

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE

MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR

ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE

UNIVERSITE « Dr. TAHAR MOULAY » DE SAIDA

FACULTE DES SCIENCES

DEPARTEMENT DE PHYSIQUE



MEMOIRE

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

Spécialité : PHYSIQUE

Option : Physique des matériaux

Par

BELFARH FATMA

Sur le thème

**Etude des propriétés structurales, électroniques et élastiques des
matériaux VC et ThC par la méthode FP-LAPW**

Soutenu le : 10/07/2019 devant le jury composé de :

M. Elkeurti Mohammed	Pr	Université Dr. Tahar Moulay de Saida	Président
M^{elle}. Ould kada Mokhtaria	MCB	Université Dr. Tahar Moulay de Saida	Encadreur
M^{me}. Benhalima Nadia	MCA	Université Dr. Tahar Moulay de Saida	Examineur

Année Universitaire 2020 - 2021

**Etude des propriétés structurales, électroniques et élastiques des
matériaux VC et ThC par la méthode FP-LAPW**

Dédicaces

Je dédie ce modeste travail à

Les plus chères personnes dans ma vie : ma mère et mon père.

Toute ma famille

Tous les professeurs de l'université de Saida.

Mes amis et collègues et tous ceux qui m'ont encouragé.

A celui qui était avec moi par son encouragement et m'a aidé à la réalisation de ce travail.

«Mon enseignante : ould kada mokhtaria»

...Merci beaucoup.

Remerciements

Avant tout, El hamdou Li « Allah » qui m'a aidé à réaliser ce travail.

Lors de la rédaction de cette partie, il nous est vraiment difficile de choisir les mots adéquats pour exprimer notre gratitude, soit en cherchant des termes généraux pour remercier chaque personne en les classant dans un groupe, soit en les citant un par un en s'assurant qu'aucune personne n'ait été oubliée.

Nous remercions très sincèrement «ould kada mokhtaria», maître de conférence B à l'université de Saïda, pour nous avoir permis d'effectuer dans d'excellentes conditions ce mémoire de fin d'étude, pour son écoute, son encadrement efficace et son soutien tout au long de ce travail. Pour m'avoir suivi durant mon travail de mémoire, pour ses conseils précieux et la compétence de son encadrement.

Au terme de nos études, il nous est agréable de pouvoir remercier tous nos enseignants (es) de département de physique de la Faculté des Sciences de l'université de Dr. TAHAR MOULAY de Saida qui ont participé à notre formation scientifique,

Enfin, nous aimerons formuler toute notre reconnaissance aux personnes ayant participé de près ou de loin à l'élaboration de ce modeste travail.

Table des matières

Dédicace	
Remerciement	
Liste des figures	I
Liste des tableaux	Ii
Introduction.....	01

Chapitre I: Théorie De La Densité Fonctionnelle DFT

I.1.Introduction.....	04
I-2. Équation deSchrödinger	05
I.3. Approximation de Born-Oppenheimer.....	06
I.4. Approximation de Hartree –Fock.....	07
I.5. Théorie de la fonctionnelle de la densité(DFT).....	08
I.5.1. .Introduction	08
I.5.2. Théorème de Hohenberg etKohn.....	09
I.5.3.Traitement de l'échange et de corrélation	13
I.5.4.a. .Explication de l'approche de Hohenberg et Kohn.....	13
I.5.5.b. Approximation locale (LDA).....	14
I.5.6. L'approximation du gradient généralis(GGA)	16
Références bibliographies.....	18

Chapitre II: La méthode LAPW

II.1.Introduction.....	19
II.2. La méthode des ondes planes augmentées linéarisées (FPLAPW).....	20
II.2.1. La méthode APW.....	23
II.2.2. Principe de la méthode LAPW.....	23
II.3. Les rôles des énergies linéarisation.....	25
II.4.1. La méthodeLAPW+LO.....	26
II.4.2. La méthode APW+lo.....	26
II.5. Le concept de la méthode FPLAPW.....	27
II.6. Wien2k.....	28
Références bibliographiques.....	31.

Chapitre III : Résultats et Discussions

III.1.Introduction	32
III.2. La méthode de calcul	33
III.3.Propriétés Structurales	34
III.4. Propriétés électroniques	36
III.4.1 . Structure des bandes d'énergie.....	36
III.4.1 . Structure des bandes d'énergie.....	36
III.5.les propriétés mécaniques	41
a .les constantes élastiques.....	41
Références bibliographies	42

Conclusion Générale

Conclusion	43
Résumé	44

Liste des figures

Figure I-1 : (1) système réel constitué de plusieurs électrons en interaction mutuelle, (2) système fictif de même énergie et de même densité électronique que le système réel

Figure I.2 : Processus auto-cohérent de kohn et sham.

Figure II.1: Potentiel « Muffin-Tin »

Figure II.2 : Organigramme du code WIEN2k [4].

Figure III.1 : variation de l'énergie totale en fonction du volume du **VC**.

Figure III.2 : variation de l'énergie totale en fonction du volume du **ThC**.

Figure III.3: La structure de bande électronique de **VC**.

Figure III.4: La structure de bande électronique de **ThC**.

Figure III.5: la densité d'état totale (TDOS) du **VC**.

Figure III.6: la densité d'état totale (TDOS) du **ThC** .

Liste des tableaux

Tableau III.1 : les valeurs de rayon muffin-tin et la configuration électronique des composés VC et ThC.

Tableau III-2: Calcul de la constante du réseau a_0 , module de compressibilité B_0 et la première dérivée du module de compressibilité B'_0 des composés VC et ThC.

Tableau III.3: Les constantes élastiques C_{11} , C_{12} et C_{44} en (GPa) des composés VC et ThC dans la structure NaCl.

Introduction

La physique du solide a connu de nombreuses réussites dans le domaine de la modélisation et la prédiction des propriétés des matériaux, notamment de leurs propriétés électroniques et optiques. Le développement des matériaux en générale, a toutefois considérablement progressé durant le dernier siècle depuis que les scientifiques ont découvert la relation entre la structure élémentaire de la matière et ses propriétés. La science des matériaux a permis de modéliser des milliers des matériaux avec des caractéristiques spécifiques qui répondent aux besoins d'une industrie en pleine expansion [1].

Nous nous intéressons dans ce travail par les composés VC et ThC, il appartient à la famille des carbures de métaux de transitions qui ont une importance scientifique et technique considérable en raison de leurs nombreuses applications dans les industries des matériaux résistants à la chaleur et des matériaux durs. Ils ont une grande diversité de propriétés notamment [2].

- physiques : réfractaires, conductivités thermiques similaires à celles de métaux, parfois supraconducteur grande résistance à l'abrasion, dureté.
- chimiques : stables aux attaques chimiques, nombreuses propriétés catalytiques proche de celles des métaux nobles.

Par conséquent, les carbures des métaux de transition peuvent être utilisés presque dans tous les domaines technologiques. Des nombreuses études expérimentales et théoriques au fil des années ont été publiées sur les propriétés des carbures [3,4]

L'objectif de ce travail est l'étude approfondie des propriétés structurales, électroniques, et élastiques des composés XC(X : V et Th), dans les conditions normales (pression ambiante).votre recherche est basé sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) [5] et en utilisant l'approximation généralisée du gradient (GGA) paramétrisée par Perdew, Burke et Ernzerhof pour le traitement de l'interaction d'échange et de corrélation. Le travail que nous présentons dans ce mémoire comprend trois chapitres :

Dans le premier chapitre de ce travail nous rappellerons les principes de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) et de la méthode du pseudo-potentiel ab initio.

Dans le deuxième chapitre le principe de la méthode des ondes planes augmentées et linéarisées (FP-LAPW), et nous terminons le code WIEN2K.

Dans le troisième chapitre démontra nos résultats numériques obtenus, concernant les propriétés structurales, électroniques et élastiques pour les deux composés VC et ThC. Nos résultats obtenus sont analysés, confrontés et comparés avec les valeurs expérimentales et théoriques d'autres chercheurs. Finalement, notre modeste travail est achevé par une conclusion générale de cette étude.

Référence :

[1] Oudina Meryem. Etude ab initio des propriétés fondamentales du Carbure de Lutécium. Mémoire de Master université de M'silla, physique des matériaux ,04/07/2019 ,48p.

[2] BERREZOUG Hiba Imane. Etude abinitio De La Stabilité Structurale Des Carbures De Métaux De Transition M_7C_3 (M= Fe, Mn et Cr). Mémoire de magister université Abou Behr Belkaid-Tlemcen, Physique des matériaux, 2010, 51p

[3] Dawson WD, sale FR. metall trans A 1980

[4] Small M, Ryba E. Mtall trans A 1981

[5] P. Hohenberg, W. Kohn, Phys. Rev. 136 , B864 (1964).

Théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)

I.1 Introduction :

Les propriétés physiques d'un système solide, illustrées par l'image d'électrons légers en mouvement autour de noyaux lourds, dépendent du comportement de sa structure électronique. La mécanique quantique fournit le cadre idéal à cette étude. Une description complète d'un système quantique à N électrons nécessite le calcul de la fonction d'onde correspondante : $\Psi(r_1, r_2, r_3 \dots, r_N)$ (Le spin est omis ici pour raison de simplicité). En principe ceci peut être obtenu à partir de l'équation de Schrödinger indépendante du temps, $H\Psi = E\Psi$. Cette équation ne possède des solutions analytiques que dans le cas de l'atome d'Hydrogène. En pratique, pour un solide de plusieurs atomes, le potentiel subi par chaque électron et imposé par le mouvement, non seulement des plus proches voisins mais également par l'ensemble des autres électrons du système réel. Ceci nécessiterait la solution d'une équation de Schrödinger avec un nombre considérable d'équations différentielles simultanées. En général, il n'est pas possible à résoudre cette équation recours à des approximations s'impose. Dans la suite de notre travail nous allons exposer des différentes approches conduisant à la formulation et la mise en œuvre de la théorie de la fonctionnelle de densité (DFT). La DFT est une reformulation du problème quantique à N corps en un problème portant uniquement sur la densité électronique. Aujourd'hui, la DFT constitue l'une des méthodes les plus utilisées pour les calculs quantiques de structure électroniques du solide. La réduction du problème de qu'elle apporte permet de rendre accessible au calcul l'état fondamental d'un système comportent un important nombre d'électrons [1].

I. 2-L'équation de Schrödinger d'un solide cristallin :

L'équation de Schrödinger est l'équation de base de la physique théorique des solides. Elle permet de trouver les énergies et les fonctions d'ondes associées aux régimes stationnaires d'un système donné. Pour un système composé N_e électrons de coordonnées \vec{r}_i et de masse m_e et charge e , et N_N noyaux de coordonnées \vec{R}_N et de nombre atomique Z_N et de masse m_N , l'équation de Schrödinger s'écrit [2] (pour des effets relativistes, nous devons employer l'équation du Dirac) :

$$(H - E)\Psi = (T_e + T_n + V_{ee} + V_{en} + V_{nn} - E)\Psi = 0 \dots \dots \dots \text{(I. 1)}$$

Où $T_e = \frac{-\hbar^2}{2m_e} \sum_{i=1}^{N_e} \nabla_i^2$; est l'énergie cinétique des électrons

$$T_n = \frac{-\hbar^2}{2} \sum_{N=1}^{N_N} \frac{\nabla_N^2}{m_N}$$
 ; est l'énergie cinétique des noyaux

$$V_{nn} = \sum_{N=1}^{N_N} \sum_{N' < N} \frac{Z_N Z_{N'} e^2}{|\vec{R}_N - \vec{R}_{N'}|}$$
 ; est l'énergie potentielle de l'interaction entre les noyaux

$$V_{ee} = \sum_{i=1}^{N_e} \sum_{j < i} \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|}$$
 ; est l'énergie potentielle de l'interaction entre les électrons

$$V_{en} = \sum_{i=1}^{N_e} \sum_{N=1}^{N_N} \frac{Z_N e^2}{|\vec{R}_N - \vec{r}_i|}$$
 ; est l'énergie potentielle de l'interaction (électrons – noyaux)

Pour connaître l'énergie et la fonction d'onde du système il faut résoudre cette équation à plusieurs variables, ce problème est connu en physique théorique sous le nom problème à plusieurs corps, et c'est pratiquement impossible même pour les systèmes d'un nombre de particules peu élevé.

