

République Algérienne Démocratique et Populaire  
Ministère de l'Enseignement Supérieur  
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 de fin d'études  
Master



**Spécialité : Physique de la Matière Condensée**

*Présentée par :*

**YAHY ABIR**

---

---

**Etude de premier principe des propriétés structurales, élastiques et  
électroniques des composés semi-heusler LiZrB et NaZrB.**

---

---

**Sous la Direction de :**

**Dr. Heciri Djamila**

**septembre 2020**

## REMERCIEMENTS

*Avant tout, El hamdou Li « Allah » qui m'a aidé à réaliser ce travail. Je remercie ALLAH qui est toujours présent avec moi dans le meilleur et dans le pire.*

*Je remercie sincèrement mon encadreur Madame HECIRI DJAMILA de m'avoir encadré et pour ces précieux conseils et son aide durant toute la période du travail.*

*Je tiens à exprimer mes respectueux remerciements à Monsieur KAMEL ZANAT, Professeur à l'université 8 mai 1945 de Guelma, pour leur aide précieuse et sa disponibilité.*

*Je remercie sincèrement Monsieur BOUFELFEL AHMED, professeur à l'université 8 mai 1945 de Guelma.*

*J'exprime ma gratitude remerciement à Monsieur BENNECER BADIS, professeur à l'université 8 mai 1945 de Guelma.*

*Je remercie également l'ensemble des membres du jury pour avoir accepté d'être des examinateurs de ce travail.*

*Un très grand merci pour tous les membres de laboratoire de Physique de Guelma (LPG).*

# *Dédicace*

*Je dédie ce travail*

*A mes parents*

*A mon frère Zakaria*

*A ma sœur Ikram*

*A toute ma famille*

*A tous mes amis*

## ***Résumé***

Dans ce travail, nous avons étudié des propriétés structurales, élastiques et électroniques des composés semi heusler LiZrB et NaZrB. Les calculs ont été effectués dans les phases prédictives de type cubique  $C1_b(\alpha, \beta \text{ et } \gamma)$ . La méthode de calcul utilisée est celle des ondes planes augmentées linéarisées à potentiel total (FP-LAPW) implémentée dans le code WIEN2K. Le potentiel d'échange et de corrélation est traité en utilisant deux approximations: l'approximation la densité locale (LDA) et l'approximation du gradient généralisé (GGA). Nos résultats structuraux s'accordent parfaitement avec les données théoriques disponibles. Les résultats des propriétés élastiques montrent que LiZrB et NaZrB sont mécaniquement stable. Le rapport  $B/G$  et le coefficient de poisson indiquent que LiZrB a un caractère fragile tandis que NaZrB a un comportement ductile. Les propriétés électroniques ont été calculées et discutées.

### *Abstract*

In this work, we have studied the structural, elastic and electronic properties of half heusler compounds LiZrB and NaZrB. The calculations were carried out in the predictive phases of the cubic type  $C1_b(\alpha, \beta \text{ et } \gamma)$ . The calculation method used is that of the linearized augmented plane waves at total potential (FP-LAPW) implemented in the WIEN2K code. The exchange and correlation potential is treated using two approximations: the local density approximation (LDA) and the generalized gradient approximation (GGA). Our structural results agree perfectly with the available theoretical data. The results of the elastic properties show that LiZrB and NaZrB are mechanically stable. The  $B/G$  ratio and Poisson's ratio indicate that LiZrB has a brittle character while NaZrB has a ductile character. The electronic properties have been calculated and discussed.

## ملخص

في هذا العمل ، قمنا بدراسة الخواص البنيوية والإلكترونية و المرنة لمركبات شبه الهوسلر  $\text{LiZrB}$  و  $\text{NaZrB}$ . أجريت الحسابات في المراحل التكعيبية نوع  $C1_b(\alpha, \beta \text{ et } \gamma)$  باستعمال تقريب الأمواج المستوية المتزايدة خطياً (FP-LAPW) بالاستعانة بالبرنامج WIEN2K. تم حساب كمون التبادل و التعلق باستعمال تقريب الكثافة المحلية (LDA) و تقريب التدرج المعمم (GGA). الخواص البنيوية موافقة للقيم المتوفرة. تظهر نتائج خصائص المرونة أن  $\text{LiZrB}$  و  $\text{NaZrB}$  مستقران ميكانيكياً. تشير نسبة  $B / G$  ونسبة Poisson إلى أن  $\text{LiZrB}$  له خاصية هشّة بينما  $\text{NaZrB}$  لديه سلوك مطيل. تم حساب الخصائص الإلكترونية ومناقشتها.

# Sommaire

Introduction générale	1
I - La théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)	
I-1 Introduction	5
I-2 Equation de Schrödinger	5
I-2-1 L'approximation de Born-Oppenheimer (adiabatique)	6
I-2-2 Approximation de Hartree et de Hartree-Fock	7
I-3 La théorie de la fonctionnelle de la densité DFT	8
I-3-1 Théorèmes de Hohenberg et Kohn	8
I-3-2 Les équations de Kohn et Sham	9
I-3-3. La fonctionnelle d'échange et de corrélation	10
I-3-3-1. L'approximation de la densité locale (LDA)	11
I-3-3-2 L'approximation du gradient généralisé (GGA)	11
I-3-4 Méthodes de Résolution des équations de Kohn et Sham	12
Références	14
II- La méthode linéaire des ondes planes augmentées LAPW	
II-1 Introduction	15
II-2 La méthode des ondes planes augmentées (APW)	15
II-3 La méthode des ondes planes augmentées linéarisées (FP-LAPW)	17
II-3-1 Principe de la méthode LAPW	17
II-3-2 Le rôle des énergies de linéarisation	19
II-4 Représentation de la densité de charge et du potentiel	19
II-4-1 Construction des étoiles	20
II-4-2 Les harmoniques du réseau	22
II-5 Détermination des potentiels	23
II-5-1 La résolution de l'équation de Poisson	23

II-5-2 Le potentiel d'échange et de corrélation	25
II-6 Code Wien2K	26
Références	29

### III- Résultats et discussions

III-1 Introduction	30
III-2 Présentation des matériaux étudiés	30
III-3 Détails de calcul et tests de convergence	31
III-4 Propriétés structurales	34
III-5 Propriétés élastiques	39
III-6 Propriétés électroniques	43
II-6-1 Structure de bandes	43
II-6-1 Densités d'états totale et partielles (DOS)	48
Références	55
Conclusion générale	57

## *Liste des figures*

<b>Figures</b>	<b>Titres</b>	<b>Pages</b>
Figure I-1	Le schéma des calculs self-consistent de la fonctionnelle de la densité.	13
Figure II-1	Construction des différentes régions du cristal dans la méthode APW	16
Figure II-2	Construction des étoiles	22
Figure II-3	La construction des harmoniques du réseau	23
Figure II-4	La solution de l'équation de Poisson en utilisant l'approche de la pseudo-charge	24
Figure II-5	Le potentiel d'échange et de corrélation	26
Figure II-6	Schéma du code WIEN2k.	28
Figure III-1	Structure cristalline des alliages demi-Heuslers.	31
Figure III-2	La variation de l'énergie totale en fonction de rayon de coupure ( $R_{mt} \times k_{max}$ ) des composés LiZrB et NaZrB pour la phase cubique $\alpha$ .	33
Figure III-3	la variation de l'énergie totale en fonction de NK points des composés LiZrB et NaZrB pour la phase cubique $\alpha$ .	33
Figure III-4	Variation de l'énergie totale en fonction du volume du composé LiZrB en utilisant l'approximation LDA et l'approximation GGA.	35
Figure III-5	Variation de l'énergie totale en fonction du volume du composé NaZrB en utilisant l'approximation LDA et l'approximation GGA.	36
Figure III-6	La structure de bandes du composé LiZrB en utilisant la LDA.	44
Figure III-7	La structure de bandes du composé LiZrB en utilisant la GGA	45

Figure III-8	La structure de bandes du composé NaZrB en utilisant la LDA	46
Figure III-9	La structure de bandes du composé NaZrB en utilisant la GGA	47
Figure III-10	Densités d'états totale et partielles (DOS) du composé LiZrB pour la phase $\alpha$	49
Figure III-11	Densités d'états totale et partielles (DOS) du composé LiZrB pour la phase $\beta$	50
Figure III-12	Densités d'états totale et partielles (DOS) du composé LiZrB pour la phase $\gamma$	51
Figure III-13	Densités d'états totale et partielles (DOS) du composé NaZrB pour la phase $\alpha$	52
Figure III-14	Densités d'états totale et partielles (DOS) du composé NaZrB pour la phase $\beta$	53
Figure III-15	Densités d'états totale et partielles (DOS) du composé NaZrB pour la phase $\gamma$	54

## *Liste des tableaux*

<b>Tableaux</b>	<b>Titres</b>	<b>Pages</b>
Tableau III-1	Les positions atomiques des composés AZrB (A=Li et Na) dans les phases , cubique $\alpha$ , cubique $\beta$ et cubique $\gamma$	31
Tableau III-2	Paramètres structuraux à l'équilibre (paramètre du réseau $a(\text{\AA})$ , module de compressibilité $B(\text{GPa})$ et sa dérivée $B'$ ) calculés par la LDA et la GGA comparés avec d'autres calculs théoriques pour le composé LiZrB.	37
Tableau III-3	Paramètres structuraux à l'équilibre (paramètre du réseau $a(\text{\AA})$ , module de compressibilité $B(\text{GPa})$ et sa dérivée $B'$ ) calculés par la LDA et la GGA comparés avec d'autres calculs théoriques pour le composé NaZrB.	37
Tableau III-4	Les constantes élastiques calculées (en GPa) des composés LiZrB et NaZrB	39
Tableau III-5	Les propriétés mécaniques de LiZrB et NaZrB	40
Tableau III-6	La vitesse du son (en m / s) et la température de Debye (en K) des composés LiZrB et NaZrB	42

## **Introduction générale**

Une intéressante classe de matériaux a attiré une attention particulière des expérimentateurs et des théoriciens au cours de la dernière décennie. Il s'agit des alliages Heuslers (HA). Il a été démontré que ces matériaux sont favorables à cause de leurs propriétés intéressantes dans plusieurs domaines pratiques. Il a été prouvé que ces matériaux peuvent être utilisés dans les domaines magnéto-électronique et spintronique [1-2], aussi ils sont attractifs pour d'autres applications techniques comme les dispositifs d'injection de spin [3], les filtres à spin [4], les jonctions de tunnels [5] ou les dispositifs GMR [6-7] en raison de haute température de Curie par rapport à ces composés [8]. Certains alliages Heuslers sont caractérisés par la demi-métallicité [9] qui présente une propriété exceptionnelle où a été découverte au sein de l'alliage demi-Heusler NiMnSb en utilisant des calculs de premiers principes [1].

Les alliages semi-Heusler constituent une grande famille de matériaux qui possède une formule chimique simple de type XYZ. En 1983, Groot et ses collaborateurs [10] ont découvert un alliage semi-Heusler NiMnSb [11]. Les semi-Heuslers peuvent être compris comme des composés formés par deux parties de caractère différent; une partie covalente et une autre partie ionique. En conséquence, les atomes X et Y ont un caractère cationique distinct, tandis que Z peut être considéré comme l'équivalent anionique [12]. Ces alliages se cristallisent dans la structure cubique  $C_{1b}$ , en contre partie, il a été découvert qu'il est possible de quitter l'un des quatre sous-réseaux inoccupés où un des réseaux de l'atome X est remplacé par le vide, ces sites vacants se trouvent sur les sites c2 de la structure  $L_{21}$ .

Thomas Gruhn [13] a étudié 648 matériaux semi-Heusler, y compris les composés des types I-I-VI, I-II-V, I-III-IV, II-II-IV, et II-III-III à l'aide de calcul ab initio basé sur le formalisme de la théorie de la densité (DFT). Il n'a discuté que les paramètres de réseau et le gap énergétique afin de rechercher un matériaux avec couche isolante dans des cellules solaires à couche mince.

Afin d'élargir les études préliminaires effectuées par T. Gruhn [13] dans le domaine matériaux des semi-Heusler pour les applications optoelectroniques, nous étudierons dans le cadre de ce mémoire en utilisant un calcul ab-initio les propriétés structurales, élastiques et électroniques de l'alliage semi-Heusler de type XYZ et spécifiquement deux matériaux prédictifs LiZrB et NaZrB.

Nous avons pris l'étude effectuée par R. Umamaheswari et al [14] comme référence de base. Les auteurs de ce travail ont utilisé la méthode TB-LMTO basée sur l'approximation de la densité locale (LDA) pour déterminer les propriétés structurales et électroniques des composés AMO (A=Li, Na, K et Rb; M=Ag et Cu) dans la phase tetragonale avec deux groupes d'espace différents I-4m2 (119), I4/mmm (139) et la phase cubique hypothétique de type C1<sub>b</sub> (semi-Heusler). En notant que les composés AMO(A=Li, Na, K et Rb; M=Ag et Cu) appartiennent à la même famille I-I-VI mentionné par T. Gruhn [13].

Actuellement les méthodes ab-initio ont fourni la possibilité d'effectuer avec une grande précision des calculs pour de différentes propriétés physiques, tels que l'élasticité, les spectres optiques, les fréquences de vibration du réseau etc..., et même pour des systèmes très grands. De plus, elles ont donné des résultats fiables en les comparant avec les mesures expérimentales. Parmi ces méthodes ab-initio, on cite la méthode des ondes planes augmentées linéarisées (FP-LAPW) qui présente l'une des plus précises pour calculer la structure électronique des solides dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT).

Le travail présenté dans ce mémoire a pour but de contribuer à la détermination des propriétés structurales, élastiques et électroniques des composés LiZrB et NaZrB dans la phase semi-Heusler en utilisant la méthode des ondes planes augmentées linéarisées (FP-LAPW).

Ce mémoire est structuré comme suit :

Le chapitre I est consacré à la présentation de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT). Un rappel du théorème de Hohenberg et Kohn, ainsi que les équations de Kohn et Sham et les différentes approximations utilisées pour la détermination du potentiel d'échange et de corrélation ont été rapportés.

Dans Le chapitre II, nous avons présenté les détails de la méthode FP-LAPW : les fonctions de base, la détermination du potentiel d'échange et de corrélation, ainsi que le calcul de la densité électronique.

Les résultats, l'interprétation et la discussion sont exposés dans le chapitre III. Nous avons commencé par la représentation les résultats des propriétés structurales (paramètre cristallin, module de compressibilité et sa dérivée) des composés étudiés à l'équilibre statique dans les phases cubiques  $\alpha$ ,  $\beta$  et  $\gamma$ . Ensuite nous avons présenté les résultats des propriétés élastiques obtenues à l'aide des approximations GGA. Les propriétés électroniques ont été calculées et discuté.

Nous avons terminé le manuscrit avec une conclusion générale qui contient tous les principaux résultats obtenus.

## ***Références***

- [1] R. A. Groot, F. M. Mueller, P. G. Van Engen and K. H. J. Buschow, *Phys. Rev. Lett*, 50, pp. 2024–2027 (1983)
- [2] M. Julliere, *Phys. Lett*, A54, pp. 225–226 (1975).
- [3] R. Pandey, J. E. Jaffe and A.B Kunz, *Phys. Rev*, B43, pp. 9228–9237 (1991).
- [4] Y. Miura, H. Uchida, Y. Oba, K. Abe and M. Shirai, *Phys. Rev*. B78, pp. 064416(1-10) (2008).
- [5] B. Hülsen, M. Scheffler, P. Kratzer, *Phys. Rev*, B79, pp. 094407(1-9) (2009).
- [6] S. Yuasa, A. Fukushima, H. Kubota, Y. Suzuki, K. Ando, *Appl. Phys. Lett*, 89, pp 042505(1-3) (2006).
- [7] S. P. Parkin, C. Kaiser, A. Panchula, P. M. Rice, B. Hughes, M. Samant and S. H. Yang, *Nat. Mat*, 3, pp. 862–867 (2004).
- [8] I. Zutic, J. Fabian and S. D. Sarma.. *Rev. Mod. Phys*, 76, pp. 323-410 (2004).
- [9] T. Graf, C. Felser and S. S. P. Parkin, *Progress in Solid State Chemistry*, 39, pp. 1-50, (2011).
- [10] R. A. de Groot, F. M. Mueller, P. G. Van Engen and K. H. J. Buschow. *Phys. Rev. Lett*, 50, pp. 2024–2027(1983).
- [11] K. Watanabe, *Trans. Jpn. Inst. Met*, 17, pp. 220–226(1976).
- [12] H. ZENASNI, " Etude théorique des propriétés magnétiques, électroniques et structurales des alliages Heusler ", Université de Tlemcen, Thèse de doctorat (2013).
- [13] T. Gruhn, *Phy. Rev B* 82, 125210 (2010).
- [14] R. Umamaheswari, M. Yogeswari, G. Kalpana, *S. S. Com* 155, 62–68(2013).

## *Chapitre I*

### *La théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)*

## I-1 Introduction

Les méthodes ab initio sont des techniques qui permettent de déterminer la structure électronique d'une association de particules élémentaires, les ions et les électrons en interaction. De nombreux théoriciens ont contribué à l'évolution de ces méthodes de calcul, il y a eu parallèlement le développement de l'informatique qui a permis de faire de la simulation numérique avec comme point de départ l'équation de Schrödinger.

## II-2 Equation de Schrödinger

Un cristal est composé d'un grand nombre de noyaux et d'électrons en interaction. La description en mécanique quantique des états stationnaires de ce système s'obtient par la résolution de l'équation de Schrödinger indépendante du temps. Celle-ci se résume mathématiquement à une équation aux valeurs propres.

$$H\psi = E\psi \quad (\text{I-1})$$

avec :

$H$  est l'Hamiltonien du système,  $\psi$  sa fonction d'onde et  $E$  son énergie (la valeur propre de  $H$ ). La fonction d'onde du cristal dépend des coordonnées de toutes les particules qui le composent:

$$\psi = \psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \vec{r}_3, \dots; \vec{R}_1, \vec{R}_2, \vec{R}_3, \dots) \quad (\text{I-2})$$

$\vec{r}_i$  représentant les positions des électrons et  $\vec{R}_i$  sont les coordonnées des noyaux.

Pour un système non soumis à une perturbation externe, on divise le Hamiltonien en ses composantes cinétique  $T$  et potentielle  $V$  :

$$H = T + V \quad (\text{I-3})$$

Plus précisément, pour une molécule isolée, l'Hamiltonien total s'écrit dans le système d'unités atomiques:

$$H = -\sum_{\alpha=1}^N \left\{ \frac{\hbar^2}{2M_{\alpha}} \nabla_{\alpha}^2 \right\} - \sum_{i=1}^n \left\{ \frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 \right\} + \sum_{\alpha, \beta \neq \alpha} \frac{Z_{\alpha} Z_{\beta} e^2}{R_{\alpha\beta}} - \sum_{\alpha, i} \frac{Z_{\alpha} e^2}{r_{\alpha i}} + \sum_{i, j \neq i} \frac{e^2}{r_{ij}} \quad (\text{I-4})$$

$$H = \sum_{\alpha} T_{\alpha} + \sum_{i=1}^n T_i + \sum_{\alpha, \beta} V_{\alpha\beta} + \sum_{\alpha, i} V_{\alpha i} + \sum_{i, j} V_{ij} \quad (\text{I-5})$$

Tel que :

$(T_\alpha)$  présente l'opérateur énergie cinétique des noyaux.

$(T_i)$  indique l'opérateur énergie cinétique des électrons.

$(V_{\alpha\beta})$  est l'opérateur énergie potentielle d'interaction noyau/noyau.

$(V_{\alpha i})$  est l'opérateur énergie potentielle d'interaction noyau/électron.

