

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

UNIVERSITE « Dr. TAHAR MOULAY » DE SAIDA
FACULTE DES SCIENCES



MEMOIRE

Présenté en vue de l'obtention du diplôme de

MASTER

Spécialité : PHYSIQUE

Option : Spectroscopie moléculaire

Par

M^{elle}. HASSANI Amina

Sur le thème

**Étude des propriétés structurale, électronique et élastique
de l'antipérovskite NbCRu₃**

Soutenu le 05/06/2017 devant le jury composé de

M. ELKEURTI	Mohammed	Professeur	Université de Saïda	Président
M ^{elle} . SAADAoui	Fatiha	Maîtrise Assistant	Université de Saïda	Rapporteur
M. ZEMOULI	Mostefa	Maître de conférences	Université de Saïda	Examinateur
M ^{me} . HOCINE	Hayat	Maître assistant	Université de Saïda	Examinatrice

Année Universitaire 2016 - 2017

Remerciements

Je tiens tout d'abord à remercier dieu le tout puissant et miséricordieux qui m'a donné la force et la patience d'accomplir ce modeste travail

En second lieu je tiens à remercier mes chers parents

Mon père

Ma mère

qui m'ont encouragé et soutenu tout au long de mon cursus

Egalement je tiens à remercier vivement ma directrice de recherche M^{elle}
SAADAoui FATIHA pour sa patience son suivi continu et ses orientations

Judicieuses

Je tiens à exprimer mes sincères remerciements à l'ensemble du jury d'avoir accepté d'évaluer ce travail

Enfin, je tiens à remercier tous ceux qui ont contribué de près ou de loin à la réalisation de ce travail

Merci

Table des figures

2.1 Schéma de la partition de la maille unité en des sphères atomiques (région (I)) et une région interstitielle (région (II))	12
3.1 structure cristalline NbCRu ₃	16
3.2 Variation de l'énergie totale en fonction du nombre de points k.	17
3.3 Variation de l'énergie totale en fonction de RMTKmax.	18
3.4 Variation de l'énergie totale en fonction du volume de NbCRu ₃	19
3.5 Structure de bande de NbCRu ₃	22
3.6 Densités d'états totales (TDOS) et partielles (PDOS) de NbCRu ₃	23
3.7 Densité de charges dans le plan (1 1 0) de NbCRu ₃	241

Liste des tableaux

3.1 Paramètre de réseau (a , en Å), module de compression (B_0 , en GPa) et sa dérivée par rapport à la pression du module de compressibilité (B_0), à $P = 0$ et $T = 0$ de NbCRu₃ **20**

3.2 constantes élastiques (C_{11} , C_{12} et C_{44} , en GPa), module de compressibilité (B , en GPa), module de cisaillement (G en GPa), module de cisaillement tétragonal (G' , en GPa), compressibilité (β , en GPa⁻¹), pression de Cauchy (CP , en GPa) et facteur d'anisotropie de Zener (A), rapport de Pugh (G/B), module de Young (E , en GPa), coefficient de Poisson (σ) et de Lamé (λ , en GPa) de NbCRu₃ **21**

Table des matières

Introduction	7	
CHAPITRE 1 – La théorie de la fonctionnelle de la densité		
DFT	9	
1.1 L'équation de Schrödinger	9	
1.2 Approche de Born-Oppenheimer	9	
1.3 Aproximation de Hartree	9	
1.3.1 Le principe variationnel pour l'état fondamental	9	
1.4 L'approximation de Hartree-Fock	9	
1.5 La densité électronique	9	
1.5.1 Quelques propriétés de la densité électronique	9	
1.6 L'approximation de la densité locale (LDA)	9	
1.7 L'approximation du gradient généralisé (GGA)	9	
CHAPITRE 2 – Méthode des ondes planes linéairement augmentées		
FP-LAPW	11	
2.1 La méthode des ondes planes linéairement augmentées (LAPW)	12	
2.1.1 Le concept de La méthode des ondes planes linéairement augmentées (LAPW)	12	
2.2 MÉTHODE FLAPW	12	
2.2.1 Le concept de FLAPW	12	
2.3 Densité de charge et potentiel	12	
CHAPITRE 3 – Les propriétés structurales, électroniques et élastiques de anti-pérovskites NbCRu₃		15
3.1 Introduction	16	
3.2 Méthode de calcul	16	

3.3 Les propriétés élastiques	19
3.4 Résultats et discussion	19
3.4.1 Propriétés structurales	19
3.4.2 Propriétés élastique	21
3.4.2.1 Structure de bande	22
3.4.2.2 La densité d'états	23
3.4.3 Densité de charge	24
Bibliographie	25
Conclusion	27

Introduction

Les matériaux antipérovskites sont des composés de formule générale AXM_3 où A et M sont des métaux et X contient des atomes C, N, B ou O. Dans ce travail nous avons étudiés les propriétés structurale, électronique et élastique du composé $NbCRu_3$ avec la méthode des ondes planes linéairement augmentées basée sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) implémentée dans le code wien2k en utilisant l'approximation du gradient généralisé GGA_PBE, GGA_PBEsol et l'approximation de la densité local LDA pour traiter le potentiel d'échange et de corrélation. La méthode Fp_LAPW que nous avons utilisée dans ce travail est une modification de la méthode APW qui développée par Slater.