I.3- L'approximation de Born Oppenheimer :

Le noyau est constitué des protons et de neutrons (la masse de proton est proche à celle de neutron), la masse du proton est 1836 supérieure à celle de l'électron. Par conséquent, on peut négliger en 1ère approximation l'énergie cinétique des noyaux devant celle des électrons, c'est 1 approximation dite adiabatique de Born Oppenheimer, on peut écrire la fonction d'onde dans ce cas comme [2] :

$$(\{\vec{r}_i\}, \{\vec{R}_N\}) = \Phi_{\vec{R}_N}(\{\vec{r}_i\}, X\{\vec{R}_N\}) \dots \dots \dots \text{(I. 2)}$$

Où $\Psi_n(\{\vec{r}_i\})$ et $X(\{\vec{R}_N\})$ sont respectivement la fonction d'onde électronique et la fonction d'onde des noyaux figés. Si on remplace l'équation (I.2) dans (I.1) on peut montrer que :

$$\left\{ \frac{-\hbar^2}{2m_e} \left(\sum_{i=1}^{N_e} \Delta_i \right) + \sum_{i=1}^{N_e} \sum_{j < i} \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} + \sum_{N=1}^{N_N} \sum_{N' < N} \frac{Z_N Z_{N'} e^2}{|\vec{R}_N - \vec{R}_{N'}|} \sum_{i=1}^{N_e} \sum_{N=1}^{N_N} \frac{Z_e e^2}{|\vec{R}_N - \vec{r}_i|} \right\} \Phi_{\vec{R}_N}(\{\vec{r}_i\}) = E_{el}(\vec{R}_N) \Phi_{\vec{R}_N}(\{\vec{r}_i\}) \dots \dots \dots \text{(I. 3)}$$

La fonction $\Phi_{\vec{R}_N}(\{\vec{r}_i\})$ est une fonction propre de l'hamiltonien avec la valeur propre $E_{el}(\{\vec{R}_N\})$ pour les positions (\vec{R}_N) des noyaux figés. Born et Oppenheimer ont montré que le mouvement des noyaux est régi par l'équation suivante :

$$\left[\frac{-\hbar^2}{2} \sum_{N=1}^{N_N} \frac{\Delta_N}{m_N} E_{el}(\vec{R}_N) X(\{\vec{R}_N\}) = E_{nuc1}(\{\vec{R}_N\}) \right] \dots \dots \dots \text{(I. 4)}$$

Où $E_{el}(\{\vec{R}_N\})$ est l'énergie électronique évaluée par l'équation (I.3) et E_{nuc1} est l'énergie des noyaux. Cependant, numériquement, pour décrire la fonction d'onde nous avons besoin des points de l'ordre de M^N (où M est le nombre de décompositions de l'espace, et N est le nombre d'électron). Ainsi la description directe pour une telle fonction d'onde est pratiquement impossible, excepté par quelques méthodes statiques (méthodes de Monte Carlo quantique).

I. 4-L'approximation de Hartree-Fock :

L'approximation de Born-Oppenheimer montre que la fonction d'onde des électrons doit satisfaire l'équation stationnaire de Schrödinger [3] :

$$H_e \Psi_e = E_e \Psi_e \dots\dots\dots (I. 5)$$

En remplaçant l'hamiltonien He par son expression, la relation (I.5) devient :

$$\left[\sum_i \left(\frac{\hbar^2}{2m_e} \Delta_i \right) + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} U_{ij} + \sum_{i,\alpha} U_{i\alpha} \right] \Psi_e = E_e \Psi_e \dots\dots\dots (I. 6)$$

Cette dernière équation peut être résolue pour une seule particule. Les interactions n'existantes pas entre les électrons ($U_{ij} = 0$), on peut décomposer, dans ces conditions, l'équation (I.6) en un système de plusieurs équations. Cependant, il faut trouver un moyen mathématique qui permette de tenir compte des interactions électroniques tout en conservant le système d'électrons indépendant. Dans ce but, Hartree a introduit un champ extérieur dont lequel chaque électron peut se mouvoir indépendamment des autres. Ainsi, l'hamiltonien peut être mis sous la forme suivante :

$$H_e = \sum_{i=1}^n H_i \dots\dots\dots (I. 7)$$

Où l'hamiltonien correspondant à l'électron (i) vaut :

$$H_i = \frac{-\hbar^2}{2m_e} \Delta_i + V(r_i) + \Omega_i(r_i) \dots\dots\dots (I.8)$$

$\Omega_i(r_i)$ Représente l'énergie potentielle d'un électron (i) soumis à l'action du champ moyen produit par tous les autres électrons et $V(r_i)$ représente l'énergie potentielle de cet électron dans le champ moyen produit par tous les noyaux du cristal. Puisque l'hamiltonien ne renferme plus de termes représentant les énergies d'interactions des électrons, la forme de la fonction d'onde totale est le produit de fonctions d'onde de chacun des électrons.

Par conséquent, l'énergie est la somme des énergies de tous les électrons [4,5] :

$$\Psi_{\sigma}(r_1 r_2 r_3 \dots r_N) = \prod_i^n \Psi_i(r_i) \dots \dots \dots (I.9)$$

$$E_{\sigma} = \sum_i^n E_i \dots \dots \dots (I.10)$$

I.5- Théorie de la fonctionnelle de la densité :

I. 5-1. Introduction :

Dans le formalisme de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT), l'énergie est exprimée en fonction de la densité électronique selon L. H. Thomas (1927), E. Fermi (1927, 1928) et P. A. Dirac (1930) sur le modèle du gaz d'électrons non interagissant. Le but de la DFT est de déterminer des fonctionnelles qui permettent de donner une relation entre la densité électronique et l'énergie [6]. La DFT a véritablement débuté avec les théorèmes fondamentaux de Hohenberg et Kohn en 1964 [7], qui établissent une relation fonctionnelle entre l'énergie de l'état fondamental et sa densité électronique. Les deux théorèmes montrent l'existence d'une fonctionnelle de la densité qui permet de calculer l'énergie de l'état fondamental d'un système.

I.5-2. Théorème de Hohenberg et Kohn :

➤ *Premier théorème :*

Le premier théorème de Hohenberg et Kohn montre que la densité électronique est la seule fonction nécessaire pour obtenir toutes les propriétés électroniques d'un système. Par conséquent l'énergie totale du système à l'état fondamental est également une fonctionnelle unique de la densité électronique, soit :

$$E = E[\rho^{\vec{r}}] \dots \dots \dots (I.11)$$

Théorème est à la base de la théorie de la fonctionnelle de la densité. Par conséquent, la densité électronique détermine de façon unique l'opérateur hamiltonien du système. Ainsi

en connaissant la densité électronique, l'opérateur hamiltonien peut être déterminé, et à travers ce hamiltonien, les différentes propriétés du matériau peuvent être calculées.

Ce premier théorème peut être étendu aux systèmes à spin polarisé où l'énergie totale du système ainsi que toutes les autres propriétés de l'état fondamental sont des fonctionnelles à la fois de la densité de spin up (\uparrow) et de la densité de spin down (\downarrow) :

$$E = E(\rho \uparrow, \rho \downarrow) \dots \dots \dots (I.12)$$

➤ **Le deuxième théorème :**

Le deuxième théorème de Hohenberg et Kohn montre que pour un potentiel $V_{ext}(\vec{r})$ et un nombre d'électrons N donnés, la fonctionnelle de la densité qui permet d'accéder à ψ

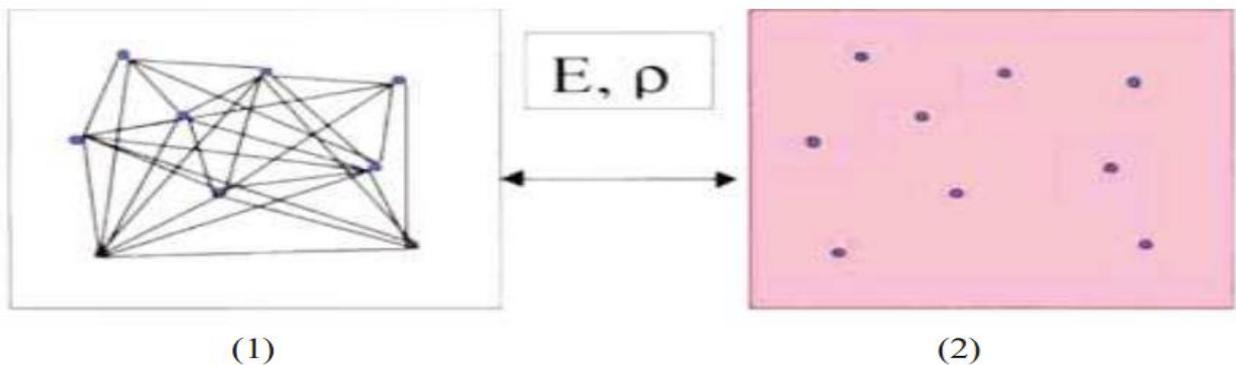


Fig I-1 :(1) système réel constitué de plusieurs électrons en interaction mutuelle, (2) système fictif de même énergie et de même densité électronique que le système réel

L'expression de l'énergie d'un système contenant N électrons interagissant entre eux prend la forme suivant :

$$E(\rho) = T_0 + V_H(\rho) + V_{xc}(\rho) + V_{ext}(\rho) \dots \dots \dots (I.14)$$

Avec :

$$V_{ext}(\rho) = \int \rho(\vec{r}) V_{ext}(\vec{r}) d\vec{r} \dots \dots \dots (I.15)$$

L'hamiltonien correspondant est désigné par hamiltonien de Kohn et Sham et s'écrit :

$$\hat{H}_{KS} = \hat{T}_0 + \hat{V}_H + \hat{V}_{xc} + \hat{V}_{ext} \dots \dots \dots (I.16)$$

$$\hat{H}_{KS} = \frac{-\hbar^2}{2m_e} \vec{\nabla}_i^2 + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \int \frac{\rho(\vec{r}')}{|\vec{r}-\vec{r}'|} d\vec{r}' + V_{xc} + V_{ext} \dots \dots \dots (I.17)$$

Le potentiel d'échange et de corrélation V_{xc} est la dérivée de la fonctionnelle de l'énergie d'échange et de corrélation:

$$\hat{V}_{xc} = \frac{\delta V_{xc}(\rho)}{\delta \rho} \dots \dots \dots (I.18)$$

La densité exacte de l'état fondamental d'un système à N électrons est :

$$\rho(\vec{r}) = \sum_{i=1}^N \varphi_i(\vec{r}) \varphi_i(\vec{r}) \dots \dots \dots (I.19)$$

Où $\varphi_i(\vec{r})$ est la fonction d'onde d'une seule particule qui décrit mathématiquement des quasiparticules et non les fonctions d'ondes des électrons, et qui est la solution de l'équation de Kohn et Sham à une particule:

$$\hat{H}_{KS} \varphi_i = \epsilon_i \varphi_i \dots \dots \dots (I.20)$$

$$\left[\frac{-\hbar^2}{2m_e} \vec{\nabla}_i^2 + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \int \frac{\rho(\vec{r}')}{|\vec{r}-\vec{r}'|} d\vec{r}' \right] \varphi_i = \epsilon_i \varphi_i \dots \dots \dots (I.21)$$

Cette approche donne une description basée sur N fonctions d'ondes à un électron (φ_i) au lieu de la fonction d'onde de N électrons (Ψ). Ceci implique la résolution de N équations de Schrödinger "mono-électroniques". Cela nous amène à réécrire le problème sous la forme de trois équations connues par équations de Kohn et Sham.

