



Université 8 mai 1945 Guelma  
Faculté des Mathématiques et de l'Informatique et des Sciences de la Matière  
Département des Sciences de la Matière

## **Mémoire**

Présenté en vue de l'obtention du diplôme de **MAGISTER**

*Option : Physique de la Matière condensée*

*Présenté par : M<sup>er</sup> ADJAILIA Farouk*

---

---

### **Propriétés Structurales, Electroniques et Optiques des Composés Ternaires $\text{NaAlH}_4$ et $\text{LiAlH}_4$ .**

---

---

*Sous la direction de : Dr. Sacia Djeroud*

#### **DEVANT LE JURY**

<b>Président :</b>	Ahmed BOUFELFEL	Pr. Université de Guelma
<b>Encadreur :</b>	Sacia DJEROUD	M.C.A Université de Guelma
<b>Examineurs :</b>	Badis BENNECER	Pr. Université de Guelma
	Hafid BELKHIR	Pr. Université de Annaba
	Noureddine BOUKHAROUBA	Pr. Université de Guelma
<b>Invité</b>	Kamel ZANAT	M.C.B Université de Guelma

## *\* Remerciements \**

*Le travail présenté dans ce mémoire a été réalisé au sein du laboratoire de physique à l'université à Guelma dont le directeur est le professeur Ahmed Boufelfel que je remercie vivement d'avoir accepté de présider le jury de soutenance de ce mémoire.*

*Mes plus vifs remerciements s'adressent au docteur « Mme .S. Djeroud » maitre de conférences à l'université de Guelma, qui m'a encadré durant ces deux années, malgré son emploi du temps chargé, elle a toujours su être à l'écoute des étudiants de son équipe.*

*J'adresse aussi mes chaleureux remerciements à Monsieur Badis BENNECER, Professeur à l'université de Guelma ; à Monsieur Hafid Belkhir, Professeur à l'université de Annaba et Monsieur Nouredine BOUKHAROUBA, Professeur à l'université de Guelma pour avoir accepté d'être des examinateurs de ma thèse de magister, qu'ils trouvent ici l'expression de mon profond respect.*

*Je remercie infiniment tous ceux qui m'ont aidé de près ou de loin durant la réalisation de ce travail et en particulier les membres de notre équipe de recherche K. Zanat, F. Kalarass, A. Hamidani, M. souadkia et Fateh Amairia.*

*Je tiens à remercier également mes collègues Rabeh et Mohamed.*

# DÉDICACE

*Je Dédie Ce Travail A Mon Cher Père*

*Que Dieu Me Le Protège*

# Table des Matières

Introduction générale.....	01
----------------------------	----

## ***I LA STRUCTURE CRISTALLINE***

Introduction.....	04
I-1 Structure cristalline.....	04
I-1-1 Réseau cristallin.....	04
I-1-2 Réseau de Bravais.....	04
I-1-3 Maille primitive et maille conventionnelle.....	05
I-1-4 Maille primitive de Wigner Seitz.....	05
I-1-5 Réseau réciproque.....	06
I-1-6 Zone de Brillouin.....	07
Références.....	08

## ***II LA STRUCTURE ÉNERGÉTIQUE***

II-1 Introduction.....	09
II-2 Théorie de bandes.....	09
II-3 Isolant, semi-conducteur.....	09
II-4 Théorie de Bloch.....	10
II-5 Equation de Schrodinger.....	11
II-6 Densité d'états.....	12
II-7 Etude des propriétés optiques : .....	13
II-7-1 Rappel de quelques notions de base.....	13
Références.....	16

## ***III METHODES DE CALCUL***

III-1 Introduction.....	17
III-2 Approximation de Born-Oppenheimer.....	17
III-3 L'approximation de Hartree-Fock.....	18
III-4 La théorie de bandes.....	19
III-4-1 Théorie de Hohenberg-Kohn.....	19
III-4-2 Les équations de Kohn-Sham.....	20

III-5 La fonctionnelle de l'énergie et de corrélation.....	21
III-5-1 L'approximation de la densité totale.....	21
III-5-2 L'approximation du gradient généralisé.....	22
III-5-3 La résolution des équations de Kohn-Sham.....	22
III-6 Les méthodes de calcul.....	23
III- 6-1Introduction.....	23
III-6-2 Le potentiel cristallin.....	24
III- 6-3 Le potentiel de Muffin-Tin.....	25
III-6-4 La méthode de liaisons fortes.....	25
III 6-5 La méthode des orbitales Muffin-Tin.....	26
III-6-6 La méthode APW.....	27
Références.....	30

## ***IV LA METHODE DES ONDES PLANES AUGMENTEES ET LINEARISEES***

IV-1 Introduction.....	31
IV-2 Principe de la méthode LAPW.....	31
IV-3 Effet de l'énergie de linéarisation.....	33
IV-4 La construction des fonctions de base.....	33
IV-5 Représentation de la densité de charge.....	35
IV-5-1 La construction des étoiles.....	35
IV-5-2 La construction des harmoniques sphériques.....	37
IV-5-3 Détermination des potentiels.....	39
IV-5-3-1 Le potentiel coulombien.....	39
IV-5-3-2 Le potentiel d'échange et de corrélation.....	41
IV-6 Les équations variationnelles.....	42
IV-7 La structure du code wien 2k.....	43
IV-7-1 L'initialisation du calcul.....	45
IV-7-2 Le cycle auto cohérent.....	45
IV-7-3 Le calcul des propriétés.....	45
Références.....	47

## ***V RESULTATS ET DISCUSSION***

V-détails de calcul.....	48
--------------------------	----

V-1 Structure cristallographique.....	48
V-1-1 Le composé NaAlH <sub>4</sub> .....	48
V-1-2 Le composé LiAlH <sub>4</sub> .....	48
V-2 Propriétés structurales.....	51
V-2-1 Propriétés structurales du composé NaAlH <sub>4</sub> .....	51
V-2-2 Propriétés structurales du composé LiAlH <sub>4</sub> .....	53
V-3 Propriétés électroniques.....	56
V-3-1 Présentation de la structure de bande.....	56
V-3-1-1 Le composé NaAlH <sub>4</sub> .....	56
V-3-1-1-1 Etude de la densité d'états.....	57
V-3-1-2 Le composé LiAlH <sub>4</sub> .....	59
V-3-1-2-1 Etude de la densité d'états.....	61
V-4 Propriétés optiques.....	63
V-4-1 Propriétés optiques du composé NaAlH <sub>4</sub> .....	64
V-4-2 Propriétés optiques du composé LiAlH <sub>4</sub> .....	67
Références.....	74
<b>Conclusion générale</b> .....	<b>76</b>

## Liste des figures

I.1- maille primitive et conventionnelle du réseau cubique à faces centrées.....	5
I.2- maille de wigner-seitz du réseau cubique à faces centrées.....	6
III.1- cycle de calculs SCF pour la résolution des équations de kohn-cham.....	23
III.2- potentiel du muffin-Tin.....	25
IV.1- construction des étoiles.....	38
IV.2- construction des harmoniques sphériques du réseau.....	39
IV.3- équation de poisson par la méthode de pseudo-charge.....	40
IV.4- potentiel d'échange et de corrélation.....	41
IV.5- programme du calcul auto-cohérent du code wien 2k.....	43
V.1- variation de l'énergie totale en fonction de $NK_{pt}$ pour le composé $NaAlH_4$ par l'approximation GGA.....	50
V.2- variation de l'énergie totale en fonction de $RK_{max}$ pour le composé $NaAlH_4$ par l'approximation GGA.....	51
V.3- variation de l'énergie totale en fonction de volume pour le composé $NaAlH_4$ par l'approximation GGA.....	52
V.4- variation de l'énergie totale en fonction de $NK_{pt}$ pour les phases du composé $LiAlH_4$ par l'approximation GGA.....	53
V.5- variation de l'énergie totale en fonction de $RK_{max}$ pour les phases du composé $LiAlH_4$ par l'approximation GGA.....	54
V.6- variation de l'énergie totale en fonction de volume pour les phases du composé $LiAlH_4$ par l'approximation GGA.....	55
V.7- structure de bande du composé $\alpha-NaAlH_4$ par l'approximation GGA.....	57
V.8- densité d'états totale du composé $\alpha-NaAlH_4$ par l'approximation GGA.....	58
V.9- densité d'états partielle du composé $\alpha-NaAlH_4$ par l'approximation GGA.....	58
V.10- structure de bande du composé $\alpha-LiAlH_4$ par l'approximation GGA.....	60
V.11- densité d'états totale du composé $\alpha-LiAlH_4$ par l'approximation GGA.....	61
V.12- densité d'états partielle du composé $\alpha-LiAlH_4$ par l'approximation GGA.....	62
V-13 : variation de la partie réelle de la fonction diélectrique du composé $\alpha-NaAlH_4$ suivant les directions (xx) et (zz).....	64
V-14 : variation de la partie imaginaire de la fonction diélectrique du composé $\alpha-NaAlH_4$ suivant les directions (xx) et (zz).....	65
V-15: variation de l'absorption $\alpha(\omega)$ en fonction de l'énergie de photon incident du composé $NaAlH_4$ suivant les directions (xx) et (zz) .	65
V-16 : variation de l'indice $n(\omega)$ de réfraction en fonction de l'énergie de photon incident du composé $\alpha-NaAlH_4$ suivant les directions (xx) et (zz).....	66
V-17 : variation de la réflectivité en fonction de l'énergie du photon incident.....	66
V-18 : variation de la perte d'énergie de l'électron en fonction de l'énergie du photon incident du composé $\alpha-NaAlH_4$ selon les composantes (xx) et (zz).....	67
V-19: variation de la partie réelle de la fonction diélectrique du composé $\alpha-LiAlH_4$ suivant les directions (xx), (yy) et (zz).....	68
V-20 : variation de la partie réelle de la fonction diélectrique du composé $\alpha-LiAlH_4$ selon xy.....	68
V-21 : variation de la partie imaginaire de la fonction diélectrique du composé $\alpha-LiAlH_4$ suivant les directions (xx), (yy) et (zz).....	69

V-22 : variation de la partie imaginaire de la fonction diélectrique du composé  $\alpha$ -LiAlH<sub>4</sub> suivant la composante (xy).69

V-23 : variation de l'absorption  $\alpha$  ( $\omega$ ) en fonction de l'énergie de photon incident du composé  $\alpha$ -LiAlH<sub>4</sub> suivant les directions (xx), (yy) et (zz) .  
70

V-24: variation de l'indice de réfraction n ( $\omega$ ) en fonction de l'énergie de photon incident du composé  $\alpha$ -LiAlH<sub>4</sub> suivant les directions (xx), (yy) et (zz).  
71

V-25: variation de la réflectivité en fonction de l'énergie du photon incident du composé  $\alpha$ -LiAlH<sub>4</sub> suivant les directions (xx), (yy) et (zz).  
71

V-26: variation de la perte d'énergie de l'électron en fonction de l'énergie du photon incident du composé  $\alpha$ -LiAlH<sub>4</sub> selon les composantes (xx), (yy) et (zz)  
72



## Liste des tableaux

V.1- rayons de Muffin-Tin de chaque composé $\text{NaAlH}_4$ et $\text{LiAlH}_4$ .....	50
V V-2 : paramètres stables de la phase $\alpha\text{-NaAlH}_4$ et module de compression B et sa dérivée B' comparés avec l'expérimental et d'autres calculs	52
V-3 : paramètres stables de la phase $\alpha\text{-LiAlH}_4$ , le module de compression B et sa dérivée B', comparés avec l'expérimental et d'autres calculs	55
V-4 : bande interdite du composé $\alpha\text{-NaAlH}_4$ comparé avec l'expérimentale et d'autres calculs	59
V-5 : bande de valence du composé $\text{NaAlH}_4$ comparé avec les valeurs expérimentales et d'autres calculs	59
V-6 : bande interdite du composé $\alpha\text{-LiAlH}_4$ comparé avec l'expérimental et d'autres calculs.	
63V-7 : largeur de la bande de valence du composé $\alpha\text{-LiAlH}_4$ comparée avec les valeurs expérimentales et d'autres calculs.	63
V.4- rayons de Muffin-Tin de chaque atome pour les phases $\alpha$ -, $\beta$ -et $\gamma\text{-LiAlH}_4$ .....	57
V.5- paramètres stables de la structure $\alpha\text{-LiAlH}_4$ monoclinique (P21/c) par l'approximation GGA.....	62
V.6- bande interdite du composé $\alpha\text{-NaAlH}_4$ comparé avec l'expérimental et d'autres calculs.....	66
V.7- bande de valence du composé $\alpha\text{-NaAlH}_4$ comparé avec l'expérimental et d'autres calculs.....	66
V.8- bande interdite du composé $\alpha\text{-LiAlH}_4$ comparé avec l'expérimental et d'autres calculs.....	70
V.9- bande de valence du composé $\alpha\text{-LiAlH}_4$ comparé avec l'expérimental et d'autres calculs.....	70

## Résumé

*Le but de ce travail est d'étudier les propriétés structurales, électroniques et optiques des composés ternaires  $\text{NaAlH}_4$  et  $\text{LiAlH}_4$ . Pour cela on a utilisé la méthode des ondes planes augmentées linéarisées (LAPW) dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) implémentée dans le code Wien2K*

*Dans le calcul on a utilisé l'approximation du gradient généralisé (GGA).*

*A partir des tests de convergence on a déterminé les deux paramètres constitutifs de la méthode utilisée pour réaliser notre travail.*

*Les paramètres de structure à l'équilibre sont obtenus en minimisant l'énergie totale en fonction du volume ; la géométrie optimisée a été obtenue en minimisant les forces. Les structures de bandes et la densité d'états sont aussi étudiées dans les phases stables des composés  $\text{NaAlH}_4$  et  $\text{LiAlH}_4$ .*

*Les résultats obtenus montrent que ces composés ont des structures électroniques différentes. Pour  $\text{NaAlH}_4$ , le maximum de la bande de valence est au point  $\Gamma$  et le minimum de la bande de conduction est situé au point  $\Gamma$  : il s'agit d'un gap direct ( $\Gamma$ - $\Gamma$ ). Par contre  $\text{LiAlH}_4$  a un gap indirect ( $\Gamma$ -C).*

*Les résultats sont en bon accord avec les données expérimentales et les calculs*

*Les propriétés optiques ont été étudiées. La partie réelle et la partie imaginaire de la fonction diélectrique, l'indice de réfraction, la perte d'énergie de l'électron, le coefficient d'absorption et la réflectivité sont calculés en fonction de l'énergie du photon incident.*

*Les résultats obtenus montrent que les composés étudiés sont absorbants*

## ***Abstract***

*The aim of this work is to study the structural, electronic and optical properties of ternary compounds NaAlH<sub>4</sub> and LiAlH<sub>4</sub>. For this we used the method of linearized augmented plane wave (LAPW) in the framework of the theory of the density functional (DFT) implemented in code WIEN2k*

*In the calculation we used the generalized gradient approximation (GGA).*

*From convergence tests was determined both constitutive parameters of the method used to carry out our work.*

*The structure parameters in equilibrium are obtained by minimizing the total energy as a function of volume, geometry optimized was obtained by minimizing the forces. Band structures and density of states are also studied in stable phases NaAlH<sub>4</sub> and LiAlH<sub>4</sub> compounds.*

*The results show that these compounds have different electronic structures. For NaAlH<sub>4</sub>, the maximum valence band is  $\Gamma$  point and the minimum of the conduction band is located at the point  $\Gamma$ : it is a direct gap*

*( $\Gamma$ - $\Gamma$ ). By LiAlH<sub>4</sub> against a indirect gap ( $\Gamma$ -C).*

*The results are in good agreement with the experimental data and calculations*

*The optical properties were studied. The real part and the imaginary part of the dielectric function, the refractive index, the energy loss of the electron, and the absorption coefficient of reflectivity are calculated based on the energy of the incident photon.*

*The results show that the compounds studied are absorbent*

## ملخص

لهذا  $LiAlH_4$  و  $NaAlH_4$  والهدف من هذا العمل هو دراسة الخصائص الهيكلية والإلكترونية والبصرية للمركبات ثلاثية ( في تنفيذ التعليمات (DFT) في إطار نظرية الكثافة الوظيفية (LAPW) قمنا باستخدام طريقة طائفة خطية موجة المعقم ( WIEN2k البرمجية GGA. في حساب استخدمنا تقريب الانحدار المعمم ) من اختبارات التقارب تم تحديد كل من معاملات التأسيسي للطريقة المستخدمة لتنفيذ عملنا . ويتم الحصول على المعلمات في حالة توازن هيكل عن طريق التقليل من إجمالي الطاقة بوصفها وظيفة من حجم حصلت  $NaAlH_4$  هندسة الأمثل عن طريق التقليل من القوات. ودرس أيضا هيكل الفرقة وكثافة الحالات في مراحل مستقرة المركبات.  $LiAlH_4$  و  $\Gamma$ ، والحد الأقصى هو عصابة التكافؤ  $NaAlH_4$  فقد بينت النتائج أن هذه المركبات لديها هيكل الإلكترونيات المختلفة. ل : هو وجود فجوة مباشرة  $\Gamma$  نقطة ويقع الحد الأدنى من نطاق التوصيل عند نقطة  $\Gamma$ -C. (  $LiAlH_4$  ) من  $\Gamma$ - $\Gamma$  ) النتائج هي في اتفاق جيد مع البيانات التجريبية والحسابات تمت دراسة الخصائص البصرية. الجزء الحقيقي والجزء الخيالي من وظيفة عازلة، معامل الانكسار، وتحسب الخسارة الطاقة للإلكترون، ومعامل امتصاص الانعكاسية على أساس طاقة الفوتون الحادث. وأظهرت النتائج أن مركبات المدروسة ماصة

## **Introduction générale :**

La forte augmentation de la concentration atmosphérique en dioxyde de carbone ( $\text{CO}_2$ ), gaz à effet de serre, est provoquée par l'utilisation des combustibles fossiles carbonés (charbon, gaz naturel, pétrole) dans les transports, l'habitat et l'industrie depuis le début du 20<sup>e</sup> siècle entraînant le réchauffement climatique.

Toutefois, si on cherche à minimiser les émissions de  $\text{CO}_2$  et à maximiser l'énergie de combustion, il est clair que l'hydrogène apparaît comme étant le combustible idéal.

Parmi les caractéristiques qui font de l'hydrogène un important vecteur énergétique pour le futur, les plus importantes sont :

- i) L'hydrogène est un élément chimique simple, léger, stable, peu réactif à l'ambiante
- ii) il est facile à transporter et
- iii) il peut être produit en quantités illimitées.

Une fois produit, l'hydrogène doit être stocké pour pouvoir ensuite être distribué.

Il peut être stocké de trois façons différentes : gazeux, liquide et solide.

Ces trois méthodes de stockage diffèrent par leurs densités volumiques et gravimétriques et aussi par leurs aspects sécuritaires et leurs coûts.

Les recherches se sont orientées vers les possibilités de stockage solide.

Pour le stockage solide, l'hydrogène peut être stocké dans les hydrures métalliques.

Le stockage dans les hydrures fait appel à un réservoir rempli de certains métaux ou composés intermétalliques qui peuvent stocker des atomes d'hydrogène dans leurs réseaux métalliques et créer des liaisons chimiques.

L'intérêt d'utiliser les hydrures métalliques pour stocker l'hydrogène est de minimiser le risque associé au stockage d'importantes quantités d'hydrogène .

Cette méthode a comme autres avantages le fait que les pressions mises en jeu à température ambiante, sont faibles et que l'hydrogène obtenu est très pur pour ne pas détériorer les propriétés absorbantes du matériau.

En plus des hydrures métalliques, des hydrures complexes sont aussi utilisés pour stocker de l'hydrogène : les borohydrures et les alanates..

Dans la recherche de matériaux convenables pour le stockage réversible de l'hydrogène, les composés hydrures basés sur les métaux alcalins et les éléments de la famille III ont reçu un grand intérêt depuis les travaux de Bogdanovic et Schwickardi en 1997 [4] à cause de leur haute capacité de stockage d'hydrogène.

Cependant pour ces composés hydrures il y a toujours quelques problèmes dans la réversibilité des réactions d'hydrogénation et de déshydrogénation et aussi dans leur haute température de décomposition et la faible vitesse de réaction [5]

Dans la procédure de recherche de ces nouveaux matériaux, on peut soit suivre des protocoles expérimentaux, soit utiliser une étude théorique. Cette dernière option constitue ce qui est appelé "La modélisation et la simulation des matériaux". Les techniques de modélisation et de simulation peuvent être empiriques ou théoriques comme ab-initio (quantiques). Ces dernières sont connues pour être très précises et indépendantes des sources expérimentales.

Les hydrures  $AMH_4$  où A est un métal alcalin ( $A = Na, Li, \dots$ ) et M peut être Al montrent différentes structures cristallines [6] et l'étude de la structure électronique et optique met en pratique l'utilisation de la théorie fonctionnelle de la densité (DFT) proche de la théorie de bande utilisée par la méthode des ondes planes augmentées linéarisées à potentiel total (FP-LAPW) [7]. Les progrès dépendent du développement des techniques approximées suffisamment précis. Ainsi le développement de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) et le gradient généralisé (GGA) a joué un rôle important dans la physique de la matière condensée et parmi de différentes méthodes de calcul, on compte : les Orbitales Linéaires de Muffin-Tin (LMTO) [8] et l'onde plane augmentée (APW) [9].

Dans notre travail nous avons étudié les propriétés structurales, électroniques et optiques des composés ternaires  $NaAlH_4$  et  $LiAlH_4$  dans leurs phases de stabilité.

Ce mémoire comprend cinq chapitres avec une introduction et une conclusion générale. Le premier chapitre apporte des informations de base sur la structure cristalline. Le second chapitre est consacré aux notions fondamentales sur la structure énergétique et quelques informations sur les propriétés optiques.

Dans le troisième chapitre, on a exploré les différentes méthodes de calcul des propriétés physiques de matériaux ; dans le quatrième on a détaillé le principe de la méthode des ondes planes augmentées linéarisées (LAPW) par le code Wien2k.

Dans le cinquième chapitre on a exposé les résultats obtenus et leur interprétation.

## **Références:**

- [1] Berry gene. D, Salvador.M, Aceves – onboard storage alternative for hydrogen vehicles energy fuels 1998, 12 (1): 49-55, andAndrer, C.M, walmsley. J, Blanchard.D, Brinks. H.w, holmestad. R, Hamback. B.C, Electron microscopy studies of lithium aluminium hydrides. J.Alloyscompd 2005, 395; 307-12
- [2] Source Forschungszentrum Karlsruhe mai 2003 Allemagne; un article est paru dans la revue nanotechnologie 14,2003 pp778- 785.
- [3] L. Schlapbach, A. Züttel, Nature 414 (2001) 353-358.
- [4]B.Bogdanovic, M. Schwickardi, j. Alloys Compd. 253(1997)1.
- [5]T.Ichikawa, S.Isobe, N.Hanada, H.Fujii. J.AlloysCompd 365(2004)
- [6]M.E.Arroyo,Y.dedompablo, G.Ceder, J. Alloyscompd 364(2004)6.
- [7]P.Blaho, K.Schwarz, G.K.H.Madsen,D.Kvasnika,J.Laitz, Wien 2K An augmented plane wave + local orbitals program for calculating crystal properties Karlheinz Schwarz, technUniversität .Wien. Austria, 2001, 3- 9501031-1-2.
- [8] O.K. Anderson, Phys. Rev.B12, 3060 (1975)
- [9] C. Slater, Phys.Rev.51.864 (1937)

# CHAPITRE I :

LA STRUCTURE

CRISTALLINE



## **Introduction :**

Dans un solide, la plupart des atomes ont tendance à se lier entre eux pour former des groupements moléculaires stables quand leurs énergies totales sont minimales. Ce minimum est atteint lorsque tous les atomes sont dans un environnement identique, ce qui conduit à l'arrangement périodique tridimensionnel, c'est à dire à un état cristallin. L'existence de la périodicité simplifie considérablement la description théorique d'un solide.

### **I-1-Structure cristalline :**

Il existe deux types d'état solide, l'état dans lequel l'arrangement des atomes est aléatoire et celui dans lequel les atomes sont arrangés régulièrement aux nœuds d'un réseau.

Le deuxième état, qui nous intéresse plus particulièrement ici, est l'état cristallisé par le fait que les atomes sont arrangés aux nœuds d'un réseau périodique. Le résultat est un ensemble ordonné de noyaux et d'électrons liés entre eux par des forces essentiellement coulombiennes [1].

#### **I-1-1- Réseau cristallin :**

Le Cristal est défini par un arrangement périodique d'atomes répondant à un certain nombre de symétries : l'inversion, la rotation et la réflexion dans un parallélépipède.

On peut décrire la structure d'un solide parfait par un ensemble de points appelés « sites » ou « nœuds » dans l'espace de trois dimensions. Le réseau est défini par trois vecteurs de translations fondamentaux appelés vecteurs de base ( $\vec{a}_1, \vec{a}_2, \vec{a}_3$ ), la position de chaque cellule du cristal est définie par un vecteur du réseau :

$$\vec{T} = \mu \vec{a}_1 + v \vec{a}_2 + w \vec{a}_3 \quad (\text{I, 1})$$

où :  $\mu, v, w$  sont des nombres entiers.

