



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



Faculté des Sciences et de la Technologie
Département des Sciences de la Matière

Mémoire de fin d'études pour l'obtention du diplôme

de Master académique en

Filière : Physique

Spécialité : Nano-Physique

Présenté par : **Mahia Ahmed**

Thème :

**étude des propriétés structurales, électroniques et
optique des composés demi-Heusler NiVX
(X=Al,Ga) par la méthode FP-LAPW.**

Soutenu le, 01/06/2023

Devant le Jury :

-Mr. Boumia Lakhdar	Président	M.C.A.	Univ-Tissemsilt
-Mr. Missoum Adda	Encadreur	M.C.B.	Univ-Tissemsilt
-Me. Boudia Keltoum	Examinatrice	Prof.	Univ-Tissemsilt

Année universitaire : 2022-2023

Remerciements

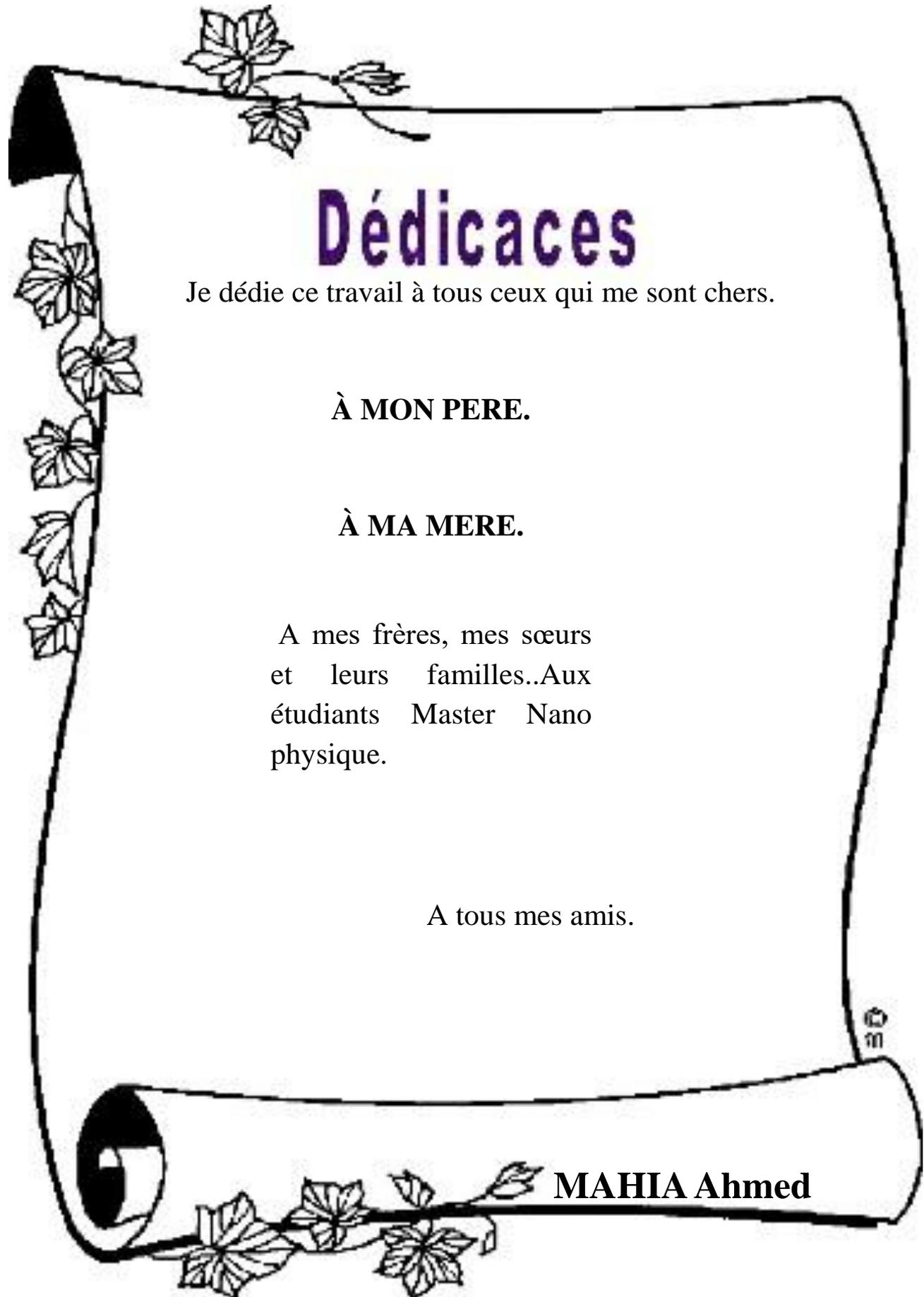
Je remercie **ALLAH** le tout-puissant qui m'a offert la santé, le courage, la patience et la volonté, me permettant de mener à terme ce présent travail. Je remercie très sincèrement mon encadreur **Dr. Missoum Adda** de m'avoir proposé ce thème et de m'avoir dirigé à travers sa perspicacité et ses conseils qui m'ont été d'une grande utilité dans la rédaction de ce mémoire, mais surtout d'avoir consacré son temps pour mettre à ma disposition tout outil nécessaire.

Je tiens à exprimer toute ma gratitude aux membres de jury :

Pr. Boumia Lakhdar (Président) et **Pr .Boudia Keltoum** (Examinatrice) pour avoir accepté de m'honorer pour l'évaluation de ce travail.

Mes plus sincères remerciements vont également à tous les enseignants du Département des sciences de la matière de l'université de Tissemsilt pour leur vif accompagnement durant ces cinq années d'études.

Que tous ceux qui m'ont aidé de près ou de loin durant toute ma formation, trouvent ici mes remerciements les plus sincères et ma reconnaissance la plus profonde



Dédicaces

Je dédie ce travail à tous ceux qui me sont chers.

À MON PERE.

À MA MERE.

A mes frères, mes sœurs
et leurs familles..Aux
étudiants Master Nano
physique.

A tous mes amis.

MAHIA Ahmed

Sommaire

Remerciements.....	1
Introduction générale	8
Chapitre 1	9
Généralités sur les composés de Heusler	9
1- Introduction :.....	10
2. La structure cristalline et la nomenclature des composés Heusler	11
2.1. Les composés de Heusler (Full-Heusler)	11
2.2. Les composés demi-Heusler(Half-Heusler)	12
2.3. Les propriétés électroniques et magnétiques des composés de Heusler	13
2.3.1. La règle de Slater-Pauling pour les demi-Heusler	15
2.3.2. La règle de Slater-Pauling pour les composés full Heusler	16
1.2- la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) :.....	21
1.3-L'approximation de la densité locale (LDA).....	22
1.3. a-Modèle de Ceperley et Alder:	22
1.3-b : Modèle de Hedin et Lundqvist:	23
1.4-L'énergie totale de Kohn et Sham:	24
1.5-Les équations de Kohn et Sham:.....	24
1.6-L'approximation du gradient généralisé(GGA):	25
1.7-Domaine d'application:	26
1.8-Les systèmes à spin polarisé:	26
1.9-Les méthodes du premier principe:	27
1.9-a-Introduction:	27
2-La méthode (LAPW).....	28
2.1-La méthode des ondes planes augmentées (APW):	28
2.3-Représentation de la densité de charge et le potentiel:.....	31
2.4-La solution de l'équation de poisson:.....	32
2.5-Le potentiel d'échange et de corrélation :.....	34
2.6-La construction des fonctions de Base de la méthode LAPW:.....	34
2.6. a-Introduction:	35
2.6. b-Construction des fonctions radiales :	35
2.7-Calcul de la densité de charge de valence	36

Liste des figures

2.7.1la densité interstitielle :	36
2.7.2-La densité de charge sphérique :	37
2.8-La méthode des ondes planes augmentées totalement linéarisées (FP-LAPW) :	38
2.9-Le code WIEN2K	39
1. Introduction :	45
2. La méthode de calcul et ses paramètres :	45
3. L'énergie totale et le paramètre de maille.	46
4. Les constantes d'élasticité :	49
5. Les propriétés électroniques et la densité d'états.	51
6. Les propriétés optiques :	54
Conclusion générale :	58

Liste des figures

Figure 1 : La grande variété des composés de Heusler peut être formée par la combinaison des différents éléments illustrés par un jeu de couleurs sur la table périodique des éléments	10
Figure 2 : Les structures L21 (a) et C1b (b) des alliages half et full Heusler. Le réseau est composé de 4 sous cellules CFC qui s'interpénètrent. La cellule unité est CFC avec quatre atomes comme base, par exemple CoMnSb : Le Co à (0 0 0), Mn à (1/4, 1/4, 1/4).	13
Figure 3 : à droite la structure L21, à gauche la structure C1b en relations avec la structure ZnS.....	14
Figure 4 : Moment magnétique total par cellule unité en fonction du nombre N d'électrons de valence par cellule unité pour quelques composés demi - Heusler étudiés. La ligne tirée représente le comportement de Slater-Pauling. Avec les cercles ouverts nous prése.....	16
Figure 5 : Divers calculs des moments totaux de spin pour tous les alliages étudiés de Heusler. La ligne tirée représente le comportement de Slater-Pauling.....	17
Figure 6 : La Représentation Duale des Méthodes (APW) et (LAPW).	29
Figure 7 : Solution de l'équation de poisson en utilisant l'approche du pseudo charge.....	33
Figure 8 : Le potentiel d'échange et de corrélation.	34
Figure 9 : Le système des coordonnées à l'intérieur des sphères équivalentes	36
Figure 10 : Calcul de la densité de charge interstitielle	37
Figure 11 : La détermination de la densité de charge de la sphère.....	38
Figure 12 : Calcul de l'énergie totale en fonction du nombre d'ondes planes (R.Kmax) pour les deux matériaux NiVX (X=Al,Ga)	46
Figure 13 : Calcul de l'énergie totale en fonction du nombre de points spéciaux k pour les deux matériaux NiVX (X=Al,Ga)	46
Figure 14 : La structure cristallographique de a : NiVAl, b: NiVGa	47
Figure 15 : L'énergie totale des composés étudiés en fonction du volume de la maille élémentaire pour les deux composés NiVAl et NiVGa.....	48
Figure 16 : La structure de bandes des composés NiVAl et NiVGa	53
Figure 17 : Densité d'états, totale pour les deux composés NiVAl et NiVGa.....	53
Figure 18 : La partie réelle et imaginaire de la fonction diélectrique pour NiVAl et NiVGa	54
Figure 19 : Le spectre de la réflectivité R(E) pour NiVAl et NiVGa.....	55
Figure 20: Le spectre de la partie réelle de la photoconductivité pour NiVAl et NiVGa	56
Figure 2 : L'indice de réfraction n(E) de NiVAl et NiVGa.	56

Liste des Tableaux

Tableau 1 : Moments magnétiques de spin calculés en unités μ_B pour les composés XMnSb. (en utilisant les constantes de maille expérimentales, DM=demi métal, FM=ferromagnétique).....	14
Tableau 2 : La différence calculée d'énergie $\Delta E = E_{sp} - E_{nm}$ entre l'état spin-polarisé (sp) et non magnétique (nm) pour la constante de maille à l'état d'équilibre, pour les composés NiVX (X=Al,Ga).....	49
Tableau 3 : La constante de maille a_0 (enÅ), le module de compressibilité B_0 (en GPa) et sa dérivée B_0'	49
Tableau 4 : Les constantes élastiques calculées C_{ij} (GPa), le module de cisaillement G (GPa), le module de Young E (GPa) et le coefficient de Poisson ν pour NiVAl à l'état d'équilibre ..	51
Tableau 5 : La densité de matièrep (g/cm^3), vitesses du son longitudinale, transversale et moyenne (v_L, v_T, v_m en m/s) calculées à partir des modules élastiques isotropes, et la température de Debye (θ_D en °K) pour les composés NiVAl et NiVGa	51
Tableau 6 : Calcul des énergies de gaps par la GGA-PBE en eV pour les deux matériaux...52	
Tableau 7 : La différence d'énergie totale entre les deux phases magnétique et non magnétique, le moment magnétique total et partiel pour chaque atome en μ_B , le gap d'énergie , N le nombre total d'électrons de valence du composé	52

Liste des abréviations et des sigles :

DFT : Théorie de la fonctionnelle de la densité (DensityFunctionalTheory).

GMR : magnétorésistance géante (Giant Magneto resistance Effect)

FP-LAPW : L'onde plane Augmentée linéarisée à potentiel total (Full Potentiel Linearized Augmented Plane Waves).

DOS : Densité d'états (Density Of States).

GGA : Approximation du gradient généralisé (Gradient Generalized Approximation).

RMT : Rayon Muffin-Tin.

E_{tot} : Energie Totale.

cfc : cubique à faces centrées.

MT : Muffin-Tin.

B₀ : Module de compressibilité (Bulk modulus).

B'₀: Dérivé du module de compressibilité.

Introduction générale

Les composés de Heusler représentent un domaine de recherche scientifique très actif. Ils ont été connus pour la première fois par Fritz Heusler en 1903. Les propriétés électroniques, magnétiques et optiques sont, généralement, ce qui leur confère un large domaine d'application dans le domaine scientifique et technique. Sur cette base, les chercheurs ont présenté un intérêt particulier pour dévoiler les différentes propriétés de cette classe des matériaux.

Bien que les matériaux de Heusler soient très intéressants dans le domaine scientifique et technique, leur étude est une tâche relativement difficile par des moyens expérimentaux. Les chercheurs ont réfléchi à remplacer les techniques expérimentales par des techniques moins coûteuses et prédictives, parmi ces techniques les calculs *ab initio* qui donnent des résultats très précis.

Pour réaliser cette étude, nous avons choisi d'utiliser le code Wien2k, car c'est un code spécialisé dans les propriétés quantiques dans les cristaux et alliages, il fournit un moyen très simple à utiliser, très fiable et donne souvent des résultats très précis. Ce code emploie une méthode basée sur une combinaison entre la théorie de la fonctionnelle de la densité et la méthode des ondes planes augmentées totale FP-LAPW.

Ce mémoire est divisé en trois chapitres :

- Le premier chapitre est consacré à une recherche bibliographique sur les composés de Heusler, leurs définitions, leur classification, leurs propriétés, leurs applications en présentant un état de l'art des matériaux de Heusler en utilisant les données de la littérature (thèses et articles scientifiques).
 - Dans le deuxième chapitre, nous allons présenter un bref exposé sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) et la méthode des ondes planes augmentées totale FP-LAPW.
 - Dans le troisième chapitre, nous allons présenter nos résultats de calculs des propriétés structurales, électroniques et optiques des matériaux proposés dans ce mémoire.
- Enfin le travail sera achevé par une conclusion générale.

Chapitre 1

Généralités sur les composés de Heusler

Les composés de Heusler X_2YZ ainsi que leurs multiples alliages sont attirés un grand intérêt ces derniers temps dû à la possibilité de l'étude et le contrôle, conduisant à une série de phénomènes magnétiques très intéressants comme le magnétisme itinérant ou localisé, l'antiferro magnétisme et récemment, la possibilité de les utiliser comme matériaux à mémoire de forme a été intensivement discutée [2-7].

Les premiers alliages de Heusler étudiés étaient de la forme X_2YZ , se cristallisant dans la structure L_{21} , équivalente à quatre sous mailles CFC, dont deux sont occupées par les mêmes atomes X (voir figure 1). Peu après les composés ternaires XYZ de Heusler de structure C_{1b} et leurs alliages ont été découverts et sont une variante de la structure L_{21} ayant un site vacant. Ces derniers composés s'appellent souvent les composés demi-Heusler (Half-Heusler), alors que les composés L_{21} sont désignés sous le nom de composés de Heusler (Full-Heusler).

Pour les deux familles des composés Heusler, le moment magnétique total de spin se calcule à partir du nombre d'électrons de valence qui peut être décrit par la règle de Slater-Pauling, de ce fait l'ouverture de la voie de la conception de nouveaux matériaux de Heusler ayant des propriétés physiques extraordinaires très recherchées en technologie. Ce comportement est régi par le fait que pour ces alliages le nombre d'électrons de valence minoritaires par cellule unité est un nombre entier correspondant au nombre de bandes de valence minoritaire occupées, étant égal à 9 pour un demi-Heusler et à 12 pour les Heusler. Nous discuterons en fin de cette section le rôle du couplage spin-orbite, qui détruit en principe le gap de la bande minoritaire, toutefois mène dans la pratique seulement à une petite réduction de polarisation de spin.

2. La structure cristalline et la nomenclature des composés Heusler

Les composés de Heusler, existent sous forme de deux classes, de stœchiométries différentes, l'une avec une composition XYZ et l'autre avec une composition X_2YZ . Les composés de la première classe de formule générale XYZ cristallisent dans une structure cubique (groupe spatial numéro 216, $F\bar{4}3m$, C_{1b}), sans centre de symétrie et qui peut être réduit au groupe à géométrie tétraédrique de la structure ZnS par un remplissage des ces sites octaédriques vacants (voir figures 2,3 (a) et (b)). Cette structure demi-Heusler peut être schématisée par une inter pénétration de trois sous-réseaux cubiques à faces centrées (CFC), chaque sous-réseaux est occupé par les atomes X 4a (0, 0, 0), Y 4b (1/2, 1/2, 1/2) et Z 4c (1/4, 1/4, 1/4) [4,5].

2.1. Les composés de Heusler (Full-Heusler)

Le prototype de la deuxième classe est Cu_2MnAl qui fut historiquement le premier étudié par Heusler, appelé full-Heusler de formule X_2YZ , il appartient au groupe d'espace cubique $Fm-3m$ (groupe d'espace N° 225) avec (L_{21}) comme abréviation. Dans la maille élémentaire

les atomes X se trouvent dans la position 8c (1/4, 1/4, 1/4), les atomes Y à la position 4a (0, 0, 0) et les atomes Z à la position 4b (1/2, 1/2, 1/2).

Notons que la structure L_{21} donne des demi-Heusler si on laisse un site X vacant dans X_2YZ et qui sera réductible à une interpénétration de quatre sous-réseaux CFC, deux sont occupés par l'atome X. La structure CFC est formée par des éléments d'électropositivités extrêmes (Y et Z). La nature ionique de leur interaction, laisse ces éléments occuper des positions octaédriques. Ces structures sont illustrées sur la figure 2.

Pour cela on peut concevoir cette structure comme une combinaison de deux composés binaires qui cristallisent dans la structure CC donnant un alliage full-Heusler.

La description précédente donne une explication de l'interaction de la liaison covalente entre les deux éléments de transition qui joue un rôle déterminant pour les propriétés électroniques des alliages Heusler. Signalons que les atomes occupant les sites 4a et 4b déterminent un sous-réseau CFC, d'où le caractère ionique très prépondérant [8].

2.2. Les composés demi-Heusler (Half-Heusler)

Schématiquement, la structure demi-Heusler peut être obtenue en remplissant les sites octaédriques vacants (4b) de ZnS qui a la configuration de Wyckoff 4a et 4c.

Les alliages demi-Heusler XYZ sont généralement assimilés à des composés constitués de deux parties, une covalente et l'autre ionique. Une différence d'électropositivité des atomes X et Y d'une part et par suite cationique, tandis que Z peut être considéré comme un anion. Il existe trois configurations atomiques possibles non équivalentes dans ce type de structure à savoir :XYZ, ZXY et YZX.

Par convention, l'élément le plus électronégatif se trouve à la fin et c'est un élément d'un groupe principal de la seconde moitié de la classification périodique, par exemple, LiAlSi, ZrNiSn, LuAuSn [9]. On doit noter que le choix des positions atomiques pour les éléments X, Y et Z ne peut pas être directement dérivé de cette nomenclature et on doit déterminer la configuration la plus stable énergiquement.

La molécule XYZ du composé demi-Heusler peut encore s'écrire YZ^{n-} , ce dernier forme un sous-réseau covalent de type ZnS où les sites octaédriques vacants sont remplis par les ions X^{n+} . Cette structure covalente est déterminante pour les propriétés électroniques et magnétiques pour les demi-Heusler. Comme on le verra pour les propriétés magnétiques, pour les composés ayant 18 électrons de valence, seuls les états liants sont occupés, tandis que pour les composés ayant un nombre d'électrons de valence inférieures ou supérieures à 18 électrons, les états liants sont partiellement occupés et donc les états anti liants ne sont plus vides, cette différence explique la stabilité des composés XYZ ayant 18 électrons de valence.