L'équation de Schrödinger à résoudre dans le cadre de cette approche est ainsi de la forme :

$$\left[\frac{-\hbar^2}{2m_e} \nabla_i^2 + V_{eff} \right] \varphi_i = \varepsilon_i \varphi_i \dots\dots\dots(I.22)$$

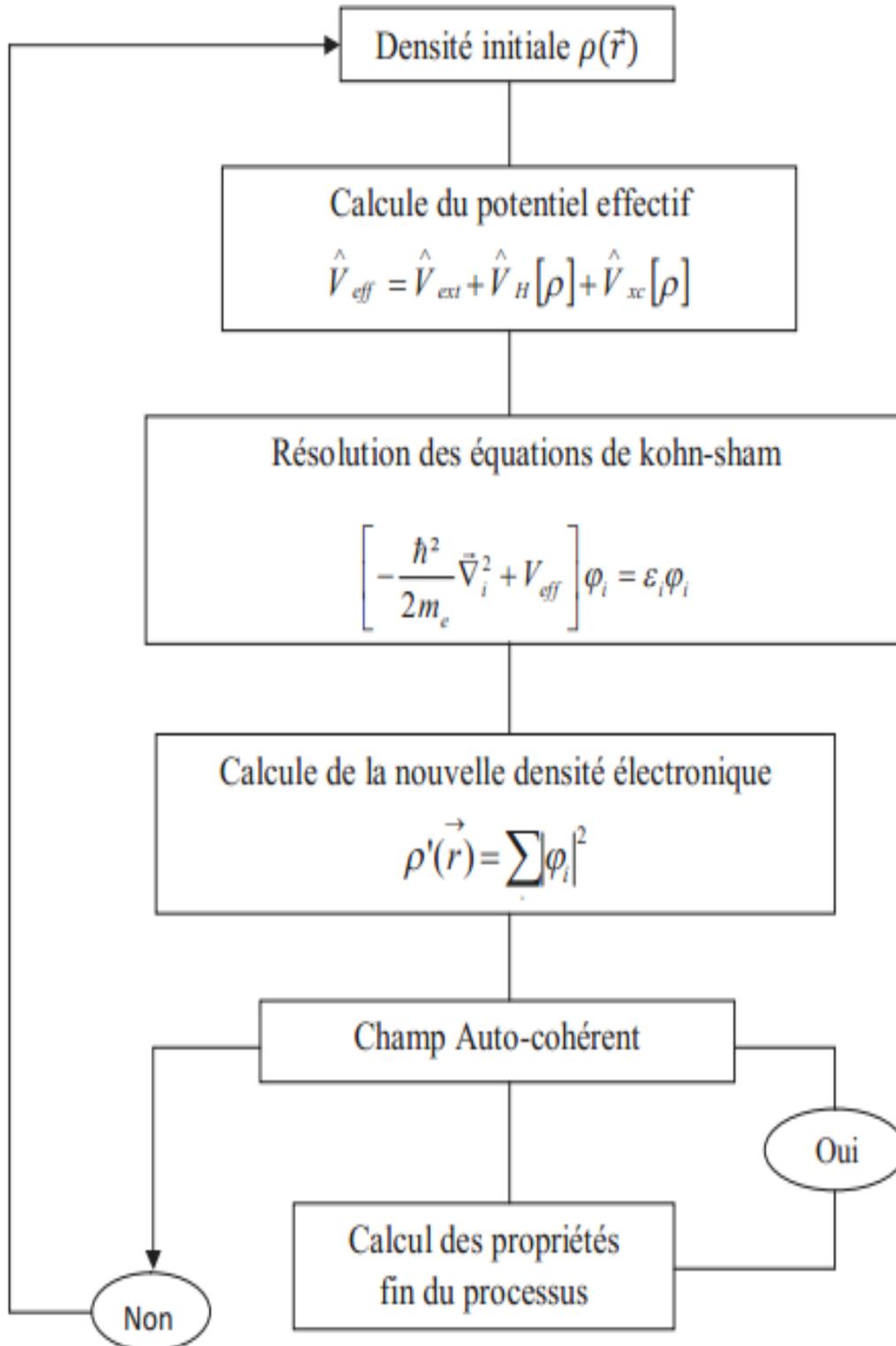
Où V_{eff} représente le potentiel effectif dans lequel baignent les électrons et a pour expression :

$$V_{eff} = \frac{e^2}{4\pi \varepsilon_0} \int \frac{\rho(\vec{r}')}{|\vec{r}-\vec{r}'|} d\vec{r}' + V_{xc} + V_{ext} \dots\dots\dots(I.23)$$

et où la densité des N fonctions d'onde mono électronique est donnée par :

$$\rho(\vec{r}) = \sum_{i=1}^N |\varphi_i(\vec{r})|^2 \dots\dots\dots(I.24)$$

Cette résolution se fait d'une manière itérative en utilisant un cycle d'itération auto-cohérent à partir d'une densité initiale :

**Fig I.2** : Processus auto-cohérent de kohn et sham

Nous résumons ce cycle par les étapes suivantes :

- 1- commencer par une densité d'essai pour la première itération.
- 2- calculer la densité et du potentiel d'échange-corrélation pour un point.
- 3- résoudre l'équation de Kohn-Sham.
- 4- calculer la nouvelle densité.
- 5- vérifier le critère de convergence (en comparant l'ancienne et la nouvelle densité).
- 6- calculer les différentes grandeurs physiques et fin du calcul.

Le problème pour la DFT, selon le schéma de Kohn et Sham, est de trouver une bonne approximation pour l'énergie d'échange-corrélation. Plusieurs approximations de ce potentiel existent [9].

1.5-3. Traitement de l'échange et de la corrélation :

La théorie de la fonctionnelle de la densité appliquée dans le cadre de l'approche orbitale de Kohn et Sham demeure exacte dans son formalisme. Progressivement, la partie inconnue dans la fonctionnelle $E[\rho]$ a été réduite à une fonctionnelle universelle $F_{HK}[\rho]$ et finalement à une énergie d'échange et corrélation $E_{xc}[\rho]$. A ce stade, il est nécessaire d'approcher l'expression de cette fonctionnelle d'échange et corrélation, de sorte qu'elle offre une description aussi précise que possible du système.

1.5-4. Explication de l'approche de Hohenberg et Kohn :

L'énergie d'échange-corrélation regroupe les termes cinétiques et électrostatiques nonclassiques (T_{el}^{dsp} et V_{el-el}^{ncla}). Par non-classique, il faut entendre la considération des corrélations entre les mouvements des électrons du fait de leur nature quantique. En effet, les électrons en tant que fermions (spin demi-entier) ont un comportement collectif régi par deux grands principes. D'une part, deux électrons de même état de spin ne peuvent se trouver dans une même région de l'espace : c'est le principe d'exclusion de Pauli - les électrons de même spin se repoussant. D'autre part, deux électrons de moments de spin opposés peuvent s'apparier et donc occuper la même région de l'espace. Ces interactions inter électroniques d'ordre purement quantiques, car gouvernées par le spin, doivent être prises en compte dans

E_{xc} . La partie échange rend compte du gain en énergie coulombienne dû au respect du principe de Pauli (exclusion entre deux électrons de même spin), tandis que la corrélation correspond au juste équilibre entre le gain en énergie coulombienne et le coût en énergie cinétique lorsque deux électrons de spins différents sont séparés.

Le choix de Kohn et Sham est d'autant plus judicieux car l'approximation est faite sur la plus petite contribution à l'énergie totale [10,11]. Dans le cas présent, il ne figure que l'échange dont l'effet dominant est dans $E_{xc} = (E_c \approx 10\%E_x)$.

Une manière d'illustrer notre propos est de considérer qu'un électron en interaction avec le reste du système peut-être représenté comme accompagné d'un trou d'échange et de corrélation. Ce trou, de par sa forme, a pour particularité d'exclure la présence d'électrons de même spin dans la région définie par l'électron et également de définir la position la plus probable d'un électron de spin différent au voisinage de l'électron.

Le trou d'échange-corrélation peut donc être subdivisé en trou de Fermi pour l'échange et en trou de Coulomb pour la corrélation. De manière imagée, la forme du trou peut être vue comme sphérique dans le cas d'une approche locale.

1.5-5. Approximation locale (LDA) :

Il nous faut à présent donner une forme algébrique à E_{xc} qui permette de prendre en compte de façon satisfaisante les corrélations entre les mouvements des différents électrons. La première approximation qui a été envisagée va dans la continuité de la démarche de Kohn et Sham et consiste à définir une référence pour laquelle nous disposons d'une expression aussi précise que possible de la fonctionnelle en question. L'idée de l'approximation de la densité locale est de considérer le potentiel d'échange-corrélation comme une quantité locale définie en un point r , dépendant faiblement des variations de la densité autour de ce même point r . L'approximation locale de la densité ou LDA de l'anglais Local Density Approximation doit donc reproduire au mieux les caractéristiques physiques de la moyenne sphérique du trou d'échange-corrélation plutôt que du trou lui-même. Cette approximation est à la base de toutes les fonctionnelles d'échange-corrélation modernes et peut-être définie comme suit :

$$\begin{cases} E_{xc}^{LDA}[\rho] = \int \rho(r) \varepsilon_{xc}(\rho(r)) dr \\ E_{xc}^{LSDA}[\rho_\alpha, \rho_\beta] = \int \rho(r) \varepsilon_{xc}(\rho_\alpha(r), \rho_\beta(r)) dr \end{cases} \dots \dots \dots (I.25)$$

C'est la fonctionnelle pour laquelle une forme exacte est presque connue.

L'approximation de $E_{xc}[\rho]$ est basée sur le modèle du gaz d'électron uniforme où le terme $\varepsilon_{xc}(\rho(r))$ est l'énergie d'échange-corrélation par particule du gaz d'électron uniforme de densité $\rho(r)$. De plus, $\varepsilon_{xc}(\rho(r))$ peut être considérée comme la somme d'une contribution d'échange et de corrélation :

$$\varepsilon_{xc}(\rho(r)) = \varepsilon_x(\rho(r)) + \varepsilon_c(\rho(r)) \dots \dots \dots (I.26)$$

Le terme d'échange, communément appelé "échange de Dirac" [12] (symbolisé par S du fait que cette expression fut reprise par Slater) est connu exactement :

$$\varepsilon_x^s(\rho(r)) = \frac{-3}{4} \left(\frac{3\rho(r)}{\pi} \right)^{1/3} \dots \dots \dots (I.27)$$

La partie corrélation $\varepsilon_c(\rho(r))$ ne peut-être exprimée de manière exacte. L'approximation de ce terme établie par Vosko, Wilk et Nussair (VWN) [13] a obtenu le plus de succès. Elle est basée sur une interpolation des résultats de calculs Monte-Carlo quantiques très précis sur le gaz uniforme d'électrons réalisés par Ceperley et Alder [14].

L'idée de base de la LDA est qu'il est possible d'estimer l'énergie d'échange-corrélation d'un système inhomogène en utilisant sur des portions infinitésimales les résultats d'un gaz homogène d'électrons de densité égale à la densité locale du système inhomogène. Cette approximation est raisonnable pour un système où la densité varie lentement mais cette condition n'est pas satisfaite en pratique. Cependant, la LDA est étonnamment efficace et son application aux atomes et aux molécules se justifie par le succès de ses applications numériques.