#### **I-1-2- Réseau de Bravais :**

Le réseau de Bravais est un réseau où tous les sites ont le même environnement [2]. Il spécifie l'ordre périodique dans lequel les unités élémentaires répétées du cristal sont disposées et aussi il représente seulement la géométrie de la structure périodique sans considérer la nature des unités (atome unique, des groupes d'atomes ou des molécules ...). Le réseau de Bravais permet de distinguer les différents arrangements possibles des atomes pour former un cristal. Pour cela on introduit la notion de la maille cristalline telle que selon les paramètres de cette maille on compte sept systèmes cristallins et quatorze types de réseaux de Bravais [3].

### I-1-3- Maille primitive et maille conventionnelle :

La maille primitive est un volume de l'espace rempli complètement sans laisser des vides et translaté par tous les vecteurs d'un réseau de Bravais. La maille conventionnelle est en général choisie de manière à être plus grande que la maille primitive.

La figure (1-1) représente la maille primitive et la maille conventionnelle d'un réseau cubique à faces centrées.

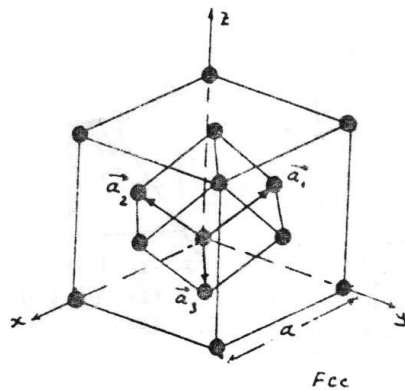


Figure : I-1 : maille primitive, à l'intérieur - maille conventionnelle, à l'extérieur- du réseau cubique à faces centrées

### I-1-4- Maille primitive de Wigner-Seitz :

La maille de Wigner-Seitz autour d'un point du réseau est la région de l'espace qui est la plus proche de ce point que tout autre point du réseau. Elle est maille primitive et possède la symétrie du réseau de Bravais. La figure (I-2) montre la maille de Wigner-Seitz du réseau de Bravais cubique à faces centrées.

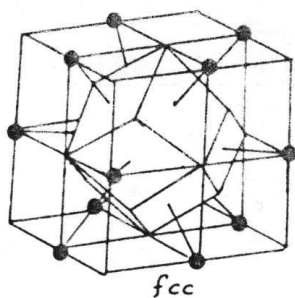


Figure I-2 : maille de Wigner Seitz du réseau cubique à faces centrées

### I-1-5-Réseau réciproque :

A partir de la définition du réseau de Bravais le réseau réciproque est lui-même un réseau de Bravais, et engendré par les trois vecteurs primitifs :

$$\vec{b}_1 = 2\pi \frac{\vec{a}_2 \wedge \vec{a}_3}{\vec{a}_1 \cdot (\vec{a}_2 \wedge \vec{a}_3)} = \frac{2\pi}{a_1}$$

$$\vec{b}_2 = 2\pi \frac{(\vec{a}_3 \wedge \vec{a}_1)}{|\vec{a}_3 \wedge \vec{a}_1|} = 2\pi \frac{\vec{a}_3}{a_3} \quad (I, 2)$$

$$\vec{b}_3 = 2\pi \frac{(\vec{a}_2 \wedge \vec{a}_1)}{|\vec{a}_2 \wedge \vec{a}_1|} = 2\pi \frac{\vec{a}_2}{a_2}$$

$|\vec{v}| = |\vec{a}_1 \wedge \vec{a}_2| = |\vec{a}_2 \wedge \vec{a}_1| = |\vec{a}_3 \wedge \vec{a}_1|$  est le volume .

Le réseau réciproque est formé par l'ensemble des vecteurs G tels que:

$$\exp(i\vec{G} \cdot \vec{R}) = 1 \quad (I, 3)$$

où  $\vec{R}$  est un vecteur du réseau de Bravais .

Le vecteur G est la somme de trois vecteurs tels que :

$$\vec{G} = h \vec{b}_1 + k \vec{b}_2 + l \vec{b}_3 \quad (I, 4)$$

où h, k, l sont des entiers et les vecteurs  $\vec{b}_1$ ,  $\vec{b}_2$  et  $\vec{b}_3$  forment la base de l'espace réciproque.

Le réseau réciproque joue un rôle fondamental dans la plupart des études analytiques des

structures périodiques. Soit un réseau de Bravais et une onde plane  $ex(i\vec{K} \cdot \vec{r})$ . Pour

un  $\vec{K}$  quelconque, une telle onde ne possède pas la périodicité du réseau de Bravais, mais pour

certains choix du vecteur d'onde, elle l'aura. L'ensemble de tous les vecteurs d'onde  $\vec{K}$

donnant une onde plane de périodicité égale à celle d'un réseau de Bravais donné est appelé réseau de Bravais réciproque [4].

### I-7. Zone de Brillouin :

La Zone de Brillouin est nécessaire pour décrire les propriétés électroniques d'un cristal dans lequel la symétrie de translation joue un rôle essentiel [5] pour permettre de préciser la distribution des niveaux d'énergies. La maille primitive de Wigner-Seitz, représente la première zone de Brillouin. Elle est formée de l'ensemble des points de l'espace réciproque qui peuvent être atteints à partir de l'origine sans traverser un plan de Bragg. Le volume de la n<sup>ème</sup> zone est égal à celui de la première zone.

Les grandeurs physiques d'un cristal sont périodiques dans l'espace direct de sorte qu'il suffit de les représenter dans la maille élémentaire pour les connaître dans tout le cristal. Il en est de même pour leurs images dans l'espace réciproque, il suffira de les représenter dans la première zone de Brillouin.

**Références :**

[1] Henry Mathieu. Physique des semi-conducteurs et des composants électroniques. DUNOD, Paris 2004.

[2] Hung T.Deip, Physique de la matière condensée DUNOD, Paris (2003)

[<sup>3</sup>] Charles Kittel, Physique de l'état solide DUNOD, Paris (2007)

[<sup>4</sup>] I. Iakhtine, Métallographie et traitement thermiques des métaux. Edition MIR, Moscou (1986)

[<sup>5</sup>] M. Brousseau, Physique de Solide, Masson

# CHAPITRE II :

La structure énergétique

## **II-1. Introduction :**

Pour l'atome isolé les niveaux d'énergie des électrons liés aux noyaux sont parfaitement quantifiés et régis par les principes de Pauli. L'interpénétration de l'interaction des orbitales électroniques voisines entraîne un élargissement des niveaux d'énergie, qui forme alors une bande d'énergie constituée de niveaux discrets. L'origine physique de la différence entre un isolant, un conducteur et un semi-conducteur peut être donnée à l'aide de la théorie des bandes qui permet d'expliquer le comportement physique de certains matériaux.

## **II-2. Théorie des bandes :**

Dans le cas général les atomes ne sont plus isolés dans un solide, mais liés d'une manière ou d'une autre (liaison covalente, ionique, métallique ...).

On donne trois noms aux électrons selon leur utilité dans le matériau :

Les électrons de cœur, les électrons de valence et les électrons de conduction [1]. Les niveaux d'énergie des électrons des couches de valence forment des bandes plus larges appelées bandes de valence. Les bandes qui correspondent aux états excités des électrons des couches externes sont appelées bandes de conduction.

Ces bandes sont remplies avec les électrons disponibles dans le matériau, en commençant par les plus basses énergies puis en complétant les bandes supérieures avec les électrons restants ; cela donne la configuration électronique de plus basse énergie, celle qu'a le matériau au zéro absolu  $- 0_{\text{Kelvin}}$  : on parle d'état fondamental. A partir de cet état on peut définir le niveau de Fermi [1] qui est le niveau le plus occupé. La structure énergétique se présente comme un ensemble de niveaux discrets. La question qu'on se pose est de savoir ce que deviennent ces niveaux lorsque l'atome est dans un cristal.

## **II-3. Isolant, semi-conducteur, conducteur :**

A partir de la structure des bandes d'énergie, on distingue trois types de matière solide : isolant, semi-conducteur et conducteur.

Dans le cas général on a les électrons qui se trouvent dans la bande de valence à température égale  $0^{\circ}\text{K}$ . Lorsque la température s'élève, l'énergie apportée aux électrons n'est pas suffisante pour les faire passer de la bande de valence vers la bande de conduction. Une élévation de la température, laisse apparaître une faible conductivité. En effet quelques électrons peuvent sauter de la bande pleine (valence) à la bande vide (conduction) en passant par la bande interdite. La largeur de la bande interdite (gap), qui sépare la bande de valence de la bande de conduction est un paramètre très important dans la classification des matériaux. Lorsque la température tend vers 0 on distingue donc trois cas selon le remplissage des bandes et la valeur du gap:

- Premier cas : la bande de conduction est partiellement remplie. Le solide contient donc des électrons susceptibles de participer aux phénomènes de conduction, il est conducteur.
- Deuxième cas : la bande de conduction est vide et le gap est grand ( de l'ordre de 6 eV ). Le solide ne contient alors aucun électron capable de participer à la conduction. Le solide est isolant [2].
- Troisième cas : la bande de conduction est vide mais le gap est plus faible ( de l'ordre de 1 à 2 eV). Le solide est donc isolant à température nulle, mais une élévation de température permet de faire passer des électrons de la bande de valence à la bande de conduction. La conductivité augmente avec la température.

#### II-4. Théorème de Bloch :

La théorie d'Arnold Sommerfeld en 1928[3],représente l'état dynamique de l'électron par une fonction d'onde, l'électron ne peut pas être repéré par une trajectoire autour du noyau, mais par une probabilité de présence.

La même année, la théorie de Félix Bloch, ou théorie des bandes a généralisé la précédente en s'appuyant sur le caractère périodique de la répartition des ions dans un métal [4]. Une conséquence du théorème de Bloch est l'apparition des bandes interdites par l'application d'un potentiel cristallin perturbant (donc arbitrairement faible) sur des électrons libres : c'est le modèle des électrons presque libres.

Pour décrire le mouvement des électrons qui sont supposés indépendants dans un potentiel périodique, on a besoin d'une fonction d'onde, la plus simple est celle de Bloch[4]. Les états propres solutions de l'équation de Schrödinger :

sont d'après Bloch de la forme suivante :

$$\psi_{\mathbf{k}}(\vec{r}) = U_{\mathbf{k}}(\vec{r}) \exp(i\mathbf{k} \cdot \vec{r}) \quad (\text{II.2})$$

où :  $U_{\mathbf{k}}(\vec{r})$  est une fonction ayant la périodicité du réseau, c'est-à-dire :

$$U_{\mathbf{k}}(\vec{r} + \vec{R}) = U_{\mathbf{k}}(\vec{r}) \quad (\text{II.3})$$

$$\text{Soit l'hamiltonien : } H = -\left(\frac{\hbar^2}{2m}\right)\Delta + v(x) \quad (\text{II.4})$$

où :  $v(x)$  est le potentiel périodique.

La fonction de Bloch est une fonction propre de H. Physiquement, on peut dire que la fonction de Bloch (II-2) est la fonction d'onde d'un électron libre  $\exp(i\vec{k}\vec{r})$  modulée par le potentiel périodique du réseau d'ions à travers la fonction  $U_{\vec{K}}(\vec{r})$ .

Le théorème de Bloch montre que la fonction d'onde d'un électron est une onde plane d'amplitude variable mais périodique  $U_{\vec{K}}(\vec{r})$ . L'indice (K) indique que cette fonction dépend du vecteur d'onde  $\vec{K}$  (la valeur propre de la périodicité du réseau). Le problème des bandes d'énergie est donc simplifié, il suffit de trouver les fonctions propres de l'électron dans la maille élémentaire, ensuite utiliser le théorème de Bloch pour les déterminer dans les autres mailles du cristal.

### II-5. Équation de Schrödinger :

Le problème théorique fondamental de la physique des solides est de comprendre l'organisation intime des particules constituant un cristal à l'origine de leurs propriétés. Donc il faut faire appel à la mécanique quantique puisque les notions de la mécanique classique sont insuffisantes. La base de la mécanique quantique est la résolution de l'équation de Schrödinger :

$$H \Psi = E \Psi \quad (\text{II.5})$$

où : H : représente l'hamiltonien exact de N corps.

$\Psi$  est la fonction d'onde en fonction des coordonnées de tous les ions et les électrons et E est l'énergie du système.

Les électrons et les ions sont les constituants des solides, donc l'hamiltonien consiste de :

$T_e$  : l'énergie cinétique des électrons.

$T_n$  : l'énergie cinétique des noyaux

L'énergie de toutes les interactions entre ces particules : électron – électron, électron – noyau et noyau – noyau sont respectivement :  $V_{ee}$ ,  $V_{en}$ ,  $V_{nn}$ .

$$\text{Donc : } H = T_e + V_{nn} + V_{ne} + V_{ee} + T_n \quad (\text{II.6})$$

L'équation fondamentale à résoudre pour décrire la structure électronique d'un système à plusieurs noyaux et électrons est l'équation établie par Schrödinger en 1925 Réf [5] et qui s'écrit :

$$\left[ -\sum_i^n \frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 - \sum_l^A \frac{\hbar^2}{2M} \nabla_l^2 - \sum_{i,l} \frac{Z_l e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_l|} + \sum_{i < j} \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} + \sum_{i < j} \frac{Z_i Z_j e^2}{|\vec{R}_i - \vec{R}_j|} \right] \Psi = E \Psi \quad (\text{II. 7})$$

Les deux premiers termes de l'hamiltonien sont respectivement les opérateurs énergie cinétique de 'N' électrons (indexés 'i') et des 'A' noyaux atomique (indexés 'l') les trois



autres termes représentent les différents potentiels d'interaction électron-noyau, électron-électron et noyau-noyau.

## II-6. La densité d'état :

La densité d'état permet de calculer des quantités physiques qui doivent être moyennées sur toutes les énergies des états microscopiques [6]. La densité de vecteur  $\vec{K}$  permise dans l'espace réciproque est donnée par :

$$N(E) dE = \int_{\Omega} g(\vec{K}) d^3K \quad (\text{II .8})$$

Le domaine d'intégration ' $\Omega$ ' représente le volume de l'espace réciproque compris entre les surfaces d'énergie  $E$  et  $E+ dE$  et la variation de l'énergie s'écrit :

$$dE = \vec{\nabla}_{\vec{K}} E dK = |\vec{\nabla}_{\vec{K}} E| dK_n \quad (\text{II .9})$$

$$\text{et } d^3K = dS_E dK_n \quad (\text{II .10})$$

Où :  $dS_E$  est un élément de surface d'énergie  $E$  et  $K_n$  est l'élément de la normale séparant les deux surfaces d'énergie  $E$  et  $E+dE$  Donc :

$$N(E) = \frac{1}{4\pi^3} \int \frac{dS_E}{|\vec{\nabla}_{\vec{K}} E|} \quad (\text{II.11})$$

La densité d'états est définie comme étant le nombre des états indépendants par unité de volume et par unité d'énergie. La connaissance de la densité d'états permet de comprendre le mécanisme principal de conduction électronique qui est associé avec les porteurs libres et avoir un nouveau processus de conduction comme le cas où l'énergie de photon augmente et devient comparable à l'énergie de gap et peut exciter un électron de l'état occupé dans la bande de valence vers un état inoccupé dans la bande de conduction, qui s'appelle la transition inter bande, décrite par la partie imaginaire de la fonction diélectrique : C'est l'étude des propriétés optiques.

## II-7. Etude des propriétés optiques :

### II-7.1. Rappel de quelques notions de base :

La caractérisation optique d'un solide nécessite la détermination de son indice de réfraction complexe [7].

$$\tilde{n} = n + ik \quad (\text{II.12})$$

Où 'n' est l'indice de réfraction et 'k' est le coefficient d'extinction, qu'on appelle également indice d'atténuation ou de son constant diélectrique  $\tilde{\epsilon}$  qui représente la réponse du milieu au champ électromagnétique appliqué. Dans le cas d'un champ dynamique  $\tilde{\epsilon}$  est une fonction complexe de la fréquence du champ électrique.

$$\tilde{\mathcal{E}} = \mathcal{E}_1 + i\mathcal{E}_2 \quad (\text{II.13})$$

d'un cristal de symétrie cubique). Il est à noter que  $\tilde{\mathcal{E}}(\vec{k}, \omega)$  peut être considéré comme une grandeur locale qui dépend seulement de  $\omega$ , car dans le domaine optique,  $\vec{k}$  est très petit. La partie imaginaire. Les deux grandeurs  $\tilde{n}$  et  $\tilde{\mathcal{E}}$  sont liées par la relation :

$$\tilde{\mathcal{E}} = \tilde{n}^2 \Rightarrow \mathcal{E}_1 + i\mathcal{E}_2 = (n^2 - k^2) + 2ink \text{ et par identification on obtient :}$$

$$\mathcal{E}_1(\omega) = n^2 - k^2 \quad (\text{II.14})$$

$$\mathcal{E}_2(\omega) = 2nk \quad (\text{II.15})$$

Où :

$$n(\omega) = \frac{1}{2} \left\{ \left[ \mathcal{E}_1^2(\omega) + \mathcal{E}_2^2(\omega) \right]^{1/2} + \mathcal{E}_1(\omega) \right\} \quad (\text{II.16})$$

$$k(\omega) = \frac{1}{2} \left\{ \left[ \mathcal{E}_1^2(\omega) + \mathcal{E}_2^2(\omega) \right]^{1/2} - \mathcal{E}_1(\omega) \right\} \quad (\text{II.17})$$

On introduit également le coefficient d'absorption  $\alpha$ , défini par :

$$\alpha = \frac{4\pi k}{\lambda} \quad (\text{II.18})$$

Qui est relié à  $\mathcal{E}_2$  par la relation :

$$\alpha = \frac{\mathcal{E}_2 \omega}{c n} \quad (\text{II.19})$$

tel que  $c$  est la vitesse de la lumière dans le vide et qu'on utilise de préférence à  $\mathcal{E}_2$  dans la région de faible absorption où  $n(\omega)$  varie avec  $\omega$ .

$\mathcal{E}_1$  Et  $\mathcal{E}_2$  ne sont pas indépendantes mais sont reliées par des relations de dispersion dites relations de Kramers-Kronig (II.20) car la constante diélectrique obéit au principe de causalité :

$$\mathcal{E}_1(\omega) = 1 + \frac{2}{\pi} P \int_0^\infty \frac{\omega' \mathcal{E}_2(\omega')}{(\omega'^2 - \omega^2)} d\omega' \quad (\text{II.20})$$

$$\mathcal{E}_2(\omega) = -\frac{2\omega}{\pi} P \int_0^\infty \frac{\mathcal{E}_1(\omega') - 1}{(\omega'^2 - \omega^2)} d\omega' \quad (\text{II.21})$$

où  $P$  est la partie principale de l'intégrale de Cauchy.

La partie imaginaire  $\mathcal{E}_2$  à la fréquence  $\omega$  est proportionnelle à la somme de toutes les transitions entre états occupés et états vides séparés en énergie par  $\hbar\omega$

$$\varepsilon_2(\omega) = \frac{4\pi^2 e^2}{m^2 \omega^2} \sum_{ij} \int_{ZB} |\langle i|M|j \rangle|^2 f_i(1-f_j) \delta(E_f - E_i - \hbar\omega) d^3k \quad (\text{II.22})$$

Où  $\langle i|M|j \rangle$  représente les composantes de la matrice du moment dipolaire,  $i$  et  $j$  sont les états initial et final,  $f_i$  est la fonction de distribution de Fermi du  $i^{\text{ème}}$  état et  $E_i$  est l'énergie de l'électron de l' $i^{\text{ème}}$  état. Le produit :  $|\langle i|M|j \rangle|^2 f_i(1-f_j) = P_{vc}$  qui est l'élément de matrice représentant la probabilité de transition entre les états  $i$  de la bande de valence et les états  $j$  de la bande de conduction. La conservation de l'énergie au cours des transitions est représentée par la fonction de Dirac :  $\delta(E_f - E_i - \hbar\omega)$

Lorsqu'une radiation lumineuse tombe sur un corps solide, elle interagit avec lui par échange d'énergie. Le coefficient de réflexion caractérise la part d'énergie qui est réfléchi à l'interface de ce corps. Le coefficient de réflexion est donné par :

$$R = \left| \frac{N-1}{N+1} \right|^2 = \frac{(n-1)^2 + k^2}{(n+1)^2 - k^2} \quad (\text{II.23})$$

La mesure du coefficient de réflexion  $R$  permet de déterminer :  $n, k, \varepsilon_1$  et  $\varepsilon_2$ .

***Références :***

[1] E. Fermi, Zeits. F. physic 48.73 (1928)

[2] Jean Marie dorlot, Jean Paul bailon, Jacques masounave des matériaux, édition de l'école polytechnique de matériel

[3] Neil W.Ashcroft et N.davidmermin (traduction par franckiste et hamidkachkachi) physique des solides

[4] Rapport CEA-R-Nicolas Richard .Artémies et terres rares sous pression : approche pseudo potentiel .

[5] E. Schrödinger << An Undulatory theory of the mechanics of atoms and molecules >> pG.C.Fletcher, the electron theory of solids maanash university Clayton, Australia (1997)

[7] O. Madeling, introduction to solid-state theory translated by B.C. Taylor.

# CHAPITRE III :

METHODES DE CALCUL

### III-1. Introduction:

La physique de la matière condensée et la science des matériaux jouent un rôle de plus en plus important dans les applications technologiques, et ce rôle ne fera que progresser dans beaucoup de domaines.

Avant d'employer des matériaux dans l'industrie, il faut s'assurer de la qualité de leurs propriétés structurales, électroniques, mécaniques, optiques...etc.

Les propriétés physiques des solides sont étroitement liées au comportement des électrons qui les constituent. Le but principal de la théorie de la matière condensée est de résoudre le problème de la structure électronique qui est utile à la fois pour comprendre et interpréter les résultats expérimentaux, et pour servir comme moyen de prédiction. Mais, les électrons et les noyaux qui composent les matériaux constituent un système à plusieurs corps fortement interagissant, il est pratiquement impossible de résoudre un système d'équations à plusieurs particules. La solution possible de ce problème est de remplacer le système d'équations à plusieurs particules par un autre système d'équations à une seule particule et de représenter toutes les interactions par un potentiel effectif. Après les efforts de borne Oppenheimer [1] et Hartree-Foc [2.3] cette solution devient réalisable par la théorie de la fonctionnelle de la densité DFT [4.5]. Thomas [6] (1927), Fermi [7] et Slater [8] sont les premiers qui ont introduit la densité électronique dans leurs calculs. Après leurs travaux la DFT à été relancée de nouveau en 1964 par Hohenberg – Kohn [9] et Kohn – Sham [10].

### III-2.Approximation de Born-Oppenheimer (L'approximation adiabatique) :

Pour simplifier l'équation de Schrödinger on considère la grande différence de masse entre les électrons et les noyaux. Les noyaux se déplacent donc très lentement par rapport aux électrons et le problème du solide peut être divisé en deux composants : le mouvement des électrons dans un réseau statique et le mouvement des ions dans un espace uniformément chargé par les électrons. Ce découplage entre ces deux mouvements nécessite une justification, l'approximation de Born-Oppenheimer l'offre, elle considère que les ions sont immobiles ce qui indique que la fonction d'onde  $\psi$  dépend seulement des coordonnées des électrons. Donc nous pouvons définir un nouvel Hamiltonien.

$$H = T_e + U_{e-e} + U_{e-n} \quad (III.1)$$

L'équation de Schrödinger s'écrit alors :

$$H \psi = \left[ - \sum_i^N \frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 - \sum_{i,l} \frac{Z_l e^2}{|\vec{r}_i - \vec{R}_l|} + \sum_{i \langle j} \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} + E_{II} \right] \psi = E \psi \quad (III.2)$$

Le terme d'interaction entre les noyaux que l'on notera  $E_{II}$  est considéré comme une constante.

Le problème est maintenant purement électronique et néglige les vibrations du réseau ; ce qui donne à cette approximation le nom adiabatique, Cependant le problème est simple que l'original mais reste toujours difficile à résoudre.