2.3. Les propriétés électroniques et magnétiques des composés de Heusler

Plusieurs études sur les propriétés physiques des demi-Heusler, confirmées expérimentalement [14], pour TiCoSb et TiNiSn ($N=18$) qui sont des cas exemplaires de semi-conducteurs diamagnétiques ou semi métalliques comme le cas du NiVAI. Si le nombre d'électrons de valence est $N=17$ ou 19 , ils deviennent paramagnétiques ou ferromagnétiques respectivement.

Dans les paragraphes suivantes nous discuterons les propriétés électroniques et magnétiques des composés demi-Heusler XYZ et des composés Heusler X_2YZ , en particulier l'origine du gap minoritaire(down) et les règles de Slater-Pauling, l'effet du paramètre de maille et enfin l'effet du couplage spin-orbite.

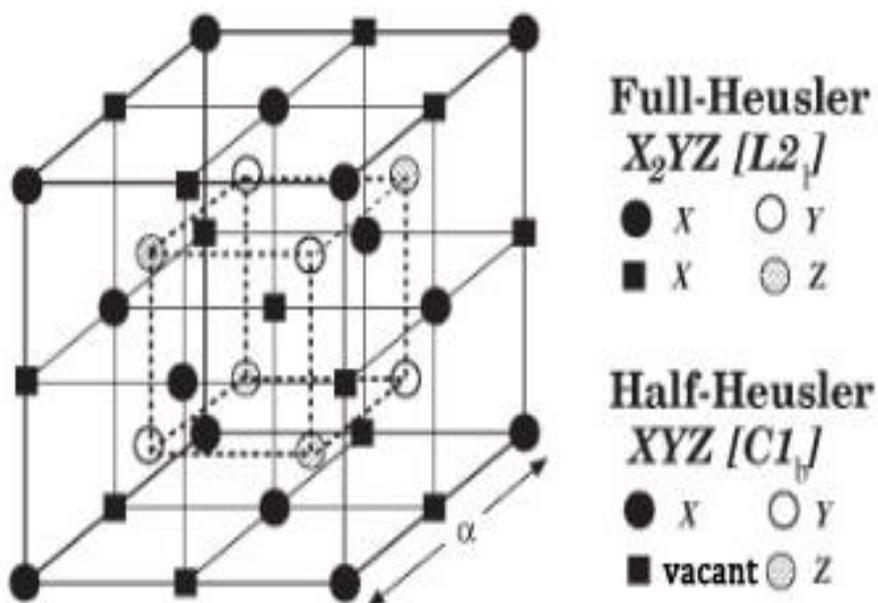


Figure 2 : Les structures L_{2_1} (a) et C_{1_b} (b) des alliages half et full Heusler. Le réseau est composé de 4 sous cellules CFC qui s'interpénètrent. La cellule unité est CFC avec quatre atomes comme base, par exemple CoMnSb : Le Co à (0 0 0), Mn à (1/4, 1/4, 1/4).

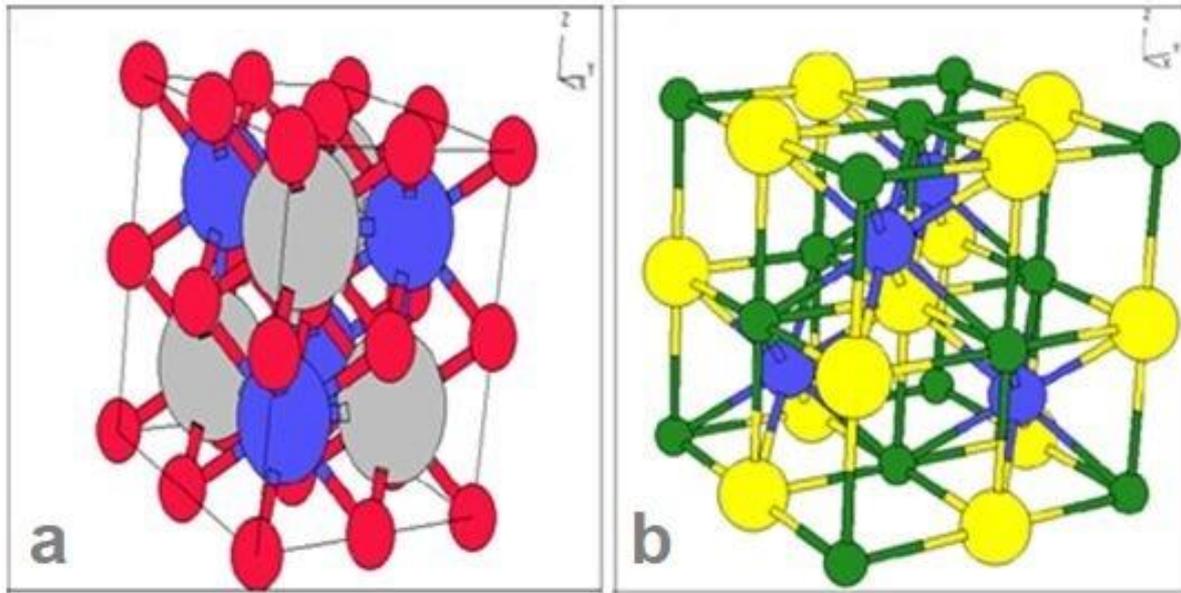


Figure 3 : à droite la structure L_{21} , à gauche la structure C_{1b} en relations avec la structure ZnS. [Center for Computational Materials Science (CCMS) Naval Research Laboratory; <http://cst-www.nrl.navy.mil>.]

Tableau 1 : Moments magnétiques de spin calculés en unités μB pour les composés XMnSb. (en utilisant les constantes de maille expérimentales ; DM=demi métal, FM=ferromagnétique) [8]

	m_X	m_{Mn}	m_{Sb}	Site vacant	m_{tot}	nature
NiMnSb	0.264	3.705	-0.060	0.052	3.960	DM
PdMnSb	0.080	4.010	-0.110	0.037	4.017	FM
PtMnSb	0.092	3.889	-0.081	0.039	3.938	FM
CoMnSb	-0.132	3.176	-0.098	0.011	2.956	DM
RhMnSb	-0.134	3.565	-0.144	<0.001	3.287	FM
IrMnSb	-0.192	3.332	-0.114	-0.003	3.022	FM
FeMnSb	-0.702	2.715	-0.053	0.019	1.979	DM

Le tableau récapitule les moments magnétiques calculés pour la classe demi-Heusler. Les calculs de la densité d'états prouvent que NiMnSb, CoMnSb et FeMnSb sont des demis métaux ayant un niveau de Fermi situé dans le gap de la bande minoritaire (down), alors que pour PtMnSb, PdMnSb et IrMnSb, E_F pénètre légèrement dans la bande de valence, par contre pour RhMnSb il glisse dans la bande de valence, ce qui réduit la polarisation de spin [8].

Le moment magnétique total en unités μ_B est juste la différence entre le nombre d'états occupés majoritaire (up) et le nombre d'états occupés minoritaires (down). Le nombre d'électrons minoritaires (down) de la bande au-dessous du gap est dans tous les cas $N_{\text{down}} = 9$, nous déduisons directement le nombre d'états d'occupation pour la polarisation de spin majoritaire (up): $N_{\text{up}} = N_{\text{tot}} - N_{\text{down}} = N_{\text{tot}} - 9$, le moment magnétique total $m_{\text{tot}} = (N_{\text{up}} - N_{\text{down}})\mu_B = (N_{\text{total}} - 18)\mu_B$ comme le montre de Groot et collègues. [2].

2.3.1. La règle de Slater-Pauling pour les demi-Heusler

Comme discuté ci-dessus, le moment total des alliages demi métalliques C_{1b} Heusler suit la règle simple : $m_{\text{tot}} = (N - 18)\mu_B$, où N est le nombre total des électrons de valence par cellule unité.

En bref, le nombre total d'électrons N est donné par la somme des électrons up et down, alors que le moment total m_{tot} par cellule unité est indiqué par la différence :

$$N = N_{\text{up}} + N_{\text{down}} \quad \text{et} \quad m_{\text{tot}} = (N_{\text{up}} - N_{\text{down}})\mu_B \quad \text{d'où} \quad m_{\text{tot}} = (N - 2N_{\text{down}})\mu_B .$$

Puisque les 9 bandes minoritaires sont entièrement occupées, $N_{\text{down}} = 9$, nous obtenons la règle simple pour la demi-métallicité des composés demi-Heusler C_{1b} [11-14]:

$$m_{\text{tot}} = (N - 18)\mu_B$$

La même démarche donne pour les alliages Heusler (Full Heusler) de structure L_{21} :

$m_{\text{tot}} = (N - 24)\mu_B$. Pour la structure zinc-blende demi métallique: $m_{\text{tot}} = (N - 8)\mu_B$. Dans tous les cas les moments sont des nombres entiers [8].

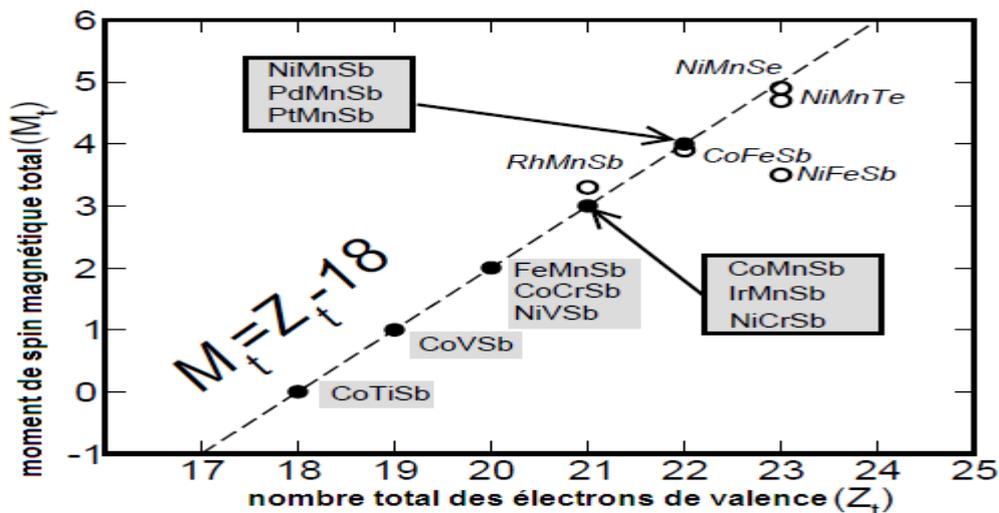


Figure 4 : Moment magnétique total par cellule unité en fonction du nombre N d'électrons de valence par cellule unité pour quelques composés demi - Heusler étudiés. La ligne tirée représente le comportement de Slater-Pauling. Avec les cercles ouverts nous présentons les composés déviant de la courbe de Slater-Pauling

Dans la figure 4 nous avons recueilli le moment magnétique total calculé ou mesuré pour quelques alliages demi-Heusler et que nous avons tracés en fonction du nombre d'électrons total de valence. La ligne en tirée représente la règle $m_{\text{tot}} = (N - 18)\mu_B$ suivie par ces composés. Le moment total m_{tot} est un nombre entier.

La valeur 0 correspond à la phase semi-conductrice ou semi-métallique et la valeur 5 étant le moment maximal où les 5 états d majoritaires sont remplis.

2.3.2. La règle de Slater-Pauling pour les composés full Heusler

Après la discussion ci-dessus nous étudions le comportement de Slater-Pauling. Dans la figure 5 nous avons tracé tous les moments de spin pour tous les composés à l'étude en fonction du nombre total d'électrons de valence. La ligne tirée représente la règle de demi-métallicité des alliages de Heusler : $m_{\text{tot}} = (N - 24)\mu_B$. De façon générale nous voyons que nos résultats coïncident avec la courbe de Slater-Pauling sauf quelques petites déviations expérimentales et qui sont partiellement expliquées par l'ordre-désordre dans l'alliage.

Il y'a une deuxième famille des matériaux très importante qui sont les semi-métaux. Comme exemple très étudié, les composés Heusler et demi Heusler contenant le Fe, Fe_2VAI a au total 24 électrons de valence et est un semi-métal, non magnétique avec une densité d'états très petite au niveau de Fermi, expérimentalement connu en optoélectronique sous le nom de pseudo gap [10, 14].

Comme nous l'avons déjà mentionné plus haut, le moment maximal d'un composé Heusler est $7\mu_B$, et devrait se produire, quand chacun des 15 états majoritaires d est occupé.

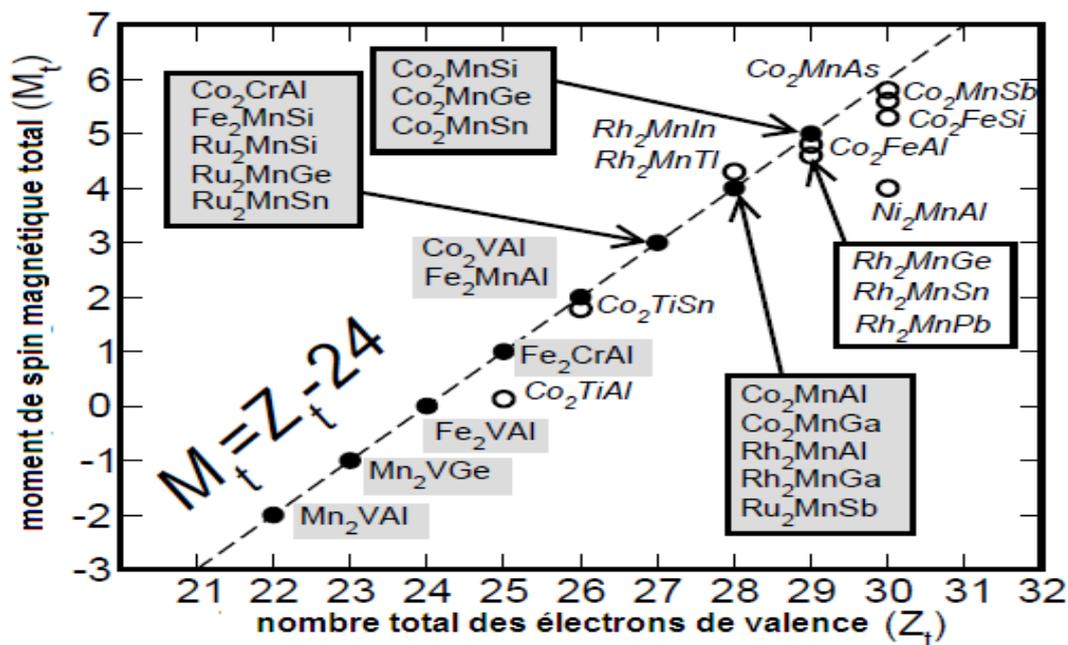


Figure 5 : Divers calculs des moments totaux de spin pour tous les alliages étudiés de Heusler. La ligne tirée représente le comportement de Slater-Pauling. Avec les cercles ouverts nous présentons les composés déviant de la courbe SP [8].

Références

- [1] Zayak A T, Entel P, Enkovaara J, Ayuela A, and Nieminen R M 2003 Phys. Rev. B 68, 132402.
- [2] de Groot R A, Mueller F M, van Engen P G and Buschow K H J 1983 Phys. Rev. Lett. 50 2024.
- [3] Soulen Jr R J, Byers J M, Osofsky M S, Nadgorny B, Ambrose T, Cheng S F, Broussard P R, Tanaka C T, Nowak J, Moodera J S, Barry A and Coey J M D 1998 Science 282 85.
- [4] Webster P J and Ziebeck K R A, in Alloys and Compounds of d-Elements with Main Group Elements. Part 2., edited by H.R.J.Wijn, Landolt-Bornstein, New Series, Group III, Vol. 19,Pt.c (Springer-Verlag, Berlin).
- [5] Ziebeck K R A and Neumann K -U, in Magnetic Properties of Metals, edited by H. R. J. Wijn, Landolt-Bornstein, New Series, Group III, Vol. 32/c (Springer, Berlin), 2001.
- [6] Ouvrage collectif: I. Galanakis, P. H. Dederichs, and N. Papanikolaou, Phys. Rev. B 66, 134428 (2002). Galanakis I 2002 Phys. Rev. B 66 012406; Galanakis I and Mavropoulos Ph 2003 Phys. Rev. B 67 104417; Mavropoulos Ph, Galanakis I and Dederichs P H 2004 J. Phys.: Condens. Matter 16 4261; S. Chadov, X. Qi, J. Kübler, G.H. Fecher, C. S. Felser, S. C. Zhang, Nat. Mat 9 (2010)541.
- [7] Sanvito S and Hill N A 2000 Phys. Rev. B 62, 15553; Continenza A, Picozzi S, Geng W T, and Freeman A J 2001 Phys. Rev. B 64, 085204; Liu B G 2003 Phys. Rev. B 67, 172411.
- [8] Akinaga H, Manago T, and Shirai M 2000 Jpn. J. Appl. Phys. 39, L1118
- [9] Sanvito S and Hill N A 2000 Phys. Rev. B 62, 15553; Continenza A, Picozzi S, Geng W T, and Freeman A J 2001 Phys. Rev. B 64, 085204.
- [10] Horne M, Strange P, Temmerman WM, Szotek Z, Svane A, and Winter H 2004 J. Phys.: Condens. Matter 16, 5061.
- [11] Galanakis I, Dederichs P H and Papanikolaou N 2002 Phys. Rev. B 66 134428.
- [12] Jung D, Koo H J and Whangbo M J 2000 J. Mol. Struct. (Theochem) 527 113.
- [13] Kubler J 1984 Physica B 127 257.
- [14] H.C. Kandpal, C. Felser and R. Seshadri, Covalent bonding and the nature of band gaps in some half-Heusler compounds, J. Phys. D: Appl. Phys. 39 (2006) 776–785.

Chapitre 2

Généralités sur les calculs ab initio

1-Théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)

1.1-Introduction:

Le calcul de la fonction d'onde d'un système à n corps (électrons, noyaux) en interactions mutuelles et plongé dans un potentiel extérieur est une tâche qui ne peut être réalisée et n'a de sens que pour les systèmes avec quelques dizaines d'électrons [1].

Une possibilité est de d'écrire les observables avec des fonctionnelles de la densité électronique, une fonction de trois variables, x, y, z , au lieu de la fonction d'onde qui dépend de $3n$ variables. Une première tentative historique en ce sens est la théorie de Thomas-Fermi [2, 3].

Parmi les théories qui ont grandement fait avancer la physique du solide, on peut citer la théorie de la fonctionnelle de la densité, qui vise à rendre compte de l'état fondamental d'un système, et dont l'application numérique a été rendue possible par Hohenberg, Kohn et Sham dans les années 60 et 70. L'arrivée d'algorithmes de dynamique moléculaire grâce notamment à Roberto Car et Michelle Parinello dans les années 80, ont permis l'étude de la dynamique des réactions chimiques et la relaxation structurale des matériaux.

Donc dans le cadre de la DFT les équations Kohn-Sham (KS) décrivent bien le comportement des particules indépendantes se déplaçant dans un potentiel extérieur. Ainsi la DFT fournit avec les équations KS théoriquement une stricte procédure de la description du système réel de l'interaction d'électrons par un faux système sans interactions d'électrons (découplage) qu'on appelle électrons de Kohn-Sham KS.

De cette manière, les équations de KS fournissent un outil puissant pour la détermination numérique de l'état électronique d'un système à N électrons.

D'un point de vue fondamental, une fois l'équation de Schrödinger écrite, le problème est donc résolu, car elle est le fondement du théorème de Hohenberg et Kohn (HK).

Le théorème (HK) [4,5], affirme qu'il existe une relation biunivoque entre $V_{\text{ext}}(\mathbf{r})$ et $n(\mathbf{r})$: $V_{\text{ext}}(\mathbf{r})$ étant un potentiel extérieur arbitraire. Il tient ensuite:

- Pour un état non dégénéré $|\Psi\rangle$ du système, le potentiel extérieur $V_{\text{ext}}(\mathbf{r})$ est déterminé, à une constante additive près, comme une fonctionnelle de la densité électronique $n(\mathbf{r})$.
- Etant donné un potentiel $V_{\text{ext}}(\mathbf{r})$, la densité $n(\mathbf{r})$ minimise l'état d'énergie E_0 , qui est une fonctionnelle unique déterminé par $n(\mathbf{r})$.

Avec $E_0 \leq E_n[\rho]$ où $\rho(\mathbf{r})$ est n'importe quelle fonction d'essai et $\int \rho(\mathbf{r}) d^3r = N$, N étant le nombre d'électrons dans le système.