1.5.6. L'approximation du gradient généralisé (GGA) :

La plus grande source d'erreur de la LDA provient de l'énergie d'échange qui est souvent sous-estimée tandis que l'énergie de corrélation est souvent surestimée même si, en valeur absolue, sa contribution à l'énergie totale est plus petite. Ces deux erreurs ont tendance à s'annuler. Pour améliorer la précision des calculs DFT, nous avons besoin de meilleures approximations pour la fonctionnelle d'échange-corrélation. Certains auteurs ont eu l'idée de définir une fonctionnelle de la densité qu'ils ont associée à ses dérivées propres dans le but de prendre en compte l'inhomogénéité du système. Dans un premier temps, la LDA fut traitée comme le premier terme d'un développement en série de Taylor :

$$E_{xc}^{GEA}[\rho] = \int \varepsilon_{xc}^{GEA}(\rho(r)) \rho(r) dr + \int c_{xc}(\rho(r)) \frac{|\nabla \rho(r)|}{\rho^4(r)} dr + \dots \dots \dots (I.28)$$

Cette forme de fonctionnelle est l'approximation du gradient (GEA ou Gradient Expansion Approximation en anglais). Malheureusement, ceci donne de plus mauvais résultats que la LDA. En effet, le trou d'échange-corrélation ne satisfait plus les conditions qui assuraient à la LDA un certain sens physique. Afin de corriger ces problèmes, la fonctionnelle ci-dessus a été modifiée pour la forcer à respecter les principales conditions aux limites. Nous obtenons alors l'approximation du gradient généralisé (GGA ou Generalized Gradient Approximation en anglais) à l'origine du succès de la DFT :

$$E_{xc}^{GEA}[\rho; \nabla \rho] = \int \varepsilon_{xc}^{GEA}(\rho(r), \nabla \rho) dr \dots \dots \dots (I.29)$$

Souvent les contributions pour l'échange et la corrélation sont développées séparément:

$$E_{xc}^{GGA}(\rho, \nabla \rho) = E_x^{GGA}(\rho, \nabla \rho) + E_c^{GGA}(\rho, \nabla \rho) \dots \dots \dots (I.30)$$

Le problème majeur de la LDA provenant de l'échange, une attention toute particulière fut portée sur le développement de cette partie :

$$E_x^{GGA}(\rho, \nabla \rho) = E_x^{LDA} - \int F(s(r)) \rho^4(r) dr \dots \dots \dots (I.31)$$

Où F est une fonction du gradient de densité réduite (sans dimension) :

$$s(r) = \frac{|\vec{\nabla}\rho(r)|}{\rho^4(r)} \dots\dots\dots(I.32)$$

Nous pouvons ainsi citer les fonctions de Becke (B88) [15], celle de Perdew (PW86) [16] et celle de Handy et Cohen (OPTX) [17].

Références bibliographiques :

- [1] P. Arnaud, "chimie physique" édition Dunod (2001).
- [2] C. G. Van de Walle (Ed.), Wide band-gap semiconductors, Physica. B 185 (1993) 118.
- [3] S. Kasap, P. Capper (Eds.), Springer Handbook of Electronic and Photonic Materials, (2007).
- [4] Z. Loizos, N. Spyrellis, G. Maurin, D. Pottier, J. Electroanal. Chem. 269 (1989) 399.
- [5] N. Muthukumarasamy, R. Balasundaraprabhu, S. Jayakumar, M. D. Kannan, Mater. Chem. Phys. 102 (2007) 86.
- [6] Parr. R G. and Yang. W. « Density Functional Theory », Oxford University Press, (1989).
- [7] Hohenberg. P. and Kohn. W., Phys. Rev., 136, (1964), B846.
- [8] Kohn. W. and Sham. L.J., Phys. Rev., 140, (1965), 1133.
- [9] T. Starkloff and J.D. Joannopoulos, Phys.Rev. B 16, 5212 (1977).
- [10]. C. O. Almbladh et A. C. Pedroza, Phys. Rev. A29, 2322 (1984).
- [11]. A. Savin, H. Stoll, et H. Preuss, Theor. Chim. Acta. 70, 407 (1986).
- [12]. J. C. Slater, Phys. Rev. 81, 385 (1951).
- [13]. S. J. Vosko, L. Wilk, et M. Nussair, Can. J. Phys. 58, 1200 (1980).
- [14]. D. M. Ceperley et B. J. Alder, Phys. Rev. Lett.45, 566 (1980).
- [15]. A. D. Becke, Phys. Rev. A38, 3098 (1988).
- [16]. J. P. Perdew et Y. Wang, Phys. Rev. B33, 8800 (1986).
- [17]. N. C. Handy et A. J. Cohen, Mol. Phys. 99, 403 (2001).

II.1- Introduction:

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

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

Ces dernières années, les chercheurs ont développé des méthodes basées sur des concepts théoriques appelées les méthodes de premier principe, parmi lesquelles on peut citer trois groupes de méthodes pour la résolution de l'équation de *Schrödinger* et basées sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (*DFT*) :

- Les méthodes basées sur une combinaison linéaire d'orbitales atomiques (*LCAO*) [1, 2], utilisables, par exemple, pour les bandes «*d*» des métaux de transition.
 - Les méthodes dérivées des ondes planes orthogonalisées (*OPW*) [2, 3] mieux adaptées aux bandes de conduction de caractère «*s-p*» des métaux simples.
 - Les méthodes cellulaires du type ondes planes augmentées (*APW*) [4] et la méthode de la fonction de Green de *Korringa, Kohn et Rostoker (KKR)* [5, 6] applicables à une plus grande variété de matériaux.
- 3- Les méthodes linéarisées mises au point par *Andersen* [7] : Ondes planes augmentées linéarisées (*LAPW*) et orbitales «*Muffin-Tin*» linéarisées (*LMTO*), permettent de gagner plusieurs ordres de grandeur dans les temps de calcul.

II.2 - La méthode des ondes planes augmentées linéarisées (FP-LAPW) :

La méthode *LAPW* (*Linearized Augmented Plane Wave*), correspond à une amélioration de la méthode dite des ondes planes augmentées (*APW*) élaborée par *Slater* [4, 8, 9]. (Les détails de cette méthode peuvent être trouvés dans le livre de Loucks [10]).

Avant de décrire la méthode FP-LAPW, nous rappellerons les bases de la méthode APW.

II.2-1. La méthode APW :

Slater expose la méthode APW (*Augmented Plane Wave*) dans son article [4]. Il introduisit en 1937 des ondes planes augmentées (*APW*) comme des fonctions de base pour résoudre les équations à un électron, qui correspondent aujourd'hui aux équations de *Kohn-Sham*.

Dans le schéma de l'*APW*, la cellule primitive est divisée en deux types de régions :

- ✓ Des sphères (*MT*) concentrées autour de tous les emplacements atomiques constitutifs et de rayons R_α
- ✓ Une région interstitielle restante.

Au voisinage du noyau atomique, le potentiel et les fonctions d'onde sont de la forme « *Muffin-Ti* » (*MT*) présentant une symétrie sphérique à l'intérieur de la sphère *MT* de rayon R_α . Entre les atomes le potentiel et les fonctions d'onde peuvent être considérées comme étant lisses.

En conséquence, les fonctions d'onde du cristal sont développées dans des bases différentes selon la région considérée : Solutions radiales de l'équation de *Schrödinger* à l'intérieur de la sphère *MT* et ondes planes dans la région interstitielle figure II.1.

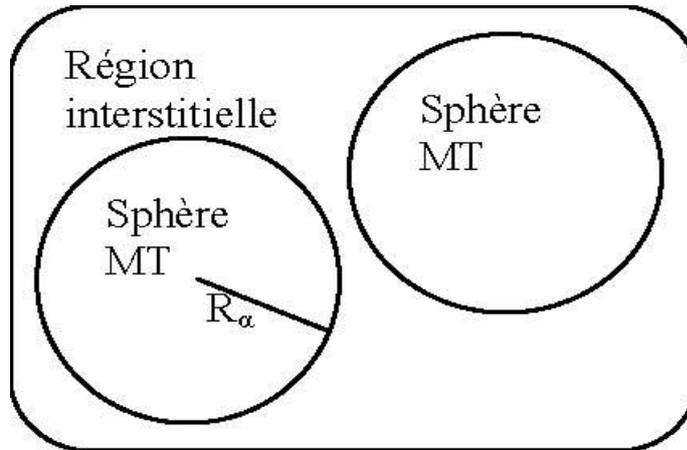


Figure II.1: Potentiel « Muffin-Tin »

Alors la fonction d'onde est de la forme :

$$\phi(\vec{r}) = \begin{cases} \frac{1}{\Omega^{1/2}} \sum_G C_G e^{i(G+\kappa)r} & \text{pour } r > R_\alpha & (i.e. \vec{r} \in II) \\ \sum_{l,m} A_{lm} u_l(r) Y_{lm}(r) & \text{pour } r < R_\alpha & (i.e. \vec{r} \in I) \end{cases} \dots\dots\dots (II-1)$$

Où R_α est le rayon de la sphère MT , Ω le volume de la cellule, C_G et A_{lm} les coefficients du développement en harmoniques sphériques Y_{lm} . La fonction $u_l(r)$ est une solution régulière de l'équation de *Schrödinger* pour la partie radiale qui s'écrit sous la forme :

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

$V(r)$ représente le potentiel « *Muffin-Tin* » et E_l l'énergie de linéarisation. Les fonctions radiales définies par (II.2) sont orthogonales à tout état propre du cœur. Cette orthogonalité disparaît en limite de sphère [7] comme le montre l'équation de *Schrödinger* suivante :

$$(E_2 - E_1)ru_1u_2 = u_2 \frac{d^2 ru_1}{dr^2} - u_1 \frac{d^2 ru_2}{dr^2} \dots\dots\dots (II -3)$$

Où u_1 et u_2 sont des solutions radiales pour les énergies E_1 et E_2 . Le recouvrement étant construit en utilisant l'équation (II.3) et en l'intégrant par parties.

Slater justifie le choix particulier de ces fonctions en notant que les ondes planes sont des solutions de l'équation de *Schrödinger* lorsque le potentiel est constant. Quant aux fonctions radiales, elles sont des solutions dans le cas d'un potentiel sphérique, lorsqu' E_l est une valeur propre. Cette approximation est très bonne pour les matériaux à structure cubique à faces centrées, et de moins en moins satisfaisante avec la diminution de symétrie du matériau.

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

$$A_{lm} = \frac{4\pi i^l}{\Omega^{1/2} u_l(R_\alpha)} \sum_G C_G j_l(|k + g|R_\alpha) Y_{lm}^*(K + G) \dots\dots\dots (II -4)$$

L'origine est prise au centre de la sphère, et les coefficients A_{lm} sont déterminés à partir de ceux des ondes planes C_G . Les paramètres d'énergie E_l sont appelés les coefficients variationnels de la méthode *APW*. Les fonctions individuelles, étiquetées par G deviennent ainsi compatibles avec les fonctions radiales dans les sphères, et on obtient alors des ondes planes augmentées (*APW*).

Les fonctions *APW* sont des solutions de l'équation de *Schrödinger* dans les sphères, mais seulement pour l'énergie E_l . En conséquence, l'énergie E_l doit être égale à celle de la bande d'indice G . Ceci signifie que les bandes d'énergie (*pour un point k*) ne peuvent pas être obtenues par une simple diagonalisation, et qu'il est nécessaire de traiter le déterminant séculaire comme une fonction de l'énergie.

La méthode *APW*, ainsi construite, présente quelques difficultés liées à la fonction $u_l(R_\alpha)$ qui apparaît au dénominateur de l'équation (II.4). En effet, suivant la valeur du

paramètre E_l , la valeur de $u_l(R_\alpha)$ peut devenir nulle à la surface de la sphère MT , entraînant une séparation des fonctions radiales par rapport aux fonctions d'onde plane. Afin de surmonter ce problème plusieurs modifications à la méthode APW ont été apportées, notamment celles proposées par *Koelling* [11] et par *Andersen* [7]. La modification consiste à représenter la fonction d'onde $\phi(\vec{r})$ à l'intérieur des sphères par une combinaison linéaire des fonctions radiales $u_l(r)$ et de leurs dérivées par rapport à l'énergie $\dot{u}_l(r)$, donnant ainsi naissance à la méthode $FP-LAPW$.