Récemment, les composés antiperovskites à base de carbone et de bore sont devenue des sujets de recherches théorique et expérimental très importants. Ces composés sont technologiquement très importants en raison de leur grande stabilité et dureté, ce qui les rend utiles pour les environnements à haute température et pour les applications comme outils de coupe et les revêtements durs. Par conséquent, en raison l'importance de leur technologie, les antiperovskites a base de carbone et de bore ont reçu beaucoup d'attention et plusieurs d'entre eux ont été étudiés théoriquement et expérimentalement.

Par conséquent, nous avons étudié les propriétés structurale telles que le paramètre de réseau, le module de compressibilité et sa dérivée. Nous avons aussi calculé les propriétés élastiques responsables de la stabilité mécanique, la dureté et l'anisotropie. D'autre part, les propriétés électroniques telles que la structure de bande, la densité d'états et la densité de charges sont calculés et comparées données expérimentales et à d'autres calculs trouvés dans la littérature.

Ce mémoire est organisé comme suit : Le premier chapitre est consacré à la théorie de la fonctionnel de la densité DFT, le deuxième chapitre présente la

Introduction

méthode des ondes planes linéairement augmentées, dans le dernier chapitre nous présentons nos résultats de calcul des propriétés structurale, élastique et électroniques et en termine par une conclusion générale.

Chapitre 1

La théorie de la fonctionnelle de la densité DFT

1.1 L'équation de Schrödinger

Le but de la plupart des approximations en physique à l'état solide et en chimie quantique est la solution de l'équation de Schrödinger non-relativiste indépendante du temps

$$\hat{H} \Psi_i(\vec{x}_1, \vec{x}_2, \dots, \vec{x}_N, \vec{R}_1, \vec{R}_2, \dots, \vec{R}_M) = E_i \Psi_i(\vec{x}_1, \vec{x}_2, \dots, \vec{x}_N, \vec{R}_1, \vec{R}_2, \dots, \vec{R}_M) \quad (1.1)$$

H est l'hamiltonien pour un système composé de M noyaux et N électrons.

$$\hat{H} = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \nabla_i^2 - \frac{1}{2} \sum_{A=1}^M \frac{1}{M_A} \nabla_A^2 - \sum_{i=1}^N \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{r_{iA}} + \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \frac{1}{r_{ij}} + \sum_{A=1}^M \sum_{B>A}^M \frac{Z_A Z_B}{R_{AB}} \quad (1.2)$$

Ici, A et B désignent les noyaux M , alors que i et j représentent les électrons N dans le système. Les deux premiers termes décrivent l'énergie cinétique des électrons et des noyaux. Les trois autres termes représentent l'interaction électrostatique attractive entre les noyaux et les électrons et l'énergie potentielle répulsive dû aux interactions électron-électron et noyaux-noyau.

1 Approche de Born-Oppenheimer:

En raison de leurs masses, [1] les noyaux se déplacent beaucoup plus lentement que les électrons, on peut considérer les électrons comme se déplaçant dans le champ des noyaux. L'énergie cinétique nucléaire est nulle et leur énergie potentielle n'est qu'une constante. Ainsi, l'hamiltonien électronique se réduit à

$$\hat{H}_{elec} = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \nabla_i^2 - \sum_{i=1}^N \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{r_{iA}} + \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \frac{1}{r_{ij}} = \hat{T} + \hat{V}_{Ne} + \hat{V}_{ee} \quad (1.3)$$

La solution de l'équation de Schrödinger avec \hat{H}_{elec} est la fonction d'onde électronique ψ_{elec} et l'énergie électronique E_{elec} . L'énergie totale E_{tot} est alors la somme de E_{elec} et le terme constant de la répulsion nucléaire E_{nuc} .

$$\hat{H}_{elec} = E_{elec} \quad (1.4)$$

$$E_{tot} = E_{elec} + E_{nuc} \quad \text{où} \quad E_{nuc} = \sum_{A=1}^M \sum_{B>A}^M \frac{Z_A Z_B}{R_{AB}} \quad (1.5)$$

1.2. Le principe variationnel pour l'état fondamental.

Lorsqu'un système est dans l'état, la valeur de l'énergie est donnée par

$$E[\psi] = \frac{\langle \psi | \hat{H} | \psi \rangle}{\langle \psi | \psi \rangle} \quad \text{where} \quad \langle \psi | \hat{H} | \psi \rangle = \int \psi^* \hat{H} \psi d\vec{x} \quad (1.6)$$