$(V_{ij})$  est l'opérateur énergie potentielle d'interaction électron/électron.

La résolution exacte de l'équation de Schrödinger n'est possible que pour les systèmes contenant au plus deux particules, comme l'atome d'hydrogène ou les atomes hydrogénoïdes. Néanmoins, certaines techniques ont été élaborées pour permettre une résolution approchée des cas plus complexes. Les plus importantes restent l'approximation de Born-Oppenheimer.

### I-2-1 L'approximation de Born-Oppenheimer (adiabatique)

Dans l'approximation de Born-Oppenheimer [1], on découple le mouvement des électrons de celui des noyaux. Cette hypothèse se repose sur le simple fait que l'électron est plus léger que le proton. Dans cette hypothèse d'une délocalisation importante des électrons par rapport aux noyaux, l'énergie cinétique de ces derniers peut être négligée et la répulsion entre ceux-ci devient constante. Celle-ci n'intervient donc dans le problème aux valeurs propres qu'en s'ajoutant à l'énergie.

Dans le cadre de l'approximation de Born Oppenheimer, l'Hamiltonien se compose de trois termes:

$$H_e = \sum_i \left\{ -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 \right\} + \sum_{i,j} \left\{ \frac{e^2}{r_{ij}} \right\} - \sum_{\alpha,i} \left\{ \frac{Z_\alpha e^2}{r_{\alpha i}} \right\} \quad (\text{I-6})$$

Il revient donc à étudier les mouvements des électrons dans un champ de noyaux fixes:

$$H_e \psi_e(\vec{r}, \vec{R}) = E_e(\vec{R}) \psi_e(\vec{r}, \vec{R}) \quad (\text{I-7})$$

où  $H_e$  est l'hamiltonien électronique,  $\psi_e(\vec{r}, \vec{R})$  la fonction d'onde électronique qui dépend simultanément des positions  $r$  des électrons et des positions  $R$  des noyaux.  $E_e$  est l'énergie des électrons qui dépend des coordonnées des noyaux  $R$ .

Cependant, même en considérant l'approximation Born-Oppenheimer, la résolution de l'équation de Schrödinger avec l'Hamiltonien électronique (1.3) n'est pas envisageable pour des systèmes contenant plus d'une dizaine d'électrons.

### I-2-2 Approximation de Hartree et de Hartree-Fock

En 1927, Hartree [2] propose une méthode permettant de calculer des fonctions d'ondes polyélectroniques approchées en les écrivant sous la forme de produits de fonctions d'ondes monoélectroniques.

A chaque électron correspond une orbitale et la fonction d'onde totale s'écrit comme un produit de fonctions d'onde à une particule, orthogonales entre elles:

$$\psi(r_1, r_2, r_3, \dots, r_N) = \psi(r_1) \cdot \psi(r_2) \cdot \psi(r_3) \cdot \dots \cdot \psi(r_N) \quad (\text{I-8})$$

En 1930, Fock [3] a démontré que la méthode de Hartree ne respecte pas le principe d'antisymétrie de la fonction d'onde [3]. En effet, d'après le principe d'exclusion de Pauli deux électrons ne peuvent pas être simultanément dans le même état quantique.

La méthode de Hartree-Fock [3] permet une résolution approchée de l'équation de Schrödinger d'un système quantique à  $n$  électrons et  $N$  noyaux dans laquelle la fonction d'onde poly-électronique est écrite sous la forme d'un déterminant de Slater composé de spin orbital mono-électronique qui respecte l'antisymétrie de la fonction d'onde

$$\psi(x_1, x_2, x_3, \dots, x_N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \psi_1(x_1) & \dots & \psi_N(x_1) \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ \psi_1(x_N) & \dots & \psi_N(x_N) \end{vmatrix} \quad (\text{I-9})$$

où

$$\psi_i(x) = \varphi_i(r_i) \alpha_i(\xi_i) \text{ avec } \xi_i \text{ la variable de spin } (\pm 1/2)$$

et où les fonctions de spins sont orthonormées :  $\int \alpha^*(\xi_i) \alpha(\xi_j) d\tau = \delta(\xi_i, \xi_j)$ .

Cette méthode, qui est assez lourde, n'est pas pour autant exacte. En effet l'état fondamental correspond à un minimum global sur un ensemble de fonctions beaucoup plus étendues que celui couvert par un déterminant de Slater. Ainsi en utilisant la fonction d'essai on ne peut espérer obtenir qu'une borne, supérieure de l'énergie de l'état fondamental. On montre néanmoins que l'on s'approche graduellement de l'état

fondamental en écrivant  $\psi$  comme une somme de déterminants de Slater. Cela rendrait le calcul très lourd du point de vue numérique. C'est pourquoi la méthode de la fonctionnelle de densité, qui simplifie étonnamment les calculs, est souvent utilisée.

### I-3 La théorie de la fonctionnelle de la densité DFT

La théorie de la fonctionnelle de la densité est basée sur le postulat proposé initialement par Thomas [4] et Fermi [5] selon lequel les propriétés électroniques d'un système peuvent être décrites en terme de fonctionnelles de la densité électronique. Ceci est réalisé en appliquant localement des relations appropriées à un système électronique homogène.

Hohenberg et Kohn, 1964 [6], ont repris la théorie de Thomas-Fermi et ont montré qu'il existe une fonctionnelle de l'énergie  $E[\rho(r)]$  associée à un principe variationnel, ce qui a permis de jeter les bases de la théorie de la fonctionnelle de la densité. Des applications pratiques ont ensuite été possibles grâce aux travaux de Kohn et Sham (KS) [7] qui ont proposé, en 1965, un ensemble d'équations monoélectroniques analogues aux équations de Hartree-Fock à partir desquelles il est possible d'obtenir la densité électronique d'un système et donc son énergie totale.

#### I-3-1 Théorèmes de Hohenberg et Kohn

Le formalisme de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) est basé sur deux théorèmes de Hohenberg et Kohn [6].

Dans le premier théorème, les auteurs ont montré que l'énergie totale  $E$  d'un système à  $N$  électrons dans son état fondamental en présence d'un potentiel externe  $V_{ext}(r)$  peut-être déterminée uniquement par sa densité électronique  $\rho(r)$  et peut être écrite sous la forme:

$$E[\rho] = F[\rho] + \int V_{ext}(r)\rho(r)d^3r \quad (\text{I-10})$$

où

$$F[(\rho)] = T[(\rho)] + V_{ee}[(\rho)] \quad (\text{I-11})$$

$F[(\rho)]$  est une fonction universelle de la densité électronique  $\rho$ ,  $T$  est l'énergie cinétique et  $V_{e-e}$  l'énergie d'interaction électron-électron.

Le second théorème de Hohenberg et Kohn montre que la vraie densité de l'état fondamental n'est que celle qui minimise l'énergie  $E(\rho)$  et toutes les autres propriétés sont également une fonctionnelle de cette densité.

$$E_0 = \min E(\rho) \quad (\text{I-12})$$

$(\rho_0)$  est la densité de l'état fondamental.

Malheureusement, la fonctionnelle  $F(\rho)$  n'est pas connue exactement et les équations correspondantes ne peuvent pas être résolues.

### I-3-2 Les équations de Kohn et Sham:

En 1965 Kohn et Sham [7] ont proposé une méthode pratique permettant d'utiliser la DFT. Ils ont considéré l'équivalence entre un système d'électrons en interaction dans un potentiel extérieur  $V(r)$  et un système d'électrons sans interaction dans un potentiel effectif. La fonctionnelle d'énergie peut être exprimé par l'expression suivante :

$$E[\rho] = T_0[\rho] + E_H[\rho] + E_{xc}[\rho] + \int V_{ext}(r)\rho(r)d^3r \quad (\text{I-13})$$

Où

$T_0[\rho]$  est l'énergie cinétique du gaz électronique sans interaction.

$E_{xc}[\rho]$  : est l'énergie d'échange et de corrélation.

$E_H[\rho]$  désigne le terme de Hartree des électrons,

La différence entre l'énergie cinétique réelle et celle des électrons sans interaction ainsi que la différence entre l'énergie d'interaction réelle et celle de Hartree sont prises en compte dans l'énergie d'échange et de corrélation  $E_{xc}[\rho]$ .

Donc l'équation de Schrödinger à résoudre dans le cadre de l'approche de Kohn et Sham de façon cohérente prend de la forme :

$$\left\{ -\frac{1}{2}\nabla^2 + V_{eff}(r) \right\} \varphi_i(r) = \varepsilon_i \varphi_i(r) \quad (\text{I-14})$$

où la densité est obtenue par la sommation sur tous les états occupés :

$$\rho(r) = \sum_{occ} |\varphi_i(r)|^2 \quad (\text{I-15})$$

$\varphi_i$  sont les orbitales de la particule,  $\varepsilon_i$  sont les valeurs propres correspondantes.

$V_{KS}(r)$  est le potentiel effectif de Kohn et Sham, chaque électron subit l'effet de ce potentiel créé par les autres électrons, il est donné par :

$$V_{KS}(r) = V_{ext}(r) + V_H(r) + V_{xc}(r) \quad (\text{I-16})$$

$V_{ext}(r)$  est le potentiel externe dû aux noyaux atomiques,  $V_H(r)$  est le potentiel de Hartree et  $V_{xc}(r)$  est le potentiel d'échange et de corrélation. Les deux derniers potentiels  $V_H(r)$  et  $V_{xc}(r)$  sont donnés par :

$$V_H(r) = \frac{1}{2} \int \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{\rho(r')}{|r-r'|} d^3r \quad (\text{I-17})$$

$$V_{xc}(r) = \frac{\delta E_{xc}(r)}{\delta \rho(r)} \quad (\text{I-18})$$

$V_{xc}(r)$  est obtenu à partir de la dérivée de l'énergie d'échange et de corrélation par rapport à la densité.

Dans cette méthode, le problème à N corps est transformé par la recherche de la minimisation d'une fonctionnelle de la densité  $\rho$  (fonction de trois variables). Les équations de Kohn et Sham doivent être résolues d'une manière auto-cohérente puisque les états électroniques occupés génèrent une densité de charge qui produit le potentiel électronique qui a été utilisé pour construire ces équations.

L'expression analytique de  $V_{xc}(r)$  n'existe que si l'énergie d'échange et de corrélation a une expression bien définie.

### 1-3-3. La fonctionnelle d'échange et de corrélation

La résolution des équations de Kohn et Sham n'est possible qu'en donnant une forme analytique à l'énergie d'échange et de corrélation. les approximations les plus utilisées sont :

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

#### I-3-3-1. L'approximation de la densité locale (LDA)

L'idée de la LDA [8-11] est de considérer l'énergie d'échange et de corrélation comme une quantité locale, définie en un point  $r$ , dépendant faiblement des variations

de la densité autour de ce point  $r$ . Ainsi, en un point  $r$  auquel correspond une densité  $\rho(r)$ , il sera associé un potentiel d'échange et de corrélation comparable à celui d'un gaz d'électrons de même densité  $\rho(r)$ . L'énergie d'échange et de corrélation totale  $E_{xc}$  s'exprime alors en fonction de l'énergie d'échange et de corrélation par particule  $\varepsilon_{xc}$  de la manière suivante :

$$E_{xc}^{LDA}[\rho(r)] = \int \varepsilon_{xc}[\rho = \rho(r)] \rho(r) d^3r \quad (\text{I-19})$$

Dans la pratique, la LDA donne des résultats d'une précision satisfaisante à première vue. Cette méthode permet d'obtenir l'énergie d'échange et de corrélation en divisant le matériau en des petits volumes ayant une densité électronique constante. De ce fait, la LDA se révèle très performante pour des systèmes dont la densité varie peu ou lentement. Mais les résultats sont moins bons pour des systèmes où la densité électronique est moins homogène. En particulier, certaines quantités telles que l'énergie de cohésion sont fortement surestimées, d'autres telles que les paramètres de maille et longueur de liaison sont sousestimées.

### I-3-3-2 L'approximation du gradient généralisé (GGA).

Bien que l'approximation LDA représente un grand succès pour des applications en physique de la matière condensée, elle n'est pas suffisante pour les systèmes fortement hétérogènes avec une densité d'électrons largement variable. Dans cette limite, une telle amélioration de l'approximation LDA doit ajouter des termes de gradient de densité des électrons à l'énergie d'échange et de corrélation ou de son potentiel correspondant.

$$E_{xc}^{GGA}[\rho] = \int \rho(r) \varepsilon_{xc}[\rho(r), |\nabla\rho(r)|] dr \quad (\text{I-20})$$

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

L'utilisation des fonctionnelles de type GGA [12-13] a permis d'accroître la précision des calculs en comparaison à LDA en particulier pour l'énergie de liaison des molécules. Ce qui est à l'origine de l'utilisation massive de la DFT par les chimistes dans les années 90. Dans cette thèse, la DFT est réalisée en utilisant le code WIEN2K (FP-LAPW).

### I-3-4 Méthodes de Résolution des équations de Kohn et Sham

La résolution de l'équation de Kohn et Sham nécessite une représentation pour les fonctions d'ondes par une combinaison linéaire d'orbitales appelées orbitales de Kohn-Sham (KS) écrites sous la forme:

$$\varphi_i(r) = \sum C_{i\alpha} \phi_\alpha(r) \quad (\text{I-21})$$

où  $\phi_\alpha(r)$  sont les fonctions de base et  $C_{i\alpha}$  sont les coefficients de développement.

La résolution des équations de Kohn et Sham revient à la détermination des coefficients  $C_{ij}$  pour les orbitales occupées qui minimisent l'énergie totale. Il permet de simplifier énormément les calculs par son application aux points de haute symétrie dans la première zone Brillouin.

Cette résolution se fait d'une manière itérative en utilisant un cycle d'itérations auto-cohérent ceci est réalisé en injectant la densité de charge initiale  $\rho^{in}$  pour diagonaliser l'équation séculaire :

$$(H - \varepsilon_i S_i) C_i = 0 \quad (\text{I-22})$$

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

Le cycle self-consistant dans le calcul de la fonctionnelle de la densité commence par l'introduction d'une densité de départ  $\rho^{in}(r)$  qui permet de calculer le potentiel  $V_{KS}(r)$ . Après résolution de l'hamiltonien obtenu, on obtient l'énergie et les valeurs propres et les vecteurs propres correspondants. Ces valeurs propres permettent de recalculer une nouvelle densité de sortie qui doit être testée suivant les conditions de convergence. Alors, si la densité de sortie obéit à ses conditions, on s'arrête, si non, on mélange la densité de sortie et d'entrée de la manière suivante :

$$\rho_{in}^{i+1} = (1 - \alpha) \rho_{in}^i + \alpha \rho_{out}^i \quad (\text{I-23})$$

où  $\alpha$  est le paramètre de mixage et l'indice  $i$  représente le nombre de l'itération. Le processus se répète jusqu'à ce que la convergence soit atteinte.

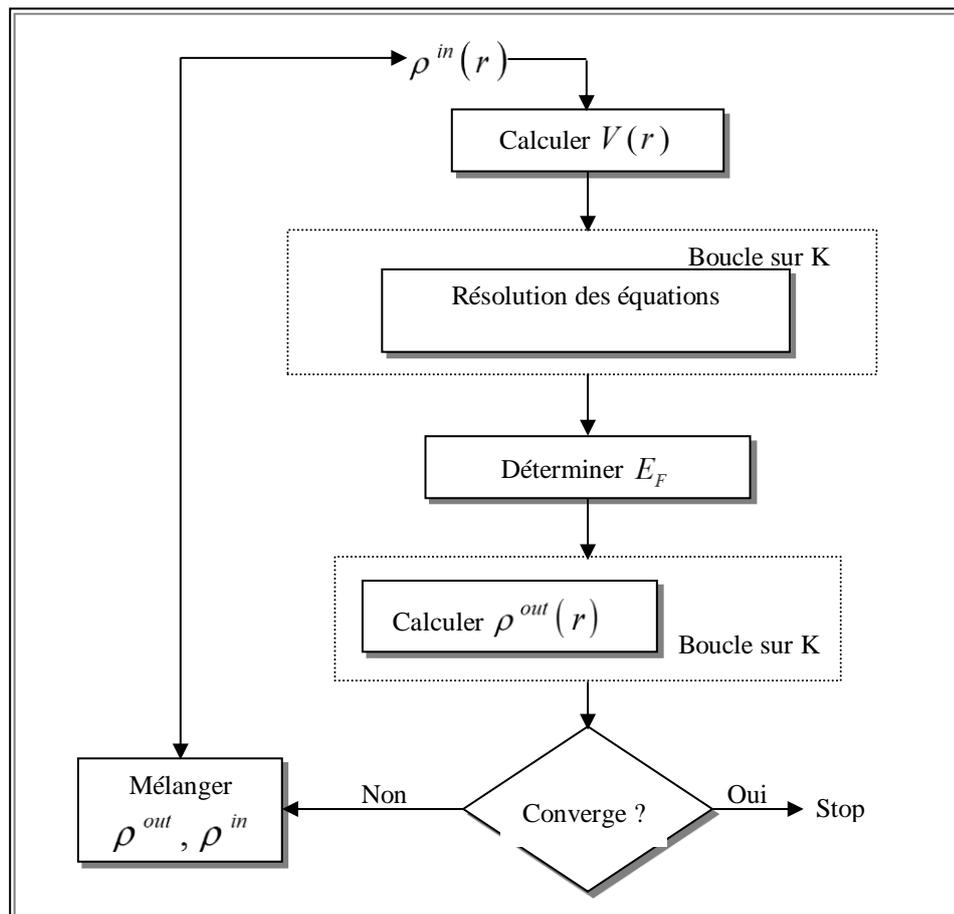
Pour la résolution des équations de Kohn-Sham plusieurs méthodes basées sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) sont utilisées :

- Les méthodes basées sur une combinaison linéaire d'orbitales atomiques (LCAO) [14-15] utilisables, par exemple, pour les bandes «d» des métaux de transition.

- Les méthodes dérivées des ondes planes orthogonalisées (OPW) [15-16] mieux adaptées, aux bandes de conduction de caractère « s-p » des métaux simples.

- Les méthodes cellulaires du type d'ondes planes augmentées (APW) [17] et la méthode de la fonction de Green de Korringa, Kohn et Rostoker (KKR) [18-19] applicables à une plus grande variété de matériaux.

- Les méthodes linéarisées mises au point par Andersen [20] : Ondes planes augmentées linéarisées (LAPW) et orbitales «Muffin-Tin» linéarisées (LMTO), permettent de gagner plusieurs ordres de grandeur dans les temps de calcul.



**Figure I-1** : Le schéma des calculs self-consistent de la fonctionnelle de la densité

## Références

- [1] M. Born, J. R. Oppenheimer, *ann. Phys.* 87, 457 (1927).
- [2] D. R. Hartree, *Proc. Cambridge Philos. Soc.* 24, 89 (1928).
- [3] V. Fock, *Z. Phys.* 61, 126 (1930); 62, 795 (1930).
- [4] L. H. Thomas, *Proc. Camb. Phil. Soc.* 23, 542 (1927).
- [5] E. Z. Fermi, *Phys.* 48,73 (1928).
- [6] P. Hohenberg, W. Kohn: *Phys. Rev. B* 136, 864 (1969).
- [7] W. Kohn and L. J. Sham, *Phys. Rev.* 140, A1133 (1965).
- [8] K. Schwarz and P. Blaha : *Lecture Notes in Chemistry* 67,139 (1996).
- [9] J. C. Slater, *Phys. Rev.* 81, 385 (1951).
- [10] J. Callaway and N. H. March, *Solid State Physics* 38, 135 (1984).
- [11] R. M. Dreizler and J. da Provincia, *Density Functional Methods in Physics* (Plenum, NewYork) (1985).
- [12] J. P. Perdew, J. A. Chevary, S. H. Vosko, K. A. Jackson, M. R. Pederson, D. J. Singh, and C. Fiolhais, *Phys. Rev. B* 46, 6671 (1992).
- [13] P. Perdew, S. Burke and M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Let.*77, 3865 (1996).
- [14] F. Bloch, *Z. Phys.* 52, 555 (1928).
- [15] J. C. Slater, « *Quantum Theory of Molecules and Solids* », V2, Ch. 8 (1965).
- [16] C. Herring, *Phys. Rev.* 57, 1169 (1940).
- [17] J. C. Slater, *Phys. Rev.* 51, 846 (1937).
- [18] J. Korrynga, *Physica* 13, 392 (1947).
- [19] F. S. Ham, B. Segall, *Phys. Rev.* 124, 1786 (1961).
- [20] O. K. Andersen, *Phys. Rev. B* 12, 3060 (1975).

