrow}, \rho_{\downarrow}] = \int \rho(\mathbf{r}) \epsilon_{xc}[\rho_{\uparrow}(\mathbf{r}), \rho_{\downarrow}(\mathbf{r})] d^3\mathbf{r} \quad (\text{I.53})$$

La LDA suppose que la fonctionnelle $\epsilon_{xc}^{LDA}[\rho(\mathbf{r})]$ est purement local. Cette énergie est divisée en deux termes :

$$\epsilon_{xc}^{LDA}[\rho(\mathbf{r})] = \epsilon_x[\rho(\mathbf{r})] + \epsilon_c[\rho(\mathbf{r})] \quad (\text{I.54})$$

où : $\epsilon_x[\rho(\mathbf{r})]$ est l'énergie d'échange et $\epsilon_c[\rho(\mathbf{r})]$ est l'énergie de corrélation. L'énergie d'échange pour un gaz d'électrons uniforme est donnée, en $\rho^{1/3}$ par la formule de *Dirac-Fermi* et définie, en unités atomiques comme suit :

$$\epsilon_x^{LDA}[\rho(\mathbf{r})] = -0.4581/r_s \quad (\text{I.55})$$

avec $\rho = (4\pi r_s^3/3)^{-1}$. Le terme de corrélation a été estimé en premier par *Wigner* par :

$$\epsilon_x^{LDA}[\rho(\mathbf{r})] = \frac{0.44}{r_s + 7.8} \quad (\text{I.56})$$

Par ailleurs, l'énergie de corrélation d'un gaz d'électrons libres a été modélisée par *Ceperly et Alder* [32], et a été donnée par *Perdew et Zunger* [33] par :

$$\epsilon_c[\rho(\mathbf{r})] = \frac{-0.1423}{1 + 1.0529\sqrt{r_s} + 0.3334r_s} \quad r_s > 1 \quad (\text{I.57})$$

$$\epsilon_c[\rho(\mathbf{r})] = -0.048 + 0.0311 \ln r_s - 0.0116r_s + 0.002r_s \ln r_s \quad r_s < 1 \quad (\text{I.58})$$

Il existe d'autres paras métrisations pour l'énergie de corrélation d'un gaz d'électrons homogène dont celles de *Kohn et Sham* [23], *Hedin et Lundqvist* [34] et *Perdew et Wang* [35].

I.3.3.2 L'approximation du gradient généralisé (GGA) :

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

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

$$E_{xc}^{GGA}[\rho(\mathbf{r})] = \int \rho(\mathbf{r})\epsilon_{xc}[\rho(\mathbf{r}), |\nabla\rho(\mathbf{r})|]d^3\mathbf{r} \quad (I.59)$$

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

L'utilisation des fonctionnelles de type GGA (Generalized gradient approximation) [40, 41] permet d'accroître de façon significative la précision des calculs en comparaison avec la description fournie par la LDA en particulier pour l'énergie de liaison des molécules. Ce qui est à l'origine de l'utilisation massive de la DFT par les chimistes dans les années 90.

On trouve différentes paramétrisations pour la GGA dont celles de *Perdew et al* [42] et *Perdew et al* [43] et les versions les plus utilisées sont celles de *Perdew et Wang* [44] et *Perdew* [45].

I.3.3.3 L'approximation GW:

En 1965, Lars Hedin a proposé un système d'équations qui mène à la self-énergie électronique exacte [46]. Ces équations sont basées sur deux outils fondamentaux, qui sont les fonctions de Green G et l'interaction coulombienne écrantée W (Green's function G and screened Coulomb interaction W). En même temps que son système d'équations auto-cohérentes, Hedin a proposé une approximation sur la self-énergie exacte, dite approximation GW.

Cette approximation a été publiée par Hybertsen et Louie [47], ainsi que par Godby, Schluter et Sham [48]

Dans la LDA, l'énergie d'échange-corrélation, est calculée en considérant le système traité sous forme d'un gaz d'électrons localement homogène, et donc d'une densité uniforme. Cependant la GGA, tient en compte de l'inhomogénéité des systèmes et donc de la variation spatiale de la densité électronique. Le domaine d'application de la LDA et de la GGA reste restreint aux états fondamentaux. Par contre, l'approximation GW basée sur la fonction de Green G et l'interaction coulombienne écrantée W (Green's function and screened Coulomb interaction, GW) [43] peut accéder aux états électroniques excités, grâce à un paramètre de discontinuité du potentiel d'échange-corrélation, noté J .

La fonction de Green G permet d'extraire l'ensemble des observables du système. L'approximation GW a particulièrement fait ses preuves dans le calcul des gaps d'une très large gamme de matériaux. Elle permet une amélioration quasi-systématique des gaps calculés en DFT. L'approximation GW donne des résultats plus proches de l'expérience (notamment la largeur de la bande interdite) mais elle nécessite des moyens de calcul plus puissants. Afin de remédier à ce problème, une autre approche a été récemment développée : le potentiel d'échange de Becke et Johnson (BJ), qui est une manière plus simple et moins coûteuse que la GW pour éliminer la sous-estimation des énergies de gap produites par les approximations standards de la DFT telles que la LDA et la GGA.

I.3.3.4 Potentiel de Becke et Johnson modifié mBJ

La fonctionnelle de Tran et Blaha notée (mBJ) est une version modifiée de la fonctionnelle de Becke et Johnson [49]. Cette dernière a prouvé rapidement son efficacité par rapport aux modes de calculs et qui a été implémenté dans la dernière version du code ab initio Wien2k. et combine le plus souvent au potentiel de corrélation de la LDA Tran et Blaha proposent dans leur article [50] ; Tran et Blaha ont testé le potentiel d'échange proposé par Becke et Johnson (BJ) qui a été conçu pour la reproduction de la forme du potentiel d'échange exacte c.-à-d. Le potentiel effectif optimisé (PEO) « the optimized effective potential (OEP) » [51]. Afin d'améliorer les énergies des gaps sous-estimées, Tran et Blaha ont introduit une simple modification du potentiel BJ original et ont obtenu un bon accord avec d'autres approches plus coûteuses (à cause de leur grande auto-cohérence) telles que les fonctionnelles hybrides [52] et la méthode GW [53] Le potentiel BJ modifié (mBJ) proposé par Tran et Blaha

la forme suivante :

$$v_{x,\sigma}^{mBJ}(\mathbf{r}) = cv_{x,\sigma}^{BR}(\mathbf{r}) + (3c - 2) \frac{1}{\pi} \sqrt{\frac{5}{12}} \sqrt{\frac{2t_{\sigma}(\mathbf{r})}{\rho_{\sigma}(\mathbf{r})}} \quad (\text{I.60})$$

Avec

$$\rho_{\sigma}(\mathbf{r}) = \sum_{i=1}^{N_{\sigma}} |\psi_{i,\sigma}|^2 \quad \text{Et la densité électronique} \quad (\text{I.61})$$

$$t_{\sigma}(\mathbf{r}) = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{N_{\sigma}} |\psi_{i,\sigma}^* \nabla \psi_{i,\sigma}|^2 \quad \text{Et la densité d'énergie cinétique} \quad (\text{I.62})$$

$$v_{x;\sigma}^{BR}(\mathbf{r}) \quad \text{Et le potentiel de Becke-Roussel [54]} \quad (\text{I.63})$$

Pour $c = 1$ on retrouve Becke et Johnson, donnant un meilleur gap que LDA, mais toujours moins bon que le gap expérimental.

. Pour $c > 1$, les gaps augmentent de manière monotone avec c , si bien qu'on obtient de meilleur gap que pour Becke et Johnson. Il faut trouver des valeurs de c de fonctionnement optimales.

. Pour les solides avec de petits gaps (Ge par exemple), cette valeur est comprise entre **1.1** et **1.3** (sans unités).

. Pour les solides avec de grands gaps (LiF par exemple), cette valeur est comprise entre **1.4** et **1.7** (sans unités).

De l'équation (I.60) c a été choisi pour dépendre linéairement de la racine carrée de la

$$\text{moyenne de } \frac{\nabla \rho(\mathbf{r})}{\rho(\mathbf{r})} \quad \text{et} \quad c = \alpha + \beta \left(\frac{1}{V_{\text{cell}}} \int \frac{\nabla \rho(\mathbf{r}')}{\rho(\mathbf{r}')} d^3 \mathbf{r}' \right)^{1/2}$$

α et β sont des paramètres ajustables ($\alpha = -0.012$ (sans dimension) et $\beta = 1.023 \text{ Bohr}^{1/2}$) [86] : et V_{cell} est le volume de la maille unitaire.

Tableau I.1. MBJLDA permet de réduire l'écart de gap qui sépare les valeurs théoriques et expérimentales [50].

Solide	LDA (eV)	Tran et Blaha (MBJLDA) (eV)	Expérimental (eV)
C	4.11 (75%)	4.93 (90.0%)	5.48
Si	0.47 (40.2%)	1.17 (100%)	1.17
Ge	0.00	0.85 (114,9%)	0.74
SiC	1.35 (56.3%)	2.28 (95%)	2.40
LiF	8.94 (63%)	12.94 (91.1%)	12.94

En s'inspirant du principe des fonctionnelles hybrides écrantées (Screened Hybrid Functional, HSE) [50], Tran et Blaha [50] ont utilisé l'équation (I.60) pour ajuster la valeur de c par rapport à la valeur de c_{opt} . Donc, l'équation (I.60) est considérée comme étant une sorte du potentiel hybride dont la valeur du potentiel d'échange « exacte » est donnée par c . A titre indicatif,

Pour donner une idée de ces différences de gap, nous avons référencié dans le tableau I.1 les résultats des calculs LDA, MBJLDA et les valeurs expérimentales trouvées, telles qu'elles sont présentées dans l'article de Tran et Blaha.

I.3.4 Résolution des équations de Kohn-Sham :

La résolution des équations de Kohn et Sham (I.56) nécessite le choix d'une base pour les fonctions d'onde que l'on peut prendre comme une combinaison linéaire d'orbitales appelées orbitales de Kohn-Sham [57] W. Kohn et L.J. Sham, *Phys. Rev.*, **140**, B1133 (1965). (KS) écrites sous la forme :

$$\Psi_i(\mathbf{r}) = \sum C_{ij} \Phi_j(\mathbf{r}) \quad (\text{I.64})$$

où les $\Phi_j(\mathbf{r})$ sont les fonctions de base et les C_{ij} les coefficients de développement.

La résolution des équations de *Kohn et Sham* revient à déterminer les coefficients C_{ij} pour les orbitales occupées qui minimisent l'énergie totale. La résolution des équations de *KS* pour les points de symétrie dans la première zone de Brillouin permet de simplifier les calculs. Cette résolution se fait d'une manière itérative en utilisant un cycle d'itérations auto-cohérent illustré par l'organigramme de la Figure 5. On commence par injecter la densité de charge initiale ρ_{in} pour diagonaliser l'équation séculaire :

$$(H - \epsilon_i S) C_i = 0 \quad (\text{I.65})$$

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 (I.64).

Si les calculs ne concordent pas, on mélange les deux densités ρ_{in} et ρ_{out} de la manière suivante :

$$\rho_{in}^{i+1} = (1 - \alpha) \rho_{in}^i + \alpha \rho_{out}^i \quad (\text{I.66})$$

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

Le rayon de convergence devient rapidement petit quand la dimension de la cellule unité augmente, particulièrement pour les systèmes métalliques. Plusieurs techniques de calcul ont été mises en évidence, parmi ces techniques on cite la méthode de Broyden (1965) qui est illustrée sur la figure 6. Ce processus commence par une superposition de densités atomiques pour construire la densité cristalline initiale $\rho^{int}(\mathbf{r})$, cette densité est utilisée par la suite pour calculer le potentiel $V(\mathbf{r})$ qui est utilisé dans la résolution des équations de Kohn et Sham d'une seule particule et la détermination de l'énergie de Fermi. Après cette étape, une nouvelle densité de sortie est créée et testée suivant certaines conditions de convergence. Si cette densité obéit à

ces conditions, on s'arrête, sinon on mixe les densités de sortie et d'entrée suivant l'équation (I.65) et le processus se répète jusqu'à la convergence.

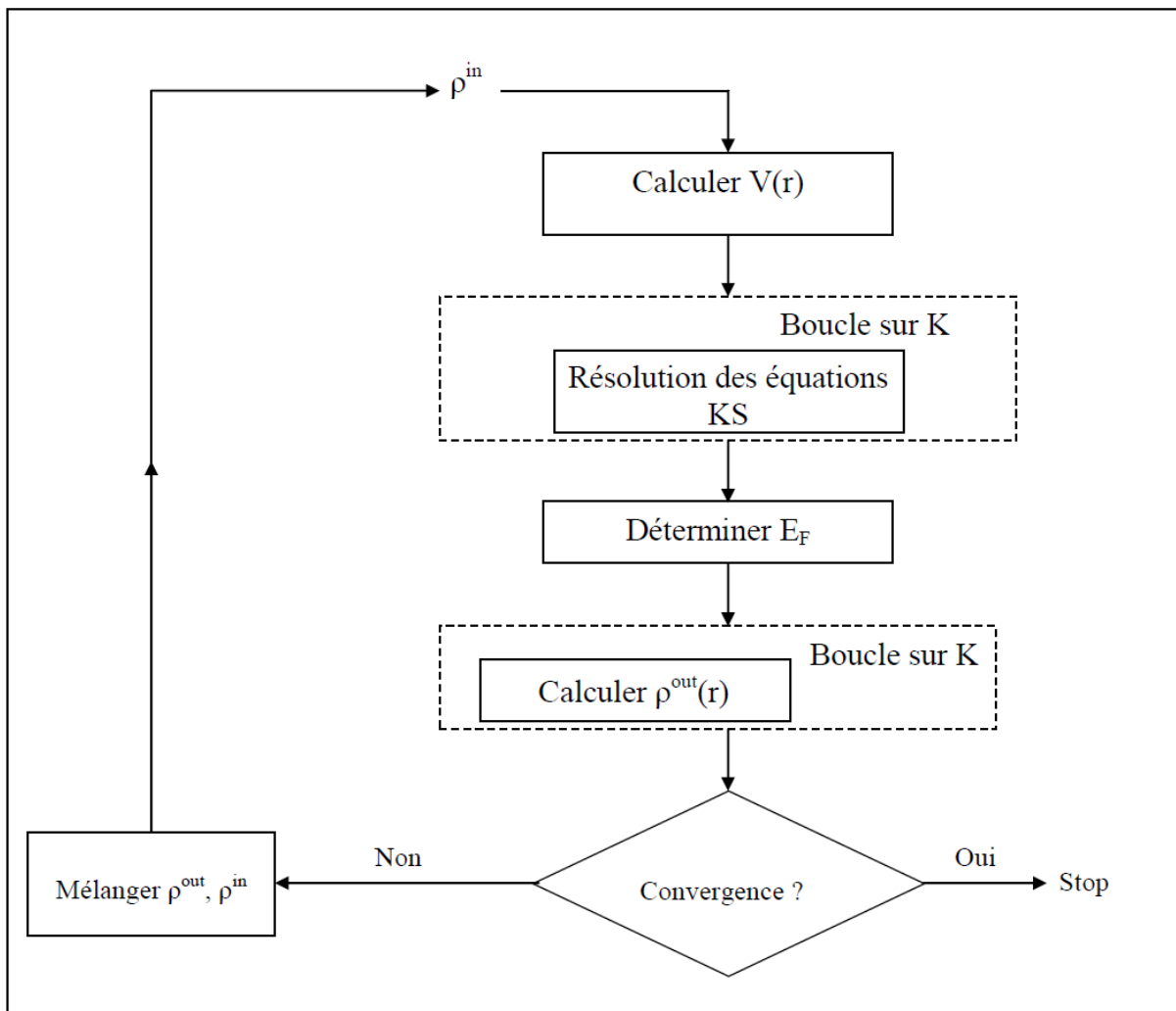


Figure I 6.: Le cycle self-consistant de la densité fonctionnelle [58]

I.3.4.2 Les systèmes à spin polarisés :

Dans le cas des systèmes à spin polarisé, la densité de charge $\rho(r)$ est décomposée en deux densités de spin haut et bas :

$$\rho(r) = \rho\uparrow(r) + \rho\downarrow(r) \quad (\text{I.67})$$

L'énergie totale devient une fonctionnelle variationnelle des deux densités de spin :

$$E = E[\rho\uparrow, \rho\downarrow] \quad (\text{I.68})$$

Dans l'expression de l'énergie totale. Le terme coulombien reste une fonctionnelle de la densité totale, mais l'énergie cinétique T_s et E_{xc} deviennent fonctionnelle des deux densités

de spin. Le principe variationnel est utilisé pour la détermination des équations de Kohn et Sham.

$$\{T + V_{ei}(r) + V_H(r) + V_{xc,\sigma}(r)\} \phi_{i\sigma}(r) = \epsilon_{i\sigma} \phi_{i\sigma}(r) \quad (\text{I.69})$$

Où σ est l'indice du spin et :

$$\rho\sigma(r) = \sum_{occ} \phi_{i\sigma}^*(r) \phi_{i\sigma}(r) \quad (\text{I.70})$$

Le potentiel d'échange et de corrélation est donnée par :

$$V_{xc,\sigma} = \frac{\delta E_{xc}[\rho\uparrow, \rho\downarrow]}{\delta \rho_{\sigma}(r)} \quad (\text{I.71})$$

L'expression de l'énergie totale devient alors :

$$E[\rho] = E_{ii}[\rho] + \sum_{occ} \epsilon + E_{xc}[\rho\uparrow, \rho\downarrow] - \frac{1}{2} \int \rho(r) V_H(r) d^3r \quad (\text{I.72})$$

$$- \int (\rho\uparrow(r) V_{xc,\uparrow}(r) + \rho\downarrow(r) V_{xc,\downarrow}(r)) d^3r$$

I.4 La méthode linéaire des ondes planes augmentées (lapw) :

I.4.1 La méthode des ondes planes augmentées (APW) :

C'est en 1937 que Slater [55] a développé une nouvelle méthode APW (Augmented plane wave) et qui était conçu pour pallier au problème des conditions aux limites inhérentes aux autres méthodes. Dans cette méthode, le potentiel cristallin est supposé sphérique basée sur l'approximation de Mufin-tin (figure 7) pour décrire le potentiel cristallin.

Dans cette méthode, la cellule unité est divisée en deux régions :

- La première région est prise près du noyau atomique, a la forme sphérique de rayon R_s , où le potentiel cristallin à symétrie sphérique a la même forme que les fonctions d'onde sont des fonctions radiales, elles sont similaires à ceux d'un atome isolé.
- La deuxième région est la région interstitielle, où le potentiel est considéré constant et les fonctions d'ondes utilisées sont des ondes planes.

$$\left\{ \begin{array}{ll} \varphi(r) = \frac{1}{\Omega^{1/2}} \sum_G C_G e^{i(G+K)r} & r \in I \\ \sum_{lm} A_{lm} U_l(r) Y_{lm}(r) & r \in S \end{array} \right. \quad (I.73)$$

$\varphi(r)$ est la fonction d'onde.

Ω est le volume de la maille unité.

$Y_{lm}(r)$ sont des harmoniques sphériques.

C_G et A_{lm} sont des coefficients de développement.

$U_l(r)$ est la solution régulière de l'équation de Schrödinger donnée par :

$$\left(-\frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} + V(r) - E_l \right) r U_l(r) = 0 \quad (I.74)$$

E_l est un paramètre et $V(r)$ est le composant sphérique du potentiel dans la sphère.

Les fonctions radiales définies par l'équation (I-41) sont automatiquement orthogonales à chaque état propre du même hamiltonien qui disparaît sur la limite de la sphère [59] (Anderson 1975]. Ceci peut être observé à partir de l'équation de Schrödinger suivante :

$$(E_2 - E_1) r U_1 U_2 = U_2 \frac{d^2 r U_1}{dr^2} - U_1 \frac{d^2 r U_2}{dr^2} \tag{I.75}$$

Où U_1 et U_2 sont les solutions radiales à différentes énergies E_1 et E_2 , respectivement.

Le chevauchement est construit en utilisant la relation (I-42) et en intégrant par parties. Slater a fait un choix particulier pour les fonctions d'ondes [56-57], il montre que les ondes planes sont les solutions de l'équation de Schrödinger dans le cas d'un potentiel constant, tandis que les fonctions radiales sont les solutions dans le cas d'un potentiel sphérique, donc il prouve que E_l est égale à la valeur propre. Par conséquent, l'approximation du potentiel la plus raisonnable est en effet, l'approximation muffin-tin (MT). En effet, cette approximation est souvent utilisée dans les codes APW [58]. Cette approximation (MT) donne des résultats très satisfaisants surtout pour les structures compacts (fcc et hcp). Pour les structures bcc, cette approximation donne des résultats pas totalement mauvais mais plus ou moins raisonnables [63], alors que, dans le cas où les sites de symétries et les coordinations sont faibles, cette méthode est déconseillée.

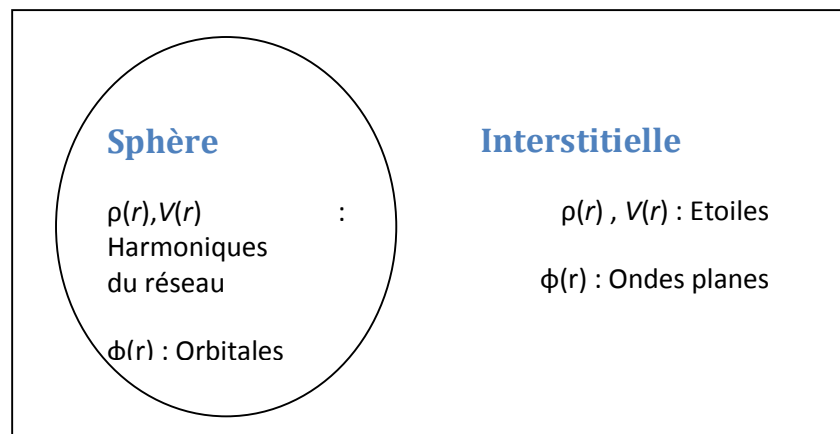


Figure I. 7 : La représentation duale des méthodes APW et LAPW. [5]

Le problème de cette méthode se trouve dans l'expression (I-40), qui n'assure pas la continuité de l'énergie cinétique à la limite de la sphère, par conséquent, il est essentiel d'éliminer cette

contrainte dans la méthode, en définissant les coefficients A_{lm} en termes de C_G à travers le développement des harmoniques sphériques des ondes planes.

$$A_{lm} = \frac{4\pi i^l}{\Omega^{1/2} U_l(R)} \sum_G C_G j_l(k+g|R) Y_{lm}^*(k+G) \quad (\text{I.76})$$

Où l'origine est prise au centre de la sphère.

R : est le rayon de la sphère.

A partir de l'équation (I-42), les A_{lm} sont déterminés par les coefficients C_G des ondes planes et les paramètres de l'énergie E_l . Ces deux termes sont des coefficients variationnels dans la méthode APW. Les fonctions d'ondes qui sont représentées par l'indice G et qui possèdent les deux formes, une onde plane dans la région interstitielle et une fonction radiale dans la région sphérique, sont appelées les ondes planes augmentées (APW's).

La méthode APW ainsi construite représente quelques difficultés :

- 1- Dans le cas où E_l est pris comme un paramètre fixe plutôt qu'un paramètre variationnel, les APWs sont utilisées seulement comme des bases, ce qui nous mène à résoudre l'équation séculaire. Mais les APW's ne sont pas orthogonales, par conséquent, ceci entraîne un chevauchement non-trivial (S), en plus ce manque de liberté variationnelle dû à la fixation de l'énergie E_l conduit à un sérieux problème, où les bandes d'énergies ne peuvent pas être obtenues par une seule diagonalisation.
- 2- Un autre problème rencontré dans la méthode APW est celui de l'asymptote, dans l'expression (I-42), $U_l(r)$ apparaît dans le dénominateur, donc il est possible de trouver des valeurs pour les paramètres d'énergie E_l , pour lesquelles $U_l(r)$ s'annulent sur les limites de la sphère. En plus, les ondes planes et les fonctions radiales deviennent découplées au niveau de ces énergies. D'autre part, quand les bandes apparaissent près des asymptotes, ceci entraînera des calculs numériques très compliqués.

Ainsi et afin de surmonter ces problèmes, plusieurs modifications ont été apportées à la méthode APW, Andersen [61] en 1975 a étendu le travail de Koelling et Arbram [645], il proposa une méthode dans laquelle les fonctions de base et leurs dérivés sont continués en les égalisant pour E_l fixe. Ce choix résout les problèmes rencontrés dans la méthode APW

En donnant ainsi naissance à une méthode de structure de bandes flexible, cette méthode est appelée la méthode linéaire des ondes planes augmentées (LAPW).

La puissance et l'exactitude de cette méthode ont été largement démontrées à travers des séries de calculs de surface absorbées, et de structures électroniques, par plusieurs auteurs tels que (Japsen et al (1978) [65], Krakaver et al (1979) [66], Hamman et al (1979) [67]. Ils ont prouvé que c'est la méthode la plus adaptée pour les calculs des structures de bandes électroniques.

I.4.1 La méthode linéaire des ondes planes augmentées (LAPW) :

La méthode LAPW [68,69] est une méthode qui a pour but la résolution des équations de Kohn et Sham pour trouver la densité de l'état fondamental, l'énergie totale et les valeurs propres d'un système à plusieurs électrons, en divisant le système en deux régions :

- Sphères atomiques non chevauchées centrées (I) autour des sites atomiques.
- Une région interstitielle (II), comme dans la méthode APW.

Pour la construction des fonctions de base, l'approximation muffin-tin est aussi utilisée ; son potentiel est supposé avoir une symétrie sphérique à l'intérieur des sphères I mais constant à l'intérieur II.

I.4.1.1 Les propriétés de base :

Dans la méthode LAPW les bases à l'intérieur de la sphère sont des combinaisons linéaires de fonctions radiales $u_l(r)$ $Y_{lm}(r)$ et leurs dérivées par rapport à l'énergie. Les U_l sont définis exactement comme dans la APW avec E_l fixe (I-41). La dérivée de U_l par rapport à l'énergie satisfait à l'équation suivante :

$$\left\{ \frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} + V(r) - E_l \right\} r \dot{u}_l(r) = r u_l(r) \quad (I.77)$$

En termes de base, la fonction d'onde s'écrit :

$$\varphi(r) = \begin{cases} \frac{1}{\Omega^{1/2}} \sum_G C_G e^{i(G+K)r} & r \in I \\ \sum_{lm} A_{lm} U_l(r) Y_{lm}(r) + B_{lm} \dot{U}_l Y_{lm}(r) & r \in S \end{cases} \quad (I.78)$$

B_{lm} sont les coefficients de la dérivée de la fonction par rapport à l'énergie. Dans la méthode LAPW, dans la région interstitielle on utilise des ondes planes (comme la méthode APW),

par contre à l'intérieur de la sphère, on utilise des ondes planes linéairement augmentées (LAPW's) qui possèdent plus de liberté variationnelle que les ondes planes augmentées (APW's) dans la méthode APW.

Le développement des fonctions radiales au voisinage de E_l donne :

$$U_l(r) = U_l(\varepsilon_l, r) + (\varepsilon - E_l) \dot{U}(r) + O((\varepsilon - E_l)^2) \quad (\text{I.79})$$

$O((\varepsilon - E_l)^2)$ représente l'erreur quadratique commise.

Dans cette méthode, l'erreur introduite dans le calcul de la fonction et l'énergie, est de l'ordre de $(\varepsilon - E_l)^2$ et $(\varepsilon - E_l)^4$, respectivement. Les ondes planes augmentées linéairement (LAPW) forment une bonne base sous un intervalle d'énergie relativement large. Ainsi que, toutes les bandes de valence peuvent être traitées typiquement avec une seule valeur de E_l . Dans le cas où ceci est impossible, l'intervalle d'énergie peut être divisé en plusieurs fenêtres, où la solution sera obtenue séparément (pour chaque fenêtre).

En résumant quelques avantages de la méthode LAPW par rapport à la méthode APW, on note :

- 1- Dans la méthode LAPW, les énergies de bandes aux points k sont obtenues avec une seule diagonalisation. Alors que dans la méthode APW, il est nécessaire de calculer l'énergie pour chaque bande.
- 2- Le problème d'asymptote dans LAPW est résolu par l'introduction de la dérivée de la fonction radiale qui assure le non découplage des ondes planes et les secteurs locaux, en comparaison avec la méthode APW.
- 3- La base de la méthode LAPW possède une grande flexibilité par rapport à la base de la méthode APW à l'intérieur de la sphère, parce que les APW's possèdent plus de liberté variationnelle que les APW's ou le paramètre E_l est pris fixe au lieu d'être variationnel.

I.4.1.2 La linéarisation des énergies :

La méthode LAPW dérive de la méthode APW, elle se réduit à la méthode APW quand E_l est égale à la valeur ε , et que les erreurs commises sur la fonction d'onde sont de l'ordre de $O(\varepsilon - E_l)^2$ et de $O(\varepsilon - E_l)^4$ sur les bande d'énergies, cela indique que le bon choix de E_l se trouve au centre de la bande.

Le calcul de E_l est déterminé à travers du calcul de l'énergie totale en fonction de E_l est la valeur minimale soit prise.

Les fonctions d'ondes augmentées $U_l(r)Y_{lm}$ et $\dot{U}_l(r)Y_{lm}$ sont orthogonales à chaque état du cœur, elles sont aussi confinées dans la sphère LAPW

Ce cas n'est pas toujours réel sauf dans le cas où les états du cœur ne possèdent pas le même nombre azimutal l .

Le problème rencontré c'est ce qu'on appelle les bandes fantômes (the ghost band), et qui sont dues au chevauchement entre les bases LAPW et les états du cœur [70].

Cependant ces bandes sont facilement identifiables, car elles ont une très petite dispersion et sont hautement localisées dans les sphères.

Pour éliminer ces bandes ; il est conseillé de choisir le paramètre E_l égale à l'énergie de l'état du cœur.

I.4.2 Représentation de la densité de charge et du potentiel :

I.4.2.1 Introduction :

La méthode LAPW est basée sur le développement des ondes planes dans la région interstitielle et des harmoniques sphériques à l'intérieur des sphères. Ceci devra conduire à un nombre limité de paramètres. La symétrie est utilisée pour réduire le nombre de paramètres à stocker. Afin de simplifier la construction de la densité de charge et d'accélérer la synthèse de la matrice hamiltonien on a :

Les symétries employées sont :

- (1) à l'intérieur des sphères la densité a la symétrie du site.
- (2) La densité interstitielle a la symétrie du groupe d'espace.
- (3) La densité est une quantité réelle.
- (4) Les densités à l'intérieur des atomes, reliées par l'opération de symétrie (atomes équivalents) sont identiques à part celle de la rotation.

- (5) Les densités à l'intérieur des atomes, reliées par l'opération de symétrie (atomes équivalents) sont identiques à part celle de la rotation.

Ceci est réalisé en utilisant du développement adapté à la symétrie, des étoiles dans la région interstitielle et des harmoniques du réseau à l'intérieur des atomes non équivalents.

I.4.2.2 Construction des étoiles (stars) :

Les étoiles sont définies par :

$$\Phi_S = \frac{1}{N_{op}} \sum_R e^{iRG \cdot (r-1R)} = \frac{1}{m_s} \sum_m \varphi_m e^{iR_m \cdot G \cdot r} \quad (I.80)$$

R : sont les composantes de rotation des opérations du groupe d'espace $\{R | t\}$.

N_{op} : est le nombre des opérations du groupe d'espace.

M_s : est le nombre d'ondes planes indépendantes dans l'étoile, et qui doit être inférieur à N_{op} .

φ : est le facteur de phase qui assure que chaque étoile a la symétrie totale du réseau.

On peut noter par la suite que :

- (1) une onde plane donnée apparaît seulement dans une étoile à cause des propriétés du groupe.
- (2) Pour les réseaux de haute symétrie, il y a plus d'étoiles (stars) que d'ondes planes.
- (3) Tous les composants de l'étoile possèdent le même $|G|$.
- (4) N'importe quelle fonction qui a la symétrie du réseau peut être développée en étoiles.
- (5) Les étoiles sont en plus orthogonales :

$$\frac{1}{\Omega} \int d^3r \Phi_s * \Phi_{s'} = \frac{1}{m_s} \delta_{ss'} \quad (I.81)$$

Ω est le volume de la cellule unité. Les étoiles sont construites comme le montre la figure 8.

La boîte qui contient toutes les ondes planes jusqu'à G_{max} et qui vérifie la condition $|G_i| \leq G_{max}$

est construite dans l'espace réciproque. Après examiner les G_i , on les classe dans les listes suivant leur longueur (on note que tous les éléments de l'étoile ont la même longueur). La liste est divisée en sub-listes qui contient des ondes planes de même longueur, et qu'elles ont subdivisées à leur tour en liste des ondes planes reliées par la symétrie. Ceci forme les étoiles

Les facteurs de phases sont construits en utilisant les opérateurs du groupe d'espace.

$$\{R \setminus t\} r' = R r + t \quad (\text{I.82})$$

à partir de l'équation (I.79) on a :

$$\varphi_m = \frac{m_s}{N_{op}} \sum_{R \in m} e^{-iRG.t} \quad (\text{I.83})$$

Dans l'équation (I.81) , la somme est sur toute les opérations du groupe d'espace qui transforment le représentatif (G) à (RG). Pour les réseaux qui ont une inversion de symétrie, l'origine de la cellule unité peut être choisit sur le site d'inversion, et dans ce cas, les phases sont choisies de telle façon que les étoiles Φ_s soient des fonctions réelles et par conséquent, les coefficients de Φ_s pour la densité et le potentiel sont aussi réels. Par contre, dans le cas des réseaux qui ne contiennent pas l'inversion de symétrie, ceci est impossible, car l'étoile Φ_s qui contient G ne peut contenir $-G$, et par conséquent, les coefficients de l'expansion de l'étoile sont plus complexes. Ceci complique certaines opérations nécessaires pour construire le potentiel et symétriser la densité de charge

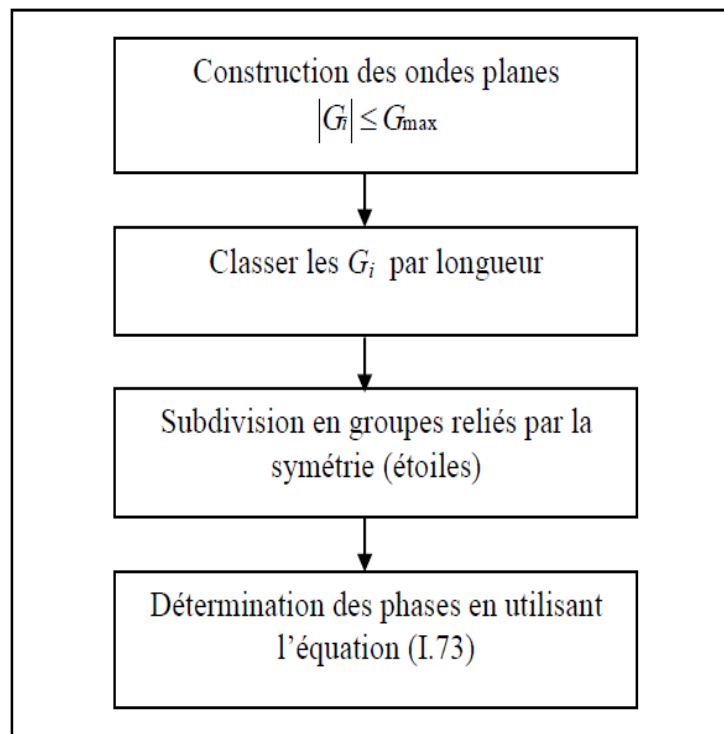


Figure I.8 : Construction des étoiles [58].

I.4.3 Le développement de l'harmonique du réseau :

Les harmoniques du réseau K_V sont les harmoniques sphériques symétrisées utilisés pour les représentations de la sphère, contrairement aux étoiles, les harmoniques du réseau sont référencées au centre de la sphère, et ils sont construits en utilisant la symétrie du site

$$K_{V,\alpha}(r-R_\alpha) = \sum_m c_{V,m}^\alpha Y_{lm}(r-R_\alpha) \quad (\text{I.84})$$

R_α est la position du centre de l'atome α . La somme est sur les m plutôt que sur l et m , car les rotations de Y_{lm} ne se couplent pas à l .

Pour déterminer les coefficients $c_{V,m}$, il faut que les harmoniques sphériques soient réelles et invariantes sous les opérations de rotations correspondantes aux sites de symétrie et en plus il faut qu'elles soient ortho-normales. Les K_V sont construits suivant la procédure présentée sur la figure 6, et en utilisant la matrice de rotation suivante :

$$D(R) \equiv (-1)^p D(\alpha, \beta, \gamma) \quad (\text{I.85})$$

α, β, γ sont les angles d'Euler.

p dénote le déterminant de R qui peut prendre deux valeurs (1 ou -1).

Notons que l'harmonique du réseau $l = 0$ est toujours présent et possède seulement un coefficient. Ceci est avantageux, car la composante sphérique qu'elle représente peut être calculée séparément, et aussi la densité de charge et le potentiel sont presque sphérique au voisinage du noyau (à l'intérieur de la sphère), et par conséquent, les composantes $l \neq 0$ peuvent être négligés.