II.2-2. Principe de la méthode LAPW :

Dans la méthode $LAPW$, les fonctions de base dans les sphères MT sont des combinaisons linéaires des fonctions radiales $u_l(r)Y_{lm}(r)$ et de leurs dérivées $\dot{u}_l(r)Y_{lm}(r)$ par rapport à l'énergie. Les fonctions u_l ont définies comme dans la méthode APW (II.3) et la fonction $\dot{u}_l(r)Y_{lm}(r)$ doit satisfaire la condition suivante :

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

Dans le cas non relativiste, ces fonctions radiales $u_l(r)$ et $\dot{u}_l(r)$ assurent, à la surface de la sphère MT , la continuité avec les ondes planes de l'extérieur. Les fonctions d'onde ainsi augmentées deviennent les fonctions de base ($LAPW$) de la méthode $FP-LAPW$:

$$\phi(r) = \begin{cases} \frac{1}{\Omega^{1/2}} \sum_{\vec{G}} C_{\vec{G}} e^{i(\vec{G}+\vec{K})r} & r > R_\alpha \quad \left(\text{i.e. } \vec{r} \in II \right) \\ \sum [A_{lm}u_l(r) + B_{lm}\dot{u}_l(r)]Y_{lm}(r) & r < R_\alpha \quad \left(\text{i.e. } \vec{r} \in I \right) \end{cases} \dots\dots\dots \text{(II -6)}$$

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

$$u_l(E, r) = u_l(E_l, r) + (E - E_l)\dot{u}_l(E, r) + O((E - E_l)^2) \dots \dots \dots \text{(II -7)}$$

Où : $O((E - E_l)^2)$ représente l'erreur quadratique énergétique.

La méthode *LAPW* assure ainsi la continuité de la fonction d'onde à la surface de la sphère *MT*. Mais, avec cette procédure, les calculs perdent en précision, par rapport à la méthode *APW* qui reproduit, elle, les fonctions d'onde très correctement, tandis que la méthode *FP-LAPW* entraîne une erreur sur les fonctions d'onde de l'ordre de $(E - E_l)^2$ et une autre sur les énergies de bandes de l'ordre de $(E - E_l)^4$. Malgré cet ordre d'erreur, les fonctions *LAPW* forment une bonne base qui permet, avec un seul E_l , d'obtenir toutes les bandes de valence dans une grande région d'énergie.

Lorsque cela n'est pas possible, on peut généralement diviser en deux parties la fenêtre énergétique, ce qui est une grande simplification par rapport à la méthode *APW*. En général, si u_l est égale à zéro à la surface de la sphère, sa dérivée \dot{u}_l sera différente de zéro. Par conséquent, le problème de la continuité à la surface de la sphère *MT* ne se posera pas dans la méthode *LAPW*.

Takeda et Kubler [12] ont proposé une généralisation de la méthode *LAPW* dans laquelle N fonctions radiales et leurs $(N-1)$ dérivées sont utilisées. Chaque fonction radiale possédant son propre paramètre E_{li} , de sorte que l'erreur liée à la linéarisation soit évitée. On retrouve la méthode *LAPW* standard pour $N=2$ et E_{l1} proche de E_{l2} , tandis que pour $N>2$ les erreurs peuvent être diminuées. Malheureusement, l'utilisation de dérivées d'ordre élevé pour assurer la convergence nécessite un temps de calcul beaucoup plus grand que dans la méthode

FP-LAPW standard. *Singh* [13] a modifié cette approche en ajoutant des orbitales locales à la base sans augmenter l'énergie de *cut-off* des ondes planes.

II.3- Les rôles des énergies de linéarisation E_l :

Les fonctions u_l et \dot{u}_l sont orthogonales à n'importe quel état de cœur strictement limité à la sphère *MT*. Mais cette condition n'est satisfaite que dans le cas où il n'y a pas d'états de cœur avec le même l , et par conséquent, on prend le risque de confondre les états de semi-cœur avec les états de valence. Ce problème n'est pas traité par la méthode *APW*, alors que le non orthogonalité de quelques états de cœur dans la méthode *FP - LAPW* exige un choix délicat de E_l dans ce cas, on ne peut pas effectuer le calcul sans modifier E_l . la solution idéale dans de tels cas est d'utiliser un développement en orbitales locales. Cependant, cette option n'est pas disponible dans tous les programmes, et dans ce cas, on doit choisir un rayon de la sphère le plus grand possible.

Finalement, il faut remarquer que les divers E_l devraient être définis indépendamment les uns des autres. Les bandes d'énergie ont des orbitales différentes. Pour un calcul précis de la structure électronique, E_l doit être choisi le plus proche possible de l'énergie de la bande si la bande a le même l .

II.4- Développement en orbitales locales :

Le but de la méthode *LAPW* est d'obtenir des énergies de bande précises au voisinage des énergies de linéarisation E_l [7]. Dans la plupart des matériaux, il suffit de choisir ces énergies au voisinage du centre des bandes. Ceci n'est pas toujours possible et il existe des matériaux pour lesquels le choix d'une seule valeur de E_l n'est pas suffisant pour calculer toutes les bandes d'énergie, c'est le cas pour les matériaux ayant des orbitales $4f$ [14,15] et les métaux de transition [16,17]. C'est le problème fondamental de l'état de semi - cœur qui est intermédiaire entre l'état de valence et celui de cœur. Pour pouvoir remédier cette situation on a recours soit à l'usage des fenêtres d'énergies multiples, soit à l'utilisation d'un développement en orbitales locales.

II.4-1. La méthode LAPW+LO :

Le développement de la méthode *LAPW* en orbitales locale consiste à modifier les orbitales de sa base pour éviter l'utilisation de plusieurs fenêtres, en utilisant une troisième catégorie de fonctions de base. Le principe est de traiter l'ensemble des bandes à partir d'une seule fenêtre d'énergie. *Singh* [13] a donné ces orbitales, notées « **LO** » sous forme d'une combinaison linéaire de deux fonctions radiales correspondant à deux énergies différentes et de la dérivée par rapport à l'énergie de l'une des de ces fonctions:

$$\phi(r) = \begin{cases} 0 & r > R_\alpha \quad \left(\text{i.e. } \vec{r} \in II \right) \\ [(A_{lm}(r, E_l) + B_{lm}(r, E_l)) + C_{lm}(r, E_l)] Y_{lm}(r) & r < R_\alpha \quad \left(\text{i.e. } \vec{r} \in I \right) \end{cases} \dots\dots\dots(\text{II -8})$$

Où les coefficients C_{lm} sont de la même nature que les coefficients A_{lm} et B_{lm} définis précédemment.

Une orbitale locale est définie pour un l et un m donnés et également pour un atome donné (dans la cellule unitaire, tous les atomes étant considérés et non seulement les atomes inéquivalents). Ces orbitales locales peuvent également être utilisées au-delà du traitement des états de semi-cœur pour améliorer la base vis-à-vis des bandes de conduction. Cette amélioration de la méthode *LAPW* est à l'origine du succès de la méthode de linéarisation basée sur la méthode *LAPW* dans la mesure où elle permet d'étendre cette méthode originelle à une catégorie de composés beaucoup plus large.

II.4-2. La méthode APW+lo :

Le problème rencontré dans la méthode *APW* concernait la dépendance de la base vis-à-vis de l'énergie. Cette dépendance a pu être éliminée dans la méthode *LAPW+LO* mais au prix d'une base de taille plus importante, de sorte que les méthodes *APW* et *LAPW+LO* sont toutes deux caractérisées par une limitation importante. *Sjösted, Nordström et Singh* [18] ont récemment apporté une amélioration supplémentaire en réalisant une base qui combine les avantages de la méthode *APW* et ceux de la méthode *LAPW+LO*.

Cette méthode est appelée « *APW+lo* » et correspond à une base indépendante de l'énergie (comme l'était la méthode *LAPW+LO*) mais qui ne requiert malgré tout qu'une énergie de coupure d'ondes planes très faiblement supérieure à celle de nécessaire dans le cadre de la méthode *APW*. Elle consiste à utiliser une base *APW* standard mais en considérant $u_l(r)$ pour une énergie E_l fixée de manière à conserver l'avantage apporté par la linéarisation du problème aux valeurs propres. Etant donné qu'il a été démontré précédemment qu'une base d'énergies fixes ne fournit pas une description satisfaisante des fonctions propres, on y ajoute également des orbitales locales qui permettent d'assurer une flexibilité variationnelle au niveau des fonctions de base radiales.

Une base « *APW+lo* » est définie par l'association des deux types de fonctions d'onde suivants:

- ✓ Des ondes planes *APW* avec un ensemble d'énergies E_l fixées :

$$\phi(\vec{r}) = \begin{cases} \frac{1}{\Omega^{1/2}} \sum_{\vec{G}} C_{\vec{G}} e^{i(\vec{G}+\vec{K})\vec{r}} & r > R_{\alpha} & \left(\text{i.e. } \vec{r} \in II \right) \\ \sum_{l,m} A_{lm} u_l(r) Y_{lm}(\vec{r}) & r < R_{\alpha} & \left(\text{i.e. } \vec{r} \in I \right) \end{cases} \dots\dots\dots (\text{II -9})$$

- ✓ Des orbitales locales différentes de celles de la méthode *LAPW+LO* définies par :

$$\phi(\vec{r}) = \begin{cases} 0 & r > R_{\alpha} & \left(\text{i.e. } \vec{r} \in II \right) \\ [A_{lm} u_l(r, E_l) + B_{lm} \dot{u}_l(r, E_l)] Y_{lm}(\vec{r}) & r < R_{\alpha} & \left(\text{i.e. } \vec{r} \in I \right) \end{cases} \dots\dots\dots (\text{II -10})$$

Dans un calcul, une base mixte *LAPW* et *APW+lo* peut être employée pour des atomes différents et même pour des valeurs différentes du nombre l . En général, on décrit les orbitales qui convergent plus lentement avec le nombre des ondes planes (comme les états $3d$ des métaux de transition), ou bien les atomes ayant une petite taille de sphère avec la base *APW+lo* et le reste avec une base *LAPW* [19].

II.5- Le concept de la méthode FP-LAPW:

Dans la méthode des ondes planes augmentées linéarisées à potentiel total (*Full Potential Linearized Augmented Plane Waves : FP-LAPW*) [20] aucune approximation n'est faite pour la forme du potentiel ni de la densité de charge. Ils sont plutôt développés en des harmoniques du réseau à l'intérieur de chaque sphère atomique, et en des séries de Fourier dans les régions interstitielles. Ce qui est à l'origine du nom « *Full-Potential* ». Cette méthode assure donc la continuité du potentiel à la surface de la sphère MT et le développe sous la forme suivante :

$$V(r) = \begin{cases} \sum_k V_k(r) e^{ikr} & r > R_\alpha \\ \sum_{lm} V_{lm}(r) Y_{lm}(r) & r < R_\alpha \end{cases} \dots\dots\dots (\text{II -11})$$

De la même manière, la densité de charge est développée sous la forme :

$$\rho(r) = \begin{cases} \sum_k \rho_k(r) e^{ikr} & r > R_\alpha \\ \sum_{lm} \rho_{lm}(r) Y_{lm}(r) & r < R_\alpha \end{cases} \dots\dots\dots (\text{II -12})$$

II.6- Wien2k:

Dans ce travail, nous avons utilisé la méthode *FP-LAPW*, implémentée dans le code *Wien2k* [21]. Les principaux programmes nécessaires pour faire le calcul auto-cohérent sont :

NN : C'est 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 LM pour les harmoniques du réseau et détermine les matrices de rotation locale.

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

DSTART : Il génère une densité de départ pour le cycle *SCF* par la superposition des densités atomiques générées dans *LSTART*. Alors un cycle auto-cohérent est initialisé et répété jusqu'à ce que le critère de convergence soit vérifié. Ce cycle s'inscrit dans les étapes suivantes :

LAPW0 : Génère le potentiel à partir de la densité.