### III-3. L'approximation de Hartree –Foc :

L'équation (III-2) constitue un problème à plusieurs corps. La difficulté de ce problème réside dans l'interaction entre les électrons. Donc il est très important de voir si le problème de plusieurs électrons peut être réduit en un problème d'un seul électron, mais en incluant l'interaction électron – électron. Cette approximation est accomplie par l'approximation de Hartree et de Hartree-Foc en 1930, Foc a montré que la fonction d'onde de Hartree (1928) ne respecte pas le principe d'exclusion de Pauli car elle n'est pas antisymétrique par rapport à l'échange de deux particules quelconques et pour l'améliorer; il faut introduire le spin ce qui est l'approximation de Hartree –Foc où la fonction d'onde est un déterminant de Slater formé par les fonctions mono électroniques  $\phi$  qui sont antisymétriques par rapport à l'échange de deux électrons :

$$\psi^{HF} = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \phi_1(\zeta_1) & \phi_2(\zeta_1) \dots\dots & \phi_N(\zeta_1) \\ \phi_1(\zeta_2) & \phi_2(\zeta_2) \dots\dots & \phi_N(\zeta_2) \\ \phi_1(\zeta_N) & \phi_2(\zeta_N) \dots\dots & \phi_N(\zeta_N) \end{vmatrix} \quad (III.3)$$

La méthode de Hartree-Foc est une méthode vibrationnelle. Où la valeur moyenne de l'opérateur hamiltonien par rapport à un déterminant de Slater est minimisée en variant les spins orbitaux. L'hamiltonien s'écrit :

$$H = T_e(r) + U_{en}(r;R) + U_{ee}(r) + U_{nn}(R) \quad (III-4)$$

Les trois premiers termes sont les même que dans l'approximation de Hartree, le quatrième terme est le résultat direct de la fonction d'onde antisymétrique et aussi l'interaction coulombienne dans l'Hamiltonien, qui s'appelle le terme d'échange.

### III-4. La théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)

L'idée fondamentale de cette théorie est de prendre la densité électronique de l'état fondamentale  $\rho(r)$  comme la variable principale, et d'écrire toute autre grandeur en fonction d'elle. Cette théorie est basée sur un principe variationnel qui impose à l'énergie totale d'être une seule et unique fonctionnelle de la densité, et que cette énergie est minimale pour la densité de l'état fondamental. La meilleure procédure de réalisation de la DFT est celle de

Kohn-Sham, ils ont traité le problème à N corps à l'aide des équations de Schrödinger à une seule particule nommées les équation de Kohn-Sham. La résolution de ces équations conduit normalement à l'énergie  $E(\rho)$  et la densité  $\rho(r)$ , de l'état fondamental. La fonctionnelle  $E(\rho)$  contient une contribution non classique, nommée l'énergie d'échange et corrélation  $E_{xc}(\rho)$  et sa dérivée par rapport à  $\rho(r)$  qui représente le potentiel d'échange et de corrélation  $V_{xc}(\rho)$ .

### III-4.1. Théorème de Hohenberg – Kohn:

Le formalisme de la DFT est basé sur les théorèmes de Hohenberg – Kohn. Premièrement, Hohenberg et Kohn ont montré que l'énergie totale d'un gaz d'électrons en présence d'un potentiel extérieur, créé par les noyaux est une fonctionnelle unique de densité électronique  $\rho(r)$  :

$$E = E[\rho(r)] \quad (\text{III.5})$$

Deuxièmement, ils ont montré que la valeur minimale de cette fonctionnelle est l'énergie exacte de l'état fondamental et que la densité qui conduit à cette énergie est la densité exacte de l'état fondamentale. Les autres propriétés de l'état fondamental sont aussi fonctionnelles de cette densité :

$$E(\rho_0) = \min E(\rho) \quad (\text{III.6})$$

$\rho_0$  : La densité de l'état fondamental.

La fonctionnelle de l'énergie totale de l'état fondamental s'écrit comme suite:

$$E[\rho(r)] = F[\rho(r)] + \int V_{xc}(r) \rho(r) d^3 r \quad (\text{III.7})$$

$$\text{Où : } F[\rho(r)] = \langle \psi | T + V | \psi \rangle \quad (\text{III.8})$$

Tel que 'T' représente la fonctionnelle de l'énergie cinétique et 'V' est la fonctionnelle d'interaction (e-e).

La fonctionnelle  $F[\rho(r)]$  est universel pour n'importe quel système à plusieurs électrons. Si cette fonctionnelle est connue, alors, il sera relativement facile d'utiliser le principe variationnel. Pour déterminer l'énergie totale et la densité électronique de l'état fondamental pour un potentiel extérieur donné. Malheureusement, le théorème de Hohenberg – Kohn ne donne aucune indication sur la forme de  $F[\rho(r)]$

### III-4.2. Les équations de Kohn-Sham:

Kohn-Sham ont écrit la densité électronique comme étant la somme des densités des particules libres sur l'ensemble des orbitales occupées

$$\rho = \sum_{i=1}^N |\Psi_i(r)|^2 \quad (\text{III.9})$$



Ils ont utilisé le principe variationnel pour obtenir l'énergie de l'état fondamental et la densité donnant la fonctionnelle  $E_{xc}(\rho)$  en montrant que la densité est donnée par la résolution auto compatible (Self-Consistent) de l'ensemble des équations à une particule de type Schrödinger, encore appelées équations de Kohn-Sham qui sont données avec  $i=1 \dots N$  :

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 + V_{ion}(r) + V_H + V_{xc}(r)\right]\psi_i = E_i\psi_i(r) \quad (\text{III.10})$$

Où :  $V_H(r) = \frac{e^2}{2} \int \frac{\rho(r_1)\rho(r_2)}{|r_1 - r_2|} d^3 r_1 d^3 r_2$  : est le potentiel de Hartree-Fock.

$V_{xc}(r) = \frac{\partial E_{xc}(\rho(r))}{\partial \rho(r)}$  : est le potentiel d'échange et de corrélation.

$V_{ion}$  : est le potentiel ionique qui est une fonction locale réelle de  $r$ .

-Les équations de Kohn-Sham sont probablement les plus importantes de la DFT à travers lesquelles le traitement du problème à plusieurs électrons en interaction, se réduit à l'étude d'un système d'électrons indépendants baignant dans un potentiel effectif ( $V_{eff} = V_H + V_{ion} + V_{xc}$ ), qui contient toutes les interactions possibles entre les électrons et on peut le qualifier de local car il ne dépend que de  $r$ , cette méthode est formellement exacte mais pratiquement, le calcul de l'énergie d'échange et de corrélation nécessite d'introduire certaines approximations.

### III-5. La fonctionnelle d'échange et de corrélation:

Les effets qui résultent des interactions entre les électrons sont de trois catégories:

L'effet d'échange encore appelé corrélation de fermi, résulte de l'antisymétrie de la fonction d'onde totale, il correspond au fait que deux électrons de même spin ont une probabilité nulle de se trouver au même endroit, Cet effet est directement relié au principe de Pauli et ne fait pas intervenir la charge de l'électron.

La corrélation de coulomb est due à la charge de l'électron, elle est reliée à la répulsion des électrons en  $\frac{1}{|r - r'|}$ . Contrairement à l'effet d'échange, elle est indépendante du spin.

Le troisième effet provient du fait que les fonctions d'ondes électroniques sont formulées en termes de particules. Indépendantes, il s'agit de la corrélation de « self – interaction », qui doit conduire à un comptage correct du nombre de paires d'électrons. L'approche de Kohn-Sham impose au terme d'échange et de corrélation de prendre en charge en plus de tout cela, la correction du terme d'énergie cinétique. Celle-ci est différente entre les systèmes fictifs non interactifs et les systèmes réels, même si la densité des deux systèmes est la même. En effet

l'expression du potentiel d'échange et de corrélation reste toujours inconnue, et on utilise seulement des expressions approchées.

### III-5.1. L'approximation de la densité locale (L D A) :

Le mot "locale" indique que la fonctionnelle  $F(\rho)$  dépend seulement de  $r$  à travers la densité  $\rho$ . c'est à dire que cette fonctionnelle s'écrit encore  $F[\rho(r)]$ . Dans cette approximation l'énergie d'échange et de corrélation s'écrit sous la forme :

$$E_{xc}(\rho) = \int dr^3 \rho(r) \mathcal{E}_{xc}[\rho(r)] \quad (\text{III.11})$$

Où  $\mathcal{E}_{xc}[\rho(r)]$  est une fonction locale de la densité, cette énergie est celle d'un gaz électronique homogène et uniforme.

Pour les systèmes de spin polarisé, la densité, se décompose en deux parties  $\rho_{\uparrow}$  et  $\rho_{\downarrow}$  et par conséquent l'énergie  $E_{xc}$  sera écrite sous la forme:

$$E_{xc}[\rho_{\uparrow}, \rho_{\downarrow}] = \int dr^3 \rho(r) \zeta_{xc}[\rho(r)_{\uparrow}, \rho(r)_{\downarrow}] \quad (\text{III.12})$$

Donc le potentiel d'échange et de corrélation prend la forme :

$$V_{xc}^{LDA}(r) = \frac{\partial E_{xc}(\rho)}{\partial \rho} = \zeta_{xc}(\rho) + \frac{\partial \zeta_{xc}(\rho)}{\partial \rho(r)} \rho(r) \quad (\text{III.13})$$

Cette approximation a été proposée par Kohn-Sham, elle est la méthode la plus efficace pour déterminer les deux termes d'échange et de corrélation

$$\zeta_{xc}(\rho) = \zeta_{xc}(\rho) + \zeta_c(\rho) \quad (\text{III.14})$$

L'efficacité de cette approximation est apparue à partir des années (1977) avec les travaux de Züger et Freeman [11.12], ainsi que ceux de Mouruzzi et al [13]

### III-5.2. L'approximation du gradient généralisé GGA :

C'est une amélioration de l' LDA dans le traitement d'échange – corrélation qui consiste à la rendre dépendante non seulement de densité électronique mais également de son gradient :

$$E_{xc}^{GGA}[\rho_{\uparrow}, \rho_{\downarrow}] = \int d^3 r f(\rho_{\uparrow}, \rho_{\downarrow}, \nabla_{\rho_{\uparrow}}, \nabla_{\rho_{\downarrow}}) \quad (\text{III.15})$$

L'utilisation de la fonctionnelle de type GGA permet d'accroître de façon significative la précision des calculs en comparaison avec la description fournie par l' LDA.

### III-5.3. La résolution des équations de Kohn-Sham:

La réalisation des équations de Kohn-Sham pour les points de symétrie dans la première zone de Brillouin permet de simplifier les calculs. Cette résolution se fait d'une manière auto-compatible (Self-consistent) c'est-à-dire on commence par construire une densité de charge de

départ, trouver le potentiel, résoudre les équations de Kohn-Sham, mixer la charge obtenue et la charge de départ pour construire une nouvelle charge de départ. Le cycle du calcul se répète jusqu'à la vérification d'un certain critère de convergence. Le cycle de calcul est illustré dans la (figure III-1)

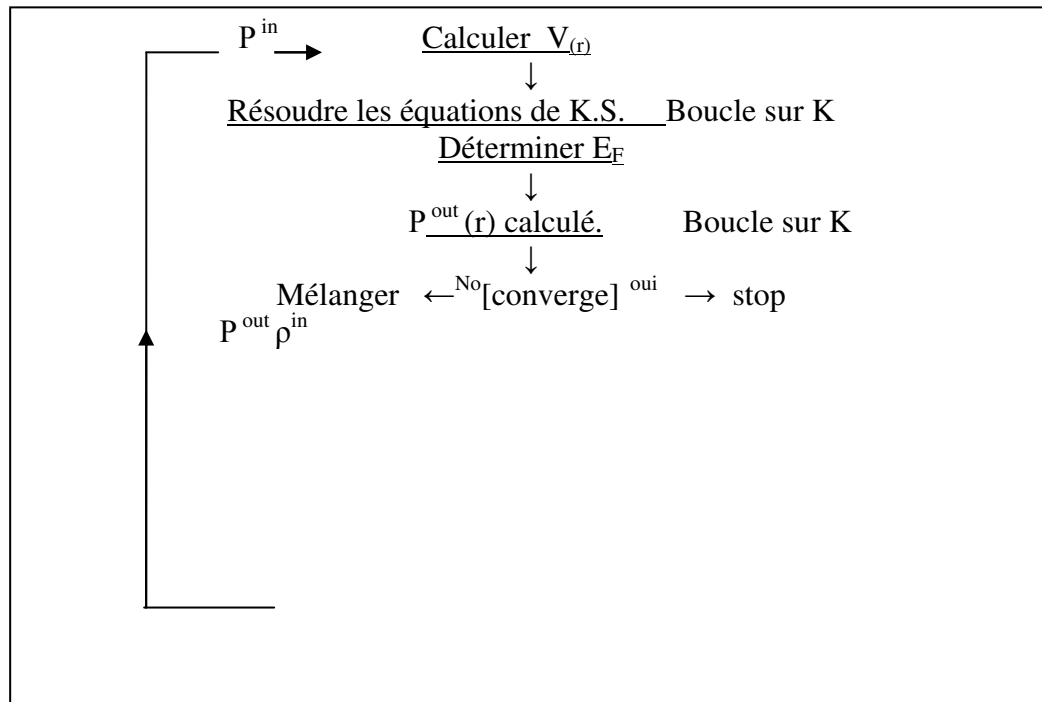


Figure III.1 : Cycle de calculs SCF pour la résolution des équations de Kohn-Sham.

### III-6. Les Méthodes de calculs :

#### III-6-1-Introduction :

Il existe plusieurs méthodes de calculs des structures de bandes, qui sont classées en trois principaux types selon qu'ils nécessitent des résultats expérimentaux ou des données fondamentales.

**Les méthodes empiriques :** pour lesquelles les calculs nécessitent des résultats expérimentaux.

**Les méthodes semi-empiriques :** pour lesquelles les calculs nécessitent à la fois des résultats expérimentaux et des données fondamentales.

**Les méthodes ab-initiaux :** pour lesquelles les calculs nécessitent seulement des résultats fondamentales.

Pendant ces dernières décennies, les chercheurs ont développé des méthodes basées sur des concepts théoriques appelés les méthodes du premier principe parmi lesquelles on peut citer :

Les méthodes basées sur une combinaison linéaire d'orbitales atomiques (LCAO) [18.19].

Les méthodes cellulaires du type ondes planes augmentées *APW*.

Les méthodes linéarisées mises au point par Anderson [20]:

L'onde plane augmentée alinéarisée (*LAPW*) et les orbitales "Muffin-Tin" linéarisées (*LMTO*) permettent de gagner plusieurs ordres de grandeur dans le temps de calcul.

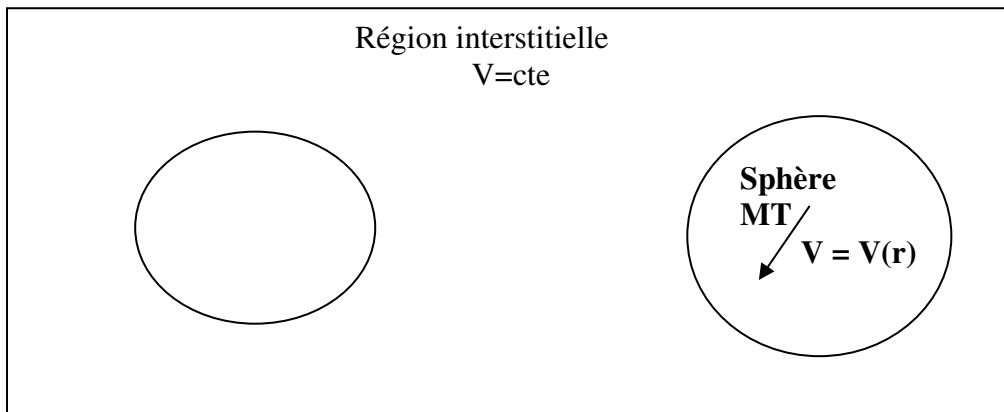
### **III-6-2. Le potentiel cristallin :**

Dans les atomes libres, les noyaux sont en général considérés comme des charges ponctuelles et les électrons peuvent être classés en deux types, les électrons des couches internes (cœur) et les électrons des couches externes. Le potentiel dû aux noyaux et aux électrons des couches internes possède la symétrie sphérique.

Quand les atomes sont introduits, dans le cristal, les électrons sont en mouvement dans le potentiel des noyaux et les autres électrons. Le potentiel des autres atomes n'affecte pas les fonctions d'ondes des électrons du cœur à cause de la dominance de champ coulombien des noyaux, et les énergies seront un petit peu décalées, donc l'approximation sphérique reste toujours valable pour les électrons du cœur atomique. Les fonctions d'ondes des électrons en dehors du cœur sont très déformées à cause de la répulsion des électrons des couches extérieures des atomes voisins, cette déformation est le résultat du chevauchement des fonctions d'ondes non déformées quand les atomes sont incorporés dans le solide. Quand l'électron est dans une position équidistante par rapport à tous les atomes voisins, on peut dire que cet électron est en mouvement dans un champ presque nul c'est-à-dire dans un potentiel constant, donc il ne peut être attiré par aucun de ces atomes.

### **III-6-3. Le potentiel Muffin – Tin :**

Le potentiel Muffin–Tin est une approximation pour résoudre l'équation de Schrödinger. Dans cette approximation, le potentiel est divisé en deux régions : une région sphérique dans le potentiel possède la symétrie sphérique, et une autre interstitielle dont le potentiel est constant. Cette approximation donne un outil efficace et simple au même temps, car la résolution de l'équation de Schrödinger se fait dans la région sphérique en coordonnées sphériques, et dans la région interstitielle, l'équation admet des ondes planes comme solution.



### III-6-4. La méthode de liaisons fortes (L.C.A.O) :

Les électrons qui passent la plus part du temps autour du noyau (Closed-Shell) peuvent être décrits par des fonctions d'ondes très proches des fonctions d'ondes atomiques  $\phi(\mathbf{r})$  [18-19]. Tous les électrons du même type du cristal peuvent être décrits avec des fonctions similaires, mais chacune centrée sur un noyau différent  $\phi(\vec{r} + \vec{A}\vec{n})$ . La meilleure description de ces électrons se fait avec des fonctions de Bloch de la forme :

$$\Psi(\vec{k}, \vec{r}) = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\vec{n}} e^{i\vec{k} \cdot \vec{A}\vec{n}} \phi_i(\vec{r} + \vec{A}\vec{n}) \quad (\text{III.16})$$

Avec :  $\vec{r} - N_i \vec{a}_i = \vec{r}$  (i=1, 2,3)

Ces fonctions sont appelées les LCAO (Linear combination of atomic orbital) ou liaisons fortes.

Si  $\phi_i(\vec{r})$  devient très petite en dehors du cœur ionique, à l'origine  $|\phi_i(\vec{r})|^2$  devient fortement localisée autour des points  $\vec{A}\vec{n}$ . De ce fait, cette représentation donne une bonne approximation pour l'étude des électrons fortement liés. Cette méthode s'applique particulièrement bien à la description des bandes d'énergie des métaux de transition et des isolants.

### III-6-5. La méthode des orbitales Muffin-Tin (LMTO)

Cette méthode a été développée par Anderson [20] en 1975, elle est basée sur l'approximation Muffin-Tin, le potentiel utilisé est sphérique à l'intérieur de la sphère MT et les fonctions de base sont des combinaisons linéaires de la fonction radiale et sa dérivée, et pour la région interstitielle le potentiel est constant et les fonctions de base sont des solutions de l'équation de Laplace.

$$\nabla^2 \tilde{x}_{lm} = 0 \quad (\text{III. 17})$$

Où :  $\tilde{x}_{lm}$  est représentée par les harmoniques sphériques :

$$\tilde{x}_{lm}(\vec{r}) = r^{-l-1} i^l \chi_{lm}(\vec{r}) \quad (\text{III.18})$$

La fonction  $x_{lm}$  est utilisée dans la région sphérique de rayon  $r_s$  tel que  $\tilde{x}_{lm}$  et  $x_{lm}$  sont égale à la limite des sphériques, donc  $x_{lm}$  s'écrit sous la forme :

$$x_{lm}(\vec{r}) = x_{lm}(\vec{r}) + [x_{lm}(\vec{r}) - \tilde{x}_{lm}(\vec{r})]\theta(\vec{r}) \quad (\text{III. 19})$$

$$\text{Avec : } \theta(\vec{r}) = \begin{cases} 1 & r < r_b \\ 0 & r > r_b \end{cases} \quad (\text{III. 20})$$

La densité de charge électronique est donnée par :

$$P(\vec{r}) = \sum_{occ} \sum_{lm, l'm'} A_{l'm'}^* A_{lm} [\tilde{x}_{l'm'}^* \tilde{x}_{l'm'} + (\tilde{x}_{l'm'}^* x_{lm} - \tilde{x}_{lm}^* x_{l'm'})\theta(\vec{r})] \quad (\text{III. 21})$$

### III-6-6. La méthode APW:

En 1937, Slater a développé la méthode APW en remarquant qu'au voisinage d'un noyau atomique le potentiel et la fonction d'onde devraient être du genre Muffin – Tin. Ces derniers c.-à-d., le potentiel et la fonction d'onde sont similaires à ceux d'un atome, ils varient fortement mais ont une symétrie sphérique à l'intérieur de toute sphère MT de rayon R.

On outre dans l'espace entre les atomes, le potentiel et la fonction d'onde peuvent être considérés comme étant lisses. De ce qui précède, les fonctions d'ondes des électrons dans le cristal, sont alors développés dans les bases différentes selon la région considérée : solution radiale de l'équation de Schrödinger à l'intérieur de la sphère MT et onde plane dans la région interstitielle figure (III. 2).

La fonction d'onde est de la forme :

$$\vartheta(\vec{r}) = \left\{ \begin{array}{l} \vartheta^{(1)} = \frac{1}{\sqrt{\Omega}} \sum_G C_G \text{Exp}[i(K+G)r] \in I \\ \vartheta^{(2)} = \sum_{lm} A_{lm} U_l(r) Y_{lm}(r) \in S \end{array} \right\} \quad (\text{III.22})$$

Où : G : est un vecteur du réseau réciproque.

$Y_{lm}$  : Sont des harmoniques sphériques.

$\Omega$  : est le volume de la cellule élémentaire.

Notons que l'origine des coordonnées sphériques est prise au centre des sphères, puisque le potentiel possède la symétrie sphérique.  $U_l(r)$  est une solution radiale de l'équation de Schrödinger, elle s'écrit sous la forme :

$$\left\{ -\frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} + V(r) - E_l \right\} r U_l(r) = 0 \quad (\text{III.23})$$

$V(r)$  représente le potentiel MT et  $E_l$  l'énergie de linéarisation. Les fonctions radiales définies par l'équation (III. 17) sont orthogonales à tout état propre du cœur. Cette orthogonalité disparaît en limite de sphère comme le montre l'équation de Schrödinger suivante :

$$(E_2 - E_1) r U_1 U_2 = U_2 \left( \frac{d^2 r}{dr^2} \right) U_1 - U_1 \left( \frac{d^2 r}{dr^2} \right) U_2 \quad (\text{III. 24})$$

$U_1, U_2$  sont les solutions radiales pour les énergies  $E_1$  et  $E_2$ , le recouvrement étant construit en utilisant l'équation (III.18) et en intégrant par parties.

Slater justifie le choix particulier de ces fonctions en notant que les ondes planes sont solutions de l'équation de Schrödinger lorsque le potentiel est constant et les fonctions radiales sont des solutions dans le cas d'un potentiel sphérique. Cette approximation est bonne pour les matériaux à structure cubique à faces centrées.

Pour assurer la continuité de La fonction  $\mathcal{V}(r)$  à la surface de la sphère MT, les coefficients  $A_{lm}$  doivent être en fonction des coefficients  $C_G$  des ondes planes existantes dans les régions interstitielles. Ces coefficients sont ainsi exprimés par l'expression suivante :

$$A_{Lm} = \frac{4\pi i^l}{\sqrt{\Omega} U_l(r)} \sum_G C_G J_L \left( |K+G| R \right) Y_{LM}^* (K+G) \quad (\text{III. 25})$$

L'origine est prise au centre de la sphère, et les coefficients  $A_{lm}$  sont déterminés à partir de ceux des ondes planes  $C_G$ . d'énergie  $E_l$  sont appelés les coefficients variationnels de la méthode APW. Les paramètres Les fonctions individuelles étiquetées par  $G$  deviennent ainsi compatibles avec les fonctions radiales dans les sphères, et on obtient alors des ondes planes augmentées. Les fonctions APW sont les solutions de l'équation de Schrödinger dans les sphères, mais seulement pour l'énergie  $E_l$ . En conséquence, l'énergie  $E_l$  doit être égale à celle de la bande d'indice  $G$ , ceci signifie que les bandes d'énergie (pour un point  $K$ ) ne peuvent pas être obtenues par une simple diagonalisation, et qu'il est nécessaire de traiter le déterminant séculaire comme une fonction de l'énergie. La méthode APW, ainsi construite, présente quelques difficultés liées à la fonction  $U_l(R_{MT})$  qui apparaît au dénominateur de l'équation (III-24) en effet suivant la valeur du paramètre  $E_l$ , la valeur de  $U_l(R_{MT})$  peut

devenir nulle à la surface de la sphère MT, entraînant une séparation des fonctions radiales par rapport aux fonctions d'ondes planes. Afin de surmonter ce problème, plusieurs modifications à la méthode APW ont été apportées, notamment celles proposés par Koelling [21] et Anderson [20].

La modification consiste à représenter la fonction d'onde  $\psi(r)$  à l'intérieur des sphères par une combinaison linéaire des fonctions radiales  $U_l(r)$  et de leurs dérivées par rapport à l'énergie.  $U_l'(r)$  donnant ainsi naissance à la méthode LAPW.