Dans l'expression (I.62), $D_{mm'}(\alpha, \beta, \gamma)$ sont donnés par :

$$D_{mm'}(\alpha, \beta, \gamma) = e^{-im\alpha} d_{mm'}(B) e^{-im'\gamma} \quad (\text{I.86})$$

Avec :

$$d_{mm'}(B) = \sum_t (-1)^t \frac{[(l+m)! (l-m)! (l+m')! (l-m')!]^{1/2}}{(l+m-t)! (l-m'-t)! t! (t+m'-m)!} \times \left(\cos \frac{\beta}{2}\right)^{2l+m-m'-2t} \left(\sin \frac{\beta}{2}\right)^{2t+m'-m} \quad (\text{I.87})$$

Où $a = 2l+m-m'-2t$ et $b = 2t+m'-m$

La somme sur (t) est limité aux arguments non négatifs des factoriels dans le dénominateur.

Dans le but d'obtenir des harmoniques du réseau, on applique les rotations aux harmoniques sphériques réelles et on somme sur les opérations R de la symétrie du site.

$$C_m^M = \begin{cases} \sum_R [D_{mM}(R) + (-1)^M D_{m-M}(R)] & M \geq 0 \\ \sum_R i [D_{m-M}(R) - (-1)^M D_{mM}(R)] & M < 0 \end{cases} \quad (\text{I.88})$$

Les C^M sont les coefficients orthogonalités de Gramm-Schmidt, de norme nulle. La densité, le potentiel et les fonctions d'ondes à l'intérieur de la sphère sont développés en harmoniques du réseau dans une maille radiale discrète r_i ,

Pour une meilleure représentation on doit avoir à la fois un nombre suffisant d'harmoniques du réseau et une maille radiale suffisamment dense (possédant un pas très petit), le choix pratique pour cette dernière est la maille logarithmique.

$$r_{j+1} = r_j e^{\delta x} \quad (\text{I.89})$$

$r_m = R_\alpha$ Représente le dernier point de la maille, un degré de convergence est typiquement

atteint avec $\delta_x \approx 0.03$. L'utilisation des mailles logarithmiques (figure 9) est plus pratique pour l'intégration des équations différentielles comme par exemple l'équation radiale de Schrodinger.

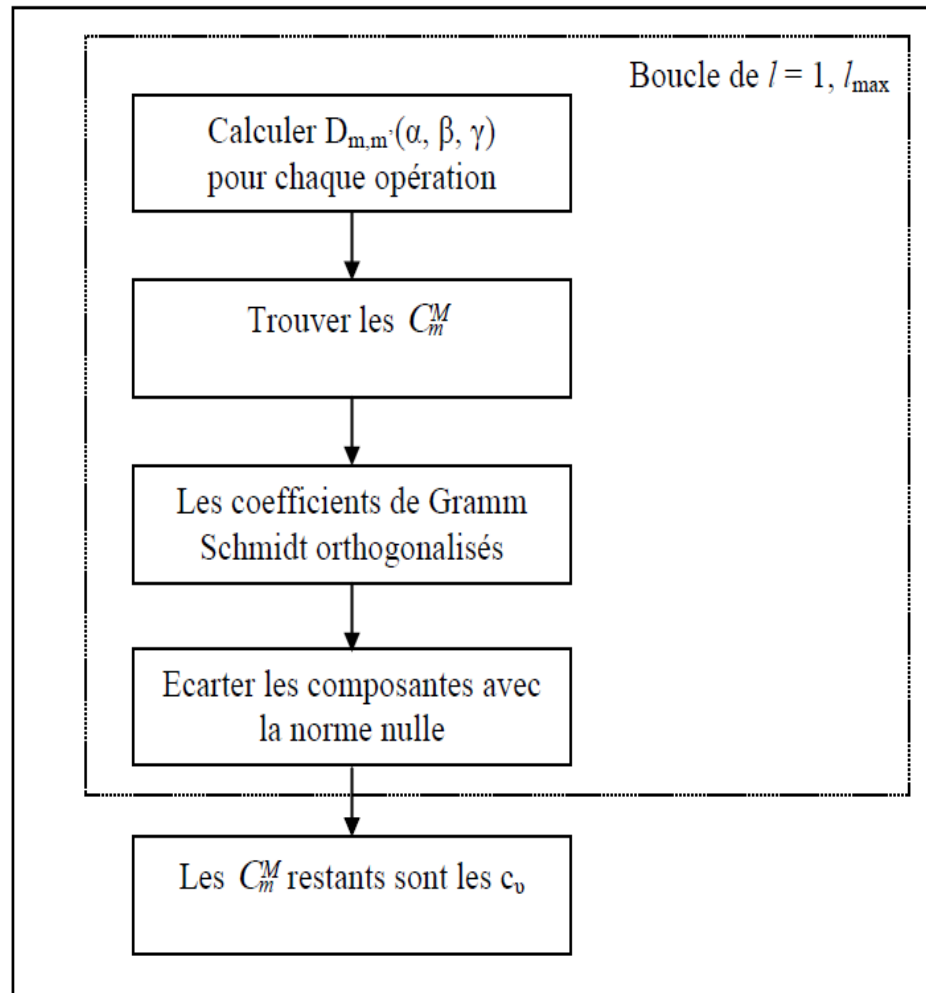


Figure I.9 : la construction des harmoniques du réseau [58].

I.4.4 La solution de l'équation de Poisson :

Le potentiel développé dans les équations de KS [69] contient un terme d'échange et de corrélation $V_{xc}(r)$ et un terme Coulombien $V_c(r)$ ce dernier est la somme du potentiel de Hartree $V_H(r)$ et le potentiel nucléaire, il est déterminé en résolvant l'équation de Poisson

$$\nabla^2 V_c(r) = 4\pi \rho(r) \quad (\text{I.90})$$

L'intégration de cette équation en tenant compte des conditions aux limites donne :

$$V_c(G) = \frac{4\pi \rho(G)}{G^2} \quad (\text{I.91})$$

L'algorithme indiqué sur la figure 7 est connu sous le nom de la méthode du pseudo-charge.

Les multi-pôles de la densité de charge interstitielle sont calculés par l'expression :

$$q_{lm} = \sum_v c_{v,m} \int_0^{R_\alpha} r^{l+2} \rho_v(r) \delta_{l,v} dr \quad (\text{I.92})$$

$\rho_v(r)$: l'harmonique du réseau.

r est la coordonnée radiale $|r - r_\alpha|$, r_α est la position de la sphère et R_α est le rayon de la sphère correspondant. Les multi-pôles d'ondes planes q^{pw} sont calculés à partir de développement de la fonction de Bessel.

$$e^{iG.r} = 4\pi e^{iG.r_\alpha} \sum_{lm} i^l J_l(|G||r - r_\alpha|) Y_{lm}^*(G) Y_{lm}(r - r_\alpha) \quad (\text{I.93})$$

L'intégrale exigée est :

$$\int_0^R r^{l+2} J_l(Gr) dr = \begin{cases} \frac{R^{l+3} J_l(GR)}{GR} & G \neq 0 \\ \frac{R^3}{3} \delta_{l,0} & G = 0 \end{cases} \quad (\text{I.94})$$

La pseudo-charge ainsi construite est égale à la charge originale dans la région interstitielle, mais qui a les mêmes multi-pôles à l'intérieur de chaque sphère. Ceci est réalisé par l'ajout des fonctions lisses qui s'annulent à l'extérieur de la sphère et qui ont des multi-pôles égaux à la différence entre les multi-pôles de la charge sphérique et ceux des ondes planes originales. Pour des raisons de simplification, ces fonctions sont choisies avec une forme polynômiale.

$$\tilde{\rho}_\alpha(r) = \sum_{lm} Q_{lm} \frac{1}{R_\alpha^{l+3}} \left(\frac{r}{R_\alpha}\right) \left(1 - \frac{r^2}{R_\alpha^2}\right)^N Y_{lm}(\tilde{r}) \quad (\text{I.95})$$

r est la position par rapport au centre de la sphère. Cette forme a $(N-1)$ dérivés continus.

En utilisant l'expression de la fonction de Bessel (I.90), les moments multipolaires \tilde{q}_{lm} s'écrivent sous la forme :

$$\tilde{q}_{lm} = Q_{lm} \frac{\Gamma(l+3/2)\Gamma(N+1)}{2\Gamma(l+N+\frac{5}{2})} = Q_{lm} \frac{2^N N!(2l+1)!!}{(2l+2N+3)!!} \quad (\text{I.96})$$

En 1982, Weinert [71] a trouvé que la convergence de la transformée de Fourier dépend de N et présente une table donnant des valeurs optimales. En pratique, on prend $N \approx 1/2 R_\alpha G_{\max}$ où G_{\max} est le vecteur d'onde maximum dans la représentation interstitielle. Le potentiel Coulombien dans la région interstitielle V_{pw} peut être calculé en utilisant directement l'équation (I.91). Le problème qui se pose, c'est l'intégration l'équation de poisson dans chaque sphère avec une vraie densité de charge (figure 10). Puisque le potentiel interstitiel est correct sur les surfaces des sphères, les conditions aux limites sont connues et il est convenable d'intégrer dans l'espace réel. La procédure consiste à utiliser l'équation (I.91) pour déterminer V_{pw} sur les limites de la sphère dans le développement des harmoniques du réseau. Ceci peut être réalisé efficacement parce que les K_ν sont orthogonaux. Ainsi si :

$$V_{pw}(r) = \sum_{lm} V_{lm}^{pw}(r) Y_{lm}(\hat{r}) = \sum_{\nu} V_{\nu}^{pw}(r) K_{\nu}(\hat{r}) \quad (\text{I.97})$$

Alors

$$V_{\nu}^{pw}(r) = \sum_m C_{\nu,m} V_{lm}^{pw}(r) \quad (\text{I.98})$$

Où l correspond à K_ν . En utilisant une approche de la fonction de Green dans l'espace réel, le potentiel dans la sphère est calculé et il est donné par :

$$V_{\nu}(r) = V_{lm}^{pw}(R) \left[\frac{r}{R} \right] + \frac{4\pi}{2l+1} \left\{ \frac{1}{r^{l+1}} \int_0^r dr' r'^{l+2} \rho_{\nu}(r') + r^l \int_r^R dr' r'^{l-1} \rho_{\nu}(r') \right\} \quad (\text{I.99})$$

$$- \frac{4\pi r^l}{(2l+1) R^{2l+1}} \int_0^R dr' r'^{l+2} \rho_{\nu}(r').$$

Où R est le rayon de la sphère, $\rho_{\nu}(r)$ sont les parties radiales du développement des harmoniques du réseau de la densité de charge, et le potentiel est en unités atomiques. Pour

$l = 0$ la charge nucléaire est comprise dans ρ_0 . Ceci entraîne à ajouter la contribution nucléaire au potentiel de Coulomb.

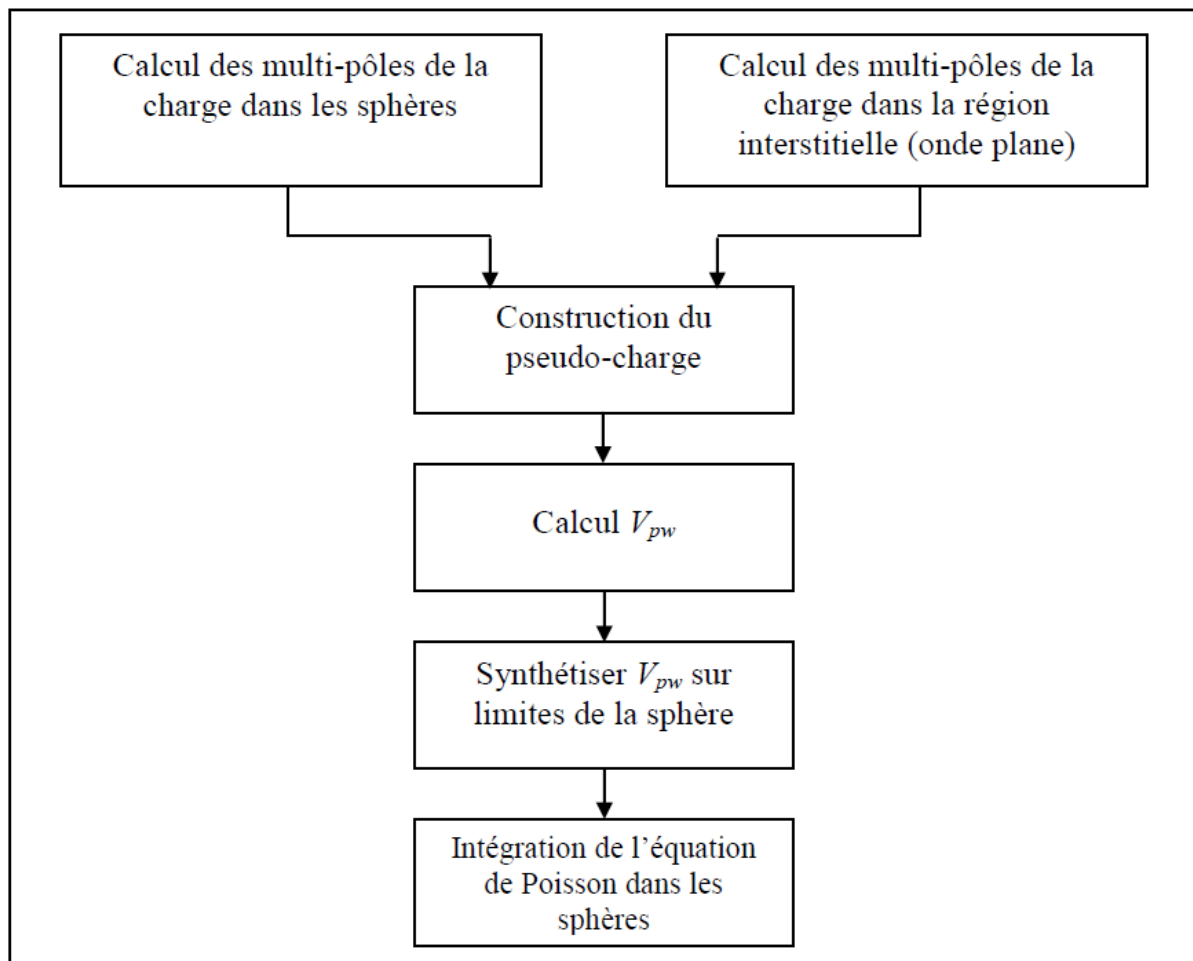


Figure I. 10 : Solution de l'équation de poisson en utilisant la méthode de la pseudo-charge. [58]

I.4.5 Le potentiel d'échange et de corrélation :

Le potentiel d'échange et de corrélation [68-69] peut être résolu en utilisant l'approximation de la densité locale [74-75] (LDA) ou l'approximation du gradient généralisé (GGA) [76-77]. Ce potentiel n'est pas linéaire, il est calculé dans l'espace réel où il est diagonale il est donc différent du potentiel Coulombien. Le problème donc consiste à transformer la densité de charge dans l'espace réel, pour calculer le potentiel d'échange et de corrélation $V_{xc}(r)$ et le transformer par la suite dans la représentation LAPW (figure 11).

La représentation dans l'espace réel de la charge dans la région interstitielle est obtenue directement par la transformé de Fourier rapide [60] (en utilisant la méthode de la transformée de Fourier rapide FFT). Les coefficients des ondes planes sont construits à partir de la représentation étoile (star) de la charge interstitielle en utilisant l'équation (I-41). Le potentiel d'échange et de corrélation $V_{xc}(r)$ est calculé à chaque point de la maille. La FFT est encore utilisée pour transformer $V_{xc}(r)$ de l'espace réel à la représentation d'onde plane, à partir de laquelle les coefficients des étoiles sont obtenus.

Un schéma similaire est utilisé à l'intérieur des sphères, excepté pour les transformations qui sont différentes à cause des différentes représentations de ρ . Puisque la variation radiale est déjà sur la grille de l'espace réel, on n'a besoin d'aucune transformations pour ces coordonnées, et le potentiel d'échange et de corrélation $V_{xc}(r)$ peut être calculé séparément pour chaque valeur de la grille radiale tabulée.

Ainsi, les transformations se font dans la représentation harmonique et la grille de l'espace réel. La transformation directe de K_U dans l'espace réel est faite en évaluant l'équation (I-51) à chaque point, (les valeurs de K_U sont calculées sur chaque point de la grille radiale).

La transformation inverse pour obtenir la représentation de V_{xc} en harmoniques du réseau est déterminée comme le montre la figure (12).

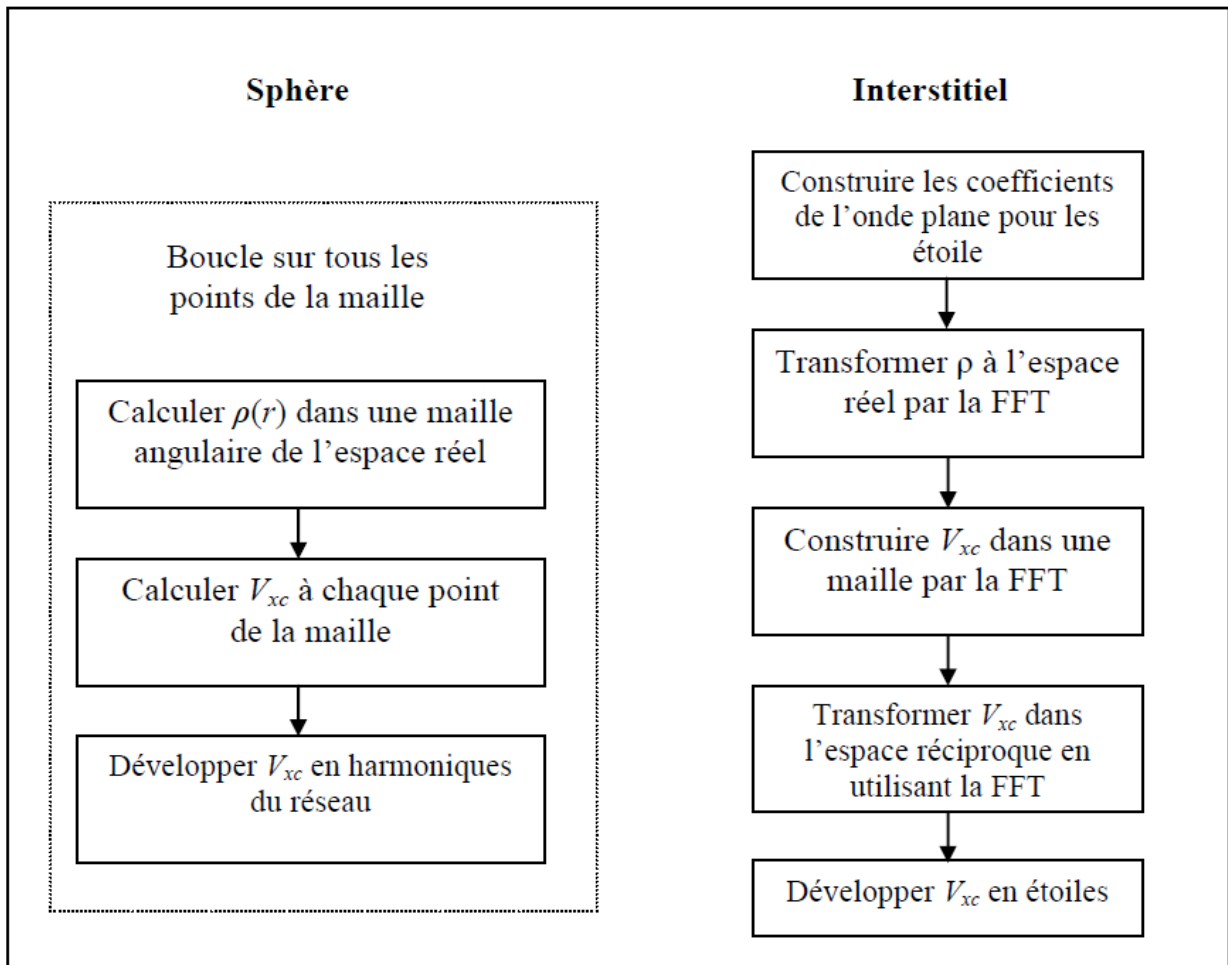


Figure I.11 : Calcul du potentiel d'échange et de corrélation [8].

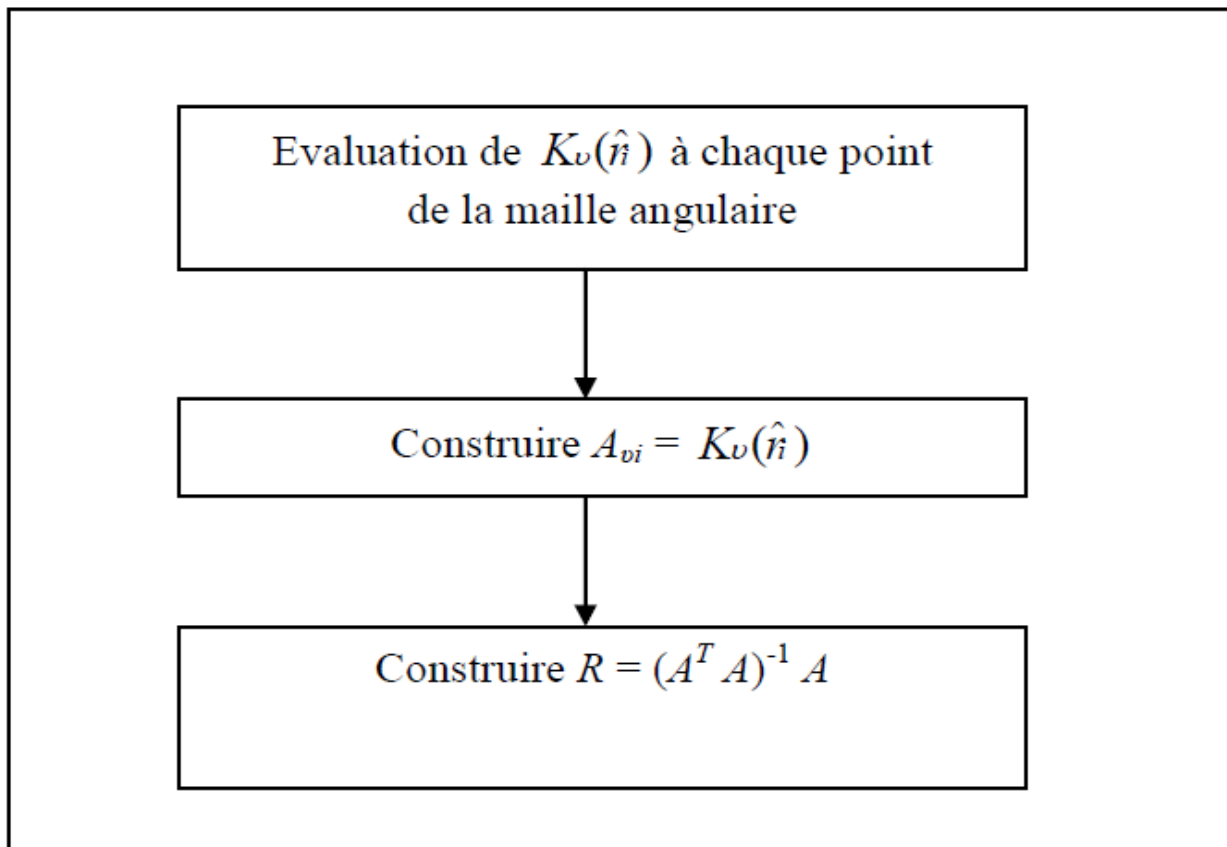


Figure I.12 : l'utilisation d'AT et R pour la transformation des harmoniques du réseau vers l'espace réel [58]

I.4.6 La synthèse des fonctions de base de la méthode LAPW :

La méthode LAPW adoptent des fonctions radiales à l'intérieur des sphères avec des conditions de continuité aux limites pour les fonctions $u_l(r)$ et leurs dérivées premières $u'_l(r)$ et à l'extérieur des sphères ces fonctions sont des ondes planes. Donc la synthèse des fonctions de base des ondes planes linéairement augmentées (LAPW) consiste à déterminer :

- (1) les fonctions radiales $U_l(r)$ et leurs dérivées $\dot{U}_l(r)$
- (2) les coefficients a_{lm} et b_{lm} qui satisfont les conditions aux limites.

Les conditions aux limites permettent de déterminer les moments angulaires de coupure l_{max} pour la représentation des sphères en termes de rayon d'onde plane G_{max} .

I.4.7 1 La construction de fonctions radiales :

Les fonctions radiales non relativistes, $U_{lm}(r)$ sont des solutions de l'équation radiale de Schrödinger dans un potentiel cristallin sphérique (E_l est fixe) :

$$\left\{ -\frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} + V(r) - E_l \right\} r U_l(r) = 0 \quad (\text{I.100})$$

Avec $V(r)$ représente la partie radiale de l'harmonique du réseau ($l = 0$) et la condition au limite qu'on doit vérifier est $r U_l(0) = 0$. Le dérivé par rapport à l'énergie en fonction de

$U_l(r)$ s'écrit sous la forme suivante :

$$\left\{ -\frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} + V(r) - E_l \right\} r \dot{U}_l(r) = r U_l(r) \quad (\text{I.101})$$

Ces équations différentielles doivent être résolues sur une maille radiale, en utilisant la méthode standard du prédicateur-correcteur. Cependant puisque l'équation (I-66) est linéaire, la norme de $U_l(r)$ est indéterminée et $\dot{U}_l + cU_l$ est aussi une solution avec c une constante arbitraire. En effet, il est pratique d'appliquer la normalisation suivante :

$$\int_0^{R_a} [r U_l(r)]^2 dr = 1 \quad (\text{I.102})$$

Et l'orthogonalisation de U_l et \dot{U}_l se fait par :

$$\int_0^{R_a} r^2 U_l(r) \dot{U}_l(r) dr = 0 \quad (\text{I.103})$$

Avec ce choix, la norme de \dot{U}_l ($\|\dot{U}_l\|$) fournit une indication sur l'intervalle d'énergie sur laquelle la linéarisation de l'énergie sera une bonne approximation. En particulier, les erreurs de la linéarisation sont acceptables pour la plupart des grandeurs lorsque la condition $\|\dot{U}_l\| |E_l - \varepsilon| \leq 1$ est vérifiée où E_l est le paramètre d'énergie et ε l'énergie des bandes (dans les calculs de l'énergie totale, par exemple, le critère doit être satisfait pour les états occupés) (Anderson [59], 1975).

Plusieurs options sont disponibles :

- (1) La division de l'intervalle de l'énergie en plusieurs fenêtres et traiter séparément chaque fenêtre avec un E_l approprié aux états.
- (2) La relaxation de la linéarisation en utilisant l'extension d'orbitales locales (méthode quadratique).
- (3) La réduction de la taille des sphères, c'est à dire, en réduisant la norme $U_l(r)$.

Les deux premières options sont généralement utilisées communément. La dernière qui est généralement applicable provoque une augmentation de la taille des bases qui est souvent interdite dans les codes conventionnels. Cependant, les nouvelles implémentations itératives de la méthode LAPW impose des difficultés pour diminuer la taille des bases utilisées, où la troisième méthode peut être un bon remède (Goedecker [77], 1993).

I.4.8 Les fonctions radiales relativistes :

Les corrections relativistes sont importantes seulement quand l'énergie cinétique devient importante, en d'autres termes, cet effet est important dans les éléments lourds qui possèdent un nombre atomique élevé. Les bandes d'énergie dans les solides sont petites, ce qui signifie que les effets relativistes peuvent être introduits seulement dans les régions où le potentiel est négatif (au voisinage du noyau le potentiel est fortement négatif), mais ces effets sont généralement négligés dans la région interstitielle. Donc, on peut dire que les modifications sont introduites seulement au niveau des fonctions radiales à l'intérieur des sphères atomiques, et par conséquent sur les composantes de l'Hamiltonien correspondant.

Ces modifications sont introduites en utilisant les équations de Dirac au lieu des équations de Schrödinger, c'est à dire remplacer les équations (I-66) et (I-67) par l'équation correspondante de Dirac et sa dérivé par rapport à l'énergie, tout en gardant les termes relativistes qui évaluent la contribution des sphères à des éléments de la matrice Hamiltonienne. A ce stade, il est pratique de négliger les effets spin-orbite, et le traitement devient scalaire relativiste, appelé aussi semi-relativiste (en utilisant les équations de Dirac mais en négligeant le couplage spin-orbite), Koelling et al (1977) [64-69] ont présenté une technique pour résoudre les équations de Dirac dans un potentiel sphérique dans lequel les effets spin-orbites sont initialement négligés, mais peuvent être incorporés par la suite.

La solution de l'équation de Dirac est écrite comme suit :

$$\Phi_{\kappa\mu} = \begin{bmatrix} g_{\kappa} \chi_{\kappa\mu} \\ -i f_{\kappa} \sigma_r \chi_{\kappa\mu} \end{bmatrix} \quad (\text{I.104})$$

Où κ est le nombre quantique relativiste, $\chi_{\kappa\mu}$ représente les deux composantes spin-orbite, la coordonnée radiale a été supprimée.

Koelling et Harmon [64] utilisent une nouvelle fonction :

$$\Phi_{\kappa} = \frac{1}{2Mc} g'_{\kappa} \quad (\text{I.105})$$

Avec

$$M = m + \frac{1}{2c^2} (E - V) \quad (\text{I.106})$$

Où g'_{κ} est la dérivée radiale de g_{κ} , m est la masse et c est la vitesse de la lumière. Au niveau de l'énergie E , et en négligeant le terme spin-orbite, la solution est réécrite en fonction des nombres quantiques habituels lm comme suit :

$$\Phi_{lms} = \begin{bmatrix} \frac{i}{2Mc} \sigma_r \left(g^l Y_{lm} \chi_s \right) \\ -g'^l + \frac{1}{r} g^l \sigma \cdot L \end{bmatrix} Y_{lm} \chi_s \quad (\text{I.107})$$

Où χ_s est la composante spin-orbite non relativiste. En posant $P_l = r g^l$ et $Q_l = r c \phi^l$

les équations scalaires relativistes deviennent :

$$P'_l = 2M Q_l + \frac{1}{r} P_l \quad (\text{I.108})$$

Et

$$Q'_l = -\frac{1}{r} Q_l + \left[\frac{l(l+1)}{2M r^2} + (V - E_l) \right] P_l \quad (\text{I.109})$$

Ces équations peuvent être résolues numériquement comme dans le cas de l'équation de Schrödinger non-relativiste, avec les conditions aux limites :

$$\lim_{r \rightarrow 0} \frac{Q}{P} = c \frac{[l(l+1) + 1 - (2Z/c)^2]^{1/2} - 1}{(2Z/c)} \quad (\text{I.110})$$

Le terme spin-orbite peut être inclus en ajoutant le terme $(-V/4M^2c^2)(\kappa+1)P$ au membre droit de l'équation (I-75). Le dérivé par rapport à l'énergie est similaire au cas non-relativiste.

$$\dot{P}_l = 2(\dot{M}Q_l + M\dot{Q}_l) + \frac{1}{r}\dot{P} \quad (\text{I.111})$$

Et

$$\dot{Q}'_l = -\frac{1}{r}\dot{Q} + \left[\frac{l(l+1)}{2Mr^2} + (V-E_l) \right] \dot{P} - \left[\frac{l(l+1)\dot{M}}{2M^2r^2} + 1 \right] P \quad (\text{I.112})$$

Les composants g_l et f_l peuvent être déterminés en utilisant les définitions de P_l , Q_l , et ϕ_l .

Les deux composants sont utilisés pour le calcul de la densité de charge ou pour l'évaluation des éléments de matrice. Donc la quantité qui remplace U^2 dans l'équation (I-86) est $g^2 + f^2$.

I.4.9 Les coefficients a_{lm} et b_{lm} :

Comme mentionné précédemment, les fonctions d'ondes de base de la méthode LAPW sont construites de telle façon à qu'elles soient continues jusqu'aux premières dérivées aux limites de la sphère. En vérifiant ces conditions, on peut déterminer les coefficients $a_{lm}(k+G)$ et $b_{lm}(k+G)$ des ondes planes. Dans le but de réaliser ceci, il faut utiliser :

- (1) La valeur et le dérivé radial de la décomposition du moment angulaire des ondes planes (équation (I-32)).
- (2) La valeur et le dérivé radiale de U_l et \dot{U}_l à la limite de la sphère.

La continuité des composants lm à $l = l_{max}$ assure que le dérivé angulaire est continu à $l_{max}-1$.

Dans le cas où il y a deux atomes par cellule unitaire (reliés par la symétrie) par exemple dans le cas de la structure diamant où la cellule unitaire contient deux atomes équivalents, il est pratique de ne pas utiliser le système des coordonnées globales pour les Y_{lm} . Les coordonnées sont transformées par rotation autour du centre en utilisant la partie rotationnelle R de l'opération du groupe d'espace qui génère les atomes équivalents en question à partir des atomes représentatifs. Puisque la représentation des harmoniques sphériques subit aussi une

rotation, ceci simplifie la construction et la symétrisations de la densité de charge et l'opération du composant non-sphérique de l'hamiltonien dans les sphères.

Ainsi on obtient :

$$\frac{1}{\Omega^{1/2}} e^{i(k+G) \cdot r} = \frac{4 \pi i^l}{\Omega^{1/2}} e^{i(k+G) \cdot r_\alpha} \quad (\text{I.113})$$

$$\times \sum_{lm} j_l \left(|k+G| |r-r_\alpha| \right) Y_{lm}^* (R(k+G)) Y_{lm} (R(r-r_\alpha))$$

Qui est réécrite en termes de facteurs de structures $F_{lm,\alpha}(k+G)$ comme suit :

$$\frac{1}{\Omega^{1/2}} e^{i(k+G) \cdot r} = \frac{1}{R_\alpha^2} \sum_{lm} F_{lm,\alpha}(k+G) j_l \left(|k+G| |r-r_\alpha| \right) Y_{lm} (R(r-r_\alpha)) \quad (\text{I.114})$$

Où r_α et R_α sont la position et le rayon de la sphère, respectivement. Dans cette dernière équation, toute dépendance radiale est explicitement contenue dans l'argument de la fonction de Bessel, et donc le dérivé radial est donné par une expression similaire mais qui contient j_l' à la place de j_l .

Les fonctions de base pour r à l'intérieur de la sphère α sont données par :

$$\phi_{k+G}(r) = \sum_{lm} Y_{lm} (R(r-r_\alpha)) \times \left[a_{lm} U_l \left(|r-r_\alpha| \right) + b_{lm} \dot{U}_l \left(|r-r_\alpha| \right) \right] \quad (\text{I.115})$$

En utilisant les conditions d'adaptation, on peut déterminer a_{lm} et b_{lm} , et le système à résoudre devient linéaire de dimension 2×2 .

I.4.10 Le calcul de la densité de charge de valence :

La densité de charge de valence comprend deux composantes : la charge interstitielle représentée par les étoiles et la charge des sphères représentée par les harmoniques du réseau sur une grille radiale.

I.4.10.1 La densité interstitielle :

La densité de charge interstitielle est donnée par :

$$\begin{aligned}\rho(r) &= \sum_s a_s \Phi_s(r) = \sum_G C_G e^{iG \cdot r} \\ &= \sum_{kj} W(k, j) \sum_{GG'} \phi_{G,k,j}^* \phi_{G',k,j} e^{i(G-G') \cdot r}\end{aligned}\quad (\text{I.116})$$

Où r est limité à l'interstitiel, les a_s sont les coefficients de l'étoile, les C_G sont les coefficients des ondes planes correspondantes, les $\phi_{G,k,j}$ sont les coefficients des vecteurs propres de bande, j sont les indices des bandes, W est le poids qui inclut à la fois le poids du point k et le facteur d'occupation (le facteur de Fermi) et la somme sur k est sur toute la zone de Brillouin. La procédure de calcul des a_s qui spécifie la densité de charge interstitielle est illustrée dans la figure 9.

Les a_s sont formés à partir de :

$$a_s = \sum_m \varphi_m^* C_G \quad (\text{I.117})$$

Où les φ_m sont les phases (voir équation II-8) et la somme est sur tous les étoiles.

Finalement, la double somme sur G et G' qui apparaît dans la dernière équation de (I-64) peut être évitée en transférant la fonction d'onde interstitielle à l'espace réel et ceci à travers la FFT (figure 13).