Les simulations quantiques permettent aujourd'hui d'explorer les propriétés structurales, électroniques et dynamiques de la matière sans connaissance expérimentale a priori des systèmes étudiée. Il est ainsi possible de calculer ab initio avec des précisions croissantes et pour des systèmes de plus en plus larges des grandeurs aussi diverses que les coefficients élastiques, les propriétés optiques ou encore la structure de bandes. L'absence de paramètres empiriques permet de plus à ces approches d'explorer la matière dans des conditions extrêmes et inaccessibles à l'expérience. Leur caractère prédictif autorise finalement les simulations quantiques à proposer de nouveaux matériaux, dans l'attente d'une hypothétique synthèse expérimentale.

Comme on a fait l'entendre, que la base des calculs des premier- principes est l'énergie totale, une fois déterminée, on peut obtenir les autres propriétés. Par exemple la constante d'équilibre du réseau est celle qui minimise l'énergie totale, l'énergie active de la diffusion des atomes dans le solide et les fréquences des vibrations du réseau. L'énergie joue un rôle très important dans l'approche basée sur les interactions empiriques, mais dans ce cas, il est spécifique d'avance qu'elle est explicite. Dans le schéma du premier- principes, l'énergie totale est calculée dans un cadre quantique pour plusieurs nouveaux arrangements d'atomes.

1.2- la théorie de la fonctionnelle de fa densité (DFT) :

Le théorème de la fonctionnelle de densité repose sur les résultats de Hohenberg et Kohn [5-6]. L'énergie totale E, d'un système interagissant à spin non polarisé dans un potentiel externe est une fonctionnelle unique de la densité d'électron ρ [7]:

$$E = E(\rho) \tag{2.1.1}$$

Ils montrent que la valeur minimale de la fonctionnelle de l'énergie totale est l'énergie de l'état fondamental du système, ainsi que la densité qui donne cette valeur minimale est la densité exacte de l'état fondamental à une particule, et que tous les autres propriétés de l'état fondamental sont aussi fonctionnelles de la même densité :

$$E(\rho_0) = \text{Min}E(\rho) \tag{2.1.2}$$

Pour un système à spin polarisé on peut généraliser et affirmer que l'énergie totale et les autres propriétés de l'état fondamental deviennent une fonctionnelle des deux densités de spin haut et bas :

$$E(\rho) = E[\rho \uparrow, \rho \downarrow] \tag{2.1.3}$$

Mais malgré l'importance de ce théorème, les équations correspondantes ne peuvent pas être résolues car la fonctionnelle est inconnue.

On pose :

$$E(\rho) = F(\rho) + \int \rho(\mathbf{r})V_{\text{ext}}(\mathbf{r}) d^3\mathbf{r} \tag{2.1.4}$$

Avec F(ρ) la somme de l'énergie cinétique des électrons et l'énergie d'interaction coulombienne, F(ρ) est une fonction unique de $\rho(\mathbf{r})$.Kohn et Sham [8,9] utilisent l'analyse variationnel pour les fonctionnelles dep, pour déterminer l'énergie de l'état fondamental.

Ecrivons l'énergie totale comme suit:(Valable pour un atome et qu'on peut généraliser pour les molécules et les solides) :

$$E(\rho) = T_s(\rho) + E_{xc}(\rho) + E_{ii}(\rho) + E_H(\rho) + \int \rho(\mathbf{r}) V(\mathbf{r}) d^3\mathbf{r} \tag{2.1.5}$$

$$E(\rho) = T_s(\rho) + E_{xc}(\rho) + E_{ii}(\rho) + E_H(\rho) + E_{ei}(\rho) \tag{2.1.6}$$

Où :

$T_s(\rho)$: est l'énergie cinétique d'une particule.

$E_{ei}(\rho)$:est l'énergie d'interaction coulombienne entre électrons - noyau.

$E_{ii}(\rho)$: est l'interaction noyau avec un autre.

$E_H(\rho)$: est le terme de Hartree de l'énergie.

$$E_H(\rho) = \int \frac{\rho(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} d^3\mathbf{r}. d^3\mathbf{r}' \quad (2.1.7)$$

Mais le problème est que E_{xc} reste inconnu.

1.3-L'approximation de la densité locale (LDA)

Comme on la remarqué auparavant l'expression de l'énergie d'échange et de corrélation E_{xc} est inconnu et pour cela la (LDA) propose une approximation de cette énergie en supposant qu'elle ne dépend que de la densité locale et de l'énergie d'échange et de corrélation relative à chaque particule [10,11], cette dernière se trouve plongée dans un gaz d'électrons. En d'autres termes, cela veut dire qu'au point \mathbf{r} , l'énergie d'échange et de corrélation (par atome) d'un gaz d'électrons homogène, notée $\epsilon_{xc}(\mathbf{r})$, est égale à l'énergie d'échange et de corrélation d'un gaz d'électrons non homogène mais ayant la même densité $\rho(\mathbf{r})$.

Alors, l'énergie d'échange et de corrélation totale $E_{xc}[\rho(\mathbf{r})]$ est donnée pour tout le volume comme étant :

$$E_{xc}[\rho(\mathbf{r})] = \int \epsilon_{xc}(\mathbf{r}) \rho(\mathbf{r}) d^3\mathbf{r} \quad (2.1.8)$$

$$\text{Avec : } \epsilon_{xc}(\mathbf{r}) = \epsilon_{xc}^{\text{homo}}[\rho(\mathbf{r})] \quad (2.1.9)$$

Où $\epsilon_{xc}^{\text{homo}}[\rho(\mathbf{r})]$ est la densité homogène d'un gaz d'électrons. On peut la supposer constante, mais il existe d'autres paramétrisations :

celles de Wigner (1938), de Kohn et Sham, de Hedin et collègues (1971), de Vosko et collègues (1980), de Perdew et collègues (1981).

$\epsilon_{xc}[\rho(\mathbf{r})]$ Peut être écrite en deux contributions :

$$\epsilon_{xc}[\rho(\mathbf{r})] = \epsilon_x[\rho(\mathbf{r})] + \epsilon_c[\rho(\mathbf{r})] \quad (2.1.10)$$

Dans l'approximation de la densité locale, l'énergie totale d'échange et de corrélation $E_{xc}(\rho)$ s'écrit:

$$E_{xc}(\rho) = \frac{e^2}{2} \int \epsilon_{xc}[\rho(\mathbf{r})] \rho(\mathbf{r}) d^3\mathbf{r} \quad (2.1.11)$$

1.3. a-Modèle de Ceperley et Alder:

$\epsilon_x[\rho(\mathbf{r})]$ étant la fonctionnelle d'énergie d'échange de Dirac :

$$\epsilon_x[\rho(\mathbf{r})] = -C_x \rho(\mathbf{r})^{1/3} \quad (2.1.12)$$

$$C_x = \frac{3}{4} \left(\frac{3}{\pi}\right)^{1/2} \quad (2.1.13)$$

Il en résulte:

$$V_x = \frac{1}{4\pi} (3\pi^2 \rho)^{1/3} \quad (2.1.14)$$

$\epsilon_c[\rho(\mathbf{r})]$: Est la fonctionnelle d'énergie de corrélation paramétrée.

On adopte la para métrisation proposée par Perdew et Zunger[12] et des résultats de Ceperley et Alder[13] obtenu d'un calcul Monte-Carlo.

Ainsi en posant: le rayon de Wigner–Seitz:

$$r_s = (3/4\pi\rho)^{1/3} \quad (2.1.15)$$

On a:

$$V_c(r_s) = \begin{cases} 0.311\ln(r_s) - 0.0583 + 0.0013r_s\ln(r_s) - 0.0084r_s, & r_s < 1 \\ \frac{1+1.2284\sqrt{r_s}+0.445r_s}{(1+1.0529\sqrt{r_s}+0.3334r_s)^2}, & r_s > 1 \end{cases} \quad (2.1.16)$$

Le modèle de Ceperley et Alder paramétré par Perdew et Zunger a les avantages sur les autres approches pour les motifs suivants :

- (i) Les résultats de Ceperley et Alder sont bases sur un échantillonnage stochastique d'une solution exacte de l'interaction d'un gaz d'électrons.
- (ii) Leurs résultats interpolés par Perdew et Zunger donnent des résultats convenables dans les limites de faible densité.
- (iii) Une extension possible à la polarisation de spin.

1.3-b : Modèle de Hedin et Lundqvist:

Une des approximations les plus utilisées est celle de Hedin et Lundqvist[14]. Dans ce modèle les termes d'échange et de corrélation sont déterminés séparément. Le terme d'échange est défini par :

$$\epsilon_x = -\frac{3e^2}{4\pi} (3\pi^2 \rho)^{1/3} = -\frac{3e^2}{4\pi r_s} \quad (2.1.17)$$

Où r_s est le paramètre du gaz d'électrons vérifiant la condition :

$$\frac{4\pi(a_B r_s)^3}{3} = \rho^{-1} \quad (2.1.18)$$

Le terme du potentiel d'échange devient :

$$V_x(r_s) = \epsilon_x(r_s) - \frac{r_s}{3} \frac{d\epsilon_x(r_s)}{dr_s} = \frac{4}{3} \epsilon_x(r_s) \quad (2.1.19)$$

L'énergie de corrélation résultante de Hedin-Lunqvist a la forme

$$\epsilon_c(r_s) = -\frac{ce^2}{2} \left[(1 + x^3) \log(1 + 1/x) + \frac{x}{2} - x^2 - 1/3 \right] \quad (2.1.20)$$

$A=21$, $c=0.045$, $x = r_s/A$

Le potentiel de corrélation est:

$$V_c(\mathbf{r}_s) = \varepsilon_x(\mathbf{r}_s) - \frac{r_s}{3} \frac{d\varepsilon_x(r_s)}{dr_s} = -\frac{ce^2}{2} \log(1 + 1/x) \quad (2.1.21)$$

1.4-L'énergie totale de Kohn et Sham:

Kohn et Sham [8] donnent la fonctionnelle de l'énergie totale pour un système électronique, où les états sont doublement peuplés, selon l'expression suivante :

$$E[\Psi_I] = \int \Psi_I \left(-\frac{\hbar^2 \Delta}{2m} \right) \Psi_I d^3\mathbf{r} + \int \frac{\rho(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} d^3\mathbf{r} d^3\mathbf{r}' + \int V_{ion}(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r})d^3\mathbf{r} + E_{xc}[\rho(\mathbf{r})] + E_{ion}(\mathbf{R}_I) \quad (2.1.22)$$

Où E est l'énergie de Kohn et Sham.

Ψ_i étant les fonctions d'ondes associées aux états électroniques.

E_{ion} est l'énergie de Coulomb associée aux ions sis aux positions \mathbf{R}_I .

V_{ion} est le potentiel électrostatique total associé à l'interaction ion-électron. $\rho(\mathbf{r})$ Étant la densité de charge électronique donnée par la relation suivante :

$$\rho(\mathbf{r}) = \sum_i |\Psi_i(\mathbf{r})|^2 \quad (2.1.23)$$

Où $E_{xc}[\rho(\mathbf{r})]$ est l'énergie d'échange et de corrélation.

Rappelons que seule la valeur minimale de l'énergie de Kohn et Sham a un sens physique, qui correspond à la valeur de l'état fondamental du système.

Reste maintenant à déterminer les fonctions d'ondes électroniques Ψ_i qui minimisent l'énergie totale E.

1.5-Les équations de Kohn et Sham:

Ces équations ont pour objectif la détermination des fonctions d'ondes électroniques Ψ_i qui minimisent l'énergie totale. Les fonctions d'ondes sont déterminées à partir d'une équation similaire à l'équation de Schrödinger d'une manière self consistante. L'équation est donnée par :

$$\left[-\frac{\hbar^2 \Delta}{2m} + V_{ion}(\mathbf{r}) + V_H(\mathbf{r}) + V_{xc}(\mathbf{r}) \right] \Psi_i(\mathbf{r}) = \varepsilon_i \Psi_i(\mathbf{r}) \quad (2.1.24)$$

i: est l'état caractérisé par la fonction d'onde Ψ_i par la valeur propre particulière de Kohn et Sham ε_i et par le potentiel de Hartree-Fock [15] des électrons dont:

$$V_H(\mathbf{r}) = \int \frac{\rho(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} d^3\mathbf{r}' d^3\mathbf{r} \quad (2.1.25)$$

Le potentiel d'échange et de corrélation est obtenu à partir de la dérivée de l'énergie d'échange et de corrélation par rapport à la densité :

$$V_{xc}(\mathbf{r}) = \frac{\partial E_{xc}(\rho(\mathbf{r}))}{\partial \rho(\mathbf{r})} \quad (2.1.26)$$

Le potentiel ionique est une fonction locale simple, réelle et fonction de r dans la théorie de la fonctionnelle de densité.

Il est clair que les équations de Kohn et Sham donnent une vue d'ensemble sur un système à plusieurs électrons où chaque électron subit l'effet du potentiel effectif créé par tous les autres électrons.

$$\left[-\frac{\hbar^2 \Delta}{2m} + V_{\text{eff}}(\mathbf{r}) \right] \Psi_i(\mathbf{r}) = \epsilon_i \Psi_i(\mathbf{r}) \quad (2.1.27)$$

En utilisant quelques techniques numériques, on peut construire l'équation séculaire suivante:

$$(H - \epsilon_i S) \mathbf{C}_i = 0 \quad (2.1.28)$$

Où H représente la matrice Hamiltonienne et S la matrice de chevauchement.

1.6-L'approximation du gradient généralisé(GGA):

La théorie de la fonctionnelle de la densité réduit le problème de l'état fondamental à plusieurs électrons à la forme d'un problème d'un seul électron dans un champ self-consistent (SCF), en utilisant les équations de Kohn et Sham.

Cette méthode est formellement exacte, mais pour le calcul pratique, l'énergie d'échange et de corrélation, qui est une fonctionnelle de la densité, nécessite la supposition de certaines approximations.

L'approximation de la densité locale (LDA) a été pour longtemps un choix standard. La LDA donne une description réaliste des propriétés de la structure atomique, élastique et vibrationnelle d'un grand nombre de systèmes.

Cependant, la LDA n'est pas bonne pour décrire les réactions chimiques énergétiques (réaction de chaleur, énergie d'activation). Cette approximation produit aussi une surestimation des énergies de liaison des molécules et des solides.

D'autre part, il existe aussi beaucoup d'exemples, où la LDA présente un mauvais ordre énergétique, même qualitativement, des phases cristallines pour certains matériaux.

Aujourd'hui, il existe plusieurs méthodes qui peuvent résoudre les équations de Kohn et Sham appliquées pour les solides. Elles se différencient surtout dans leurs vitesses de calcul, la précision et leurs applications. Parmi les approches qui donnent des résultats plus ou moins exactes pour résoudre les équations de Kohn et Sham est la méthode linéaire du potentiel total à base des ondes planes augmentées (FP-LAPW). C'est une méthode pour tous les électrons contrairement à la méthode du pseudo-potential et donc très souhaitable pour calculer des quantités physiques qui dépendent des fonctions d'ondes proches du cœur.

Cette méthode ne rencontre pas des problèmes trouvés par la méthode du pseudo-potential pour traiter les métaux et les systèmes magnétiques.

Dans ces dernières années, l'approximation de la densité locale standard (LDA) utilisée dans les calculs de la DFT est remplacée de plus en plus par la GGA.

Puisque, dans plusieurs cas des améliorations significatives au-delà de la LDA sont demandées, plusieurs nouvelles fonctionnelles de la GGA ont été déterminées à la fois, non seulement à partir des approximations du premier principe mais aussi à partir d'ajustement des données exactes des atomes et des petites molécules.

Cette approximation a pour but la correction de la LDA malgré ces résultats obtenus qui étaient importants et intéressants, mais étaient loin par comparaison à l'expérience, pour

cela il fallait ajouter un terme à l'énergie d'échange et de corrélation afin de corriger les résultats.

Pour cela, une expression similaire à l'expression (2.1.11) est utilisée en remplaçant $\epsilon_{xc}[\rho]$ par $\epsilon_{xc}[\rho, \nabla\rho]$.

Alors, l'énergie d'échange et de corrélation E_{xc} dans l'approximation du gradient généralisé (GGA) est donnée par :

$$E_{xc}(\rho \uparrow, \rho \downarrow) = \int f[\rho \uparrow(\mathbf{r}), \rho \downarrow(\mathbf{r}), \nabla\rho \uparrow(\mathbf{r}), \nabla\rho \downarrow(\mathbf{r})] d^3\mathbf{r} \quad (2.1.29)$$

Différentes para métrisation ont présentées la GGA, en citera comme exemple, Perdew et Wang (1992) [16] et Perdew & collègues (1996) [17]. Plus récemment, une nouvelle fonctionnelle appelée méta-GGA a été proposée, où en outre, la densité locale et ces gradients et aussi le Laplacien est introduit dans les équations, cette approximation a été testée pour plusieurs, petits et grands systèmes qui ne sont pas bien décrit par les fonctionnelles semi-empiriques. Cette méta-GGA définie par Perdew et collègues [18] a donnée une bonne description de tels systèmes, elle représente un pas important vers une fonctionnelle de la densité très générale et exacte.

1.7-Domaine d'application:

Par analogie à la méthode de Hartree-Fock, les calculs bases sur la DFT fournissent de bons résultats pour les propriétés structurales, électroniques, et vibrationnelles. Ainsi, elle permet une meilleure prédiction des propriétés optiques, et magnétiques en comparaison avec la méthode de Hartree-Fock.

1.8-Les systèmes à spin polarisé:

La fonctionnelle de l'énergie totale pour un système électronique est présentée par Kohn&Sham [18] sous la forme suivante :

$$E(\rho) = T_s(\rho) + E_H(\rho) + E_{ii}(\rho) + E_{ei}(\rho) + E_{xc}(\rho) \quad (2.1.30)$$

Dans le cas de la DFT généralisée pour les systèmes de polarisation de spin, la densité charge est décomposée en deux types de densités :

$$\rho(\mathbf{r}) = \rho \uparrow(\mathbf{r}) + \rho \downarrow(\mathbf{r}) \quad (2.1.31)$$

Dans ce cas le théorème de Hohenberg&Kohn pour l'état fondamental se base sur une fonctionnelle de deux densités de spin:

$$E = E(\rho \uparrow, \rho \downarrow) \quad (2.1.32)$$

L'énergie peut être décomposée comme dans l'équation (2.30), les termes coulombiens deviennent fonctionnels de la densité totale, par contre T_s et E deviennent fonctionnelles de deux types de densités :

$$E(\rho \uparrow, \rho \downarrow) = (T_s + E_{xc})(\rho \uparrow, \rho \downarrow) + (E_{ei} + E_{ii} + E_H)(\rho) \quad (2.1.33)$$

Ainsi, l'équation de Schrödinger peut s'écrire :

$$(\mathbf{T} + \mathbf{V}_{ei} + \mathbf{V}_H + \mathbf{V}_{xc,\sigma})\varphi_{i\sigma}(\mathbf{r}) = \epsilon_{i\sigma}\varphi_{i\sigma}(\mathbf{r}) \quad \text{Où } \sigma \text{ indexe le spin.} \quad (2.1.34)$$

$$\text{Avec : } \rho_{\sigma}(\mathbf{r}) = \sum_{\text{occ}} \varphi_{i\sigma}^* \varphi_{i\sigma}(\mathbf{r}) \quad (2.1.35)$$

L'énergie d'échange et de corrélation peut être exprimée par :

$$E_{xc}(\rho \uparrow, \rho \downarrow) = \int d^3r \rho(\mathbf{r}) \epsilon_{xc}(\rho \uparrow, \rho \downarrow) \quad (2.1.36)$$

Le potentiel d'échange et de corrélation est déterminé par (1.37):

$$\frac{\delta E_{xc}(\rho \uparrow, \rho \downarrow)}{\delta \rho(\mathbf{r})} \quad (2.1.37)$$

Alors, l'énergie totale devient:

$$E = E_{ii} + E_{xc} + \sum_{occ} \epsilon - \int d^3r \rho(\mathbf{r}) [V_{xc}(\mathbf{r}) + 1/2 V_H(\mathbf{r})] \quad (2.1.38)$$

D'une façon générale les équations de Kohn & Sham sont établies sous la forme suivante:

$$\left[\frac{\hbar^2}{2m} \Delta + V_{ie} + V_{ee} + V_{xc} \right] \phi_{i\sigma}(\mathbf{r}) = \epsilon_{i\sigma} \phi_{i\sigma}(\mathbf{r}) \quad (2.1.39)$$

1.9-Les méthodes du premier principe:

1.9-a-Introduction:

L'étude quantitative des solides, comme la détermination des structures de bandes, l'énergie de cohésion, la densité de charge, etc. ..., est l'un des problèmes les plus ardues. Cependant, plusieurs efforts ont été concentrés dans ce domaine pour une détermination précise de ces propriétés. La connaissance de la dépendance en vecteur du réseau réciproque de la zone de Brillouin, la relation de dispersion $E_n(\mathbf{k})$ de toutes les bandes de valence et de conduction ainsi que les fonctions d'ondes associées aux transitions inter-bandes ne peuvent se modéliser que sous l'analyse des éléments de symétrie de la structure cristalline, et sous un choix judicieux du potentiel cristallin réel. Dans ces dernières années, des méthodes très puissantes ont été formulées dans le but de calculer toutes ces propriétés, et précisément la structure de bandes. Parmi elles : la méthode du pseudo potentiel ab-initio, la méthode des ondes planes augmenté (APW) [18,19],

la méthode des fonctions de Green (KKR)[20,21], la méthode linéaire de la combinaison des orbitale atomiques (LCAO)[22] et la méthode linéaires des orbitales muffin tin (LMTO)[23,24].