## *Chapitre II*

### *La méthode linéaire des ondes planes augmentées LAPW*

## II-1 Introduction

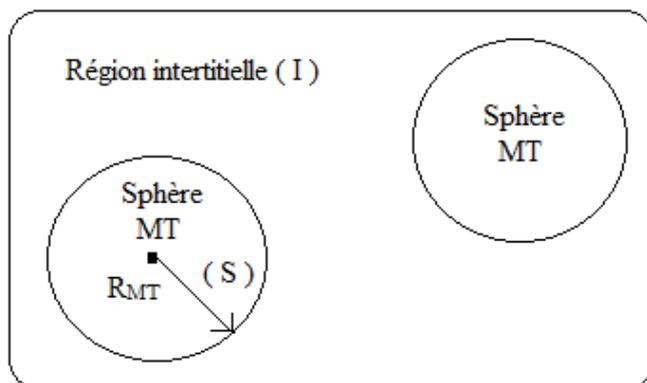
Dans ce chapitre nous allons aborder les détails de la méthode utilisée dans le calcul de structures électroniques pour la résolution des équations de la DFT. Il est important de noter qu'il existe différentes méthodes de calculs. Ces dernières diffèrent par la forme utilisée du potentiel et par les fonctions d'onde prises comme base. La méthode des ondes planes augmentées linéarisées (FP-LAPW) [1], qui est l'une des méthodes les plus précises basée sur le formalisme de la fonctionnelle de la densité (DFT) a été utilisée dans nos calculs.

Dans un premier temps, nous allons revoir les différents aspects de la méthode des ondes planes augmentées (APW) qui représente la base de la méthode LAPW.

## II-2 La méthode des ondes planes augmentées (APW)

Slater expose la méthode APW (Augmented Plane Wave) dans son article [2]. En 1937 il introduisait des ondes planes augmentées (APW) comme des fonctions de base pour résoudre l'équation de Schrödinger à un seul électron, qui correspondent à l'équation de Kohn-Sham basée sur la DFT.

La méthode APW est basée principalement sur l'approximation Muffin-Tin (MT) pour décrire le potentiel cristallin. D'après cette approximation la maille unitaire est divisée en deux types de régions : des sphères «Muffin-Tin» (I) qui ne se chevauchent pas et qui sont centrées sur chaque atome  $\alpha$  de rayon  $R_\alpha$ . L'autre type de régions sont les interstitielles (II) (l'espace vide) (figure (II-1)). En conséquence, les fonctions d'onde du cristal sont développées dans des bases différentes selon la région considérée : solutions radiales multipliées par des harmoniques sphériques dans les sphères MT et ondes planes dans la région interstitielle.



**Figure II-1** : Construction des différentes régions du cristal dans la méthode APW

$$\phi(r) = \begin{cases} \frac{1}{\Omega^{1/2}} \sum_G C_G e^{i(G+K)r} & r \in I \\ \sum_{lm} [A_{lm} U_l(r)] Y_{lm}(r) & r \in S \end{cases} \quad (\text{II-1})$$

tel que :

$\Omega$  est le volume de la maille unitaire.

$C_G$  et  $A_{lm}$  sont les coefficients du développement.

la fonction radiale  $U_l(r)$  est la solution régulière de l'équation de Schrödinger pour la partie radiale qui s'écrit sous la forme :

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

où  $V(r)$  est la composante sphérique du potentiel dans la sphère,  $E_l$  est l'énergie de linéarisation.

Les fonctions radiales définies par l'équation (II-2) sont orthogonales à n'importe quel état du même Hamiltonien qui disparaît aux limites de la sphère comme le montre l'équation suivante:

$$(E_2 - E_1) r U_1 U_2 = U_2 \frac{d^2 r U_1}{dr^2} - U_1 \frac{d^2 r U_2}{dr^2} \quad (\text{II-3})$$

où  $U_1$  et  $U_2$  sont les solutions radiales pour les différentes énergies  $E_1$  et  $E_2$ . Le recouvrement étant construit en utilisant l'équation (II-3).

Pour assurer la continuité de la fonction à la surface de la sphère muffin-tin MT, les coefficients  $A_{lm}$  doivent être développés en fonction des coefficients  $C_G$  des ondes planes existantes dans la région interstitielle :

$$A_{lm} = \frac{4\pi i^l}{\Omega^{1/2} U_l(R_{MT})} \sum_G C_G J_l(|\vec{G} + \vec{k}| R_{MT}) Y_{lm}(\vec{G} + \vec{k}) \quad (\text{II-4})$$

tel que :

$R_{MT}$ : le rayon de la sphère muffin-tin MT .

Les coefficients  $A_{lm}$  contiennent le terme  $U_l$  au dénominateur, il est possible de trouver des valeurs de l'énergie pour lesquelles  $U_l$  s'annule à la limite de la sphère, et par conséquent, les coefficients  $A_{lm}$  divergent (donc La méthode APW ainsi créée quelques difficultés de calcul).

De plus, si les bandes se produisent près de l'asymptote, des difficultés numériques peuvent se produire, car les coefficients  $A_{lm}$  contiennent le terme  $U_l(R_{MT})$  au dénominateur. Il est donc possible de trouver des valeurs de l'énergie pour lesquels  $U_l(R_{MT})$  s'annule à la limite de la sphère. c'est le problème de l'asymptote.

Afin de chercher une solution pour ce problème, plusieurs modifications à la méthode APW ont été apportées, notamment celles proposées par Koelling[3] et Andersen [4].

## II-3 La méthode des ondes planes augmentées linéarisées (FP-LAPW)

### II-3-1 Principe de la méthode LAPW

La présence d'asymptotes dans la méthode des ondes planes augmentées APW était le principal inconvénient néanmoins elle fonctionne au mieux pour les systèmes simples avec seulement peu de valeurs propres.

En 1975, Anderson a proposé la méthode des ondes planes augmentées et linéarisées (LAPW) dans la quelle les fonctions de base dans les sphères muffin-tin non chevauchées où le potentiel a une symétrie sphérique, sont des combinaisons linéaires des fonctions radiales  $U_l(r)$  et de leurs dérivées  $\dot{U}_l(r)$  par rapport à l'énergie. Les fonctions  $U_l(r)$  sont définies comme dans la méthode APW et la fonction  $\dot{U}_l(r)$  doit satisfaire à la condition suivante :

$$\left\{ -\frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} + V(r) - E_l \right\} r\dot{U}_l(r) = rU_l(r) \quad (\text{II-5})$$

Dans la région interstitielle un développement en ondes planes est utilisé.

La fonction d'onde s'écrit comme suit :

$$\phi(r) = \begin{cases} \frac{1}{\Omega^{1/2}} \sum_G C_G e^{i(G+K)r} & r \in I \\ \sum_{lm} [A_{lm} U_l(r) + B_{lm} \dot{U}_l(r)] Y_{lm}(r) & r \in S \end{cases} \quad (\text{II-6})$$

où  $B_{lm}$  sont les coefficients correspondants à la fonction  $\dot{U}_l$  et sont de même nature que les coefficients  $A_{lm}$ .

la fonction  $U_l$  peut être développée au voisinage de  $E_l$  comme suit :

$$U_l(\varepsilon, r) = U_l(E_l, r) + (\varepsilon - E_l)\dot{U}_l(\varepsilon, r) + O((\varepsilon - E_l)^2) \quad (\text{II-7})$$

Tel que :

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

Le passage vers la méthode LAPW entraîne des erreurs de l'ordre de  $(\varepsilon - E_l)^2$  sur la fonction d'onde et des erreurs de l'ordre de  $(\varepsilon - E_l)^4$  sur l'énergie de bande. Les fonctions LAPWs forment une bonne base qui permet, avec un seul  $E_l$  d'obtenir toutes les bandes de valence dans une grande région d'énergie.

-Dans la méthode LAPW, les bandes d'énergie précises à un point k donné sont obtenues par une simple diagonalisation, et ceci fait réduire le temps de calcul. par contre dans la méthode APW l'énergie est calculée pour chaque bande.

-Le problème d'asymptote est éliminé par l'introduction de la dérivée de la fonction radiale par rapport à l'énergie qui assure le non découplage des ondes planes avec les fonctions radiales, (car la continuité de la dérivée de la fonction radiale assure la continuité de la fonction d'onde aux limites des sphères) .

La base de la méthode LAPW est plus flexible car il y a plus de liberté variationnelle que dans la méthode APW

Ainsi, la synthèse des fonctions de base LAPW consiste à :

1. la détermination des fonctions radiales  $U(r)$  et leurs dérivées  $\dot{U}(r)$  par rapport à l'énergie.
2. la détermination des coefficients  $A_{lm}$  et  $B_{lm}$  en imposant la continuité de la fonction d'onde et sa dérivée à la limite de la sphère muffin-tin.

### II-3-2 Le rôle des énergies de linéarisation

Lorsque le paramètre d'énergie  $E_l$  est égal à l'énergie de bande  $\varepsilon$ , la méthode LAPW qui dérive de la méthode APW, se réduit (diminué) à elle. Cependant l'erreur commise dans le calcul des fonctions d'ondes (calcul de la densité de charge) est de l'ordre de  $(\varepsilon - E_l)^2$ , et pour l'énergie des bandes, cette erreur est de l'ordre de  $(\varepsilon - E_l)^4$ . Donc, il est nécessaire de choisir le paramètre  $E_l$  auprès des centres des bandes pour assurer des résultats raisonnables.

On peut optimiser le choix de ce paramètre  $E_l$ , en calculant l'énergie totale du système pour plusieurs valeurs de  $E_l$ , et on sélectionne le paramètre qui donne l'énergie la plus basse.

Les fonctions  $U_l(r)Y_{lm}(r)$  et  $\dot{U}_l(r)Y_{lm}(r)$  sont orthogonales à chaque état de cœur qui est strictement confiné dans les sphères. Malheureusement, cette condition n'est pas satisfaite exactement sauf dans le cas où les états de cœur n'ont pas le même nombre azimutale  $l$ . L'effet de cette orthogonalité inexacte aux états de cœur dans la méthode LAPW est sensible au choix de paramètre  $E_l$ .

Un problème très fréquent est rencontré dans cette méthode; c'est le cas où il y'a un chevauchement entre la base LAPW et les états de cœur [5]. Ceci introduit des faux états de cœur dans le spectre d'énergie, ces états sont connus sous le nom de bandes fantômes. Ces dernières sont faciles à identifier, elles ont une très petite dispersion et elles sont hautement localisées dans les sphères.

## II-4 Représentation de la densité de charge et du potentiel

Dans la méthode LAPW, les fonctions d'ondes sont représentées selon un choix particulier lié à chaque type de région. Ce choix rend la méthode LAPW efficace. En particulier, une expansion d'harmoniques sphériques dans une maille radiale utilisée dans les sphères et une expansion d'ondes planes dans la région interstitielle. Cependant, la variation rapide des fonctions d'ondes implique une variation rapide de la densité de charge et du potentiel, qui nécessite que leurs représentations soient équivalentes en flexibilité.

La solution des équations de Kohn-Sham obtenue par la méthode LAPW se base sur l'utilisation de la double représentation duelle aussi bien pour la densité de charge et le potentiel que pour les fonctions d'ondes : une expansion en ondes planes dans la région interstitielle et une expansion en harmoniques sphériques à l'intérieur des sphères.

Afin de simplifier la construction de la densité de charge et réduire la matrice de l'Hamiltonien ainsi d'accélérer le temps de calcul, l'utilisation des symétries du réseau est nécessaire.

Les symétries utilisées sont :

- 1- La densité à l'intérieur de la sphère possède la symétrie du site.
- 2- La densité à l'extérieur, c.à.d, la région interstitielle possède la symétrie du groupe d'espace.

3- La densité est une quantité réelle.

4- La densité est identique à l'intérieur des atomes équivalents qui sont reliés par l'opération de symétrie.

L'utilisation des symétries adaptées est nécessaire. Donc, on utilise des étoiles dans la région interstitielle et les harmoniques du réseau à l'intérieur des sphères.

#### II-4-1 Construction des étoiles

L'ensemble des vecteurs non équivalents forme ce qu'on appelle l'étoile (Star).

Les étoiles sont définies dans la région interstitielle par :

$$\Phi_s = \frac{1}{N_{op}} \sum_R e^{iR G(r-t_R)} = \frac{1}{m_s} \sum_m \varphi_m e^{iR_m G r} \quad (\text{II-8})$$

$R$  sont les composantes de rotation des opérations du groupe spatial  $\{R/t\}$ .

$N_{op}$  est le nombre des opérations du groupe spatial.

$m_s$  est le nombre des ondes planes indépendantes dans l'étoile, inférieur à  $N_{op}$ .

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

On note que les stars sont orthogonales.

Il est important de noter que :

- L'onde plane donnée se trouve uniquement dans une étoile à cause des propriétés du groupe.
- Pour un réseau de haute symétrie, il y a plus d'étoiles que d'ondes planes.
- Toutes les composantes d'une étoile ont le même  $|\vec{G}|$ , mais pas forcément toutes les ondes planes avec un  $|\vec{G}|$  donné doivent être dans la même étoile.
- Toutes les fonctions qui ont la symétrie du réseau, peuvent être développées en étoiles.
- Les étoiles vérifient la condition d'orthogonalité :

$$\frac{1}{\Omega} \int d^3 r \Phi_s^* \Phi_{s'} = \frac{1}{m_s} \delta_{ss'} \quad (\text{II-9})$$

$\Omega$  est le volume de la cellule unitaire.

La construction des étoiles est schématisée dans la figure (II-2). Commençons par la construction d'une boîte dans l'espace réciproque qui peut contenir toutes les ondes qui sont

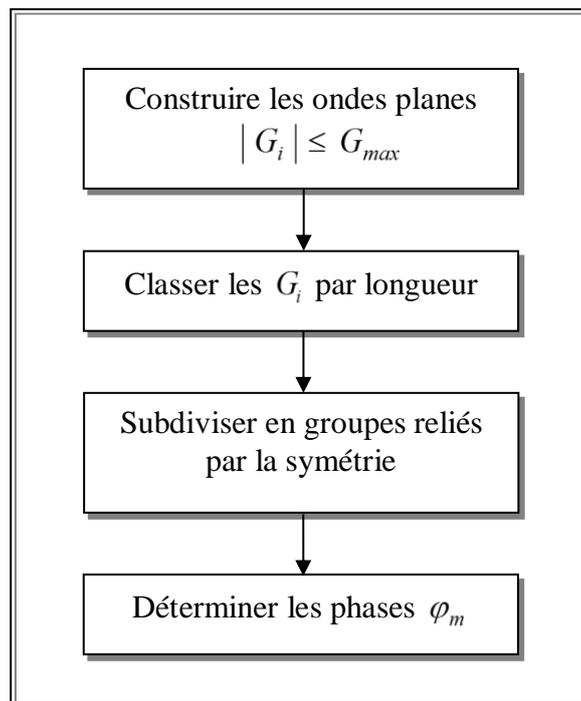
susceptibles de vérifier la condition  $|G_i| \leq G_{max}$ . Lorsque toutes ces ondes planes sont synthétisées, on les classe dans des listes suivant leur longueur (on note que tous les éléments de l'étoile ont la même longueur). Ces listes seront à leur tour subdivisées en listes d'ondes planes reliées par la symétrie ceci forme les étoiles  $\Phi_s$ . Les facteurs de phases sont construits en utilisant les opérations du groupe spatial.

$$\{R/t\}r' = Rr + t \quad (\text{II-10})$$

En partant de l'équation (IV-4) on a :

$$\varphi_m = \frac{m_s}{N_{op}} \sum_{R \in m} e^{-iRGt} \quad (\text{II-11})$$

La somme est sur toutes les opérations du groupe spatial qui transforme  $G$  à  $RG$ . Pour les réseaux qui ont une symétrie d'inversion, l'origine de la cellule unitaire peut être choisie dans un site d'inversion et dans ce cas les phases sont choisies de telle façon que les  $\Phi_s$  soient des fonctions réelles et donc les coefficients de  $\Phi_s$  pour la densité et le potentiel sont aussi réels.



**Figure II-2 :** Construction des étoiles.

### II-4-2 Les harmoniques du réseau

La symétrie qui existe à l'intérieur des sphères nécessite l'utilisation des harmoniques du réseau  $K_v$  comme étant la bonne représentation d'une composante sphérique. Elles sont des harmoniques sphériques et sont référenciées par rapport au centre de la sphère et construites en utilisant la symétrie du site.

$$K_{v,\alpha}(r - R_\alpha) = \sum_m c_{v,m}^\alpha Y_{lm}(r - R_\alpha) \quad (\text{II-12})$$

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

Les coefficients  $c_{vm}$  sont déterminés à condition que les harmoniques sphériques restent réelles et invariantes sous les rotations correspondantes au site symétrique et qu'elles soient orthogonales. La construction des harmoniques du réseau  $K_v$  est schématisée dans la figure (II-3), en utilisant la matrice de rotation :

$$D(R) = (-1)^p D(\alpha, \beta, \gamma) \quad (\text{II-13})$$

$\alpha, \beta$  et  $\gamma$  sont les angles d'Euler,  $p$  est le déterminant de  $R$  (1 ou -1).

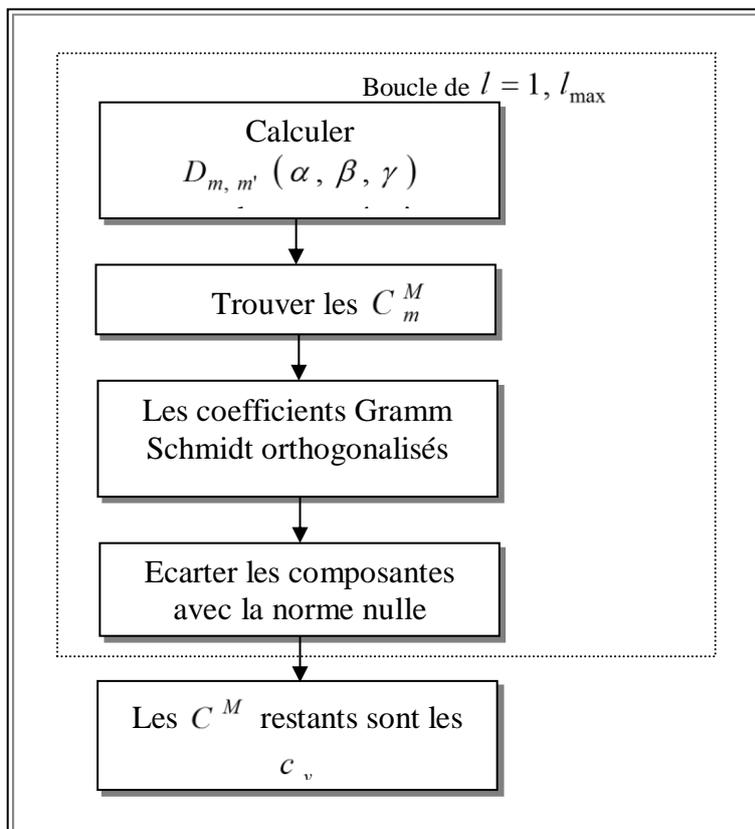


Figure II-3 : La construction des harmoniques du réseau.