***Références:***

- [1] M. Born, R. Oppenheimer, Ann. Phys. 87, 457 (1927)
- [2] D. R. Hartree, Proc. Camb. Phil. Soc. 24, 89 (1928)



- [3] V. Fock, Z, Phys, 61, 126 (1930); 62, 200)
- [4] D. Singh, plane waves, pseudo potentials and the LAPW method (1994)
- [5] W. Kohn, Rev. Mod, 71, 1253(1999)
- [6] L. H.Thomas, proc. Camp. Phil.soc.23, 542 (1927)
- [7] E. Fermi, Zeist. F.physic 48, 73 (1928)
- [8]C. Slater, phys. Rev 51, 864 (1937)
- [9] P. Hohenberg and W. Kohn, phys. Rev. B, 136, 864 (1964)
- [10] W. kohn, L.J. Sham, phys. Rev. B.140, 1133 (1965)
- [11] A. Zunger and A.J .Freeman. phys. Rev.B.16, 2901 (1977)
- [12] A. Zunger and A.J Freeman. phys. Rev.B.15, 4716 (1977)
- [13] V.L. Mouruzzi, J. F. janak, and A.R.williams, calculated electronic
- [14] J. P. Perdew, J.A. Chevary, S.H. Vosko, K.A. Jackson, M.R. Pederson  
D.J. Singh and C. Fiolhais, phys. Rev.B.43, 6671 (1992)
- [15] J.P. Perdew, S. Burke and M. Ernzerhof, phys, Rev. Letts 77, 3865 (1996)
- [16] J. P. Perdew and Y, Wang. Phys .Rev B.33, 8800 (1986)
- [17] J.P. Perdew in' electronic structure of solids', Academy Verlag Berlin, 11 (1991)
- [18] F. Bloch, Z. phys 52,555 (1928)
- [19] J.C. Slater "Quantum theory of molecules and solids" V2.Ch.8 (1965)
- [20]O.K. Anderson, phys. Rev.B.12, 3060 (1975)
- [21] D.D. Koelling and G.O. Arbman, J. phys F5, 2041 (1975)

# CHAPITRE IV :

LA METHODE DES ONDES

PLANES AUGMENTEES ET

LINEARISEES

## V-1. Introduction :

La méthode linéaire des ondes planes augmentées [1] est une modification de la méthode APW pour résoudre les problèmes rencontrés dans cette dernière, parmi ces problèmes on cite :

- Le manque de liberté variationnelle : les APW sont des solutions de l'équation de Schrödinger seulement pour  $E = \varepsilon_l$
- Les expressions des coefficients  $A_{lm}$  contiennent le terme  $U$  au dénominateur. Il est donc possible de trouver des valeurs de l'énergie  $\varepsilon$  à la surface de la sphère MT pour lequel la fonction  $U$  s'annule, dans ce cas les fonctions radiales et les ondes planes seront découplées. C'est ce qu'on appelle « le problème d'asymptote ».

## IV-2. Principe de la méthode LAPW :

Dans cette méthode, les fonctions de base dans la sphère Muffin-Tin sont des combinaisons linéaires des fonctions radiales  $U_l(r)$   $Y_{lm}(r)$  et de leurs dérivées  $\dot{U}_l(r)$   $Y_{lm}(r)$  par rapport à l'énergie. Les fonctions  $U_l$  sont définies comme dans la méthode APW et la fonction  $\dot{U}_l(r)$   $Y_{lm}(r)$  doit satisfaire la condition suivante :

$$\left\{ -\frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} + v(r) - E_l \right\} r \dot{U}_l(r) - r U_l(r) \quad (IV-1)$$

Dans le cas non relativiste, ces fonctions radiales  $U_l(r)$  et  $\dot{U}_l(r)$  assurent à la surface de la sphère Muffin-Tin, la continuité avec les ondes planes de l'extérieur. Les fonctions d'ondes ainsi augmentées deviennent les fonctions de base de LAPW

$$\phi(r) = \begin{cases} \frac{1}{\sqrt{\Omega}} \sum_G e^{i(k+G)r} c_G & r > R_{MT} \\ \sum_{lm} [A_{lm} U_l(r) + B_{lm} \dot{U}_l(r)] Y_{lm}(r) & r < R_{MT} \end{cases} \quad (IV-2)$$

où les coefficients  $B_{lm}$  correspondent à la fonction  $\dot{U}_l$  et sont de même nature que les coefficients  $A_{lm}$ . Les fonctions LAPW sont des ondes planes uniquement dans les zones interstitielles. Comme dans la méthode APW à l'intérieur des sphères, les fonctions LAPW sont mieux adaptées que les fonctions APW. En effet si  $E_l$  diffère un peu de l'énergie de bande  $E$ , une combinaison linéaire reproduira mieux la fonction radiale que les fonctions APW constituées d'une seule fonction radiale. Par conséquent, la fonction  $U_l$  peut être développée en fonction de sa dérivée  $\dot{U}_l$  et de l'énergie  $E_l$ .

$$U_l(E, r) = U_l(E_l, r) + (E - E_l) \dot{U}_l(E, r) + o((E - E_l)^2) \quad (IV-3)$$

où :  $\sigma(E - E_i)^2$  représente l'erreur quadratique énergétique.

La méthode LAPW assure ainsi la continuité de la fonction d'onde à la surface de la sphère MT. Mais avec cette procédure, les calculs perdent en précision, par rapport à la méthode APW qui reproduit, elle, les fonctions d'ondes très correctement.

Les fonctions LAPW forment une bonne base qui permet, avec une seule énergie de linéarisation  $E_i$ , d'obtenir toutes les bandes de valence dans une grande région d'énergie. Lorsque cela n'est pas possible, on peut généralement diviser en deux parties la fenêtre énergétique, ce qui est une grande simplification par rapport à la méthode APW. En générale, si  $U_i$  est égal à zéro à la surface de la sphère, sa dérivée  $\dot{U}_i$  sera différente de zéro. Par conséquent, le problème de la continuité à la surface de la sphère MT ne se posera pas dans la méthode LAPW

Takeda et Kubler [2] ont proposé une généralisation de la méthode LAPW dans laquelle  $N$  fonctions radiales et leurs  $(N-1)$  dérivées sont utilisées.

Chaque fonction radiale possédant son propre paramètre  $E_{Li}$  de sorte que l'erreur liée à la linéarisation soit évitée. On retrouve la méthode LAPW standard pour  $N=2$  et  $E_{11}$  proche de  $E_{12}$ , tandis que pour  $N>2$  les erreurs peuvent être diminuées. Malheureusement, l'utilisation de dérivées d'ordre élevé pour assurer la convergence nécessite un temps de calcul beaucoup plus grand que dans la méthode.

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

- Dans la méthode LAPW, l'énergie des bandes au point K sont obtenus avec une seule diagonalisation tandis que dans la méthode APW, il est nécessaire de calculer l'énergie pour chaque bande.
- Le problème d'asymptote dans la méthode APW est résolu par l'introduction de la dérivée de la fonction radiale par rapport à l'énergie qui garantit le non découlement des ondes planes avec les fonctions radiales
- La base de la méthode LAPW possède une grande flexibilité par rapport à celle de la méthode APW à l'intérieur de la sphère.
- Lors du passage de LAPW à la méthode APW, l'erreur introduite est de l'ordre de  $(E - E_i)^2$  pour les fonctions d'ondes et  $(E - E_i)^4$  pour les énergies de bandes.

### IV-3. Effet de l'énergie de linéarisation

Pour obtenir de bons résultats, il faut que le choix du paramètre d'énergie  $E_1$  soit au centre de la bande du spectre d'énergie, car comme on a déjà vu, les erreurs trouvées dans la fonction d'onde, ainsi que dans les énergies de bandes sont de l'ordre de  $(E - E_1)^2$  et  $(E - E_1)^4$  respectivement. Dans le cas où le paramètre d'énergie  $E_{1\text{est}}$  égal à la valeur  $E$ , la méthode LAPW est réduite à la méthode APW.

On peut optimiser le choix de ce paramètre  $E_1$  en calculant l'énergie totale du système pour plusieurs valeurs de  $E_1$  et en sélectionnant le paramètre qui donne la plus basse énergie [3].

La condition d'orthogonalité des fonctions augmentées  $U_l(r) Y_{lm}(r)$  et  $\hat{U}_l(r) Y_{lm}(r)$  aux états du cœur n'est satisfaite que si ces états du cœur ont le même paramètre d'énergie  $E_1$ , donc LAPW dépend du choix de  $E_1$ .

Le chevauchement entre les états du cœur et les bases LAPW conduit à l'apparition de faux états du cœur, c'est qu'on appelle les bandes fantômes [4].

Cependant si le paramètre d'énergie est égal à l'énergie de l'état du cœur le problème est résolu.

### IV-4. La construction des fonctions de base :

Les fonctions de base de la méthode LAPW sont des ondes planes dans la zone interstitielle. Elles sont développées sous la forme de fonctions radiales numériques à l'intérieur des sphères MT, à condition que les fonctions de base et leurs dérivées soient continuées à la surface de la sphère MT. Ainsi la construction des fonctions de base revient à déterminer :

- les fonctions radiales  $U_l(r)$  et leurs dérivées par rapport à l'énergie  $\hat{U}_l(r)$
- les coefficients  $A_{lm}$  et  $B_{lm}$  qui satisfont aux conditions aux limites.

Les conditions aux limites fournissent au moyen simple pour la détermination de vecteur de coupure du moment angulaire  $l_{\text{max}}$  et pour la représentation du vecteur de la coupure des ondes planes dans la sphère MT, pour un rayon  $R_{\text{MT}}$ . Une stratégie raisonnable consiste à choisir ces cut-off, tels que  $R_{\text{MT}} K_{\text{max}} = l_{\text{max}}$  ce qui est réalisé en pratique puisque la convergence des calculs de LAPW est assurée pour  $R_{\text{MT}} K_{\text{max}}$  compris entre 7 et 9

#### IV-4-1-Les fonctions radiales :

On remarque qu'il y a deux types de fonction : les fonctions radiales non relativistes et les fonctions radiales relativistes :

Dans la première, les fonctions radiales  $U_{lm}(r)$  (IV-3) sont des solutions de l'équation de Schrödinger avec une énergie de linéarisation  $E_l$  et un potentiel sphérique. Pour le deuxième cas, les effets relativistes sont pris en compte à l'intérieur de la sphère MT et sont négligés dans la région interstitielle [6].

En effet dans la région interstitielle la vitesse de l'électron est limitée par le cut-off dans l'espace des K. Les corrections relativistes sont importantes uniquement lorsque la vitesse de l'électron est du même ordre de grandeur que la vitesse de la lumière.

#### IV-4-2. Les coefficients $A_{lm}$ et $B_{lm}$ :

-

- Les coefficients  $A_{lm}$  et  $B_{lm}$  sont déterminés pour chaque vecteur d'onde, et pour chaque atome. En imposant aux fonctions de base et leurs dérivées premières d'être continues aux limites des sphères MT [5,7]. Les fonctions de base sont des ondes planes dans la région interstitielle :

$$\Phi(k_n) = \Omega^{-\frac{1}{2}} \exp(ik_n r) \quad (IV-4)$$

Avec  $k_n = k + G$

Dans la région sphérique :

$$\Phi(k_n) = \sum_{lm} [A_{lm} U_l(E_l) + B_{lm} \hat{U}_l(E_l)] Y_{lm}(r) \quad (IV-5)$$

Tel que :

$\Omega$  est le volume de la cellule élémentaire

$K$  est le vecteur d'onde et  $G$  est un vecteur des réseaux réciproque.

A l'opposé du formalisme de la méthode APW, la méthode LAPW permet de choisir des différentes valeurs du paramètre  $E_l$  suivant la valeur du moment angulaire.

#### IV-5. Représentation de la densité de charge et du potentiel :

Pour résoudre les équations de Kohn-Sham [8], il faut faire un choix précis pour le potentiel effectif, qui comprend le terme coulombien  $V_c(r)$  et le terme d'échange et de corrélation, de plus dans la méthode LAPW le potentiel est à tous électrons (full-potential) [9]

$$V(r) = \begin{cases} \sum_k V_k \exp(ikr) & r > R_{MT} \\ \sum_{lm} V_{lm}(r) Y_{lm}(r) & r < R_{MT} \end{cases} \quad (IV-6)$$

Cette forme assure la continuité du potentiel à la surface de la sphère Muffin-Tin. Afin de simplifier la construction de la densité de charge et réduire la matrice de l'hamiltonien ainsi que le temps de calcul : l'utilisation des symétries du réseau est nécessaire. Dans la méthode LAPW, on ne considère que la densité de charge :

- Possède la symétrie du site à l'intérieur des sphères;
- Possède la symétrie du groupe d'espace dans la région interstitielle :
- La densité est une quantité réelle ;
- La densité est identique à l'intérieur des atomes équivalents (atomes reliés par opérations de symétrie).

Pratiquement, on tient compte de ces considérations par l'utilisation des étoiles dans la région interstitielle et les harmoniques du réseau à l'intérieur des sphères.

#### IV-5-1-La construction des étoiles (stars) :

L'ensemble des vecteurs non-équivalents forme ce qu'on appelle l'étoile (star) du vecteur d'ondes en question [10]. Les étoiles sont données par :

$$\phi_s = \frac{1}{N_{OP}} \sum_R \exp[iRG(r - r_r)] = \frac{1}{m_s} \sum_m \phi_m \exp[iR_m G_r] \quad (IV-7)$$

où : R : sont les composantes de rotation des opérations du groupe spatial.

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

$M_s$  : est le nombre des ondes planes indépendantes dans l'étoile et qui peut être inférieur à  $N_{OP}$ .

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

Dans ce qui précède, on tire les conclusions suivantes :

- Une onde plane donnée se produit seulement dans une étoile à cause des propriétés du groupe.
- Dans le cas d'un réseau à haute symétrie, les étoiles sont nombreuses par rapport aux ondes planes.

- Toutes les composantes de l'étoile ont le même  $|G|$ , mais l'inverse n'est pas toujours juste.

.Toutes les fonctions qui possèdent la symétrie du réseau peuvent être développées en étoile. Les étoiles sont aussi orthogonales :

$$\frac{1}{\Omega} \int \phi_s^* \phi_s' d^3 r = \frac{1}{m_s} \delta_{ss'} \quad (\text{IV-8})$$

La boîte qui contient toutes les ondes planes dont le vecteur d'onde est inférieur ou égale à celui de la coupure  $G_{\max}$  ( $|G_i| \leq G_{\max}$ ) est construite dans l'espace réciproque. Après l'examinassions de tous les  $G_i$ , on les classe dans les listes selon leurs longueurs (on note que les éléments de la même étoile ont la même longueur).

Chaque liste est divisée en sous listes, chacune contient des ondes planes dont les vecteurs d'ondes ont la même longueur.

Ensuite, chaque sous liste est divisée en listes des ondes planes reliées par la symétrie en appliquant les opérations du groupe sur les ondes planes.

Ceci forme les étoiles  $\phi_s$ . Les facteurs de phase sont construits en utilisant les opérations du groupe spatial

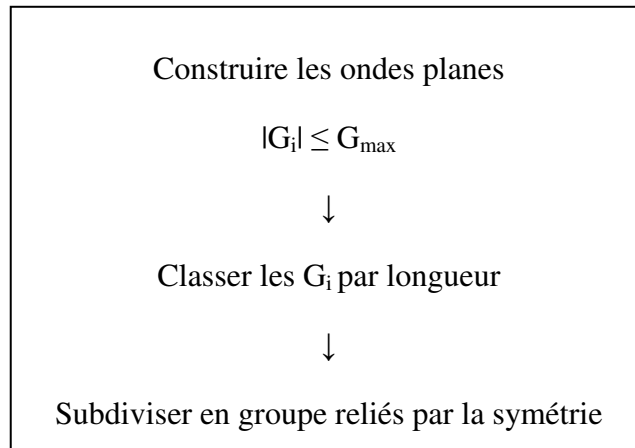
$$\begin{pmatrix} R \\ t \end{pmatrix} r = Rr + t \quad (\text{IV} - 9)$$

Donc : 
$$\phi_m = \frac{m_s}{N_{OP}} \sum_{R \in m} \exp(-iR \cdot G_t) \quad (\text{IV-10})$$

La somme est sur toutes les opérations du groupe spatial qui transforment  $G$  en  $R$

La construction des étoiles est montrée dans la figure (IV.1)





**Figure IV - 1 : construction des étoiles**

**IV-5-2-La construction des harmoniques du réseau :**

Les harmoniques du réseau  $K_v$  sont de symétrie sphérique, elles sont référencées au centre de sphère MT puisqu'elles sont construites en respectant la symétrie du site (l'opération qui conserve la position atomique). Elles sont données par :

$$K_{v,\alpha}(r-R) = \sum_m C_{vm}^\alpha Y_{lm}(r-R_\alpha) \tag{IV-11}$$

Où :  $R_\alpha$  est la position des centre de l'atome  $\alpha$ .

Les coefficients  $C_{vm}^\alpha$  sont déterminés de telle sorte que les harmoniques sphériques soient réelles et invariants sous les opérations de rotation correspondant au site considéré et qu'elles soient orthogonales.

Les  $K_v$  sont construites à partir de la matrice de rotation suivante :  $D(r)=(-1)^l D(\alpha, \beta, \gamma)$  (IV-12)

où :  $\alpha, \beta, \gamma$  sont les angles d'Euler.

$P$  : est le déterminant de R qui peut prendre une de deux valeurs +1 ou -1.

Notons que, l'harmonique du réseau  $l = 0$  est toujours présente, et elle possède un seul coefficient calculé séparément autant que la densité de charge et le potentiel sont presque

sphériques au voisinage du noyau (à l'intérieur des sphères), les composantes avec  $l \neq 0$  peuvent être négligées

Les éléments S de la matrice D sont donnés par :

$$D_{mm}^l(\alpha, \beta, \gamma) = \exp(-im\alpha) d_{mm}^l(\beta) \exp(-im\gamma) \quad (IV-13)$$

Avec:  $d_{mm}^l(\beta) =$

$$\sum_t (-1)^t \frac{[(l+m)!(l-m)!(l+m')!(l+m')!]^{\frac{1}{2}}}{(l+m-t)!(l-m'-t)!(t+m'-m)!} \cdot \frac{\cos \beta^{2l+m-m'-2t}}{2} \cdot \frac{\sin \beta^{2t+m'-m}}{2} \quad (IV.14)$$

La sommation sur t est limitée aux arguments non négatifs des factoriels dans le dénominateur. Les harmoniques du réseau sont obtenues par l'application de toutes les opérations de rotations aux harmoniques sphériques réelles et la sommation sur tous les R

$$c_m^M = \begin{cases} \sum_R [[D_{mM}(R)] + (-1)^M D_{m-M}(R)] & M \geq 0 \\ \sum_R [[D_{m-M}(R)] - (-1)^M D_{mM}(R)] & M < 0 \end{cases} \quad (IV-15)$$

Les  $c_m^M$  sont les coefficients de gramm Schmidt orthogonalités, et qui ont une norme nulle sont écartés, et les coefficients restants sont exactement les  $C_v$  Où v est juste un nombre séquentiel des  $c_m^M$  restant.

Les densités de charges sphériques sont développées en harmoniques de réseaux dans une maille radiale  $r_i$ , la même que celle des fonctions d'ondes.

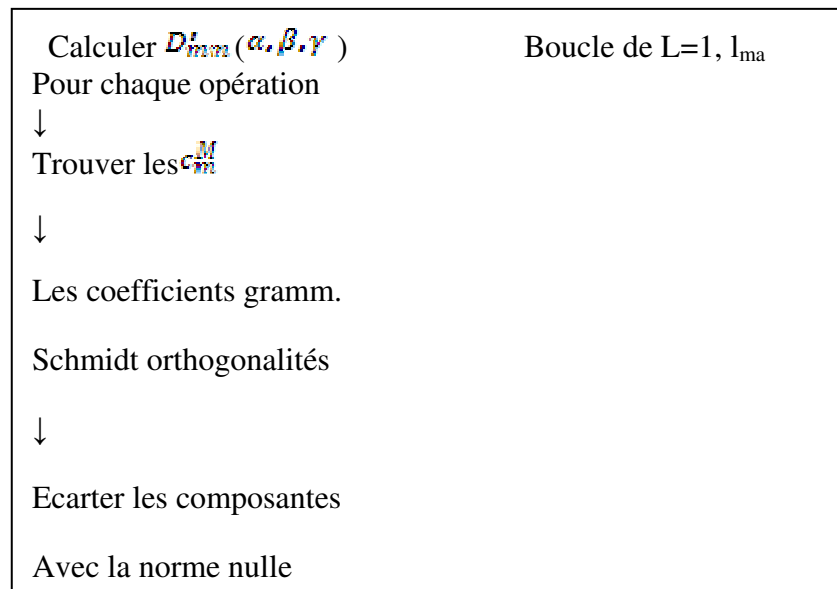
Pour une représentation exacte il faut utiliser un nombre suffisant d'harmoniques sphériques et une maille radiale suffisamment dense. Pratiquement on utilise la maille logarithmique :

$$r_{i+1} = r_j \exp(\delta_x) = r_i \exp(\delta_x) \quad (IV-16)$$

Avec le dernier point de maille  $r_{im} = R_\alpha$  un degré élevé de convergence est atteint avec  $\Delta_x \approx 0.03$ .

On utilise cette maille logarithmique pour l'intégration de l'équation différentielle.

La construction des harmoniques du réseau est montrée dans la figure (IV.2)



*Figure IV-2 : construction des harmoniques du réseau*

### **IV-5-3-Détermination des potentiels :**

Le potentiel utilisé dans l'équation de Kohn-Sham comprend le terme d'échange et de corrélation et le terme coulombien.

#### **IV-5-3-1 Le potentiel coulombien :**

Le potentiel coulombien est la somme du potentiel de Hartree  $V_H(r)$  et du potentiel nucléaire.  $V_c(r)$  est déterminé par l'équation de Poisson à partir de la densité de charge

$$\nabla^2 V_c(r) = 4\pi\rho(r) \quad (IV-17)$$

L'intégration de cette équation est seulement possible dans l'espace réciproque et sa résolution se fait avec la méthode du pseudo charge [11], basée sur deux observations :

- La densité de charge est continue, elle varie rapidement dans la région sphérique et lentement dans la région interstitielle.

- Le potentiel coulombien dépend à la fois de la charge interstitielle dans la région interstitielle et des multi-pôles de la charge à l'intérieur de la sphère.
- La densité de charge dans la région interstitielle est développée en série de Fourier :  $\rho(r)$

$$= \sum_{\mathbf{G}} \rho(\mathbf{G}) \exp(i\mathbf{G}r) \quad (\text{IV-18})$$

Les ondes planes  $\exp(i\mathbf{G}r)$  sont calculées à partir des fonctions de Bessel.

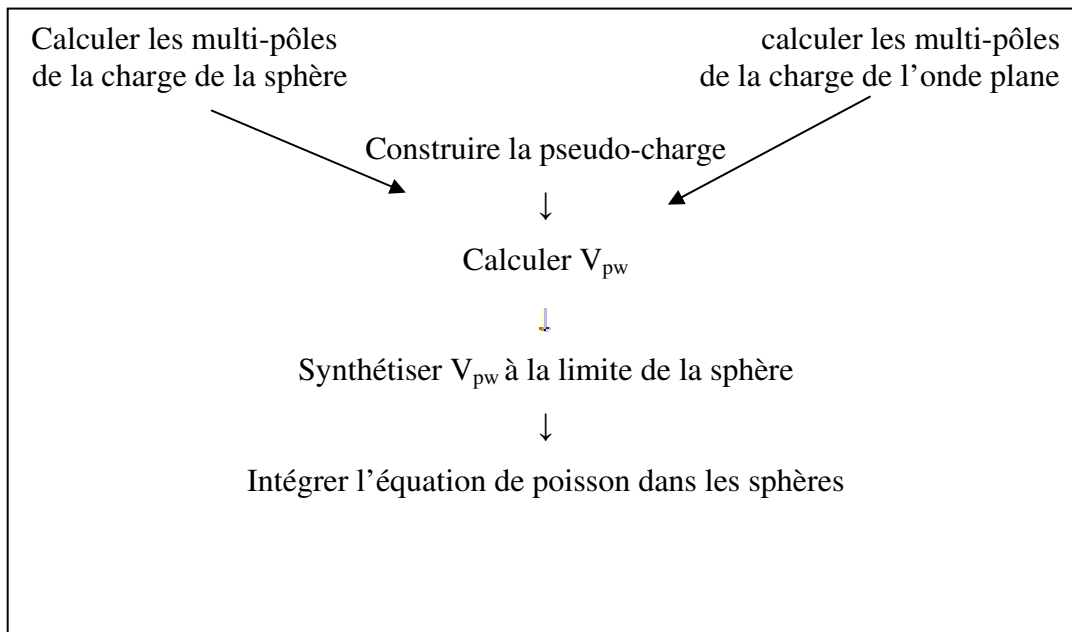
$$V_c(\mathbf{G}) = \frac{4\pi\rho(\mathbf{G})}{G^2} \quad (\text{IV-19})$$

Le potentiel interstitiel  $V_{pw}$  est donné par :

$$V_{PW} = \sum_{lm} V_{lm}^{PW}(r) Y_{lm}(r) = \sum_{\mathbf{p}} V_{\mathbf{p}}^{PW}(r) k_{\mathbf{v}}(r) \quad (\text{IV-20})$$

Où  $K_{\mathbf{v}}(r)$  sont les harmoniques du réseau.