Ces méthodes peuvent être divisées en trois groupes, les méthodes de premier principe tel que la méthode du pseudo potentiel, les méthodes empiriques ou phénoménologiques (en utilisant les données expérimentales pour déterminer les autres paramètres), et les méthodes semi empiriques tel que la méthode APW et KKR.

En définissant la structure de bandes d'un solide comme étant la dépendance de l'énergie de l'électron $\epsilon_n(\vec{\mathbf{k}})$ en fonction du vecteur d'onde dans les diverses bandes d'énergie.

Dans l'approximation du spectre d'énergie d'un électron dans le cristal, le spectre d'énergie peut être déterminé à partir de l'équation de Schrödinger:

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \Delta + V(\mathbf{r}) \right] \psi(\mathbf{r}) = \epsilon \psi(\mathbf{r}) \quad (2.1.40)$$

Dans ce qui suit, on donnera un bref aperçu sur ces méthodes qui sont largement utilisées dans le domaine de la matière condensée.

2-La méthode (LAPW)

2.1-La méthode des ondes planes augmentées (APW):

La méthode (APW) a été développée par Slater en 1937[25], elle repose sur un principe où le potentiel est représenté sous une forme appelée "muffin tin » et où ce potentiel est sphériquement symétrique. Dans cette méthode il faut prendre compte des considérations suivantes: près du noyau atomique, le potentiel et la fonction d'onde sont similaires à ceux d'un atome isolé, ils varient fortement entre les atomes (région interstitielle), le potentiel et la fonction d'onde sont lisses. Dans ce cas, le cristal est considéré comme un ensemble de régions atomiques sphériques séparées par des espaces vides et par suite différentes bases sont utilisées [26], une fonction radiale, solution de l'équation radiale de Schrödinger à l'intérieur de la sphère et des ondes planes dans la région interstitielle (voir figure 6):

$$\varphi(\mathbf{r}) = \begin{cases} \frac{1}{\sqrt{\Omega}} \sum_{\mathbf{G}} C_{\mathbf{G}} e^{i(\mathbf{G}+\mathbf{k})\cdot\mathbf{r}} & \text{if } \mathbf{r} \in \mathbf{I} \\ \sum_{l,m} A_{lm} u_l(r) Y_{lm}(\mathbf{r}) & \text{if } \mathbf{r} \in \mathbf{S} \end{cases} \quad (2.2.1)$$

Où φ est la fonction d'onde, Ω est le volume de la maille unitaire et $\mathbf{u}_l(r)$ est la solution régulière de l'équation :

$$\left[-\frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} + V(r) - E_l \right] r u_l(r) = 0 \quad (2.2.2)$$

$C_{\mathbf{G}}$ et A_{lm} sont les coefficients d'expansion, E_l est un paramètre, V est le composant sphérique du potentiel dans la sphère.

Les fonctions radiales définies par (2.2.2) sont automatiquement orthogonales à chaque état du même Hamiltonien qui disparaît sur la limite de la sphère [27] (Andersen 1975). Ceci est traduit par les conditions aux limites de l'équation de Schrödinger :

$$r u_2(E_2 - E_1) = u_2 \frac{d^2 r u_1}{dr^2} - u_1 \frac{d^2 r u_2}{dr^2} \quad (2.2.3)$$

Où u_1 et u_2 sont les solutions radiales à différentes énergies E_1 et E_2 .

Le chevauchement est réalisé en utilisant cette relation et en intégrant par parties; les termes de surface disparaissent si u_1 ou u_2 disparaissent sur la limite tandis que les autres termes s'annulent.

Dans le cas d'un potentiel constant, les travaux de Slater [28,29] montrent que les ondes planes sont les solutions de l'équation de Schrödinger. Tandis que les fonctions radiales sont les solutions dans le cas d'un potentiel sphérique, par conséquent E_l est égal à la valeur propre. Cependant, cette approximation faite sur le potentiel est souvent raisonnable; en effet l'approximation muffin tin (MT) est très utilisée dans les codes (APW). L'approximation (MT) donne de très bons résultats pour les structures compactes (CFC et HCP).

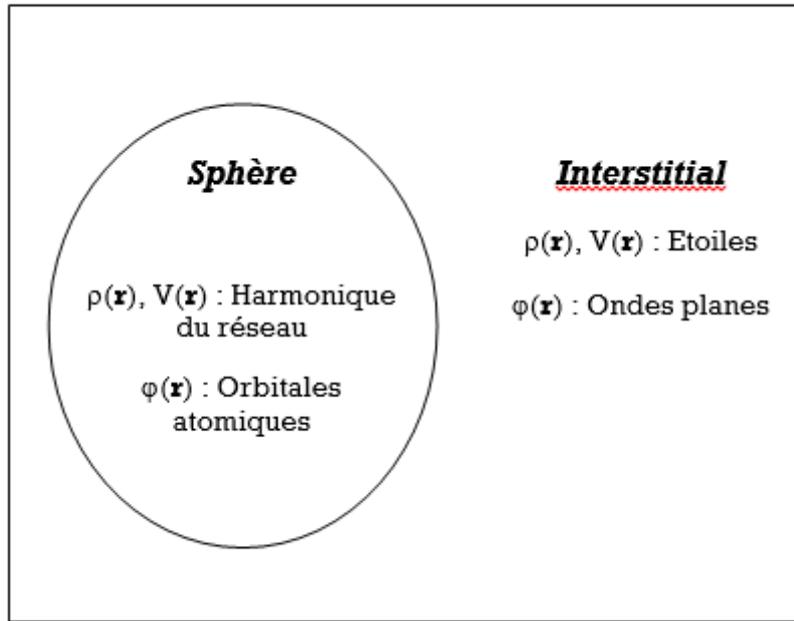


Figure 6 : La Représentation Duale des Méthodes (APW) et (LAPW).

Cette méthode rencontre un problème c'est que l'expression (2.2.1) n'assure pas la continuité de l'énergie cinétique aux limites de la sphère, donc il est nécessaire d'éliminer cette contrainte. Dans la méthode (APW) ceci peut être réalisé en définissant les A_{lm} en termes de C_G à travers l'expansion des harmoniques sphériques des ondes planes. Le coefficient de chaque composant A_{lm} est lié à la limite de la sphère par:

$$A_{lm} = \frac{4\pi i^l}{\sqrt{\Omega_{u_1}(R)}} \sum_G C_G J_l(|\mathbf{k} + \mathbf{G}|R) Y_{lm}^*(\mathbf{k} + \mathbf{G}) \quad (2.2.4)$$

Où l'origine est prise au centre de la sphère. R : est le rayon de la sphère.

Ainsi, les A_{lm} sont déterminés par les coefficients des ondes planes C_G et les paramètres d'énergie E_l , qui sont des coefficients variationnelles dans la méthode (APW). Les fonctions qui sont indexé par G et qui possèdent les deux formes : dans la région interstitielle se comporte comme des ondes planes et dans la région de la sphère sont augmentées par des fonctions radiales sont appelées ondes planes augmentées ou (APWs).

Dans le cas où le paramètre E_l est pris comme un paramètre fixe, plutôt qu'un paramètre variationnel, les (APWs) sont utilisées seulement comme des bases, ce qui nous mène à résoudre l'équation séculaire (2.1.28); les (APWs) ne sont pas orthogonales, ce qui entraînera un chevauchement non trivial (S). Le manque de la liberté variationnelle dû à la fixation de E_l conduit à ce que les bandes d'énergie ne peuvent pas être obtenues par une seule diagonalisation. Un autre problème rencontré dans la méthode (APW) est celui des asymptotes, dans l'expression (2.2.4) la relation du coefficient d'adaptation, $A_{lm}, u_1(R)$ apparaît dans le dénominateur, et on peut trouver des valeurs du paramètre d'énergie E_l pour lequel u_1 disparaît sur la limite de la sphère. Par suite les énergies, les ondes planes et les fonctions radiales deviennent découplées. D'autre part quand les bandes apparaissent près des asymptotes, ceci entraînera des difficultés numériques.

2.2-la méthode des ondes planes augmentées linéairement (LAPW):

La procédure (LAPW) [30,31] est une approche particulière dans la résolution de l'équation de Schrödinger à un électron dans la théorie fonctionnelle de la densité locale (LDA) [6,7]. Elle utilise un ensemble de fonctions de base variationnelles.

Donc pour un cristal périodique, tout l'espace est divisé en deux régions : la première est les sphères muffin-tin non chevauchées, et la deuxième c'est l'espace restant qui représente les régions interstitielles entre ces sphères. La fonction de base (LAPW) comprend des ondes planes dans la région interstitielle et augmentées dans les sphères.

À l'intérieur de la sphère, les bases sont présentées comme des combinaisons linéaires de fonctions radiales $u_l(r)Y_{lm}(r)$ et leurs dérivées par rapport à l'énergie. Les u_l sont définies exactement comme dans la méthode APW avec E_l fixe. La dérivée de u_l par rapport à l'énergie $\dot{u}_l(r)Y_{lm}(r)$ satisfait l'équation [32] suivante :

$$\left[-\frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} + V(r) - E_l \right] r u_l(r) = 0 \tag{2.2.5}$$

La fonction d'onde s'écrit :

$$\varphi(\mathbf{r}) = \begin{cases} \frac{1}{\sqrt{\Omega}} \sum_{\mathbf{G}} C_{\mathbf{G}} e^{i(\mathbf{G}+\mathbf{k})\mathbf{r}} & \text{if } \mathbf{r} \in \mathbf{I} \\ \sum_{lm} [A_{lm} u_l(\mathbf{r}) + B_{lm} \dot{u}_l(\mathbf{r})] Y_{lm}(\mathbf{r}) & \text{if } \mathbf{r} \in \mathbf{S} \end{cases} \tag{2.2.6}$$

Les B_{lm} sont les fonctions de la dérivée par rapport à l'énergie. La fonction radiale de APW est développée au voisinage de E_l .

$$u_l(\varepsilon, \mathbf{r}) = u_l(E_l, \mathbf{r}) + (\varepsilon - E_l) \dot{u}_l(\mathbf{r}) + o[(\varepsilon - E_l)^2] \tag{2.2.7}$$

Avec : $o[(\varepsilon - E_l)^2]$ l'erreur quadratique. Comme une remarque importante dans la méthode LAPW, les erreurs introduites dans le calcul de la fonction d'onde et de l'énergie, sont de l'ordre $(\varepsilon - E_l)^2$ et $(\varepsilon - E_l)^4$ respectivement.

Pour des meilleurs résultats, il faut que le choix du paramètre d'énergie E_l 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 dans les bandes d'énergie sont de l'ordre de $(\varepsilon - E_l)^2$ et $(\varepsilon - E_l)^4$ respectivement. On constate bien vite que si le paramètre E_l est égal à la valeur ε et nous nous trouvons dans la méthode des ondes planes augmentées (APW).

Le calcul de l'énergie totale d'un système pour plusieurs valeurs du paramètre d'énergie E_l et le classement de ces valeurs en ordre décroissant permettent d'optimiser le choix de notre paramètre E_l , en choisissant la valeur de l'énergie la plus basse. La condition d'orthogonalité des fonctions augmentées $u_l(r)Y_{lm}(r)$ et $\dot{u}_l(r)Y_{lm}(r)$ aux états du cœur est satisfaite rien que si ces états du cœur ont le même paramètre d'énergie E_l .

Donc la méthode des ondes planes augmentées et linéarisées (LAPW) est très liée au choix de E_l . Le chevauchement entre les états du cœur et les bases LAPW permet la naissance des faux états du cœur, c'est ce qu'on appelle les bandes fantômes. Si le paramètre d'énergie est égal à l'énergie de l'état du cœur, ce problème sera résolu.

2.3- Représentation de la densité de charge et le potentiel:

Le bon choix des représentations des fonctions d'ondes dans les différentes régions nous donne l'efficacité de la (LAPW). En particulier, l'expansion des harmoniques sphériques sur une grille radiale qui est utilisée à l'intérieur des sphères et une expansion des ondes planes à l'extérieur.

Avec ce choix, une variation radiale des fonctions d'ondes dans la sphère ne pose pas des problèmes particuliers et par conséquent la méthode devient très adoptée aux calculs des systèmes à plusieurs particules (c'est à dire pseudo-potentiel) comme les électrons d et f des matériaux.

Cependant, la variation rapide des fonctions d'ondes implique que les représentations de la densité de charge et du potentiel soient flexibles.

La solution, dans la méthode LAPW, est d'utiliser une représentation duale de la charge et du potentiel comme les fonctions d'ondes.

L'expansion des ondes planes doit être utilisée dans les interstices et l'expansion des harmoniques sphériques à l'intérieur.

Cependant, l'implémentation directe au long de ces lignes devra conduire à un nombre excessif de paramètres pour être stockés on notant que le rayon de coupure des ondes planes de la densité de charge réduit le temps au huitième.

En conséquence, la symétrie est utilisée pour réduire le nombre de paramètres à stocker ; afin de simplifier la construction de la densité de charge et d'accélérer la synthèse de la matrice Hamiltonienne.

Les symétries exploitées sont dans les sphères, la densité a la symétrie des sites, la densité interstitielle a la symétrie du groupe d'espace, la densité est une quantité réelle et les densités à l'intérieur des atomes sont reliées par l'opération de symétrie (atomes équivalents) qui sont identiques, sauf celle de la rotation.

Ceci est donné par l'utilisation d'une symétrie adaptée à l'expansion, des étoiles dans les interstices et des harmoniques du réseau à l'intérieur des atomes non équivalents.

Les harmoniques du réseau sont des harmoniques sphériques symétrisées [33,34] qui sont utilisées pour les représentations sphériques. Cependant, les harmoniques du réseau sont référencées au centre de la sphère, et elles sont construites en utilisant la symétrie des sites :

$$\mathbf{K}_{\mathbf{v},\alpha}(\mathbf{r} - \mathbf{R}_\alpha) = \sum_{\mathbf{m}} \mathbf{C}_{\mathbf{v},\mathbf{m}}^\alpha \mathbf{Y}_{l\mathbf{m}}(\mathbf{r} - \mathbf{R}_\alpha) \quad (2.2.8)$$

\mathbf{R}_α : La position du centre de l'atome α .

Il faut que les harmoniques du réseau soient réelles et invariantes sous les opérations de rotation aux sites de symétrie, afin de déterminer les coefficients $\mathbf{C}_{\mathbf{v},\mathbf{m}}^\alpha$, en plus il faut qu'ils soient aussi orthogonaux.

En utilisant les matrices de rotation, la construction des $\mathbf{K}_{\mathbf{v},\alpha}$ sera établie par l'expression suivante :

$$(-1)^l \mathbf{D}(\mathbf{R}) = \mathbf{D}(\alpha, \beta, \gamma) \quad (2.2.9)$$

Où α, β, γ sont les angles d'Euler. P : est le déterminant de R (1 ou -1).

L'harmonique du réseau ($l=0$) a un seul coefficient, et si la densité de charge et le potentiel sont presque sphériques à l'intérieur de la sphère, et les composantes (2.2.10) sont négligées, à ce moment, la composante sphérique peut être calculé. $D(\alpha, \beta, \gamma)$ est donnée par:

$$\mathbf{D}_{mm'}(\alpha, \beta, \gamma) = e^{-im\alpha} \mathbf{d}_{mm'}(\beta) e^{-im'\alpha} \quad (2.2.10)$$

$$\mathbf{d}_{mm'}(\beta) = \sum_t (-1)^t \frac{[(1+m)!(1-m)!(1+m')!(1-m')!]^{\frac{1}{2}}}{(1+m-t)!(1-m'-t)!t!(t+m'-m)!} (\cos \beta/2)^{2l+m-m'} (\sin \beta/2)^{2t+m'-m} \quad (2.2.11)$$

L'application des rotations aux harmoniques sphériques réelles, permet d'avoir des harmoniques du réseau.

$$\mathbf{C}_m^M = \begin{cases} \sum_R [\mathbf{d}_{mM}(\mathbf{R}) + (-1)^M \mathbf{D}_{m-M}(\beta)] & \text{if } M \geq 0 \\ \sum_R i [\mathbf{D}_{m-M}(\mathbf{R}) - (-1)^M \mathbf{d}_{mM}(\beta)] & \text{if } M < 0 \end{cases} \quad (2.2.12)$$

Les \mathbf{C}_m^M sont les Gram-Schmidt ortho normalisés.

La densité et le potentiel à l'intérieur de la sphère sont développés en harmoniques du réseau sur une maille radiale discrète r_i qui possède un pas très petit et elle peut être une maille logarithmique:

$$\mathbf{r}_{i+1} = \mathbf{r}_i e^{\delta x} \quad (2.2.13)$$

$\mathbf{r}_{im} = \mathbf{R}_\alpha$ est la limite de la maille.

2.4-La solution de l'équation de poisson:

Kohn&Sham [35] ont utilisés un potentiel composé d'un terme d'échange et de corrélation, et un autre coulombien $V_c(r)$. Ce dernier est la somme du potentiel de Hartree $V_H(r)$ et du potentiel nucléaire.

En passant par l'équation de Poisson, on peut avoir l'expression de $V_c(r)$:

$$\mathbf{Vc}(\mathbf{r}) = 4\pi\rho(\mathbf{r}) \quad (2.2.14)$$

si nous intégrons cette équation, et en tenant compte des conditions aux limites, on trouve:

$$\mathbf{Vc}(\mathbf{G}) = \frac{4\pi\rho(\mathbf{G})}{G^2} \quad (2.2.15)$$

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

$$\mathbf{q}_{lm} = \sum \mathbf{C}_v \mathbf{r}^{l+2} \rho_v(\mathbf{r}) \delta_{l,v} d\mathbf{r} \quad (2.2.16)$$

Qui est l'harmonique du réseau.

Où : \mathbf{r} est la coordonnée radiale $|\mathbf{r} - \mathbf{r}_\alpha|$

\mathbf{r}_α est la position de la sphère α .

R est le rayon de la sphère.

Le développement de la fonction de Bessel, permet le calcul des multi-pôles d'ondes planes :

$$\mathbf{e}^{i\mathbf{G}\mathbf{r}} = 4\pi e^{i\mathbf{G}\mathbf{r}_\alpha} \sum_{lm} i^l J_l(|\mathbf{G}||\mathbf{r} - \mathbf{r}_\alpha|) \mathbf{Y}_{lm}^* \mathbf{Y}_{lm}(\mathbf{r} - \mathbf{r}_\alpha) \quad (2.2.17)$$

Alors :

$$\int_0^R r^{l+2} J_l(Gr) dr = \begin{cases} \frac{R^{l+3}}{GR} J_l(GR) & \text{if } G \neq 0 \\ \frac{R^3}{3} \delta_{l,0} & \text{if } G = 0 \end{cases} \quad (2.2.18)$$

Le pseudo charge est égale à la charge origine dans la région interstitielle, mais dans les sphères, elle a les mêmes multi-pôles.