## II-5 Détermination des potentiels

### II-5-1 La résolution de l'équation de Poisson

Le potentiel  $V_{KS}$  qui apparaît dans les équations de Kohn et Sham comprend le terme d'échange et de corrélation et le terme coulombien  $V_c(r)$ . Ce terme coulombien est la somme du potentiel de Hartree  $V_H(r)$  et du potentiel nucléaire.

La détermination de  $V_c(r)$  est obtenue à partir de la densité de charge en utilisant l'équation de Poisson :

$$\nabla^2 V_c(r) = 4\pi \rho(r) \quad (\text{II-14})$$

En général la solution n'est pas évidente dans l'espace réel. Il est possible de faire l'intégrale dans l'espace réciproque où l'équation de Poisson est diagonale, en tenant compte des conditions aux limites, on trouve :

$$V_c(G) = \frac{4\pi \rho(G)}{G^2} \quad (\text{II-15})$$

Les moments multipolaires à l'intérieur de la sphère sont calculés par l'expression cidessous :

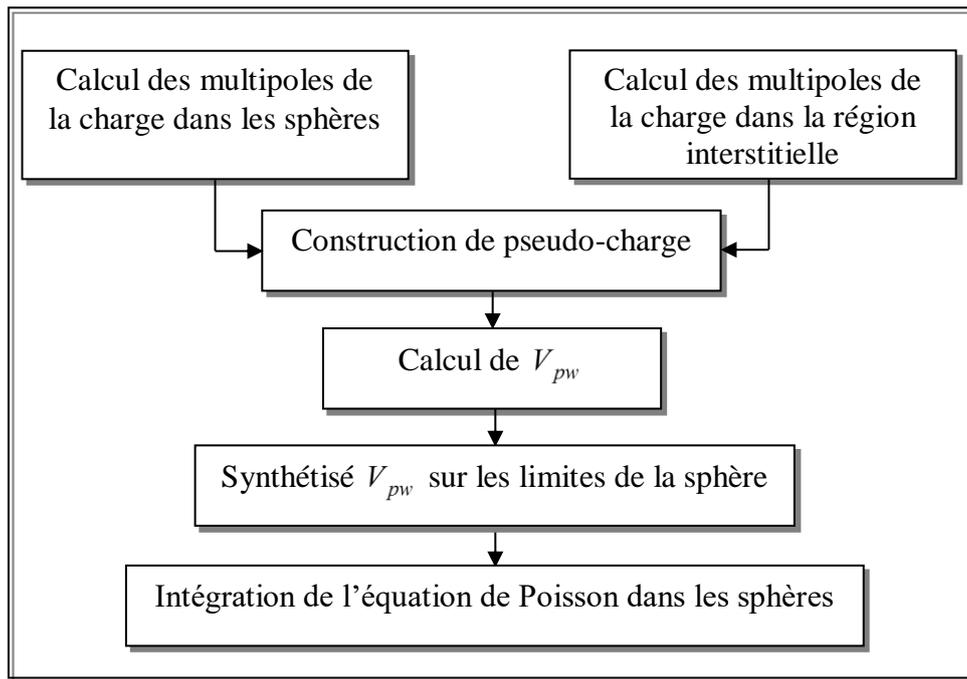
$$q_{lm} = \sum_v C_{v,m} \int_0^{R_v} r^{l+2} \rho_v(r) \delta_{l,l_v} dr \quad (\text{II-16})$$

Cependant, dans la méthode LAPW,  $\rho(r)$  contient une densité du cœur qui varie rapidement alors, le développement de Fourier pour  $\rho(G)$  ne converge pas. Hamann [6] et Weinert [7] ont développé une méthode hybride pour surmonter ces problèmes, elle est basée sur ces trois observations :

- La densité de charge est continue et varie lentement dans la région interstitielle et elle varie rapidement à l'intérieur des sphères
- le potentiel coulombien dans la région interstitielle dépend seulement de la charge interstitielle et des multipôles de la charge à l'intérieur de la sphère.
- Les ondes planes représentent une description complète de la densité interstitielle, puisque la transformée de Fourier de n'importe quelle fonction qui est confinée dans les sphères peut être ajoutée sans que la charge interstitielle change.

$$\rho(r) = \sum_G \rho(G) e^{iGr} \quad (\text{II-17})$$

La procédure illustrée dans la figure (II-4) est connue sous le nom de la méthode de la *pseudo-charge*



**Figure II-4** : La solution de l'équation de Poisson en utilisant l'approche de la pseudo-charge

### II-5-2 Le potentiel d'échange et de corrélation

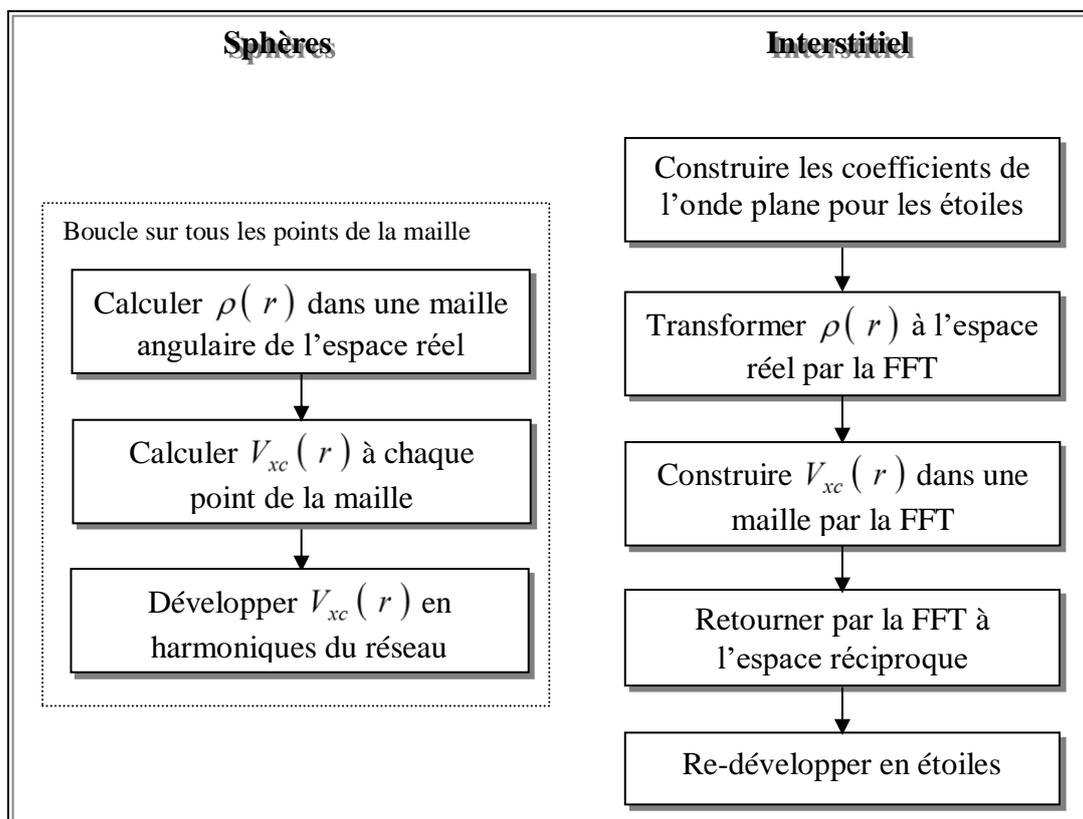
Contrairement au potentiel coulombien, le potentiel d'échange et de corrélation qui a une expression approchée, donnée par l'approximation de la densité locale LDA, est non linéaire. Donc, il doit être calculé dans l'espace réel où il est diagonal. Le problème nécessite l'obtention d'une représentation de la densité de charge dans l'espace réel afin de calculer le potentiel d'échange et de corrélation  $V_{xc}(r)$ , on le transforme par la suite dans la représentation LAPW.

La procédure qui doit être appliquée dans la région interstitielle consiste à utiliser la transformée de Fourier pour obtenir directement la charge interstitielle dans l'espace réel.

Nous commençons par la détermination des coefficients des ondes planes, qui sont construites à partir de la représentation en étoile de la charge interstitielle, une FFT est alors utilisée pour transformer ces valeurs dans la grille de l'espace réel. Le calcul de  $V_{xc}(r)$  est fait en chaque point de la maille incluant ceux qui sont à l'intérieur des sphères pour éviter les oscillations de Gibbs entre les points de la maille. Lorsqu'on revient à l'espace réciproque par

la FFT, le potentiel  $V_{xc}(r)$  est transformé en une représentation en ondes planes pour laquelle les coefficients des étoiles sont obtenus.

La même procédure a été appliquée à l'intérieur des sphères à l'exception des transformations qui sont différentes à cause des différentes représentations de  $\rho$ . Puisque la variation radiale se trouve déjà dans une grille de l'espace réel et les transformations pour ces coordonnées ne sont pas nécessaires, le potentiel d'échange et de corrélation peut être calculé séparément pour chaque valeur de la grille radiale. Donc les transformations sont intervenues entre la représentation en harmoniques du réseau et la grille de l'espace réel. La transformation de  $K_v$  en une représentation dans l'espace réel est faite à chaque point angulaire, parce que les valeurs de  $K_v$  sont calculées à chaque point de la grille radiale. La transformation inverse de  $V_{xc}$  en harmoniques du réseau est réalisée en utilisant un ajustement par la méthode des moindres carrés illustrée dans la figure (II-5).



**Figure II-5** : Le potentiel d'échange et de corrélation

## II-6 Code Wien2K

P. Blaha, K. Schwarz et leurs collaborateurs [8] ont développé le code Wien qui est l'implémentation de la méthode FP-LAPW. Il est constitué de plusieurs programmes indépendants qui sont liés par le C-SHELL SCRIPT. L'usage des différents programmes est illustré dans la figure (II-6). L'initialisation consiste à faire fonctionner des séries de petits programmes qui gènèrent :

**NN** un programme qui vérifie le non chevauchement des sphères.

**LSTART** Un programme qui génère les densités atomiques et détermine comment les différentes orbitales sont traitées dans le calcul de la structure de bande, comme des états du cœur avec ou sans orbitales locales.

**SYMMETRY** Il génère les opérations de symétrie du groupe spatial, détermine le groupe ponctuel des sites atomiques individuels, génère l'expansion LM pour les harmoniques du réseau et détermine les matrices de rotation locale.

**KGEN** Il génère une maille k dans la zone de Brillouin.

**DSTART** Il génère une densité de départ pour le cycle SCF par la superposition des densités atomiques générées dans **LSTART**.

Alors un cycle self consistant est initialisé et répété jusqu'à ce que le critère de convergence soit vérifié. Ce cycle s'inscrit dans les étapes suivantes :

**LAPW0** Génère le potentiel à partir d'une densité calculée par **DSTART**.

**LAPW1** Calcule les bandes de valence, les valeurs propres et les vecteurs propres.

**LAPW2** Calcule les densités de valence pour les vecteurs propres.

**LCORE** Calcule les états du cœur et les densités.

**MIXER** Mélange les densités d'entrées et de sorties.

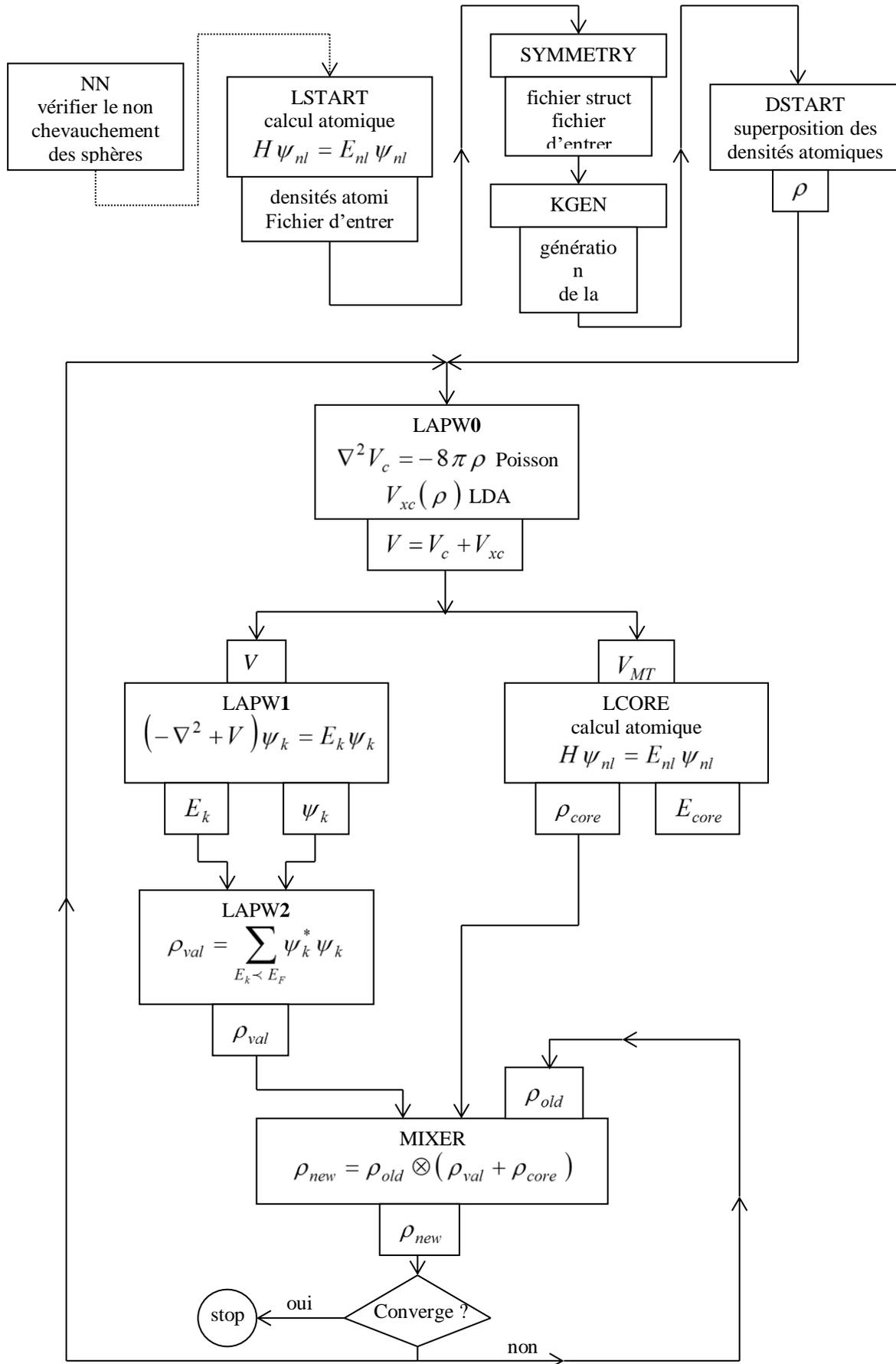


Figure II-6: Schéma du code WIEN2k

## *Références*

- [1] P. Novak, "Calculation of spin-orbit coupling". Institute of Physics, Cukrovarnick 10, 16253 Praha 6, Czech Republic.
- [2] J. C. Slater, Phys. Rev, 51, 846 (1937).
- [3] D. D. Koelling and G. O. Arbman, J. Phys. F 5, 2041 (1975).
- [4] O. K. Andersen, Phys. Rev B 12, 3060 (1975).
- [5] D. Singh, Planes waves, pseudo-potentiels and the LAPW method, (Kluwer Academic Publishers 1994).
- [6] D. R. Hamann, Phys. Rev. Lett. 42, 662 (1979).
- [7] M. Weinert, J. Math. Phys. 22, 2433 (1981).
- [8] P. Blaha, K. Schwarz, G. K. H. Madsen, D. Hvasnicka, J. Luitz, WIEN2k, An Augmented Plane Wave plus Local Orbitals Program for Calculating Crystal Properties, Vienna University of Technology, Austria, 2001.

*Chapitre III*  
*Résultats et discussions*

### III-1 Introduction

Dans ce travail, nous présentons une étude théorique sur les propriétés structurales, électroniques et élastiques des composés half heusler LiZrB et NaZrB. Nous avons utilisé la méthode des ondes planes linearisées (FP-LAPW) basée sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT). En optimisant la structure cristalline de la phase cubique dans trois arrangement différente  $\alpha$ ,  $\beta$  et  $\gamma$ , nous avons déterminé les grandeurs cristallins tel que les paramètres  $a$ , le module de compressibilité  $B$  et sa dérivé  $B'$  pour chaque phases. Par la suite, nous passerons à l'étude des propriétés électroniques à travers l'analyse de la structure de bandes et de la densité d'états (DOS) pour chaque phase. les constantes élastiques sont aussi calculés et discutés.

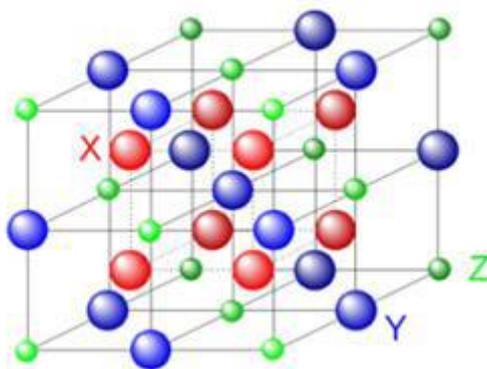
### III-2 Présentation des matériaux étudiés

Les matériaux étudiés sont les ternaires LiZrB et NaZrB, ils appartiennent à la famille de composés demi-Heuslers possédant la formule simple XYZ. les alliages demi-Heuslers sont des alliages ternaires intermétalliques impliquant deux types différents de métaux de transition X et Y, mais Z est un élément de valence *sp*.

La stœchiométrie de ces composés est similaire à celle des alliages semi-Heusler à huit électrons avec la formule chimique (XYZ) de type I-III-IV [1]. Cette classe de matériau cristallisent dans la structure MgAgAs ( $C1_b$ ) avec le groupe d'espace (F-43m) dans laquelle X à  $r1$  (0,5, 0,5, 0,5), Y à  $r2$  (0, 0, 0) formant le réseau type NaCl et Z se trouve à  $r3$  (0,25, 0,25, 0,25) dans les centres des tétraèdres formés par Y ainsi que par X. La structure cristalline ( $C1_b$ ) de ce type de matériau est bien discutée dans les littératures [1- 4]. En inter-changeant les positions des atomes dans la structure cubique ( $C1_b$ ), trois phases ( $\alpha$ ,  $\beta$  et  $\gamma$ ) sont formées. Les atomes X, Y et Z sont situés à des positions différentes ( $r1, r2, r3$ ), ( $r3, r1, r2$ ) et ( $r2, r3, r1$ ) respectivement. Le tableau III-1 présente les positions atomiques des composés LiZrB et NaZrB pour les trois phase cubique ( $\alpha$ ,  $\beta$  et  $\gamma$ ). La figure III-1 montrent la structure cristalline d'un alliage semi heusler.

Composé	Cubique $\alpha$	Cubique $\beta$	Cubique $\gamma$ .
ALiS			
A (Li, Na)	(0.5, 0.5, 0.5)	(0.25, 0.25, 0.25)	(0, 0, 0)
Zr	(0, 0, 0)	(0.5, 0.5, 0.5)	(0.25, 0.25, 0.25)
B	(0.25, 0.25, 0.25)	(0, 0, 0)	(0.5, 0.5, 0.5)

**Tableau III.1:** Les positions atomiques des composés AZrB (A=Li et Na) dans les phases  $\alpha$ , cubique  $\beta$  et cubique  $\gamma$ .