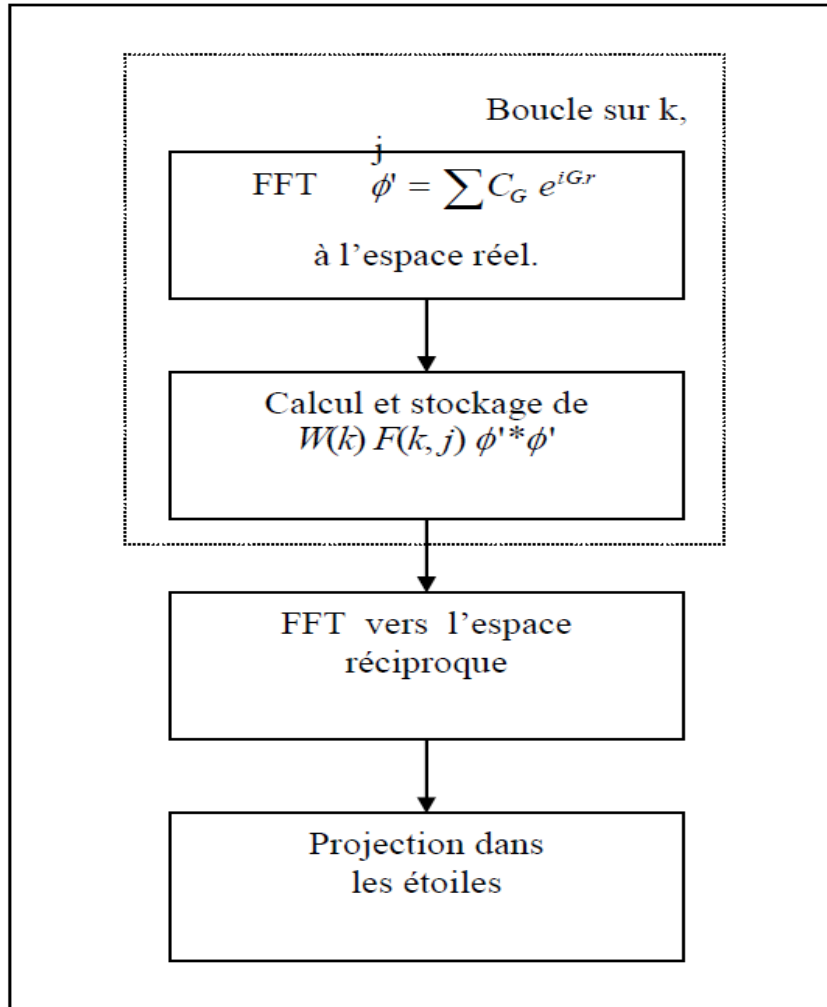


Figure I.13 : Calcul de la densité de charge interstitielle [58]

I.4.10.2 La densité sphérique :

La densité de charge dans une sphère est donnée par l'expression suivante :

$$\begin{aligned}
 \rho(r) = \sum_{\nu} \rho_{\nu}(r) K_{\nu}(r) = \sum_{kj} W(k, j) \sum_{Glm} \sum_{Glm'} & \quad (I.118) \\
 \{ a_{lm}^*(G) a_{lm}(G') U_l(r) U_l(r) + & \\
 b_{lm}^*(G) a_{lm}(G') \dot{U}_l(r) U_l(r) + & \\
 a_{lm}^*(G) b_{lm}(G') U_l(r) \dot{U}_l(r) + & \\
 b_{lm}^*(G) b_{lm}(G') \dot{U}_l(r) \dot{U}_l(r) \} Y_{lm}^*(r) Y_{lm}(r) &
 \end{aligned}$$

La densité de charge dans les sphères est déterminée dans les mailles radiales par les coefficients de développement des harmoniques du réseau. Comme pour la densité interstitielle, les densités sphériques sont construites à partir des vecteurs propres des bandes dans la zone de Brillouin.

La projection P_v du terme $Y_{lm}^*(r) Y_{lm}(r)$ dans K_v est donnée en termes de coefficients de Gaunt par :

$$P_v = C_{v,m-m'}^* G_{l l' m' m m-m'}$$

Où les $C_{v,m}$ sont comme dans l'équation (I-30) et l'indice de l'atome est supprimé. Le procédé de calcul est montré sur la figure 14.

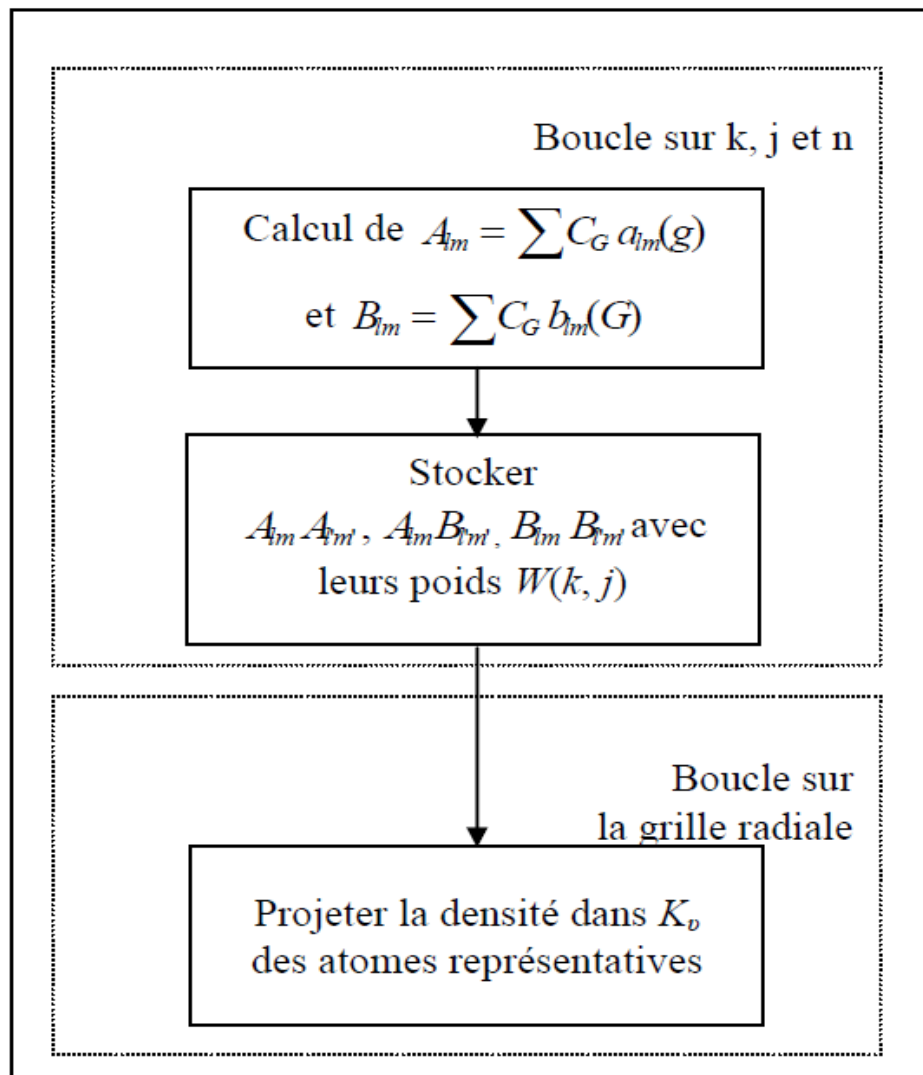


Figure I. 14 : Détermination de la charge de la sphère [58],

I.4.10.3 La synthèse de l'Hamiltonien et des matrices de chevauchement :

Les éléments de matrices de chevauchement $S_{GG'}$ et l'hamiltonien $H_{GG'}$ sont :

$$S_{GG'} = \langle \phi_G | \phi_{G'} \rangle \quad (\text{I.119})$$

$$H_{GG'} = \langle \phi_G^* | H | \phi_{G'} \rangle \quad (\text{I.120})$$

La forme de la matrice de chevauchement $S_{GG'}$ peut être décomposée en deux composantes, interstitielle et sphérique, de même l'hamiltonien $H_{GG'}$ est décomposé en deux termes, sphérique (énergie cinétique plus la partie $l = 0$ du potentiel) et non sphérique.

$$S_{GG'} = \frac{1}{\Omega} \int_{\Omega} d^3r e^{i(G'-G)r} \Theta(r) + \sum_{\alpha} S_{\alpha}(G, G') \quad (\text{I.121})$$

Et

$$H_{GG'} = \frac{1}{\Omega} \int_{\Omega} d^3r \Theta(r) e^{-i(G+k)r} [T + V_{pw}] e^{i(G'+k)r} \quad (\text{I.122})$$

T est l'opérateur de l'énergie cinétique, les $S_{\alpha}(G, G')$ sont les conditions de chevauchement des sphères, $H_{\alpha}(G, G')$ sont les contributions sphériques correspondants à l'hamiltonien, $V_{\alpha}^{NS}(G, G')$ sont les contributions du potentiel $l \neq 0$, et $\Theta(r)$ c'est la fonction pas, elle est définie égale à zéro à l'intérieur de la sphère et égale à l'unité dans la région interstitielle.

I.4.10.4 Potentiel total et la densité de charge :

L'approximation muffin-tin (MTA) est fréquemment utilisée et s'applique bien dans les systèmes métalliques à haute coordination, tel que les métaux cubiques à faces centrées. Mais pour les solides à liaisons covalentes, la MTA est une approximation pauvre qui conduit à de grands désaccords avec l'expérience. Ainsi dans chaque cas un traitement du potentiel total est nécessaire.

Dans la méthode FP-LAPW, le potentiel et la densité de charge sont développés en :

- Des harmoniques du réseau à l'intérieur de chaque sphère atomique.
- Des séries de Fourier dans la région interstitielle.

$$V(r) = \begin{cases} \sum_{LM} V_{LM}(r) Y_{LM}(r) & r \in S \\ \sum_K V_k e^{ikr} & r \in I \end{cases} \quad (\text{I.123})$$

r est pris à l'origine de la cellule unité.

I.4.10.5 La structure du programme :

Dans ce travail on a utilisé la méthode LAPW, et exactement le code WIEN2k qui est une implémentation de cette méthode. Ce code est développé par une équipe de l'université d'Autriche sous la direction du professeur P. Blaha, K. Schwarz et P. Sorantin.

I.4.10.6 Les mots clés :

Cristal, la méthode des ondes planes augmentées (LAPW), structure de bandes, le gradient du champ électrique, la densité de charge électrique (du spin), l'énergie totale, constantes d'élasticités, optiques.

I.4.10.7 La méthode de la solution :

Les orbitales de Kohn et Sham sont développées dans une base d'onde plane linéairement augmentée qui est utilisée dans la construction des équations séculaires généralisées (i.e. inclus même la base de la matrice de chevauchement) à partir d'un potentiel de départ qui est la superposition des potentiels atomiques tronqué au rayon muffin-tin (le rayon des sphères non chevauchées centrées à chaque site nucléaire). La diagonalisation produit les premières valeurs propres à chaque point k de la zone de Brillouin. Les densités du spin sont construites par la suite. A partir desquelles de nouveaux potentiels sont obtenus par la combinaison des multi-pôles, Fourier, et des techniques numériques pour résoudre l'équation de Poisson. Donc, une nouvelle matrice séculaire est générée. Ce type est répété plusieurs fois jusqu'à atteindre une certaine condition de convergence. La correction relativiste peut être incluse pour les états du cœur et approximativement pour les états de valence (correction scalaire relativiste).

I.4.10.8 Sommaire de la structure du programme :

Dans ce qui suit, on donne un bref sommaire sur la structure du programme Wien. Ce code est constitué de plusieurs programmes tel que le Lstart, qui est une modification du code

LSDA utilisé dans la généralisation du potentiel de départ (potentiel atomique superposé). A partir de ce dernier, un calcul self-consistent est effectué :

- 1- Calculer la densité atomique superposée.
- 2- LAPWO : Générer le potentiel à partir des densités calculées en 1.
- 3- LAPW1 : Calculer les valeurs et les vecteurs propres.
- 4- LAPW2 : Calculer les densités de valence à partir des vecteurs propres.
- 5- LCORE : Calculer les états et la densité du cœur.
- 6- MIXER : Mélanger les densités résultantes et la densité d'entrée, et vérifier le critère de convergence.

Le même cycle est répété chaque fois, jusqu'à ce que les critères de convergence soient satisfaits.

I.4.10.9 Le code WIEN2k

La méthode FP-LAPW a été implémentée dans le code WIEN (figure 15), un ensemble de programmes élaborés par Blaha, Schwarz et leurs collaborateurs [79]. Ce code a permis de traiter avec succès les systèmes supraconducteurs à hautes températures [79], les minéraux [80], les surfaces des métaux de transition [81], les oxydes non ferromagnétiques [83], les molécules ainsi que le gradient du champ électrique [82].

Il existe plusieurs versions du code WIEN dont le WIEN97 [84], qui a été par la suite amélioré pour donner le WIEN2k [85]. L'organigramme de celui-ci est représenté schématiquement dans la figure (4). Les différents programmes indépendants que comprend le code WIEN sont liés par le C-SHELL SCRIPT. Ils peuvent être exécutés en utilisant soit une architecture séquentielle ou parallèle. La procédure de calcul passe par trois étapes :

- 1- L'initialisation : elle consiste à construire la configuration spatiale (géométrie), les opérations de symétrie, les densités de départ, le nombre de points spéciaux nécessaires à l'intégration dans la zone irréductible de Brillouin...etc. Toutes ces opérations sont effectuées grâce à une série de programmes auxiliaires qui génèrent :

NN : un sous-programme permettant de vérifier les distance entre plus proches voisins et les positions équivalentes (le non chevauchement des sphères) ainsi que de déterminer le rayon atomique de la sphère.

LSTART : il permet de générer les densités atomiques ; il détermine aussi comment les différentes orbitales atomiques sont traitées dans le calcul de la structure de bande.

SYMMETRY : il permet de générer les opérations de symétrie du groupe spatial et de déterminer le groupe ponctuel des sites atomiques individuels.

KGEM : il génère le nombre de points k dans la zone de Brillouin.

DSART : il génère une densité de départ pour le cycle auto-cohérent (le cycle SCF) par la superposition des densités atomiques générées dans LSTART.

2- Calcul auto-cohérent (ou self-consistant) : dans cette étape, les énergies et la densité électronique de l'état fondamental sont calculées selon un critère de convergence (énergie, densité de charge, force). Les sous programmes utilisés sont :

LAPW0 : il génère le potentiel de Poisson pour le calcul de la densité.

LAPW1 : il permet de calculer les bandes de valence, les valeurs propres et les vecteurs propres.

LAPW2 : il calcule les densités de valence pour les vecteurs propres.

LCORE : il calcule les états et les densités de cœur.

MIXER : il effectue le mélange des densités d'entrée et de sortie (de départ, de valence et de cœur).

3- Détermination des propriétés : une fois le calcul auto-cohérent achevé, les propriétés de l'état fondamental (densité de charges, structure de bandes, propriétés optiques... etc.) sont alors déterminées.

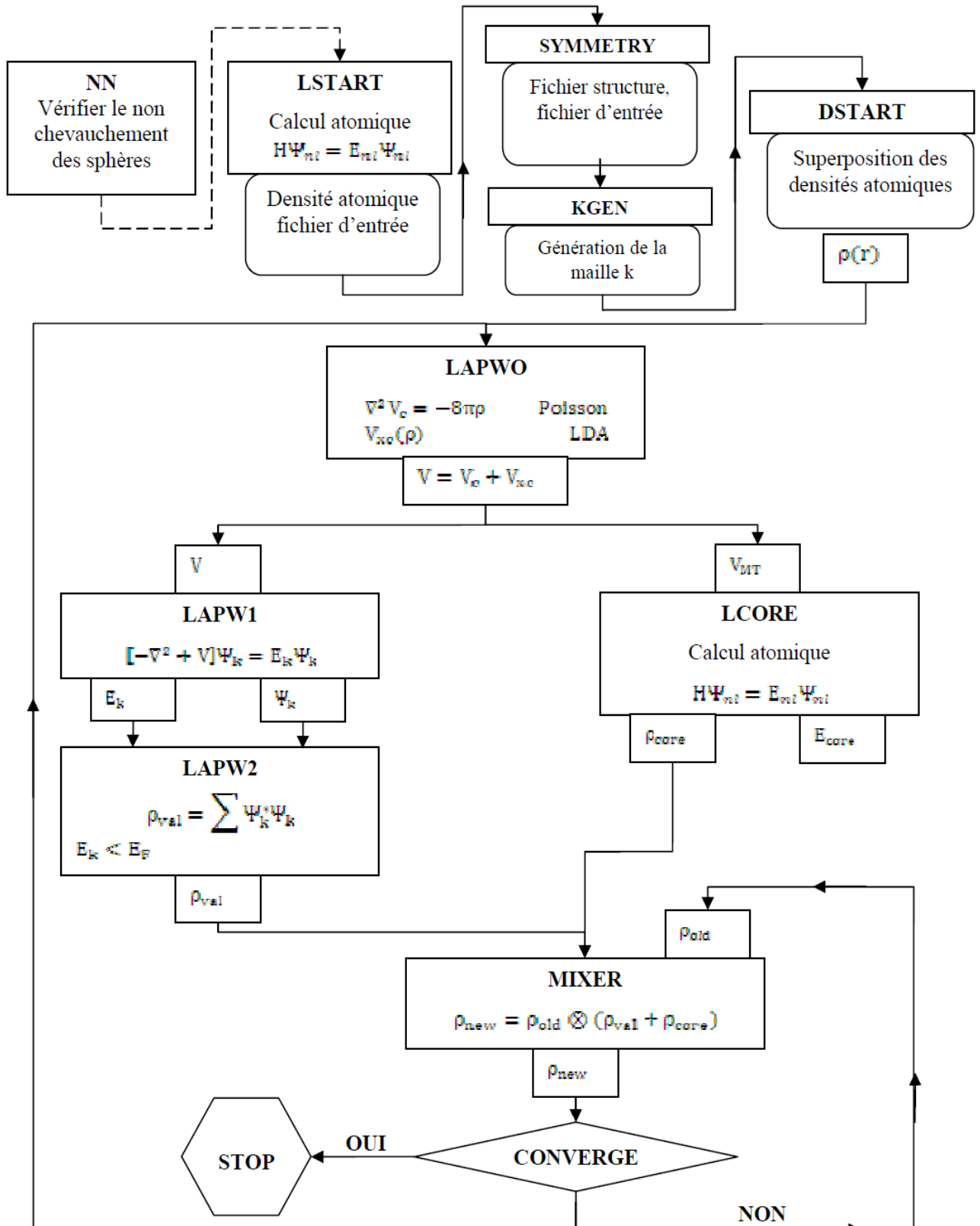


Figure I.15 : Organigramme de la méthode FP-LAPW (WIEN 2k) [3]

I.5. Conclusion :

Nous avons décrit dans ce chapitre les différentes approches théoriques pour la résolution de l'équation de Schrödinger nommés les méthodes ab initio basée sur :

La théorie de la densité fonctionnelle, permettant grâce à son utilisation de déterminer l'état fondamental du système étudié.

Plusieurs approximations sont citées telles que (L'approximation de la densité locale (LDA) ; L'approximation du gradient généralisé (GGA), L'approximation GW) ; L'une sur la fonctionnelle d'échange et de corrélation, et la seconde sur le pseudo-potentiel. Nous avons opté pour les études DFT des fonctionnelles LDA, et afin d'améliorer les gaps de nos matériaux Semi-Heusler on a basé sur l'étude de la nouvelle version du potentiel d'échange, proposée pour la première fois par Becke et Johnson Il s'agit du potentiel mBJ << modified Becke Johnson Potentiel >> (dit aussi le potentiel TB : Tran-Blaha) qui a été implémenté dans la dernière version du code ab initio Wien2k.

Références

- [1] L. de Broglie, *Ann. Physik* **3**, 22 (1925).
- [2] E. Shrodinger, The Energy- impulse Hypothesis of Material Waves » , *Ann. Phys.* (Leipzig) 82: 265, 1927.
- [3] H. Razafinjanahary, "Etude théorique de propriétés électroniques de molécules inorganiques", Thèse, Lyon, (1995).
- [4] W. Koch, M.C. Holthausen, "A Chemist's Guide to Density Functional Theory", Wiley-VCH, Weinheim, ISBN 3-527-29918-1 (2000).
- [5] X. Blase, DFT – Les fondements, Ecole SEMAT (2000).
- [6] E. Schrödinger, *Ann. Phys.*, 79, 489, (1926) ; E. Schrödinger, *Ann. Phys.*, 79, (1926) 361.
- [7] V. Eyert, *Electronic Structure of Crystalline Materials*, travail non publiés (2002).
- [8] A Maizia, mémoire de Magister ; Etude des propriétés structurales, électroniques et optiques des Oxydes du Zinc et d'Etain (ZnO et SnO₂) (2013)
- [9] M. Born et R. Oppenheimer *Ann. Phys. (Leiprig)*, 84, 457 (1927).
- [10] G.A. Alers et al., *J. Phys. Chem. Solids*, **13**, 40 (1960).
- [11] A Maizia, mémoire de Magister ; Etude des propriétés structurales, électroniques et optiques des Oxydes du Zinc et d'Etain (ZnO et SnO₂) (2013)
- [12] A.R. Williams et J. Van W. Morgan, *J. Phys. C*, **7**, 37 (1974).
- [13] A. Haug, *Theoretical Solid State Physics*, édité par Pergamon Press, New York (1972).
- [14] J. Callaway, *Quantum Theory of the Solid State*, édité par Academic Press, New York (1974).
- [15] W. Jones et N.H. March, *Theoretical Solid State Physics*, édité par Wiley, Londres (1973).
- [16] J.M. Ziman, *Electrons and Phonons*, édité par Clarence Press, Oxford (1960).
- [17] J.M. Ziman, *Principles of the Theory of Solids*, édité par Cambridge University Press, Cambridge (1972).
- [18] C. Kittel, *Physique de l'état solide*, édité par Dunod, Paris (1998).
- [19] N.W. Ashcroft et N.D. Mermin, *Solid State Physics*, éditions internationales Holt-Saunders, Japon (1981).
- [20] S.F. Matar, *Propriétés des structures électroniques des matériaux magnétiques*, travail non publiés (2006).
- [21] V. Vallet, *L'actualité chimique*, mensuel n°1 (n°260), 3-11 (2003).
- [22] J. Barrett, *Introduction to Atomic and Molecular Structure*, Ed. John Wiley & Sons LTD, (1983).

- [23] A. Szabo et N.S. Ostlund, *Modern Quantum Chemistry: Introduction to Advanced Electronic Theory*, Ed. McGraw-Hill, New York (1989).
- [24] R.Q. Hood, M.Y. Chou, A.J. Williamson, G. Rajagopal, R.J. Needs et W.M.C. Foulkes, *Phys. Rev. Letters*, **78**, 17 (1997).
- [25] L.H. Thomas, *Proc. Cambridge Philos. Soc.* **23**, 542 (1927).
- [26] E. Fermi, *Z. Phys.*, **48**, 73 (1928).
- [27] W. Kohn et L.J. Sham, *Phys. Rev.*, **140**, B1133 (1965).
- [28] J.C. Slater, *Phys. Rev.*, **81**, 385 (1951).
- [29] K. Schwarz, *Phys. Rev. B*, **5**, 2466-2468 (1972).
- [30] J.M. Seminario et P. Politzer, *Theoretical and computationnels chemistry vol.2 : Modern Density functional Theory, a tool for chemistry*, édité par le Département de chimie de l'Université de la Nouvelle-Orléans (1995).
- [31] W. Kohn et P. Vashista, *Theory of the Inhomogeneous Electron Gas*, p. 79-147, Ed. S. Lundqvist et N.H. March, New York, (1983).
- [32] R. Gáspár, *Acta Phys. Hung.*, **3**, 263-85 (1954).
- [33] V.A. Gubanov, A.I. Liechtenstein et A.V. Postnikov, *Magnetism and electronic structure of Crystals*, édité par Springer-Verlag (1992).
- [34] P. Hohenberg et W. Kohn, *Phys. Rev. B*, **136**, 864 (1964).
- [35] O.K. Andersen, *Phys. Rev. B*, **12**, 3060 (1975).
- [36] D. M. Ceperly and B. J. Alder, *Phys. Rev. Lett. B* **23**, 5048 (1980).
- [37] J. P. Perdew and A. Zunger, *Phys. Rev. B* **23**, 5048 (1981).
- [38] L. Hedin and B. Lundqvist, *J. Phys. C* **4**, 2064 (1971).
- [39] J. P. Perdew and Y. Wang, *Phys. Rev. B* **45**, 13244 (1992).
- [40] K. Burke, J.P. Perdew et M. Ernzerhof, *J. Chem. Phys.*, **109**, 3760 (1998).
- [41] J.P. Perdew, K. Burke et Y. Wang, *Phys. Rev. B*, **54**, 16533 (1996).
- [42] J. P. Perdew, J. A. Chevary, S. H. Vosko, K. A. Jackson, M. R. Pedreson, D. J. Singh and C. Fiolhais, *Phys. Rev. B* **43**, 6671 (1992).
- [43] J. P. Perdew, S. Burke and M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.* **77**, 3865 (1996).
- [44] J. P. Perdew and Y. Wang, *Phys. Rev. B* **33**, 8800 (1986).
- [45] J. P. Perdew in '*Electronic Structure of Solids*', Academie Verlag, Berlin, 11(1991).
- [46] Hedin L, *Phys. Rev.* 139A (1965) 796-823.
- [47] Hybertsen M S et Louie S G, *Phys. Rev. Lett.*, 55 (1985) 1418.
- [48] Godby R W, Schluter M, Sham L J, *Phys. Rev. B* 37 (1988) 10159.

- [49] S. MAMOUN, thèse de doctorat : Etude Ab initio des propriétés électroniques et optiques du niobate de lithium (LiNbO₃) stoechiométrique ; à Metz ; Université de Lorraine – Energie Mécanique et Matériaux (EMMA) (2013).
- [50] F. Tran, P. Blaha, Phys. Rev. Lett. 102, 226401 (2009).
- [51] Tran F, Blaha P and Schwars K, J. Phy. Condens. Matter 19. 196208(2007).
- [52] Heyd J, Peralta J E, Scuseria G E and Martin R L, J. Chem. Phys. 123 . 174101(2005).
- [53] Aulbur W G, Stadele M and Gorling A, Phys. Rev. B 62.7121(2000).
- [54] Becke A D and Roussel M R, Phys. Rev. A 39. 3761 (1989).
- [55] Slater J C, Phys. Rev. 81 (1951) 385.
- [56] Koller D, Tran F and Blaha P, Phys. Rev. B 83.195134. (2011)
- [57] W. Kohn et L.J. Sham, *Phys. Rev.*, **140**, B1133 (1965).
- [58] A Boukourt , thèse de doctorat :étude des propriétés structurales, électroniques et optiques des composés binaires II-VI, ZnS,ZnSe,CdS,CdSe et leurs alliages quaternaires ZnCdSSe par la méthode FP-LAPW et EPM» (2004)
- [59] J. C. Slater , Phys. Rev. 51,846 (1937)
- [60]- O. K. Anderson, Phys. Rev. B12, 3660,(1975)
- [61] J. C. Slater, Advances in Quantum Chemistry 1, 35 (1964).
- [62] J. C. Slater, The Self Consistent Field for Molecules and Solids (Mc Graw-Hill, New York (1974).
- [63] P. M. Marcus , Int. J. Quantum, Chem. Symp. 1, 567 (1967).
- [64] N. Elyaskar and D. D. Koelling , Phys. Rev. B13, 5362 (1976).
- [65] D. D. Koelling and G. O. Arbman, J. Phys. Fs. 2041(1975).
- [66] O. Jepsen, J. Madsen and O.K. Anderson, Phys. Rev. B18, 605 (1978).
- [67] H. Krakauer, M. Posternak and A. J. Freeman, Phys. Rev. B19, 1706 (1979).
- [68] D. R. Hamann, Phys. Rev. Lett. 42,662 (1979)
- [69] O. K. Anderson, Solid State Commun. 13 133 (1973), Phys. Rev. B12 3060 (1975)
- [70] D. D. Koelling, J. Phys. Chem. Solids 33 1335 (1972).
- [71] L. F. Mattheiss and D. R. Hamann, Phys. Rev. B33 , 823, (1986).
- [72] M. J. Weinert Math, Phys. 22,2433 (1981).
- [73] O. Jepsen , O. K. Anderson, and A. R. Mackintosh, Phys. Rev. B12,3083 (1975).
- [74] F. W. Averill, Phys. Rev. B4, 335 (1971), T. M. Hottox, J. B. Conklin, Jr. , J. C. Slater and S. B. Trickey , J. Phys. Chem. Solids 34, 1927 (1973).
- [75] G. Ortiz Phys. Rev. B45, 11328 (1992).

- [76] C. Brower, G. Sugiyama, and B. J. Alder, *Phys. Rev.* B50,14838 (1994), S. Morocri, D. M. Cerply, and G. S. Senatore, *Phys. Rev. Lett.* 75, 689 (1995).
- [77] D. C. Langreth and M. J. Mechl, *Phys. Rev.* B28, 1809 (1983).
- [78] J. P. Perdew, J. A. Chevary, S. H. Vosko, K. A. Jackson, M. R. Pederson, D. J. Snigh, and C. Fiolhais, *Phys. Rev.* B46, 6671 (1992); 48, 4978(E) (1993).
- [79] P. Blaha, K. Schwarz and R. Augustyn, *Computer Code WIEN93*, Technical University
- [80] K. Schwarz, C. Ambrosch-Draxl and P. Blaha, "Charge distribution and electric-field gradients in YBaCuO", *Phys. Rev. B*, **42**, 2051 (1990).
- [81] B. Winkler, P. Blaha and K. Schwarz, "Ab initio calculation of electric-field-gradient tensors of forsterite", *Am. Mineralogist*, **81**, 545 (1996).
- [82] B. Kohler, P. Ruggerone, S. Wilke and M. Scheffler, "Frustrated H-induced instability of Mo (110)", *Phys. Rev. Lett.*, **74**, 1387 (1995).
- [83] X. G. Wang, W. Weiss, Sh. K. Shaikhutdinov, M. Ritter, M. Petersen, F. Wagner, R. Schlögl and M. Scheffler, "The hematite (α -Fe₂O₃) (0001) surface: Evidence for domains of Distinct chemistry", *Phys. Rev. Lett.*, **81**, 1038 (1998).
- [84] P. Dufek, P. Blaha and K. Schwarz, "Determination of the nuclear quadrupole moment of ⁵⁷Fe", *Phys. Rev. Lett.*, **75**, 3545 (1995).
- [85] P. Blaha, K. Schwarz, P. Dufek and J. Luitz, **WIEN97**, Technical University, Vienna, (1997).
- [86] P. Blaha, K. Schwarz, G.K.H. Madsen, D. Kvasnicka and J. Luitz, **WIEN2k**, *an Augmented Plane Wave + Local Orbitals Program for Calculating Crystal Properties*, Karlheinz Schwarz, Techn. University at Wien, Austria, ISBN 3 - 9501031-1-2 (2001).

Chapitre II

Généralités sur les alliages semi-heusler

II.1- Introduction

Un alliage de Heusler est un alliage métallique ferromagnétique basé sur une phase de Heusler[1], une phase intermétallique de composition particulière, de structure cristallographique cubique à faces centrées. Ils sont ferromagnétiques, bien qu'aucun de leurs éléments constitutifs ne le soient, en raison du mécanisme de double échange entre les éléments magnétiques voisins. Ces derniers sont habituellement des ions manganèse, situés au centre de la maille cubique, et qui portent la plus grande partie du moment magnétique de l'alliage.

Le terme est nommé d'après l'ingénieur minier allemand Friedrich Heusler, qui étudia un tel alliage en 1903[2-3]. Cet alliage contenait du cuivre, du manganèse et de l'étain en proportion Cu_2MnSn .

Dans le passé, les alliages Heusler ont souvent été compris comme alliages intermétalliques, bien que la description comme un composé intermétallique soit plus appropriée en raison de leur caractéristique d'ordre atomique. Les Heusler ont la formule générale X_2YZ , où X et Y sont des métaux de transition et Z est un élément du groupe III, IV ou V dans le tableau périodique. Cependant, dans certains cas, Y est remplacé soit par un élément des terres rares, soit par un métal alcalino-terreux.

D'habitude l'élément qui existe en double est mis au début de la formule, tandis que l'élément du groupe III, IV ou V dans le tableau périodique est placé à fin, par exemple Co_2MnSi , Fe_2VAl [4]. Nous avons quelques exceptions où l'ordre peut être changé et dans lesquelles l'ordre est choisi par l'emplacement de l'élément le plus électropositif, par exemple

LiCu_2Sb et YPd_2Sb [5]. Ici, l'élément électropositif est mis au début en accord avec la nomenclature l'Union internationale de chimie pure et appliquée (IUPAC).

II-2-définitions d'un alliage.

Le terme alliage désigne un mélange homogène de deux ou plusieurs matériaux, ce terme était réservé durant une bonne période aux métaux, cette définition s'est très vite associée à d'autres matériaux, plus particulièrement le céramique et les polymères.

Le développement rapide des techniques de la croissance cristalline, et la purification des semi-conducteurs a permis la réalisation de plusieurs alliages binaires ternaires et quaternaires.

Un alliage semi-conducteur est un matériau qui offre la possibilité de moduler l'amplitude du gap et d'autres paramètres physiques afin de mieux optimiser et étendre le domaine d'application, notamment en micro-électronique et optoélectronique.

En effet, le progrès fait par les chimistes, les physiciens et technologues à contribuer efficacement à l'étude et l'élaboration de nouveaux matériaux parmi eux les alliages semi-conducteurs.

II.3. Classification des alliages semi-conducteurs.

En combinant deux semi-conducteurs A et B à l'aide des techniques de croissance, on réalise un alliage binaire, ternaire ou quaternaire cristallisant dans la même structure et ayant des paramètres de maille très voisins.

Les alliages semi-conducteurs se classent suivant le nombre de constituants dans l'alliage en :

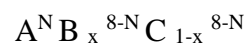
a) Alliage binaire :

Il est de la forme $A^N B^{8-N}$

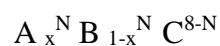
b) Alliage ternaire :

Si deux éléments binaires $A^N B^{8-N}$ et $A^N C^{8-N}$ sont associés le composé ainsi formé est un alliage ternaire qui peut être soit :

b.1) Un alliage ternaire anionique :



b.2) Un alliage ternaire cationique :

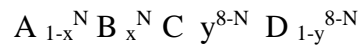


Un alliage ternaire est caractérisé par le coefficient stœchiométrique x

C) Alliage quaternaire :

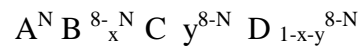
On a également dans la gamme des alliages semi-conducteurs les matériaux quaternaires dont lesquels quatre composés binaires sont associés, ce type est caractérisé par deux coefficients stœchiométriques x et y . Ces alliages peuvent être soit.

C.1) Des solutions quadratiques de la forme :



C.2) Des solutions triangulaires qui se divisent de leur part en deux classes :

C.2.1.) Des solutions purement anioniques :



C.2.2.) Des solutions purement cationiques



Le critère qui concerne l'accord de paramètres dans tout type d'alliages semi-conducteur est un outil purement technologique conditionnant la réalisation du matériau, cependant le nouveau composé doit alors avoir des caractéristiques intermédiaires entre les composés de bases (les constituants).

II-4- Alliage Heusler

Le terme est nommé d'après l'ingénieur minier allemand Friedrich Heusler, qui étudia un tel alliage en 1903[6-8]. Cet alliage contenait du cuivre, du manganèse et de l'étain en proportion Cu_2MnSn . Ses propriétés magnétiques varient considérablement avec la température ou la composition. Il possède une induction à saturation d'environ 8 000 gauss, c'est-à-dire plus que celle du nickel (6 100 gauss), mais moins que celle du fer (21 500 gauss).

Un alliage de Heusler est un alliage métallique ferromagnétique basé sur une phase de Heusler, une phase intermétallique de composition particulière, de structure cristallographique cubique à faces centrées. Ils sont ferromagnétiques, bien qu'aucun de leurs éléments constitutifs ne le soient, en raison du mécanisme de double échange entre les éléments magnétiques voisins. Ces derniers sont habituellement des ions manganèse, situés au centre de la maille cubique, et qui portent la plus grande partie du moment magnétique de l'alliage.

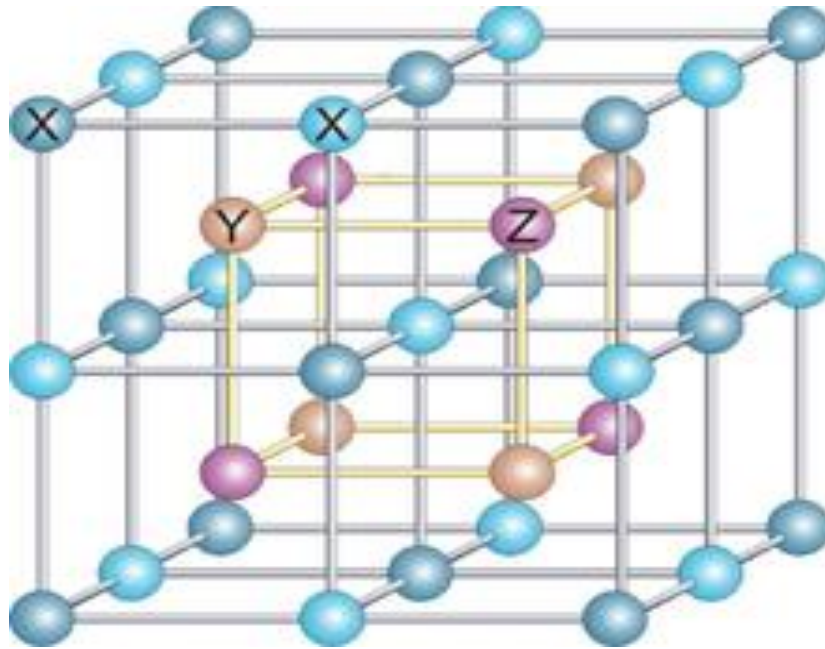


Figure II.4.1 Structure d'un alliage de Heusler. Dans le cas d'une formule générale X_2YZ (par exemple Co_2MnSi), tous les sites sont occupés (structure $L2_1$). Dans le cas d'un alliage dit « semi-Heusler » de formule générale XYZ , un des sous-réseaux cubiques à faces centrées est inoccupé (structure $C1_b$) [7].

Dans le passé, les alliages Heusler ont souvent été compris comme alliages intermétalliques, bien que la description comme un composé intermétallique soit plus appropriée en raison de leur caractéristique d'ordre atomique. Les Heusler ont la formule générale X_2YZ , où X et Y sont des métaux de transition et Z est un élément du groupe III, IV ou V dans le tableau périodique.

Cependant, dans certains cas, Y est remplacé soit par un élément des terres rares, soit par un métal alcalino-terreux. D'habitude l'élément qui existe en double est mis au début de la formule, tandis que l'élément du groupe III, IV ou V dans le tableau périodique est placé à fin, [9]. Nous avons quelques exceptions où l'ordre peut être changé et dans lesquelles l'ordre est choisi par l'emplacement de l'élément le plus électropositif [10].