Cette pseudo-charge est réalisée que si on ajoute des fonctions lisses qui sont nulles à l'extérieur de la sphère et dont les multi-pôles sont égaux à la différence entre les multi-pôles de la charge sphérique et ceux des ondes planes originaux. Le choix de cette fonction est arbitraire, et consiste à utiliser une forme polynomiale:

$$\tilde{\rho}_\alpha(r) = \sum Q_{lm} \frac{1}{R_\alpha^{l+3}} \left(\frac{r}{R_\alpha}\right)^l \left(1 - \frac{r^2}{R_\alpha^2}\right)^N Y_{lm}(r) \quad (2.2.19)$$

\mathbf{r} est la position par rapport au centre de la sphère.

Les moments multipolaires \tilde{q}_{lm} sont donnés par l'utilisation des fonctions du Bessel.

$$\tilde{q}_{lm} = Q_{lm} \frac{\Gamma(1+\frac{3}{2})\Gamma(N+1)}{2\Gamma(1+N+\frac{5}{2})} = Q_{lm} \frac{2^N N!(2l+1)!!}{(2l+2N+3)!!} \quad (2.2.20)$$

Où l correspond à k_v .

Pour calculer le potentiel dans la sphère, il faut utiliser l'approche de la fonction de Green:

$$V_v(r) = V_{lm}^{pw}(R) \left(\frac{q}{R}\right)^l + \frac{4\pi}{2l+1} \left\{ \frac{1}{r^{l+1}} \int_0^R dq q^{l+2} \rho_v(q) + r^l \int_0^R dq q^{l-1} \rho_v(q) - \frac{r^l}{R^{2l+1}} \int_0^R dq q^{l+2} \rho_v(q) \right\} \quad (2.2.21)$$

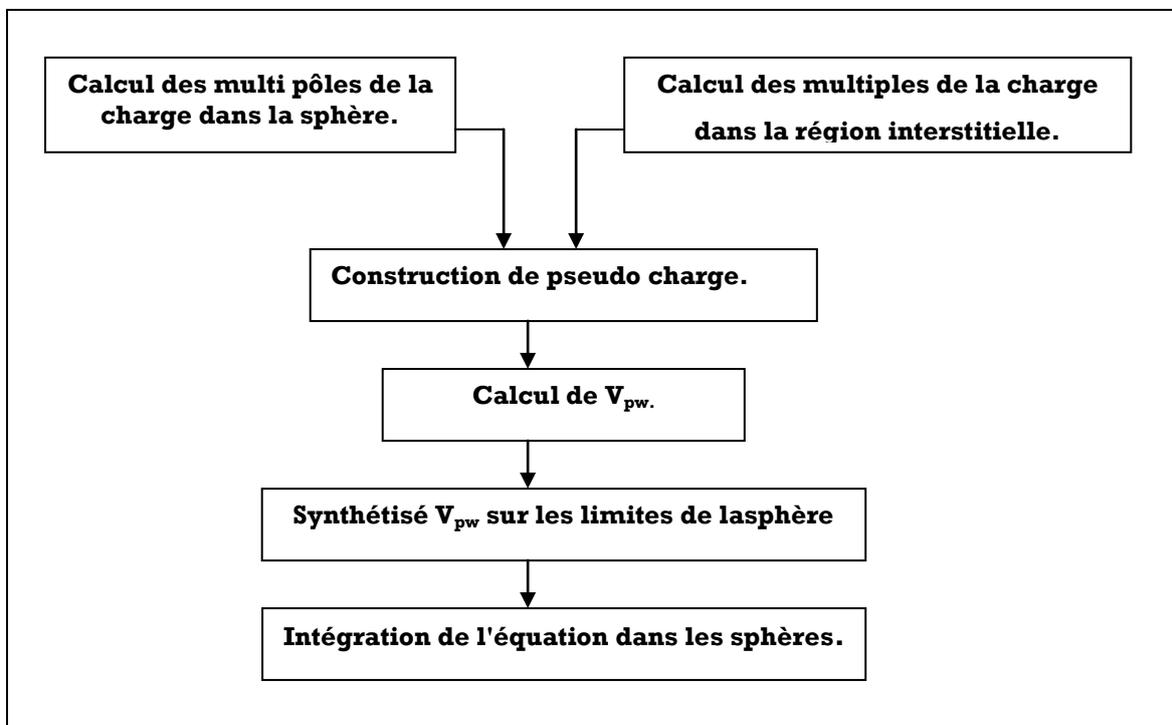


Figure 7: Solution de l'équation de poisson en utilisant l'approche du pseudo charge.

2.5-Le potentiel d'échange et de corrélation :

Le potentiel d'échange et de corrélation de la LDA est différent du potentiel coulombien parce qu'il n'est pas linéaire.

À cause de ceci, il doit être calculé dans l'espace réel, où il est diagonal. Le problème alors est de transformer la densité de charge dans l'espace réel en calculant ainsi le potentiel d'échange et de corrélation $V_{xc}(r)$ en suite on le transforme dans la représentation (LAPW). La procédure est illustrée dans la figure (8).

La génération des calculs à spin- polarisé consiste à transformer les densités des deux spins dans l'espace réel pour calculer les deux composantes de $V_{xc}(r)$, ensuite on les transforme dans la représentation (LAPW).

La représentation de l'espace réel de la charge interstitielle est obtenue directement à travers la transformée de fourrier.

Les coefficients des ondes planes sont construits à partir de la représentation étoile de la charge interstitielle en utilisant l'équation (2.2.11). La FFT est donc utilisée pour transformer les valeurs dans la grille de l'espace réelle. $V_{xc}(r)$ est calculé en chaque point de la maille. Le FFT est alors utilisé pour transformer V_{xc} à la représentation d'onde plane, pour la quelle les coefficients des étoiles sont obtenus.

Un schéma très similaire est utilisé à l'intérieur des sphères excepté pour les transformations qui sont différentes à cause des différentes représentations. Puisque la variation radiale est déjà sur la grille de l'espace réel, on n'aura pas besoin des transformations dans les coordonnées et le calcul de V_{xc} dans les sphères peut être calculé séparément pour chaque valeur de la grille radiale. Ainsi, les transformations sont entre la représentation harmonique du réseau et la grille de l'espace réel.

La transformation favorisée (k_v dans l'espace réel) est donnée par l'évaluation de l'équation (2.2.11) en chaque point (les valeurs de k_v sont calculées pour chaque point de la grille angulaire).

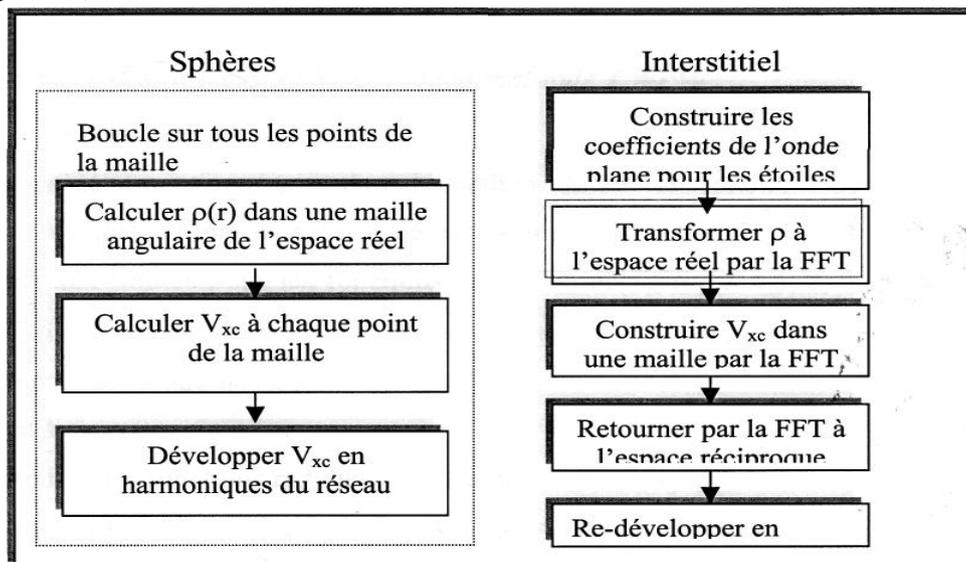


Figure 8 : Le potentiel d'échange et de corrélation.

2.6-La construction des fonctions de Base de la méthode LAPW:

2.6. a-Introduction:

Nous avons affirmé, dans la méthode LAPW les fonctions de bases sont des fonctions radiales à l'intérieur des sphères centrées autour des sites atomiques avec des conditions aux limites pour les fonctions u_l et leur dérivée u'_l et à l'extérieur des sphères ces fonctions sont des ondes planes. La synthèse des fonctions de base des ondes planes linéairement augmentées consistent à:

- a)- Déterminer les fonctions radiales u_l et leur dérivée u'_l
- b)- Déterminer les coefficients a_{lm} et b_{lm} qui satisfont les conditions aux limites.

Les conditions aux limites fournissent une simple description pour la détermination des moments angulaires de coupure, l_{max} pour la représentation des sphères en termes de rayons d'ondes planes G_{max} .

Ceci est fait en notant que pour, un G_{max} permet une représentation des fonctions avec un nœud maximal de $2l_{max}$ le long du cercle autour des sphères, e.g. une distance de $2\pi R_\alpha$, où $l_{max} / \pi R_\alpha$, nœuds/ a_0 sont en unité atomique. En d'autres formes, G_{max} correspond aux ondes planes avec $G_{max} / \pi = \text{nœuds}/a_0$ cette égalité, suggère le critère, $R_\alpha G_{max} = l_{max}$.

2.6. b-Construction des fonctions radiales :

Les u_l sont les solutions de l'équation radiale de Schrödinger, dans le cas des fonctions radiales relativistes [63], dans un potentiel sphérique où E_l est fixe :

$$\left[-\frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} + V(r) - E_l \right] r u_l(r) = 0 \tag{2.22.22}$$

$V(r)$: est la partie radiale de l'harmonique sphérique ($l=0$) et la condition au limite $r u_l(0)=0$ La dérivé par rapport à l'énergie en fonction de $u_l(r)$ vérifie :

$$\left[-\frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} + V(r) - E_l \right] r u'_l(r) = r u_l(r) \tag{2.22.23}$$

La résolution de ces équations différentielles sur une maille radiale se fait en utilisant la méthode du correcteur-prédicteur (Press&al 1986). Puisque l'équation (2.22.25) est linéaire, la norme $u_l(r)$ n'est pas déterminée. En pratique, on applique la normalisation suivante :

$$\int_0^{R_\alpha} [r u_l(r)]^2 dr = 1 \tag{2.22.24}$$

L'orthogonalisation de $u_l(r)$ et de $u'_l(r)$ est:

$$\int_0^{R_\alpha} r^2 u_l(r) u'_l(r) dr = 0 \tag{2.22.25}$$

Avec ce choix, la norme du'_l , permet une indication sur la série d'énergie sur laquelle la linéarisation de l'énergie sera une bonne approximation.

Plusieurs options sont disponibles :

- 1) La division de la série d'énergie à plusieurs fenêtres, et traiter chaque fenêtre séparément.
- 2) La relaxation de la linéarisation en utilisant l'extension de l'orbitale locale (méthode quadratique).
- 3) La réduction de la taille de la sphère et de ce fait la norme est réduite, la troisième méthode peut être une bonne alternative (Goedecker) [36].

2.7-Calcul de la densité de charge de valence

2.7.1la densité interstitielle :

La densité de charge interstitielle est donnée [37] par :

$$\rho(\mathbf{r}) = \sum_s \mathbf{a}_s \Phi_s = \sum_G \mathbf{C}_G e^{i\mathbf{G}\mathbf{r}} = \sum_{\mathbf{k},j} \mathbf{W}(\mathbf{k},j) \sum_{G,G'} \Phi_{G',\mathbf{k},j}^* \Phi_{G,\mathbf{k},j} e^{i(\mathbf{G}-\mathbf{G}')\mathbf{r}} \tag{2.2.26}$$

Où les \mathbf{a}_s sont les coefficients des étoiles, les \mathbf{C}_G sont les coefficients des vecteurs propres et les j sont les indices des bandes. Ainsi que W est le poids qui inclut à la fois le poids du point k et le facteur d'occupation (le facteur de Fermi) et la somme sur les k est sur toute la zone de Brillouin.

La procédure de calcul des \mathbf{a}_s est montrée sur la figure (10) et on a l'équation :

$$\mathbf{a}_s = \sum_{G,G'} \Phi_m^* \mathbf{C}_G \tag{2.2.27}$$

Avec les Φ_m les phases dans l'équation (2.2.6) et la somme est sur les étoiles.

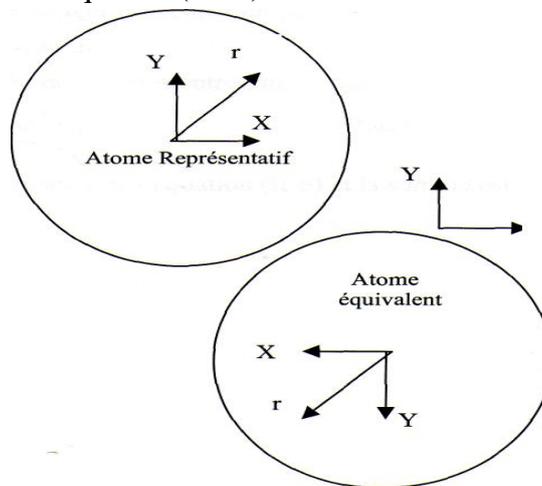


Figure 9 : Le système des coordonnées à l'intérieur des sphères équivalentes

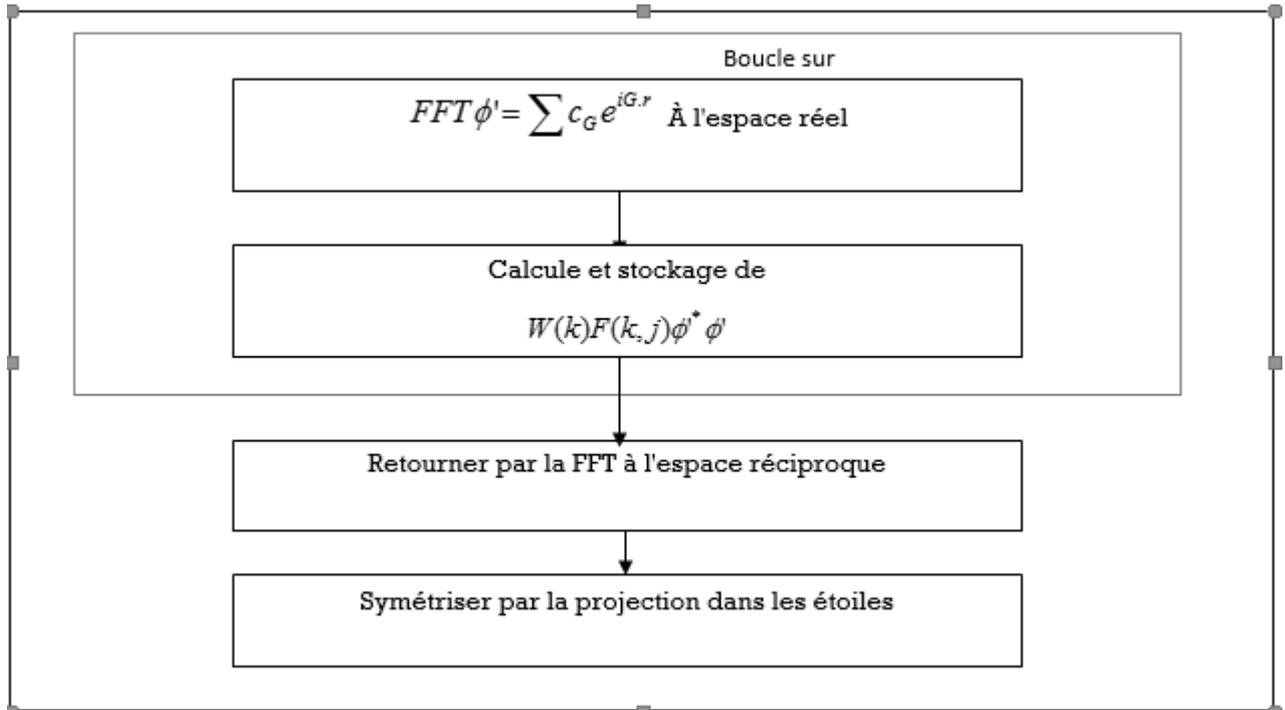


Figure 10 : Calcul de la densité de charge interstitielle

2.7.2-La densité de charge sphérique :

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

$$\begin{aligned}
 \rho(\mathbf{r}) &= \sum_{\mathbf{v}} \rho_{\mathbf{v}}(\mathbf{r}) \mathbf{K}_{\mathbf{v}}(\mathbf{r}) = \\
 &= \sum_{G,l,m} \sum_{G',l',m'} [\mathbf{a}_{lm}^*(\mathbf{G}) \mathbf{a}_{l'm'}(\mathbf{G}') \mathbf{U}_l(\mathbf{r}) \mathbf{U}_{l'}(\mathbf{r}) + \mathbf{b}_{lm}^*(\mathbf{G}) \mathbf{a}_{l'm'}(\mathbf{G}') \mathbf{U}_l(\mathbf{r}) \mathbf{U}_{l'}(\mathbf{r}) + \mathbf{c} \cdot \mathbf{c}] \mathbf{Y}_{lm}^*(\mathbf{r}) \mathbf{Y}_{l'm'}(\mathbf{r})
 \end{aligned}
 \tag{2.2.28}$$

La somme sur k est sur toute la zone de Brillouin et l'indice a de la sphère est supprimé. La densité de charge dans les sphères comme on l'a été déjà mentionné est déterminée dans les mailles radiales dans les sphères représentatives par les coefficients de l'expansion de l'harmonique du réseau. Comme pour la densité interstitielle les densités sphériques sont construites à partir des vecteurs propres des bandes dans la zone de Brillouin irréductible. La symétrisations est réalisée par la projection dans la représentation de l'harmonique du réseau. Ceci est simplifié par l'orthogonalité des harmoniques du réseau.

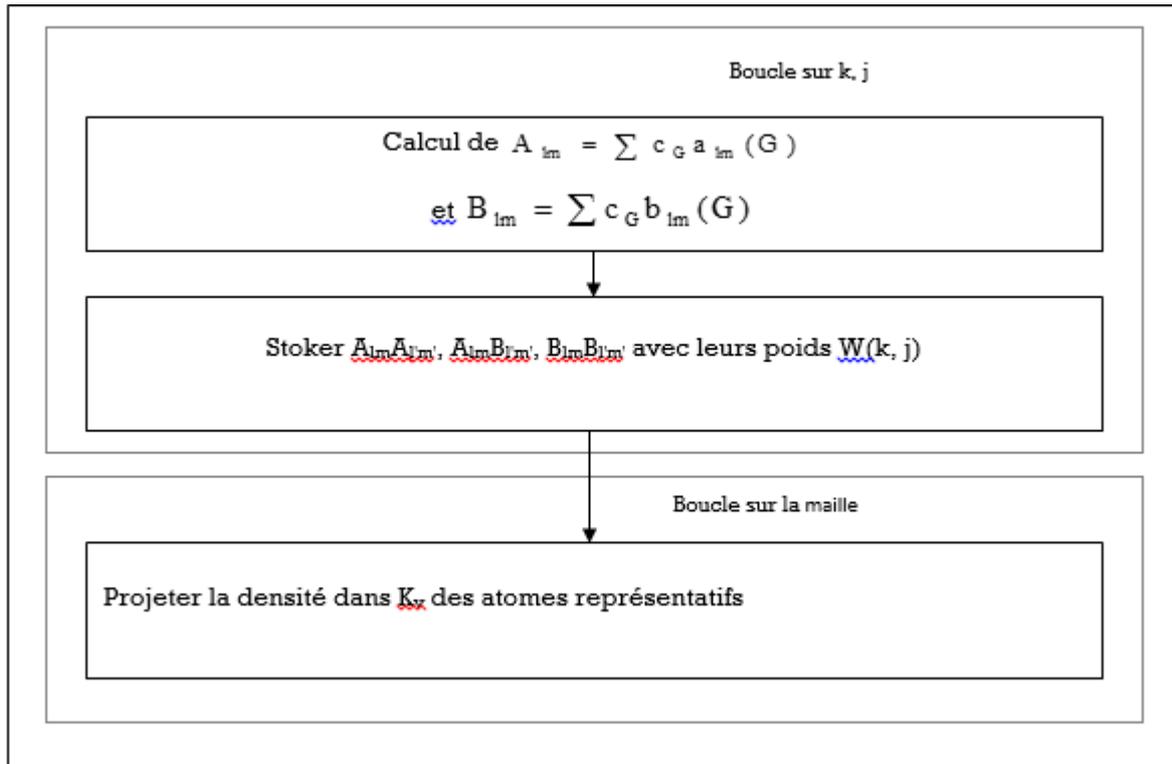


Figure 11 : La détermination de la densité de charge de la sphère

2.8-La méthode des ondes planes augmentées totalement linéarisées (FP-LAPW) :

Elle est à présent la méthode la plus précise et la plus adaptée pour évaluer la structure électronique et de résoudre les équations de Kohn et Sham[38] dans l'approximation de la densité locale (LDA).