On détermine le potentiel à l'intérieur de la sphère MT par l'utilisation de la fonction de green. La résolution de l'équation de Poisson par la méthode de pseudo-charge est représentée dans la figure (IV-3)

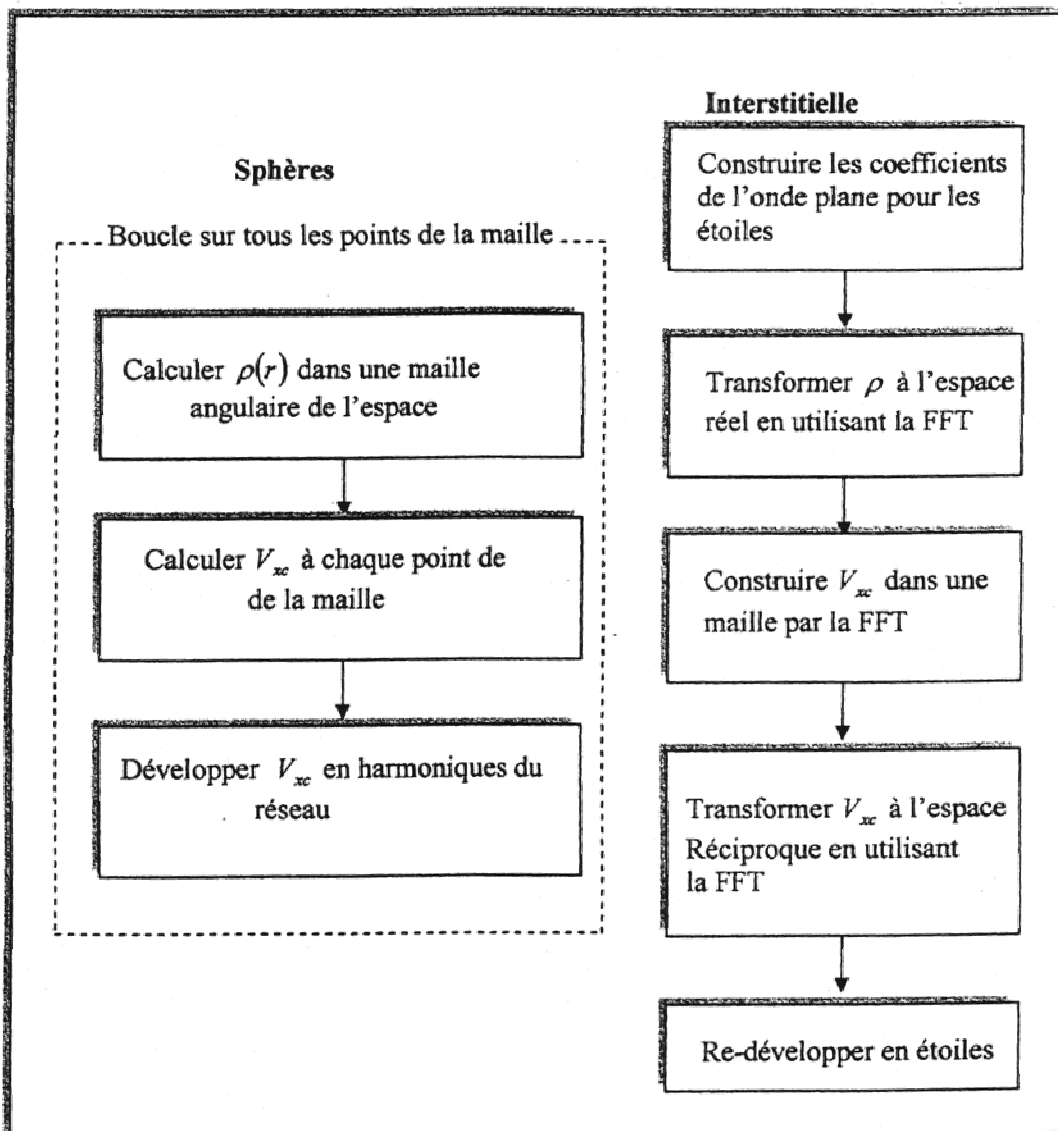


**Figure**

**IV.3 : équation de poisson par la méthode de pseudo-charge**

**IV-5-3-2-Le potentiel d'échange et de corrélation :**

On peut déterminer le potentiel d'échange et de corrélation en utilisant les deux approximations de la densité locale LDA et du gradient généralisé GGA, ce potentiel est linéaire contrairement au potentiel coulombien. Il doit être illustré dans l'espace réel où il est diagonal, La procédure est illustrée dans la figure (IV-4). La représentation de la charge interstitielle dans l'espace réel est obtenue directement à partir de la transformation de fourrier et le transformer à nouveau dans la représentation de l'APW.



*Figure IV-4 : potentiel d'échange et de corrélation*

#### IV-6. Les équations variationnelles :

La résolution des équations de Kohn-Sham se fait par la méthode variation elle en utilisant la solution générale :

$$\Psi = \sum_{\mathbf{G}} c_{\mathbf{G}} \varphi_{\mathbf{G}}(\mathbf{K}_{\mathbf{G}}) \quad (\text{IV-21})$$

Cette solution satisfait à la fois les conditions aux limites des cellules et aux conditions de liaison à la surface des sphères MT, l'équation :

$$H_{\mathbf{G}\mathbf{G}'} = E S_{\mathbf{G}\mathbf{G}'} \quad (\text{IV-22})$$

Revient à résoudre le déterminant séculaire dans les éléments de matrice  $H_{\mathbf{G}\mathbf{G}'}$  et  $S_{\mathbf{G}\mathbf{G}'}$

$$S_{\mathbf{G}\mathbf{G}'} = \langle \varphi_{\mathbf{G}} | \varphi_{\mathbf{G}'} \rangle \quad (\text{IV-23})$$

$$\text{Et : } H_{\mathbf{G}\mathbf{G}'} = \langle \varphi_{\mathbf{G}} | H | \varphi_{\mathbf{G}'} \rangle \quad (\text{IV-24})$$

Pour simplifier les calculs on choisit l'origine de la maille primitive au centre d'inversion pour rendre les matrices H et S des matrices réelles symétriques.

#### **IV-7. La structure de code WIEN2K :**

Les simulations numériques permettent aujourd'hui de connaître les propriétés structurales et électroniques de la matière étudiée.

Parmi ces méthodes ab-initio on a la méthode linéaire des ondes planes augmentées linéarisées (LAPW) qui est utilisée pour calculer les structures électroniques

Cette méthode est introduite dans le code wind2k qui est développé par Blaha et ses collaborateurs [5]. Les différentes étapes de ce programme sont montrées par la figure (IV.5).

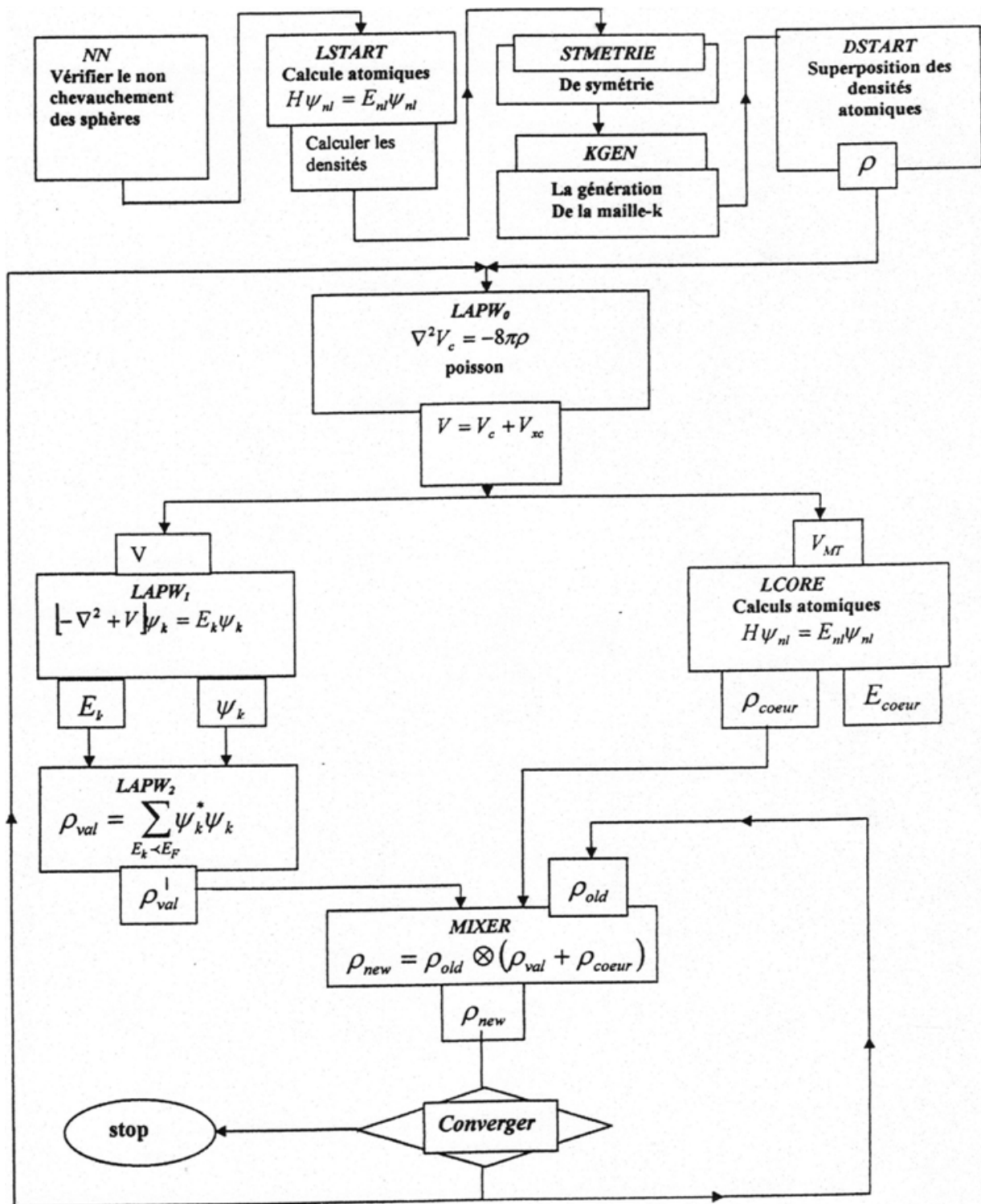


Figure IV-5 : programme du calcul auto-cohérent du code Wien 2K

Le calcul se fait en trois étapes :

#### IV-7-1-L'initialisation du calcul :

- La création du fichier case strict qui contient le paramètre de réseau, les rayons MT et la structure cristalline.

- NN : calcul de la distance entre les proches voisins jusqu'à une distance indiquée pour vérifier le non chevauchement des sphères MT.
- LSTART : pour le choix du potentiel d'échange et de corrélation.
- SYMMETRY : génération et vérification des opérations de symétrie spatiale.
- KGEN : calcul de la densité de charge du cristal par la superposition des densités atomiques.

#### **IV-7-2-Le cycle auto-cohérent (scf) :**

Les étapes de l'initialisation sont établies pour la préparation du cycle auto-cohérent (scf), qui se fait avec un script des programmes comme suit :

- Le programme LAPW0 : calcule le potentiel total à porter de la densité générée par DSTART.
- Le programme LAPW1 : calcule les valeurs et les vecteurs propres
- Le programme LAPWSO: calcule les valeurs et les vecteurs propres par la seconde procédure variationnelle en utilisant les fonctions d'ondes scalaires relativistes calculées précédemment par LAPW1.
- Le programme LAPW2 : calcule la densité de charge de valence.
- Le programme LCORE : génère (calcule) les états du cœur.
- Le programme MIXER : fait le mixage de la densité de charge calculée dans le cycle avec la densité de charge du cycle précédente suivant la procédure de Pratt (le mixage direct) ou Bryden II[11].

Dans le cas des systèmes de spin polarisés les programmes LAPW1, LAPW2 et LCORE seront exécutés une fois pour les spins « up » et une autre fois pour les spins « down »

#### **IV-7-3-Le calcul des propriétés :**

Le calcul des propriétés physiques se fait avec les programmes suivants :

- OPTIMIZE : ce programme détermine l'énergie totale en fonction du volume pour trouver le paramètre de réseau et le module de compressibilité.
- LAPW5 : ce programme génère la densité de charge.
- TETRA : ce programme détermine la densité d'états totale et partielle.



- SPAGHETTI : ce programme calcule la structure de bandes.

La première étape (l'initialisation) est la plus importante, puisqu'à partir d'elle se fait la préparation des autres calculs.

$R_{MT}$ ,  $M_{ax}$ ,  $G_{max}$  et  $NK_{pt}$ , ces paramètres jouent un rôle important dans les calculs, notamment dans la précision et le temps de calcul

- $R_{MT}$   $K_{max}$  le cut-off des fonctions d'ondes qui limite le nombre des vecteurs du réseau réciproque qui entre dans le développement des fonctions d'ondes de Kohn-Sham [12] sur les fonctions de base LAPW, donc il limite la taille de la matrice de l'hamiltonien, le nombre des fonctions de la base LAPW est proportionnel à  $(K_{max})^3$
- $G_{max}$  le cut-off dans l'espace réciproque qui limite le nombre d'ondes planes utilisées dans le développement de la densité de charge et le potentiel dans la région interstitielle.
- $I_{max}$  limite le nombre des harmoniques du réseau utilisés pour le développement de la densité de charge et le potentiel dans les sphères MT.
- $R_{MT}$  le rayon de la sphère MT
- $NK_{pt}$  le nombre de points spéciaux (de hautes symétries) dans la zone de Brillouin.
- $E_l$  l'énergie de linéarisation

**References:**

- [1]: D .Singh, planes waves, pseudo-potentials and the LAPW method, (Kolmar Academic publishers 1994).
- [2]: T .Takeda and J. Kubler, J .phys .F5, 661(1979).
- [3]: D J, Mesri. Thèse de magister, Université Djilali Liabes .Sidi-Bel Abbes (2000)
- [4]: O.K. Anderson, phys. Rev .B12, 3060 (1975).
- [5]: P .Blaha, K. Schwarz, P.I. Sorantin, S.B .Trickey commun (Wien 2K c'est le mise a jour du code Wien).
- [6] : P .Novak, << calculation of spin-orbite coupling>>institutue of physique, cukrovarnik 10,16253 praha 6 czechrepublicue.
- [7]: Elhaj Hassan Fouad .contribution a l'étude des propriétés électronique et structurales des composés à base de bore et de cuivre, thèse de doctorat Metz 2000.
- [8]:W. Kohn, L.J. Sham, phys .Rev .B 140, 1133 (1965).
- [9]: Max Petersen, F. Wagner, L. Hufinagel, M. scheffle .P.Blaha, K, Schwarz. Computer physics communication 126,294 (2000).
- [10]:A. W. Joshi. Element of group theory for physics 3<sup>ème</sup> editions (Wiley Eastern Limited) 1975
- [11]:A. W. Joshi Element of group theory for physics 3<sup>ème</sup> editions (Wiley Eastern Limited) 1975
- [12]:W.Kohn, L .J, Sham, phys .Rev .B 140, 1133 (1965)

# CHAPITRE V :

RESULTATS ET

DISCUSSION

## V- Détails de calcul :

### V-1-Structure cristallographique :

D'après P. Vajeeston, P. Ravindran, R. Vidya, H. Fjellvag et A. Kjekshus [1-2] les hydrures ternaires ( $XAlH_4$ ) basés sur les métaux alcalins (X) et l'élément (Al) de la famille III sont composés par l'unité  $[AlH_4]^-$  à géométrie tétraédrique et par le cation  $X^+$ . Comme le stockage de l'hydrogène a été le sujet de recherche intensif dans les années dernières pour les ressources énergétiques renouvelables, onales hydrures métalliques complexes, l'aluminohydru de sodium ( $NaAlH_4$ ) et l'aluminohydru de lithium ( $LiAlH_4$ ), qui ont eu un grand intérêt à cause de leurs hautes capacités de stockage de l'hydrogène.

#### V-1 -1-Le composé $NaAlH_4$ :

Dans les conditions ambiantes, le composé  $NaAlH_4$  se cristallise dans la structure tétragonale [1] avec le groupe d'espace (I41/a). L'unité  $[AlH_4]^-$  a une géométrie tétraédrique condensée, avec les distances (Al-H) de 1,603 Å et (Al-Al) de 3,78 Å. Le cation ( $Na^+$ ) a huit H plus proches voisins définissant un dodécaèdre triangulaire déformé.

Sous l'application de pression, le composé  $NaAlH_4$  change de phase cristalline :

A la pression 6,43 GPa la phase  $\alpha$ - $NaAlH_4$  est convertie à la phase orthorhombique  $\beta$ - $NaAlH_4$  avec le groupe d'espace (Cmc21).

A pression supérieure à 14 GPa le composé passe à la phase monoclinique (P21/c).

#### V-1 -2-Le composé $LiAlH_4$ :

Dans les conditions ambiantes, le composé  $LiAlH_4$  se cristallise dans la structure monoclinique [2] avec le groupe d'espace (P21/c). Quatre atomes d'hydrogène sont arrangés autour de l'atome Al dans une configuration tétraédrique régulière. La structure est formée d'unités  $[AlH_4]^-$  séparées par les ions  $Li^+$ . Les distances (Al-H) varient entre 1,59 à 1,64 Å, les séparations (Li-H) entre 1,83 et 1,97 Å et la distance (Li-Li) est 3,1 Å.

A pression  $P=2,6$  GPa la phase  $\alpha$ - $LiAlH_4$  se transforme à la phase tétragonale  $\beta$ - $LiAlH_4$ .

Au-delà de la pression 33,4 GPa la phase  $\beta$ - $LiAlH_4$  se convertit à la phase  $\gamma$ - $LiAlH_4$  (orthorhombique : Pnma).

Pour déterminer la phase de stabilité et étudier les propriétés structurales, électroniques et optiques des composés ternaires  $NaAlH_4$  et  $LiAlH_4$  nous avons réalisé notre étude en utilisant la méthode des ondes planes augmentées linéarisées avec un potentiel total (FP-LAPW) [3,4] implémentée dans le code Wien2K [5] basée sur la théorie de la fonctionnelle de la densité [DFT]. Le potentiel d'échange et de corrélation est traité par l'approximation du gradient généralisé (GGA) [6]. Les fonctions de base, les densités d'électrons et le potentiel sont

calculés d'une façon auto-cohérente (Self-consistent). Ces quantités sont développées dans une combinaison des harmoniques sphériques à l'intérieur des Sphères Muffin-Tin jusqu'à  $l_{\max} = 10$  et en séries de Fourier dans la région interstitielle avec un rayon de coupure  $R_{\text{MT}} * K_{\max}$  ( $R_{\text{MT}}$  est le plus petit rayon Muffin-Tin et  $K_{\max}$  est la plus grande valeur du vecteur d'onde).

Les configurations électroniques de valence des atomes constituant les deux composés ternaires étudiés  $\text{NaAlH}_4$  et  $\text{LiAlH}_4$  sont :

H :  $[1S^1]$  ; Al :  $[3S^23P^1]$  ; Na :  $[3S^1]$  ; Li :  $[2S^1]$

Afin de déterminer les deux paramètres essentiels de la méthode ab-initio utilisée on a commencé par des tests de convergence.

Premièrement les rayons de Muffin-Tin pour les composés  $\text{NaAlH}_4$  et  $\text{LiAlH}_4$  sont choisis de telle sorte que les sphères de Muffin-Tin ne chevauchent pas. Ces rayons sont donnés dans le tableau (V-1) pour chaque atome.

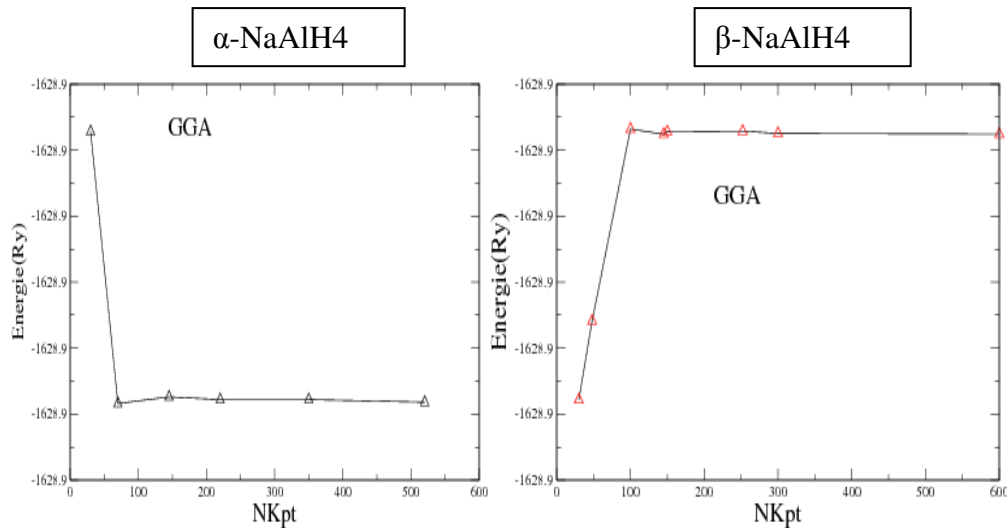
En utilisant les paramètres de réseau expérimentaux du composé étudié, on fixe le rayon de coupure  $R_{k\max}$  et on varie le nombre de points  $k$ .

D'après la figure (V-1), on remarque que la variation de l'énergie totale en fonction de  $N_{kpt}$ , avec l'approximation (GGA), est négligeable à partir de 12 points ( $4*4*4$ ) pour la phase  $\alpha$ - $\text{NaAlH}_4$  et 18 points ( $5*5*3$ ) pour la phase  $\beta$ - $\text{NaAlH}_4$  dans la zone irréductible de Brillouin.

	$R_{\text{MT Na Bohr}}$	$R_{\text{MT Al Bohr}}$	$R_{\text{MT H Bohr}}$	$R_{\text{MT Li Bohr}}$
$\alpha$ - $\text{NaAlH}_4$	2,5	1,99	1,07	–
$\beta$ - $\text{NaAlH}_4$	2,5	2,05	1,10	–
$\alpha$ - $\text{LiAlH}_4$	–	1,95	1,05	2,20
$\beta$ - $\text{LiAlH}_4$	–	2,5	1,1	2,05
$\gamma$ - $\text{LiAlH}_4$	–	1,79	0,96	2,35

**Tabl  
eau  
V-1 :  
rayo  
nsde**

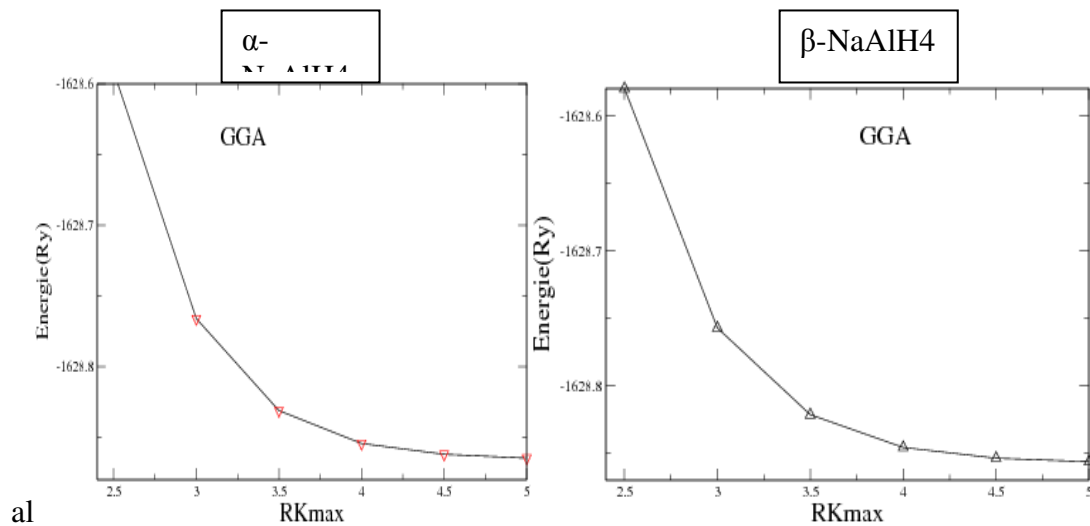
***Muffin-Tin de chaque atome du composé  $\text{NaAlH}_4$  et du composé  $\text{LiAlH}_4$***



**Figure V-1: Variation de l'énergie totale en fonction de NKpts pour le composé NaAlH<sub>4</sub>**

En procédant de la même façon on obtient la variation de l'énergie totale en fonction du rayon de coupure. Les résultats obtenus sont illustrés sur la figure (V-2)

La figure (V-2) montre que l'énergie totale converge à partir de  $RK_{\max} = 4.5$



**Figure V-2: Variation de l'énergie totale en fonction de  $RK_{\max}$  pour le composé NaAlH<sub>4</sub>**

Les deux paramètres Nkpoints et  $RK_{\max}$  ainsi déterminés sont utilisés dans la suite des calculs.