II.5- Alliages semi-Heusler

Les Semi-Heusler ont un intérêt particulier d'abord à cause de leurs propriétés magnétiques puis pour leurs propriétés thermoélectriques à haute température. En effet, quand elles

contiennent 18 électrons de valence ce sont des semi-conducteurs souvent à faible gap. Comme le cas de nos matériaux : XRuSb : ($X=\text{V,Nb,Ta}$). (VRuSb , NbRuSb et TaRuSb)

En général, les alliages semi-Heusler XYZ (Figure II.5.1) peuvent être compris comme des composés constitués de deux parties, une partie covalente et une autre partie ionique. Les atomes X et Y ont un caractère cationique distinct, tandis que Z peut être considéré comme l'équivalent anionique.

La nomenclature dans la littérature varie beaucoup, allant de trier les éléments par ordre alphabétique, selon leur électronégativité ou d'une façon aléatoire, et donc, toutes les trois permutations possibles peuvent être trouvées. Dans ce mémoire, nous nous en tiendrons à un ordre qui reflète l'électronégativité. L'élément le plus électropositif est placé au début de la formule. Il peut être un élément d'un groupe principal, un métal de transition ou un élément des terres rares. L'élément le plus électronégatif se trouve à la fin et c'est un élément d'un groupe principal de la seconde moitié de la classification périodique (Figure II.5.2), VRuSb ; NbRuSb ; TaRuSb [11-12]. Il doit être noté que le choix de position atomique pour les éléments X, Y et Z ne peut pas être directement dérivé de cette nomenclature et on doit faire attention dans ce choix parce que souvent de mauvaises positions utilisées dans les modèles théoriques mènent à de mauvais résultats.

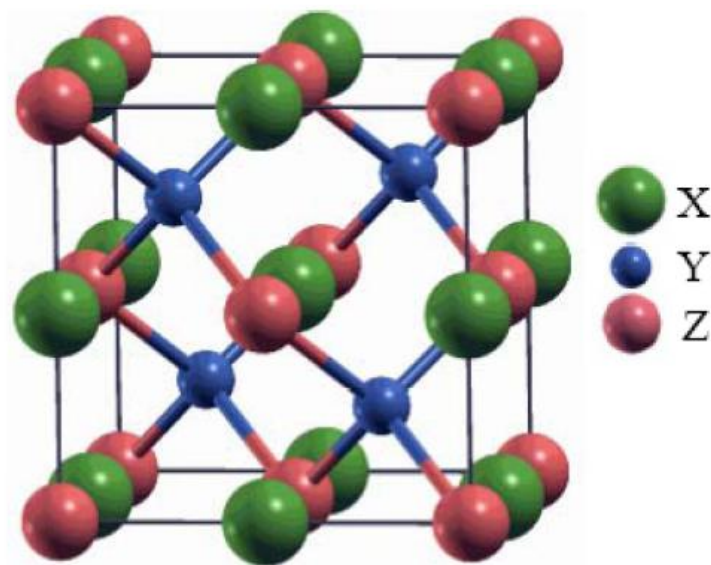


Figure II.5.1 : représentation schématique de la structure pour les alliages Semi-Heusler XYZ

XYZ Alliages Semi-Heusler

H 2,2																	He
Li 1,0	Be 1,6											B 2,0	C 2,55	N 3,05	O 3,45	F 4,0	Ne
Na 0,95	Mg 1,3											Al 1,6	Si 1,9	P 2,2	S 2,6	Cl 3,15	Ar
K 0,8	Ca 1,0	Sc 1,35	Ti 1,55	V 1,65	Cr 1,65	Mn 1,55	Fe 1,85	Co 1,9	Ni 1,9	Cu 1,9	Zn 1,65	Ga 1,8	Ge 2,0	As 2,2	Se 2,55	Br 2,95	Kr
Rb 0,8	Sr 0,95	Y 1,2	Zr 1,4	Nb 1,6	Mo 1,8	Tc 1,9	Ru 2,2	Rh 2,3	Pd 2,2	Ag 1,9	Cd 1,7	In 1,7	Sn 1,9	Sb 2,0	Te 2,1	I 2,6	Xe
Cs 0,7	Ba 0,9	La 1,1	Hf 1,3	Ta 1,5	W 1,7	Re 1,9	Os 2,2	Ir 2,2	Pt 2,3	Au 2,5	Hg 2,0	Tl 1,8	Pb 2,0	Bi 2,0	Po 2,0	At 2,2	Rn
Fr 0,7	Ra 0,9	Ac 1,1															

Figure II.5.2 : Tableau périodique des éléments. Les composés VRuSb, NbRuSb et TaRuSb sont formés par la combinaison des différents éléments selon le schéma des couleurs [17].

II.6- structure cristalline d'un semi-heusler

Il existe deux familles distinctes d'alliages Heusler, l'une avec la composition 01:01:01 et l'autre avec la composition de 02:01:01. Les alliages de la première famille ont la formule générale XYZ et cristallisent dans une structure cubique non-Centro symétrique (groupe spatial numéro 216, F43m, C1_b) (Tableau II.6) qui peut être dérivée de la structure tétraédrique de type ZnS par un remplissage des sites octaédriques du réseau (Figure II.2). Ce type de structure semi-Heusler peut être caractérisé par l'interpénétration de trois sous-réseaux cubique à faces centrées (cfc), dont chacun est occupé par les atomes X, Y et Z

[13]. Les positions occupées sont 4a (0, 0, 0), 4b (1/2, 1/2, 1/2), et 4c (1/4, 1/4, 1/4). En principe, trois arrangements atomiques non équivalents sont possibles dans ce type de structures telles que résumés dans le Tableau II.1.

	4a	4b	4c
I	X	Y	Z
II	Z	X	Y
III	Y	Z	X

Tableau II.6 : Différents type d'occupations des sites non équivalents dans la structure de type $C1_b$.

Généralement, la structure semi-Heusler peut être considérée comme un sous-réseau ZnS (positions de Wyckoff 4a et 4c) dans lequel les sites octaédriques (4b) sont occupés. Cette description met l'accent sur l'interaction de liaison covalente entre deux des éléments contenus et qui joue un rôle majeur dans les propriétés électroniques du matériau. En revanche, il est intéressant de mentionner que les atomes sur les sites 4a et 4b construisent un sous-réseau de type NaCl, à savoir leur interaction a un fort caractère ionique. L'ordre spécifique des atomes dépend beaucoup de la nature chimique des éléments.

En règle générale, l'ordre atomique selon deux types I et II (voir le tableau II.1) est fréquemment observé. Dans les composés **VRuSb ;NbRuSb et TaRuSb** les atomes Ru et Sb forment un sous réseau covalent de type ZnS, tandis que (**V,Nb etTa**) et Ru construisent une maille de type NaCl [14].

Même si MgAgAs est le prototype même de tous les composés semi-Heusler, il doit être précisé que ce matériau cristallise en fait avec un ordre atomique différent de la plupart des autres composés semi-Heusler [15].

Dans ce cas, une situation particulière se présente, le prototype attribué lui-même est une exception VRuSb ;NbRuSb et TaRuSb comme dans la plupart des alliages semi-Heusler [15,16], l'arrangement atomique, ici, le Ru et le Sb anionique forment le sous réseau ZnS, et le (**V,Nb etTa**) (électropositif) et Sb (électronégatif) occupent le sous-réseau ionique de type

NaCl. Ainsi, Cu est entouré par quatre atomes (V,Nb etTa) et quatre atomes Sb sous la forme d'un cube idéal.

Ces deux arrangements atomiques préférés qui sont décrits dépendent d'une part de la différence de taille entre des atomes impliqués, et d'autre part du type des interactions interatomiques. Si la différence de taille des cations est plutôt petite ((V,Nb etTa), Ru), l'anion a huit cations dans cette coordination sphérique et chaque cation est entouré par quatre anions.

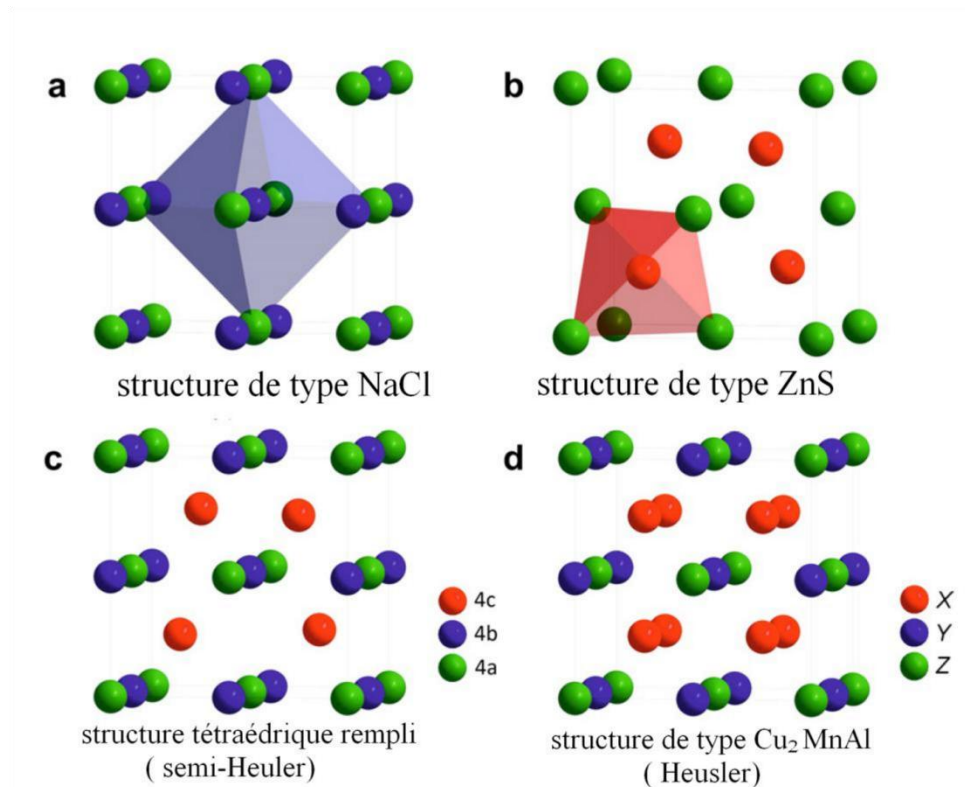


Figure II.6.1 : (a) la structure Rock salt, (b) la structure zinc blende et leurs relations avec la structure semi-Heusler (c) et avec la structure Heusler (d) [17].

II.7 .Matériaux utilisés

II.7 .1.Vanadium

Le vanadium est l'élément chimique de symbole V , numéro atomique (Z: 23), et de configuration électronique [Ar] 3d³ 4s² ,C'est un métal rare, dur et ductile que l'on trouve dans certains minerais. Il est principalement utilisé dans les alliages.

.Le nom vanadium vient de Vanadis, « Dís des Vanir », autre nom de Freyja, déesse scandinave de la beauté, car celui-ci présente des composés chimiques très colorés. Il a été découvert par Andrés Manuel del Río, un minéralogiste espagnol, à Mexico en 1801.

II.7 .2.Niobium

Le niobium est un métal brillant gris, ductile qui prend une couleur bleutée lorsqu'il est exposé à l'air à température ambiante pendant une longue période [18].. Les propriétés chimiques du niobium sont presque identiques à celles du tantale. Le métal commence à s'oxyder à l'air au-dessus d'une température de 200 °C. Le minerai pyrochlore (Ca,Nb)Nb₂O₆(OH,F) fournit la majeure partie du niobium produit.

Plusieurs années avant sa découverte en 1801, le niobium (le nom dérive de Niobé, la fille de tantale) était présent dans les minerais en association avec le tantale. Ce choix est dû au fait que le tantale découvert antérieurement s'est avéré par la suite être un mélange avec le niobium.

Le niobium a été découvert en 1801 par Charles Hatchett sous forme d'oxyde Nb₂O₅. Il l'avait baptisé « colombium ». Il a été préparé en 1866 (relativement impure) par Christian Wilhelm Blomstrand, puis il a fallu attendre 1907 pour que ce métal soit obtenu en laboratoire sous forme très pur par Werner von Bolton. Le niobium pur est un élément métallique appartenant au groupe V de la classification périodique, Symbole (Nb), numéro atomique (Z: 41), configuration électronique [Kr] 4d⁴ 5s¹ et température de fusion égale à 2477°C.

Les États-Unis ont longtemps utilisé le nom « colombium » (symbole Cb), du district de Columbia où le minéral a été découvert. Bien que « niobium » soit le nom officiel, on trouve encore « colombium » dans diverses publications. Environ 89% de la consommation mondiale du niobium se retrouve dans la fabrication de l'acier tandis que 9% va à la production de superalliages et 2% aux applications de super-conductivité et aux applications médicales.

II.7 .3.Tantale

L'étude du tantale est importante du point de vue fondamental car la compréhension des éléments correspondant au remplissage de la couche 5d est encore loin d'être satisfaisante [18]. Le tantale est l'un des éléments de transition. Il possède un nombre encore raisonnable d'électrons à modéliser, tout en présentant les difficultés liées à la modélisation de la couche 5d. Le tantale est un métal rare de couleur grise qui appartient au Vème groupe de la classification de Mendéléev (groupe du Vanadium). Son nombre atomique est (Z : 73), de symbole Ta configuration électronique $[\text{Xe}] 4f^{14} 5d^3 6s^2$. Il fond à 3290°K et se cristallise en un réseau cubique centré jusqu'à sa température de fusion,

II.7 .4.Ruthénium.

Le ruthénium est l'élément chimique de numéro atomique(Z:44) , de symbole Ru.et fait partie du groupe du platine, un sous-groupe de métaux de transition. Le corps simple ruthénium est un métal dur et cassant à température ambiante sa configuration électronique $[\text{Kr}] 4d^7 5s^1$. Le ruthénium a été identifié dans les résidus poudreux noirs de production de platine et isolé en 1844 par le chimiste Carl Ernst Klaus, dit affectueusement en russe Karl Karlovitch (Klaus) ou Karl Karlovic Klaus en ukrainien. Il a montré que l'oxyde de ruthénium contenait un nouveau métal inconnu et en a extrait six grammes de la partie insoluble dans l'eau régale du platine brut.

II.7 .5. Antimoine

L'antimoine est un élément chimique semi-métallique de la famille des pnictogènes, de symbole Sb et de numéro atomique (Z : 51) et configuration électronique $[\text{Kr}] 5s^2 4d^{10} 5p^3$. D'aspect blanc argenté et cassant, il présente des propriétés intermédiaires entre celles des métaux et des non-métaux. Il s'agit aussi d'un corps simple métalloïde polymorphe.

C'est un membre du groupe des pnictogènes. De propriétés intermédiaires entre celles des métaux et des non-métaux, l'antimoine est, avec l'arsenic, un métalloïde du cinquième groupe principal du tableau périodique. Il s'agit d'un élément faiblement électropositif. L'électronégativité selon Pauling est de l'ordre de 1,9, alors que As avoisine 2.

II.8. Composés Semi-Heusler : VRuSb, NbRuSb et TaRuSb

Les configurations électroniques des matériaux : Vanadium (V) , Niobium (Nb) , Tantale (Ta) , Ruthenium (Ru) et d'Antimoine (Sb) sont : V: Z: 23[Ar] 3d³ 4s² , Nb: Z: 41 [Kr] 4d⁴ 5s¹ ,Ta: Z: 73 [Xe] 4f¹⁴ 5d³ 6s² , Ru:Z:44 [Kr] 4d⁷ 5s¹ et Sb:Z:51 [Kr] 5s²4d¹⁰5p³ ;

A partir de ces matériaux on obtient la maille cubique de composé Semi-Heusler VRuSb (Figure II.6.2), et avec le même principe on réalise celles des alliages NbRuSb et TaRuSb .Ces matériaux appartiennent au groupe de matériaux non magnétiques et semi-conducteurs, Plusieurs investigations sur la structure électronique des composés semi-Heusler ont été réalisées afin d'acquérir une compréhension de leurs propriétés physiques. En effet, Pierre et al. ont été parmi les premiers à reconnaître l'importance du nombre d'électrons de valence dans ces composés [19].

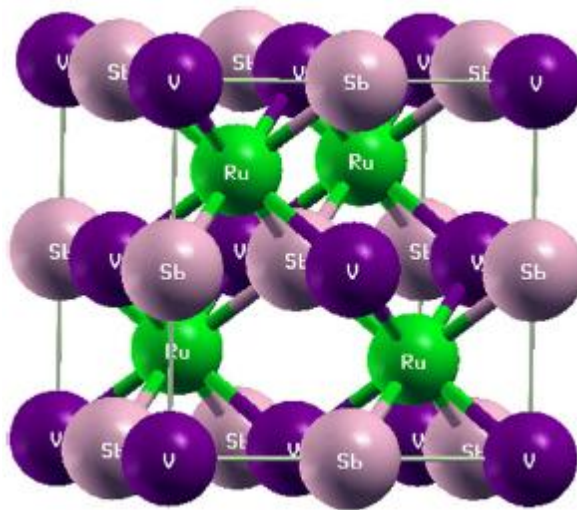


Figure II.6.2 Structure cubique de Semi-Heusler VRuSb

Jung et al. ont appliqué la méthode des liaisons fortes pour étudier la structure électronique non spin-polarisé et ils ont décrit l'interaction de liaison basée sur des arguments ioniques [20]. L'élément X est l'élément le plus électropositif dans XYZ, les auteurs formulent un modèle dans lequel X transfère ses électrons de valence aux éléments Y et Z les électro-négatifs.

Dans ce modèle simplifié, les ions deviennent stables, c'est à dire une configuration d^{10} pour Y et une configuration s^2p^6 pour Z. Cette configuration nécessite 18 électrons de valence et vide formellement les orbitales atomiques de valence de l'atome X. Par conséquent, les niveaux remplis des ions d^{10} et s^2p^6 sont stabilisés par les niveaux vides de X. A cause de cette configuration, les composés semi-Heusler avec 18 électrons de valence sont particulièrement stables. La modification du nombre d'électrons de valence à une valeur différente provoque principalement que le composé devienne magnétique et cristallise dans une structure cristalline différente [21].

La taille du gap est liée à la différence d'énergie entre les états liants et les états antiliants [22]. Cette largeur est fonction des différences d'électronégativité entre les métaux, qui déterminent également la force de liaison entre eux. En effet, ce système relatif a été vérifié par des calculs LDA-mBJ. Les investigations sur la liaison chimique dans les alliages :VRuSb, NbRuSb et TaRuSb révèlent que les interactions de liaison Ru-Sb sont les plus intenses, cependant, les interactions (V, Nb ou Ta)-Ru, jouent également un rôle. Dans ce cas, la stabilité électronique est soutenue par l'absence totale des états antiliants au-dessous de l'arête supérieure de la bande de valence.

Considérant les propriétés physiques, les composés semi-Heusler avec $V_E=18$, comme VRuSb, NbRuSb ou TaRuSb sont des cas idéaux de semi-conducteurs diamagnétiques. En changeant le nombre d'électrons de valence à $V_E=17$ ou 19, le système se transforme en un métal paramagnétique ou ferromagnétique [23,24].

Par conséquent, différents types de semi-conducteurs à base de métaux de transitions accompagnés par un croisement de diamagnétisme au paramagnétisme ou ferromagnétisme sont observés [17]. Ces faits expliquent pourquoi la plupart des matériaux semi-Heusler ont 18 ou plus d'électrons de valence.

En dehors de cela, que très peu de composés sont connus pour $V_E=16$ ou 20, ce qui peut être attribué à l'instabilité de la structure électronique telle que décrite ci-dessus. Enfin, les composés avec $V_E=22$ n'existent que pour $X=Mn$ et ils sont stabilisés par la forte localisation des électrons d de Mn.

Il est intéressant d'introduire des terres rares dans un matériau semi-Heusler semi-conducteur, ceci ne modifie pas la structure et les propriétés électroniques de manière significative. La raison à cela est le fait que les états f de ces terres rares sont fortement localisés et ne

contribuent pas à la densité d'états au niveau de Fermi E_f . Formellement, un élément de terre rare ajoute seulement trois électrons au nombre total d'électrons. Un exemple de semi-conducteurs composés de métaux terres rares est la famille de matériaux RePdBi [25], dans lequel Pd contribue pour dix électrons de valence, Re trois et Bi cinq, respectivement, ce qui donne à nouveau 18 électrons de valence.

La Figure II.6.3 affiche la taille de la largeur du gap en fonction de la moyenne de couplage spinorbite et en fonction de la moyenne de charge nucléaire des atomes dans une maille [26]. Cela semble être un paramètre d'ordre approprié, qui trie les matériaux presque le long d'une ligne droite.

La flexibilité des semi-Heusler semi-conducteurs a déjà été démontrée par des calculs de premier principe [27] montrant la mise à l'échelle monotone de la largeur du gap direct (distance entre les valeurs propres Γ_8 et Γ_6) avec une force moyenne de couplage spin-orbite (exprimée par la charge nucléaire atomique moyenne Z).

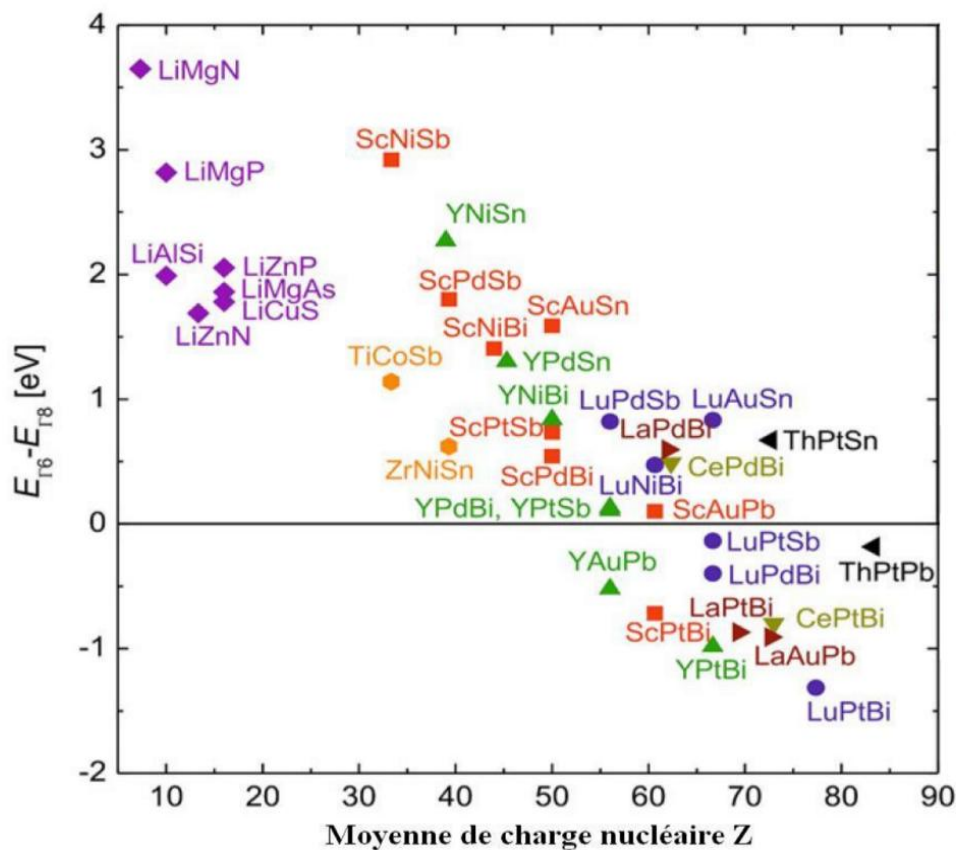


Figure II.6.3 : Les énergies de gap en fonction de la moyenne de charge nucléaire pour les différentes phases Nowotny-Juza et alliages semi-Heusler calculées en utilisant les paramètres de maille optimisés [17].

Références :

- [1] Heusler F., « Über magnetische Manganlegierungen », Verhandlungen der Deutschen Physikalischen Gesellschaft, vol. 5, p. 219 (1903).
- [2] Knowlton A.A. et Clifford O.C., « The Heusler alloys », Trans. Faraday Soc., vol. 8, p. 195–206 (1912),
- [3] Richard M et Bozorth, « Ferromagnetism », Wiley-VCH, 201 p. (1993), .
- [4] L. Ritchie, G. Xiao, Y. Ji, T.Y. Chen, C.L. Chien, M. Zhang, Phys Rev B 68 (2003)104330. [16] Y. Nishino, M. Kato, S. Asano, K. Soda, M. Hayasaki, U. Mizutani, Phys Rev Lett 79, 1909 (1997) .
- [5] M. Morcrettea, D. Larchera, J.M. Tarascona, K. Edstromb, J.T. Vaugheyc, M.M. Thackerayc, Electrochim Acta 52. 5339 (2007).
- [6] F. Heusler, Verh DPG 5(1903) 219. (1903)
- [7] A.A. Knowlton et O.C. Clifford « The Heusler alloys », Trans. Faraday Soc., vol. 8, p. 195–206 (1912)
- [8] Richard M et Bozorth, *Ferromagnetism*, Wiley-VCH, 1993, 201 p. (1993)
- [9] L. Ritchie, G. Xiao, Y. Ji, T.Y. Chen, C.L. Chien, M. Zhang, Phys Rev B 68 104330 (2003).
- [10] M. Morcrettea, D. Larchera, J.M. Tarascona, K. Edstromb, J.T. Vaugheyc, M.M.
- [11] H.U. Schuster, H.W. Hinterkeuser, W. Schäfer, G. Will, Z Naturforsch B 31.1540 (1976).
- [12] P.J. Sebastian, H. Eckert, S. Rayaprol, R.D. Hoffmann, R. Pöttgen, Solid State Sci 8 560 (2006).
- [13] P.J. Webster, K.R.A. Ziebeck, Landolt-Börnstein - group III condensed matter, vol. 19C. Berlin: Springer; . 75-184. (1988).
- [14] H. Nowotny, W. Sibert, Z. Metallkunde 33. 391 (1941).
- [15] P. Villars, L.D Calvert. Pearson's handbook of crystallographic data for intermetallic phases. American Society of Metals; (1991).
- [16] J. Nuss, M. Jansen, Z Anorg Allg Chem 628. 1152 (2002).
- [17] H.ZENASNI, Thèse de doctorat ; Etude théorique des propriétés magnétiques, électroniques et structurales des alliages Heusler (2013).
- [18] T.CHIHI, Thèse de doctorat ; Contribution à l'étude des nitrures à base de métaux de transition des groupes IV et V : phases stables et métastables. (2012).

- [19] J. Pierre, R.V. Skolozdra, J. Tobola, S. Kaprzyk, C. Hordequin, M.A. Kouacou, *J Alloy Compd* 262-263. 101. (1997).
- [20] D. Jung, H.J. Koo, M.H. Whangbo, *J Mol Struct Theochem* 527. 113 (2000).
- [21] A. Rehr, T.Y. Kuramoto, S.M. Kauzlarich, J. Del Castillo, D.J. Webb, *Chem Mater* 6 (1994).
- [22] J. Tobola, J. Pierre, *J Alloy Compd* 296. 243 (2000).
- [23] L. Heyne, T. Igarashi, T. Kanomata, K.U. Neumann, B. Ouladdiaf, K.R.A. Ziebeck, *J Phys Condens Matter* 17. 4991. (2005).
- [24] T. Nobata, G. Nakamoto, M. Kurisu, Y. Makihara, T. Tokuyoshi, I. Nakai, *Jpn J Appl Phys* 38. 429. (1999).
- [25] K. Gofryk, D. Kaczorowski, T. Plackowski, A. Leithe-Jasper, Y. Grin, *Phys Rev B* 72 094409 (2005).
- [26] D. J., Koo, H. J. & Whangbo, M. H. Study of the 18-electron band gap and ferromagnetism in semi-Heusler compounds by non-spin-polarized electronic band structure calculations. *J. Mol. Struc. Theochem* **527**, 113 (2000).
- [27] S. Chadov, X. Qi, J. Kübler, G.H. Fecher, C. S. Felser, S. C. Zhang, *Nat. Mat* 9 541 (2010).

Chapitre III

Résultats et discussion

III.1. Détails de calcul

Dans ce travail, les calculs ont été effectués par la méthode des ondes planes augmentées et linéarisées (FP-LAPW) [1] qui est basée sur le formalisme de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) [2, 3]. Cette méthode est implémentée dans le code WIEN2K [4], ce dernier est actuellement très utilisé dans les calculs des structures électroniques des matériaux car ses résultats sont dans la plupart des cas comparables à ceux de l'expérience. Pour le calcul des propriétés structurales, le potentiel d'échange et de corrélation a été calculé en utilisant l'approximation de la densité locale LDA proposée pour la première fois par Perdew et Wang [5] pour le calcul des propriétés structurales qui a donné des résultats concordant mieux avec les résultats trouvés par d'autres travaux. Ce pendant pour le calcul des propriétés électroniques, en plus de l'approximation XC-LDA, l'approximation récemment développée par Becke et Johnson (mBJ modified Becke-Jonson) [6,7] a été également appliquée. Cette approche est conçue pour améliorer les valeurs des gaps énergétiques et par conséquent résoudre le problème de la défaillance de la DFT pour les états excités. Dans la méthode FP-LAPW, l'espace est divisé en deux régions ; des sphères non chevauchées entourant les sites atomiques de Rayons RMT (Muffin-Tin) (région I) et une région interstitielle (région II). Dans la région I, les fonctions de base, les densités électroniques et les potentiels sont développés en combinaison d'harmoniques sphériques jusqu'à $l_{max}=10$, par contre dans la région II, ils sont développés en série de Fourier avec un rayon de coupure $RMTK_{max}=8$. (RMT est le plus petit rayon Muffin Tin dans la cellule unitaire. Les rayons Muffin-Tin (RMT) ont été pris à 2.3 u.a pour les atomes Nb, Ru et V, 2.4 u.a pour les atomes Sb et Ta. Le nombre des points spéciaux dans la première zone de Brillouin est 1500. G_{max} pour la région interstitielle égale à 12. On considère que les calculs auto cohérents (self-consistent) ont convergé lorsque l'énergie totale est stable à 0,1 mRy

III.2. Propriétés structurales

Après l'optimisation des paramètres structuraux à savoir le paramètre du réseau et le module de compressibilité et la dérivé du module de compressibilité. Nous avons calculé les propriétés structurales des alliages ternaires VRuSb, NbRuSb et TaRuSb ; La structure cubique a été adoptée pour ces alliages (figure III.1) avec le groupe d'espace suivant : (0.5, 0.5, 0.5), (0.25, 0.25, 0.25) et (0, 0, 0) pour XYZ respectivement. L'étape du calcul des propriétés structurales est très importante et capitale, car elle va nous permettre d'accéder aux calculs des autres propriétés à travers le paramètre cristallin optimisé.

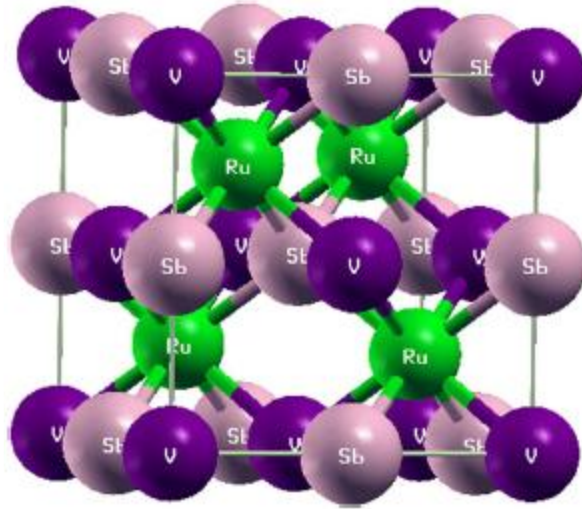


Figure III.1 Maille cubique de Semi-Heusler VRuSb

Pour ces structures considérées, l'optimisation structurale a été effectuée en minimisant l'énergie totale par rapport aux paramètres des cellules et également les positions atomiques. Nous avons déterminé les paramètres d'équilibre à savoir le paramètre cristallin a et le module de compressibilité B et le dérivé de la pression B' les résultats sont illustrés dans le tableau III.1 en effectuant un calcul auto cohérent de l'énergie totale en fonction du volume, les courbes obtenues ont été ajustées à l'aide de l'équation d'état de Murnaghan [8]. Le paramètre du réseau à l'équilibre est donné par le minimum de la courbe $E(V)$. Comme prototypes, nous avons représenté sur la figure III.2, la variation de l'énergie totale en fonction du volume pour ces composés.

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

Où V_0 est le volume d'équilibre statique de la maille primitive, E_0 l'énergie totale par maille primitive de l'état d'équilibre, B est le module de compressibilité et B' sa dérivée par rapport à la pression à température constante :

$$B' = \left(\frac{\partial B}{\partial P} \right)_T \quad (\text{III.2})$$

Le volume V_0 et l'énergie E_0 sont donnés par le minimum de la courbe $E_{tot}(V)$ et le module de compressibilité B est déterminé par la courbure à V_0 (équation III.3).

$$B_0 = V \frac{\partial^2 E}{\partial V^2} \quad (\text{III.3})$$

Table III. 1 : Paramètre du réseau (\AA) et le module de compressibilité (B) et la dérivé du module de compressibilité (B') calculés avec LDA des Semi-heusler XYZ : VRuSb ,NbRuSb et TaRuSb comparés à d'autres données théoriques.

Matériaux XYZ	Paramètre du réseau (\AA)	B (GPa)	B'
VRuSb Notre calcul Autres calculs	5.940 6.065 [10] 6.065 [9]	190.35	5.1136
NbRuSb Notre calcul Autres calculs	6.099 6.134 [10] 6.137 [9]	194.90	4.4161
TaRuSb Notre calcul Autres calculs	6.097 6.135 [10] 6.135 [9]	203.59	4.7786

Nous constatons que les valeurs des paramètres du réseau (\AA) sont en bon accord avec d'autres calculs par contre les valeurs du module de compressibilité (B) ne sont pas comparable à aucun résultat On remarque également que les valeurs du module de compressibilité sont grandes ce qui donne une rigidité importante et une stabilité pour ces composés, comme on note en outre que le module de compressibilité augmente de la même façon que le nombre atomique de l'élément X .

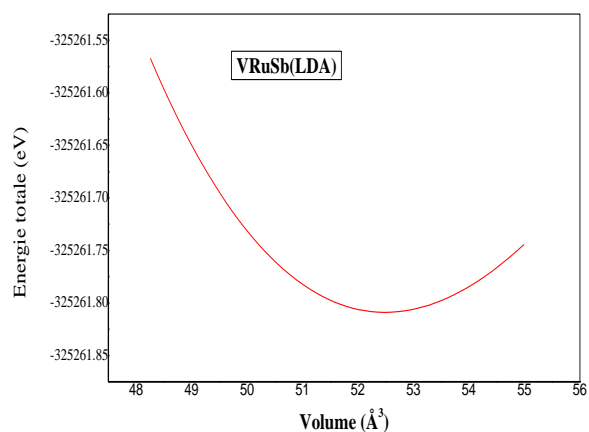


Figure III.2 : Variation de l'énergie totale en fonction du volume de l'alliage : VRuSb,

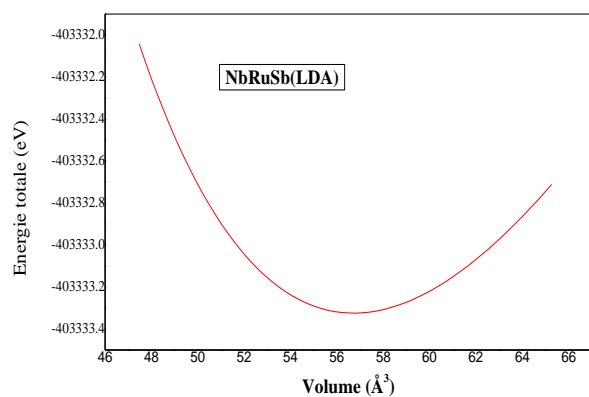


Figure III.3 : Variation de l'énergie totale en fonction du volume de l'alliage : NbRuSb,

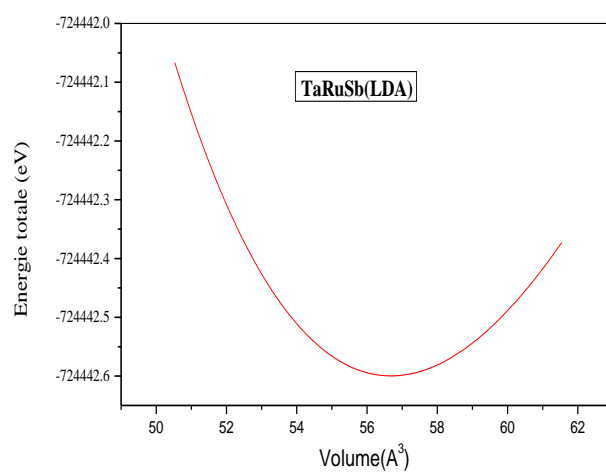


Figure III.4 : Variation de l'énergie totale en fonction du volume de l'alliage : TaRuSb,

III.3. Propriétés électroniques

La structure de bande représente les énergies possibles d'un électron en fonction du vecteur d'onde. Ces bandes sont donc représentées dans l'espace réciproque et pour simplifier les calculs, seules les directions de plus hautes symétries dans la première zone de Brillouin sont traitées.

Le calcul des structures de bandes s'effectue dans la première zone de Brillouin suivant les directions de haute symétrie. On a utilisé les points de plus haute symétrie suivants : Γ (0.0.0), X (1.0.0), M (1.1.0) et R (1.1.1), ils sont exprimés en unité π/a . Nous présentons nos résultats concernant les propriétés électroniques de nos composants VRuSb, NbRuSb et TaRuSb. Nous utiliserons la méthode LDA et la méthode mBJ (modified Becke-Jonhson potential), que nous appliquerons l'une et l'autre au calcul des dispersions électroniques le long des points et directions de haute symétrie de la Zone de Brillouin Irréductible (ZBI). La méthode mBJ a été utilisée essentiellement pour surmonter le problème de la sous-estimation de l'énergie de gap obtenue par les méthodes Standard de la DFT (LDA et GGA). Nous discuterons par la suite la densité de charge électronique de ces alliages ainsi que leurs densités d'états totales et partielles (Density Of States, DOS).