**Figure III-1:** Structure cristalline des alliages demi-Heuslers.

### III-3 Détails de calcul et tests de convergence

En basant sur le formalisme de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT), nous avons utilisé la méthode des ondes planes augmentées linéarisées à potentiel total FP-LAPW[5] implémenté dans le code WIEN2k [6]. Le potentiel d'échange et de corrélation a été déterminé par l'approximation de la densité locale (LDA) [7] et par l'approximation du gradient généralisé (GGA) [8].

Dans la méthode FPLAPW, l'espace est divisé en deux types de régions: les sphères muffin-tin (MT) qui ne se chevauchent pas et la zone interstitielle. Les fonctions de bases, les densités électroniques et les potentiels sont développés en combinaison d'harmoniques sphériques à l'intérieur des sphères muffin-tin, et en série de Fourier dans les zones interstitielles. Dans nos calculs, le développement est fait dans les sphères muffin-tin avec un cutoff  $l_{max}=10$ , tandis que dans la région interstitielle le paramètre  $R_{mt} \times k_{max}$  qui contrôle la taille des bases est pris égal à 9 (ou  $R_{mt}$  est le plus petit rayon des sphères MT et  $k_{max}$  est le maximum du vecteur d'onde K).

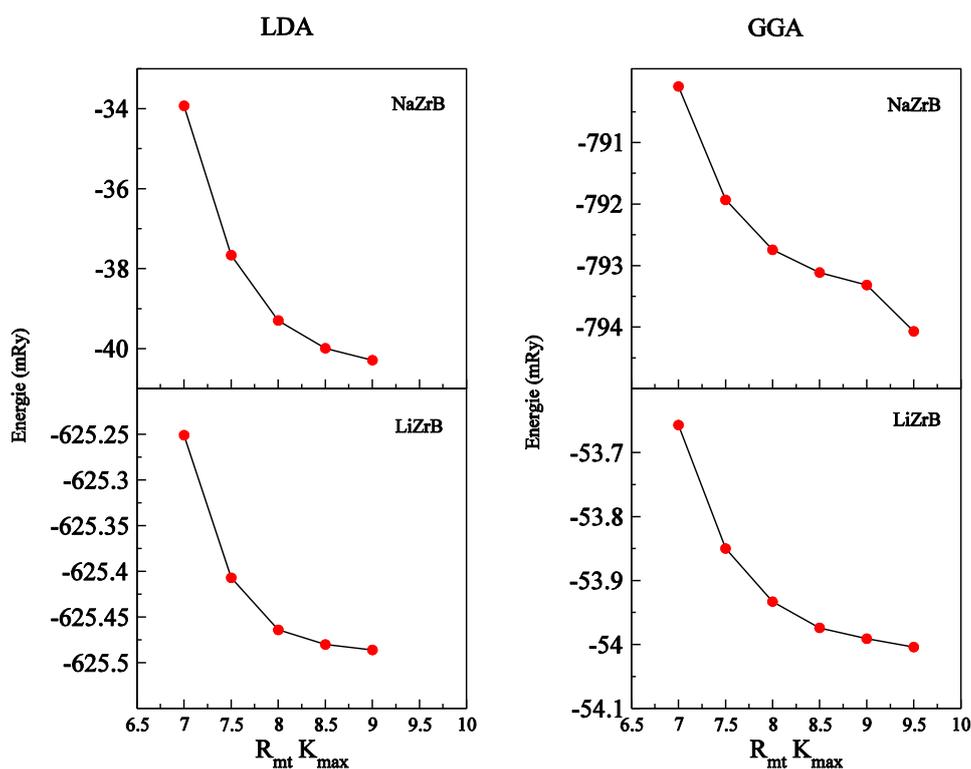
Nous avons utilisé une maille de  $12 \times 12 \times 12$  points-k pour l'intégration dans la première zone de Brillouin pour les trois structure et cubique.

Il important de noter que le choix d'une certains paramètres tel que le rayon de coupure ( $R_{mt} \times k_{max}$ ) et le nombre de points spéciaux (Nkpt) est crucial pour l'obtention de fiables résultats. C'est la raison pour laquelle que dans nos calculs ces paramètres ont été choisis après des tests de convergence.

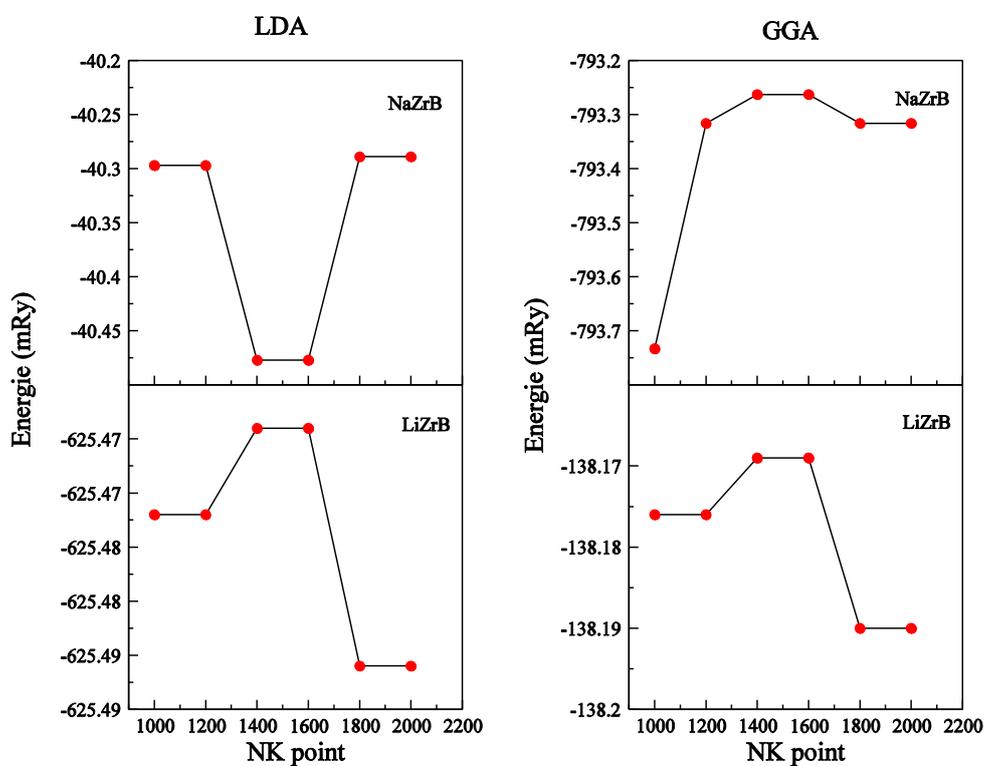
Nous avons calculé la variation de l'énergie totale en fonction de rayon de coupure ( $R_{mt} \times k_{max}$ ) pour les composés étudiés en utilisant les approximations LDA et GGA. Les résultats obtenus sont représentés sur la figure III-2 pour la phase cubique  $\alpha$ . D'après ses courbes, on constate clairement que l'énergie totale devient stable lorsque la valeur de  $R_{mt} \times k_{max}$  est égale 9.

En ce qui concerne le test de convergence des points spéciaux (Nkpt), nous avons calculé la variation de l'énergie totale en fonction de points spéciaux (Nkpt) et les résultats obtenus sont indiqués sur la figure III-3 pour phase cubique  $\alpha$  en utilisant les deux approximations LDA et GGA. D'après les résultats obtenus, on remarque que l'énergie vient de converger à 2000 point qui correspond à une maille de  $12 \times 12 \times 12$  points-k pour l'intégration dans la première zone de Brillouin.

Les valeurs des rayons des sphères muffin-tin ( $R_{mt}$ ) des atomes Li, Na, Zr et B sont 1.6, 1.6, 2.2 et 1.5 respectivement. La configuration électronique de chaque élément est: Li:  $1s^2 2s^1$ , Na:  $[\text{Ne}] 3s^1$ , Zr:  $[\text{Kr}] 4d^2 5s^2$  et B:  $[\text{He}] 2s^2 2p^1$ . Nous considérons que les calculs auto-cohérents ont convergé lorsque l'énergie totale est stable à 0.1 mRy.



**Figure III-2:** la variation de l'énergie totale en fonction de rayon de coupure ( $R_{mt} \times k_{max}$ ) des composés LiZrB et NaZrB pour la phase cubique  $\alpha$ .



**Figure III-3:** la variation de l'énergie totale en fonction de NK points des composés LiZrB et NaZrB pour la phase cubique  $\alpha$ .

### III-4 Propriétés structurales

La détermination des paramètres structuraux à l'équilibre des ternaires LiZrB et NaZrB consiste à calculer la variation de l'énergie totale en fonction du volume. Pour obtenir les paramètres d'équilibre de la phase cubique ( $\alpha$ ,  $\beta$  et  $\gamma$ ) à savoir le paramètre du réseau à l'équilibre  $a$ , le module de compressibilité  $B$  et sa dérivée  $B'$ , nous avons effectué un calcul auto cohérent de l'énergie totale pour différentes valeurs du paramètre du réseau. Ces paramètres sont pris au voisinage des paramètres du réseau expérimentaux. Le paramètre du réseau à l'équilibre est calculé en ajustant la courbe de l'énergie totale obtenue à l'aide de l'équation d'état de Murnaghan [9] donnée par:

$$E(V) = E_0 + \frac{B_0}{B'(B'-1)} \left[ V \left( \frac{V_0}{V} \right)^{B'} - V_0 \right] + \frac{B_0}{B'} (V - V_0) \quad (\text{III-1})$$

où  $B$  et  $B'$  sont respectivement le module de compressibilité et sa dérivée, tandis que  $E_0$  et  $V_0$  sont l'énergie et le volume de la maille unitaire à l'état fondamental, respectivement. Ces paramètres sont à leur tour liés au volume de la maille unitaire par l'équation (III-2):

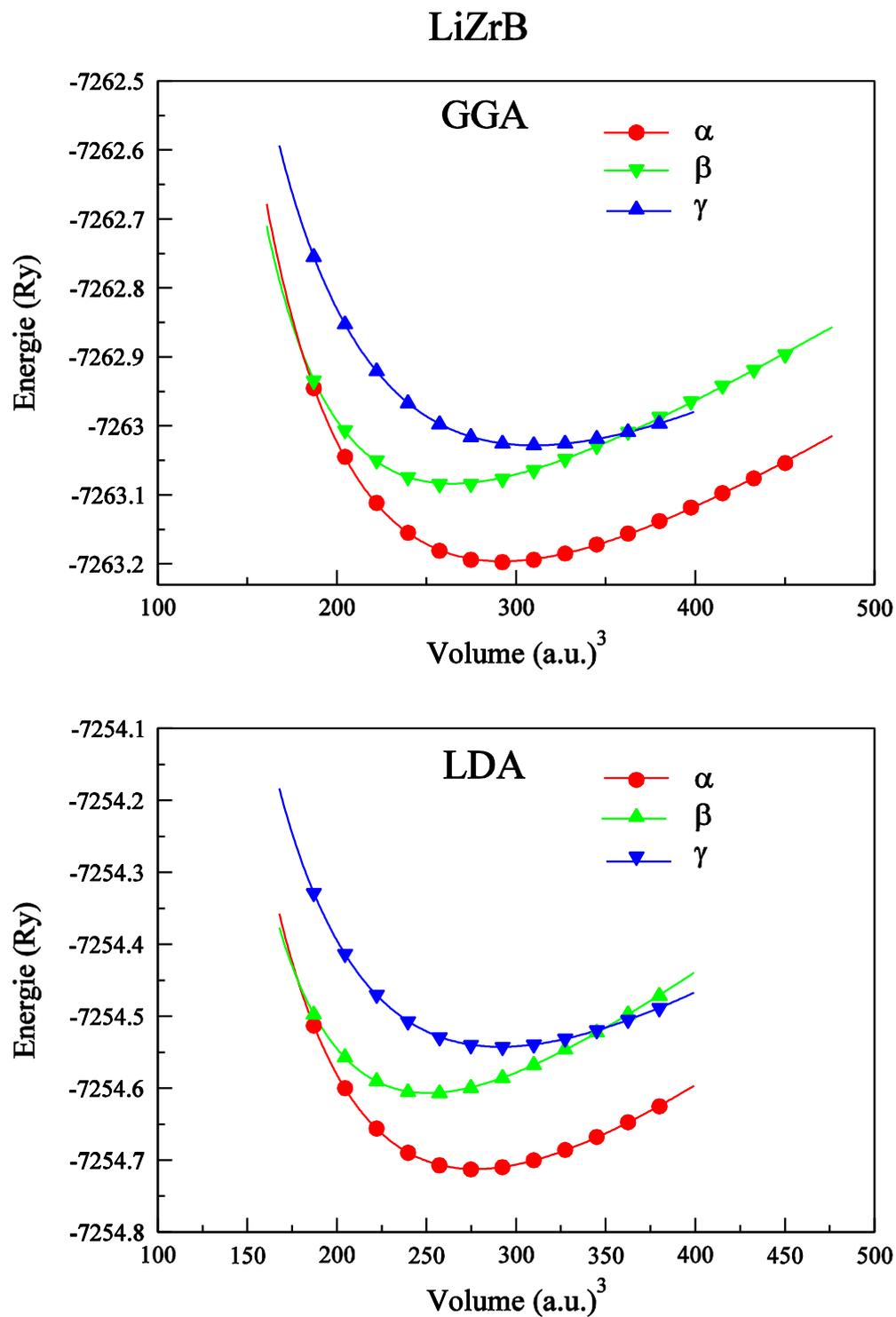
$$V = V_0 \left[ 1 + \frac{B'P}{B_0} \right]^{-1/B'} \quad (\text{III-2})$$

Le module de compressibilité  $B$  est déterminé par:

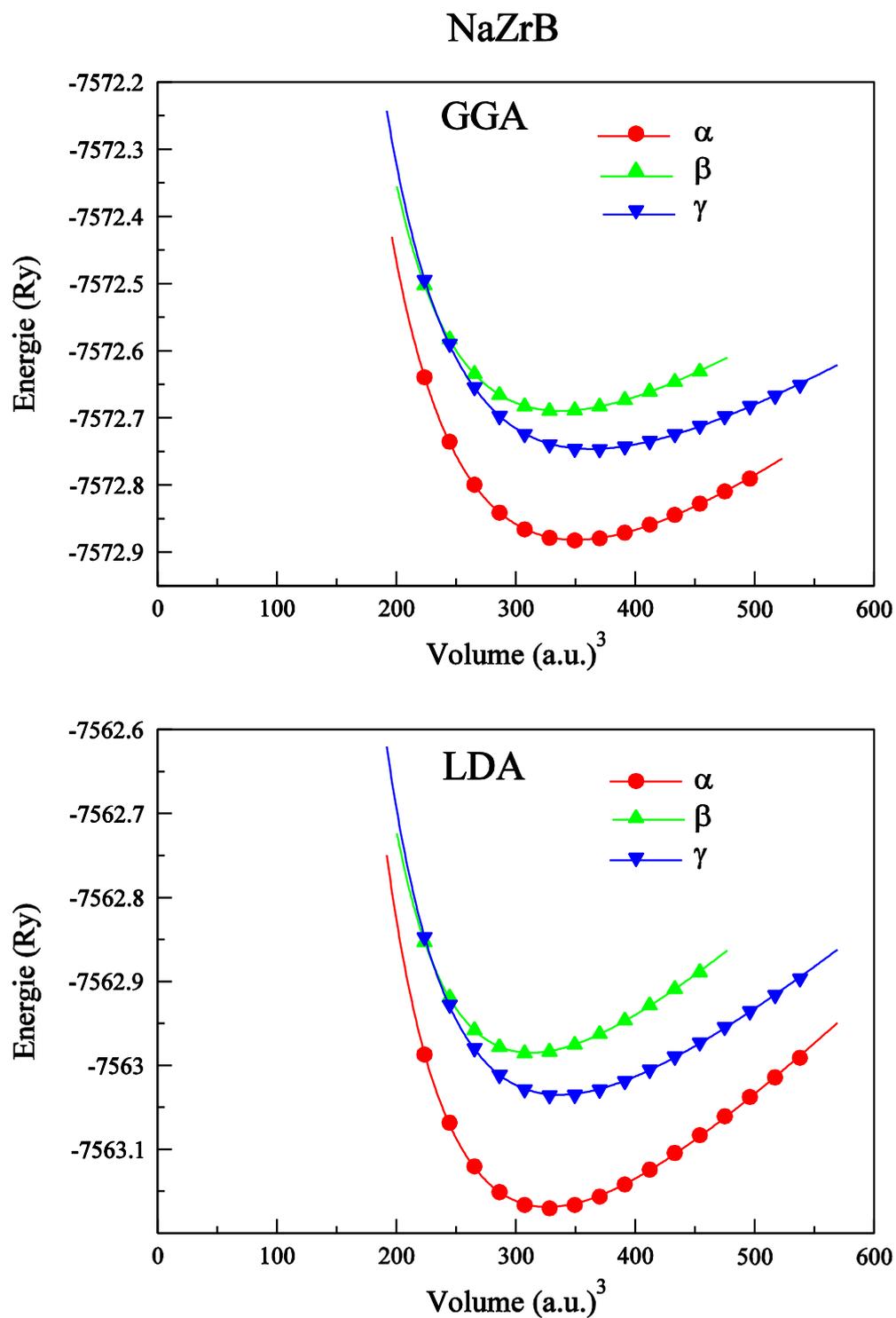
$$B = V \frac{\partial^2 E}{\partial V^2} \quad (\text{III-3})$$

Les figures III-4 et III-5 montrent la variation de l'énergie totale en fonction du volume des ternaires LiZrB et NaZrB, respectivement en utilisant les deux approximations la LDA et la GGA. Nous remarquons que la phase cubique  $\alpha$  est plus stable en la comparant avec les deux autres cubiques  $\beta$  et  $\gamma$  pour les deux composés.

Tous les résultats structuraux de l'état fondamental à l'aide des deux approximations sont reportés dans les tableaux III-2 et III-3 en les confrontant avec d'autres résultats théoriques disponibles.



**Figure III-4:** Variation de l'énergie totale en fonction du volume du composé LiZrB en utilisant l'approximation LDA et l'approximation GGA.



**Figure III-5:** Variation de l'énergie totale en fonction du volume du composé NaZrB en utilisant l'approximation LDA et l'approximation GGA.

La phase	Notre travail		Théorie
	LDA	GGA	
<b>Cubique <math>\alpha</math></b>			
$a$	5.476	5.576	5.575 <sup>a</sup>
$B$	107.305	97.971	
$B'$	3.565	3.405	
<b>Cubique <math>\beta</math></b>			
$a$	5.298	5.390	
$B$	117.000	101.1054.	
$B'$	4.156	388	
<b>Cubique <math>\gamma</math></b>			
$a$	5.568	5.685	
$B$	85.934	78.231	
$B'$	3.356	3.216	

<sup>a</sup>Ref. [1]

**Tableau III.2:** Paramètres structuraux à l'équilibre (paramètre du réseau  $a(\text{\AA})$ , module de compressibilité  $B(\text{GPa})$  et sa dérivée  $B'$ ) calculés par la LDA et la GGA comparés avec d'autres calculs théoriques pour le composé LiZrB.

La phase	Notre travail		Théorie
	LDA	GGA	
<b>Cubique <math>\alpha</math></b>			
$a$	5.790	5.921	5.916 <sup>a</sup>
$B$	84.812	74.848	
$B'$	3.841	3.609	
<b>Cubique <math>\beta</math></b>			
$a$	5.702	5.849	
$B$	82.199	69.366	
$B'$	4.232	3.944	
<b>Cubique <math>\gamma</math></b>			
$a$	5.843	5.991	
$B$	70.613	61.099	
$B'$	3.985	3.743	

<sup>a</sup>Ref. [1]

**Tableau III.3:** Paramètres structuraux à l'équilibre (paramètre du réseau  $a(\text{\AA})$ , module de compressibilité  $B(\text{GPa})$  et sa dérivée  $B'$ ) calculés par la LDA et la GGA comparés avec d'autres calculs théoriques pour le composé NaZrB.