LAPW1 : Calcul les bandes de valence, les valeurs propres et les vecteurs propres.

LAPW2 : Calcul les densités de valence.

LCORE : Calcul les états du cœur et les densités.

MIXER : Mélange la densité d'entrée et de sortie.

Les différents processus de calcul sont illustrés sur le diagramme de la figure II.2

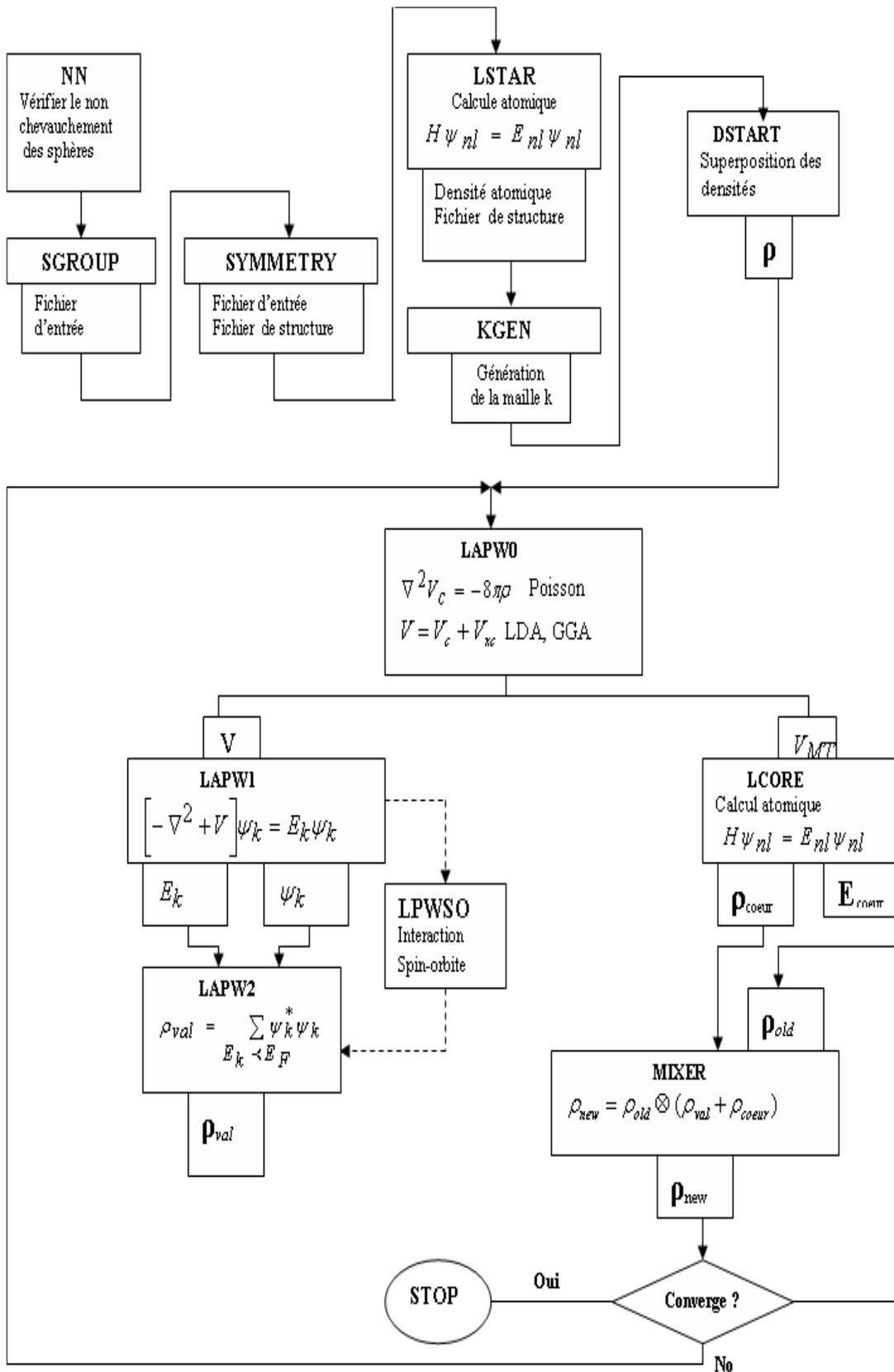


Figure II.2 : Organigramme du code WIEN2k [4].

Références bibliographies :

- [1] F. Bloch, Z. Phys. 52, 555(1928).
- [2] J.C. Slater, « Quantum Theory of Molecules and Solids », V2, Ch. 8 (1965).
- [3] C. Herring, Phys. Rev. 57, 1169 (1940).
- [4] J.C. Slater, Phys. Rev. 51, 846 (1937).
- [5] J. Koringa, Physica 13, 392 (1947).
- [6] F.S. Ham, B. Segall, Phys. Rev. 124, 1786 (1961).
- [7] O.K. Andersen, Phys. Rev. B 12, 3060 (1975).
- [8] J.C. Slater, Advances in Quantum Chemistry 1, 35 (1964).
- [9] T.L. Loucks, « The Augmented Plane Wave Method », Benjamin, New York (1967).
- [10] V. Leuwen a citer...REVOIR P.A.M. Dirac. Proc. Cambridge Philos. Soc. 26(1930)376.
- [11] D.D. Koelling and G.O. Arbman, J. Phys. F 5, 2041 (1975).
- [12] T. Takeda and J. Kubler, J. Phys. F 5, 661 (1979).
- [13] D. Singh, Phys. Rev. B 43, 6388 (1991).
- [14] D. J. Singh, Phys. Rev. B 44, 7451 (1991).
- [15] S. Goedecker and K. Maschke, Phys. Rev. B 42, 8858 (1990).
- [16] D. J. Singh and H. Krakauer, Phys. Rev. B 43, 1441 (1991).
- [17] D. J. Singh, K Schwarz and P. Blaha, Phys. Rev. B 46, 5849 (1992).
- [18] E. Sjösted, L. Nordström and D. J. Singh, Solid State Commun. 114, 15 (2000).
- [19] G.H.K. Madsen, P. Blaha, K. Schwarz, E. Sjösted and L. Nordström, Phys. Rev. B. 64, 195134 (2001).
- [20] D. R Hamann, Phys. Rev. Lett. 212, 662 (1979).
- [21] O. Madelung, M. Schulz, H. Weiss, Landolt-Börstein (Eds.), Numerical Data and Functional Relationships in Science and Technology, vol.17, Springer, Berlin(1982).

Résultats et discussion

III.1- Introduction :

Les carbures de métaux de transition appartiennent à une classe des matériaux très durs et se cristallisent souvent dans la structure des sels minéraux. Ces composés présentent un grand intérêt scientifique et technologique [1] ces matériaux sont des candidats potentiels pour de nombreuses applications structurelles à haute température et réacteurs nucléaires, car ces composés présentent diverses propriétés physiques uniques telles qu'une température et une dureté de fusion extrêmement élevés, ainsi qu'une conductivité thermique et électronique élevée [2].

Nous présentons dans ce chapitre une application de la méthode des ondes planes linéarisées augmentées [FP-LAPW][3,4] implémentée dans le code de calcul WIEN2K[5], afin de déterminer les propriétés structurelles, les propriétés électroniques et les propriétés élastiques de VC et ThC dans les phases NaCl. L'ensemble de ces études sont basées sur l'approximation du gradient généralisé GGA [6] associée à la théorie de la fonctionnelle de la densité DFT [7].

III.2- Méthodes de calcul :

Dans notre travail, les calculs sont effectués à l'aide du code de calcul WIEN2K. Ce dernier est une implémentation dans le cadre de la DFT de la méthode des ondes planes linéarisées augmentées avec un potentiel total [FP-LAPW].

Pour le potentiel d'échange et de corrélation nous avons utilisé l'approximation généralisée du gradient (GGA) paramétrisée par Perdew, *Burke et Enzerhof* [6].

Les fonctions de base, les densités électroniques et les potentiels sont développés sous forme de combinaisons harmoniques sphériques autour des sites atomiques, c'est à dire dans des sphères atomiques avec un rayon de coupure $L_{max} = 10$ et de séries de fourrier dans les régions interstitielles avec un rayon de coupure $R_{mt} * K_{max} = 7$ est R_{mt} le rayon du muffin-tin est K_{max} le rayon de coupure pour le vecteur de réseau réciproque. On a utilisé la maille [10, 10, 10] tel que 1000 point-K dans la première zone de Brillouin.

Les rayons muffin-tin choisis et la configuration électronique de ce matériau sont classés dans le **tableau III.1**

Tableau III.1 : les valeurs de rayon muffin-tin et la configuration électronique des composés VC et ThC

Matériau	Configuration électronique	Rayon muffin-tin RMT
VC	C: $1s^2, 2s^2, 2p^2$	1.75
	V: $1s^2, 2s^2, 2p^6, 3s^2, 3p^6, 4s^2, 3d^3$	1.98
ThC	C: $1s^2, 2s^2, 2p^2$	1.22
	Th : $1s^2, 2s^2, 2p^6, 3s^2, 3p^6, 4s^2, 3d^{10}, 4p^6, 5s^2, 4d^{10}, 5p^6, 6s^2, 4f^{14}, 5d^{10}, 6p^6, 5f^4$	2.5

III.3- Propriétés structurales :

Pour la détermination des propriétés de l'équilibre statique, on a effectué un calcul self consistant de l'énergie totale pour plusieurs paramètres de réseaux « a » au voisinage du paramètre de réseau expérimental. La figure III.2 exprime la variation de l'énergie totale de l'état fondamental en fonction du volume avec les l'approximation GGA pour notre composé Rh₃Nb. Le paramètre du réseau d'équilibre (a) est donné par le minimum de la courbe d'énergie totale E_{tot} (V) en fonction du volume, le module de compressibilité B₀ et sa dérivée B' sont déterminés par l'ajustement de l'énergie totale obtenue E_{tot} (V) en utilisant l'équation d'état de Murnaghan (1944) [8].

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

Où E(V) représente l'énergie totale en fonction de volume de maille élémentaire V, et V₀ le volume de la maille primitive à une pression nulle, B₀ et B' sont le module de compressibilité et sa dérivée, respectivement.

La constante du réseau à l'équilibre à est donnée par le minimum de la courbe E(V)

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

Le module de compression B₀ est déterminé par la courbure E(V) :

$$B_0 = V \frac{\partial^2 E}{\partial^2 V} \dots\dots\dots (III-3)$$

La dérivée, par rapport à l pression, du module de compression B', est donnée par :

$$B' = \frac{\partial B}{\partial P} \dots\dots\dots (III-4)$$

A partir de l'ajustement de la courbe de figure (III.1) et (III.2) à l'aide de l'équation d'état de Murnaghan (III.1), nous avons calculé le volume, le module de compressibilité et sa dérivée par l'approximation GGA. Les résultats obtenus comparés à d'autre théoriques et expérimentaux rapportés par la littérature sont consignés dans le tableau (III.2).