III.3.1 Les structures de bande

Nous avons calculé les structures de bande électroniques du VRuSb, NbRuSb et TaRuSb à leurs constantes de réseau d'équilibre à différents hauts points de symétrie dans la zone de Brillouin en utilisant la LDA-mBJ (Figures III.5.6.7).

D'après les courbes des structures de bandes (Figures III.5.6.7) ; Nous constatons que nos composés VRuSb, NbRuSb et TaRuSb se sont des semi-conducteurs qui présentent des gaps indirects : le maximum de la bande de valence se situe au point L et le minimum de la bande de conduction se situe au point X, Les valeurs des gaps(Bandes interdites) calculés en utilisant les approximations pour LDA et GGA sont identiques et qui sont : 0.20 eV, 0.31 eV et 0.65 eV et en utilisant l'approximation GGA sont : 0.22 eV, 0.38 eV et 0.66 eV pour VRuSb, NbRuSb et TaRuSb respectivement[9]. Par contre, il y a une grande divergence avec celle obtenu par l'approximation mBJ. (0.64eV, 0.51eVet 0.88eV pour VRuSb, NbRuSb et TaRuSb respectivement. Cette dernière est une version modifiée de la fonctionnelle de Becke et Johnson [11], son application a trouvé rapidement une grande efficacité à donner des

résultats pour les gaps énergétiques très proches de l'expérience. Il faut noter que la modification apportée par la mBJ apparaît surtout dans les bandes de conduction, les bandes de valences pour tous les types de calcul étant relativement les mêmes.

Table III. 2 : Gap énergétique en utilisant LDA et GGA et la nouvelle version mBJ-LDA des Semi-Heusler : VRuSb, NbRuSb et TaRuSb (Les énergies en eV).

Matériaux XYZ	Eg avec LDA	Eg avec GGA	Eg avec mBJ-LDA
VRuSb			
Notre calcul	0.20	0.22	0.64
Autres calculs	0.22 [9]		
NbRuSb			
Notre calcul	0.31	0.38	0.51
Autres calculs	0.36 [9]		
TaRuSb			
Notre calcul	0.65	0.66	0.88
Autres calculs	0.65 [9]		

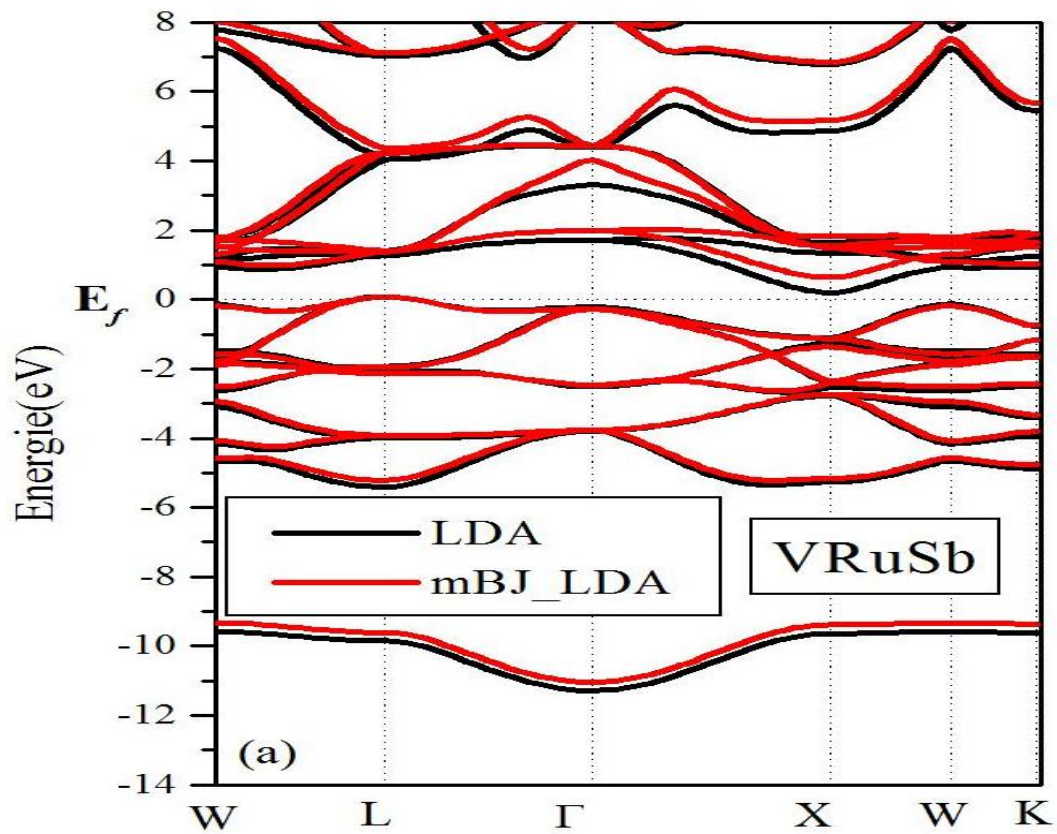


Figure III.5 : Structure de bande de l'alliage VaRuSb en utilisant la LDA et mBJ-LDA

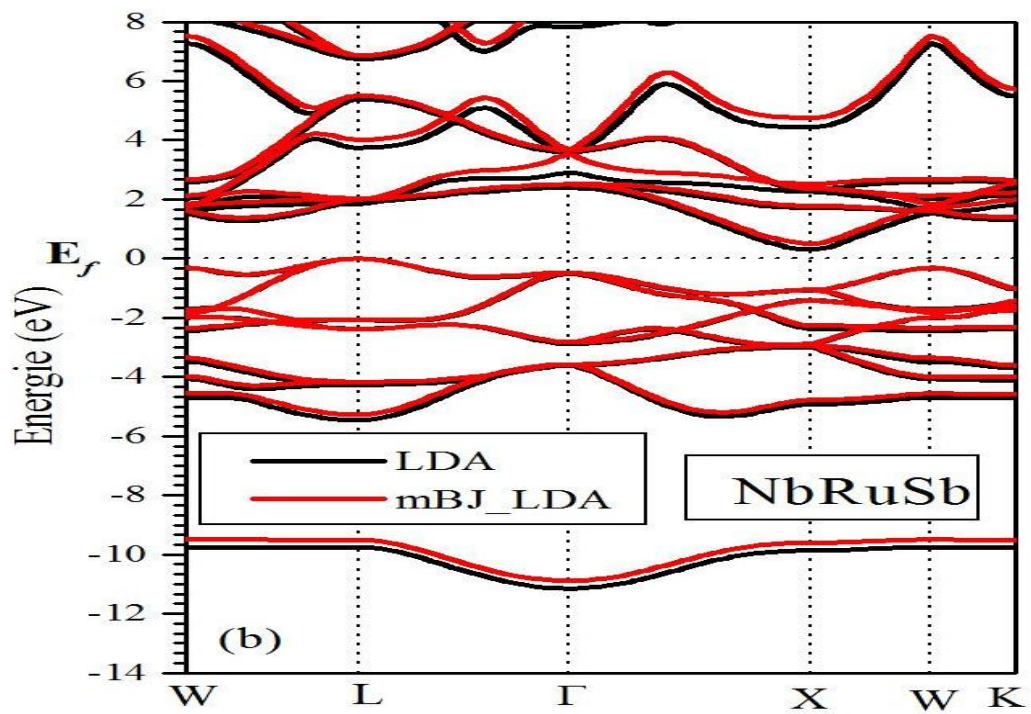


Figure III.6 : Structure de bande de l'alliage NbRuSb en utilisant la LDA et mBJ-LDA

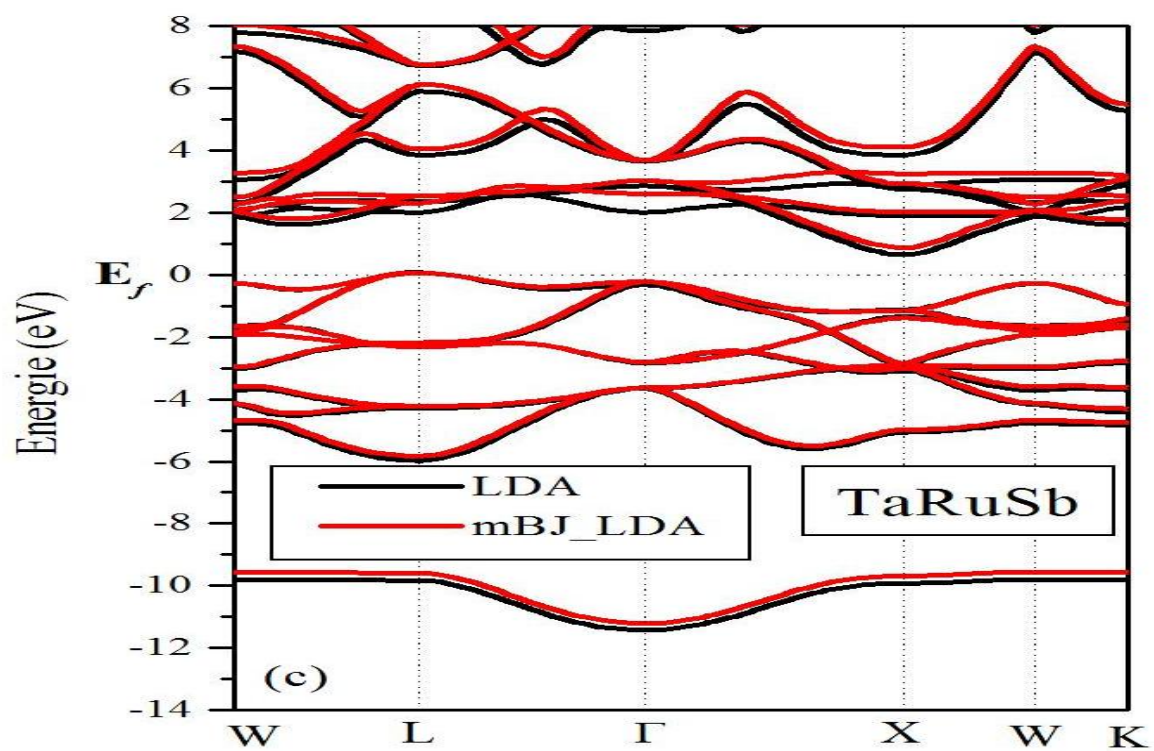


Figure III.7 : Structure de bande de l'alliage TaRuSb en utilisant la LDA et mBJ- LDA

III.3.2 Les densités de charge

La distribution de la densité de charge de valence dans un cristal est un aspect important de la structure électronique, puisqu'elle indique la nature des liaisons cristallines. La densité de charge est un autre moyen qui peut nous servir à analyser la nature des liaisons électroniques dans les matériaux.

Nous avons étudié la densité de charge de valence des composés : VRuSb, NbRuSb et TaRuSb en phase cubique.

Les Semi-Heusler ont en générale la forme XYZ et cristallisent dans une structure cubique qui peut être dérivée de la structure tétraédrique de type ZnS par un remplissage des sites octaédriques du réseau. Ce type de structure semi-Heusler peut être caractérisé par l'interpénétration de trois sous-réseaux cubique à faces centrées (cfc), dont chacun est occupée par les atomes X, Y et Z [8]. Les positions occupées sont : $(1/2, 1/2, 1/2)$, $(1/4, 1/4, 1/4)$, et $(0,0, 0)$.

-Les composés Semi-Heusler (XYZ) peuvent être décrits avec un modèle simple dans lequel l'élément X transfère ses électrons de valence aux éléments plus électronégatifs Y et Z. Dans ce modèle simplifié, ils deviennent des ions shell stables, fermés, à savoir une configuration d^{10} et une configuration de $s^2 p^6$ pour Y et des éléments de Z, respectivement. Cette procédure requiert 18 électrons de valence et formellement vides la valence des orbitales atomiques de l'élément X. Par conséquent, les niveaux remplis de la d^{10} et $s^2 p^6$ les ions sont stabilisés par les niveaux vides de X. Élément en termes de deux électrons deux orbitales stabiliser les interactions. En raison de la coque fermée la configuration, le Semi-Heusler composés à 18 les électrons de valence sont particulièrement stables. En changeant le nombre d'électrons de valence à une valeur différente sera habituellement causent les composés à devenir magnétique et cristalliser dans une structure cristalline différente. Pour déterminer la nature et le caractère et les liaisons entre les atomes et pour expliquer les propriétés de transfert de charges et les liaisons des composés XRuSb (X = V, Nb et Ta),, parce qu'elle représente un moyen pratique et simple de détermination de la corrélation et l'analyse des caractères de liaison. Par conséquent, pour comprendre le caractère de liaison des composés VRuSb, NbRuSb et TaRuSb, la densité charge de valence totale dans le plan le plus dense (110) et les contours de correspondant sont représentés sur les figures. Les figures III.9.10.11 pour les composés VRuSb, NbRuSb et TaRuSb, il y a une quantité importante de la densité charge entre les atomes X (X : V, Nb, Ta) et l'atome Ru, ainsi qu'entre les atomes X (X : V,

Nb, Ta) et l'atome Sb, alors que la densité charge entre les atomes de Ru et Sb est relativement faible. Ce résultat peut être dû aux valeurs d'électronégativité (selon l'échelle de Pauling) d'environ 1,63, 1,60, 1,50, 2,05 et 2,20 (Figure III.8), correspondant aux atomes V, Nb, Ta, Sb et Ru, respectivement, où ils se trouvent à proximité étroite l'un et l'autre. Les plus à l'extérieur des électrons de l'atome Sb semblent être polarisés dans une certaine mesure, dans la direction de l'atome Ru, qui reflète une faible polarisation des électrons externes de l'atome de Sb la direction de l'atome de Ru. En outre, à partir de une analyse plus poussée, comme représenté sur les figures III.9.10.11, a transfert substantiel de la charge de X et Y sphères atomiques dans la région interstitielle qui est couché entre eux est observée. Ce transfert de charge signifie la nature covalente directionnelle du X-Ru obligataire, qui est semblable à d'autres composants semi-Heusler XYZ. De même, l'interaction entre les atomes (X = V, Nb, Ta) et l'atome Ru (Y), respectivement, confirme également un caractère de liaison covalente entre eux.

Alliages Semi Heusler XRuSb:(X=V,Nb,Ta.)

H 2.20																	He	
Li 0.98	Be 1.57											B 2.04	C 2.55	N 3.04	O 3.44	F 3.98	Ne	
Na 0.93	Mg 1.31											Al 1.61	Si 1.90	P 2.19	S 2.58	Cl 3.16	Ar	
K 0.82	Ca 1.00	Sc 1.36	Ti 1.54	V 1.63	Cr 1.66	Mn 1.55	Fe 1.83	Co 1.88	Ni 1.91	Cu 1.90	Zn 1.65	Ga 1.81	Ge 2.01	As 2.18	Se 2.55	Br 2.96	Kr 3.00	
Rb 0.82	Sr 0.95	Y 1.22	Zr 1.33	Nb 1.60	Mo 2.16	Tc 1.90	Ru 2.20	Rh 2.28	Pd 2.20	Ag 1.93	Cd 1.69	In 1.78	Sn 1.96	Sb 2.05	Te 2.10	I 2.66	Xe 2.60	
Cs 0.79	Ba 0.89		Hf 1.30	Ta 1.50	W 1.70	Re 1.90	Os 2.20	Ir 2.20	Pt 2.20	Au 2.40	Hg 1.90	Tl 1.80	Pb 1.80	Bi 1.90	Po 2.00	At 2.20	Rn	
Fr 0.70	Ra 0.90																	
		La 1.10	Ce 1.12	Pr 1.13	Nd 1.14	Pm 1.13	Sm 1.17	Eu 1.20	Gd 1.20	Tb 1.10	Dy 1.22	Ho 1.23	Er 1.24	Tm 1.25	Yb 1.10	Lu 1.27		
		Ac 1.10	Th 1.30	Pa 1.50	U 1.70	Np 1.30	Pu 1.28	Am 1.13	Cm 1.28	Bk 1.30	Cf 1.30	Es 1.30	Fm 1.30	Md 1.30	No 1.30	Lr 1.30		

Figure III.8 : La classification de l'électronégativité suivant l'échelle de Pauling [30].

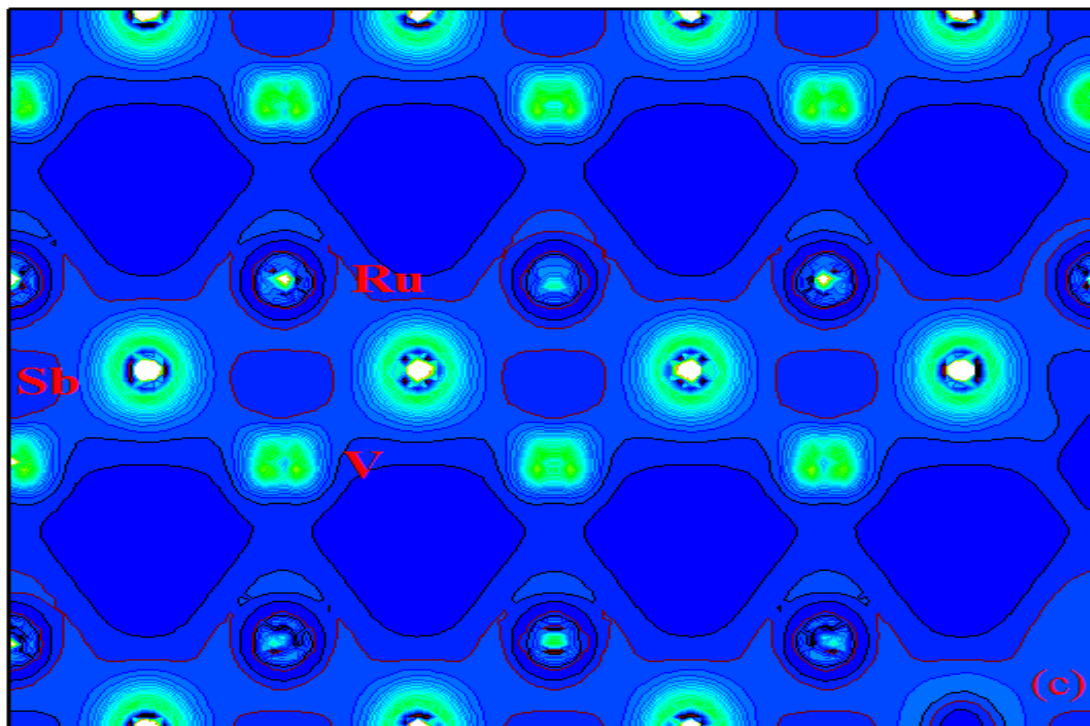


Figure III.9 : Densité de charge électronique de l'alliage VRuSb dans le plan (110)

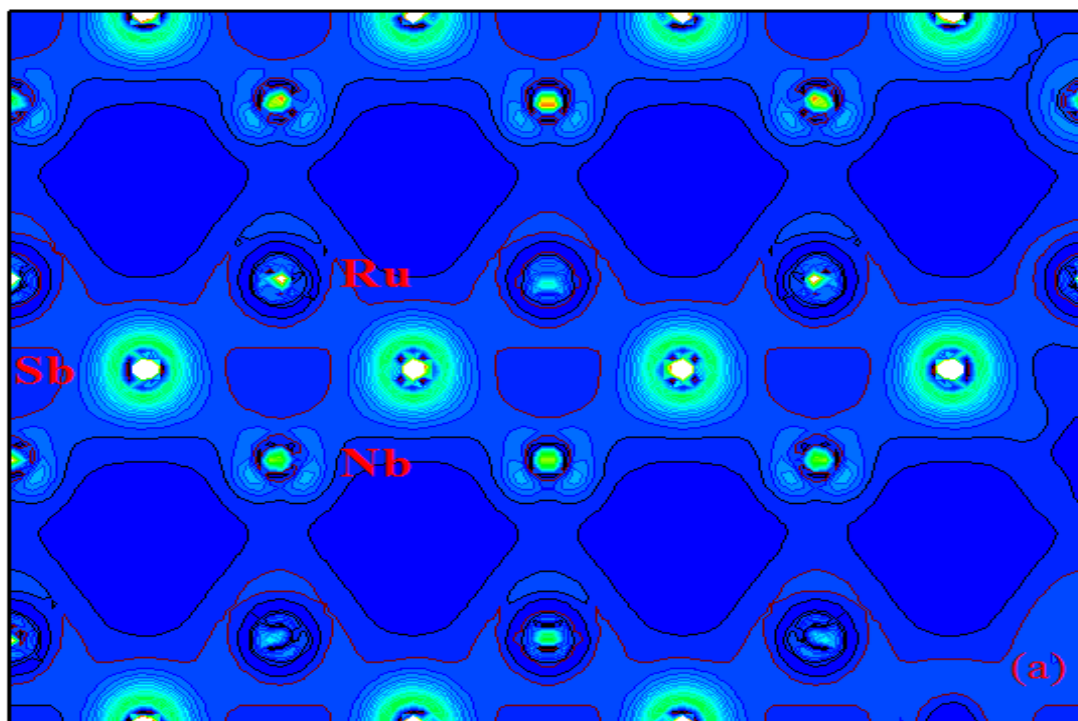


Figure III.10 : Densité de charge électronique de l'alliage NbRuSb dans le plan (110)

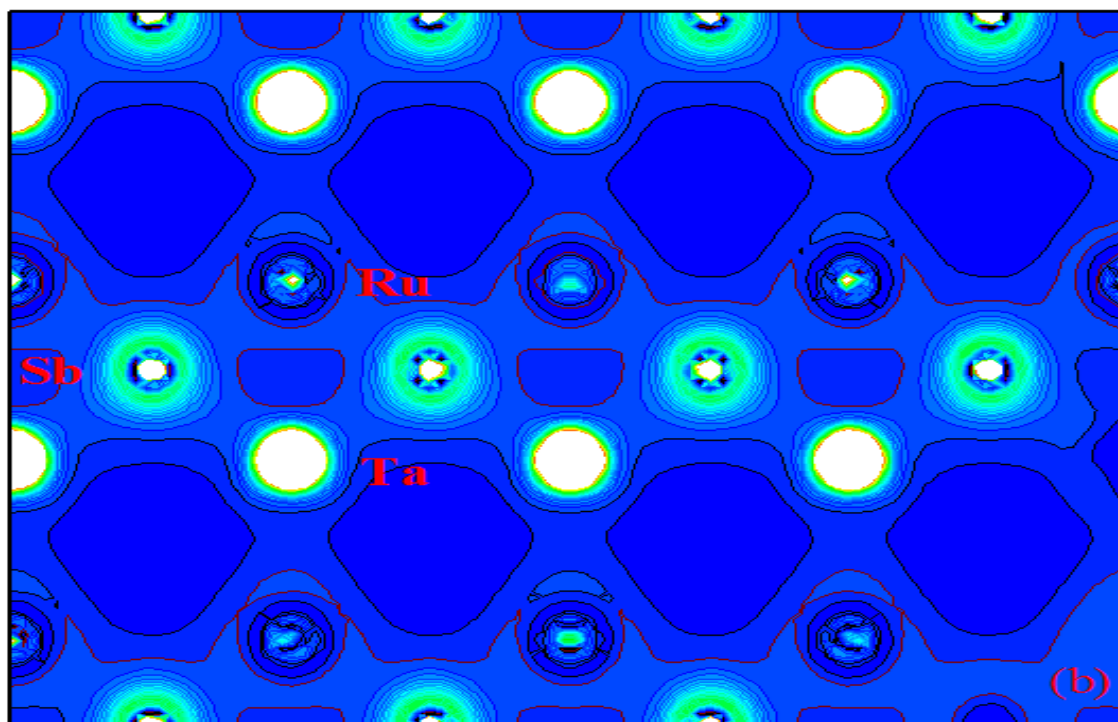


Figure III.11 : Densité de charge électronique de l'alliage TaRuSb dans le plan (110)

III.3.3 Les densités d'états

On peut définir le caractère des états de bande pour ces matériaux par le calcul des densités d'état totales et partielles DOS en utilisant la méthode du Tétraèdre, qui a été développée par Blöck et al [12] qui nécessite un grand nombre de points spéciaux dans la zone irréductible de Brillouin. Les figures III.12-13-14 présentent les densités d'état totales (TDOS) et partielles (PDOS) des composés VRuSb, NbRuSb et TaRuSb calculées en respectant les références des niveaux d'énergies de Fermi qui correspondent à 0 eV.

. On note la présence d'un faible gap entre les états liants et les états anti liants dans les différents matériaux VRuSb, NbRuSb et TaRuSb. Ce faible gap correspond au caractère des composés semi-conducteurs.

L'intensité des pics diminue lorsqu'on remplace le V par Nb et plus au moins par le Ta, cette décroissance se trouve aussi pour les valeurs des densités d'états au niveau de Fermi comme il indique les figures III.12.13.14

On remarque dans les figures III.12.13.14 que toutes les densités d'état DOS des trois composés sont similaires et proviennent avec des contributions égales de tous les éléments X(X:V,Nb etTa) L'Antimoine (Sb) sa forte contribution vient de l'orbitale s entre l'intervalle -12 eV et -9 eV et avec et essentiellement de l'orbitale p entre -5eV et le niveau de Fermi ; Au-dessus du niveau de Fermi, la densité d'état est composée d'un mélange des orbitales s, p et d. Au voisinage de la région du niveau de Fermi (lignes en pointillés), la contribution majeure à la densité d'état DOS est due à l'orbitale d des atomes à la fois du Ruthénium (Ru) et (V, Ta, Nb). Comme on peut dire que entre -5eV et 0eV (niveau de Fermi); C'est une hybridation des états d de Vanadium(V) et des états d de Ruthénium(Ru) et des états P d'Antimoine(Sb). De cette analyse, nous pouvons suggérer que les états d des électrons des atomes du ruthénium et (V, Ta, Nb) vont jouer un rôle majeur dans les propriétés de transport.

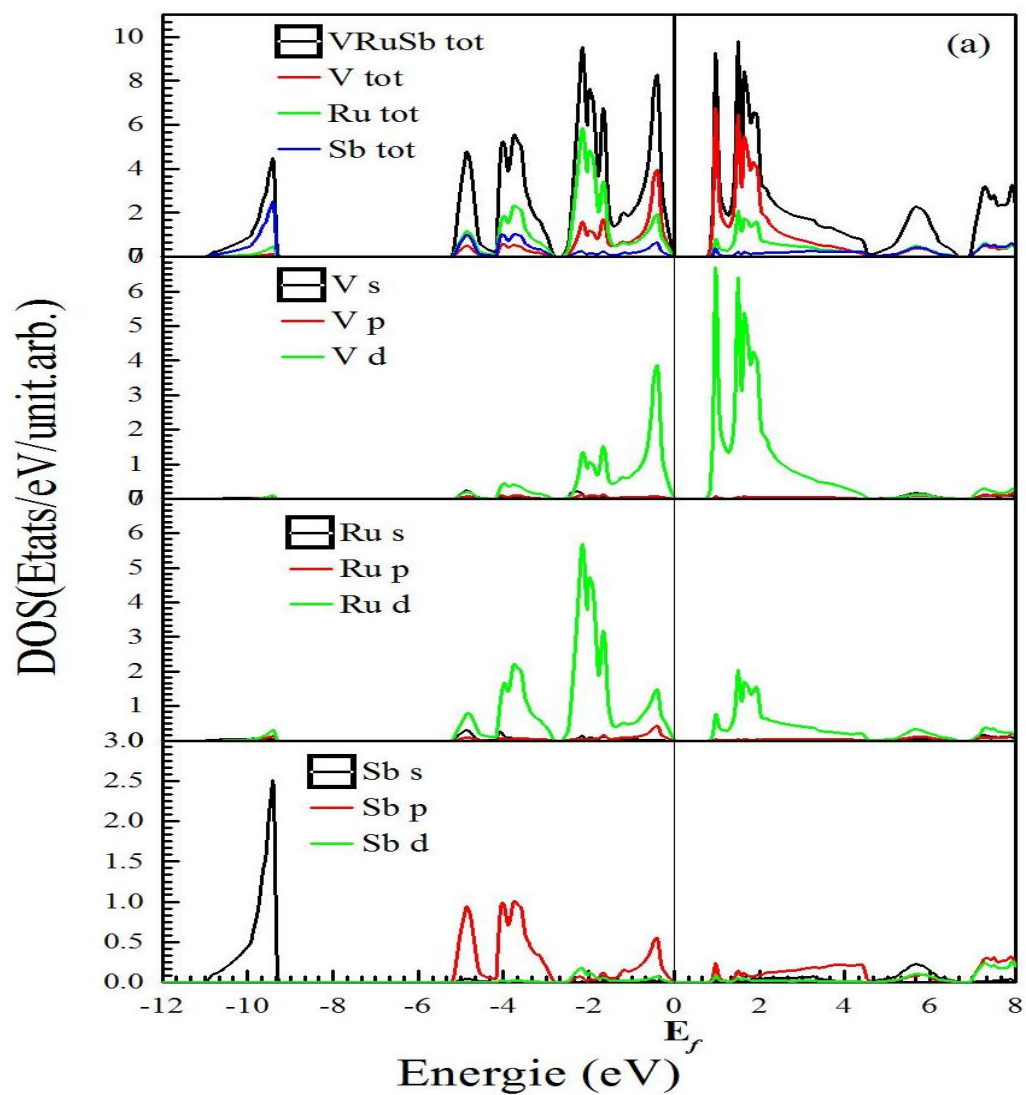


Figure III.12 : Densité d'état totale (TDOS) et partielle (PDOS) du composé Semi-Heusler VRuSb en utilisant la méthode mBJ-LDA.

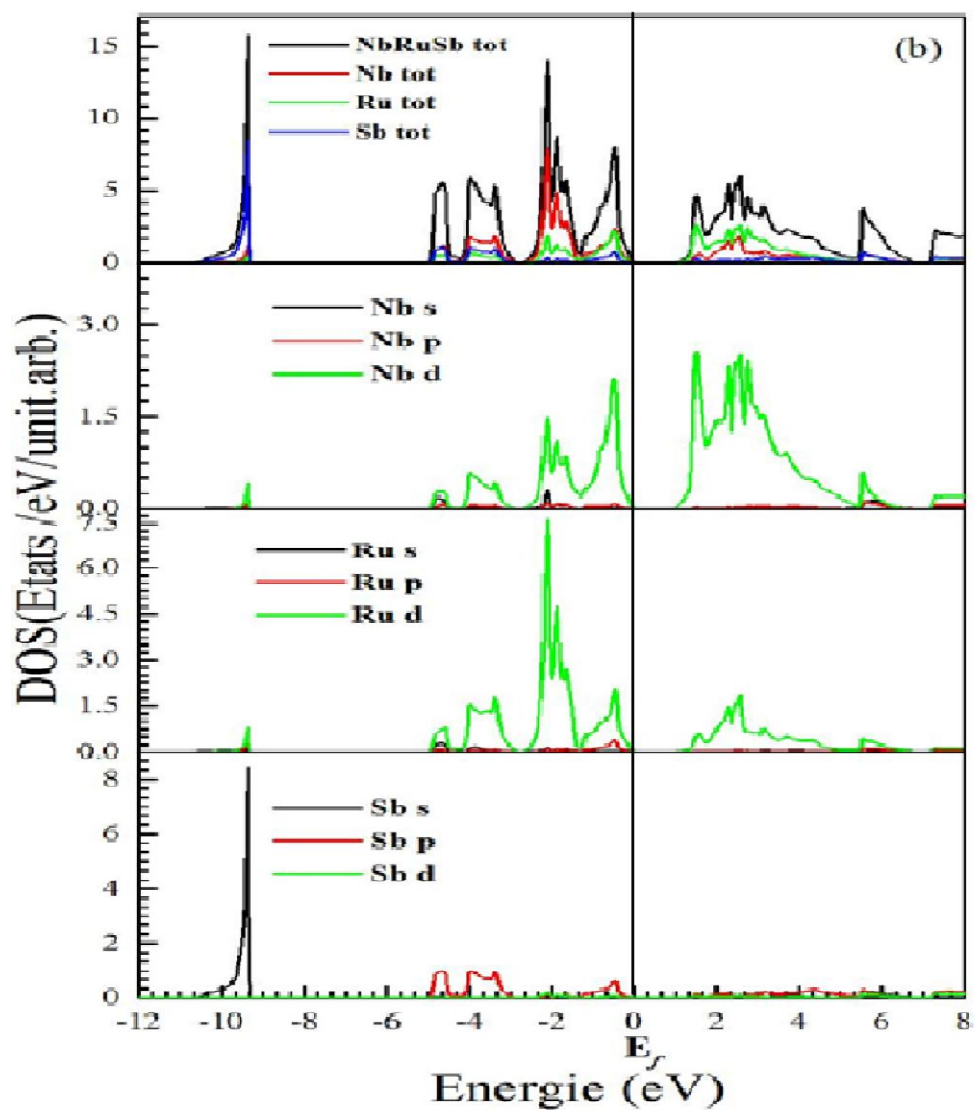


Figure III.13 : Densité d'état totale (TDOS) et partielle (PDOS) du composé Semi-Heusler NRuSb en utilisant la méthode mBJ-LDA.

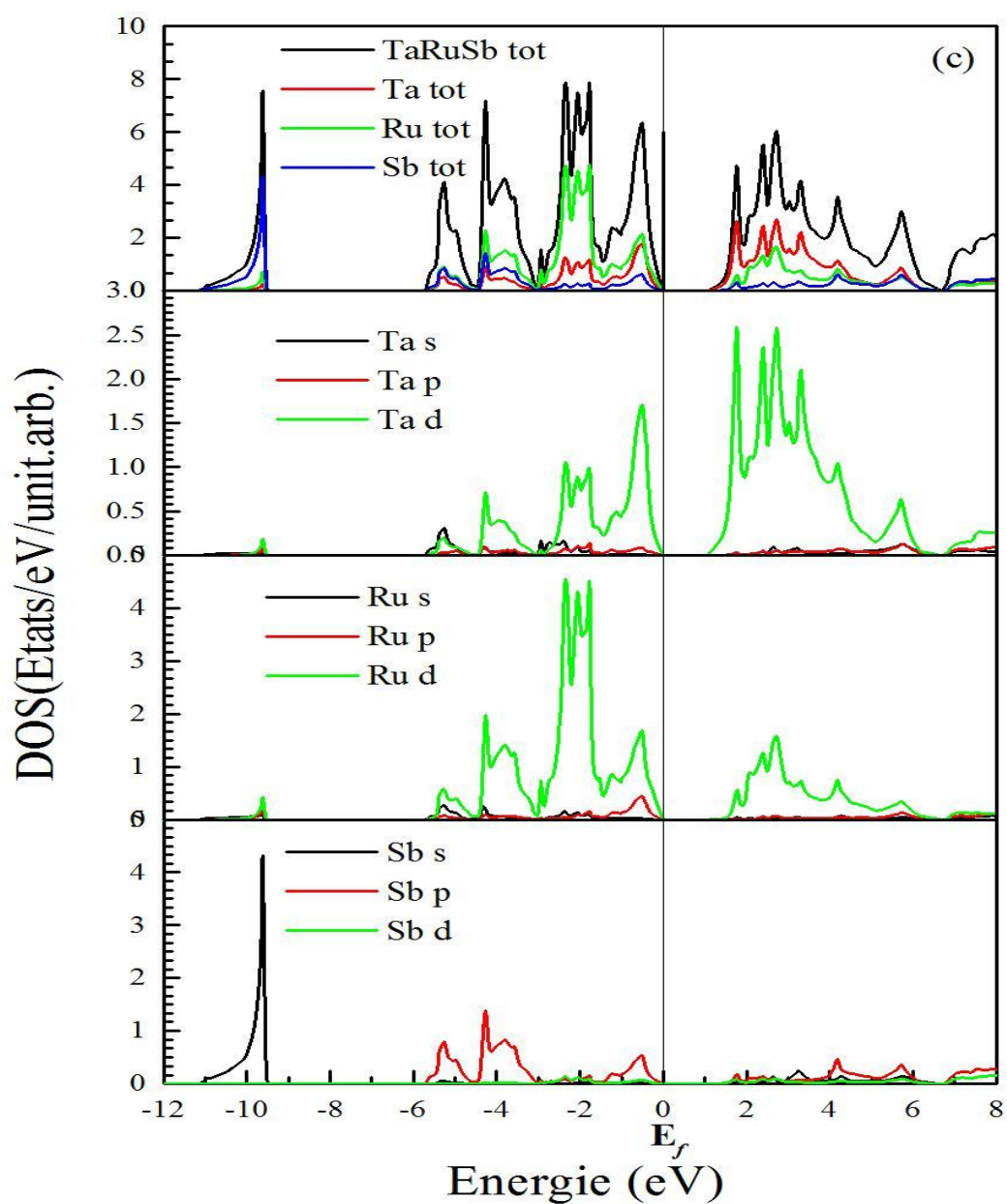


Figure III.14 : Densité d'état totale (TDOS) et partielle (PDOS) du composé Semi-Heusler TaRuSb en utilisant la méthode mBJ-LDA.