### V-2-Propriétés structurales :

Pour déterminer les propriétés de l'équilibre statique tel que les paramètres de réseau, le module de compressibilité et sa dérivée par rapport à la pression, on calcule l'énergie totale pour différentes valeurs du volume, puis on ajuste les valeurs de  $E_{\text{tot}}$  calculées à l'équation d'état de Murnaghan [7].

### V-2-1/ Propriétés structurales du composé NaAlH<sub>4</sub>

Les variations de l'énergie totale en fonction du volume pour les deux phases du composé NaAlH<sub>4</sub> sont illustrées sur la figure( V-3).

Ces résultats indiquent que la phase  $\alpha$ -NaAlH<sub>4</sub> est la plus stable énergétiquement par l'approximation GGApuisqu'elle présente l'énergie la plus faible,ce qui est en accord avec les résultatsdes auteurs P. Vajeeston, P. Ravindran, R. Vidya, H. Fjellvag et A. Kjekshus [1].

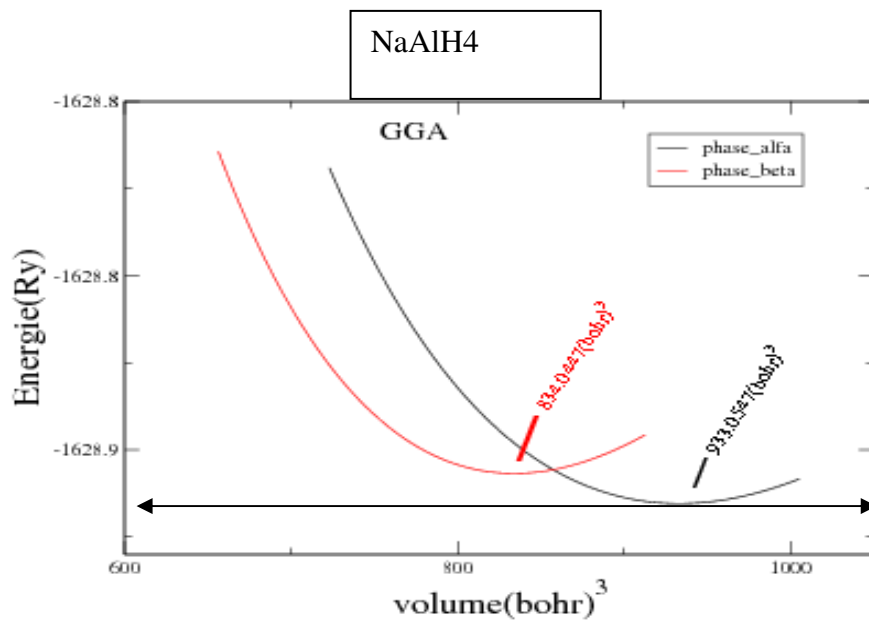


Figure V-3 : variation de l'énergie totale en fonction du volume pour le composé NaAlH<sub>4</sub>

Les résultats obtenus pour les paramètres structuraux à l'équilibre c'est à dire pour la phase $\alpha$ , ainsi que des résultats expérimentaux et ceux d'autres calculs sont donnés dans le tableau (V-3) suivant:

$\alpha$ - NaAlH <sub>4</sub>	a <sub>0</sub> (Å°)	b <sub>0</sub> (Å°)	c <sub>0</sub> (Å°)	B(Gpa)	B'	
Nos calculs	5,007131	5,007131	11,028271	20.77	3,2110	
Expérimental	4,9801 <sup>g</sup>	4,9801 <sup>g</sup>	11,1483 <sup>g</sup>	19,3 <sup>g</sup>	4,77 <sup>g</sup>	GGA
Autres calculs	4,9965 <sup>e</sup>	4,9965 <sup>e</sup>	11,0828 <sup>e</sup>	27 <sup>e</sup>	5 <sup>e</sup>	
	5,0027 <sup>f</sup>	5,0027 <sup>f</sup>	11,1033 <sup>f</sup>	-	-	

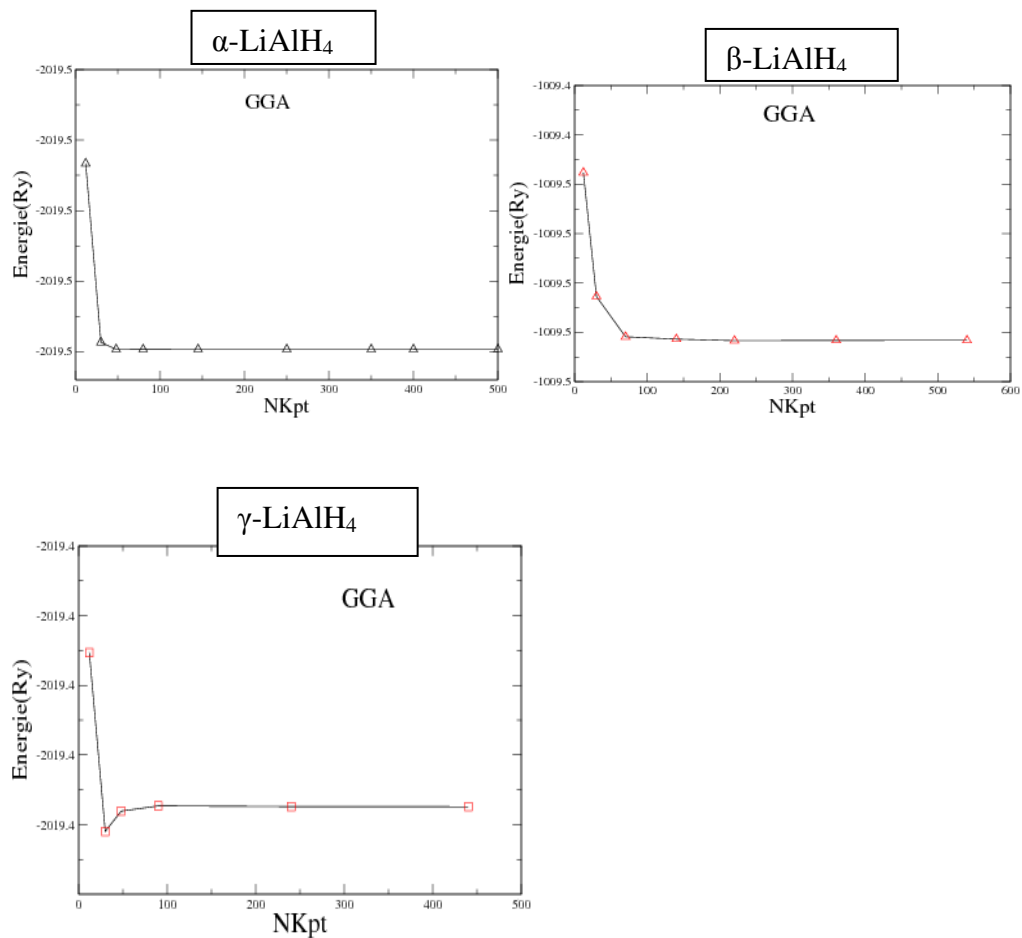
Tableau V-2 : paramètres stables de la phase  $\alpha$ -NaAlH<sub>4</sub> et module de compression B et sa dérivéeB' comparés avec l'expérimental et d'autres calculs

<sup>e</sup>Réf [1], f= Réf [10], <sup>g</sup> Réf [ 8, 9,11].

## V-2-2/Les propriétés structurales du composé $\text{LiAlH}_4$ :

Demême, on a cherché à déterminer les paramètres constitutifs de la méthode LAPW , à savoir le nombre de points k et le rayon de coupure  $R_{k_{\max}}$ .

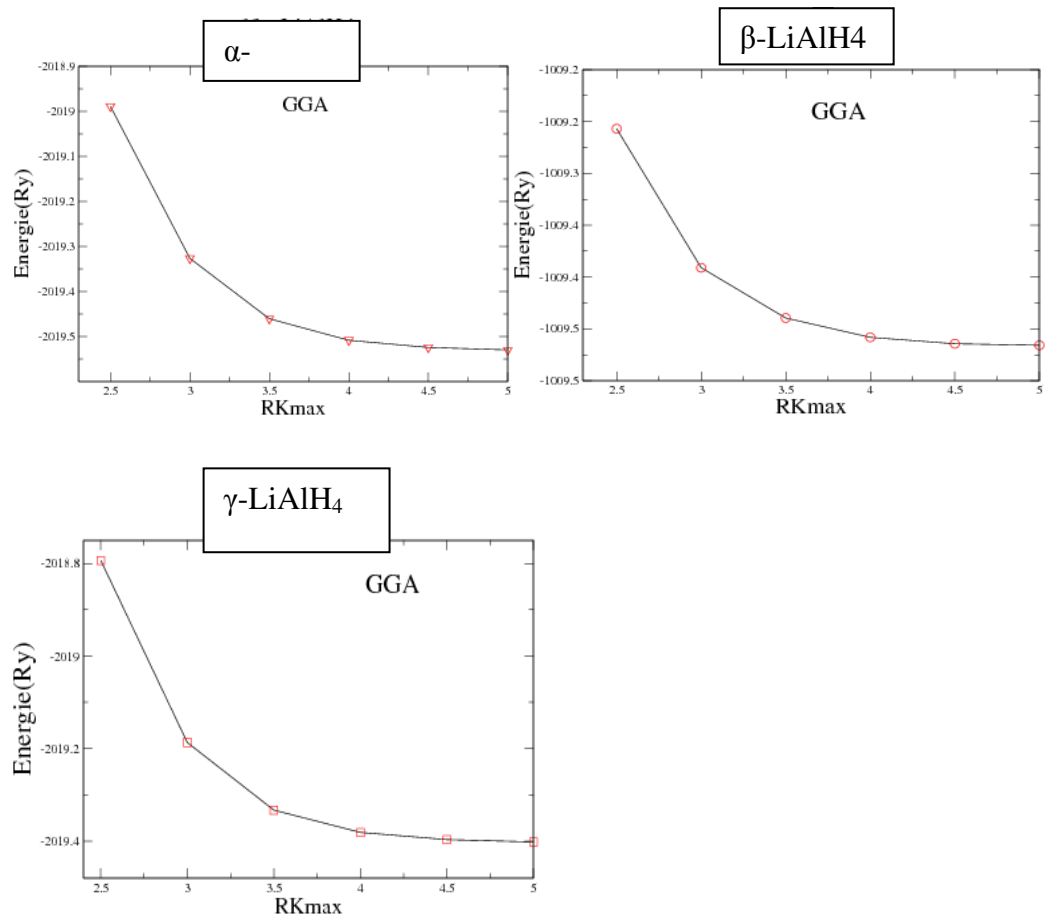
D'après la figure (V-4), on remarque que la variation de l'énergie totale en fonction de  $N_{k_{\text{pts}}}$ , par l'approximation **GGA** est négligeable à partir de 8 points ( $5 \times 2 \times 3$ ) pour la phase  $\alpha$ - $\text{LiAlH}_4$ , 35 points ( $6 \times 6 \times 6$ ) pour la phase  $\beta$ - $\text{LiAlH}_4$  et 12 points ( $4 \times 5 \times 4$ ) pour la phase  $\gamma$ - $\text{LiAlH}_4$  dans la zone irréductible de Brillouin.



**Figure V-4 : variation de l'énergie totale en fonction de  $N_{k_{\text{pts}}}$  pour les phases du composé  $\text{LiAlH}_4$  par l'approximation GGA**

Pour la variation de l'énergie totale en fonction de  $R_{k_{\max}}$ , les résultats obtenus sont illustrés sur la figure (V-5) qui montre que la valeur de  $R_{k_{\max}}$  convenable pour notre étude est de 4.5

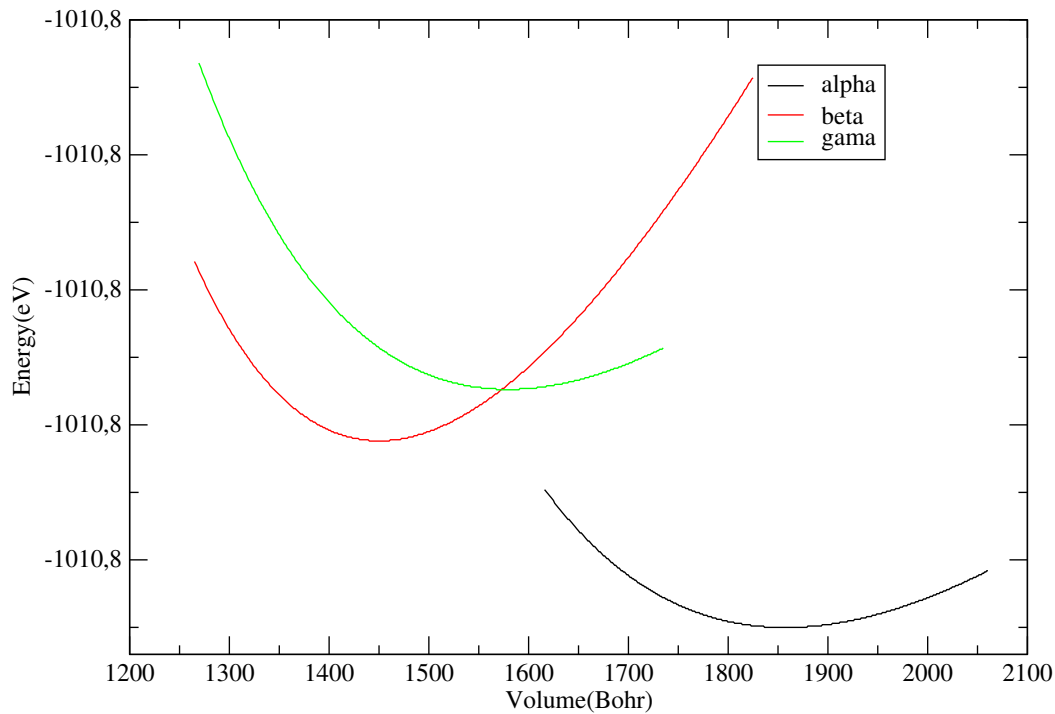




**Figure V-5 : variation de l'énergie totale en fonction de  $RK_{max}$  pour les phases du composé  $LiAlH_4$**

Après avoir déterminé  $Nk_{pts}$  et  $Rk_{max}$ , on calcule l'énergie totale en fonction du volume pour les trois phases  $\alpha$ - $LiAlH_4$ ,  $\beta$ - $LiAlH_4$  et  $\gamma$ - $LiAlH_4$  en utilisant l'approximation **GGA**.

Les résultats obtenus sont illustrés sur la figure (V-6) qui montre que la phase  $\alpha$ - $LiAlH_4$  est la plus stable énergétiquement par l'approximation GGA puisqu'elle présente l'énergie la plus faible, ce qui est en accord avec les résultats des auteurs P. Vajeeston, P. Ravindran, R. Vidya, H. Fjellvag et A. Kjekshus [1].



**Figure V-6 : variation de l'énergie totale en fonction du volume pour les phases du composé  $\text{LiAlH}_4$  par l'approximation GGA.**

Pour la phase  $\alpha\text{-LiAlH}_4$  (monoclinique) nous avons procédé de la même façon que pour  $\alpha\text{-NaAlH}_4$  pour chercher les paramètres optimisés ( $a_0$ ,  $b_0$ ,  $c_0$ ) et nous les avons comparés avec les paramètres expérimentaux et autres dans le tableau V.5.

$\alpha\text{-LiAlH}_4$ (GGA)	a (Å°)	b (Å°)	c (Å°)	B (Gpa)	B'	L'angle
Notre calcul	4,822114	7,809641	7,806106	20.2943	3,1690	112,228°
Expérience	4.8174 <sup>v</sup>	7.8020 <sup>v</sup>	7.8214 <sup>v</sup>	12.95 <sup>v</sup>	4.10 <sup>v</sup>	112.228° <sup>v</sup>
Autres calculs	4.8535 <sup>h</sup>	7.8259 <sup>h</sup>	7.8419 <sup>h</sup>	12.95 <sup>h</sup>	4.10 <sup>h</sup>	112.228° <sup>h</sup>

**Tableau V-3 : paramètres stables de la phase  $\alpha\text{-LiAlH}_4$ , le module de compression B et sa dérivée B', comparés avec l'expérimental et d'autres calculs**

où : <sup>v</sup> Réf [9,11], <sup>h</sup> Réf [2].

D'après ces résultats, le reste de ce travail est consacré seulement à la phase  $\alpha\text{-NaAlH}_4$  (tétraonle) et à la phase  $\alpha\text{-LiAlH}_4$  (monoclinique) et avec les paramètres optimisés, on passe au calcul des propriétés électroniques et optiques de ces composés en utilisant l'approximation GGA.

### **V-3- Les Propriétés électroniques :**

#### **V-3-1-Présentation de la structure de bandes:**

La structure de bandes est caractérisée par deux bandes : une bande de valence et une bande de conduction, séparées par une troisième bande appelée bande interdite. Si le maximum de la bande de valence et le minimum de la bande de conduction la plus basse en énergie dans la zone de Brillouin se situe au même endroit de la zone de Brillouin la bande est dite directe (**gap direct**). Si les minima et maxima se trouvent en des points différents la bande interdite est indirecte (**gap indirect**) [12,13].

#### **V-3-1-1/Le composé NaAlH<sub>4</sub> :**

La structure de bandes du composé  $\alpha$ -NaAlH<sub>4</sub> tétragonale (I41/a) a été calculée dans une grille de 210 points selon cinq lignes de haute symétrie incluant les points :  $\Gamma$ \_ X\_ P\_ N. On a utilisé les paramètres structuraux théoriques pour effectuer les calculs.

La figure (V-7) correspond à la structure de bandes du composé  $\alpha$ -NaAlH<sub>4</sub> en utilisant l'approximation (GGA).

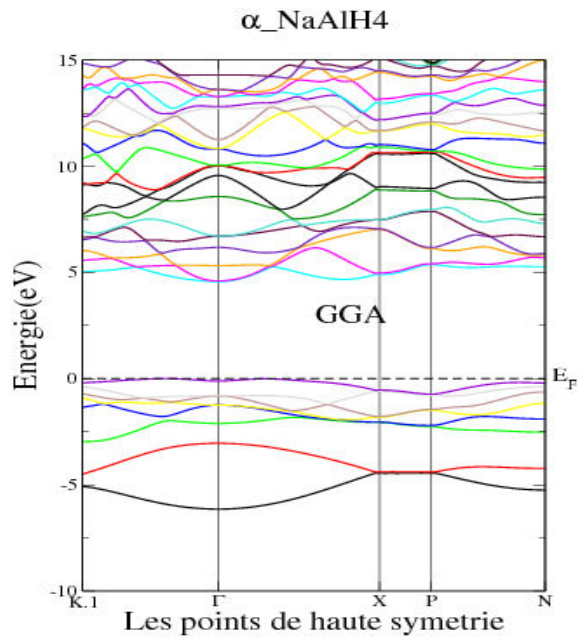
Tout d'abord nous allons faire ressortir du schéma de bandes les constatations qui nous semblent utiles et bénéfiques pour la discussion, ensuite les confronter à d'autres résultats théoriques et expérimentaux pour pouvoir enfin donner une interprétation logique.

- Le schéma de bandes montre que le composé  $\alpha$ -NaAlH<sub>4</sub> possède un gap fondamental direct [ $\Gamma$ - $\Gamma$ ], le maximum de la bande de valence est situé au point  $\Gamma$  et le minimum de la bande de conduction se trouve au point  $\Gamma$ .

- La première région de la bande de valence s'étend de l'énergie -6.24 à -3.16 eV.

- La deuxième région de la bande de valence est située entre -2.89 et 0.16 eV, séparée de la première région par un petit gap égal 0.27 eV.

- La bande interdite (gap) est égale à 4,62 eV.

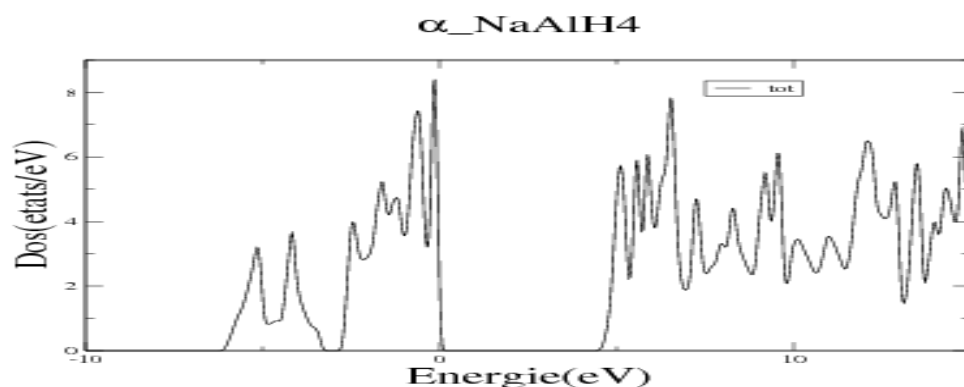


**Figure V-7 : structure de bandes du composé  $\alpha$ -NaAlH<sub>4</sub> par l'approximation GGA.**

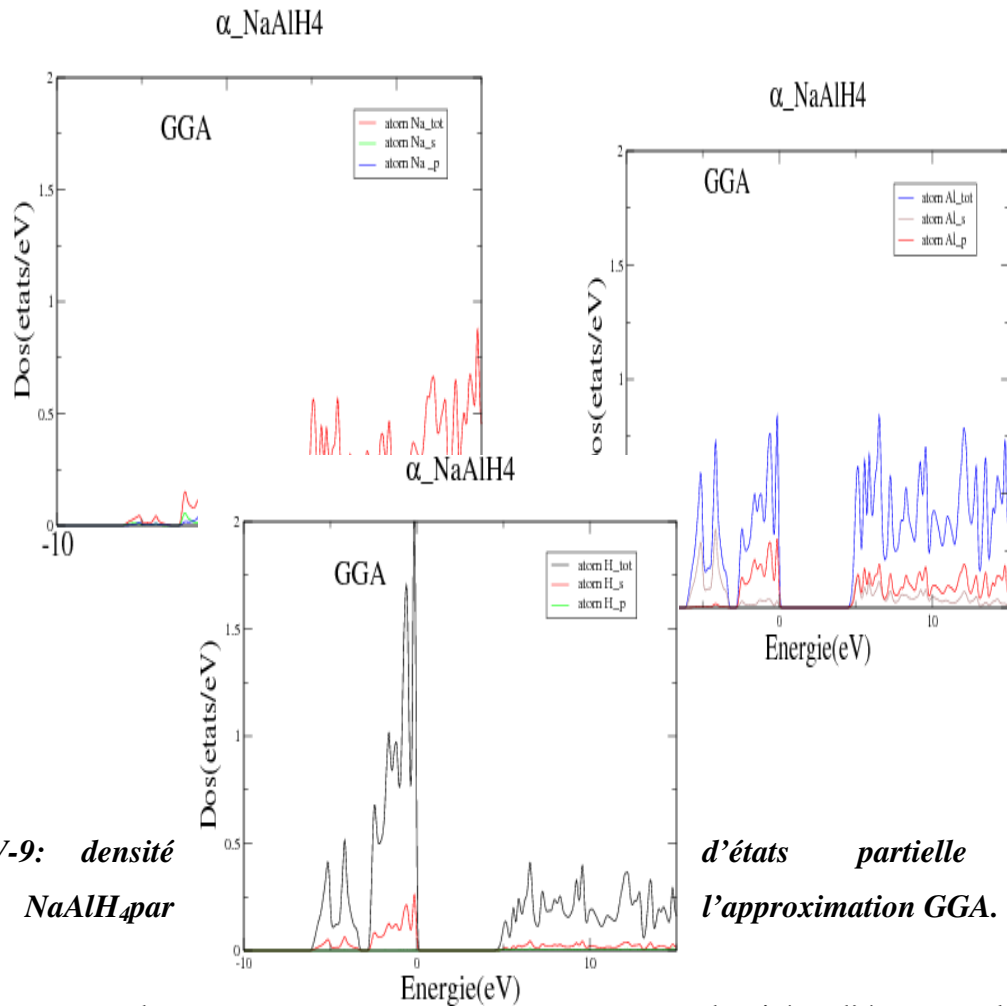
D'après l'électronégativité des atomes constituant le composé on définit le caractère entre l'ion Al et l'ion H qui donne l'anion tétraédrique [AlH<sub>4</sub>]<sup>-</sup>, avec la liaison covalence. Le caractère entre le cation Na<sup>+</sup> et l'anion [AlH<sub>4</sub>]<sup>-</sup> prend la relation ionique. c.-à-d le composé NaAlH<sub>4</sub> est un isolant partiellement ionique [14].

### V-3-1-1-1/ Etude de la densité d'états :

A partir de la densité d'états totale et partielle qui sont représentées sur les figures (V-9), (V-10), on définit le caractère de chaque région de ce composé  $\alpha$ -NaAlH<sub>4</sub>.



**Figure V-8 : densité d'états totale du composé  $\alpha$ -NaAlH<sub>4</sub> par l'approximation GGA**



**Figure V-9:** densité composée NaAlH<sub>4</sub> par

d'états partielle du l'approximation GGA.