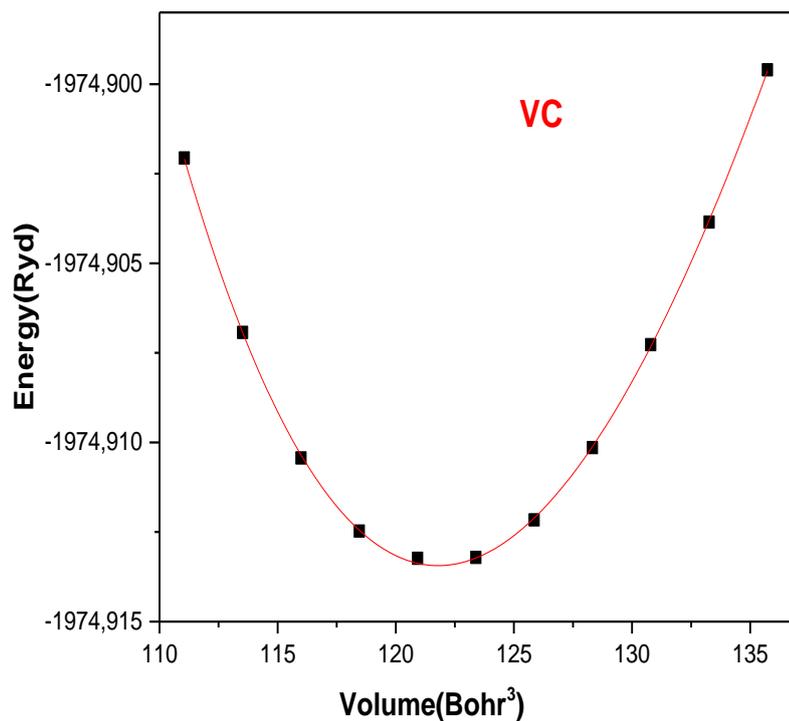


Figure III.1 : La variation de l'énergie totale en fonction du volume du VC.

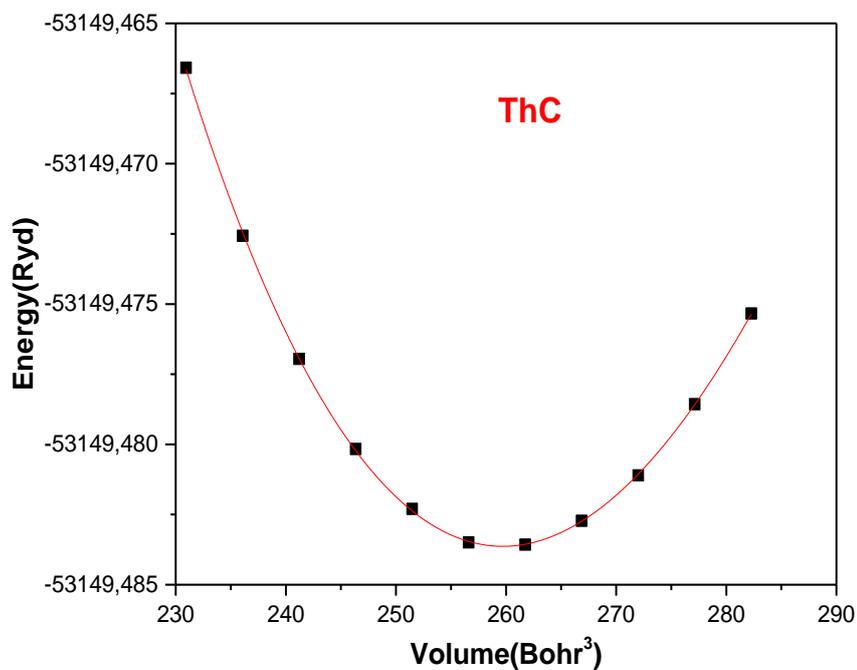


Figure III.2 : La variation de l'énergie totale en fonction du volume du ThC.

Tableau III-2: Calcul de la constante du réseau a_0 , module de compressibilité B_0 et la première dérivée du module de compressibilité B'_0 du composé VC et ThC.

Matériaux		a_0 (Å)	B_0 (GPa)	B'_0
VC	Nos calculs	4.9568	303.672	3.877
	Expriment ^a	4.133	306.5	3.88
ThC	Nos calculs	5.338	130.231	2.551
	Expriment ^a	5.334	131.89	3.98

^aRef [9].

L'analyse des résultats des paramètres de réseau d'équilibre obtenus sont surestimés par rapport aux données expérimentales. La surestimation des paramètres de réseaux est due essentiellement à l'utilisation de l'approximation du gradient généralisé (GGA).

D'après les résultats obtenus, nous remarquons que les valeurs du module de compressibilité sont sous-estimées par rapport aux données expérimentales de VC et ThC.

III.4- Propriétés électroniques :

L'importance des propriétés électroniques d'un matériau réside dans le fait qu'elles nous permettent d'analyser et de comprendre la nature des liaisons qui se forment entre les différents atomes de ce matériau.

III.4-1. Structure de bandes d'énergie :

Les bandes d'énergie donnent les énergies possibles d'un électron en fonction du vecteur

d'onde. Ces bandes sont représentées dans l'espace réciproque. Seules les directions et les points de hautes symétries dans la première zone de *Brillouin* sont traitées.

On définit le gap d'énergie comme la différence entre le maximum de la plus haute bande de valence et le minimum de la plus basse bande de conduction. La structure de bande des composés VC et ThC pour la structure NaCl sont schématisées dans les figures (III.3 et III.4). Ils se caractérisent un chevauchement des bandes de valence et conduction autour de niveau de Fermi ce qui confirme le caractère métallique des nos composée VC et ThC.

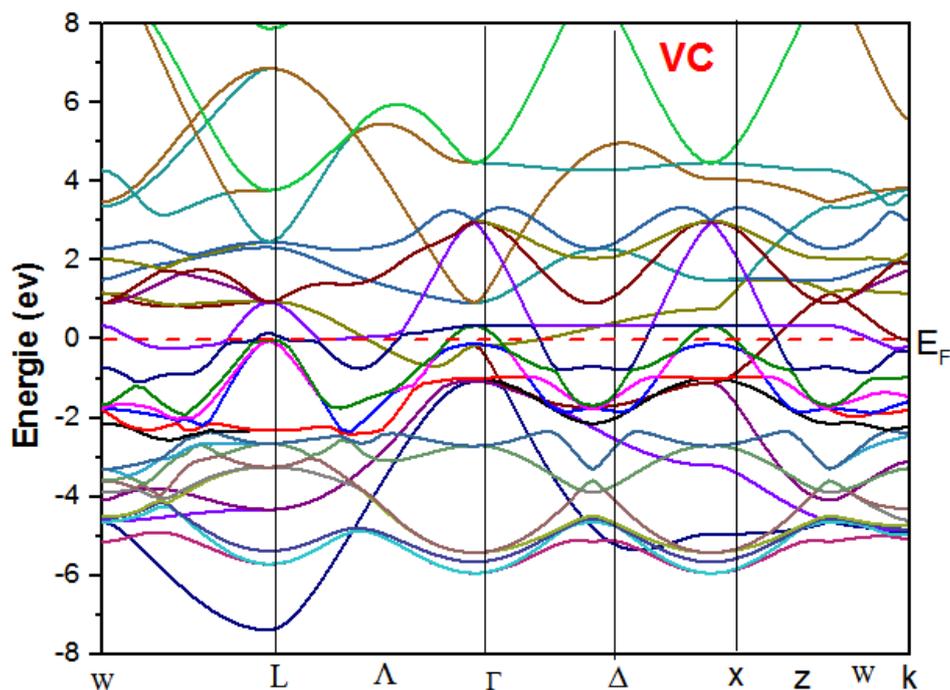


Figure III.3: La structure de bande électronique de VC.

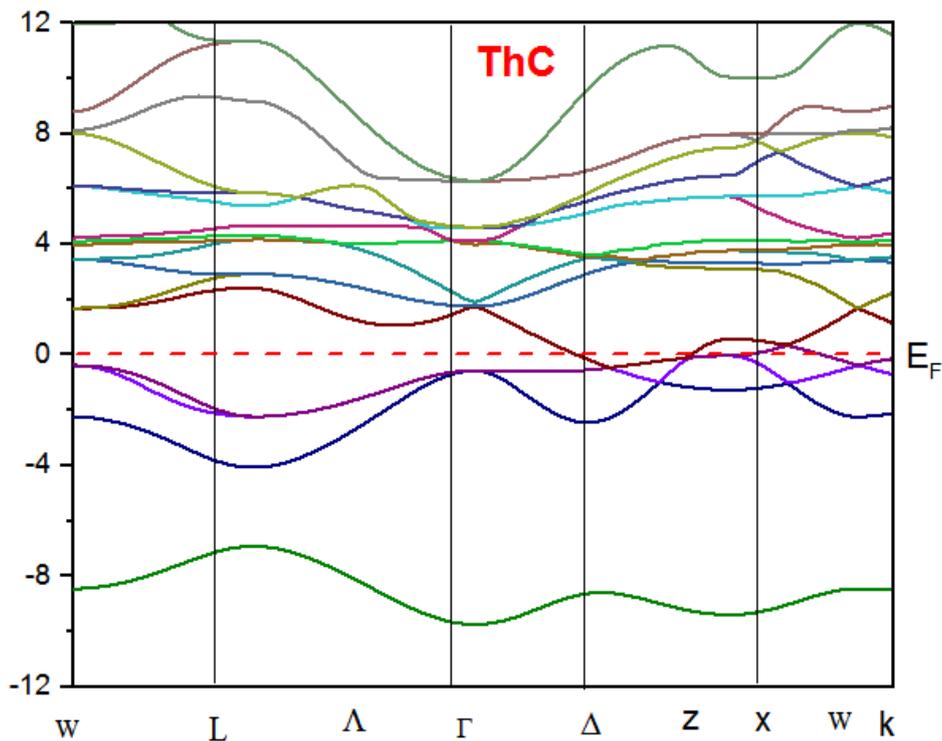


Figure III.4: La structure de bande électronique de ThC.

III.4-2. Densité d'états :

Dans la méthode LAPW la densité d'états totale peut être décomposée en deux DOS partielles ce qui permet de l'exprimer de la manière suivante:

$$g(E) = g^{out}(E) + \sum_{t,l} g_l^t(E) \quad \dots\dots\dots (III-5)$$

Où $g_l^t(E)$ est le nombre d'états disponibles par unité d'énergie dans une cellule unité à l'énergie E à l'intérieur de la sphère t présentant des harmoniques sphériques de nombre quantique azimutal (l). De la même façon, on définit la densité d'états $g^{out}(E)$ mais dans la région interstitielle où les ondes sont planes et ne font pas intervenir le nombre quantique azimutal.

Les résultats de notre calcul, concernant la densité d'états totale (TDOS) et partielles (PDOS), obtenus par la méthode FP-LAPW en utilisant l'approximation GGA.

Dans les deux composés, les densités d'états renferment deux zones :

- 1- La région en dessous de niveau de Fermi sont formées essentiellement par l'hybridation d'orbitale **p** du carbure et les états **d** du **V** (ou **Th**)
- 2- les états au-dessus du niveau de Fermi sont dominés par les états **d** du Vanadium ou Titanium avec une contribution claire des états **p** de carbure.

Le caractère métallique est conféré par l'absence d'un gap énergétique au niveau de Fermi, ce qui peut être attribuées aux bandes partiellement remplies par les **V** et **Th**.