III.4 Les propriétés élastiques

L'élasticité d'un corps solide est sa réponse sous forme de légères déformations, lorsqu'il est soumis à des contraintes mécaniques externes. Les contraintes sont décrites par des tenseurs qui déterminent la direction des forces et le plan sur lequel elles s'appliquent. Les propriétés élastiques des solides sont étroitement liées à plusieurs propriétés fondamentales de l'état solide, telle que l'équation d'état, la chaleur spécifique, dilatation thermique, la température de Debye, point de fusion et ainsi de suite. A partir des constantes élastiques, on peut obtenir des informations sur les caractéristiques des liaisons entre les plans atomiques adjacents, et sur le caractère anisotrope de la liaison et de la stabilité structurale.

III.4.1 les constantes et les modules élastiques

Les méthodes Ab-initio nous permet le calcul des propriétés élastiques à partir de l'énergie totale selon la méthode développée par Thomas CHARPIN et implémentée dans le code WIEN2k [13]. Une structure cubique se caractérise par trois constantes élastiques indépendantes, à savoir C11, C12 et C44. Sur la base de ces résultats, nous constatons que les critères de stabilité [26, 27]:

$C_{11}-C_{12}>0$, $C_{11}>0$, $C_{44}>0$, $(C_{11}+2C_{12})>0$ Ces paramètres sont saisisants pour déterminer la stabilité élastique [14, 15].

Pour calculer la différence des modules d'élasticité, $C_{11}-C_{12}$, on applique un tenseur de contrainte orthorhombique à volume conservé donné par :

$$\bar{\varepsilon} = \begin{pmatrix} \delta & 0 & 0 \\ 0 & -\delta & 0 \\ 0 & 0 & \frac{\delta^2}{(1+\delta^2)} \end{pmatrix} \quad (\text{III.4})$$

Où δ est la contrainte appliquée.

L'application de cette contrainte influe sur l'énergie totale :

$$E(\delta) = E(0) + 3(C_{11} - C_{12})V \delta^2 + O(\delta^4) \quad (\text{III.5})$$

Avec $E(0)$ est l'énergie du système à l'état initial (sans contrainte) et V est le volume de la cellule unitaire.

Par ailleurs, pour un cristal cubique isotrope, le module de compressibilité B est lié aux constantes élastiques par la formule suivante :

$$B = \frac{1}{3} (C_{11} + 2C_{12}) \quad (\text{III.6})$$

En combinant les équations (III.5) et (III.6), on détermine les constantes élastiques C_{11} et C_{12} .

Enfin, pour calculer le coefficient C_{44} , on utilise un tenseur de contrainte monoclinique à volume conservé donné par :

$$\bar{\varepsilon} = \begin{bmatrix} \frac{1}{2}\delta & 0 & 0 \\ 0 & -\frac{1}{2}\delta & 0 \\ 0 & 0 & \frac{\delta^2}{(4 - \delta^2)} \end{bmatrix} \quad (\text{III.7})$$

Ceci change l'énergie totale en:

$$E(\delta) = E(0) + \frac{1}{6} (C_{11} + 2C_{12} + 4C_{44})V_0 \delta^2 + O(\delta^3) \quad (\text{III.8})$$

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

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

$$A = \frac{2C_{44}}{C_{11}-C_{12}} \quad (\text{III. 9})$$

-Les modules de cisaillement (G , G_V , G_R), qui mesurent la résistance au mouvement du glissement des plans à l'intérieur du solide avec les plans parallèles à ces derniers [16,17].

$$G_V = \frac{1}{5}(C_{11} - C_{12} + 3C_{44}) \quad (\text{III. 10})$$

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

$$G = \frac{1}{2}(G_V + G_R) \quad (\text{III.12})$$

- Le coefficient de Kleinman ζ [18].

$$\zeta = \frac{C_{11}+8C_{12}}{7C_{11}+2C_{12}} \quad (\text{III.13})$$

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

$$E = \frac{9.G.B}{G+3.B} \quad (\text{III. 14})$$

-Le coefficient de Poisson ν qui permet de caractériser la traction du solide Perpendiculairement à la direction de l'effort appliqué [19].

$$\nu = \frac{1}{2} \left[\frac{B-(2/3)G}{B+(1/3)G} \right] \quad (\text{III. 15})$$

Nos résultats pour : VRuSb, NbRuSb et TaRuSb en utilisant La LDA des constantes élastiques (C_{11} , C_{12} , C_{44}), le module de compressibilité (B), le module de Young (E), les modules de

cisaillement (G , G_V , G_R), le coefficient de poisson (ν), le paramètre d'anisotropie (A), le coefficient de Kleinman (ζ) et le rapport (B/G) sont regroupés dans le tableau III. 3

D'après le tableau III. 3,

- les constantes élastiques sont positives et vérifient les critères de stabilité mécanique des cristaux cubiques [20]: $(C_{11}-C_{12})>0$; $(C_{11}+2C_{12}) >0$; $C_{11}>0$; $C_{44}>0$. Le module de compressibilité satisfait aussi la condition $C_{12}<B<C_{11}$, et par conséquent nos composés sont élastiquement stables.

- Le module de compressibilité calculé avec LDA à partir des constantes élastiques concorde bien avec celui obtenu par la minimisation de l'énergie totale. Ceci nous donne une bonne estimation de la précision et de l'exactitude des constantes élastiques des composés VRuSb, NbRuSb et TaRuSb.

-On voit clairement que le coefficient A est supérieure de l'unité pour les trois composés, ce qui nous permet de dire que ces composés sont des matériaux anisotrope. Du point de vue ductilité et fragilité, le rapport B/G pour les deux matériaux est en général en dessous de la valeur critique 1.75 qui sépare les comportements ductile / fragile ($\text{fragile}<1.75<\text{ductile}$), ce qui nous permet de classier les composés comme des matériaux ductiles.

-Le module de Young E des trois matériaux est égale a : 232,63GPa, 239,77GPa, 259,08GPa, pour : VRuSb, NbRuSb et TaRuSb respectivement d'après ces résultats on peut dire que le TaRuSb est le matériau le plus dur.

Table III. 3 : Les constants élastiques (C_{11} , C_{12} , C_{44}), le module de compressibilité (B), le module de Young (E), les modules de cisaillement (G , G_V , G_R), le coefficient de poisson (ν), le paramètre d'anisotropie (A), le coefficient de Kleinman (ζ) et le rapport (B/G) pour : VRuSb, NbRuSb et TaRuSb en utilisant Le LDA.

	VRuSb	NbRuSb	TaRuSb
C_{11} (GPa)	265.378	290.501	306.246
C_{12} (GPa)	154.680	145.249	156.699
C_{44} (GPa)	123.837	109.083	122.192
B (GPa)	191,58	193,66	206,55
E (GPa)	232,63	239,77	259,08
G (GPa)	89,63	92,67	103,22
G_V (GPa)	96.44	95.50	82.83
G_R (GPa)	82.83	97.46	103.22
ν	0,2976	0,2936	0,2909
A	2,23	1,50	1,63
ζ	0,69	0,62	0,63
B /G	2.13	2.08	2.05

III.5 Les propriétés thermiques

Pour l'étude des propriétés thermiques de nos matériaux : VRuSb, NbRuSb et TaRuSb On va utiliser le modèle quasi harmonique de Debye, dans lequel les vibrations du cristal sont traitées comme un continuum isotopique, obtenus à partir des dérivées de l'énergie électronique totale par rapport au volume.

III.5.1 Le modèle quasi-harmonique

En physique statistique et en physique du solide, le modèle de Debye est une explication, développée par Peter Debye en 1912[21], du comportement de la capacité thermique des solides en fonction de la température. Il consiste à étudier les vibrations du réseau d'atomes formant le solide, autrement dit, les phonons.

Ce modèle permet d'expliquer précisément les relevés expérimentaux, alors que le modèle d'Einstein, basé sur la notion d'oscillateur harmonique quantique, présentait une légère différence. Le modèle de Debye rejoint également la Loi de Dulong et Petit à haute température.

L'étude des propriétés thermiques donne des informations sur la stabilité de phase, point de fusion, la force, collage nature, etc. Dans ce travail, nous étudions les propriétés thermiques des matériaux : VRuSb, NbRuSb et TaRuSb en utilisant l'approche basée sur la DFT. Pour déterminer les propriétés thermiques nous utilisons le modèle quasi-harmonique de Debye (Réalisé par la forme de GIBBS code informatique intégré dans le code de Wien2k) dans laquelle la température de Debye (Θ_D) est exprimée en fonction du volume du cristal (V) tels que $\Theta_D(V)$ et ne comporte des données minimales de $\{V, E(V)\}$ autour de la position d'équilibre pour donner des informations de thermodynamique maximale concernant la phase cristalline. Une description complète de cette approche est donnée dans la référence [22]. (Θ_D) qui joue le rôle principal pour la détermination des caractéristiques thermiques des matériaux, ainsi que dans le développement et la fabrication de dispositifs électroniques est donnée par suite de la prise en charge de solide isotrope [23] en tant que:

Nous avons appliqué le modèle quasi-harmonique de Debye dans lequel la fonction de non équilibre de Gibbs peut être écrite sous la forme :

$$\Theta_D = \frac{h}{k_B} (6\pi^2 V^{1/2} r)^{1/3} \sqrt{\frac{B_S}{M}} \mathcal{F}(\sigma) \quad (\text{III.16})$$

où M représente la masse moléculaire du matériau lié, r est utilisé pour le nombre d'atomes / unité de formule moléculaire est B_S pour adiabatiques module de compressibilité et σ est utilisé pour le coefficient de Poisson. Détail de la fonction $\mathcal{F}(\sigma)$ est visible dans la référence [24]. Bien que la description de Θ_D est liée à la norme $B_S(V, T)$ il est généralement décrite en termes de module de compression statique $B_S \approx B_{static} = V \frac{d^2 E(V)}{dV^2}$ depuis B_S mesure le la compressibilité du cristal pour les populations d'état quantique fixes, ainsi il peut être approximé par la compressibilité statique [25].

Comme on peut le constater, à partir de la relation de la B_{static} , ci-dessus, la dépendance de la température de Debye de la courbure de la fonction $E(V)$ qui indique que, avec la diminution du volume de cristal à l'équilibre, la courbure augmente brusquement, mais lorsqu'il se déplie de cristal sa valeur diminue relativement moins. "Cette asymétrie entre la courbure à gauche et à droite du volume d'équilibre est l'origine de la dépendance à l'égard du volume de Θ_D et constitue la raison principale de la capacité du modèle de Debye quasi-harmonique pour prédire le comportement à basse température du cristal, y compris la dépendance $V(T)$ [26-27]. Les résultats calculés des propriétés thermiques à la température ambiante, pour les composés ternaires VRuSb, NbRuSb et TaRuSb sont présentés dans la table 4. D'après nos résultats, on peut noter que les valeurs importantes des modules de compressibilités étudiés reflètent plus de compacité, la valeur de la capacité thermique (C_V) pour toute la structure de trois cristaux est assez proche de la limite classique suivant la loi de Dulong-Petit : $8.984R = (74.70 \text{ J/mol K})$ (Figure III.15).

Table. 4 : Les propriétés thermiques à 300 K, le paramètre d'anisotropie (A), variation des capacités calorifiques à volume constant (C_v et C_p en J/mol K) en fonction de la température à la pression $P=0$, le module de compressibilité (B et B_s en GPa) et la température de Debye (Θ_D , K) pour les Semi-Heusler : VRuSb, NbRuSb, et TaRuSb.

Material	A	C_p	C_v	B	B_s	Θ_D
VRuSb	2.62	68.07	66.86	184.67	188.02	455.83
NbRuSb	2.38	68.62	67.52	189.05	192.13	434.89
TaRuSb	2.45	70.02	68.80	196.44	199.91	392.21

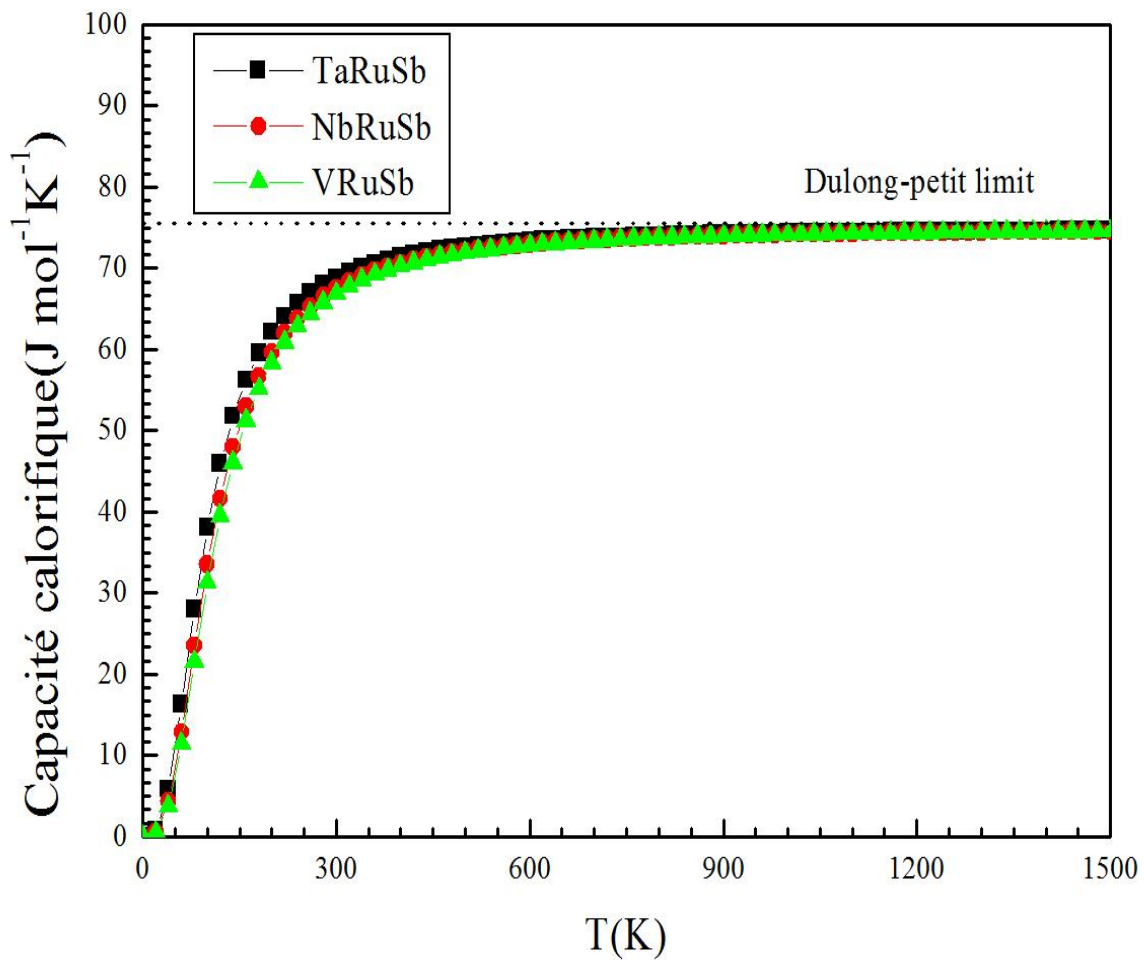


Figure III.15 : Variation de la capacité calorifique à volume constant C_v en fonction de la température à la pression $P=0$ pour VRuSb (a), NbRuSb (b) et TaRuSb(c).

III.6 Les propriétés optiques

Dans la physique de l'état solide, il est d'un grand intérêt de connaître les différentes manières dont la lumière interagit avec la matière, tels que l'absorption, la transmission, la réflexion, la diffusion et l'émission. En premier lieu, nous présenterons la fonction diélectrique dans le cadre de la mécanique quantique, ensuite nous déterminerons le lien existant entre la partie réelle et imaginaire de la fonction diélectrique et l'indice complexe à travers les relations de Kramers-Kronig.

III.6.1 Calcul de la fonction diélectrique

La fonction diélectrique des cristaux est déterminée surtout par les transitions entre les bandes de valence et les bandes de conduction, selon la théorie de perturbation [28], qui est exprimée par la relation suivante :

$$\varepsilon(\omega) = \varepsilon_1(\omega) + i\varepsilon_2(\omega) \quad (\text{III. 17})$$

En effet, les parties réelle et imaginaire de la fonction diélectrique sont données par la relation Kramers-Kronig [29].

$$\varepsilon_2(\omega) = \frac{8}{2\pi\omega^2} \sum_{n\bar{n}} \int_{BZ} |P_{n\bar{n}}(k)|^2 \frac{dS_k}{\nabla\omega_{n\bar{n}}(k)} \quad (\text{III. 18})$$

$$\varepsilon_1(\omega) = 1 + \frac{2}{\pi} P \int_0^\infty \frac{\omega' \varepsilon_2(\omega')}{\omega'^2 - \omega^2} d\omega' \quad (\text{III. 19})$$

Où ω est la fréquence et P la partie principale de l'intégrale de Cauchy.

La figure III.16 illustre la partie réelle de la fonction diélectrique $\varepsilon_1(\omega)$ et nous remarquons que les fortes pics d'absorption sont observées sur les gammes d'énergie qui correspondent aux valeurs : 0.55 eV et 40 eV pour le VRuSb, 0.48 eV et 40eV pour le NbRuSb et 0.80 eV et 40eV pour TaRuSb. Cependant, les pics d'absorptions maximales sont positionnés aux valeurs d'énergie de 46,99 eV, 43,99 eV et 38,93 eV pour les composés VRuSb, NbRuSb et TaRuSb, respectivement.

L'apparition des pics entre les gammes d'énergie d'environ 1,23 eV à 25 eV est due aux transitions électroniques à partir des bandes de valence dans les bandes de conduction. De même les spectres $\varepsilon_1(\omega)$ qui représentent la partie réelle de la fonction diélectrique, comme représenté dans la figure III.16 nous présentent des informations sur la polarisation électronique de nos matériaux. Nous avons calculé également les valeurs statiques de la fonction diélectrique statique $\varepsilon(0)$, ($\omega=0$) pour les trois matériaux et sont reportées dans le Tableau III. 5 ; Les trois valeurs sont 27.3139, 21.7598 et 18.3062 pour : VRuSb, NbRuSb et TaRuSb respectivement.

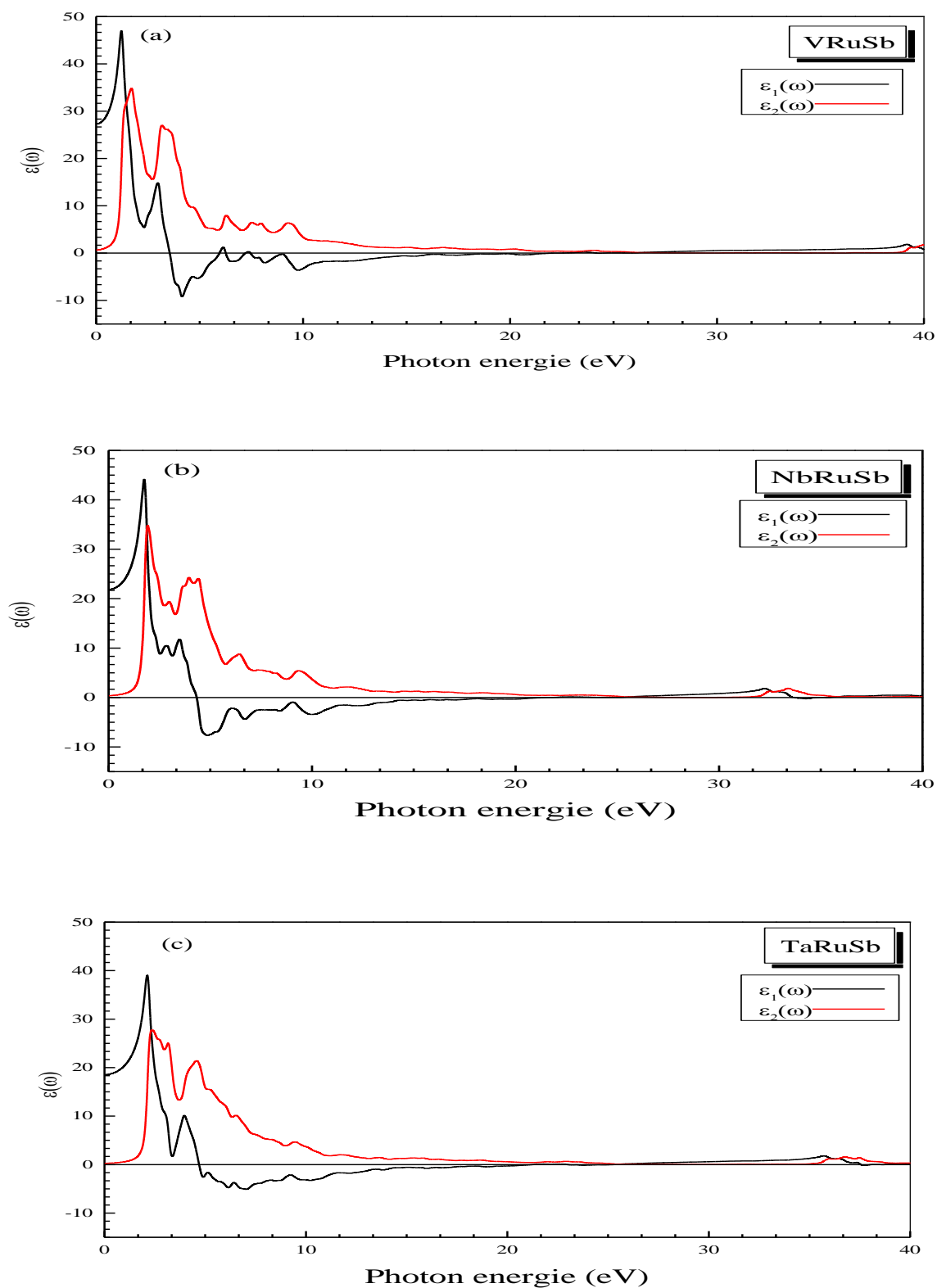


Figure III.16 : Variations des parties réelles $\epsilon_1(\omega)$ et imaginaires $\epsilon_2(\omega)$ de la fonction diélectrique $\epsilon(\omega)$ en fonction de l'énergie pour : VRuSb (a), NbRuSb (b) et TaRuSb(c) calculés avec mBJ-LDA

III.6.2 Calcul de l'indice de réfraction et du coefficient d'extinction

Deux autres grandeurs complexes liées sont utilisées pour décrire le milieu, se sont l'indice de réfraction et le coefficient d'extinction qui sont données par les relations suivantes :

$$n(\omega) = \frac{1}{\sqrt{2}} \left[\{\varepsilon_1(\omega)^2 + \varepsilon_2(\omega)^2\}^{\frac{1}{2}} + \varepsilon_1(\omega) \right]^{\frac{1}{2}} \quad (\text{III. 20})$$

$$k(\omega) = \frac{1}{\sqrt{2}} \left[\{\varepsilon_1(\omega)^2 + \varepsilon_2(\omega)^2\}^{\frac{1}{2}} - \varepsilon_1(\omega) \right]^{\frac{1}{2}} \quad (\text{III. 21})$$

La variation de l'indice de réfraction et du coefficient d'extinction est donnée par la figure III.17 pour les trois composés ; On voit clairement, que l'indice de réfraction prend les valeurs maximales aux énergies 1.26 eV, 1.72 eV et 2.12 eV pour VRuSb, NbRuSb et TaRuSb respectivement. Nous avons calculé également les valeurs statiques de l'indice de réfraction $n(0)$, ($\omega=0$) pour les trois matériaux et sont reportées dans le Tableau III. 5 ; Les trois valeurs sont 5.2262, 4.6647 et 4.2785 pour : VRuSb, NbRuSb et TaRuSb respectivement.

Les valeurs statiques vérifient bien la relation suivante: $n(0) = \varepsilon_1(\omega)^{\frac{1}{2}}$. Les courbes de variation du coefficient d'extinction $k(\omega)$ présentent plusieurs pics dont le plus intense est situé à 3.56 eV, 4.33 eV et 4.72 eV pour VRuSb, NbRuSb et TaRuSb respectivement. Ces énergies coïncident avec les valeurs d'énergie qui annulent le spectre de la partie réelle de la fonction diélectrique.

Le coefficient d'extinction (aussi appelé ou coefficient d'atténuation) d'une substance particulière, noté k , mesure la perte d'énergie d'un rayonnement électromagnétique traversant ce milieu. Analogue au coefficient d'absorption, il prend aussi en compte, en plus de l'absorbance, les effets dus à la diffusion et à la luminescence¹. Il dépend du matériau et de la longueur d'onde. C'est la partie imaginaire de l'indice de réfraction complexe. Les matériaux transparents (les verres par exemple) possèdent un coefficient d'extinction faible tandis que les matériaux opaques (comme le silicium ou le phosphore de gallium) ont un coefficient élevé.

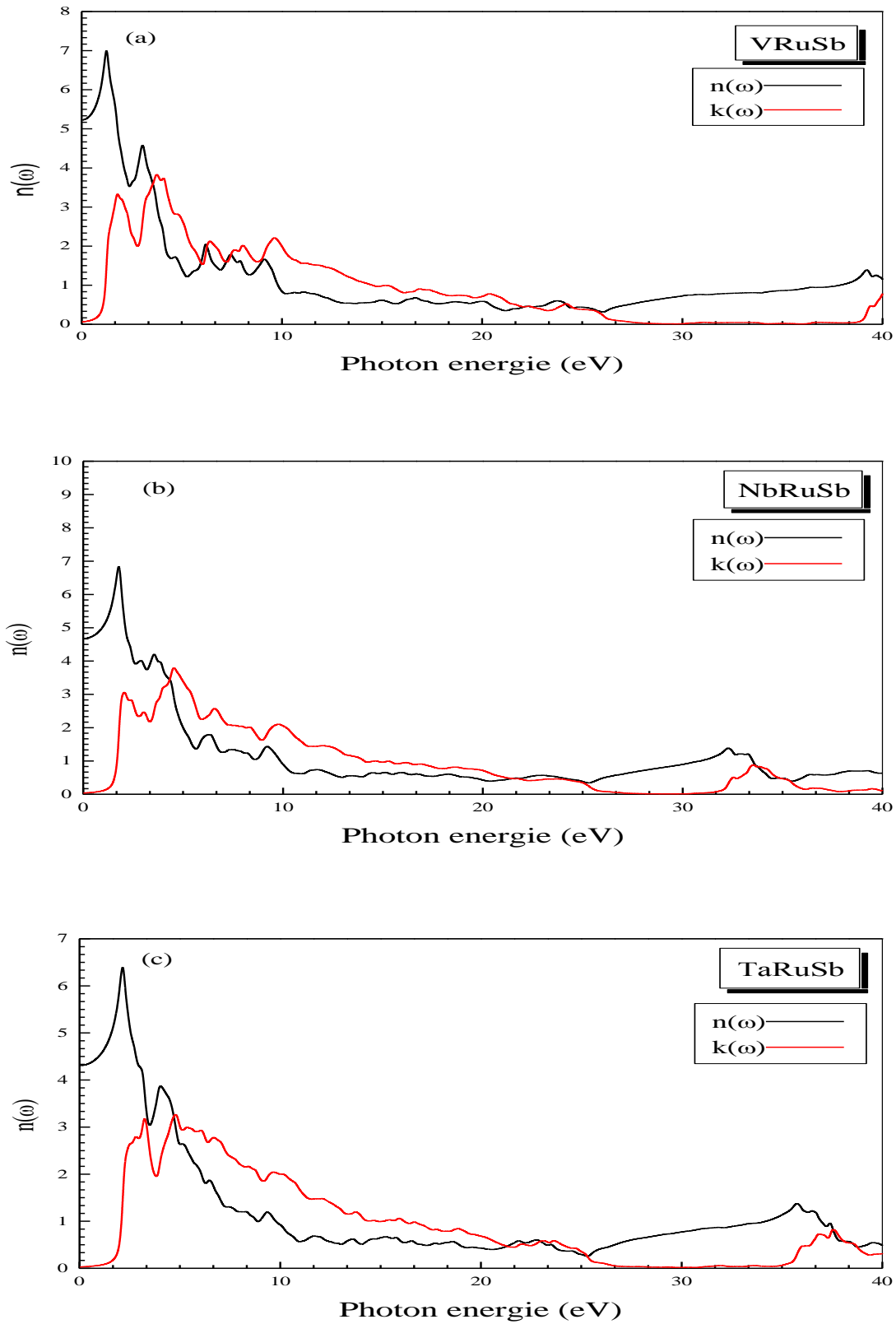


Figure III.17 : Variation de l'indice de réfraction $n(\omega)$ et du coefficient d'extinction $K(\omega)$ en fonction de l'énergie pour : VRuSb (a), NbRuSb (b) et TaRuSb(c) calculés avec mBJ-LDA

III.6.3 Calcul de la Réflectivité

Autre grandeur optique très intéressante qui peut être déduite de l'indice complexe, c'est le coefficient de réflexion R . Ce paramètre important caractérise la partie d'énergie réfléchie à l'interface du solide, il est défini par la relation suivante :

$$R(\omega) = \left| \frac{\tilde{n} - 1}{\tilde{n} + 1} \right|^2 = \frac{(n - 1)^2 + k^2}{(n + 1)^2 + k^2} \quad (\text{III. 22})$$

Où :

N : est l'indice de réfraction complexe

n : est l'indice de réfraction.

k : est le coefficient d'extinction

Notre analyse des spectres de réflectivité des trois composés présentés par la figure (III.18), montre que la réflectivité débute avec de grands pics jusqu'à la valeur d'énergie 30 eV pour les trois matériaux VRuSb, NbRuSb et TaRuSb. Dans cet intervalle d'énergie, les pics les plus intenses se situent environ à 4.08eV, 5.02eV et 10.88eV eV pour VRuSb, NbRuSb et TaRuSb respectivement, on constate que la réflectivité atteint la valeur maximale d'environ 80% pour les trois composés et elle est produite entre (0 – 30) eV.. On remarque que ces deux intervalles appartiennent au domaine des spectres électromagnétiques de l'infrarouge et Visible. Nous avons calculé également les valeurs statiques de la réflectivité R_0 , ($\omega=0$) pour les trois matériaux et sont reportées dans le Tableau III.5 ; Les trois valeurs sont : 0.4592, 0.4196 et 0.3881 pour : VRuSb, NbRuSb et TaRuSb respectivement.

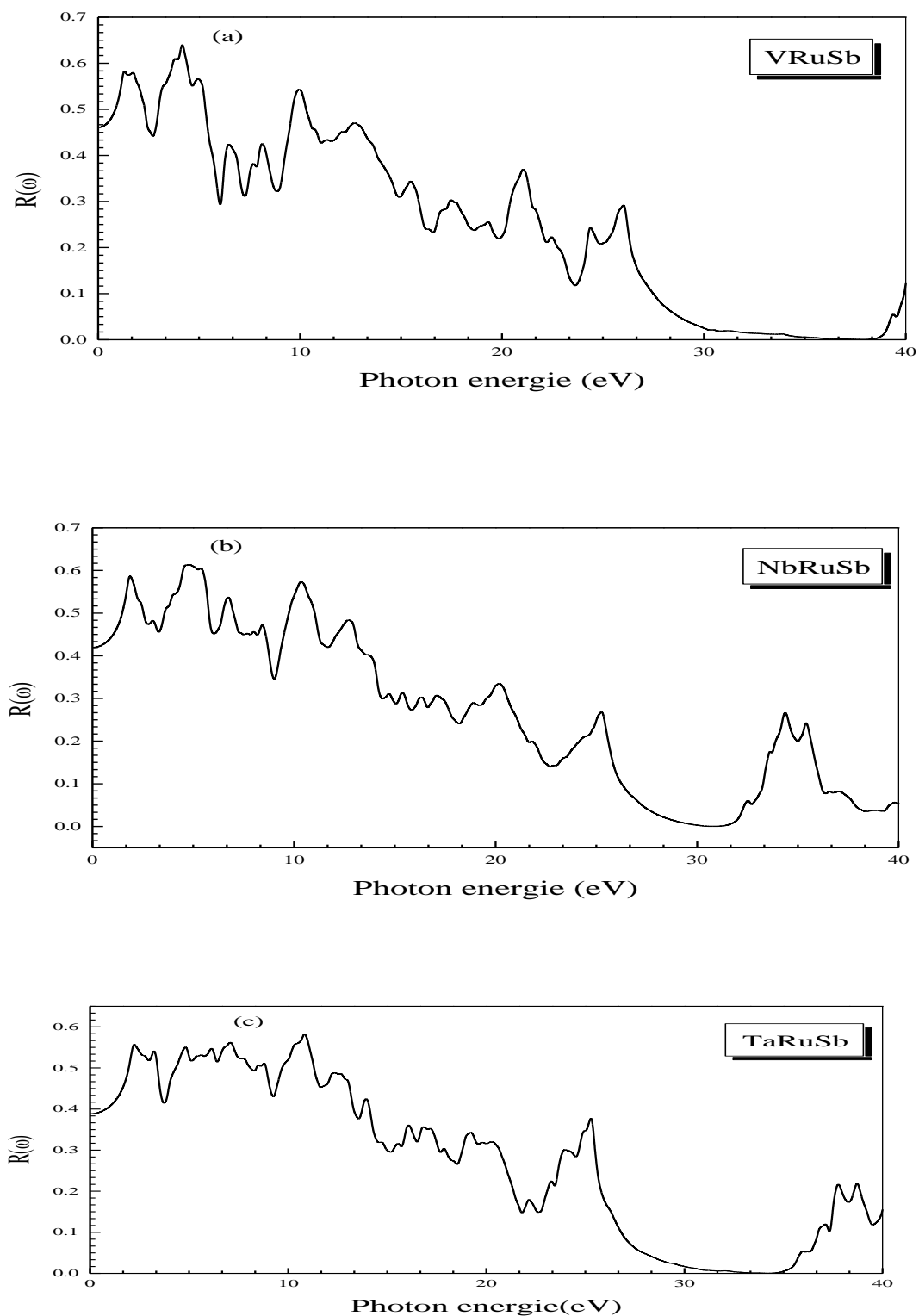


Figure III.18 : Variation de la réflectivité en fonction de l'énergie $R(\omega)$ pour : VRuSb (a), NbRuSb (b) et TaRuSb(c) calculés avec mBJ-LDA

III.6.4 Calcul des fonctions statiques

La figure III.16 reporte l'évolution de la partie réelle et imaginaire de la fonction diélectrique des composants VRuSb, NbRuSb et TaRuSb dans la gamme d'énergie (0-40) eV. A partir de ces courbes nous avons déterminé les valeurs statiques de la fonction diélectrique réelle

$\epsilon_1(0)$ Les résultats sont regroupées dans le tableau III. 5.

Table III. 5 : La fonction diélectrique statique ϵ_0 , l'indice de réfraction statique n_0 et la réflectivité statique R_0 calculés des Semi-Heusler : VRuSb, NbRuSb et TaRuSb.

Paramètres	VRuSb	NbRuSb	TaRuSb
ϵ_0	27.3139	21.7598	18.3062
n_0	5.2262	4.6647	4.2785
R_0	0.4592	0.4196	0.3881

Le spectre de la partie réelle de la fonction diélectrique $\epsilon_1(\omega)$ s'annule en deux points qui correspondent aux valeurs d'énergie : 3.56 eV et 16.34 eV pour le VRuSb, 4.33 eV et 20.42 eV pour le NbRuSb et 4.72 eV et 21.37 eV pour TaRuSb. Nous remarquons également que pour nos matériaux, l'intensité maximale de $\epsilon_1(\omega)$ coïncide avec la transition au point X qui se produit à 1.5 eV, 1.42 eV et 1.56 eV pour VRuSb, NbRuSb et TaRuSb respectivement.

III.6.5 Calcul des spectres de perte d'énergie des électrons

On calcule la fonction de pertes d'énergie des électrons des composants VRuSb, NbRuSb et TaRuSb en utilisant la méthode FPLAPW et l'approximation mBJ-LDA, Les spectres de perte d'énergie des électrons peut être calculée (comme les propriétés précédentes) à partir de la fonction diélectrique $\epsilon(\omega)$ en utilisant la formule suivante :

$$L(\omega) = \text{Im} \left(-\frac{1}{\epsilon(\omega)} \right) \text{ où bien } L(\omega) = \frac{\epsilon_2(\omega)}{\epsilon_1^2(\omega) + \epsilon_2^2(\omega)} \quad [31] \quad (\text{III. 23})$$

Nous constatons dans la figure III.19 plusieurs pics correspondent aux transitions de la bande de valence vers la bande de conduction. Le pic de plus haute énergie est défini comme étant l'énergie des plasmas massifs qui se produit, généralement, lorsque la partie imaginaire de la fonction diélectrique $\epsilon_2(\omega)$ est inférieure à 1 et la partie réelle $\epsilon_1(\omega)$ est nulle [Saniz (2006)]. Ce pic est généralement de 26 eV et correspond aux fréquences de résonance du plasma (26.12 eV, 25.33 eV et 25.40 eV) ; Respectivement pour nos composants VRuSb, NbRuSb et TaRuSb calculées avec la mBJ-LDA. Le pic qui est à 20 eV correspond à l'excitation d'électron du niveau de la bande de valence vers le plus bas niveau énergétique de la bande de conduction.