Les diagrammes des densités d'états totale et partielle sont caractérisés par l'existence des structures bien définies et séparées situées au niveaues états de valence.

La majeure contribution à la formation de la première structure provient essentiellement de la contribution des états 1s et 3s des atomes H et Al respectivement quand à la deuxième structure tire son origine des états 3p de l'atome Al et l'état 1s de l'atome H avec une petite contribution de l'état 3s de l'atome Na. La bande de conduction est un mélange des états s et p des atomes constituant le composé étudié. Le composé  $\alpha$ -NaAlH<sub>4</sub> est un matériau isolant de gap direct ( $\Gamma$ - $\Gamma$ ). La valeur du gap d'énergie que nous avons trouvée est illustrée dans le tableau (V-6) et comparée avec l'expérimental et d'autres calculs :

<b>E<sub>g</sub> (ev)(GGA)</b>	<b>Nos calculs (eV)</b>	<b>Autres calculs (eV)</b>	<b>EXP(eV)</b>
$\alpha$ - NaAlH <sub>4</sub>	4,61943	4,7 <sup>ai</sup> 4,63 <sup>bi</sup> 4,12 <sup>d</sup> 6,41 <sup>e</sup>	5,04 <sup>ci</sup>

**Tableau V-6 : bande interdite du composé  $\alpha$ -NaAlH<sub>4</sub> comparé avec l'expérimentale et d'autres calculs.**

<sup>ai</sup>Réf [15], <sup>ci</sup>Réf [1], <sup>bi</sup> Réf [16], <sup>d</sup>Réf [17], <sup>e</sup>Réf[17].

Le tableau (V.7) représente la largeur de la bande de valence calculée et comparée avec la valeur expérimentale et d'autres calculs. :

(GGA)	Notre Calcul (eV)	AutreCalcul (eV)	Experimental (eV)	Tabl eau V-7 :
$\alpha - \text{NaAlH}_4$	6,08479	6,1 <sup>f</sup> 6,4 <sup>g</sup>	6 <sup>ci</sup>	

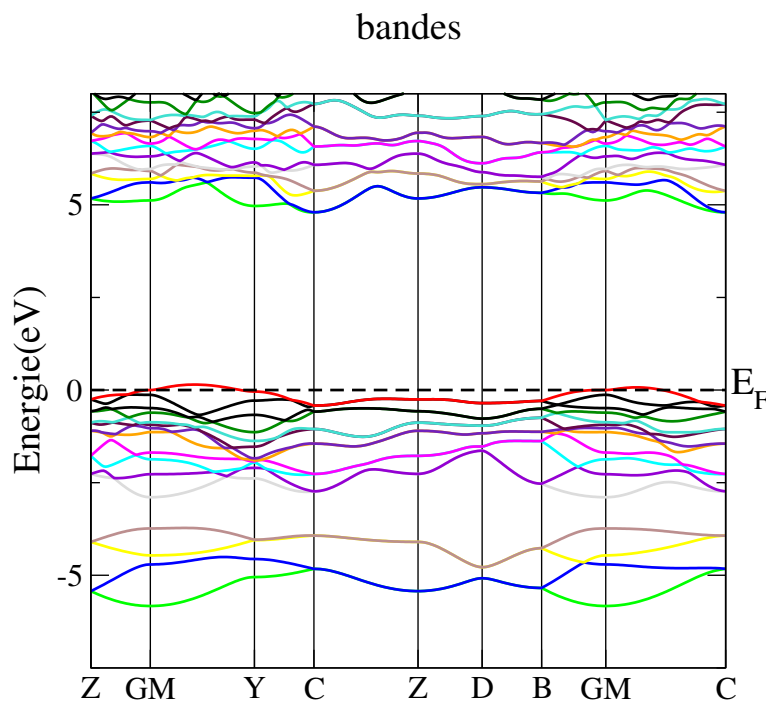
**bande de valence du composé NaAlH<sub>4</sub> comparé avec les valeurs expérimentales et d'autres calculs.**

<sup>ci</sup> Réf[1], <sup>f</sup>Réf [18]et <sup>g</sup>Réf [14].

**V-3-1-2/ Le composé LiAlH<sub>4</sub> :**

1/c) a été calculéeselon les

nposé  $\alpha$ -LiAlH<sub>4</sub>en utilisant



**Figure V-10 : structure de bandes du composé  $\alpha$ - LiAlH<sub>4</sub> par l'approximation GGA**

Nous allons faire ressortir du schéma de bandes les constatations qui nous semblent utiles et bénéfiques pour la discussion, ensuite nous les confrontons à d'autres résultats théoriques et expérimentaux pour pouvoir enfin donner une interprétation logique.

- Le schéma de bandes montre que le composé  $\alpha$ -LiAlH<sub>4</sub>, possède un gap fondamental indirect ( $\Gamma$ -C), le maximum de la bande de valence est situé au point  $\Gamma$  et le minimum de la bande de conduction se trouve au point C.

- La première région de la bande de valence est située entre l'énergie -5.22 et

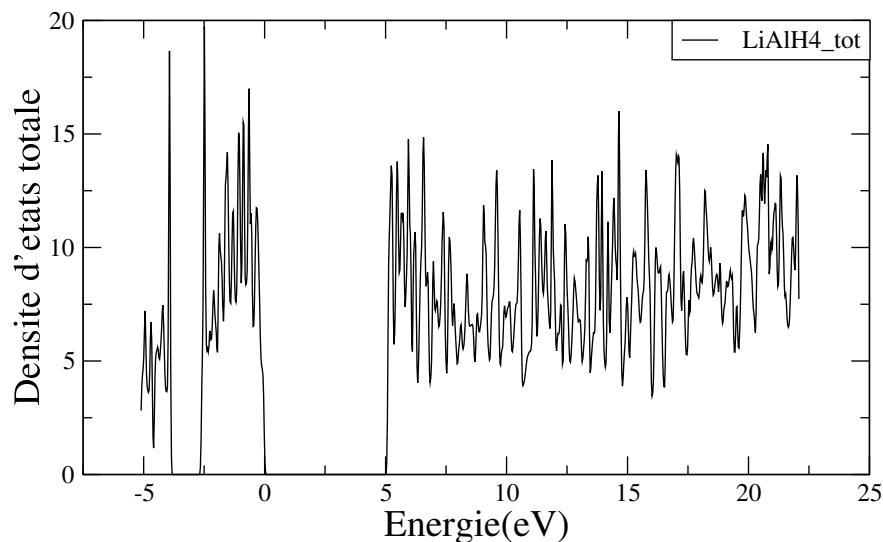
- 3.91 eV.

- La deuxième région de la bande de valence est située entre l'énergie -2.88 et 0.10 eV, séparée par un petit gap égal 1.03 eV.

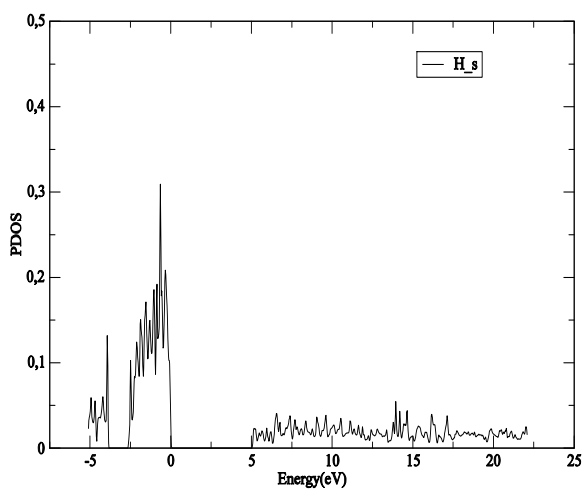
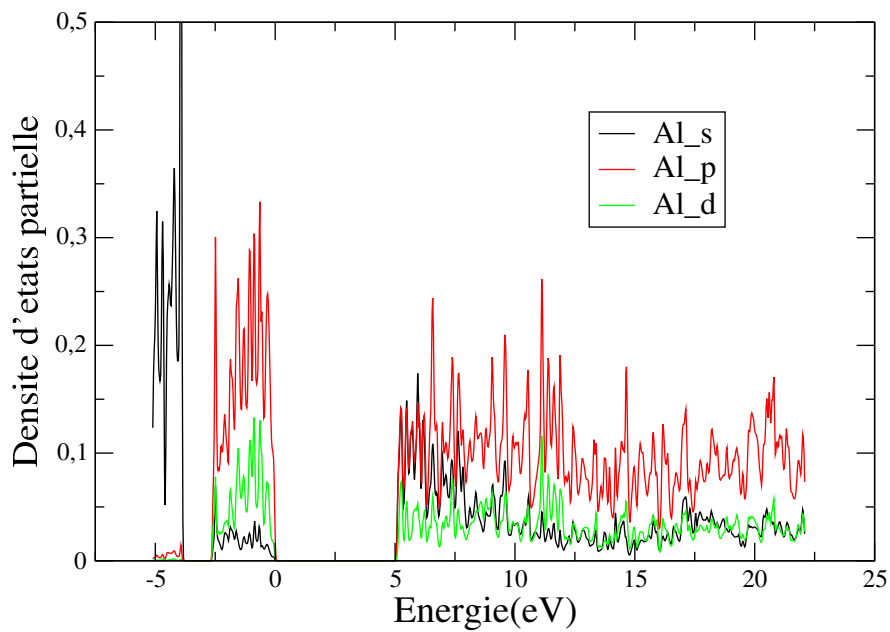
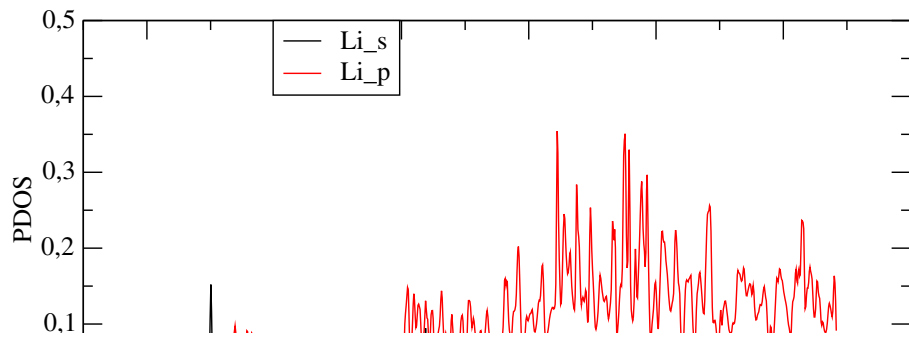
D'après l'électronégativité des atomes le composé LiAlH<sub>4</sub> est un isolant partiellement ionique [14].

#### V--3-1-2-1/ Etude de la densité d'états :

s figures (V-11),



tion GGA



**Figure V-12 : densité d'états partielle du composé  $\alpha$ -LiAlH<sub>4</sub> par GGA**

Les diagrammes des densités d'états totale et partielle sont caractérisés par l'existence des structures bien définies et séparées situées au niveau des états de valence.



La majeure contribution à la formation de la première structure provient essentiellement de la contribution des états 1s et 3s des atomes H et Al respectivement quand à la deuxième structure tire son origine des états 3p de l'atome Al et l'état 1s de l'atome H avec une petite contribution de l'état 3s de l'atome Li. La bande de conduction est un mélange des états s, p et d des atomes constituant le composé étudié. Le composé  $\alpha$ -LiAlH<sub>4</sub> est un matériau isolant de gap indirect ( $\Gamma$ -C). La valeur du gap d'énergie que nous avons trouvée est illustrée dans le tableau (V-8) et comparée avec l'expérimental et d'autres calculs :

<b>E<sub>g</sub> (eV)( GGA)</b>	<b>Nos calculs (eV)</b>	<b>Autres calculs (eV)</b>	<b>EXP(eV)</b>
$\alpha$ -LiAlH <sub>4</sub>	4,85871	4.8 <sup>m</sup> 4.67 <sup>x</sup> 4.19 <sup>y</sup> 6.55 <sup>z</sup>	4.71 <sup>n</sup>

**Tableau V-8 : bande interdite du composé  $\alpha$ -LiAlH<sub>4</sub> comparé avec l'expérimental et d'autres calculs.**

<sup>n</sup> Réf [2], <sup>m</sup>Réf [18], <sup>x</sup>Réf [16], <sup>y</sup>Réf [17] et <sup>z</sup>Réf [17].

Le tableau (V-9) montre la largeur de la bande de valence que nous avons calculée, comparée avec l'expérimental et d'autre calcul.

<b><math>\alpha</math>-LiAlH<sub>4</sub> (GGA)</b>	<b>La largeur de la bande de valence (eV)</b>
Notre calcul	5,30626
Expérimental	6.2 <sup>p</sup>
Autre calcul	5.9 <sup>q</sup>

**Tableau V-9 : largeur de la bande de valence du composé  $\alpha$ -LiAlH<sub>4</sub> comparée avec les valeurs expérimentales et d'autres calculs.**

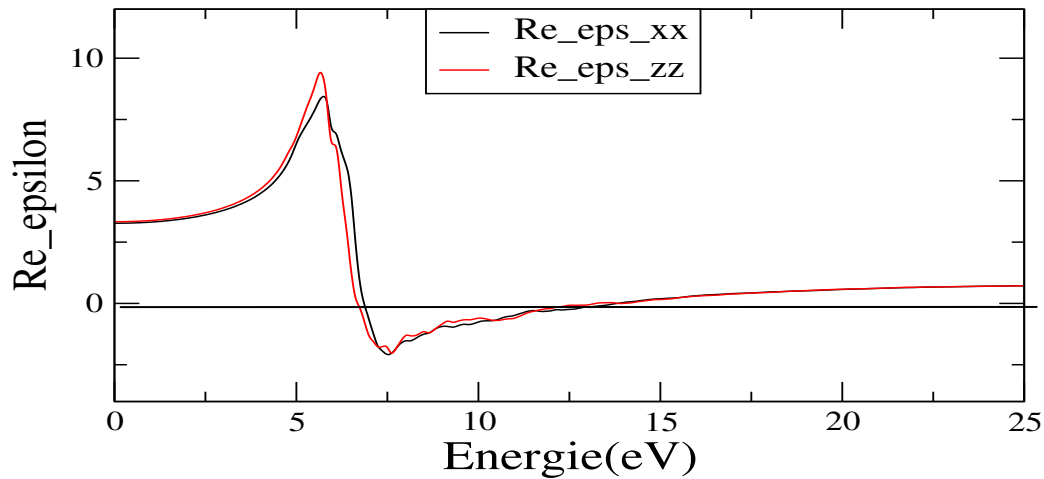
<sup>p</sup> Réf [2] et <sup>q</sup> Réf [18]

#### **V-4- Propriétés optiques :**

Nous avons déjà discuté dans le chapitre II, partie optiques, le lien entre la structure électronique et la partie imaginaire de la constante diélectrique  $\epsilon_2$ .

Le calcul direct des propriétés optiques exige une grille dense de points k. Pour cela on a utilisé 5000 k points dans la zone totale de Brillouin pour chacun des deux composés étudiés.

La fonction diélectrique du composé LiAlH<sub>4</sub>, cristallisant dans la structure monoclinique, est résolue en quatre composantes cartésiennes. Celle du composé NaAlH<sub>4</sub> est résolue en deux composantes dans sa structure tétragonale.

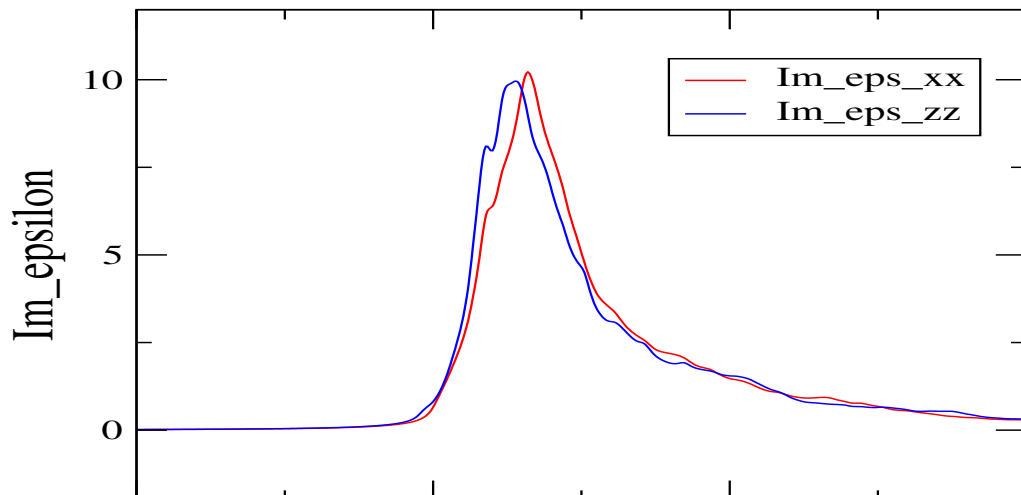


**Figure V-13 :** variation de la partie réelle de la fonction diélectrique du composé  $\alpha$ - $\text{NaAlH}_4$  suivant les directions (xx) et (zz)

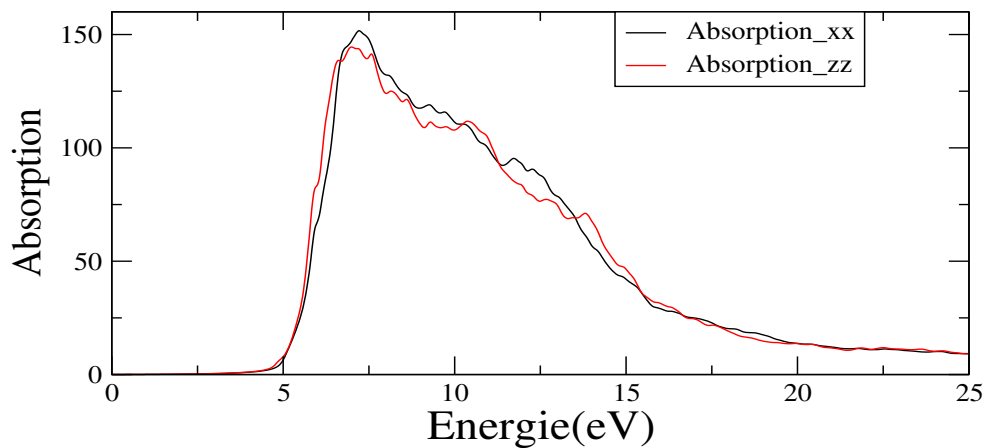
Nous constatons que la partie réelle de la fonction diélectrique suit la même allure le long des deux composantes cartésiennes :  $\epsilon_1(\omega)$  passe par un maximum, s'annule, puis augmente après passage par un minimum.

#### **V-4-1-b) La partie imaginaire de la fonction diélectrique :**

La courbe  $\epsilon_2(\omega)$  illustrée par la figure (V-14) montre que l'absorption commence à une énergie supérieure au gap, atteint un pic principal pour l'énergie de photon 6 eV puis tend vers zéro. On note une absorption plus importante le long de la composante cartésienne (xx).



é  $\alpha$ -

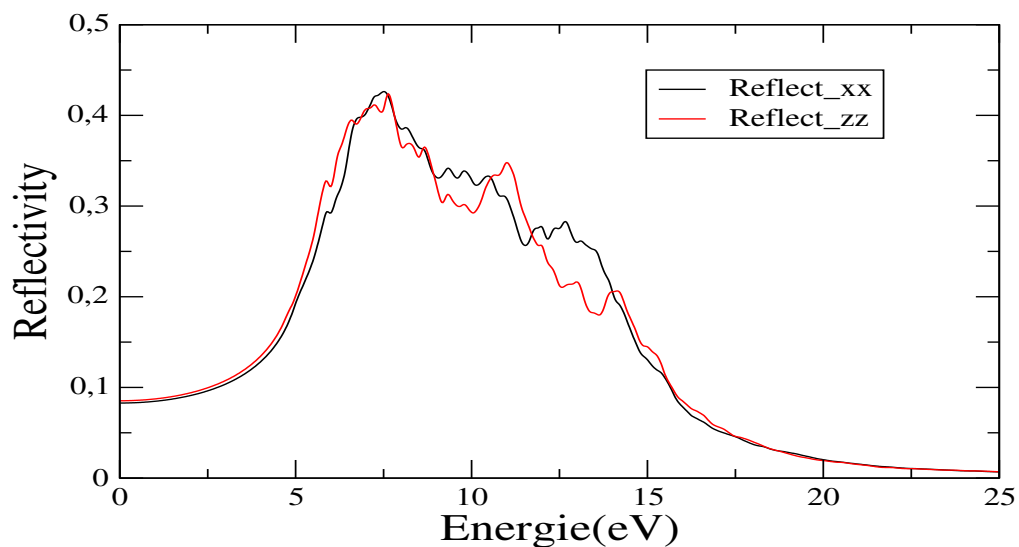
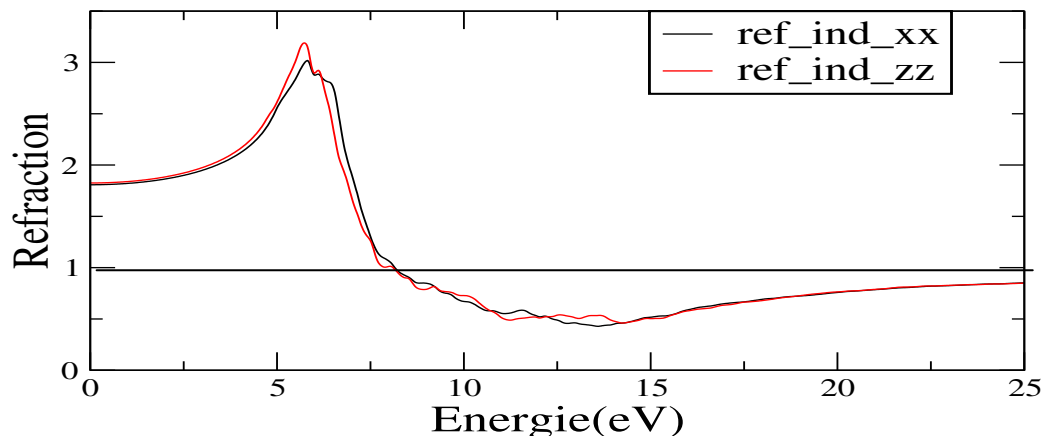


**Figure V-15:** variation de l'absorption  $\alpha(\omega)$  en fonction de l'énergie de photon incident du composé  $\alpha$ - $\text{NaAlH}_4$  suivant les directions (xx) et (zz).

L'analyse de la courbe  $\alpha(\omega)$  montre que le coefficient d'absorption atteint un pic principale long des deux composantes quand la partie imaginaire est maximum.

**V-4-1-d)-L'indice de réfraction  $n(\omega)$  :**

La courbe (V-16) illustre la variation de l'indice de réfraction en fonction de l'énergie du photon. On remarque que  $n(\omega)$  suit l'allure de la partie réelle  $\epsilon_1(\omega)$ .



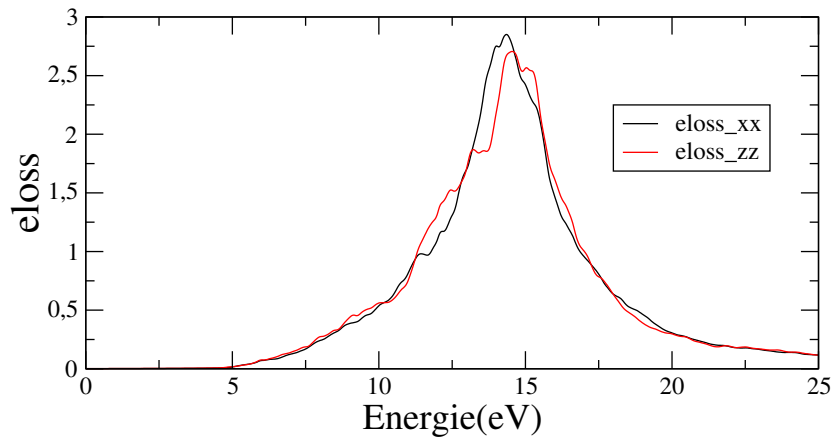
**Figure V-17 : variation de la réflectivité en fonction de l'énergie du photon incident**

Le spectre de la réflectivité a été calculé et les résultats obtenus sont illustrés sur la figure (V-17).

La réflectivité commence à plus de 4eV. Le maximum de réflectivité se produit quand la partie imaginaire  $\epsilon_2(\omega)$  est maximum pour le composé  $\alpha\text{-NaAlH}_4$

**V-4-1-f) La perte d'énergie de l'électron :**

La fonction de la perte d'énergie de l'électron est illustrée sur la figure (V-18) pour le composé  $\alpha\text{-NaAlH}_4$  suivant (xx) et (zz) :



**Figure V-18 : variation de la perte d'énergie de l'électron en fonction de l'énergie du photon incident du composé  $\alpha$ -NaAlH<sub>4</sub> selon les composantes (xx) et (zz)**

On remarque que la fonction de la perte d'énergie commence à plus de 5eV en parallèle avec le début de l'absorption, puis atteint un maximum à 15 eV pour les courbes (xx) et (zz). Ce maximum se produit quand la partie imaginaire  $\epsilon_2$  est presque nulle pour le composé  $\alpha$ -NaAlH<sub>4</sub>.