D'après les résultats obtenus des propriétés structurales des composé LiZrB et NaZrB, nous avons relevé les constatations suivantes:

- Nos résultats s'accordent parfaitement avec ceux obtenus théoriquement par Gruhn [1].

- En utilisant la LDA, le paramètre du réseau à l'équilibre  $a$  de la phase  $\alpha$  est sous estimé de 1.77% et 2.13% comparée à la valeur théorique obtenue par Gruhn [1] pour les composés LiZrB et NaZrB respectivement.

- En utilisant la GGA, nous avons observé que le paramètre du réseau trouvé par cette approximation est le plus proche de résultat théorique de Gruhn [1], l'écart est évalué à environ 0.018% et de 0.084% pour le composé LiZrB et NaZrB

- A notre connaissance, il n'existe aucun résultat expérimental ou théorique concernant les propriétés structurales de ces composés, ce qui nous permet de dire que nos résultats peuvent être une première étude de ces propriétés.

- Pour chaque phase, la valeur du module de compressibilité  $B$  que nous avons obtenue par l'approximation LDA est plus élevé que celle obtenue par l'approximation GGA. C'est le comportement habituelle de la LDA: La LDA sous estime le paramètre cristallin, par contre elle surestime le module de compressibilité.

Dans la même phase et nous avons trouvé que :

$$B_{\alpha}(\text{LiZrB}) > B_{\alpha}(\text{NaZrB})$$

$$B_{\beta}(\text{LiZrB}) > B_{\beta}(\text{NaZrB})$$

$$B_{\gamma}(\text{LiZrB}) > B_{\gamma}(\text{NaZrB})$$

Dans tous les cas, on implique que la compressibilité diminue de LiZrB vers NaZrB. Ce comportement est cohérent avec la taille de l'atome lithium qui est plus petite que de la taille de l'atome de sodium.

### III-5 Propriétés élastiques

La connaissance des constantes élastiques des matériaux a un double intérêt. Elle sert à vérifier la stabilité, la rigidité mécanique, la résistance, la dureté et le comportement à la fragilité ou à la ductilité des matériaux [10] d'une part, et d'autre part elle permet déduire les propriétés fondamentales des matériaux, par exemple les potentiels inter-atomiques, les spectres de phonons.

Les matériaux qui adoptent une structure cubique possèdent trois constantes élastiques indépendantes  $C_{11}$ ,  $C_{12}$  et  $C_{44}$ . Les constantes élastiques calculées pour les composés étudiés LiZrB et NaZrB en utilisant l'approximation GGA sont portées dans le tableau III.4. A notre connaissance aucun travail tant théorique qu'expérimental, n'a été fait, ce qui nous a privés de faire une comparaison, néanmoins, on considère que nos résultats serviront comme référence pour les travaux à venir.

$C_{ij}$	LiZrB	NaZrB
$C_{11}$	215.7060	175.4362
$C_{12}$	42.1521	31.5092
$C_{44}$	47.0129	23.6698

**Tableau III-4.** Les constantes élastiques calculées (en GPa) des composés LiZrB et NaZrB

les constantes élastiques doivent satisfaire aux critères de stabilité mécanique. Pour une structure cubique les conditions de stabilité mécanique sont [11]:

$$\frac{1}{3}(C_{11} + 2C_{12}) > 0; \quad C_{44} > 0 \quad (\text{III-3})$$

$$(C_{11} - C_{12}) > 0; \quad C_{12} < B < C_{11} \quad (\text{III-4})$$

Comme il est montré dans le tableau III.4, les constantes élastiques  $C_{ij}$  de LiZrB et NaZrB vérifient les conditions de stabilité mécanique, démontrant que ces composés sont mécaniquement stables. La valeur  $C_{11}$  est supérieure à  $C_{12}$  et  $C_{44}$ , ce qui indique que les deux composés sont difficiles à compresser le long des axes X.

Nous avons appliqué l'approximation Voigt–Reuss–Hill [12-14] pour évaluer le module de cisaillement  $G$  à partir des constantes élastiques  $C_{ij}$ . Pour cela, nous avons pris l'arithmétique moyenne des deux bornes bien connues pour les monocristaux.

les modules pour la structure cubique sont définis comme:

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

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

$$B_V = B_R = \frac{C_{11} + 2C_{12}}{3} \quad (\text{III} - 7)$$

Le module de cisaillement  $G$  est donné par:

$$G = \frac{1}{2}(G_V + G_R) \quad (\text{III} - 8)$$

Nous avons également prédit le module de Young  $Y$  et celui de Poisson  $\nu$ , qui sont liés au module de compressibilité  $B$  et le module de cisaillement  $G$  par [15]:

$$Y = \frac{9BG}{3B + G} \quad (\text{III} - 9)$$

$$\nu = \frac{3B - 2G}{2(3B + G)} \quad (\text{III} - 10)$$

Les résultats des propriétés mécaniques de LiZrB et NaZrB sont illustrés dans le tableau III-5. On constate que le module de compressibilité  $B_H$  de LiZrB est de 100 GPa contre 79.5 GPa pour NaZrB, ce qui indique que LiZrB est moins compressible que NaZrB.

Matériau	$B_V$	$B_R$	$G_V$	$G_R$	$B_H$	$G_H$	$E$	$\nu$
LiZrB	100	100	63	57.6	100	60.24	150.5	0.25
NaZrB	79.5	79.5	43	32.4	79.5	37.67	97.6	0.3

**Tableau III-5.** Les propriétés mécaniques de LiZrB et NaZrB

Le module de compressibilité calculées à partir des constantes élastiques  $C_{ij}$  sont respectivement 100 GPa et 79.5 GPa pour LiZrB et NaZrB respectivement qui sont très proches aux valeurs calculées à partir de l'équation d'état de Murnaghan (97.971 GPa et 74.848 GPa). La similitude entre les deux résultats estime la précision des calculs élastiques.

Le module de cisaillement  $G_H$  de LiZrB (60.24 GPa) est supérieur à celui de NaZrB (37.67 GPa), qui provient fondamentalement d'un plus grand  $C_{44}$  de LiZrB. Il

est clair que le module d'Young de LiZrB est nettement plus grand que celui de NaZrB ce qui signifie qu'il est le plus rigide.

Selon la règle de Pugh [16], les valeurs du rapport  $B/G$  sont considérées comme un critère permettant de prévoir la fragilité et la ductilité des matériaux. Dans notre cas, la valeur de  $B/G$  est d'environ 1.66 et 2.11 pour LiZrB et NaZrB respectivement. En se basant sur ces résultats, on peut dire que la valeurs de  $(B/G)$  est inférieures à 1,75 pour le composé LiZrB, ce qui démontre leur caractère fragile . Pour NaZrB, la valeur de  $(B/G)$  est supérieure à 1,75 ce qui prouve leur caractère de la ductilité.

Frantsevich [17] a proposé l'utilisation du coefficient de Poisson comme critère pour classer les composés comme suit: avec  $\nu < 0,26$  sont considérés fragile et avec  $\nu > 0,26$  sont considères ductiles. Comme il est indiqué dans le tableau III-5, la valeur du coefficient de Poisson de LiZrB est inférieures à 0,26, indiquant sa nature fragile. Pour le composé NaZrB, la valeur du coefficient de Poisson est supérieur à 0,26, indiquant que ce composé est ductile. Ce résultat s'accorde parfaitement avec la prédiction en utilisant  $(B/G)$ .

Le paramètre fondamental étroitement lié au point de fusion et aux chaleurs spécifiques du solide est la température du Debye ( $\theta_D$ ). Une température Debye élevée indique un cristal plus rigide et ces cristaux se révèlent avoir des points de fusion élevés et des conductivités thermiques importantes.

la température du Debye est donnée par l'équation suivante [18]:

$$\theta_D = \frac{h}{k} \left[ \frac{3n}{4\pi} \left( \frac{\rho N_A}{m} \right) \right]^{1/3} v_m \quad (\text{III} - 11)$$

avec  $h$  est la constante de la planche,  $k$  est la constante de Boltzmann,  $N_A$  est le nombre d'Avogadro,  $n$  est le nombre d'atomes par molécule ,  $m$  est la masse molaire,  $\rho$  est la densité de la cellule unitaire et  $v_m$  est la moyenne vitesse du son. La vitesse moyenne du son est en outre exprimée en termes de vitesses du son de compression ( $v_l$  ) et de cisaillement ( $v_t$  ) telles que données par:

$$v_m = \left( \frac{1}{3} \right) \left[ \frac{2}{v_t^3} + \frac{1}{v_l^3} \right]^{-1/3} \quad (\text{III} - 12)$$

avec

$$v_t = \sqrt{\frac{G}{\rho}} \quad (\text{III} - 13)$$

et

$$v_l = \sqrt{\frac{3B + 4G}{3\rho}} \quad (\text{III} - 14)$$

$\theta_D$  étant la température requise pour activer tout le mode phonon d'un cristal, de grandes valeurs  $\theta_D$  indiquent qu'une énergie élevée est nécessaire pour exciter les phonons dans un le cristal et ces matériaux sont très favorables à la production d'énergie thermoélectrique.

Nous avons calculé la température du Debye pour les matériaux étudiés, et les résultats obtenus sont représenté dans le tableau III-6.

Compound	$v_l$	$v_t$	$v_m$	$\theta_D$
LiZrB	6571.3	3798.11	4216.22	515.422
NaZrB	5694.52	3068.79	3425.77	394.348

**Tableau III-6.** La vitesse du son (en m / s) et la température de Debye (en K) des composés LiZrB et NaZrB

Selon les valeurs obtenues, on remarque que le composé LiZrB a une température de Debye  $\theta_D$  plus élevée que celle du composé NaZrB. Ceci signifie que LiZrB a une conductivité thermique plus importante que NaZrB. On constate aussi que le matériau LiZrB est très favorable à la production d'énergie thermoélectrique que le composé NaZrB. le résultat obtenue pour le module de Young s'accorde parfaitement avec celle obtenue pour la température de Debye.

## III-6 Propriétés électroniques

### III-6.1 Structure de bandes

Après la détermination des paramètres structuraux, nous avons employé les paramètres optimisés pour effectuer un cycle self consistant suivi par un calcul de la structure de bandes des deux ternaires LiZrB et NaZrB. Ceci nous a permis de déterminer les bandes d'énergies des matériaux étudiés le long des lignes de hautes symétries dans la première zone de Brillouin.

Nous avons calculé la structure de bandes des composés LiZrB et NaZrB à l'aide des deux approximations la LDA et la GGA. Les allures des structures de bandes obtenues par l'utilisation de la LDA et la GGA sont très similaires avec seulement un léger déplacement de quelques bandes.

Les figures III-6 et III-7 montrent la structure de bandes du composé LiZrB des phases cubiques en utilisant la LDA et la GGA, respectivement. Les schémas de bandes des trois phases du composé LiZrB montrent l'absence d'un gap énergétique ceci indique que ce composé possède pas la nature d'un semi conducteur.

En ce qui concerne le composé NaZrB, les figures III-8 et III-9 montrent la structure de bandes de ce composé pour les trois phases cubiques en utilisant la LDA et la GGA, respectivement. D'après les schémas de bandes, nous avons remarqué que dans les trois phases le composé NaZrB ne possède pas la nature d'un semi conducteur.

En basant sur les résultats obtenus, nous proposons d'utiliser l'approximation de Becke-Johnson modifié (TB-mbj) pour connaître la nature de ses composés car les deux approximations (LDA et GGA) sur estime les bandes d'énergies .

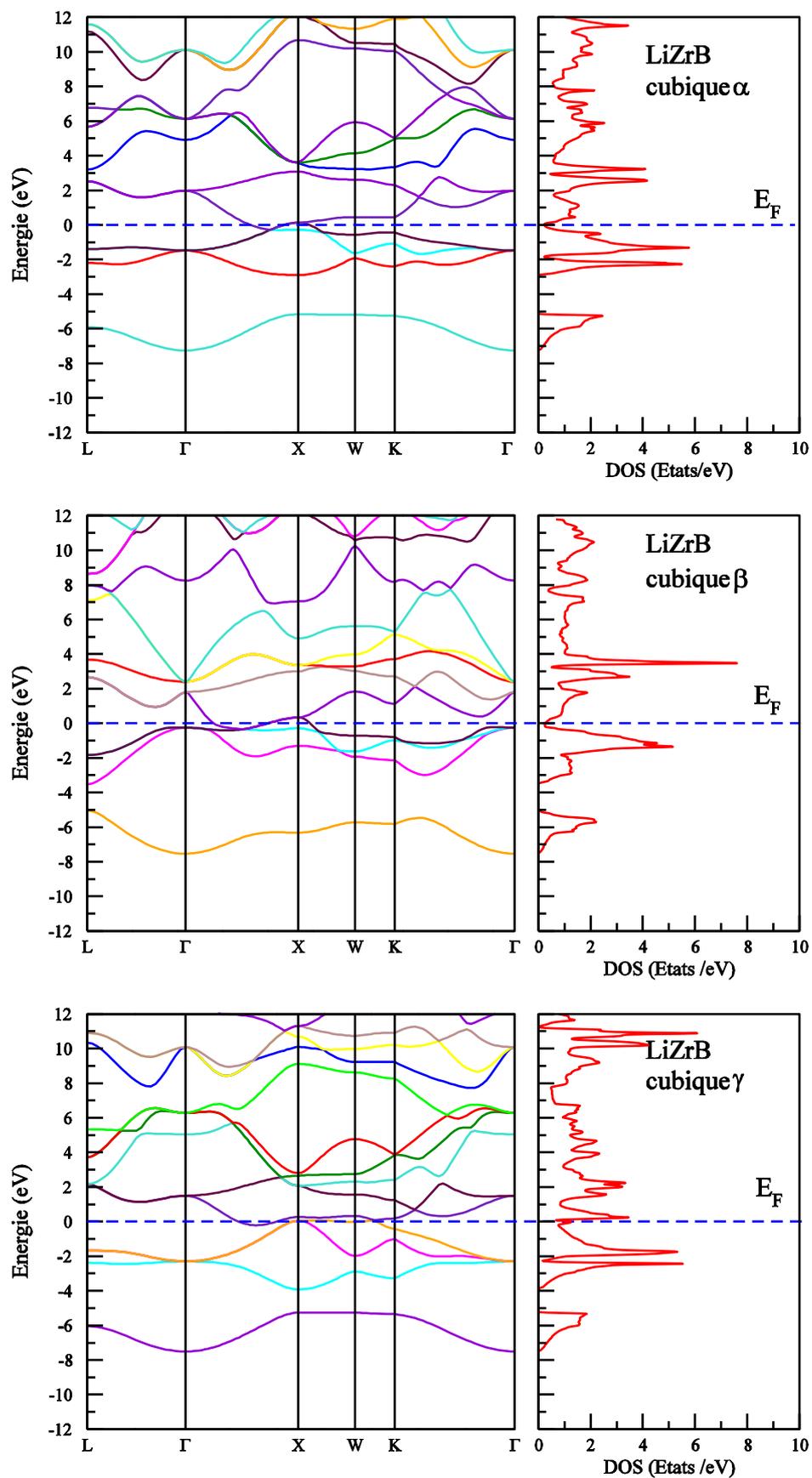


Figure III-6: La structure de bandes du composé LiZrB en utilisant la LDA.