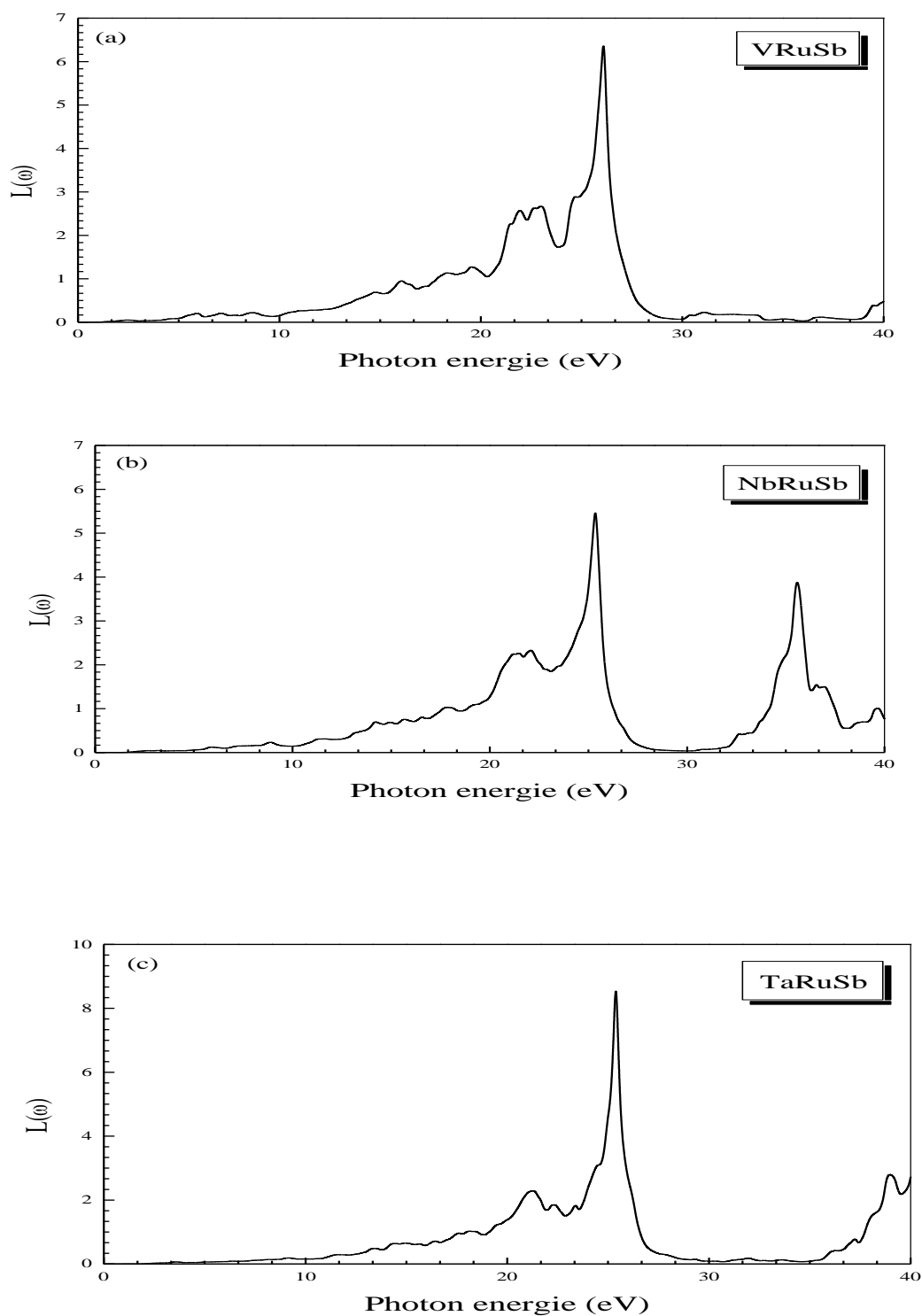


Figure III.19 : Spectres de perte d'énergie d'électrons $L(\omega)$ en fonction de l'énergie pour :VRuSb (a), NbRuSb (b) et TaRuSb(c) calculées avec mBJ-LDA

Références

- [1] O.K. Andersen, Phys. Rev. B 42.3060 (1975)
- [2] P. Hohenberg, W. Kohn, Phys. Rev. B 136. 864 (1964).
- [3] W. Kohn, L.J. Sham, Phys. Rev. 140.1133 (1965).
- [4] P. Blaha, K. Schwarz, G.K.H. Madsen, D. Kvasnicka, J. Luitz, WIEN2k, AnAugmented Plane Wave Plus Local Orbitals Program for Calculating CrystalProperties, Vienna University of Technology, Vienna, Austria, (2008).
- [5] P. Perdew and Y. Wang, Phys. Rev. B 45, 13244 (1992).
- [6] A.D. Becke, E.R. Johnson, J. Chem. Phys. 124. 221101 (2006).
- [7] F. Tran, P. Blaha, Phys. Rev. Lett. 102. 226401 (2009).
- [8] F.D. Murnaghan, Proc. Natl. Acad. Sci. USA 30. 5390 (1944).
- [9]. J. Yang, H. Li, T. Wu, W. Zhang, L. Chen, and J. Yang, J. Adv. Funct. Mater. 18, 2880 (2008).
- [10]. P. Villars and L.D. Calvert, Pearson's Handbook of Crystallographic Data for Intermetallic Phases, vol. 1–3 (Metals Park: American Society for Metals,), p. 3258.(1986).
- [11] T. Nishimatsu, N. Terakubo, H. Mizuseki, Y. Kawazoe, DA. Pawlak, K. Shimamuri, T. Fukuda, Jpn. J. Appl. Phys. 41(2002) 365 [37] L.Y.Lu, Y.Cheng, X.R.Chen, J.Zhu, Physica ; B370 ; 236 ; (2005).
- [12] P. E. Blöchl, O. Jepsen, and O. K. Anderson, *Phys. Rev. B* **49**, 16223–16233 (1994).
- [13] P. Blaha, K. Schwarz, G. K. H. Madsen, D. Kvasnicka, J. Luitz, WIEN2k. An Augmented Plane Wave + Local Orbitals Program for Calculating Crystal properties, Vienna University of Technology, Vienna, Austria, (2001).
- [14] G. Grimvall, *Thermophysical Properties of Materials*, Elsevier/North-Holland, Amsterdam, enlarged and revised edition.(1999).
- [15] J. P. Perdew and Y. Wang, Phys. Rev. B 45; 13244. (1992)
- [16] A. Reuss, Z. Angew. Math. Mech, 9; 49. (1929).
- [18] B. Ghebouli, M.A. Ghebouli, M. Fatmi, A. Bouhemadou, Solid State Commun. 150; 1896–1901. (2010).
- [19] W. Voigt, Lehrbuch der Kristallphysik, édité par Taubner, Leipzig (1929).
- [20] M. Born et K. Huang, Dynamical Theory of Crystal Lattices, édité par Clarendon, Oxford (1956).
- [21] Zur Theorie der spezifischen Warmen', Annalen der Physik 39(4), p. 789 (1912)
- [22] M.A. Blanco, E. Francisco, V. Luana, Comput. Phys. Commun. 158; 57. (2004).

- [23] E. Schreiber, O.L. Anderson, and N. Soga, Elastic Constants and Their Measurements, McGraw-Hill, New York, (1973).
- [24] M.A. Blanco, E. Francisco, V. Luana, Comput. Phys. Commun. 158; 57. (2004).
- [25] M.B. Taylor, G.D. Barrera, N.L. Allan, T.H.K. Barron, Phys. Rev. B 56; 14380; 16. (1997).
- [26] T. Ouahrani, A. Otero-de-la-Roza, R. Khenata, V. Luaña, B. Amrani, Computational Materials Science 47 ; 655. (2010).
- [27] O. Sahnoun, H. Bouhani-Benziane, M. Sahnoun, M. Driz, C. ,Ab initio study of structural, electronic and thermodynamic properties of tungstate double perovskites Ba₂MWO₆ (M = Mg, Ni, Zn), Computational Materials Science 77:316- 321 (2013)
- [28] L.Y.Lu, Y.Cheng, X.R.Chen, J.Zhu, Physica ; B370 ; 236 ; (2005).
- [29] H. R. Riedl, J. R. Dixon, et R. B. Shoolar, Phys. Rev. 1312082 (1963).
- [30] H.ZENASNI, Thèse de doctorat ; Etude théorique des propriétés magnétiques, électroniques et structurales des alliages Heusler (2013).
- [31] A Boukortt , thèse de doctorat :étude des propriétés structurales, électroniques et optiques des composés binaires II-VI, ZnS,ZnSe,CdS,CdSe et leurs alliages quaternaires ZnCdSSe par la méthode FP-LAPW et EPM» (2004)

Conclusion Générale

Conclusion générale

Dans ce travail, nous sommes intéressée à l'étude de la structure électronique et la liaison chimique des composés semi-Heusler: XRuSb où $X = \text{V, Nb et Ta}$, en utilisant la méthode des ondes planes linéarisées augmentées (FP-LAPW) implémentée dans le code Wien2k basée sur la théorie de la fonctionnelle de la densité, méthode qui a fait preuve d'une efficacité par rapport aux autres méthodes ab-initio utilisées dans la physique des solides. Le potentiel d'échange et de corrélation a été traité dans le cadre de l'approximation de la densité locale (LDA) et l'approximation récemment développée par Becke et Johnson (mBJ modified Becke-Jonson) a été également appliquée. Cette approche est conçue pour améliorer les valeurs des gaps énergétiques et par conséquent résoudre le problème de la défaillance de la DFT pour les états excités.

Nous avons vérifié à travers les calculs les propriétés de l'état fondamental de ces matériaux : VRuSb , NbRuSb et TaRuSb , les paramètres de réseau d'équilibre et les modules de compressibilité et leurs dérivées, sont bien décrits par l'approximation appliquée dans cette étude, il y a un excellent accord avec les travaux théoriques.

Les propriétés électroniques du solide dépendent essentiellement de la répartition des électrons dans les bandes de valence et de conduction. Nous avons également étudié ces propriétés de nos composés en déterminant les structures de bandes, les densités d'états et les densités de charge en utilisant les deux approximations LDA et LDA-mBJ. Les calculs de structures de bandes électroniques révèlent la présence des gaps énergétiques indirects pour les trois composés ce qui le rends meilleur pour les utiliser dans la fabrication des composants optoélectroniques notamment les capteurs de température et les cellules solaires. Il faut remarquer que les valeurs des gaps énergétiques déterminées à partir des approximations LDA et GGA sont identiques et assez faibles, ceci est une limitation bien connue de la (DFT). Cependant l'utilisation de l'approximation MBJ a amélioré les valeurs des gaps de façon considérable, ce qui nous rapproche des résultats expérimentaux ; Les valeurs des gaps trouvées par l'approximation LDA-mBJ pour les trois matériaux : VRuSb , NbRuSb et $(0.64\text{eV}, 0.51\text{eV et } 0.88\text{eV})$ respectivement attestent que nos composés sont des semi-conducteurs.

Parmi les grandeurs déterminées figurent la densité d'états totale et partielle des composés VRuSb , NbRuSb et TaRuSb . Ces courbes ont donné une explication détaillée de la contribution des différentes orbitales. L'Antimoine (Sb) sa forte contribution vient de

l'orbitale s entre l'intervalle -12 eV et -9 eV et essentiellement de l'orbitale entre -5eV et le niveau de Fermi ; Au-dessus du niveau de Fermi, la densité d'état est composée d'un mélange des orbitales s, p et d. De cette analyse, nous pouvons suggérer que l'orbitale d'électrons des atomes du ruthénium et (V, Ta, Nb) va jouer un rôle majeur dans les propriétés de transport.

La densité de charge de valence des composés : VRuSb, NbRuSb et TaRuSb en phase cubique notamment l'interaction entre les atomes ($X = V, Nb, Ta$) et l'atome de Ru (Y), respectivement, confirme un caractère de liaison covalente.

Pour les propriétés optiques nous avons fait des études qualitatives pour certaines constantes optiques, c'est-à-dire que la fonction diélectrique, l'indice de réfraction, coefficient d'extinction et la réflectivité, ont été évalués dans la gamme d'énergie (0-40) eV et nous avons identifié l'origine microscopique des principaux comportements des spectres optiques à partir des schémas de bandes.

Les constantes élastiques des trois composés VRuSb, NbRuSb et TaRuSb obéissent aux critères de stabilité. Nous avons évalué aussi les modules élastiques, Le module de Young E et le rapport B/G qui a indiqué que nos composés sont ductiles. Et puisque l'anisotropie A est supérieure à l'unité 1 ce qui signifie que nos cristaux sont anisotropes.

Enfin, nous avons exploré théoriquement les propriétés thermiques de ces matériaux, en se basant sur le modèle quasi harmonique de Debye, dans un intervalle de température allant de 0 à 1500K. Les propriétés thermiques à 300 K, le paramètre d'anisotropie (A), variation des capacités calorifiques à volume constant (C_v et C_p en J/mol K) en fonction de la température et à la pression $P=0$, le module de compressibilité (B et B' en GPa) et la température de Debye (Θ_D , K) pour les Semi-Heusler : VRuSb, NbRuSb et TaRuSb.

Finalement et d'après notre étude on peut dire que la méthode ab-initio FP-LAPW. Donne des bons résultats qui sont au bon accord aux valeurs expérimentales. Les propriétés électroniques et en particulier les gaps énergétiques indirects et aussi les propriétés thermiques pour les trois composés les rendent meilleurs pour les utiliser dans la fabrication des capteurs de température et les cellules photovoltaïques.

Résumés



Résumé

Le but de ce travail est d'étudier les propriétés structurales, électroniques, élastiques, thermiques et optiques des matériaux semi-heusler : VRuSb, NbRuSb et TaRuSb dans la structure est cubique en utilisant la méthode des ondes planes augmentées (FP-LAPW) qui se base sur la théorie de la fonctionnelle de la densité DFT. Nous avons utilisé l'approximation de la densité locale (LDA); pour le potentiel d'échange et de corrélation, ainsi on a appliqué une version modifié de potentiel proposée par Becke et Johnson (mBJ) à nos composés pour le but d'améliorer les gaps et les approcher aux résultats expérimentaux.

Les résultats des structures de bandes obtenus par l'approximation de mBJ sont améliorations considérables par rapport aux autres approximations (LDA, GGA, etc..).

Le calcul des propriétés élastiques de nos composés montre que les valeurs du module de compressibilité B sont les mêmes avec celles trouvées dans les propriétés structurales et le paramètre A montrent que nos matériaux sont anisotrope. Les propriétés optiques aussi sont calculés par la nouvelle version du potentiel d'échange, mBJ

Les résultats obtenus de toutes les propriétés étudiées se concordent bien avec ceux obtenus par d'autres travaux en particulier les gaps énergétiques qui attestent que nos composés se sont des semi-conducteurs et aussi les propriétés thermiques qui donnent le caractère thermoélectrique ce qui rendent nos matériaux meilleurs pour la fabrication des composants optoélectroniques notamment les capteurs de température et les cellules solaires.

Mots clés : Semi-Heusler, DFT, FP-LAPW, mBJ, constantes élastiques, propriétés optoélectroniques, propriétés thermiques.

Abstract

In this work we used the First-principles method Fplapw based on density functional theory (DFT) to study the structural, electronic, elastic, thermal and optical properties of semi-Heusler compounds VRuSb, NbRuSb and TaRuSb. These materials are characterized with a small and narrow band gap semiconductors close to the Fermi level; Following the electron number and other structural properties of these materials have a high performance thermoelectric. We also give the total electronic density of states at a high pressure. The modified exchange potential together with local density approximation (LDA) for the modified Becke-Johnson (mBJ) has been used here to obtain accurate band inversion strength and band order. The difference between band structures obtained using (LDA) and (mBJ-LDA) is agreement with experiment is very good for all types of solids that we considered. The bulk modulus B calculated from the elastic constants has nearly the same value as that obtained from by fitting the total energy, our compounds VRuSb, NbRuSb and TaRuSb are anisotropic. The calculated energy gaps are in good agreement with others results.

The calculated elastic constants satisfy the criteria of mechanical stability of a cubic phase. We also calculated the properties optical by the modified Becke-Johnson (mBJ)

Key words: Semi-Heusler, DFT, FP-LAPW, mBJ; Elastic constants, optoelectronic properties, thermal properties,

ملخص

في هذا البحث قمنا بحساب الخواص البنيوية، الالكترونية، الحرارية، المرورية والضوئية للمركبات الثلاثية للمواد نصف هسلر **Heusler** والمتمثلة في: **NbRuSb, TaRuSb, VRuSb** باستعمال طريقة الأمواج المستوية المتزايدة خطيا **FPLAPW** والتي تركز على نظرية كثافة الدالة **DFT** ثم الاعتماد على قانون **Vegard** لحساب انحراف وسيط الشبكة و معامل الانضغاطية ومشتقه , أيضا تطرقنا إلى دراسة خواص المرورية و تحصلنا على نفس معامل الانضغاطية و تبين من خلال حساب المعامل **A** أن هذه المواد لهل نفس الخصائص في جميع الاتجاهات. كما تم استعمال تقريب **LDA** و **mBJ** لحساب الخواص الالكترونية ومقارنة بينهما وقد تبين أن تقريب **mBJ** يعطي نتائج قريبة جدا من النتائج التجريبية وخاصة في تحسين طاقات الفجوة **Gap** مقارنة بتقريب **LDA** كما تمت دراسة الخواص الضوئية لهذه المركبات أيضا بلستعمال تقريب **mBJ** تعتبر النتائج المتحصل عليها بالنسبة لهذه المركبات الثلاثية جيدة وقريبة من بعض الأعمال الأخرى التي أنجزت من طرف بعض الباحثين في هذا المجال والتي تبين من خلالها أننا تحصلنا على مواد شبه ناقلة يمكن استعمالها في صناعة الخلايا الشمسية وكذلك الأجهزة الاستشعار الحرارية. كلمات مفتاحية: نصف هسلر **DFT, FP-LAPW, mBJ**؛ المرورية؛ الخواص الضوئية و الحرارية.

Annexes



First Principles Investigation of the Elastic, Optoelectronic and Thermal Properties of XRuSb: (X = V, Nb, Ta) Semi-Heusler Compounds Using the mBJ Exchange Potential

K. BENCHERIF,¹ A. YAKOUBI,¹ N. DELLA,² O. MILOUD ABID,¹
H. KHACHAI,¹ R. AHMED,³ R. KHENATA,^{4,8} S. BIN OMRAN,⁵
S.K. GUPTA,⁶ and G. MURTAZA⁷

1.—Laboratoire d'Étude des Matériaux and Instrumentations Optiques, Département Matériaux et Développement Durable, Faculté des Sciences Exactes, Université Djillali Liabès de Sidi Bel Abbès, 22000 Sidi Bel Abbès, Algeria. 2.—Département des Sciences et Techniques, Faculté des Sciences et Technologies, Université de Mascara, 29000 Mascara, Algeria. 3.—Department of Physics, Faculty of Science, Universiti Teknologi Malaysia, UTM, 81310 Skudai, Johor, Malaysia. 4.—Laboratoire de Physique Quantique de la Matière et de Modélisation Mathématique (LPQ3M), Université de Mascara, 29000 Mascara, Algeria. 5.—Department of Physics and Astronomy, College of Science, King Saud University, P.O. Box 2455, Riyadh 11451, Saudi Arabia. 6.—Department of Physics, St. Xavier's College, Navrangpura, Ahmedabad 380009, India. 7.—Materials Modeling Lab, Department of Physics, Islamia College University, Peshawar, Pakistan. 8.—e-mail: khenata_rabah@yahoo.fr

Semi-Heusler materials are intensively investigated due to their potential use in diverse applications, such as in spintronics and green energy applications. In this work, we employ the density functional theory to calculate the structural, electronic, elastic, thermal and optical properties of the VRuSb, NbRuSb and TaRuSb semi-Heusler compounds. The calculated results for the lattice constants, bulk moduli and their corresponding pressure derivative values are in fairly good agreement with previous works. In addition, besides the local density approximation, the modified Becke–Johnson exchange potential is also used to improve the value of the band gaps. The bonding nature reveals a mixture of covalent and ionic bonding character of the VRuSb, NbRuSb and TaRuSb compounds. Furthermore, the elastic constants (C_{ij}) and the related elastic moduli confirm their stability in the cubic phase and demonstrate their ductile nature. We also analyze the influence of the pressure and temperature on the primitive cell volume, heat capacity, volume expansion coefficient, and Debye temperature of the semi-Heusler compounds. Additionally, we investigate the optical properties, such as the complex dielectric function, refractive index, reflectivity, and the energy loss function.

Key words: Elastic constants, optoelectronic properties, thermal properties, density functional theory

INTRODUCTION

Building on the basic understanding of the crystal structure of the Heusler materials, several investigations have revealed the shape memory in full-Heusler compounds and the discovery of semi-

Heusler compounds. These observations and discoveries have provided a profound understanding on the electronic structures and other properties of these materials and their use in diverse technologies. Semi-Heusler compounds/alloys generally exhibit a cubic structure with the XYZ composition,¹ whereas complete Heusler materials are composed of a structure according to the X_2YZ pattern, where X and Y are transition elements, and the Z element

belongs to the III-V main group. XYZ crystalline structures are obtained by removing one X element from the full-Heusler X_2YZ pattern, resulting in the (1/2, 1/2, 1/2) vacant site of the crystal unit cell consisting of four interpenetrating fcc sublattices. Intermetallic semi-Heusler materials with 18 electrons in their valence band typically exhibit a small band gap with a stable structure. The narrow band gap at the Fermi level and the voids in the crystal structures in these compounds make them promising candidates for use in spintronics, green energy and thermoelectric applications. In addition, due to their magnetic and thermoelectric properties at high temperatures,²⁻⁴ this has further increased the interest in the semi-Heusler compounds.

In this work, we study the ternary semi-Heusler (SH) compounds composed of transition metals and metalloids: VRuSb, NbRuSb and TaRuSb. The calculations are performed on the lattice parameters, energy band gaps, elastic constants, thermal and optical properties by using the full potential (FP) linearized augmented plane wave plus local orbital (LAPW + lo) method at the level of the local density approximation (LDA), and the modified Becke-Johnson (mBJ) potential as implemented in the WIEN2k computational code. We found that the mBJ potential is an efficient approach for improving the values of the band gaps for the herein studied compounds, which is similar to the findings of the other studies concerning different materials.^{5,6} This paper is organized in the following manner: in the next section, we describe the computational details used in the present work. The “[Results and Discussion](#)” section contains our results and discussion, and in the “[Conclusions](#)” section, we summarize our results.

COMPUTATIONAL DETAILS

The WIEN2k⁷ computational package is a direct application of the FP-LAPW/L(APW + lo) method developed by Blaha et al.,⁸ and it is considered to be one of the most accurate and modern computational methods for the calculations of the electronic structure of crystalline solids.^{9,10} Here, we use the package to study the structural, electronic, elastic and optical properties of the nonmagnetic semi-Heusler compounds XRuSb (where X = V, Nb, Ta). The exchange correlation (XC) potential is treated by the LDA of Perdew and Wang¹¹ and the generalized gradient approximation (GGA) of Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE).¹² In addition, the recent Tran and Blaha-modified Becke–Johnson (TB-mBJ)^{13–15} potential is also used for the calculation of the electronic and optical properties to overcome the well-known LDA and GGA underestimation of the band gaps. In this method, the crystal unit cell is partitioned into non-overlapping muffin-tin spheres (MT) surrounding each atomic and interstitial regions. Utilizing this approach, the potential and the corresponding charge density is expanded

into radial wave-functions multiplied with the spherical harmonics inside each muffin-tin sphere and as a Fourier series in the interstitial regions. A plane-wave cutoff parameter, $R_{\text{MT}}K_{\text{max}} = 8$, was used (where R_{MT} is the smallest radius of the muffin-tin spheres and K_{max} gives the magnitude of the largest \mathbf{k} -vector in the plane wave expansion). The atomic sphere radii of the atoms are chosen to be 2.3 Bohr for the Nb, Ru and V atoms and 2.4 Bohr for the Sb and Ta atoms, respectively. The spherical harmonics inside the muffin-tin spheres are expanded up to $l_{\text{max}} = 10$, while the Fourier expanded charge density was expanded up to $G_{\text{max}} = 12$ (a.u.)⁻¹. In addition, the integrals over the Brillouin zone are performed up to 56 \mathbf{k} -points in the irreducible Brillouin zone (IBZ), using the Monkhorst–Pack special \mathbf{k} -points approach.¹⁶ The electronic configurations used in our calculations for the V, Nb, Ta, Ru and Sb atoms are as follows: V: Z: 23 [Ar] 3d³ 4s², Nb: Z: 41 [Kr] 4d⁴ 5s¹, Ta: Z: 73 [Xe] 4f¹⁴ 5d³ 6s², Ru: Z: 44 [Kr] 4d⁷ 5s¹ and Sb: Z: 51 [Kr] 5s² 4d¹⁰ 5p³. In the calculations, the noble gas cores of these atoms are explicitly distinguished from the sub-shells of the valence electrons.

RESULTS AND DISCUSSION

Structural Properties

Lattice Parameters and Bulk Modulus

Concerning the ground state of our compound, we mention here that the properties of many Heusler compounds can be easily predicted by the valence electron count (VE).¹⁷ Half-Heusler compounds with VE = 18 (like our compounds), are diamagnetic semiconductors in the ideal case. By changing the valence electron number to VE = 17 or 19, the system turns into a paramagnetic or ferromagnetic metal, e.g. VCoSb and TiCoSn.¹⁸ The presented semi-Heusler materials have cubic structures with the formula XYZ, where the calculation of the lattice parameters occurs as follows: we combine the Y and Z elements, and the X element is varied every time.¹⁹ The crystal structure of the semi-Heusler XYZ materials is cubic, in which the X, Y and Z are positioned at (0.5, 0.5, 0.5), (0.25, 0.25, 0.25) and (0, 0, 0) in their respective unit cells, as shown in Fig. 1. To simulate the crystal structure, experimental values of the lattice parameters are used. The obtained results for the calculated lattice parameter a , bulk modulus B and its pressure derivative B' for the VRuSb, NbRuSb and TaRuSb compounds at the level of the LDA are computed by fitting the total energy versus volume data into the Murnaghan’s equation of state (EOS).²⁰ The results are summarized in Table I. From the analysis, our reported results in Table I are found to be in close agreement with the reported experimental data.^{4,21} For the bulk modulus to the best of our knowledge, there is no experimental data, hence our work will be a remarkable indication for further investigations.

We also remark that our compounds present large bulk modulus value, which may be the consequence of an important rigidity and stability in the compounds, and we further note that the bulk modulus increases in the same way as the atomic number of the X element.

Electronic Properties

Band Structure

In the present work, the energy band structure is determined using the computed equilibrium lattice parameters for the XRuSb (where $X = V, Nb,$ and Ta) compounds. The band gap of the semiconductor/insulator materials is well known to be severely underestimated using the LDA. Consequently, the nature of the narrow band gap for the metal/semimetal/semiconductor materials is not accurately identified. To overcome this issue, we have used the mBJ-LDA approximation where Fig. 2a, b, and c display the band structures of the VRuSb, NbRuSb and TaRuSb compounds, respectively, which are calculated using the LDA and the mBJ-LDA approach.

It is also observed that the valence band maximum (VBM) occurred at the L-point, while the conduction band minimum (CBM) is located at the

X-point. Hence, our compounds are indirect band gap semiconductors.

The results of the energy band gap values obtained using the LDA, GGA and mBJ-LDA approximation, along with the other theoretical results, are summarized in Table II. The qualitative natures of the band structures obtained with both approximations are clearly quite similar to each other, with remarkable homo polar gaps between -6 eV and -9 eV, and this is a strong indication of the ionic character in those compounds.

From Table II, it can be observed that the band gap values calculated within the LDA approach (0.20 eV, 0.31 eV and 0.65 eV for the VRuSb, NbRuSb and TaRuSb compounds, respectively) are in good agreement with the previously reported calculations.⁴ On the other hand, the calculated energy band gaps using the GGA (mBJ-LDA) approximation are found to be 0.22 (0.64) eV, 0.38 (0.51) eV and 0.66 (0.88) eV for the VRuSb, NbRuSb and TaRuSb compounds, respectively. This clearly indicates that the results obtained with the mBJ-LDA approximation are superior to those obtained by using the simple LDA and GGA. From Table III, we show that the band gap values obtained within both the LDA and GGA increase with the increase of the atomic number of the X element. This is in good agreement with the theoretical statement that in ternary compounds XYZ containing binary $[YZ]^{-n}$ sublattice, it is partially filled with electropositive cations X . In addition, the size of the band gap increases with the electropositive character of the X element.^{22,23} The band structures of the VRuSb, NbRuSb and TaRuSb compounds exhibit similar bands near -9 eV (as shown in Fig. 2), highlighting the characteristic bands of the semi-Heusler compounds. Finally, we note that the investigated compounds present a mixture of light and heavy bands where the combination of heavy and light bands has been reported in the literature to be responsible for good thermoelectric performance.²⁴

To identify the contributions of various states to band formation, the total and partial densities of states (TDOS and PDOS) for the studied compounds were calculated and are displayed in Fig. 3. It is

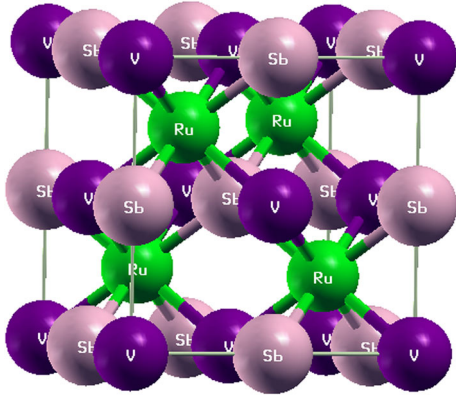


Fig. 1. The crystal structure of the Semi-Heusler VRuSb compound.

Table I. The calculated lattice parameter a , bulk modulus B and its pressure derivative B' for the VRuSb, NbRuSb, and TaRuSb compounds

	Lattice (\AA)	B (GPa)	B'
VRuSb			
This work	5.940	190.35	5.1136
Other calculations	6.065 ^{4,21}		
NbRuSb			
This work	6.099	194.90	4.4161
Other calculations	6.134 ^{4,21}		
TaRuSb			
This work	6.097	203.59	4.7786
Other calculations	6.135 ^{4,21}		

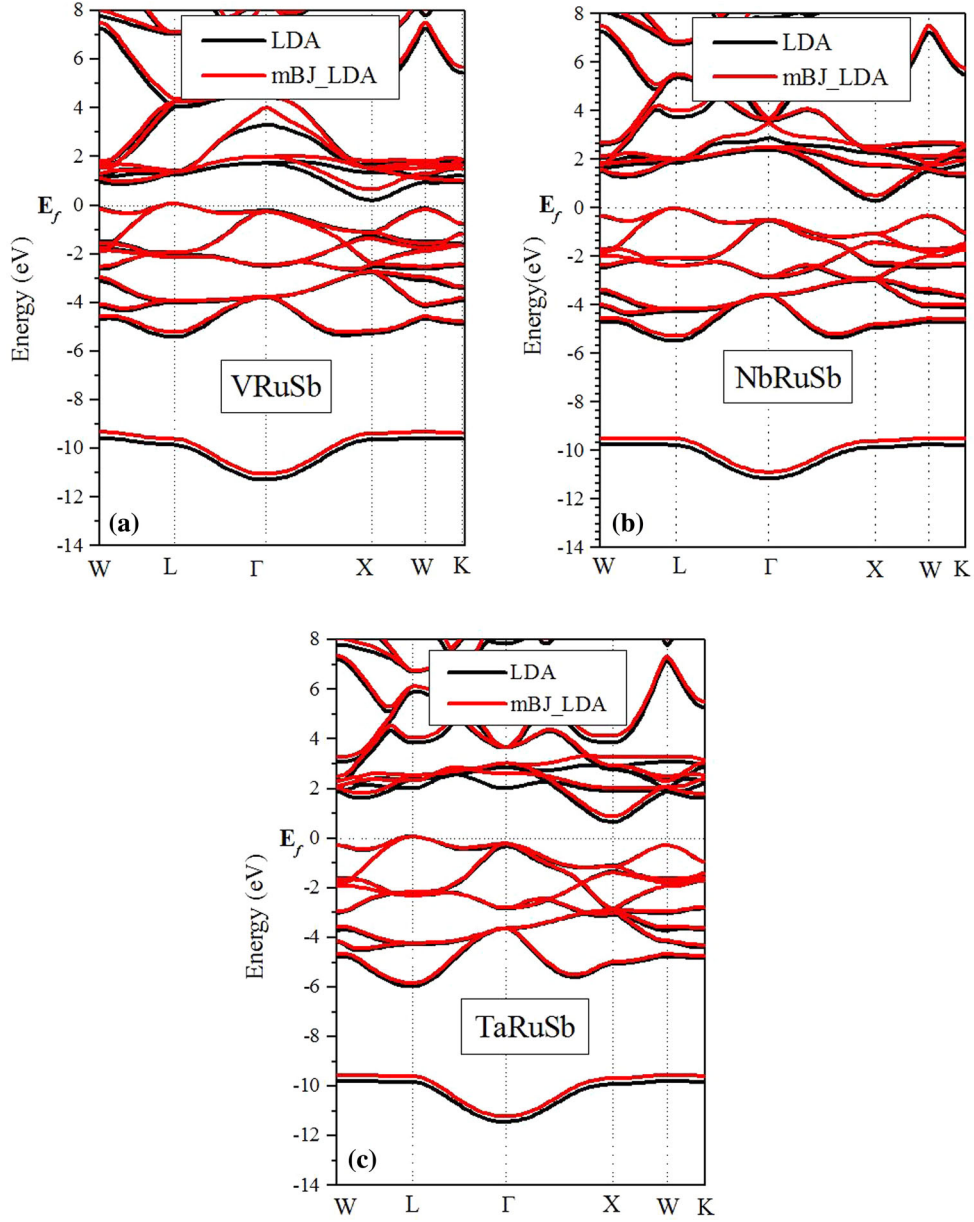


Fig. 2. The band structure of the Semi-Heusler compounds: (a) VRuSb, (b) NbRuSb, and (c) TaRuSb utilizing the LDA and the mBJ-LDA approximations as the exchange correlation energy functional. The energy levels are referenced with respect to the Fermi level, E_f (where E_f corresponds to 0 eV).

Table II. The band gaps of the VRuSb, NbRuSb and TaRuSb compounds using the LDA and the new MBJLDA as the exchange correlation energy functional (all energies are in eV)

Compounds	E_g with LDA	E_g with GGA	E_g with mBJ
VRuSb			
This work	0.20	0.22	0.64
Other calculations	0.22 ⁴		
NbRuSb			
This work	0.31	0.38	0.51
Other calculations	0.36 ⁴		
TaRuSb			
This work	0.65	0.66	0.88
Other calculations	0.65 ⁴		

Table III. The calculated elastic constants (C_{11} , C_{12} , C_{44}), bulk modulus (B), Young's modulus (E), shear modulus (G , G_V , G_R), Poisson's ratio (ν), anisotropic ratio (A), Kleinman parameter (ζ) and the ratio (B/G) corresponding to the VRuSb, NbRuSb, and TaRuSb compounds in the cubic phase using the LDA

Compounds	C_{11} (GPa)	C_{12} (GPa)	C_{44} (GPa)	B (GPa)	E (GPa)	G (GPa)	G_V (GPa)	G_R (GPa)	ν	A	ζ	B/G
VRuSb	265.378	154.680	123.837	191.58	232.63	89.63	96.44	82.83	0.2976	2.23	0.69	2.13
NbRuSb	290.501	145.249	109.083	193.66	239.77	92.67	95.50	97.46	0.2936	1.50	0.62	2.08
TaRuSb	306.246	156.699	122.192	206.55	259.08	103.22	82.83	103.22	0.2909	1.63	0.63	2.05

observed that the studied compounds present similar DOS profiles and the densities in all energies intervals come from a mixture of the three constituent elements with equal contributions. Around the Fermi level (dotted line), the major contribution to the density of state is due to the d orbital from both the ruthenium and (V, Ta, Nb) atoms. The s orbital of the antimony (Sb) atoms contributes strongly between -12 eV and -9 eV. Between -5 eV and the Fermi level, the contribution comes essentially from the p orbital of the antimony atoms. Above the Fermi level, the density of states is composed from a mixture of the s , p and d orbitals. From this analysis, we can suggest that the d electrons of the Ruthenium and (V, Ta, Nb) atoms will play a major role in the transport properties.

Charge Density

Half-Heusler (XYZ) compounds can be described with a simple model in which the X element transfers its valence electrons to the more electronegative elements Y and Z . In this simplified model, they become stable, closed shell ions, i.e., a d^{10} configuration and a s^2p^6 configuration for the Y and Z elements, respectively. This procedure requires 18 valence electrons and formally empties the valence atomic orbitals of the X element. Consequently, the filled levels of the d^{10} and s^2p^6 ions are stabilized by the empty levels of the X element in terms of the two-electron two-orbital stabilizing interactions. Due to the closed shell configuration, the half-Heusler compounds with 18 valence electrons are particularly stable. Changing the valence electron number to a different value will usually cause the compounds to become magnetic and crystallize in a different crystal structure.²⁵

To determine the nature and character of the bonds between the atoms and to explain the charge transfer properties of the bonds in the XRuSb (X = V, Nb and Ta) compounds, the electronic charge density of the compounds is calculated, because it represents a practical and simple means of determining the interrelationship and the analysis of their bonding characters. Hence, to understand the bond character of the VRuSb, NbRuSb and TaRuSb compounds, the total valence charge density in the densest plane (110) is calculated, and the corresponding calculated charge density contours are shown in Fig. 4a, b, and c for the VRuSb,

NbRuSb and TaRuSb compounds, respectively. As shown in Fig. 3, there is a sizeable amount of charge density between the X(X: V, Nb, Ta) atoms and the Ru atoms, as well as between the X(X: V, Nb, Ta) atoms and the Sb atoms, whereas the charge density between the Ru and Sb atoms is found to be comparatively small. This result may be due to the electro-negativity values (according to the Pauling scale²⁶) of about 1.63, 1.60, 1.50, 2.05 and 2.20, corresponding to the V, Nb, Ta, Sb and Ru atoms, respectively, where they are in close proximity with each other. The outermost electrons of the Sb atom appear to be polarized to some extent in the direction of the Ru atom, which reflects a low polarization of the outer electrons of the Sb atom in the direction towards the Ru atom. Moreover, from further analysis, as shown in Fig. 4a, b, and c, a substantial transfer of charge from the X and Y atomic spheres to the interstitial region that is lying in between them is observed. This charge transfer signifies the directional covalent nature of the X-Ru bond, which is similar to other semi-Heusler XYZ compounds.²⁷ Similarly, the interaction between the (X = V, Nb, Ta) atoms and the Ru (Y) atoms, respectively, also confirms a covalent bonding character between them.