Pour résoudre ces équations avec plus d'exactitude plusieurs approches ont été développées.

L'approche du tous- électrons (électrons de valence et du cœur) est la plus importante celle ci a été établie pour résoudre l'équation de Poisson pour une densité de charge générale avec l'implémentation du potentiel. Ainsi, toutes les contributions au potentiel sont complètement prises en compte dans les calculs des éléments de la matrice Hamiltonienne [39,40].

Cette méthode repose sur un principe où on suppose que l'équation à N particules qui décrit le mouvement de tous les électrons est remplacée par des équations à particule unique pour un gaz d'électron non interagissant avec le potentiel extérieur. Ces équations sont appelées équations de Kohn et Sham [1] et qui sont:

$$[\hat{K} + \hat{V}_{eff}(\rho)]\varphi_i(\mathbf{r}) = E_i \varphi_i(\mathbf{r})$$

Et

$$\rho(\mathbf{r}) = \sum_i |\varphi_i(\mathbf{r})|^2 F(E_i) \tag{2.2.29}$$

Où K est l'opérateur de l'énergie cinétique et F(E) est la fonction de Fermi.

On utilise la méthode développée par Weinert [41] pour l'évaluation de la partie coulombienne du potentiel, alors que pour la partie d'échange et de corrélation, on utilise la forme de Hedin et Lundqvist [42].

Ainsi, tout est basé sur la résolution de l'équation différentielle (2.2.29). Près des noyaux atomiques, les électrons du cœur sont dominants et apportent une augmentation à la densité de charges sphériques avec des caractéristiques prononcées dans la dépendance radiale.

Comme résultat, il est naturel de définir les sphères « muffin tin » centrées sur les noyaux avec un rayon assez large afin de confiner la plus grande partie de la densité de charge électron-cœur dans les sphères « muffin tin », mais pas dans celles qui ne se chevauchent pas.

Alors, la densité de charge dans les sites atomiques est la suivante :

$$\rho(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{G}} \rho(\mathbf{G}) e^{i\mathbf{G}\mathbf{r}} \quad (2.2.30)$$

Dans la région interstitielle, elle à cette forme :

$$\sum_{l,m} \rho_{l,m} (|\mathbf{r} - \mathbf{R}|) Y_{lm} \left(\frac{\mathbf{r}-\mathbf{R}}{|\mathbf{r}-\mathbf{R}|} \right) e^{i(\mathbf{G}\mathbf{r})} \quad (2.2.31)$$

Dans la région « muffin-tin », les fonctions d'ondes résultantes sont utilisées comme fonctions de base pour le calcul variationnel qui inclut toutes les contributions du potentiel. Ces contributions ne sont importantes qu'à l'intérieur des sphères « muffin tin » et elles sont données par l'équation (2.2.30).

Ainsi, la transformation linéaire de la représentation (l,m) de la fonction d'onde est la caractéristique principale de la seconde variation. D'où:

$$\Psi(\mathbf{n}, \mathbf{k}, \mathbf{r} + \mathbf{R}) = \sum \left[\mathbf{a}(\mathbf{n}, \mathbf{k}, \mathbf{l}, \mathbf{m}) (\mathbf{R}_l(\mathbf{E}_l, \mathbf{r})) + \mathbf{b}(\mathbf{n}, \mathbf{k}, \mathbf{l}, \mathbf{m}) \mathbf{R}_l(\mathbf{E}_l, \mathbf{r}) \right] Y_{l,m}(\mathbf{r}) \quad (2.2.32)$$

Cette fonction d'onde est variable à l'intérieur des sphères « muffin tin » centrées sur R.

$\mathbf{a}(\mathbf{n}, \mathbf{k}, \mathbf{l}, \mathbf{m})$ et $\mathbf{b}(\mathbf{n}, \mathbf{k}, \mathbf{l}, \mathbf{m})$ Sont obtenus par une résolution de la forme:

$$\Psi(\mathbf{n}, \mathbf{k}, \mathbf{l}, \mathbf{m}) = \sum_{\mathbf{G}} [(\mathbf{c}(\mathbf{n}, \mathbf{k}, \mathbf{l}, \mathbf{m}) \mathbf{A}(\mathbf{G}, \mathbf{k}, \mathbf{l}, \mathbf{m}))] \quad (2.2.33)$$

Où les matrices **A** peuvent être exprimées en termes de fonctions analytiques.

2.9-Le code WIEN2K

Une application réussite de la méthode FP-LAPW est le programme WIEN, un code développé par Blaha , Schwarz et leur collaborateurs [42]. Il a été appliqué avec succès à de grands problèmes tel que le gradient du champ électrique [43,44], les systèmes supraconducteurs à haute température [45], les minéraux [46], les surfaces des métaux de transition [47], les oxydes non ferromagnétiques [48] et même les molécules [49]. WIEN2K [50-52] consiste en différents programmes indépendants qui sont liés par le SHELL SCRIPT. L'usage des différents programmes est utilisé dans le schéma algorithmique ci dessous.

L'initialisation consiste à faire fonctionner des séries de petits programmes auxiliaires qui génèrent :

*NN : Un programme qui donne les distances entre plus proches voisins, qui aide à déterminer le rayon atomique de la sphère.

*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 (l,m) pour les harmoniques du réseau et détermine les matrices de rotation locale.

* KGEN II: génère une maille k dans la zone de Brouillin.

*DSTART II: 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 répète jusqu'à ce que le critère de convergence soit vérifié. Ce cycle s'inscrit dans les étapes suivantes :

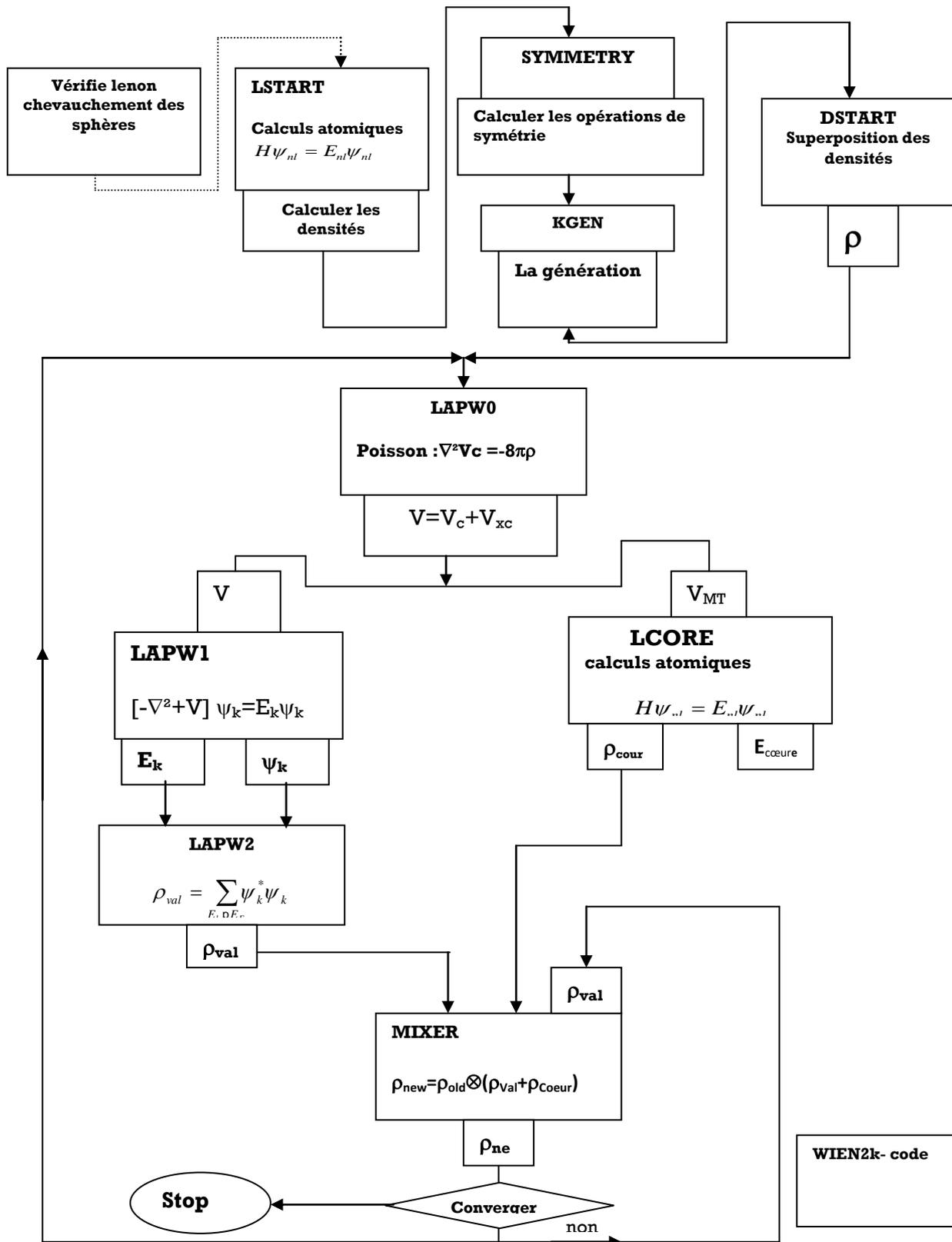
*LAPWO: Génère le potentiel pour la densité.

*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'entrée et de sortie.



Références

- [1] Electronic Structure. Basic Theory and Practical Methods - Richard M. Martin (Cambridge University Press, 2004).
- [2] E. Fermi, Atti. Accad. Naz. Lincei, Cl. Sci. Fis. Mat. Nat. Rend. 6, 602 (1927).
- [3] L. H. Thomas, Proc. Cambrig de Philos. Soc. 23, 542 (1927).
- [4]. A Primer in Density Functional Theory - C. Fiolhais, et al., (Springer, 2003)
- [5] D. Singh, Planes waves, pseudo potentiels and the LAPW method (1994).
- [6] W. Kohn, Rev. Mod. Phys, 71, 1253 (1999).
- [7] P. Hohenberg and W. Kohn, Phys. Rev. 136, B864 (1964).
- [8] W. Kohn and L J. Sham, Phys. Rev. 140 , A1 133 (1965) .
- [9] R. David. Yarkony, Modern életroniquestructuretheory, part II, 1026 (1995).
- [10] M. Schluter and L. J. Sham, Physics Today 35, 30 (1982).
- [11] Theory of the Inhomogeneous Électron Gas, edited by S. Lundqvist and N. H. March (Plenum, New York, 1983).
- [12] J. P. Perdew and A. Zunger, Phys. Rev. B 23, 5048 (1981).
- [13] D. M. Ceperley and B. J. Alder, Phys. Rev. Lett. 45, 566 (1980).
- [14] L. Hedin and B. I. Lundqvist, J. Phys. C 4 , 2064 (1971).
- [15] C. Pisani, R. Dovesi, C. Roetti, Hartree-Fock ab-initio treatment of crystalline systems, (Springer Verlag, 1986).
- [16] 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).
- [17] Perdew J. P., S. Burke and M. Ernzerhof, Phys. Rev. Lett. 77, 3865 (1996).
- [18] J. Perdew, S. Kurth, A. Zupan and P. Blaha, Phys. Rev. Lett. 82, 2544 (1999).
- [19] J. C. Slater Phys. Rev. 51, 846 (1937)
- [20] L. F. Matheiss, J. H. Wood, and A.C Switendick, A procedure for calculating Electron energy bands using the symmetrized augmented plane wave in methods in Computational physics, vol 8, academic press, New york,63,(1968)
- [21] J. Koringa, on the calculation of a Bloch wave in a métal, physica, 13, 392, (1947)
- [22] W. Kohn and Rostoker, N. Solution of the Schrodinger équation in periodic lattice with an application to mettalic lithium, Phys. Rev. 94,1111,(1954).
- [23] O. K. Andersen, in computational methods in band theory (Plenum, New York,1971) ;O. K. Andersen and R. V. Kasowski, Phys. Rev. B4, 1064 (1971).
- [24] O. Krogh Anderson, Phys. Rev. B 12, 3060 (1975).
- [25] P. Hohenberg and W. Kohn, Phys. Rev. B 136, 864 (1964).
- [26] J. P. Perdew and Y. Wang, Phys. Rev, B 45, 13244 (1992).
- [27] J. P. Perdew, S. Burke and M. Ernzerhof, Phys. Lett. 77 , 3865 (1996).
- [28] J. P. Perdew and A. Zunger, Phys. Rev. B 23, 5048 (1981).
- [29] L. Hedin and B. I. Lundqvist, J. Phys. C 4 , 2064 (1971).
- [30] D. Singh, Planes waves, pseudo-potentiels and the LAPW method (1994).
- [31] K. Schwarz and P. Blaha: Lecture notes in chemistry 67, 139 (1996).
- [32] P. Blaha and K. Schwarz, Int. J. Quantum Chem 23, 1535 (1983).
- [33] E. Wimmer, H. Krakauer, M. Weinert, and A. J. Freeman, Phys. Rev. B 24,864(1981).

- [34] H. J. F. Jansen and A. J. Freeman, Phys. Rev. B 30 , 561 (1984).
- [35] O. K. Andersen, Phys. Rev. B 12 , 3060 (1975).
- [36] D. D. Koelling and Arbman, G.O.J. Phys. Fs, 2041, (1975).
- [37] D. R. Hamann Phys. Rev. Lett. 42, 662, (1979).
- [38] P. Blaha., K Schwarz, P. Sorantin and S.B. Trickey Comp. Phys. Commun. 59, 399, (1990).
- [39] E. Wimmer, H. Krakauer, M. Weinert and A.J. Freeman Phys. Rev. B24, 864.
- [40] L. F. Mattheiss and D.R. Hamann Phys. Rev. B33, 823, (1986).
- [41] K. Kurki-Suonio, Israel, J. Chem. 16, 115, (1977).
- [42] F. Rosicky, P. Weinberger, and F. Mark, J. Phys. B 9, 2971 (1976).
- [43] A.H. MacDonald, W.E.Pickett and D. D. Koelling, jPhys. C 13,2675 (1980).
- [44] S. Goedecker, Phys .Rev. B 47, 9881 (1993).
- [45] W. Kohn, Phys. Rev. A 34 , 737 (1986).
- [46] D. Singh, H. Krakauer and C. S. Wang, Phys. Rev, B 34 , 8391 (1986).
- [47] P. Mijnarends and A. Bansil, J. Phys. Condens. Matter 2, 911 (1990).
- [48] M. Wienert, J. Math. Phys. 22 , 2433 (1981).
- [49] P. Blaha, K. Schwarz, and J. Luitz, WIEN2K (Technical University, Vienna, 2000).
- [50] P. Blaha and K. Schwarz, Hyperf. Interact. 52 , 153 (1989).
- [51] P. Dufek, P. Blaha and K. Schwarz, Phys. Rev. Lett. 75 , 3545 (1995).
- [52] K. Schwarz, C. Ambrosch-Draxl, and P. Blaha, Phys. Rev. B 42 , 2051 (1990).

Chapitre 3

Résultats et discussions

1. Introduction :

Ce travail est une contribution aux calculs ab initio, en se concentrant sur les propriétés structurales, les structures de bande et les propriétés optiques. Nous étudierons également l'effet de la pression externe sur les propriétés optiques des composés NiVX (X=Al,Ga), en employant la méthode (DFT) dans le code WIEN2k par la méthode des ondes planes augmentées totale FP-LAPW l'approximation du gradient généralisé (GGA) pour les effets d'échange et de corrélation V_{xc} [1, 2].

2. La méthode de calcul et ses paramètres :

Dans tout les calculs suivants, nous avons employé le programme du code implémenté dans WIEN2K [3] ,incorporant la version (FP-LAPW) [4-5] qui est une exécution de la théorie fonctionnelle de densité (DFT) [6] avec différentes approximations possibles pour le potentiels d'échange et de corrélation électronique (X_c). Dans ce travail, le potentiel X_c a été calculé en utilisant l'approximation du gradient généralisé (GGA) de Perdew et de Zunger (PZ) [7].

Pour assurer la convergence des valeurs propres d'énergie, les fonctions d'onde dans la région interstitielle ont été stabilisées par un nombre d'ondes planes correspondant à $K_{max} R_{MT} = 8$, où R_{MT} est le plus petit rayon atomique de la sphère muffin-tin , K_{max} détermine la valeur supérieure du module du vecteur K pour l'expansion des ondes planes. Les valeurs du rayon muffin tin R_{MT} sont choisies pour être 2.33, pour les métaux de transition utilisés dans le travail présent, 2.11 pour Al , 2.21 pour Ga, pris tous en unités atomiques (a.u) , ceci pour assurer la non pénétrabilité des sphères atomiques ainsi que la convergence des moments magnétiques. Les fonctions d'onde de valence à l'intérieur des sphères muffin-tin sont poussées jusqu'à $l_{max}=10$. Les coefficients de Fourier de la densité de charge ont été augmentés jusqu'à $G_{max} = 14 \text{au}^{-1}$. La convergence des calculs SCF (Champs auto cohérents) a été exécutée de sorte que l'énergie totale du système se stabilise à 10^{-5} Rydberg, la densité de charges électroniques est affinée à $10^{-5}e$. Les intégrales couvrant la zone de Brillouin sont stabilisées à 47 k-points dans la zone irréductible de Brillouin, selon l'approche des k-points spéciaux de Monkhorst-Pack [8].

La configuration électronique des atomes de nos matériaux sont comme suivant:

Ni:[Ar] 3d⁸4s²

V[Ar] 3d³4s²

Al[Ne] 3s²p¹

Ga[Ar] 3d¹⁰4s⁵p¹

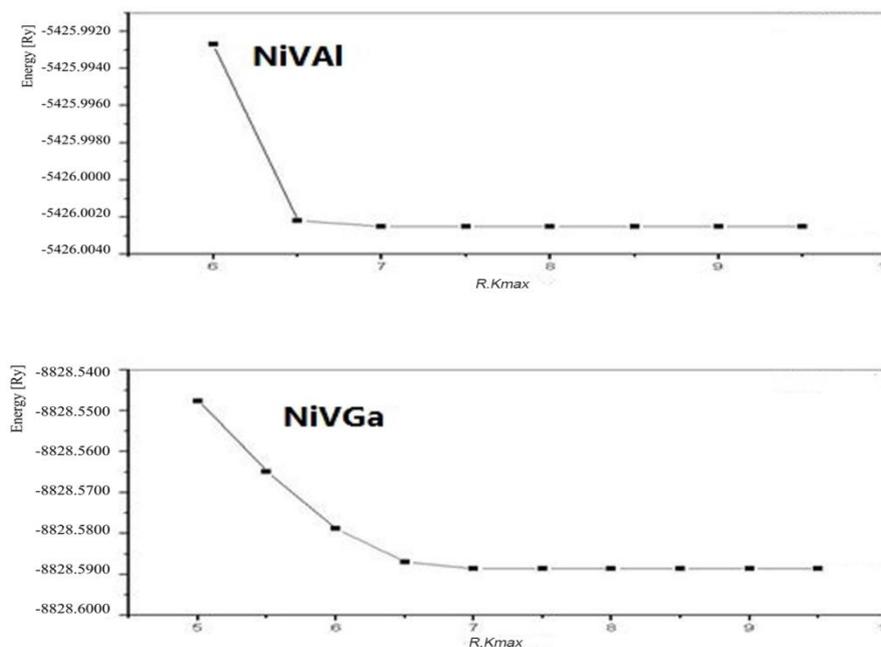


Figure 12 : Calcul de l'énergie totale en fonction du nombre d'ondes planes (R.Kmax) pour les deux matériaux NiVX (X=Al,Ga)

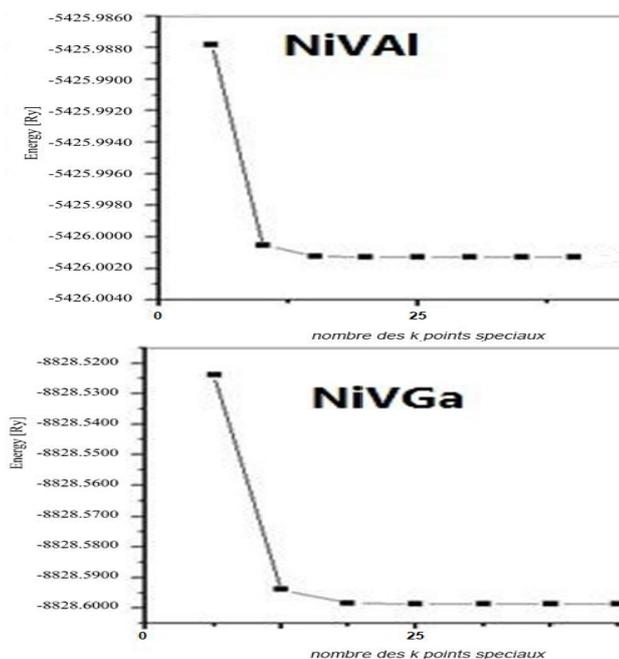


Figure 13 : Calcul de l'énergie totale en fonction du nombre de points spéciaux k pour les deux matériaux NiVX (X=Al,Ga)

3. L'énergie totale et le paramètre de maille.

Les composés Demi-Heusler cristallisent dans la structure C_{1b} correspondant au groupe d'espace $F43m$ ($n^0:216$), qui se compose de quatre mailles secondaires CFC de formule chimique XYZ, où les atomes sont situés à X ($1/4, 1/4, 1/4$), à Y ($0, 0, 0$) et à Z ($1/2, 1/2, 1/2$).