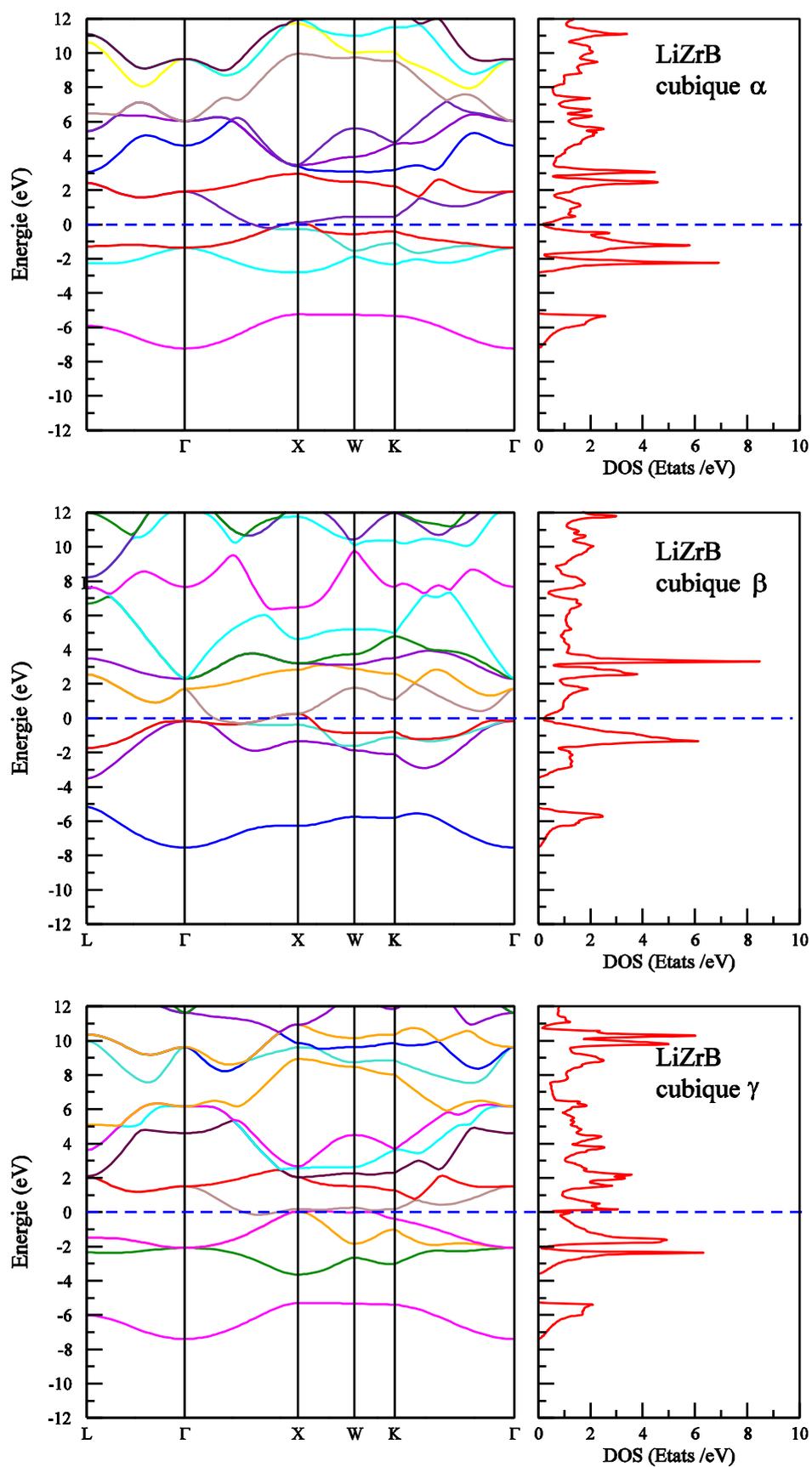


Figure III-7: La structure de bandes du composé LiZrB en utilisant la GGA

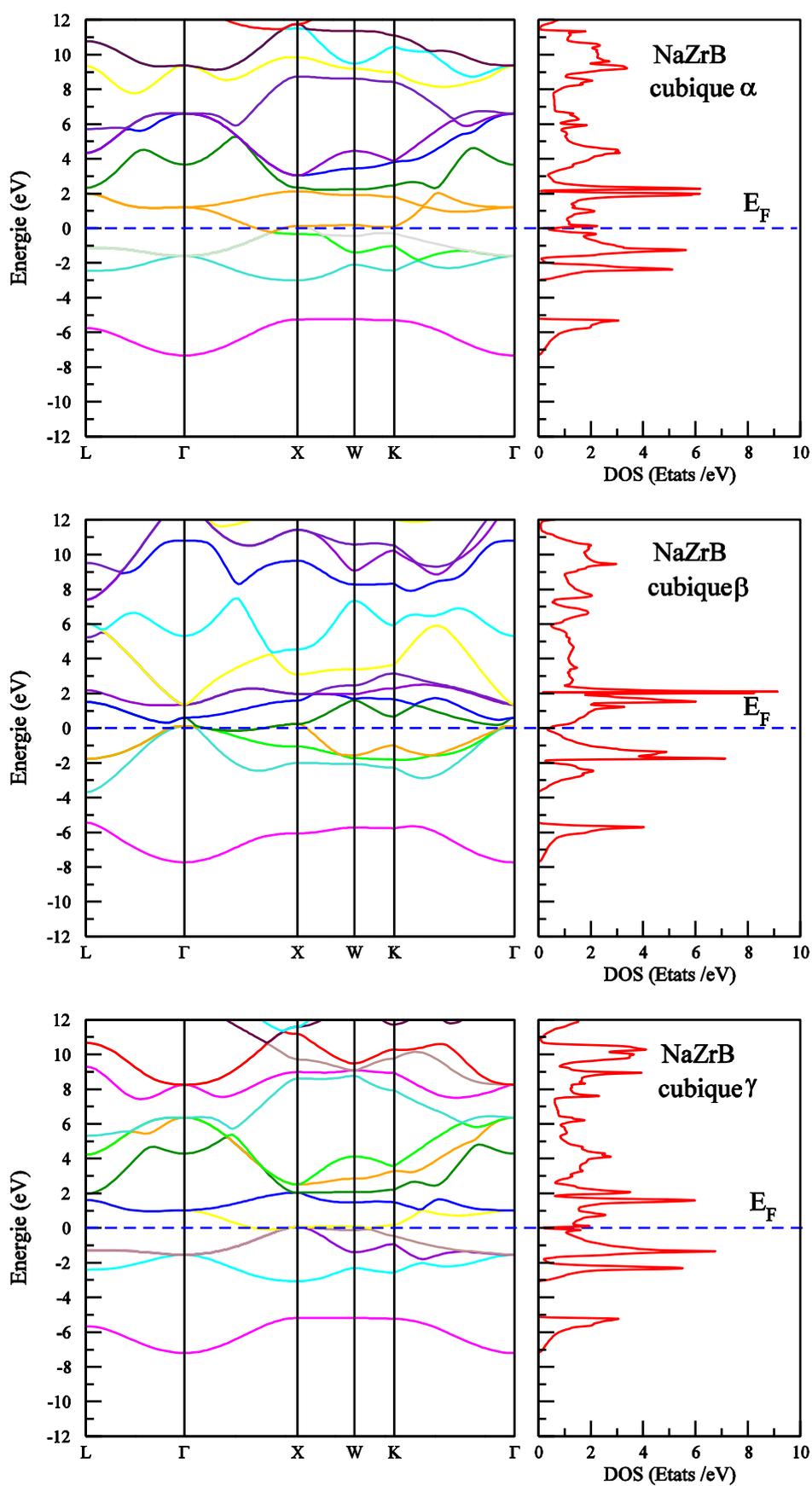
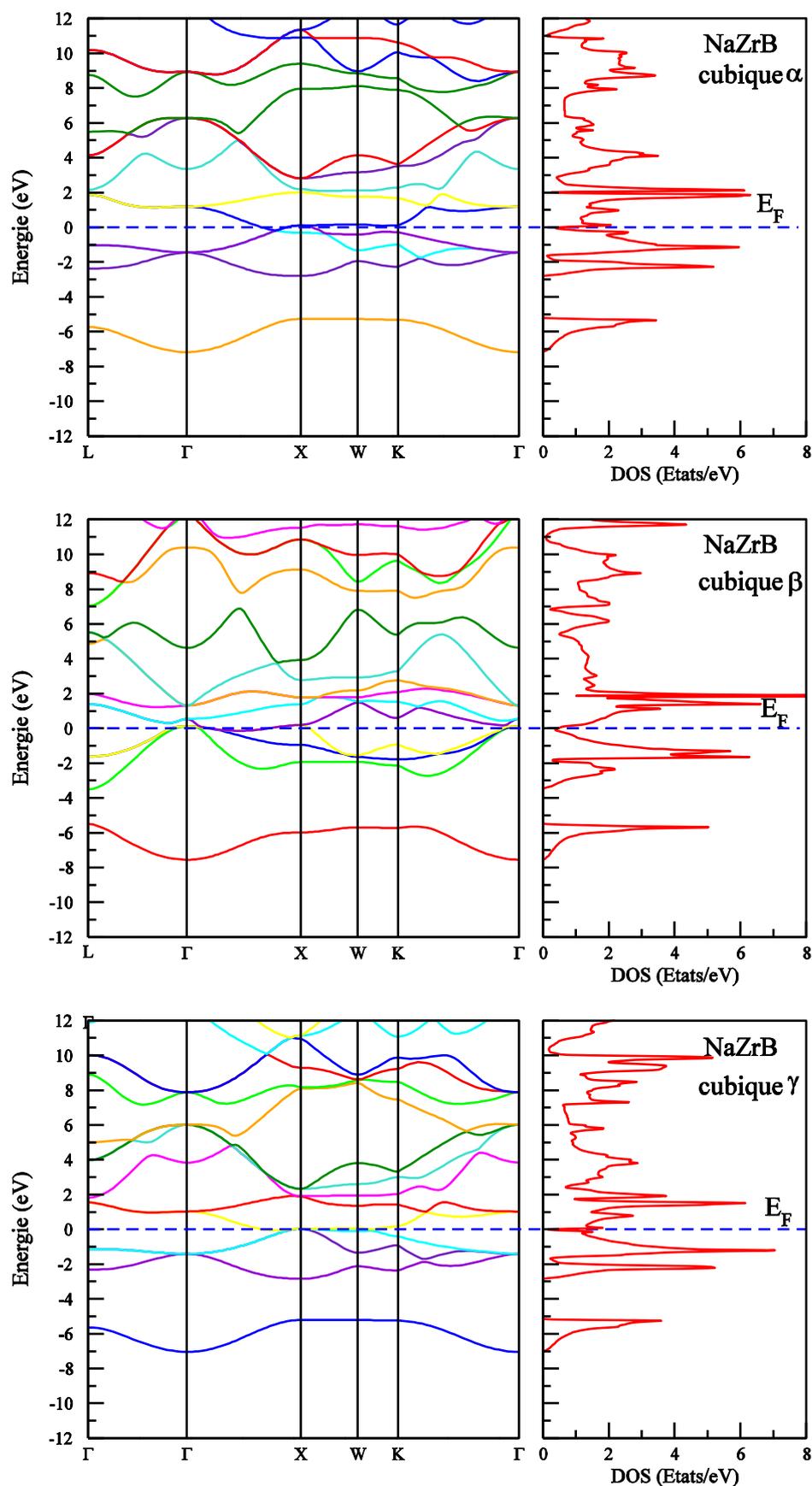


Figure III-8: La structure de bandes du composé NaZrB en utilisant la LDA.



**Figure III-9:** La structure de bandes du composé NaZrB en utilisant la GGA

### III-6.2 Densités d'états totale et partielles (DOS)

l'identification des états qui forment chaque bande peut se réaliser en traçant les densités d'états totale et partielles (DOS) des matériaux étudiés. Les résultats sont représentés sur les figures III-10 et III-11 et III-12 pour le composé LiZrB en utilisant l'approximation GGA pour les phases  $\alpha$ ,  $\beta$  et  $\gamma$ , respectivement. Les densités d'états totale et partielles du composé NaZrB sont représentés sur les figures III-13 et III-14 et III-15 en utilisant l'approximation GGA pour les phases  $\alpha$ ,  $\beta$  et  $\gamma$ , respectivement

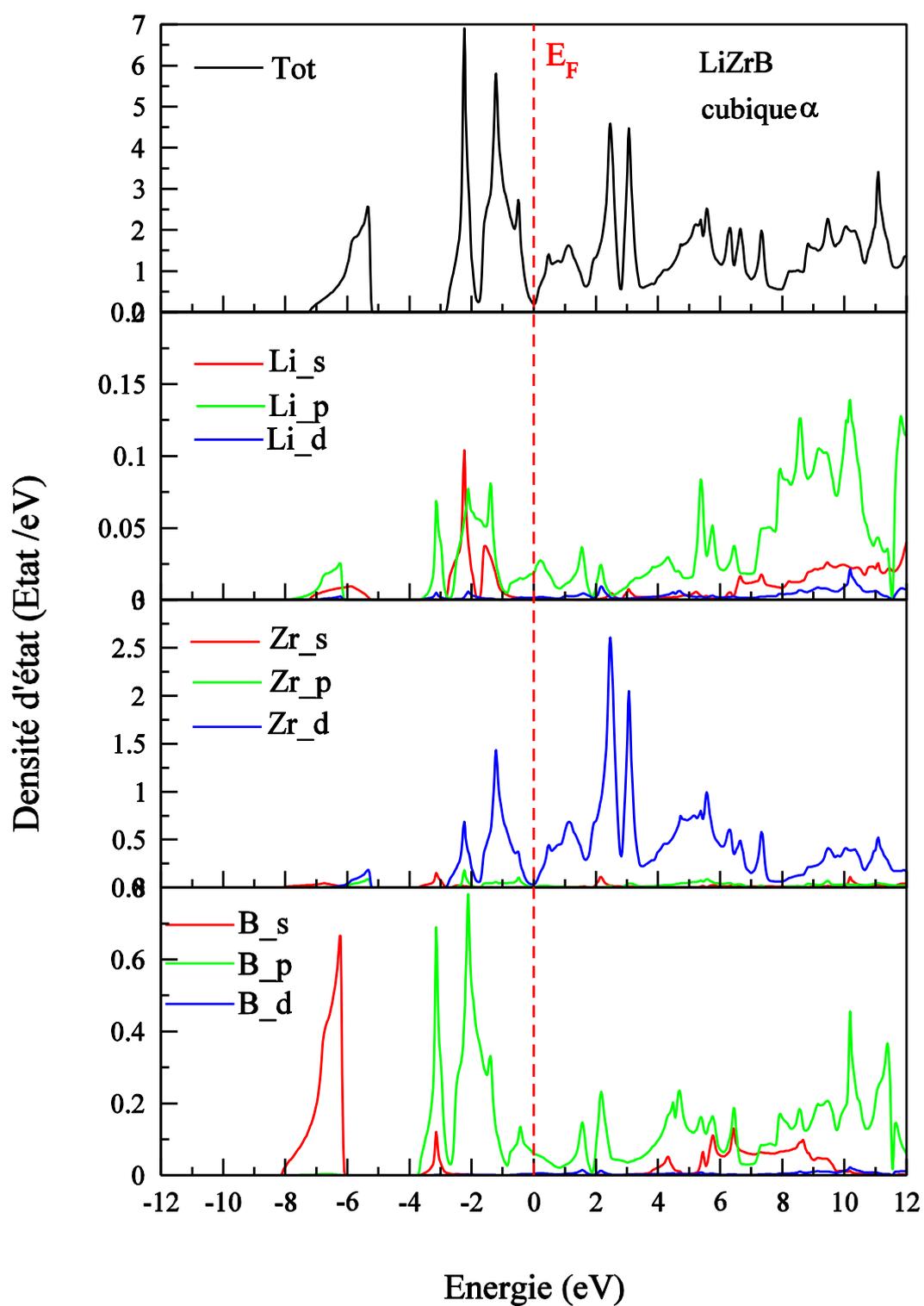
Le niveau de Fermi est pris comme origine des énergies. Le profil de la densité d'états de chaque composé dans ces phases cubiques est similaire avec seulement de légères différences quantitatives, c'est la raison pour la quelle nous n'avons discuter que la densité d'états pour la phase cubique  $\alpha$ .

#### **Le composé LiZrB**

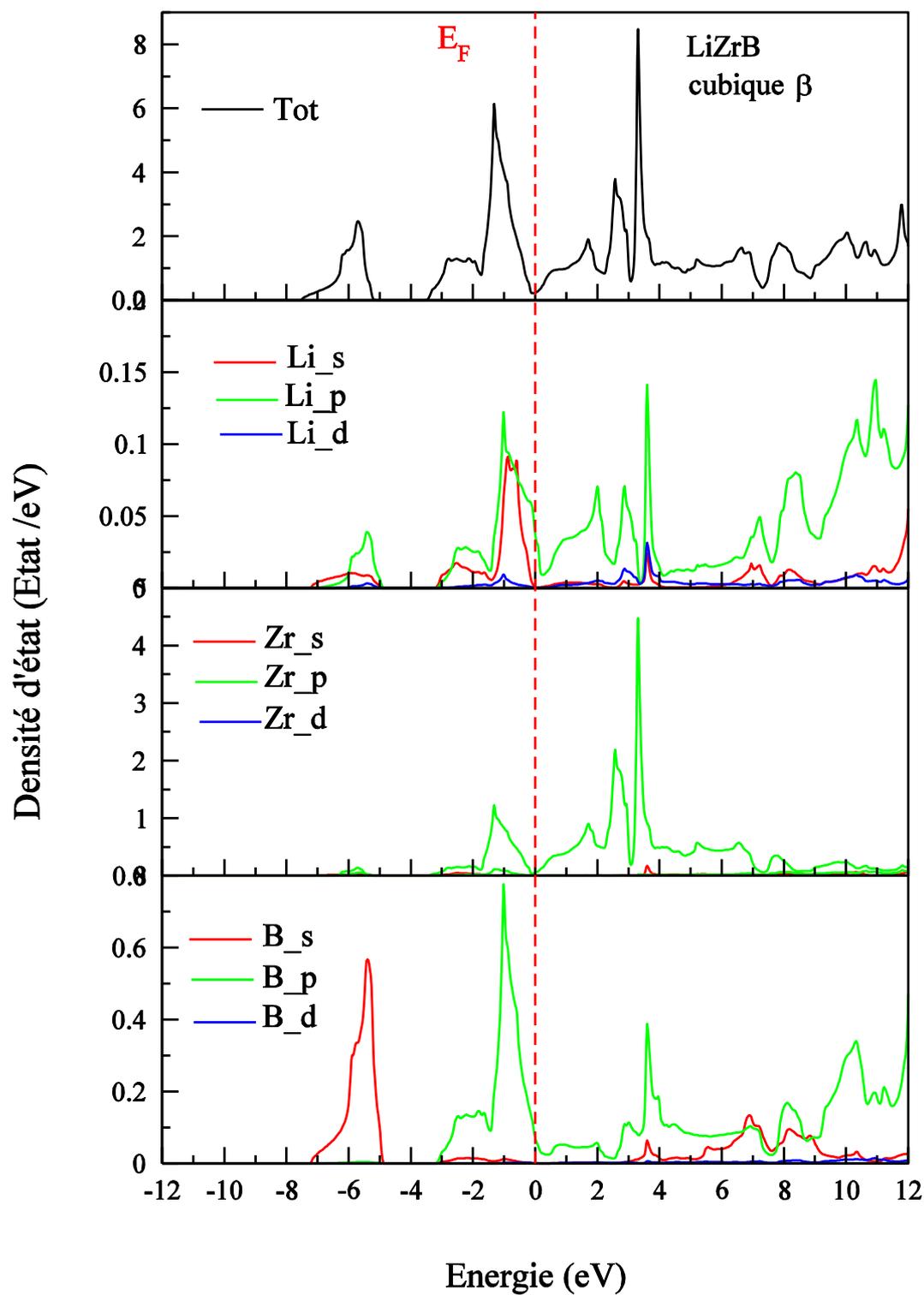
D'après la figure III-10, nous avons distingué qu'il y a trois régions de bands. La première région est situé entre -8 eV et -5 eV et due principalement de l'état s de l'atome de Bohr (B) avec des petites contributions des états s et p de l'atome de lithium (Li) et de l'état d de l'atome de zirconium (Zr). Les deux pics principaux au dessous de niveau de Fermi sont dues essentiellement des états d de l'atome de zirconium (Zr). avec une faible contribution des états s et p de l'atome de lithium (Li) et de l'état p de l'atome de Bohr (B). Les deux pics au dessus de niveau de Fermi, Il ya une hybridation des états. Les plus dominantes sont des états d de l'atome de zirconium (Zr).

#### **Le composé NaZrB**

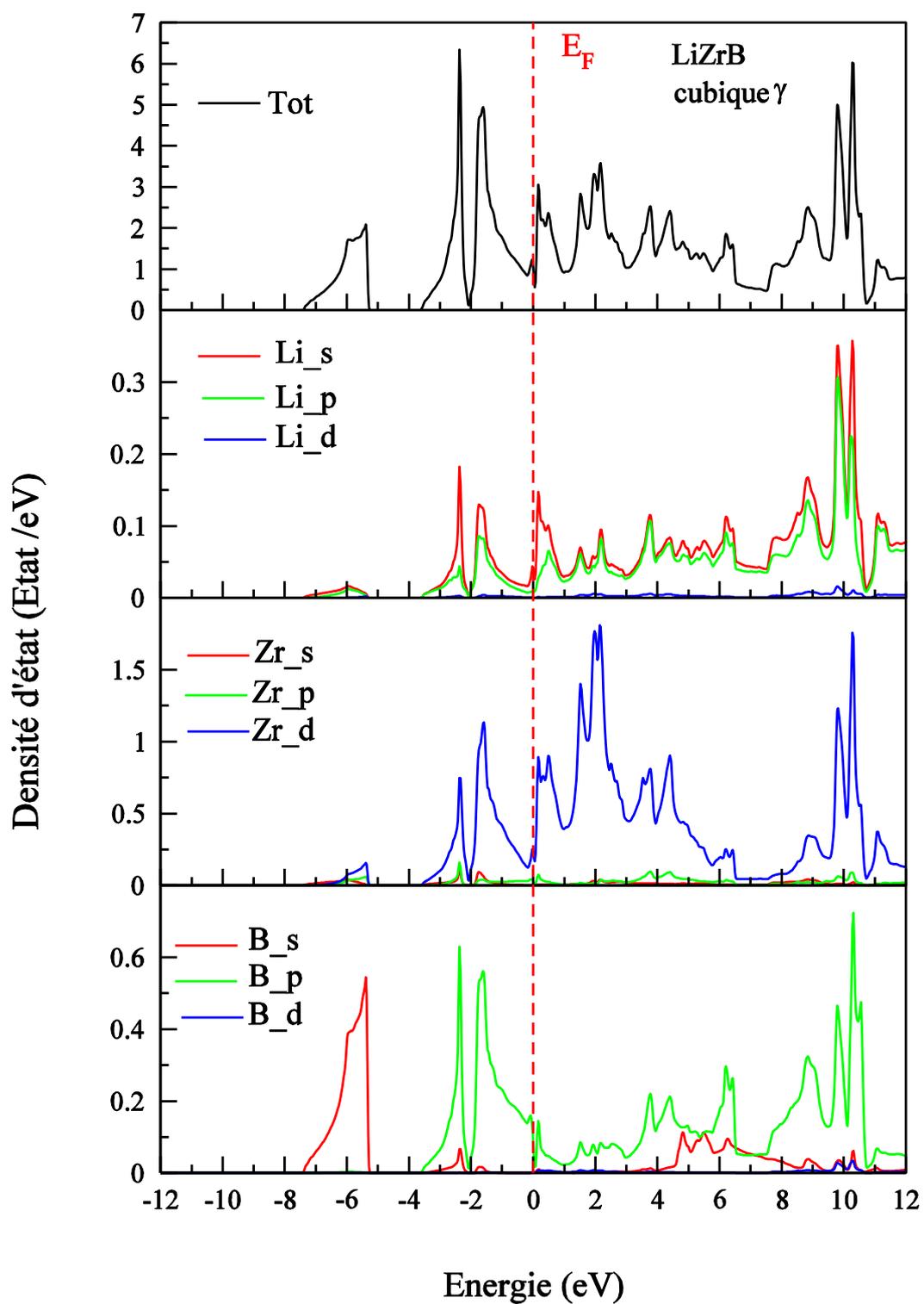
D'après la figure III-13, nous avons distingué qu'il y a trois régions de bands. La première région est situé entre -8 eV et -5 eV et due principalement de l'état s de l'atome de Bohr (B) avec des petites contributions des états s et p de l'atome de sodium (Na) et de l'état d de l'atome de zirconium (Zr). Le premier pic au dessous de niveau de Fermi est due essentiellement des états s et p de l'atome de sodium (Na) et de l'état p de l'atome de Bohr (B) avec une faible contribution des états d de l'atome de zirconium (Zr). Le deuxième pic au dessous de niveau de Fermi est due principalement de l'état d de l'atome Zr avec des faibles contributions des états p des atomes Na et B. Les deux pics au dessus de niveau de Fermi, Il a ya une hybridation des états. Les plus dominantes sont des états d de l'atome de zirconium (Zr).