Elastic Properties

The elastic constants, C_{ij} , are fundamental and indispensable for describing the mechanical properties of materials. These constants provide significant information about the structural stability and the binding features of the adjacent atomic planes. In this work, the elastic constants, C_{ij} , are obtained by using the Charpin method as implemented in the WIEN2k code,⁷ where the computed elastic constant values for the VRuSb, NbRuSb and TaRuSb compounds are given in Table III. It is well known that the C_{11} constant measures the unidirectional compression induced along the principal crystallographic directions. From Table III, it can be seen that the C_{11} constant for all three compounds is much higher than the C_{44} constant, highlighting that these compounds show a weaker resistance to the pure shear deformation as compared to the unidirectional compression resistance.²⁸ The required stability criteria^{29,30} of $C_{11} - C_{12} > 0$, $C_{11} > 0$, $C_{44} > 0$ and $(C_{11} + 2C_{12}) > 0$ are found to be satisfied by the VRuSb, NbRuSb and TaRuSb

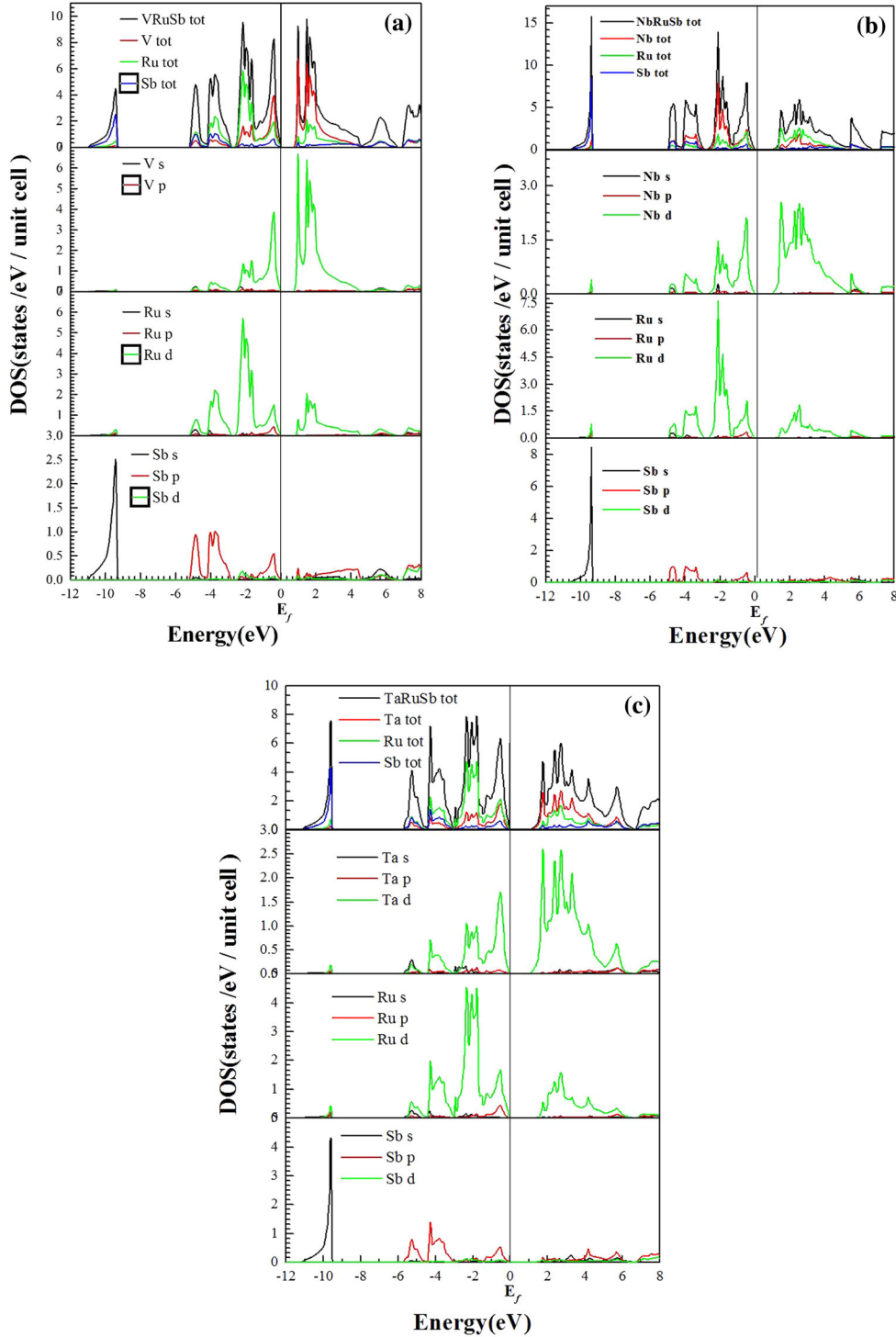


Fig. 3. The total and partial density of state of the Semi-Heusler compounds (a) VRuSb, (b) NbRuSb, and (c) TaRuSb utilizing the mBJ-LDA approximations as the exchange correlation energy functional. The energy levels are referenced with respect to the Fermi level, E_f (where E_f corresponds to 0 eV).

compounds, hence indicating that they are elastically stable. Note that the comparison of the calculated value of B (which is obtained by fitting the total energy data versus volume in the Murnaghan's equation of state²⁰) as mentioned in Table I, with

the calculated results from the elastic constants expression given in Table III are found to be almost identical. This similarity validates the correctness and precision of the calculated elastic constants values for the VRuSb, NbRuSb and TaRuSb

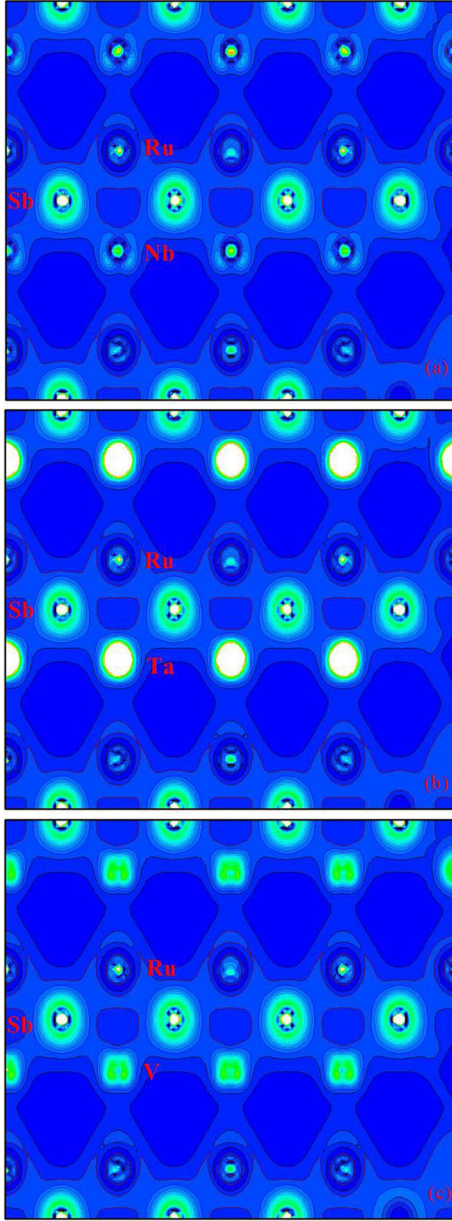


Fig. 4. The electron charge density of the Semi-Heusler compounds: (a) NbRuSb, (b) TaRuSb and (c) VRuSb utilizing the LDA and the mBJ-LDA approximations as the exchange correlation energy functional.

compounds. From these elastic constants, other elastic properties that are important for various technological applications are determined, such as the anisotropy parameter (A), the Poisson's ratio (ν), the Young's modulus (E), the shear modulus (G) and the Kleinman parameter ' ζ '.³¹⁻³⁴ The calculated values of the above parameters are also listed in Table III. In view of Table III, we can mention the following points:

- (1) The calculated parameters (A) are greater than 1 for all three (VRuSb, NbRuSb and TaRuSb) compounds, which characterizes them as anisotropic crystals.
- (2) The obtained values of the Young's modulus (E) and the shear modulus (G) are large, which allows us to affirm the rigidity of those compounds.
- (3) The Poisson's ratio (ν) of all three compounds computed at the level of the LDA are all greater than 0.26, which allows us to say that according to the Frantsevich et al.³⁵ rule, our compounds are ductile material.
- (4) According to Pugh³⁶ criterion, the calculated ratio, B/G affirms the ductile nature of our materials.
- (5) From the comparison of the E and G results for the VRuSb, NbRuSb and TaRuSb compounds, the order is observed as $TaRuSb > NbRuSb > VRuSb$, which demonstrates that the TaRuSb compound is more resistant to tensile and shear strength than the NbRuSb and VRuSb compounds.
- (6) Using the empirical relation of Fine et al.,³⁷ the calculated melting points of the TaRuSb, NbRuSb and VRuSb compounds are found to be 2121.3958 K, 2269.855 K and 2362.937 K respectively. This indicates the resistance of these compounds in a wide range of temperature.

Thermal Properties

Analysis of the thermal properties of materials provides information about their phase stability,

Table IV. The selection of the thermal properties at 300 K: thermal expansion coefficient (α in 10^{-5} K^{-1}), vibrational contribution to the volume and pressure constant heat capacities (C_v and C_p in J/mol K), isothermal and adiabatic bulk moduli (B and B_s , in GPa), Debye temperature (θ_D in K) for the VRuSb, NbRuSb, and TaRuSb compounds

Compounds	A	C_p	C_v	B	B_s	θ_D
VRuSb	2.62	68.07	66.86	184.67	188.02	455.83
NbRuSb	2.38	68.62	67.52	189.05	192.13	434.89
TaRuSb	2.45	70.02	68.80	196.44	199.91	392.21

melting point, strength, bonding nature, etc. In this work, we calculated the thermal properties of the intermetallic semi-Heusler, ternary compounds (VRuSb, NbRuSb and TaRuSb) using a density functional theory based approach. To determine the thermal properties, the quasi-harmonic Debye model (realized in the GIBBS computer code and integrated in the WIEN2k computational package) is used.³⁸ The obtained thermal properties, at room temperature, for the VRuSb, NbRuSb and TaRuSb ternary compounds are presented in Table IV. It is seen that the TaRuSb compound has a comparatively larger bulk modulus value than the other two compounds, which reflects its more compact nature. In contrast, the NbRuSb and VRuSb compounds show slightly larger thermal expansion coefficient values than the TaRuSb compound. However, the TaRuSb compound presents the highest heat capacity among the three compounds, as observed in Table IV. On the other hand, the value of the heat capacity (C_v) at higher temperature for all the three crystal structures reaches the value of the classical limit of Dulong & Petit, $3R = 15R$ (74.70 J/mol K) (as shown in Fig. 5). Finally, we mention that our compounds present high Debye temperatures, which indicates that they may present important thermal conductivities.

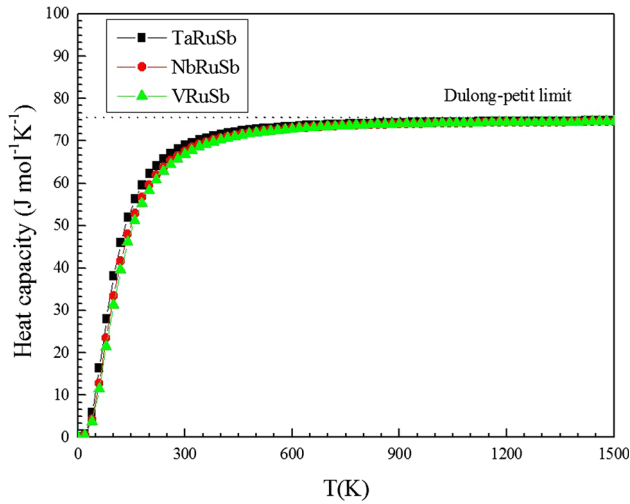


Fig. 5. The variation of the heat capacities, C_v , with temperature for the XRuSb (where X = V, Nb, Ta) compounds.

Optical Properties

The study of the optical properties is extremely important for the identification of the internal structure of the materials. The semi-Heusler compounds (VRuSb, NbRuSb and TaRuSb) with the cubic crystal structures only require the electric tensor components to determine their optical properties via the frequency dielectric function $\varepsilon(\omega)$.^{39,40}

Using the calculated values of the $\varepsilon_1(\omega)$ and $\varepsilon_2(\omega)$ quantities (ε_1 and ε_2 are the real and the imaginary part of the dielectric function), calculations of the essential optical parameters, such as the refractive index, $n(\omega)$, extinction coefficient, $K(\omega)$, reflectivity, $R(\omega)$ and the energy loss function, $L(\omega)$, are performed.⁴¹ The calculated results of the optical parameters: $\varepsilon_2(\omega)$, $\varepsilon_1(\omega)$, $n(\omega)$, $R(\omega)$ and $L(\omega)$, are presented in Table V and are displayed in Figs. 6, 7, 8, and 9 over the photon energy range of 0 eV to 40 eV. The characteristics of the $\varepsilon_2(\omega)$ spectra determine the absorption behavior of the VRuSb, NbRuSb and TaRuSb compounds. In the graphical presentation of the $\varepsilon_2(\omega)$ spectra as displayed in Fig. 6, the occurrence of the threshold energy is observed to occur at $E_0 = 0.55$ eV, 0.48 eV and 0.80 eV for the VRuSb, NbRuSb and the TaRuSb compounds, respectively, where these values correspond to the fundamental gap energies at the equilibrium state. From the graphical representation of the $\varepsilon_2(\omega)$ spectra as shown in Fig. 6, strong absorption peaks are observed over the energy ranges of 0.55 eV to 40 eV, 0.48 eV to 40 eV and 0.80 eV to 40 eV for the VRuSb, NbRuSb and the TaRuSb compounds, respectively. However, the maximum absorption peaks are positioned at energy values of 46.99 eV, 43.99 eV and 38.93 eV for the VRuSb, NbRuSb and TaRuSb compounds, respectively. The occurrence of the peaks between the energy ranges of approximately 1.23 eV to 25 eV is due to the electronic transitions from the valence bands into the conduction bands. Similarly, the $\varepsilon_1(\omega)$ spectra that represent the real part of the dielectric function, as shown in Fig. 6, provide information about the electronic polarizability of the materials under investigation. The results for the static dielectric constant at the frequency equal to zero are: $\varepsilon_1(\omega) = 27.3139$, 21.7598 and 18.3062 for the VRuSb, NbRuSb and the TaRuSb compounds, respectively. Beyond the zero frequency value, the values of the $\varepsilon_1(\omega)$ spectra start to increase for all three compounds before reaching a maximum peak,

Table V. The optical dielectric constant, $\varepsilon(0)$, and the refractive index, $n(0)$, for the VRuSb, NbRuSb, and TaRuSb compounds at zero frequency

Parameters	VRuSb	NbRuSb	TaRuSb
$\varepsilon(0)$	27.3139	21.7598	18.3062
$n(0)$	5.2262	4.6647	4.2785
$R(0)$	0.4592	0.4196	0.3881

First Principles Investigation of the Elastic, Optoelectronic and Thermal Properties of XRuSb: (X = V, Nb, Ta) Semi-Heusler Compounds Using the mBJ Exchange Potential

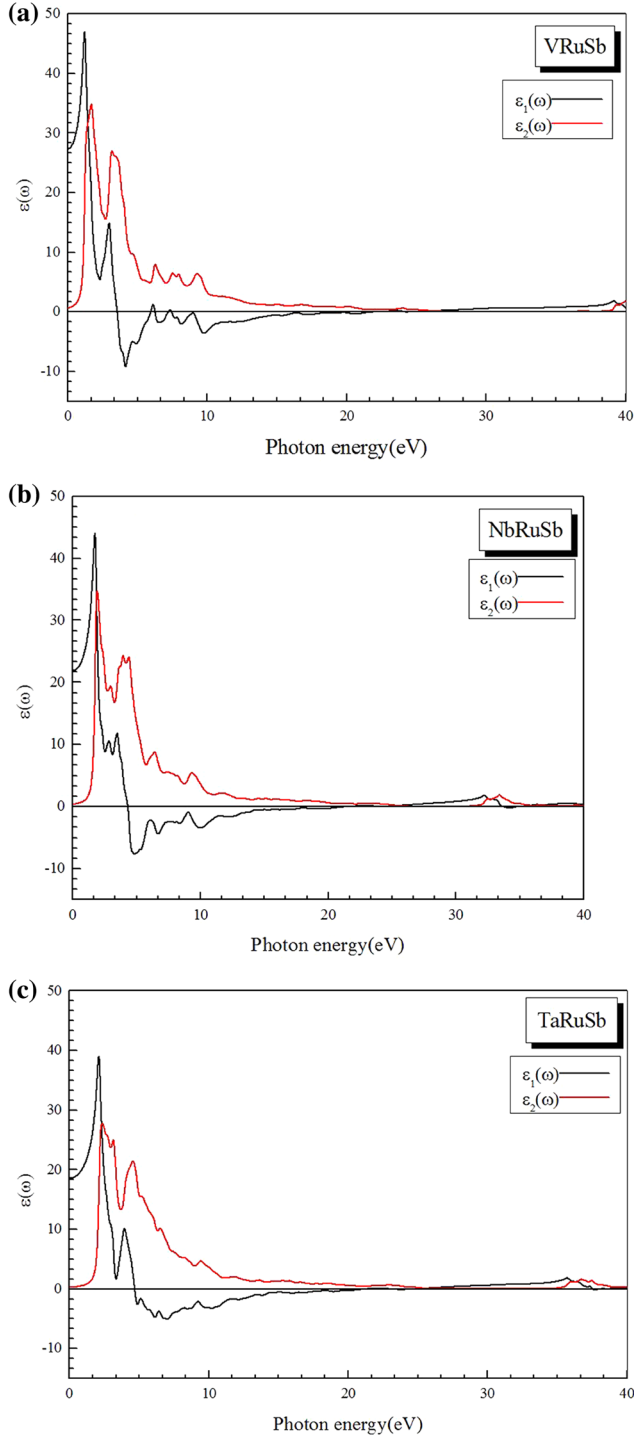


Fig. 6. The spectra of the real $\epsilon_1(\omega)$ and imaginary $\epsilon_2(\omega)$ parts of the dielectric function $\epsilon(\omega)$ for the (a) VRuSb, (b) NbRuSb, and (c) TaRuSb compounds.

followed by attaining a minimum value on the negative y -axis scale (as shown in Fig. 6). The calculated results of the refractive index are displayed in Fig. 7, where the static refractive index, $n(0)$, is observed to have values equal to 5.23, 4.66 and 4.28 for the VRuSb, NbRuSb and the TaRuSb

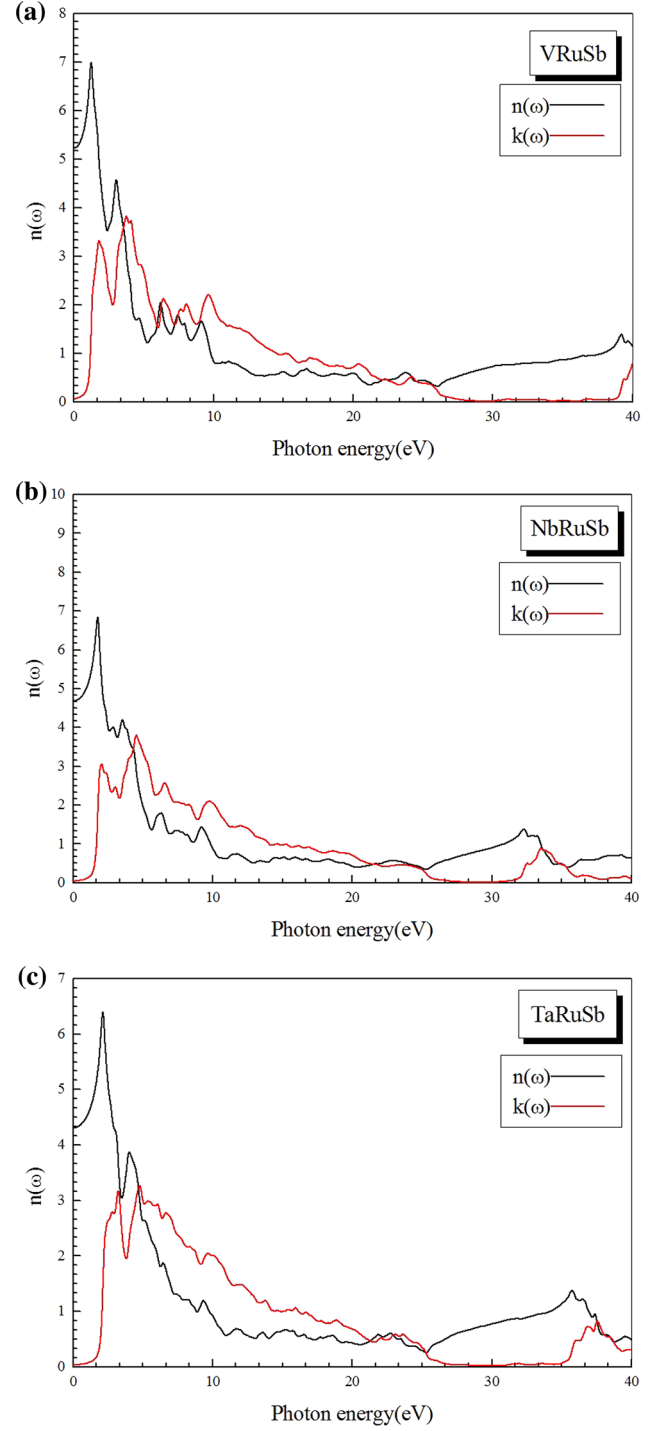


Fig. 7. The refractive index spectra, $n(\omega)$, for the (a) VRuSb, (b) NbRuSb, and (c) TaRuSb compounds.

compounds, respectively. In addition, the results obtained for the static refractive index from the real part of the dielectric function are found to satisfy the condition $n(0) = \epsilon_1(\omega)^{\frac{1}{2}}$, which also validates the results obtained from Fig. 7. As the values of the refractive indices are greater than 1 for all three ternary compounds, the photons entering these

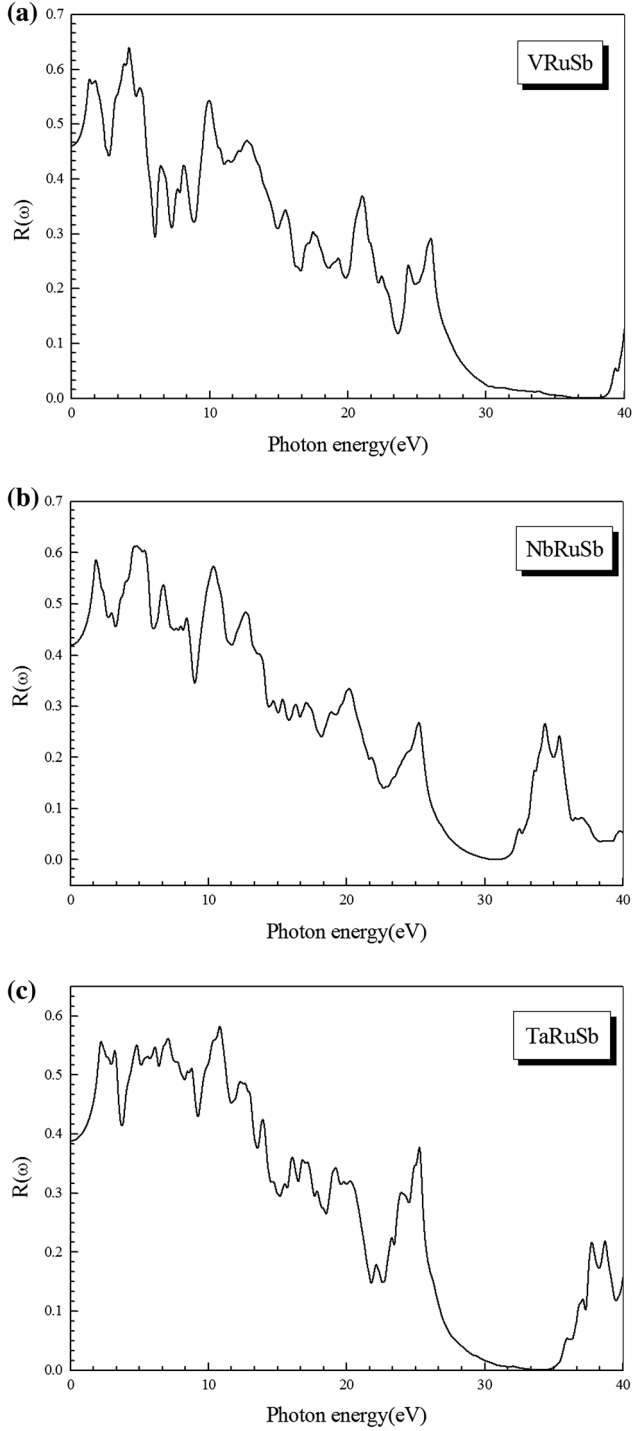


Fig. 8. The reflectivity spectra, $R(\omega)$, for the (a) VRuSb, (b) NbRuSb, and (c) TaRuSb compounds.

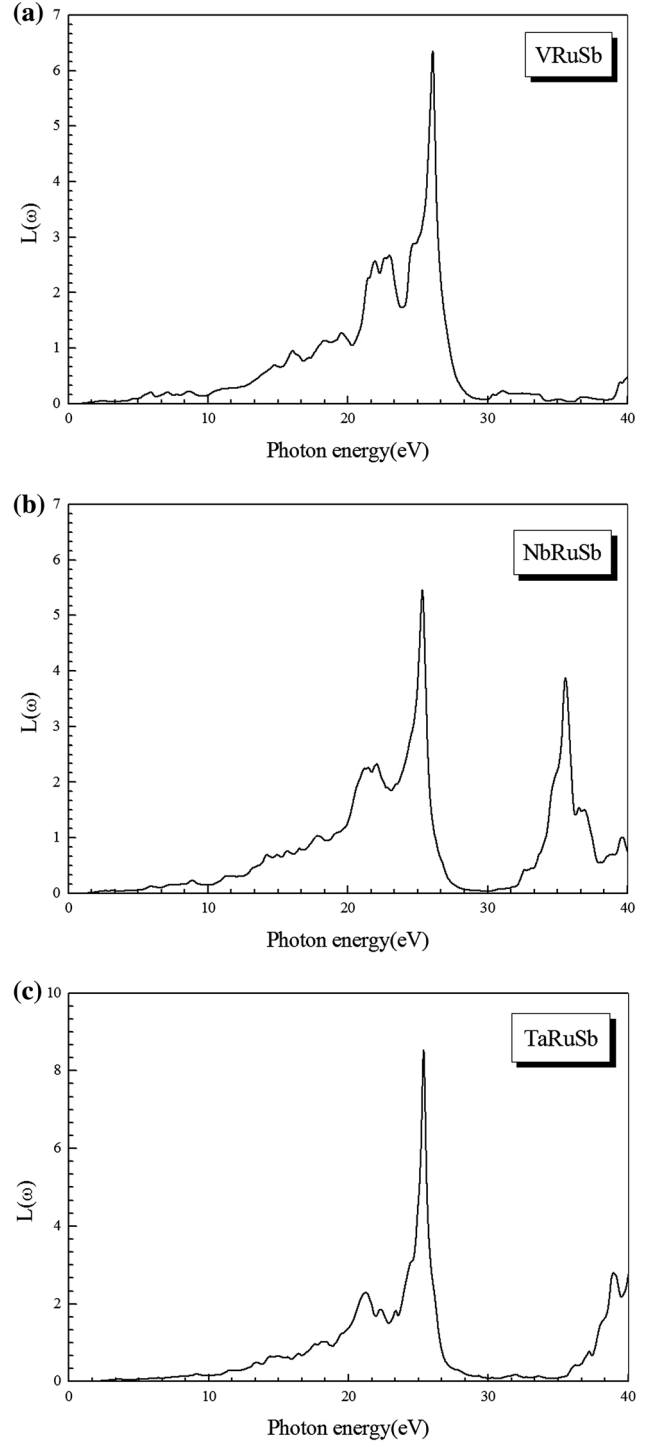


Fig. 9. The electron energy loss spectra, $L(\omega)$, for the (a) VRuSb, (b) NbRuSb, and (c) TaRuSb compounds.

materials are slowed down by interactions with the electrons in the materials.

The obtained results of the $R(\omega)$ spectra are shown in Fig. 8 where the reflectivity values are $R(0) = 0.4592$, 0.4196 and 0.3881 for the VRuSb, NbRuSb and the TaRuSb compounds, respectively, at zero frequency. As shown in Fig. 8, the reflectivity values are small in the energy range of the

infrared and visible part of the electromagnetic spectra, which highlights the transparent nature of the three ternary compounds in this energy range. On the other hand, $L(\omega)$ is a parameter describing the loss of energy of a fast electron while passing through a material, and is shown in Fig. 9. In the $L(\omega)$ spectra corresponding to the XRuSb (where

X = V, Nb, and Ta) compounds, the highest peaks correspond to the plasma resonance frequencies for these materials. Figure 9 also shows that the sharp structure of the $L(\omega)$ spectra occurs approximately at the energy value of 26 eV, which corresponds to a rapid reduction of reflectance. Furthermore, the resonant energy loss can be observed at the energy values of 26.12 eV, 25.33 eV and 25.40 eV for the VRuSb, NbRuSb and TaRuSb compounds, respectively.

CONCLUSIONS

We have presented the *ab initio* calculations of the structural, electronic, elastic, thermal and optical properties of the XRuSb (where X = V, Nb, Ta) compounds using the FP-LAPW methodology. The obtained results of the structural parameters and the energy band-gap values utilizing the LDA and the mBJ-LDA exchange–correlation energy/potential functional, respectively, are in good agreement with other theoretical calculations and also with the available experimental results. Additionally, the results of the bulk modulus, calculated using the relationship based on the elastic constants, are nearly identical to the obtained results from the EOS. Moreover, the elastic constants indicate that the studied compounds (VRuSb, NbRuSb and TaRuSb) are anisotropic and satisfy the criteria for mechanical stability in their cubic phase. Importantly, the results of the band structure show that the XRuSb (where X = V, Nb, Ta) compounds with the maximum valence band and the minimum conduction band at the L and X symmetry points, respectively, are indirect band-gap semiconductors, which is in good agreement with the previous available studies. The nature of the chemical bonding in these compounds was found to be a mixture of the covalent and ionic character. On the other hand, the quasi-harmonic Debye model was used to investigate the thermal properties of the compounds over a wide range of temperatures, from 0 K to 1500 K. The optical properties, such as the dielectric function, reflectivity, refractive index, and electron energy loss, were studied in the energy range from 0 eV to 40 eV. Furthermore, our calculations presented in this work indicate the usefulness of the XRuSb (where X = V, Nb, Ta) compounds for potential applications in temperature sensors and solar cells.

ACKNOWLEDGEMENTS

The authors (Khenata and Bin-Omran) acknowledge the financial support provided by the Deanship of Scientific Research at King Saud University for funding the work through the Research Group Project N0 RPG-VPP-088.

REFERENCES

1. R.A. de Groot and K.H.J. Buschow, *J. Magn. Magn. Mater.* 5457, 1377 (1986).

2. H. Hohl, A.P. Ramirez, C. Goldmann, G. Ernst, B. Wolfing, and B. Ernst, *J. Phys.: Condens. Matter* 11, 1697 (1999).
3. D.P. Young, P. Khalifah, and R.J. Cava, *J. Appl. Phys.* 87, 317 (2000).
4. J. Yang, H. Li, T. Wu, W. Zhang, L. Chen, and J. Yang, *J. Adv. Funct. Mater.* 18, 2880 (2008).
5. B. Ul Haq, R. Ahmed, and S. Goumri-Said, *J. Sol. Energy Mater. Solids* 130, 6 (2014).
6. A. Djied, T. Seddik, O. Merabiha, G. Murtaza, R. Khenata, R. Ahmed, S. Bin-Omran, Ş. Uğur, and A. Bouhemadou, *J. Alloy Compd.* 622, 812 (2015).
7. P. Blaha, K. Schwarz, G.K.H. Madsen, D. Kvasnicka, and J. Luitz, *WIEN2k: An Augmented Plane Wave + Local Orbitals Program for Calculating Crystal Properties*, ed. K. Schwarz (Wien: Technische Universität Wien, 2001).
8. P. Blaha, K. Schwarz, and J. Luitz, *WIEN97: A Full Potential Wave Package for Calculating Crystal Properties* (Wien: Vienna University of Technology, 2001).
9. K.M. Wong, S.M. Alay-e-Abbas, A. Shaukat, Y. Fang, and Y. Lei, *J. Appl. Phys.* 113, 014304 (2013).
10. K.M. Wong, S.M. Alay-e-Abbas, Y. Fang, A. Shaukat, and Y. Lei, *J. Appl. Phys.* 114, 034901 (2013).
11. J.P. Perdew and Y. Wang, *Phys. Rev. B* 45, 13244 (1992).
12. J.P. Perdew, S. Burke, and M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.* 77, 3865 (1996).
13. F. Tran and P. Blaha, *Phys. Rev. Lett.* 102, 226401 (2009).
14. A.D. Becke and M.R. Roussel, *Phys. Rev. A* 39, 3761 (1989).
15. A.D. Becke and E.R. Johnson, *J. Chem. Phys.* 124, 221101 (2006).
16. J. Pierre, R.V. Skolozdra, J. Tobola, S. Kaprzyk, C. Hordequin, M.A. Kouacou, I. Karla, R. Currat, and E. Lelièvre-Berna, *J. Alloy Compd.* 262, 101 (1997).
17. T. Graf, C. Felser, S.S.P. Parkin, and J. Prog, *Solid State Chem.* 39, 1 (2011).
18. P.J. Webster and K.R.A. Ziebeck, *Alloys and Compounds of d-Elements with Main Group Elements, Landolt-Bornstein New Series Group III, Part 2*, vol. 19c, ed. H.P.J. Wijn (Berlin: Springer, 2001), p. 75.
19. W. Feng, D. Xiao, Y. Zhang, and Y. Yao, *Phys. Rev. B* 82, 235121 (2010).
20. F.D. Murnaghan, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* 30, 5390 (1944).
21. P. Villars and L.D. Calvert, *Pearson's Handbook of Crystallographic Data for Intermetallic Phases*, vol. 1–3 (Metals Park: American Society for Metals, 1986), p. 3258.
22. D. Kieven, R. Klenk, S. Naghavi, C. Felser, and T. Gruhn, *Phys. Rev. B* 81, 075208 (2010).
23. D. Zou, S. Xie, and Y. Liu, *J. Alloy Compd.* 570, 150 (2013).
24. A. Rehr, T.Y. Kuramoto, S.M. Kauzlarich, J.D. Castillo, and D. Webb, *J. Chem. Mater.* 6, 93 (1994).
25. W. Kohn and L. Sham, *Phys. Rev.* 140, A1133 (1965).
26. W. Sargent, *Table of Periodic Properties of the Elements* (Skokie: Sargent-Welch Scientific, 1980), p. 80.
27. L. Offernes, P. Ravindran, and A. Kjekshus, *J. Alloy Compd.* 37, 439 (2007).
28. G. Murtaza, S.K. Gupta, T. Seddik, R. Khenata, Z.A. Alahmed, R. Ahmed, H. Khachai, P.K. Jha, and S. Bin Omran, *J. Alloy Compd.* 597, 36 (2014).
29. M. Born, *Proc. Camb. Philos. Soc.* 36, 160 (1940).
30. M. Born and K. Huang, *Dynamical Theory of Crystal Lattices*, ed. Clarendon (Oxford: Oxford University Press, 1956), p. 88.
31. E. Schreiber, O.L. Anderson, and N. Soga, *Elastic Constants and Their Measurements* (New York: McGraw-Hill, 1973), p. 40.
32. W. Voigt, *Lehrbuch der Kristallphysik*, ed. Taubner (Leipzig: Springer, 1929), p. 58.
33. A. Reuss and Z. Angew, *Math. Mech.* 9, 49 (1929).
34. M. Ustundag, M. Aslan, and B.G. Yalcin, *Comput. Mater. Sci.* 81, 471 (2014).
35. I.N. Frantsevich, F.F. Voronov, and S.A. Bokuta, *Elastic Constants and Elastic Moduli of Metals and Insulators*, ed. I.N. Frantsevich (Kiev: Naukova Dumka, 1983), p. 60.
36. S.F. Pugh, *Philos. Mag.* 45, 823 (1954).

37. M.E. Fine, L.D. Brown, and H.L. Marcus, *Scr. Metall.* 18, 951 (1984).
38. M.A. Blanco, E. Francisco, and V. Luana, *Comput. Phys. Commun.* 158, 57 (2004).
39. J.S. Tell, *Phys. Rev.* 104, 1760 (1956).
40. C. Ambrosch-Draxl and J.O. Sofo, *Comput. Phys. Commun.* 175, 1 (2006).
41. M. Dressel and G. Gruner, *Electrodynamics of Solids: Optical Properties of Electrons in Matter* (UK: Cambridge University Press, 2002), p. 95.