Généralement, on établit que X est pris en tant que atome ayant la plus haute valence, Y un atome de basse valence, X et Y étant des métaux de transition et Z un atome sp [9].

Pour déterminer le paramètre de maille à l'équilibre et trouver comment l'énergie totale varie en fonction de ce paramètre, nous avons effectué des optimisations de l'énergie totale pour chaque composé (X=Ni, Y=V, Z=Al, Ga) et pour les deux états à la fois, l'état non magnétique (nm) et l'état ferromagnétique (fm).

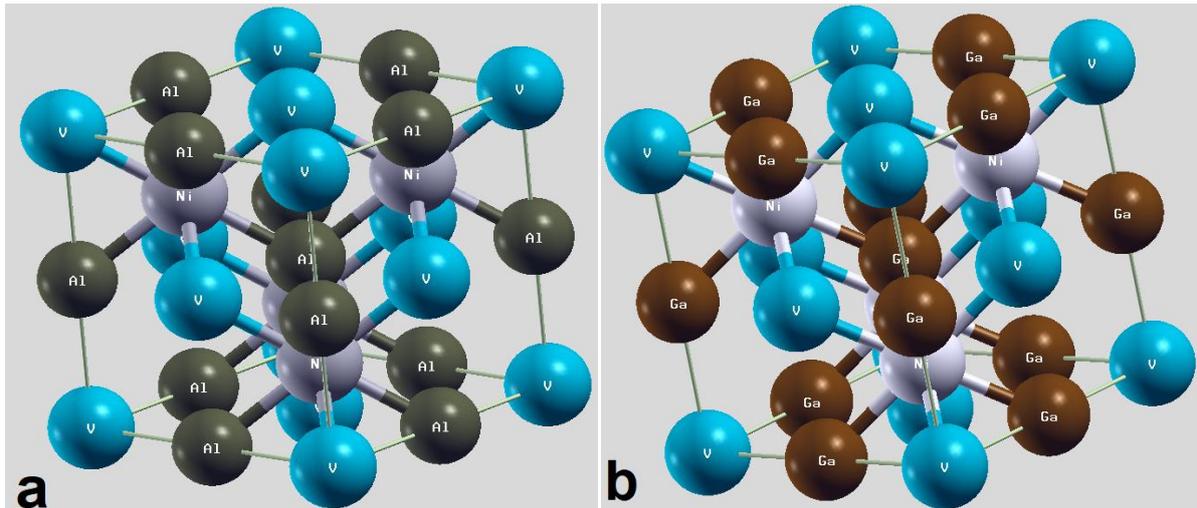


Figure 14 : La structure cristallographique de a : NiVAl , b: NiVGa

L'optimisation structurale s'obtient en minimisant l'énergie totale en fonction du volume V. Le cycle d'optimisation est reproduit jusqu'à ce que la convergence soit atteinte. Le module de compression à l'équilibre est évalué en ajustant la courbe de variation de l'énergie totale en fonction du volume obtenue en fin de cycle à l'équation de Murnaghan donnée par [10]:

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

$$B_0 = - \left(V \frac{\partial^2 E}{\partial V^2} \right)_{V_0}$$

$$B_0' = \left(\frac{\partial B}{\partial P} \right)_{V_0}$$

$E(V_0)$: représente l'énergie minimale et donc l'état fondamental

B_0 : Le module de compressibilité.

B_0' : La dérivée du module de compressibilité.

V_0 : est le volume de l'état fondamental correspondant au paramètre a_0 du réseau à l'état fondamental.

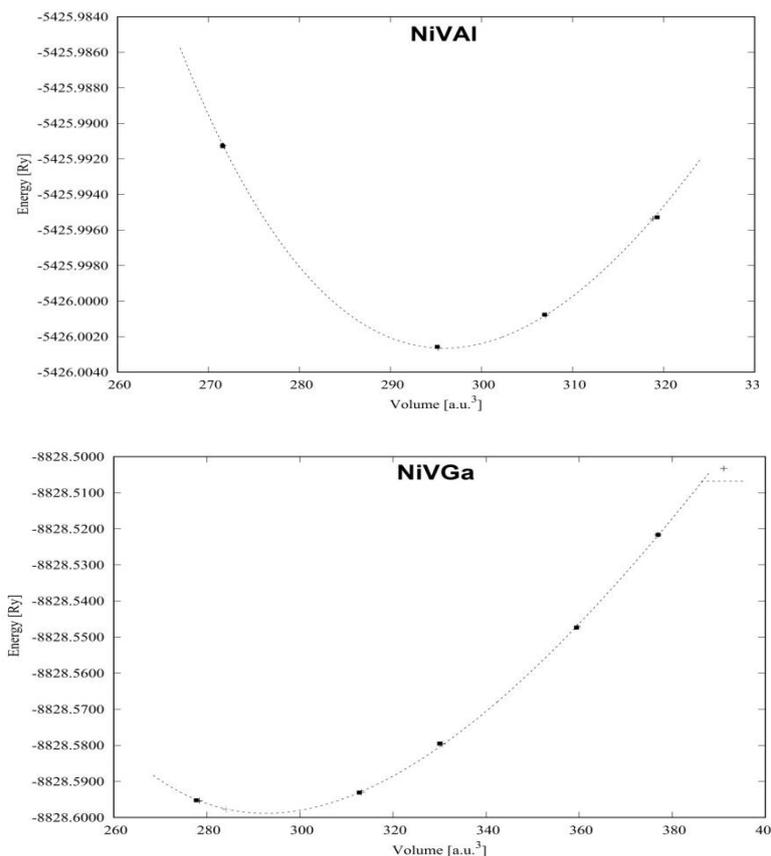


Figure 15: L'énergie totale des composés étudiés en fonction du volume de la maille élémentaire pour les deux composés NiVAI et NiVGa. (1 a.u.=1bohr=0.529177Å)

La figure 15 montre l'énergie totale $E(V)$ en fonction du volume de la maille élémentaire pour la phase non magnétique (nm) NiVAI et NiVGa,

L'énergie de l'état fondamental, le module de compressibilité, et sa dérivée par rapport à la pression ont été également calculés et optimisés par la courbe de Murnaghan (EOS) et illustrés dans les Tableaux 2 et 3

Les paramètres de maille a_0 calculés dans la phase C_{1b} à l'équilibre, sont 5.483 et 5.470 (Å) pour NiVAI et NiVGa respectivement.

Tableau 2 : La différence calculée d'énergie ΔE (eV) = $E_{sp} - E_{nm}$ entre l'état spin-polarisé (sp) et non magnétique (nm) pour la constante de maille à l'état d'équilibre, pour les composés NiVX (X=Al,Ga).

Les composés	NiVAl		NiVGa	
	Calculs présents	Autres calculs	Calculs présents	Autres calculs
	0.015	0.002 ^{a;b}	0.03

Tableau 3 : La constante de maille a_0 (enÅ), le module de compressibilité B_0 (en GPa) et sa dérivée B_0' (a) réf [17], (b) réf [18].

		a_0	B_0	B_0'
NiVAl	Present	5.598	143.9	4.6
	Expt.	5.742 ^b	-	-
	Autres calc.	5.52 ^a	-	-
NiVGa	Present	5.581	146.1	4.1
	Expt.	5.61 ^b	-	-
	Autres calc.	5.55 ^a	-	-

4. Les constantes d'élasticité :

Les modules d'élasticité prévus par nos calculs ont pour valeurs 165.84 et 173.84 GPa pour NiVAl et NiVGa respectivement, ceci signifie que NiVAl est plus compressible que NiVGa.

Le calcul du module de Young E, du module de compressibilité B et du module G de cisaillement nous a permis de calculer les vitesses longitudinale, transversale et la vitesse moyenne du son pour des matériaux poly cristallins, la vitesse moyenne v_m du son est déterminée par la relation classique :

$$v_m = \left[\frac{1}{3} \left(\frac{2}{v_L^3} + \frac{1}{v_T^3} \right) \right]^{-1/3} \quad (2)$$

$$v_L = \left(\frac{3B+4G}{3\rho} \right)^{1/2} \quad (3)$$

$$v_T = \left(\frac{G}{\rho} \right)^{1/2} \quad (4)$$

$$\text{Avec } G = \frac{(C_{11}-C_{12}+3C_{44})}{5} \quad (5)$$

v_L et v_T sont les vitesses longitudinales et transversales d'onde élastique respectivement. Dans les systèmes cubiques qui sont des matériaux isotropes, on peut les calculer à partir des relations de Navier [13]. Est le module de cisaillement, B le module de compressibilité et ρ est la densité de matière. L'existence d'un cristal dans un état stable ou métastable exige que les conditions suivantes entre leurs constantes élastiques doivent être remplies [12,14,15] : $C_{11} - C_{12} > 0; C_{44} > 0; C_{11} + 2C_{12} > 0$.

Dans la présente étude, ces relations sont satisfaites, indiquant que ces composés sont stables sous les déformations élastiques.

Le coefficient d'anisotropie A (équation 6) est 0.97 et 0.99 pour NiVAl et NiVGa respectivement, qui nous laissent conclure que ces composés sont essentiellement isotropes.

$$A = \frac{2C_{44}}{C_{11}-C_{12}} \quad (6)$$

Le module de Young est défini comme rapport de l'effort uni axial sur la déformation uni axiale dans les limites de la loi de Hooke. Autant que la valeur du module de Young est grande, le matériel est plus dur. Les valeurs calculées du module de Young sont 156.5 et 227.2GPa pour NiVAl et NiVGa, respectivement. Ces valeurs, sont comparables à la dureté du silicium monocristallin (voir Tableaux 4et 5) [16].

Les valeurs typiques du coefficient de Poisson sont autour de 0.1 pour les matériaux covalents, 0.25 pour les matériaux ioniques et environ 0.3-0.45 pour les métaux [14,15]. Dans le cas présent la valeur du coefficient de Poisson est 0.31, 0.21 pour NiVAl et NiVGa respectivement, indiquant que la contribution de la liaison métallique aux liaisons atomique est dominante. Ce résultat est en accord avec les résultats expérimentaux [17,18] et avec plusieurs études théoriques sur la nature des liaisons dans les composés demi-Heusler [19-22] et qui sont en accord avec la section suivante concernant la structure électronique et la densité électronique.

En utilisant le modèle de Mehl [11], avec $B = (C_{11} + 2C_{12})/3$ on aura les constantes élastiques C_{ij} ainsi que avec l'eq (5) $E = \frac{9BG}{3B+G}$ et $\nu = \frac{3B-2G}{2(3B+G)}$ on obtient le tableau 4.

Tableau 4 : Les constantes élastiques calculées C_{ij} (GPa), le module de cisaillement G (GPa), le module de Young E (GPa) et le coefficient de Poisson ν pour NiVAl à l'état d'équilibre

	C_{11}	C_{12}	C_{44}	G	E	ν
NiVAl	216.5	103.8	61.6	59.5	156.5	0.25
NiVGa	211	90.5	116.3	93.8	227.2	0.2

Tableau 5 : La densité de matière ρ (g/cm^3), vitesses du son longitudinale, transversale et moyenne (v_L, v_T, v_m en m/s) calculées à partir des modules élastiques isotropes, et la température de Debye (θ_D en $^\circ K$) pour les composés NiVAl et NiVGa

	ρ	v_L	v_T	v_m	θ_D
NiVAl	5.56	6850.2	3580.6	4005.7	498
NiVGa	7.33	6037.2	3609.8	3994.7	425

5. Les propriétés électroniques et la densité d'états.

Dans les deux composés NiVAl et NiVGa, le maximum de la bande de valence a lieu au point X et le minimum de la bande de conduction est localisé au voisinage du point X pour les deux composés, qui ont tous donc un gap direct de 0.10 et 0.18 eV respectivement, nos calculs sont très proches des résultats d'autres calculs qui sont présentés dans le tableau 6 et 7 et les Figures 16 et 17.

Ceci prouve que les composés NiVX (X=Al, Ga) ont des semis conducteurs, nos calculs spin polarisés montre que les composés NiVX (X=Al, Ga) ne sont pas magnétiques

et vérifient bien la règle de Slater-Pauling pour les demi Heusler qui est

$$m_{tot} = (N - 18)\mu_B \text{ qui est nul pour nos deux composés.}$$

Tableau 6 : Calcul des énergies de gaps par la GGA-PBE en eV pour les deux matériaux, qui sont direct pour les deux matériaux.

	$X_v \rightarrow X_c$		
	Présent	Expt	Autres
NiVAl	0.12	0.10 ^a
NiVGa	0.35	0.30 ^a

Tableau 7 : La différences d'énergie totale ΔE entre les deux phases magnétique et non magnétique, le moment magnétique total et partiel pour chaque atome en μ_B , le gap d'énergie et N le nombre total d'électrons de valence du composé.

Composé	N	ΔE (eV)	m_{tot}	m_x	m_y	m_z	Gap (eV)	nature
NiVAl	18	0.001	0.0	0.00	0.00	0.00	0.10	SM
NiVGa	18	0.030	0.0	0.00	0.00	0.00	0.18	SM

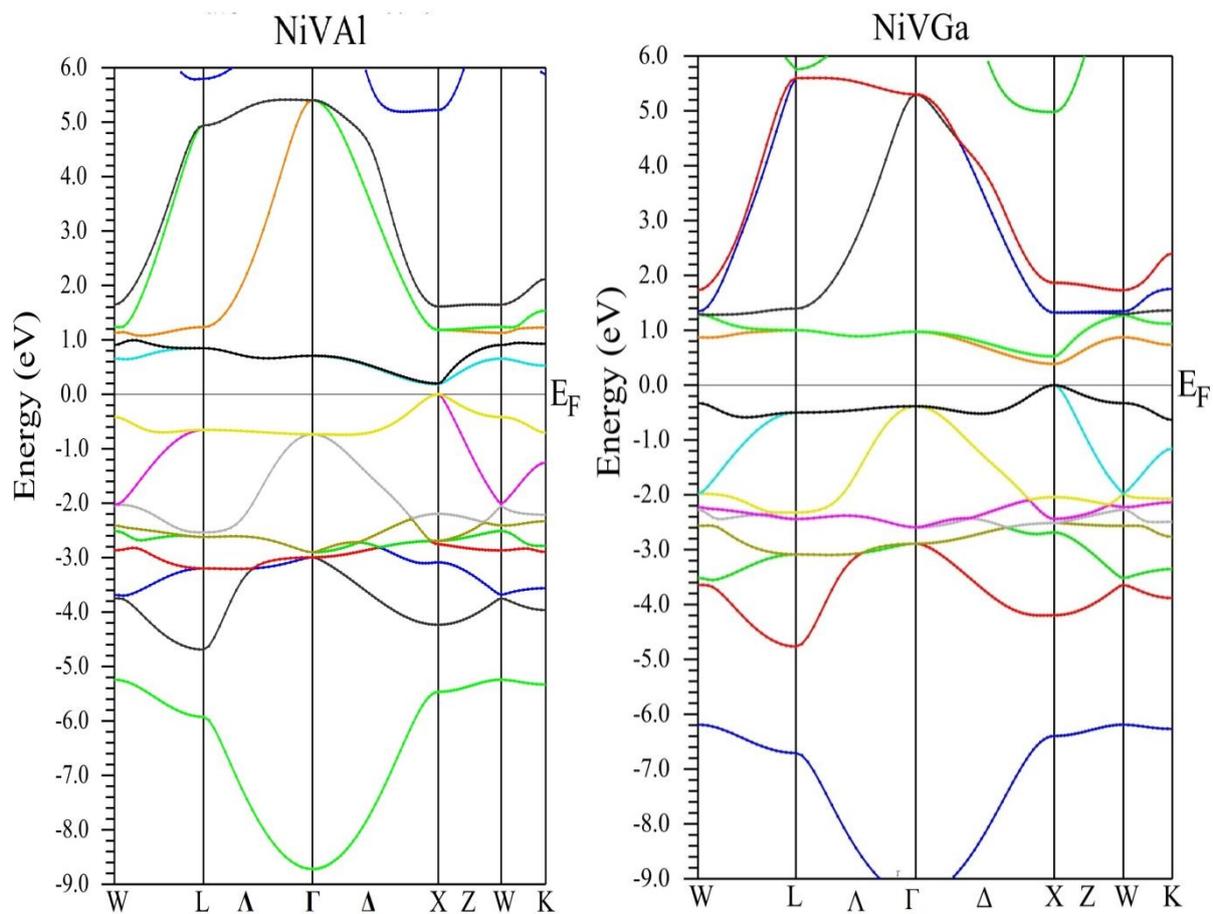


Figure 16 : La structure de bandes des composés NiVAI et NiVGa .

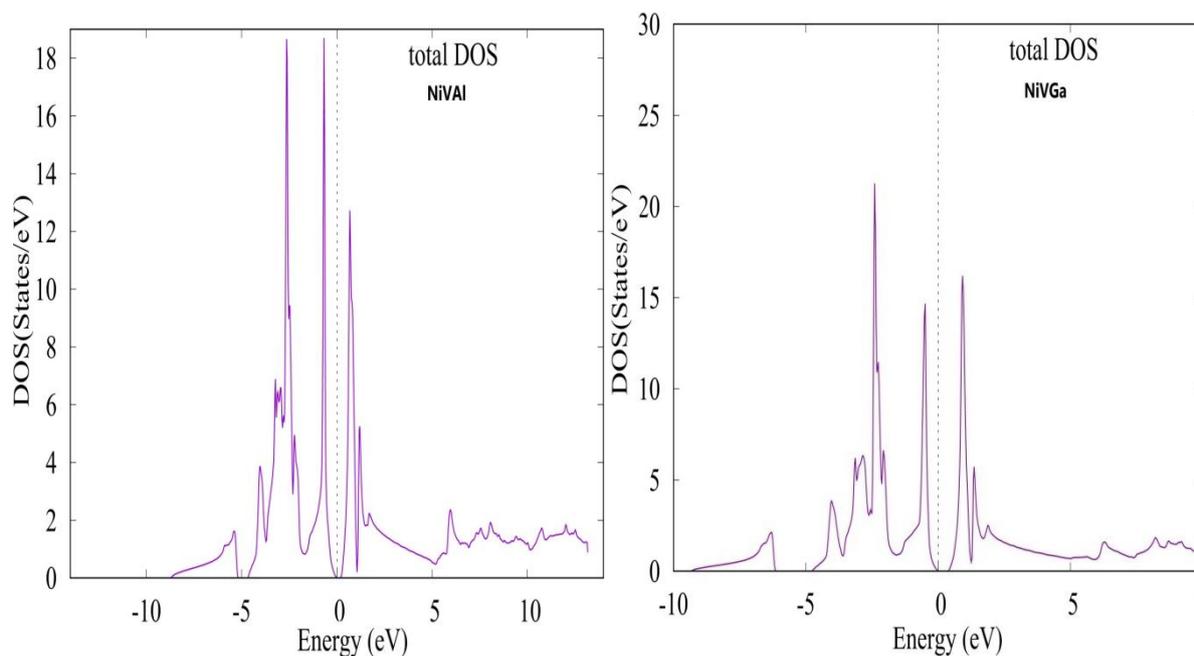


Figure 17 : Densité d'états, totale pour les deux composés NiVAI et NiVGa.