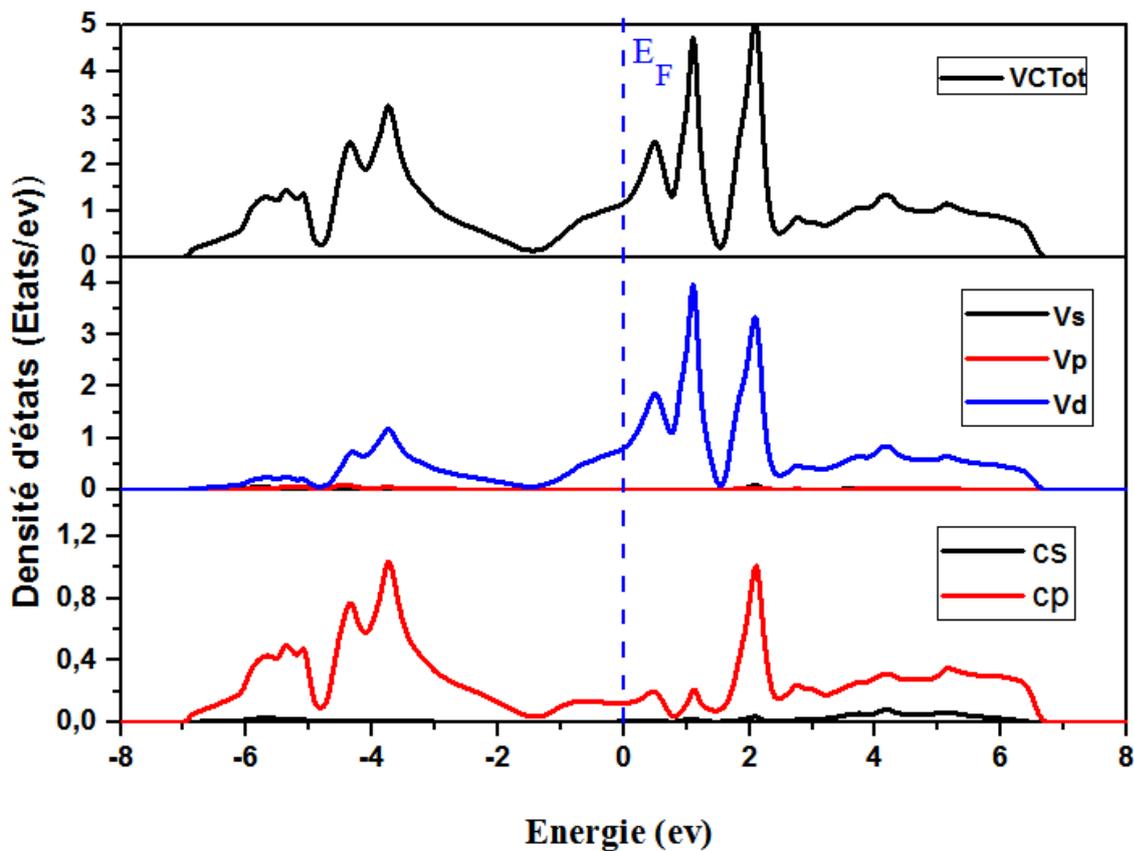


Figure III.5: la densité d'état totale (TDOS) du VC.

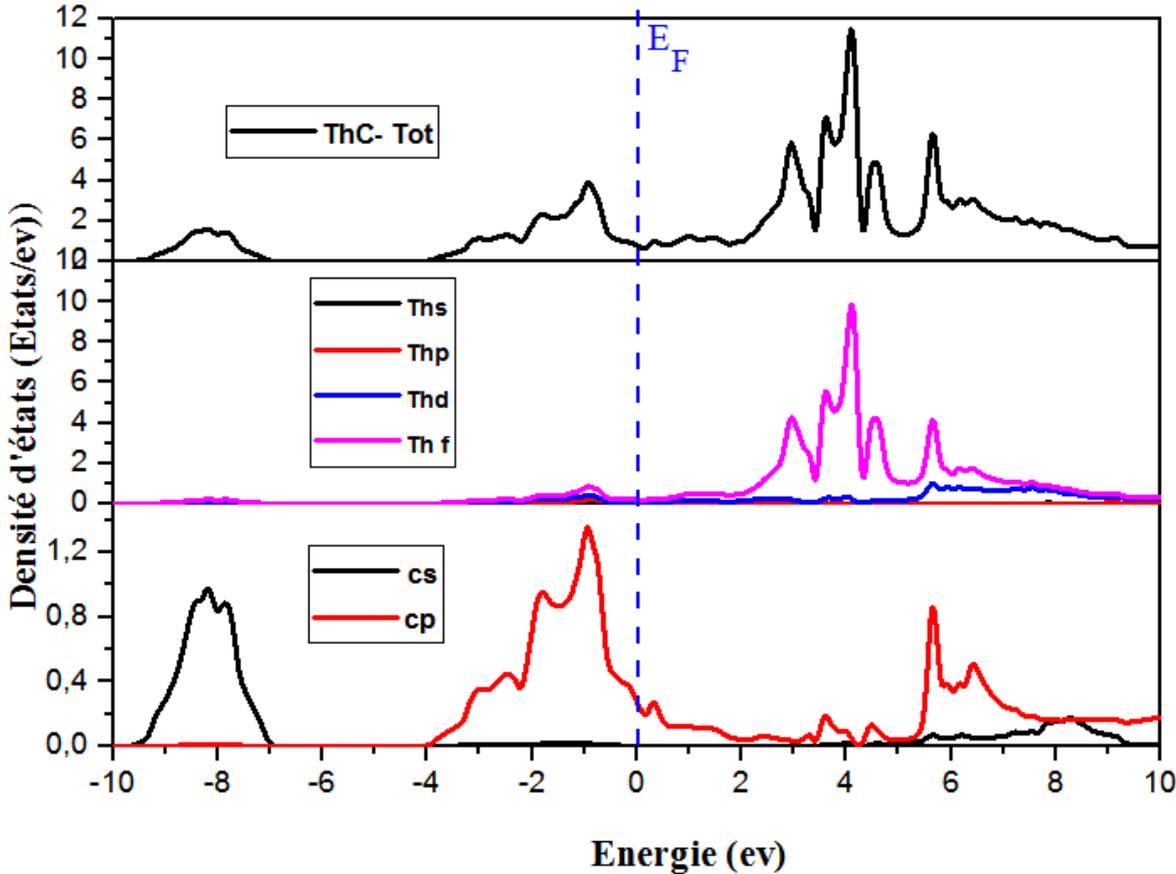


Figure III.6: la densité d'état totale (TDOS) du ThC.

III.5. Propriétés Mécaniques:

a- Constantes élastiques :

L'élasticité d'un corps solide représenté sa réponse sous forme de légère déformation quand il est soumis à des contraintes mécaniques externes. Les contraintes sont décrites par des tenseurs qui déterminent la direction des forces et le plan sur lequel elles s'appliquent.

Les modules d'élasticité relient d'une façon linéaire le tenseur des contraintes à celui des déformations dans le régime où la loi de Hooke s'applique. Les matériaux cubiques possèdent trois modules d'élasticité indépendants, C_{11} , C_{12} , C_{44} .

Nous avons évalué ces modules par un calcul de l'énergie totale pour un système perturbé [10]. En utilisant le modèle de Mehl et ses co-auteurs [11]. Il est possible de choisir la déformation pour que le volume reste constant et l'énergie soit donnée en fonction de cette déformation.

Les valeurs trouvées pour les trois constantes élastiques C_{11} , C_{12} et C_{44} pour la structure NaCl sont présentés dans le tableau (Tableau 3) des matériaux VC et ThC respectivement.

Tableau III.3: Les constantes élastiques C_{11} , C_{12} et C_{44} en (GPa) des composés VC et ThC dans la structure NaCl.

		C_{11}	C_{12}	C_{44}
VC	Présent	683.6	132.64	250.79
	Expt ^b	710	126	262
ThC	Présent	216.68	83.76	68.3
	Expt ^c	226	98	75

^b Réf[12], ^c Réf [13].

Références bibliographiques :

- [1] Zengtao4v,Haiquanhu,Chenwu,school of physics (2011) Elseiver
- [2] S,Meçabih , N.amrane , Z.Nabi ,physics department,university sidi-bel abbes(1999)
- [3] K. Schwarz and P. Blaha in Lecture Notes in Chemistry 67, 139 (1996).
- [4] S. H. Wei, H. Krakauer, and M. Weinert, Phys. Rev. B32, 7792 (1985).
- [5] P. Blaha, K. Schwarz, G. K. H. Madsen, D. Kvasnicka, and J. Luitz, WIEN2K, An augmented plane wave plus local orbitals program for calculating crystal properties, Vienna University of Technology, Austria, 2001.
- [6] J.P. Perdew, K. Burke and M. Ernzerhof, Phys. Rev. Lett. 77, 3865 (1996).
- [7] P. Honenberg and W. Kohn, Phys. Rev. B136, 867 (1964).
- [8] F. D. Murnaghan, Proc. Natl. Acad. Sci. USA 30, 244 (1944).
- [9] T.Das , S. Deb and Abhijit Mookerjee. Phys. B 367, 6.18 (2005).
- [10] C.Kittel, Introduction to Solid State Physics, 6 eme Edition (Wiley, New York) (1986).
- [11] M. J. Mehl, Phys. Rev. 1347, 2493 (1993).
- [12] D. Cheng, S. Wang and Hengqiang Ye. Journal of Alloys and Compounds.B 337,221,224 (2004).
- [13] I. K. Haddadi, A. Bouhemdou, L. Louail and M. Maamache. Intermetallics. B19, 476,485(2011).

Conclusion

Ce travail avait pour objectif l'étude des propriétés structurales, électroniques et élastiques des carbures de métaux de transition (VC et ThC), qui se cristallisent dans une structure rocksalt (NaCl), utilisé la méthode linéaire des ondes planes augmentée à potentiel total (FP-LAPW) avec la considération de l'approximation du gradient généralisée (GGA) dans le traitement du terme d'échange et de corrélation. Les propriétés élastiques ont été explorées avec le modèle de Mehl.

Les résultats principaux obtenus dans ce travail sont :

- *Les paramètres structuraux tels que les paramètres du réseau, le module de compression et sa dérivée ont été calculés dans le cadre de l'approximation du gradient généralisé (GGA). Nos résultats sont en raisonnable accord avec les données expérimentales et théoriques disponibles dans la littérature.*
- *L'analyse de la structure des bandes où nous avons trouvé un chevauchement entre les bandes de valences et de conduction indiquant que les composés VC et ThC sont métalliques. Nous avons calculé et analysé les densités d'état partielles (PDOS) et totale (TDOS).*

Notre contribution à l'étude de ces composés n'est que le début d'une étude de toutes les caractéristiques de ces matériaux. Nos perspectives seraient l'étude des propriétés thermodynamiques et optiques et étudier d'autres matériaux de la même famille des carbures de métaux de transitions qui apparaissent très intéressants à investiguer.

Résumé :

Nous avons effectué des calculs ab initio sur les propriétés structurales, électroniques et élastiques des composés VC et ThC en utilisant la méthode linéaire des ondes planes augmentées et linéarités FP-LAPW implémentée dans le code WiEn2K. Dans cette approche l'approximation GGA ont été utilisée pour le terme du potentiel d'échange et de corrélation. Les paramètres d'équilibres ont été déterminés : le paramètre du réseau, le module de compressibilité et sa dérivée par l'approximation (GGA), Les résultats de notre étude des propriétés structurales et électroniques sont en bon accord avec les valeurs expérimentales disponible dans la littérature

Mot clés : VC, ThC, Ab initio, FP-LAPW, GGA.

Abstract:

We performed ab initio calculations of the structural, electronic and elastic of VC and ThC compound using the linear method and linearized augmented plane wave FP-LAPW implemented in the WiEn2Kcode.

In this approach, the approximation (GGA), were used for the term of the exchange and correlation potential. The equilibrium parameters were determined as follows: the lattice parameter, the bulk modulus and its derivative by the approximation (GGA).

The results of our study of the structural and electronic properties are in good agreement with the experimental values available in the literature.

Key words: VC, ThC , Ab initio, FP-LAPW, GGA.

ملخص:

أجرينا حسابات أولية على الخصائص الهيكلية والإلكترونية المتحللة للمركبات VC و ThC باستخدام الطريقة الخطية للموجات المستوية المعززة والخطية FP-LAPW التي تم تنفيذها في كود WiEn2K. في هذا النهج ، تم استخدام تقريب GAP لمصطلح إمكانات التبادل والارتباط. تم تحديد معلمات التوازن: معلمة الشبكة ، وحدة الانضغاطية ومشتقها بواسطة التقريبات (GGA). نتائج دراستنا للخصائص الهيكلية والإلكترونية تتوافق جيداً مع القيم التجريبية المتاحة

مصطلحات: VC, ThC

Ab initio : المبادئ الأولية, FP-LAPW : الامواج مستوية مزادة مع كمون كامل.

GGA : تقريب التدرج