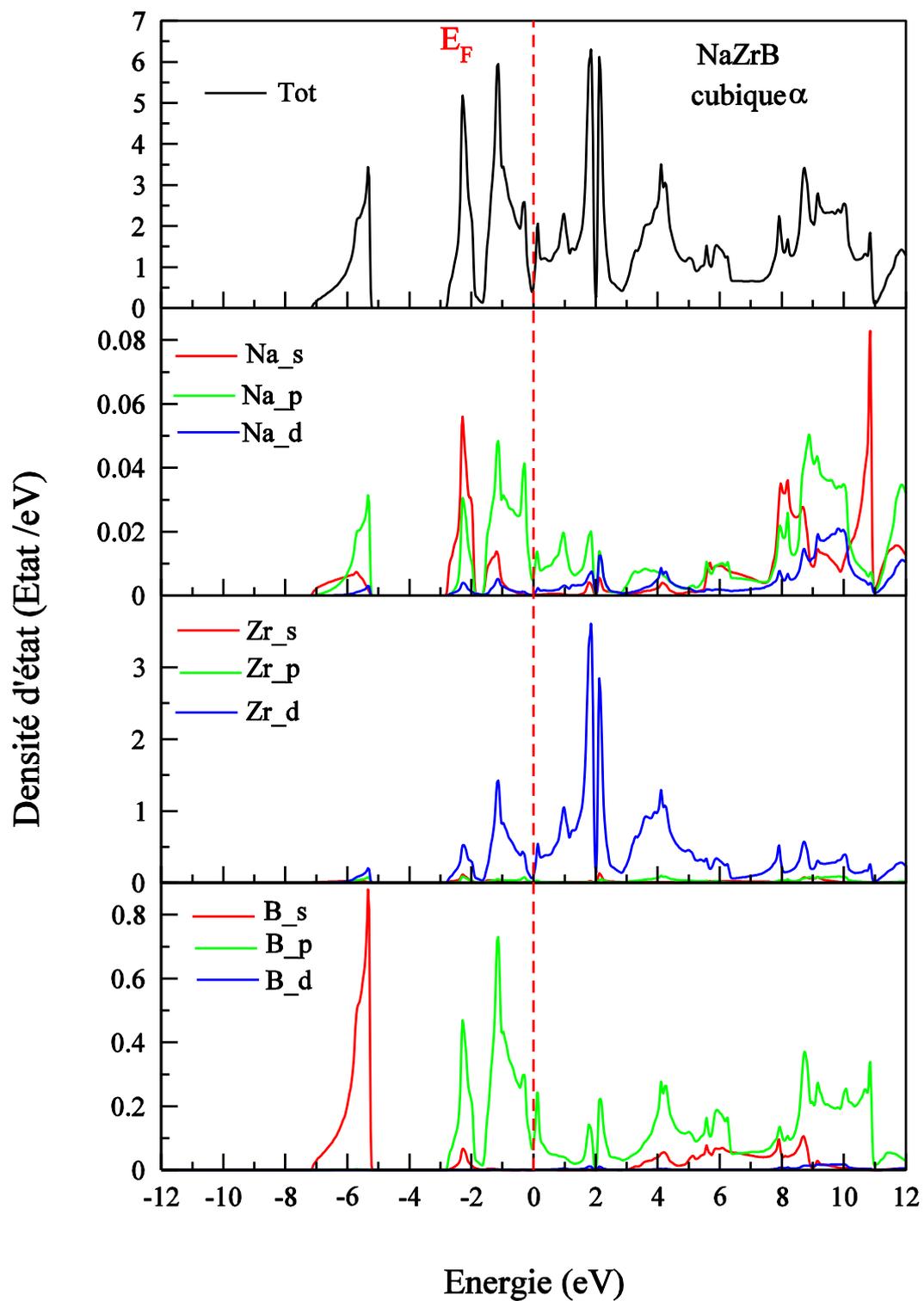
**Figure III-10:** Densités d'états totale et partielles (DOS) du composé LiZrB pour la phase  $\alpha$



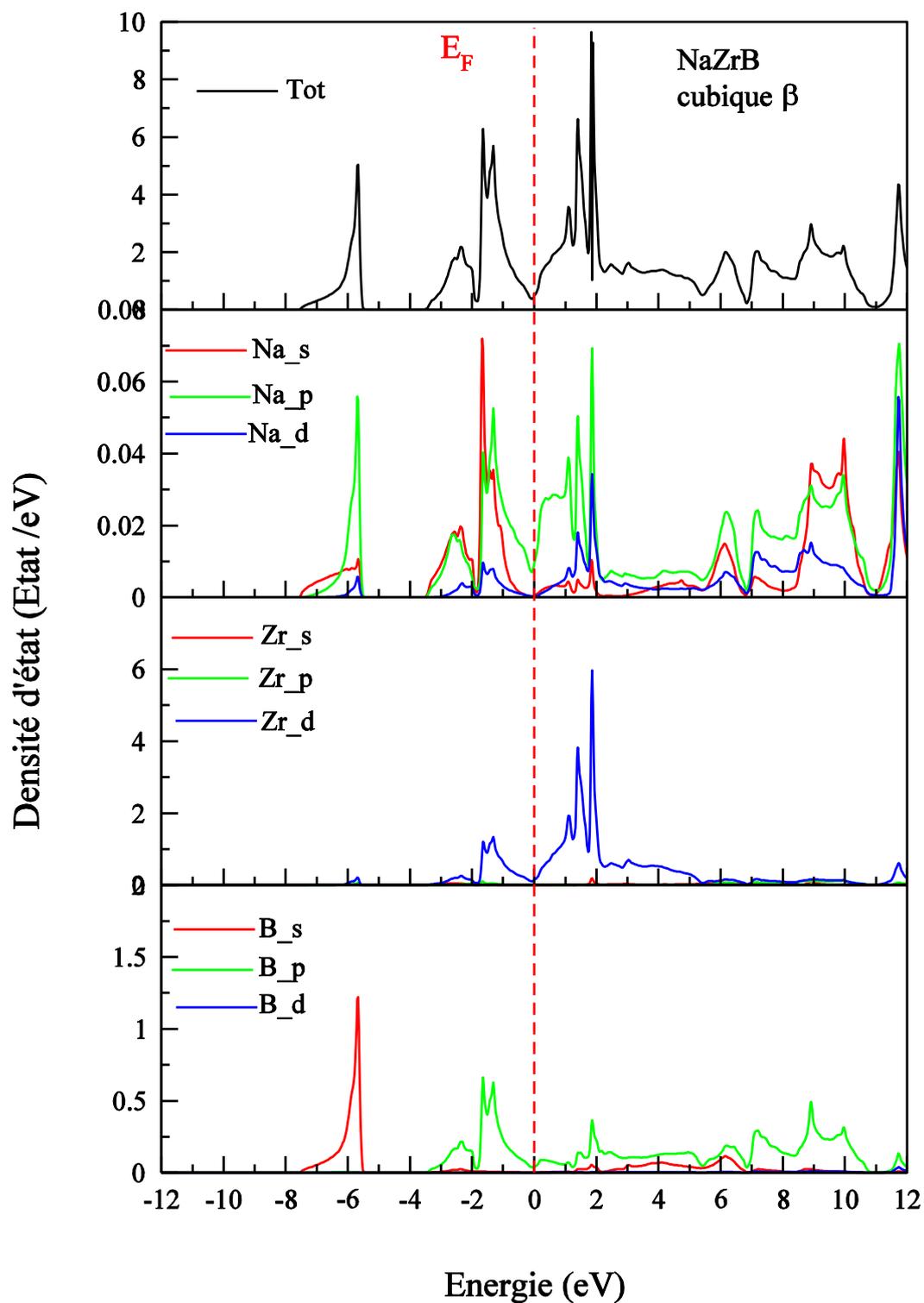
**Figure III-11:** Densités d'états totale et partielles (DOS) du composé  $\text{LiZrB}$  pour la phase  $\beta$



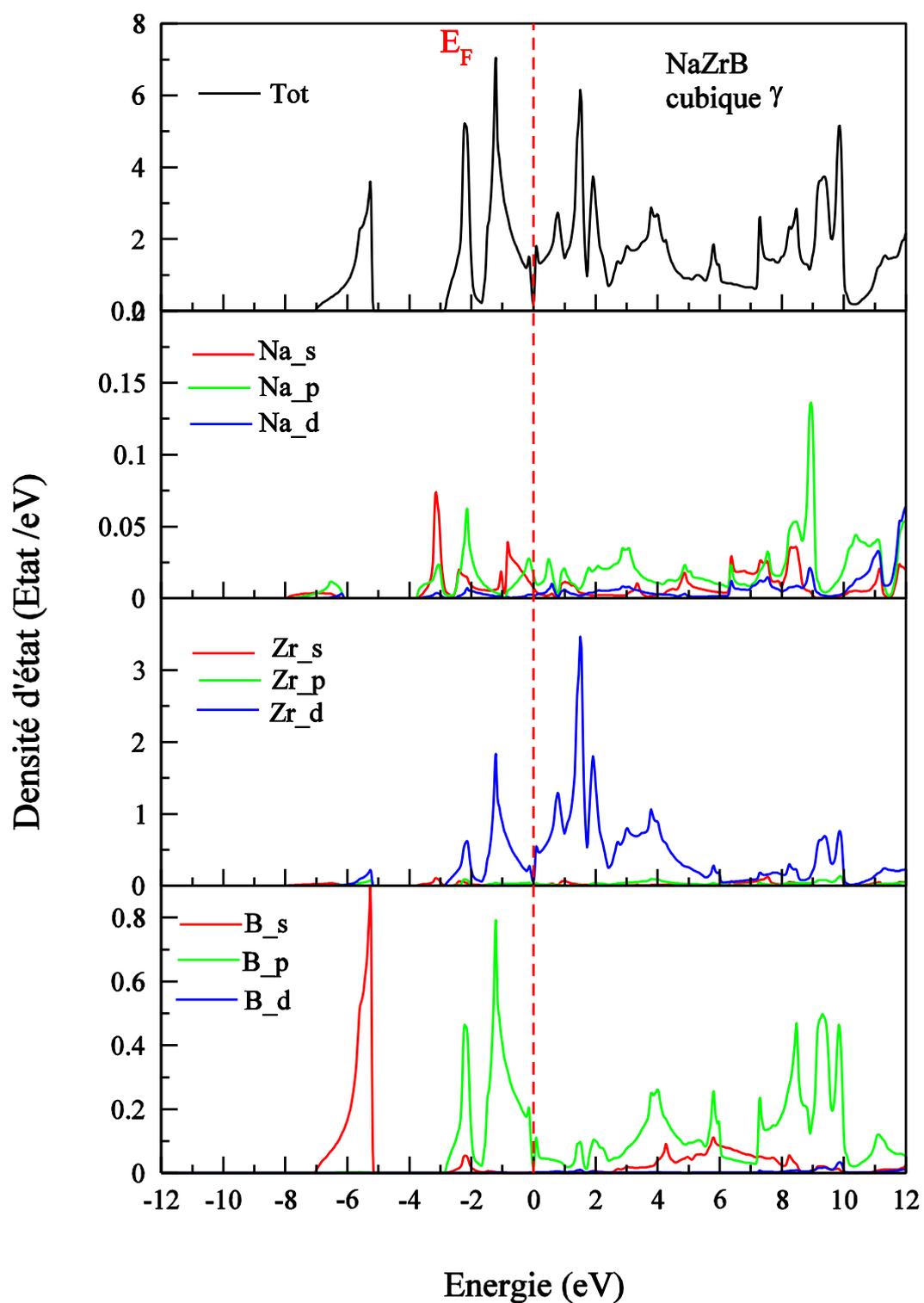
**Figure III-12:** Densités d'états totale et partielles (DOS) du composé LiZrB pour la phase  $\gamma$



**Figure III-13:** Densités d'états totale et partielles (DOS) du composé NaZrB pour la phase  $\alpha$



**Figure III-14:** Densités d'états totale et partielles (DOS) du composé NaZrB pour la phase  $\beta$



**Figure III-15:** Densités d'états totale et partielles (DOS) du composé NaZrB pour la phase  $\gamma$

## Références

- [1] T. Gruhn, Comparative ab initio study of half-Heusler compounds for optoelectronic applications, *Phys. Rev. B.* 82(2010) 125210 – 125219.
- [2] A. E. Carlsson, A. Zunger, D. M. Wood, Electronic structure of LiZnN : Interstitial insertion rule , *Phys. Rev. B.* 32 (1985) 1386-1389.
- [3] D. Kieven, R. Klenk, S. Naghavi, C. Felser, T. Gruhn, half-Heusler compounds for optoelectronics : Ab initio calculations, *Phys. Rev. B.* 81 (2010) 075208-075213.
- [4] G. Jaiganesh, T. Merita Anto Britto, R. D. Eithiraj, G. Kalpana, G, Electronic and structural properties of NaZnX (X=P, As, Sb) : an ab initio study, *Phys. : Condens. Mater.* 20 (2008) 085220-085227.
- [5] D. Singh, *Planes Waves, Pseudo-Potentials and the LAPW Method*, Kluwer Academic Publishers, Boston, Dordrecht, London, 1994.
- [6] P. Blaha, K. Schwars, G. K. H. Madsen, D. Kvasnicka, J. Luitz, WIEN2k, An Augmented Plane Wave + Local Orbitals Program for Calculating Crystal Properties, Karlheinz Schwarz, Techn. Vienna, University of Technology, Austria, 2001.
- [7] J. R. Perdew, Y. Wang, Accurate and simple analytic representation of the electron-gas correlation energy, *Phys. Rev. B.* 45 (1996) 13244.
- [8] J. P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof, Generalized Gradient Approximation Made Simple , *Phys. Rev. Lett.* 77 (1996) 3865.
- [9] F. D. Murnaghan, The Compressibility of Media under Extreme Pressures, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA.* 30 (1944) 244.
- [10] H. Sabrowsky, A. Thimm, P. Mertens, Sodium Lithium Sulphide, Crystal Structure, X-Ray, *Z. Naturforsch. B.* 40 (1985) 1759-1760.
- [11] M. J. Mehl, *Phys. Rev. B.* 47 (1993) 2493–2500.
- [12] F. Mouhat and F. X. Coudert, *Phys. Rev. B* 90 (2014), p. 224104.
- [13] W. Voigt, B. G. Teubner, Leipzig und Berlin, 1928.
- [14] A. Reuss, *Z. Angew. Math. Mech.* 9 (1929) 49–58.
- [15] R. Hill, *Proc. Phys. Soc. Sect. A* 65 (1952), pp. 349–354.
- [16] D. H. Wu, H. C. Wang, L. T. Wei, R. K. Pan, and B. Y. Tang, *J. Magnes. Alloys* 2 (2014), pp. 165–174.
- [17] S. F. Pugh, *Philos. Mag.* 45, 823 (1954).

[18] S. A. B. I. N. Frantsevich, F. F. Voronov, I. N. Frant, Naukova Dumka, Kiev, 1983.

## Conclusion générale

Dans ce travail, nous avons étudié les propriétés structurales, élastiques et électroniques des composés ternaires AZrB (A=Li et Na) en utilisant la méthode des ondes planes augmentées et linéarisées (FP-LAPW) implémentée par le code Wien2k dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT). Nous avons réalisé l'étude dans phase prédictive semi-Heusler de type  $C1_b$  ( $\alpha$ ,  $\beta$  et  $\gamma$ ). pour but de chercher des propriétés dans les domaines d'application thermoélectrique, optoélectronique, magnétiques et isolants topologiques.

Deux approximations ont été utilisé pour traiter le potentiel d'échange et de corrélation. Il s'agit de l'approximation de la densité locale (LDA) et l'approximation du gradient généralisé (GGA).

Les propriétés structurales représentées par les constantes du réseau ( $a$ ), les modules de compressibilité ( $B$ ) et les dérivées ( $B'$ ) dans les trois phases  $\alpha$ ,  $\beta$ , et  $\gamma$  pour les composés LiZrB et NaZrB ont été calculé par la LDA et La GGA. Nous avons constaté que la phase la plus stable est la phase  $\alpha$ . Les constantes du réseau obtenues en utilisant la GGA s'accordent parfaitement avec ceux déterminés théoriquement par Gruhn et al.

Nous avons remarqué que la LDA sous-estime le paramètre du réseau, par contre elle surestime le module de compressibilité. La GGA surestime le paramètre de réseau et sousestime le module de compressibilité. C'est l'effet habituel de ces deux approximations.

Dans chaque phase étudiée, nous avons trouvé que le module de compressibilité de LiZrB est supérieure de celui de NaZrB, ceci implique que le composé LiZrB est moins compressible que le composé NaZrB. Ce comportement est cohérent avec la taille de l'atome de sodium qui est plus grande que celle de l'atome de lithium.

L'étude des propriétés élastique a été réalisé en utilisant la GGA. Les constantes élastiques ( $C_{ij}$ ) des deux composés LiZrB et NaZrB obéissent aux critères de stabilité. La valeur  $C_{11}$  est supérieure à  $C_{12}$  et  $C_{44}$ , ce qui indique que les deux composés sont difficiles à compresser le long des axes X.

A l'aide de l'approximation de Voigt–Reuss–Hill, nous avons déterminé les propriétés mécaniques des deux composés à savoir le module de compressible ( $B$ ), le module cisaillement ( $G$ ), le module de Young ( $E$ ) et le module poisson ( $\nu$ ).

Les modules de compressibilité calculées à partir des constantes élastiques  $C_{ij}$  sont très proches aux valeurs calculées à partir de l'équation d'état de Murnaghan. Cette similitude entre les deux résultats estime la précision des calculs élastiques.

le module d'Young de LiZrB est nettement plus grand que celui de NaZrB ce qui signifie qu'il est le plus rigide.

Selon les valeurs de  $B/G$  et de  $\nu$ , le composé LiZrB a un caractère fragile tandis que le composé NaZrB a un caractère ductile.

Les structures de bandes des deux composés montrent l'absence des gaps énergétiques ce qui indique que ses composés ne sont pas des semi conducteurs. Pour vérifier ces résultats, il est préférable d'utiliser l'approximation TB-mbj.