#### **V-4-2) Propriétés optiques de LiAlH<sub>4</sub> :**

##### **V-4-2-a) La partie réelle de la fonction diélectrique :**

Les figures (V-19) et (V-20) illustrent la partie réelle  $\epsilon_1(\omega)$  de la fonction diélectrique du composé  $\alpha$ -LiAlH<sub>4</sub> dans une gamme d'énergie de photon allant de 0 à 25 eV.

Nous constatons que  $\epsilon_1(xy)$  est de l'ordre de  $10^{-16}$ , donc négligeable. Selon les autres directions l'allure de la partie réelle est la même:  $\epsilon_1(\omega)$  passe par un maximum, s'annule, puis augmente après passage par un minimum.

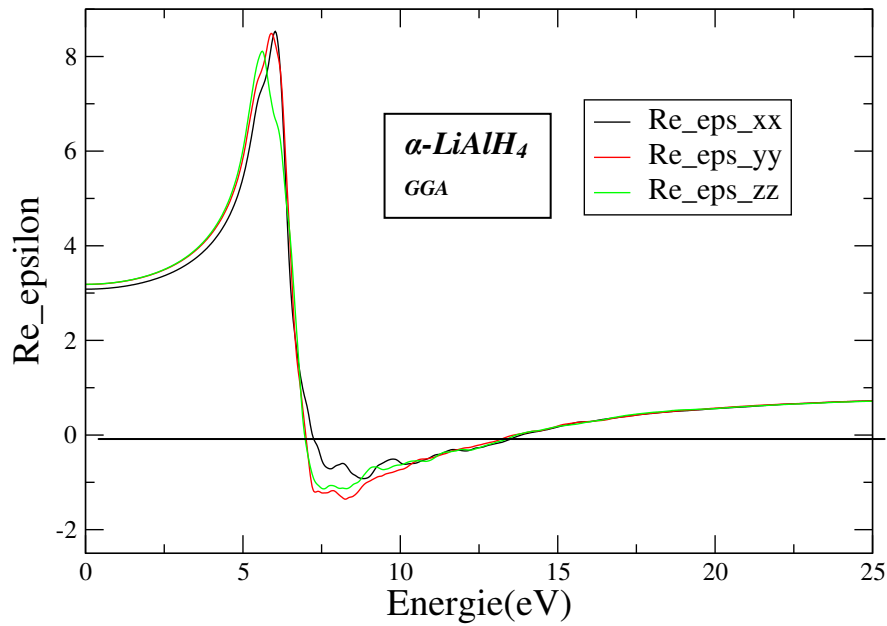


Figure V-19 : variation de la partie réelle de la fonction diélectrique du composé  $\alpha$ -LiAlH<sub>4</sub> suivant les directions (xx), (yy) et

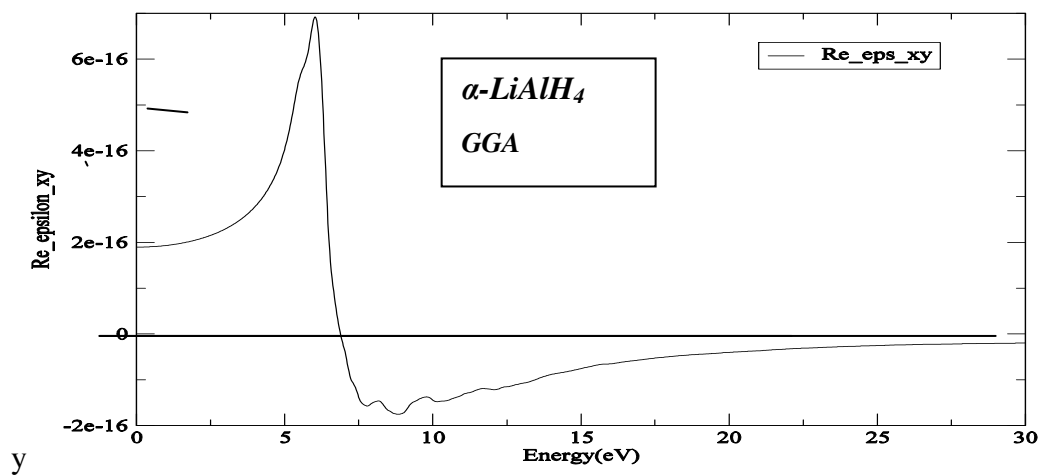
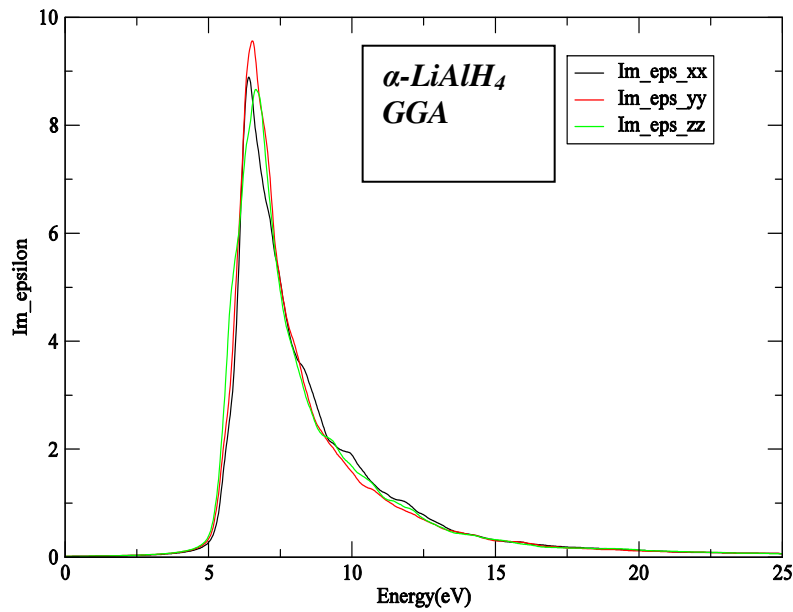


Figure V-20 : variation de la partie réelle de la fonction diélectrique du composé  $\alpha$ -LiAlH<sub>4</sub> suivant (xy).

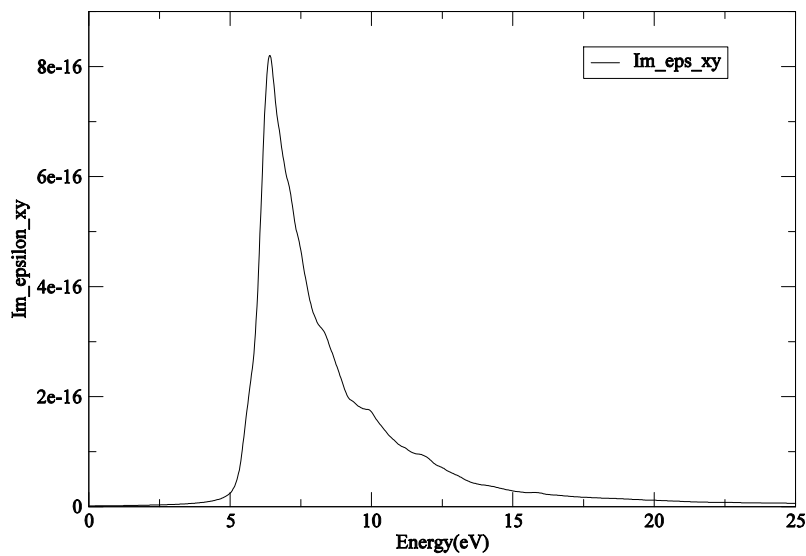
#### V-4-2-b) La partie imaginaire de la fonction diélectrique :

L'analyse de la courbe  $\epsilon_1^Z(\omega)$  montre que l'absorption commence après le seuil à une énergie supérieure à 5 eV pour toutes les courbes  $\epsilon_{2(xx)}$ ,  $\epsilon_{2(yy)}$  et  $\epsilon_{2(zz)}$  puis augmente jusqu'au pic principal où  $\epsilon_{2(yy)}$  est plus haute que  $\epsilon_{2(xx)}$  et  $\epsilon_{2(zz)}$ .



**Figure V-21 :** variation de la partie imaginaire de la fonction diélectrique du composé  $\alpha$ - $\text{LiAlH}_4$  suivant les directions (xx), (yy) et (zz)

Sur la figure V-21 nous constatons que l'absorption est négligeable le long de la composante (xy).

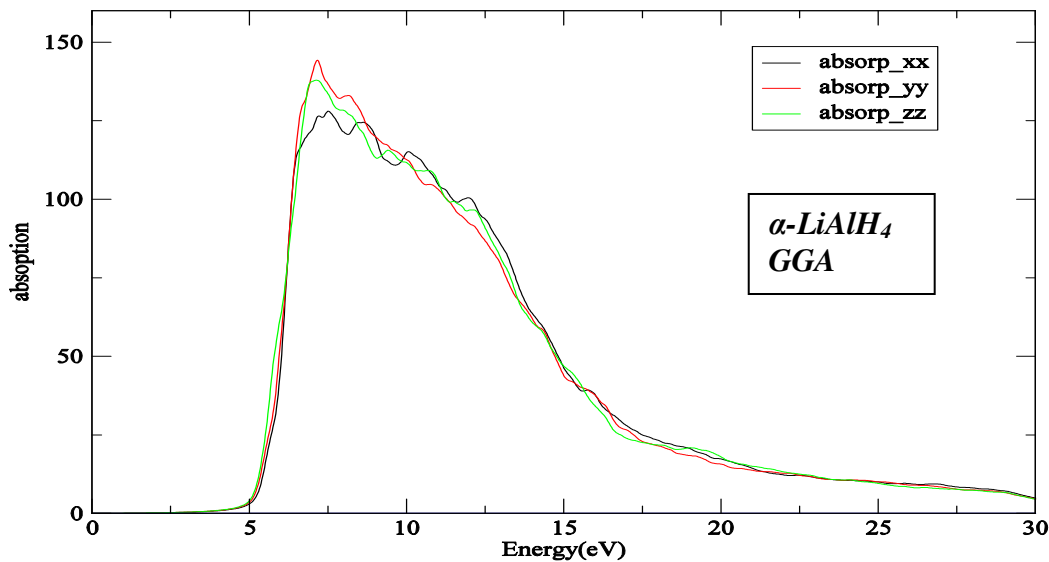


**Figure V-22 :** variation de la partie imaginaire de la fonction diélectrique du composé  $\alpha$ - $\text{LiAlH}_4$  suivant la composante (xy).

**V-4-2-c) Le coefficient d'absorption  $\alpha(\omega)$  :**

Dans la figure (V-23) on a représenté le coefficient d'absorption  $\alpha(\omega)$  pour le composé  $\alpha$ -LiAlH<sub>4</sub> le long des trois composantes.

Le maximum du coefficient d'absorption se produit lorsque la partie imaginaire est maximum mais la courbe (yy) est plus haute que (zz) et (xx) pour l'énergie plus de 6eV pour le composé  $\alpha$ -LiAlH<sub>4</sub>. Une nette anisotropie est observée.



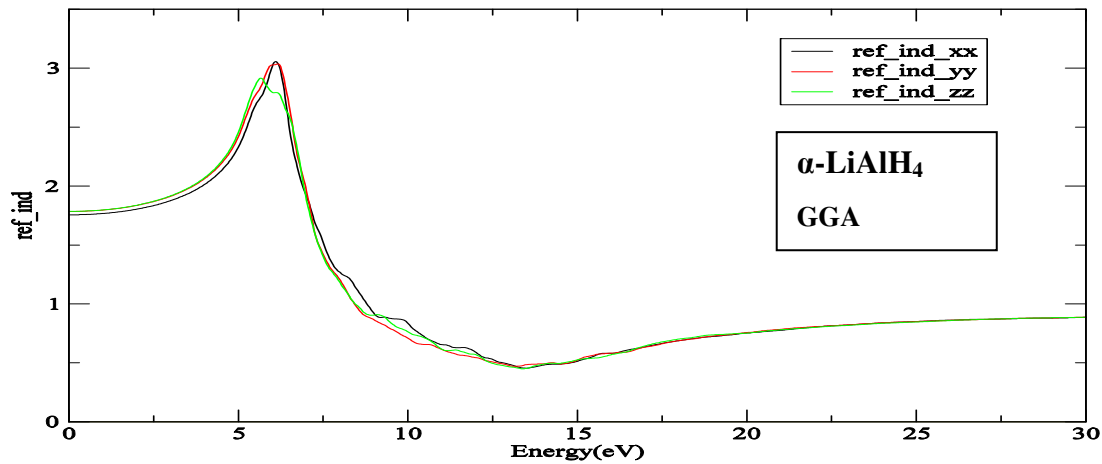
*Figure V-23 : variation de l'absorption  $\alpha(\omega)$  en fonction de l'énergie de photon incident du composé  $\alpha$ -LiAlH<sub>4</sub> suivant les directions (xx), (yy) et (zz).*

#### **V-4-2-d)-L'indice de réfraction $n(\omega)$ :**

Sur la figure (V-24) nous avons présenté l'indice de réfraction  $n(\omega)$  pour le composé  $\alpha$ -LiAlH<sub>4</sub> suivant les directions (xx), (yy) et (zz).

L'indice de réfraction suit l'allure de la partie réelle de la fonction diélectrique.



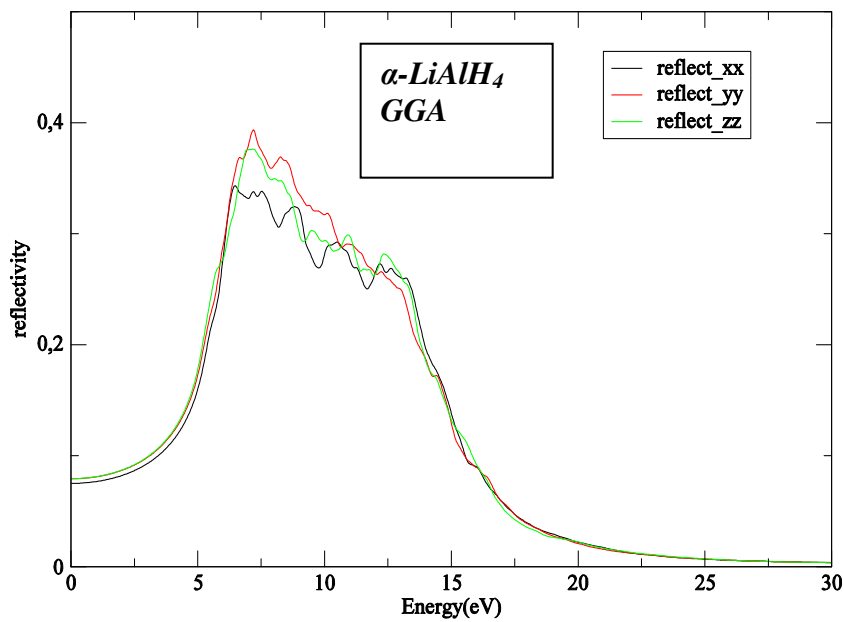


**Figure V-24:** variation de l'indice de réfraction  $n(\omega)$  en fonction de l'énergie de photon incident du composé  $\alpha\text{-LiAlH}_4$  suivant les directions (xx), (yy) et (zz).

L'indice de réfraction suit l'allure de la partie réelle de la fonction diélectrique.

#### V-4-2-e) La Réflectivité :

.Le spectre de la réflectivité est illustré sur la figure (V-25) pour le composé  $\alpha\text{-LiAlH}_4$  suivant les directions (xx), (yy) et (zz) .

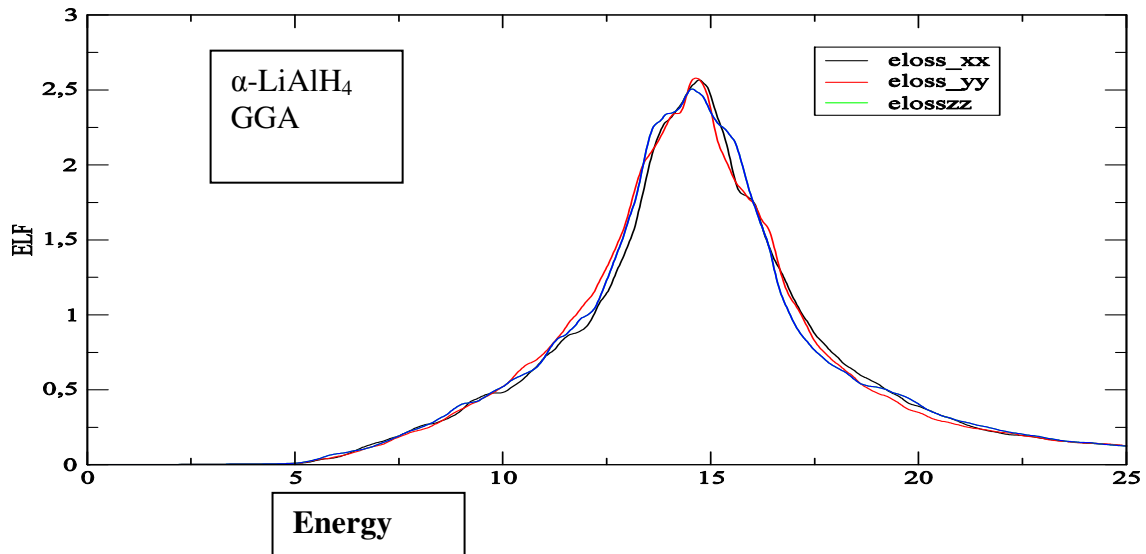


**Figure V-25:** variation de la réflectivité en fonction de l'énergie du photon incident du composé  $\alpha\text{-LiAlH}_4$  suivant les directions (xx), (yy) et (zz).

La réflectivité commence à plus de 4eV puis augmente vers le maximum pour l'énergie plus de 6eV, des pics secondaires paraissent quand l'énergie augmente pour les courbes (yy), (zz) et (xx). Ce maximum se produit quand la partie imaginaire  $\epsilon_2$  est maximum pour le composé  $\alpha\text{-LiAlH}_4$ .

#### V-4-1-f) La perte d'énergie de l'électron :

La fonction de la perte d'énergie de l'électron est illustrée sur la figure (V-26) pour le composé  $\alpha$ -LiAlH<sub>4</sub> suivant (xx), (yy) et (zz) :



**Figure V-26: variation de la perte d'énergie de l'électron en fonction de l'énergie du photon incident du composé  $\alpha$ -LiAlH<sub>4</sub> selon les composantes (xx), (yy) et (zz)**

On remarque que la fonction de la perte d'énergie commence à plus de 5eV en parallèle avec le début de l'absorption, puis atteint un maximum à 15 eV pour les courbes (yy), (xx) et (zz) respectivement. Ce maximum se produit quand la partie imaginaire  $\epsilon_2$  est presque nulle pour le composé  $\alpha$ -LiAlH<sub>4</sub>.

**Conclusion :**

Le calcul des propriétés optiques a été réalisé en utilisant un nombre important de points  $k$  dans la partie réduite de la zone de Brillouin.

D'après les résultats obtenus on remarque une anisotropie dans les fonctions diélectriques entre les différentes composantes cartésiennes des composés  $\text{NaAlH}_4$  et  $\text{LiAlH}_4$ .

La fonction diélectrique statique  $\epsilon(0)$ , liée à l'indice de réfraction, est importante.

Les composés étudiés,  $\text{LiAlH}_4$  et  $\text{NaAlH}_4$ , ont un seuil d'absorption important à cause de leurs larges gaps et le maximum d'absorption est observé aux environs de l'énergie 6 eV.

### **Références:**

- [1] P. Vajeeston, P. Ravindran, R. Vidya, H. Fjellvag and A. Kjekshus pressure – induced phase of NaAlH<sub>4</sub> A potential candidate for hydrogen storage ? Appl. Phys. Lett 2003; 82 (14) 2257 – 9
- [2] Vajeeston. P, Ravindran. P, vidya. R, Fjellvag. H and kjelkshus.v A, Hige – Pressure – induced volume collapse in LiAlH<sub>4</sub> and its implication to hydrogen storage phys. Rev. B. 2003; 68 (21) 212101
- [3] O.K. Anderson, solide state commun. 13, 133 (1973), phys, Rev. B12, 306 (1975).
- [4] J.P. Perdew, Y. Wang, phys. Rev. B45 (1992) 13244.
- [5] P. Blaha, K. schwarz, G.K.H Madsen, D. Kvasnika, J.Luitzwien 2 , An Augmented plane wave + local orbitals program for calculating crystal properties Karlhing Schwarz , techn, universität, wien, Austria 2001, 3-9501031-1-2.
- [6] J.P. Perdew, S, Burk and M, ernzerhof, phys, Rev lett, 77, 3865 (1996).
- [7]F. D.Murnaghan, Proc. Natl. Acad. Sci. USA 30, 5390 (1944).
- [8] V.K. Belskii, B.M.Bulychev and A.V. GolubevaActa.Crystallogr, sect, B: struct, crystallogr crystcher. 38, 1254 (1982).
- [9] B.C. Hauback, H.w.Brinks, C.M. Jensen, and A.G. Maeland (unpublished)
- [10] P.vinet, J. H.Rose, J. Ferrante, and J. R. Smith, J. Physcondens. Matter.1, 1941 (1989).
- [10] Xiao – Dong Zhang<sup>1</sup>, Zhen – Yi ziang, Yu – Quing – Hou<sup>2</sup> and Lisha Li<sup>1</sup>; Elastic properties of Na XH<sub>4</sub>(x=B, Al), J.Phys: condens,Matter 21 (2009) 275401(GPP).
- [11] B.C. Hauback, H.w. Brinks and H. Fjellvag. J. Alloys comp 346, 184 (2002)
- [12] Neil .W. Ashcroft .N. David Merman. *Solide state physics*, (Haut- sannders international editions), 1981.
- [13] Optoélectronique Emmanuel Rose cher et Borges Viner 2<sup>ed</sup> édition – DUNOD.
- [14] M. Yoshino, K. Komiya, Y. Takahashi, Y. Shinzato H. Yukawa, M. Morinaga : Nature of the chemical bond in complex hydrides, NaAlH<sub>4</sub> , LiAlH<sub>4</sub> , LiBH<sub>4</sub> and LiNH<sub>2</sub> , J.Alloys and Compounds 404-406 (2005) 185- 190.
- [15]: A, Aguayo, D. J. Singh, Phys. Rev , B69 (2004)155103.
- [16]: P.Vajeeston, P.Ravindran, R. vidya, H. Fjellvag and A.Kjekshus, Cryst. Growth Des 4,471 (2004)
- [17] F. Aryasetiawan and O. Gunnarsson, Rep. Progphys, 61, 237 (1998)
- [18] E.orgaz, A.Menbrillo, R. castaneda, A. Aburto:Electronic structure of ternary hydrides based on lith element. J. Alloys and compounds 404-406 (2005) 176-180
- [19]P.K. de Boer and R.A. de Groote. Am.I. Phys.67, 443(1999).

## Conclusion Générale:

Dans ce mémoire, on s'est intéressé à l'étude des propriétés structurales, électroniques et optiques des composés ternaires  $\text{NaAlH}_4$  et  $\text{LiAlH}_4$  dans leurs phases de stabilité, respectivement tétragonale et monoclinique.

Pour la réalisation de ce travail, on a utilisé la méthode des ondes planes augmentées linéarisées (LAPW) avec l'approximation du gradient généralisé (GGA).

Les paramètres structuraux sont obtenus en minimisant l'énergie totale en fonction du volume puis en relaxant la structure en utilisant la minimisation des forces. Les résultats obtenus sont en accord avec ceux de l'expérience.

Avec les paramètres optimisés du réseau on a calculé les propriétés électroniques à savoir les structures de bandes et les densités d'états totale et partielle. Les résultats montrent que les composés étudiés ont un caractère non métallique avec un gap direct ( $\Gamma$ - $\Gamma$ ) pour le composé  $\alpha$ - $\text{NaAlH}_4$  et un gap indirect ( $\Gamma$ -C) pour le composé  $\alpha$ - $\text{LiAlH}_4$ . L'interaction est ionique entre les cations  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Li}^+$  et l'unité  $[\text{AlH}_4]^-$  qui agit comme un anion, respectivement pour  $\alpha$ - $\text{NaAlH}_4$  et  $\alpha$ - $\text{LiAlH}_4$ . Les résultats obtenus sont en accord avec ceux de la littérature.

Pour les propriétés optiques, nous avons étudié les parties réelle et imaginaire de la fonction diélectrique et d'autres paramètres tels que :

- Le coefficient d'absorption  $\alpha(\omega)$ .
- L'indice de réfraction  $n(\omega)$ .
- La perte d'énergie de l'électron.
- La réflectivité

Les résultats obtenus montrent de fortes absorptions pour une énergie du photon incident légèrement supérieure à 6 eV. Ces matériaux  $\alpha$ - $\text{NaAlH}_4$  tétragonale (I41/a) et  $\alpha$ - $\text{LiAlH}_4$  monoclinique (P21/c) trouveront leur application dans le domaine de l'opto-électronique (UV).

.