6. Les propriétés optiques :

Dans cette partie on étudie les différentes propriétés optiques des matériaux NiVAI et NiVGa qui présentent un intérêt scientifique très intéressant.

Plusieurs propriétés optiques comme par exemple la fonction diélectrique $\epsilon(E)$ où $E = \hbar\omega$, la réflectivité, le coefficient d'absorption sont reliés à la structure de bande du cristal et la densité d'états. La constante diélectrique du solide, qui peut être décomposée en une partie réelle et une partie imaginaire, va déterminer sa réponse suite à l'application d'un champ électrique: $\epsilon(\mathbf{E}) = \epsilon_1(\mathbf{E}) + i\epsilon_2(\mathbf{E})$. [23]

La fonction diélectrique peut être déterminée directement par plusieurs méthodes parmi d'elles la spectroscopie. La détermination des deux parties de la fonction diélectrique réelle et imaginaire nous permet de déterminer d'autres propriétés optiques telles que la réflectivité et sa dérivée, la conductivité optique, l'indice de réfraction $n(E)$, coefficient d'absorption dans le milieu condensée. [24-27].

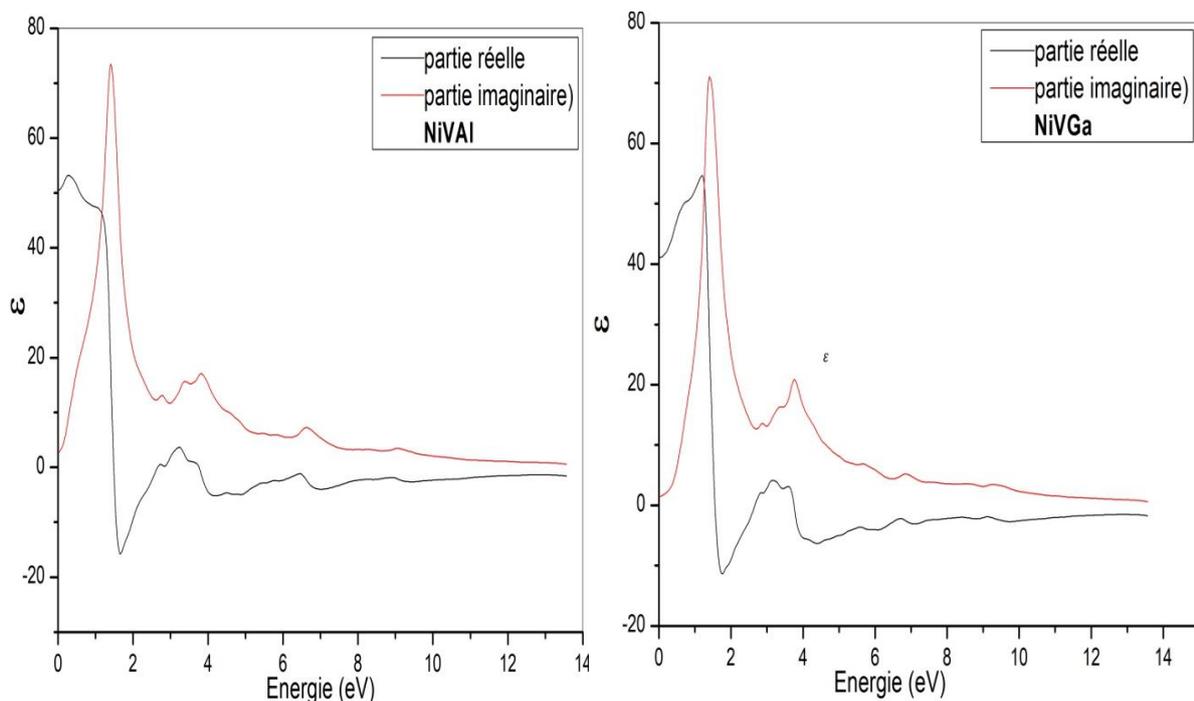


Figure 18 : La partie réelle et imaginaire de la fonction diélectrique pour NiVAI et NiVGa

L'interaction de la lumière avec le milieu est exprimée par l'indice de réfraction complexe. Cette quantité $N(\omega) = n(\omega) + ik(\omega)$ peut être obtenue facilement, car on connaît la partie réelle et imaginaire de la fonction diélectrique. Ou l'indice de réfraction réel $n(\omega)$ et le coefficient d'extinction que l'on appelle également l'indice d'atténuation $k(\omega)$ peuvent être donnés par les deux équations suivantes :

$$n(\omega) = \sqrt{\frac{\sqrt{\epsilon_1(\omega)^2 + \epsilon_2(\omega)^2} + \epsilon_1(\omega)}{2}}$$

$$k(\omega) = \sqrt{\frac{\sqrt{\epsilon_1(\omega)^2 + \epsilon_2(\omega)^2} - \epsilon_1(\omega)}{2}}$$

On trace dans la figures 21 l'indice de réfraction réel n(E) des matériaux NiVX (X=Al,Ga) en fonction de l'énergie. [24-25]

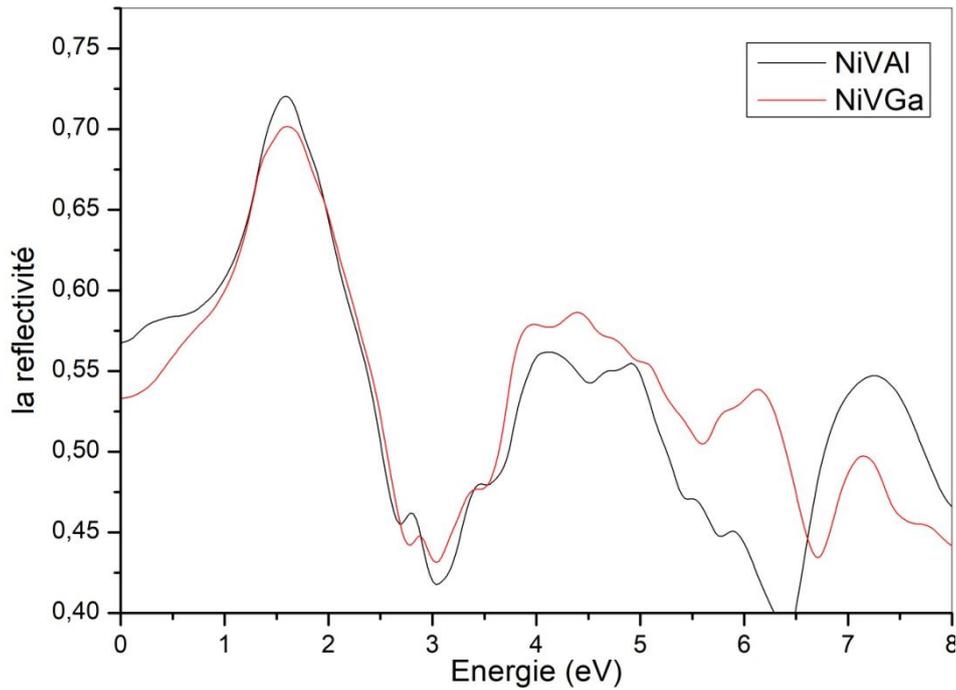


Figure 19 : Le spectre de la réflectivité R(E) pour NiVAl et NiVGa

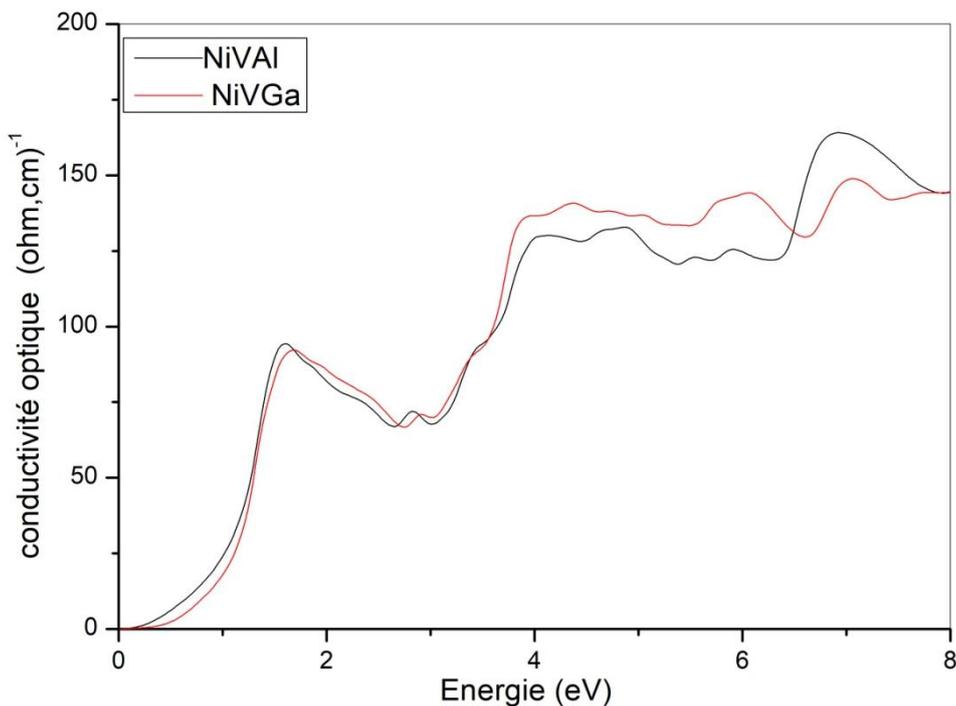


Figure 20: Le spectre de la partie réelle de la photoconductivité pour NiVAI et NiVGa

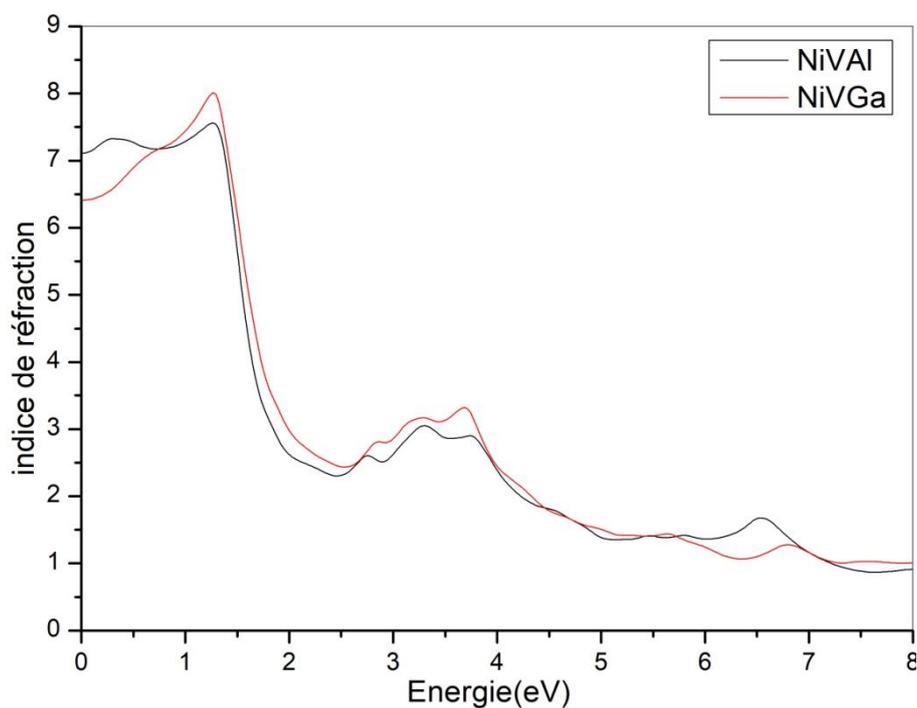


Figure 21 : L'indice de réfraction $n(E)$ de NiVAI et NiVGa.

On remarque que les deux matériaux sont bon réflecteurs dans la région du visible de 1 à 2 eV. (Fig. 19).

Les courbes de la conductivité sont en accord avec la région de la bande interdite où elle est nulle pour les deux composés. [27] (Fig. 20).

Les courbes de dispersion de l'indice de réfraction des composés NiVAl et NiVGa (Fig. 21) montrent que les deux composés sont similaires pour les hautes fréquences, mais aux alentours de zéro et jusqu'à 2eV, l'indice de réfraction de NiVAl présente une décroissance tandis que c'est le contraire pour NiVGa, puis pour les deux, il chute. L'indice de réfraction montre une valeur maximum de 8.4 et de 8.1 à 0.1 et 0.7 eV pour NiVAl et NiVGa respectivement, suivi d'un pic secondaire à 2.6 et à 3eV respectivement, ce qui est caractéristique de la gamme de Drude.

Conclusion générale :

Dans ce travail, nous avons effectué une recherche détaillée sur les propriétés structurale, élastique, électronique et propriétés optiques des composés demi-Heusler $NiVX(X=Al, Ga)$, en employant la méthode (FP-LAPW) dans l'approximation du gradient généralisé (GGA). Récapitulons les conclusions les plus importantes discutées ci-dessus :

(1) Nous avons déterminé les propriétés de l'état fondamental, y compris le paramètre de maille, le module de compressibilité et sa dérivé de pression. Pour $NiVAl$, les données disponibles sont compatibles à nos calculs.

(2) Pour les composés considérés $NiVX(X=Al, Ga)$, nous avons calculé les constantes élastiques C_{ij} , Le module de Young E , le module de cisaillement G , le coefficient de Poisson ν , la vitesse du son.

(3) Les valeurs calculées du coefficient de Poisson indiquent que ces composés sont dominés par des liaisons ioniques.

(4) La structure de bande et la densité d'états montre que ces composés sont semi-conducteurs paramagnétiques avec un gap profond autour de la symétrie élevée suivant (Γ, X, W), avec une largeur égale à 0.12eV approximativement pour $NiVAl$ et à 0.30 eV pour $NiVGa$ respectivement..

(5) Nous avons analysé les courbes spectrales de la fonction diélectrique complexe, de la réflectivité et de la conductivité électrique pour identifier les propriétés optiques.

(6) La réflectivité élevée des composés étudiés dans la région visible.

References

- [1] Gao S. *Comput Phys Commun* 2003;153:190.
- [2] Schwarz K. *J Solid State Chem* 2003;176:319.
- [3] Blaha P, Schwarz K, Madsen GKH, Kvasnicka D, Luitz J, WIEN2k, an augmented plane wave plus local orbitals.
- [4] Schwarz K, Blaha P, Madsen GKH. *Comput Phys Commun* 2002;147:71.
- [5] Madsen GKH, Blaha P, Schwarz K, Sjöstedt E, Nordström L. *PhysRev B* 2001;64:195134.
- [6] Hohenberg P, Kohn W. *PhysRev* 1964;136:86.
- [7] Perdew JP, Zunger A. *PhysRev B* 1981;23:5048. Local orbitals program for calculating crystal properties, Vienna University of Technology, Austria; 2001.
- [8] Monkhorst HJ, Pack JD. *PhysRev B* 1976;13:5188.
- [9] H.C. Kandpal, C. Felser and R. Seshadri, Covalent bonding and the nature of band gaps in some half-Heusler compounds, *J. Phys. D: Appl. Phys.* 39 (2006) 776–785.
- [10] Murnaghan FD. *ProcNatlAcadSci USA* 1944;30:244.
- [11] M. J. Mehl, *Phys. Rev. B* 47, 2493 (1993).
- [12] O. L. Anderson, *J. Phys. Chem. Solids* 24, 909 (1963).
- [13] Schreiber E, Anderson OL, Soga N. *Elastic constants and their measurements*. New York: McGraw-Hill; 1996
- [14] I. N. Frantsevich, F. F. Voronov, S. A. Bokuta, *Elastic Constants and Elastic Moduli of Metals and Insulators* edited by I. N. Frantsevich(Naukova Dumka, Kiev, 1983), pp. 60-180.
- [15] D. C. Wallace, *Thermodynamics of Crystals*, Wiley New York, 1972. Chapter 1.
- [16] Physical properties of Silicon (Si). Ioffe Institute Database.
- [17] Computational Search for Better Thermoelectric Performance in Nickel-Based Half-Heusler Compounds ; *ACS Omega* 2021, 6, 18269–18280 ;
- [18] 10.1103/PhysRevB.95.024411 ; Computational investigation of half-Heusler compounds for spintronics applications
- [19] Khenata R, Bouhemadou A, Reshak AH, Ahmed R, Bouhafs B, Rached D, et al. *Phys Rev B* 2007;75:195131.
- [20] Nanda B R K and Dasgupta S 2003 *J. Phys.: Condens. Matter* 15 7307
- [21] Galanakis I, Dederichs P H and Papanikolaou DOI: 10.1103/PhysRevB.66.134428 (2002)
- [22] H. C. Kandpal, C. Felser, R. Seshadri . arXiv:cond-mat/0509472v1
- [23] M. S. Dresselhaus, G. Chen, M. Y. Tang, R. Yang, H. Lee, D. Wang, Z. Ren, J.-P. Fleurial and P. Gogna, *Advanced Materials* 19, 1-12 (2007).
- [24] J. M. D. COEY Trinity College, Dublin. *Magnetism and Magnetic Materials*. CAMBRIDGE UNIVERSITY PRESS
- [25] Ambrosch-Draxl C, Sofo JO. *Comput Phys Commun* 2006;175:1.
- [26] M. Dressel, G. Gruner. *Electrodynamics of Solids, Optical Properties of electrons in Matter*(Cambridge.2003)
- [27] Mavropoulos Ph, Lezaic M, and Blugel S 2005 preprint: cond-mat/0506079.
- [28] O. Beckstein, J. E. Klepeis, G. L. W. Hart, O. Pankratov, *Phys. Rev. B* 63 (2001) 134112.

[29] Hachemaoui M et al. FP-FP-LAPW study of the elastic, électronique and optical properties of the filled skutterudites CeFe₄As₁₂ and CeFe₄Sb₁₂. Curr. Opin. Solid State Mater. Sci. (2009), doi:10.1016/j.cossms.2009.04.004

ملخص

في هذه المذكرة قمنا بدراسة الخواص البنيوية، والإلكترو- الضوئية لمركبات أو خلائط هوسلر (Heusler) وخاصة أنصاف هوسلر. في الفصل 1 عرض موجز حول عائلة هذه المركبات ومختلف التحديات اللازم التغلب عليها والتحكم فيها من أجل تطبيقات واعدة لأنصاف هوسلر كما هو الحال بالنسبة للسلسلة المدروسة في الفصل 3 $NiVX(X=Al, Ga)$.

في هذا العمل وفي الفصل 3، استخدمنا طريقة (FP-LAPW) المدمجة في برنامج WIEN2k لدراسة الخصائص البنيوية، الإلكترونية والبصرية لهذه المركبات.

الكلمات المفتاحية مركبات هوسلر، معامل بواسون، درجة حرارة دابي، الناقلية الضوئية، العزم المغنطيسي، الانعكاس، أشباه المعادن، DFT, FP-LAPW.

Abstract

This dissertation has allowed the study of structural, and optoelectronic properties of Heusler compounds and especially the half-Heusler. The brief presentation of in Chapter 1 outlines the key physical challenges to overcome to modulate and tune the electrons spin in promising applications based half -metals and semi-metals as is the case of $NiVX(X=Al, Ga)$ series. In this work and to Chapter 3, we used the ab initio method (FP-LAPW) implemented in WIEN2k code to examine the magnetic, structural, electronic and optical properties these Heusler alloys of Al and Ga.

Key words: Heusler compounds, DFT, FP-LAPW, Poisson's ratio, temperature Debye, magnetic moment, optical conductivity and reflectivity.

Résumé

Ce mémoire a permis l'étude des propriétés structurale, etopto électronique des composés Heusler et spécialement les demi-Heusler. La présentation au chapitre1 souligne les principaux enjeux physiques dans des applications prometteuses à base de demi métaux et semi-métaux comme c'est le cas de la série $NiVX(X=Al, Ga)$. Dans ce travail et au chapitre3, on a utilisé la méthode ab initio FP-LAPW implémentée dans le code WIEN2k pour examiner les propriétés magnétique, structurale, électronique et optique de ces alliages Heusler à base de Al et Ga.

Mots clés : Composésde Heusler, DFT, FP-LAPW, coefficient de Poisson, température Debye, moment magnétique, conductivité et réflectivité optique.