Le principe variationnel stipule que l'énergie calculée à partir d'une fonction d'essai est supérieure à la vraie énergie de l'état fondamental E_0 . La minimisation complète de la fonction $E[\psi_0]$ par rapport à toutes les fonctions d'onde permises des N-électrons donnera la vrai énergie de l'état fondamental E_0 et $E[\psi_0] = E_0$;

$$E_0 = \min_{\psi \rightarrow N} E[\psi] = \min_{\psi \rightarrow N} \langle \psi | \hat{T} + \hat{V}_{Ne} + \hat{V}_{ee} | \psi \rangle \quad (1.7)$$

Pour un système à N électrons et un potentiel nucléaire donné V_{ext} , le principe variationnel définit une procédure pour déterminer la fonction d'onde de l'état fondamental ψ_0 , l'énergie fondamentale $E_0[N; V_{ext}]$, et d'autres propriétés

intéressantes. En d'autres termes, l'énergie de l'état fondamental est fonctionnelle du nombre d'électrons N et le potentiel nucléaire V_{ext} :

$$E_0 = E[V, V_{ext}] \tag{1.8}$$

I-4 Approximation de Hartree

Sachant que l'on sait traiter le cas d'un atome avec un seul électron (l'atome d'hydrogène), il devient alors presque intuitif de chercher une méthode permettant de résoudre le problème de l'atome réel et complexe sur indiquant le rapprochement des énergies des orbitales en fonction de la charge nucléaire croissante (de manière la base du cas mono-électronique H^+ [2]. Une des premières tentatives fut celle de Hartree qui exprima la fonction d'onde globale comme un produit de fonctions mono-électroniques. Dans l'approximation de Born Oppenheimer découplant le mouvement des électrons de celui des noyaux, on écrit

$$H_e = T_e + V_{ee} + V_{eN} \dots\dots\dots(1.9)$$

1.3L'approximation de Hartree-Fock

Supposons que ψ_0 (la fonction de l'onde de l'état fondamental) [3] soit approximée en tant que produit antisymétrique de N fonctions d'onde orthonormées $\psi_i(x)$, chaque fonctions d'onde est un produit d'un orbitale spatiale $\phi_k(\vec{r})$ et d'une fonction de spin $\sigma(s)$ ou $\beta(s)$, le déterminant Slater

$$\psi \approx \psi_{HF} = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \psi_1(\vec{x}_1) & \psi_1(\vec{x}_1) \dots & \psi(\vec{x}_1) \\ \psi_1(\vec{x}_1) & \psi_2(\vec{x}_2) \dots & \psi(\vec{x}_2) \\ \vdots & \vdots & \vdots \\ \psi_1(\vec{x}_N) & \psi_2(\vec{x}_N) \dots & \psi(\vec{x}_N) \end{vmatrix} \tag{1.10}$$

L'approximation de Hartree-Fock est la méthode par laquelle les orbitales orthogonales ψ_i minimisent l'énergie pour cette forme déterminante de ψ_0 :

$$E_{HF} = \min_{(\psi_{HF} \rightarrow N)} E[\psi_{HF}] \quad (1.11)$$

La valeur de l'opérateur hamiltonien avec HF est donnée par

$$E_{HF} = \langle \psi_{HF} | \hat{H} | \psi_{HF} \rangle = \sum_{i=1}^N H_i + \frac{1}{2} \sum_{i,j=1}^N (J_{ij} - K_{ij}) \quad (1.12)$$

$$H_i = \int \psi_i^*(\vec{x}) \left[-\frac{1}{2} \nabla^2 - V_{ext}(\vec{x}) \right] \psi_i(\vec{x}) d\vec{x} \quad (1.13)$$

Définit la contribution due à l'énergie cinétique et à l'attraction électron-noyau et

$$J_{ij} = \iint \psi_i(\vec{x}_1) \psi_i^*(\vec{x}_1) \frac{1}{r_{12}} \psi_j^*(\vec{x}_2) \psi_j(\vec{x}_2) d\vec{x}_1 d\vec{x}_2 \quad (1.14)$$

$$K_{ij} = \iint \psi_i^*(\vec{x}_1) \psi_j(\vec{x}_1) \frac{1}{r_{12}} \psi_i(\vec{x}_2) \psi_j^*(\vec{x}_2) d\vec{x}_1 d\vec{x}_2 \quad (1.15)$$

Les intégrales sont toutes réelles, et $J_{ij} \geq K_{ij} \geq 0$. Les J_{ij} s'appellent les intégrales de Coulomb, les K_{ij} s'appellent les intégrales d'échange. Nous avons la propriété $J_{ii} = K_{ii}$.

La liberté variationnelle dans l'expression de l'énergie [Eq. (11)] est dans le choix des orbitales. La minimisation de la fonctionnelle énergie avec les

conditions de normalisation $\int \psi_i^*(\vec{x})\psi_j(\vec{x})d\vec{x} = \delta_{ij}$ conduit aux équations différentielles de Hartree-Fock:

$$\hat{f}\psi_i = \epsilon_i \psi_i, i = 1, 2, \dots, N \quad (1.16)$$

Ces N équations ont l'apparence d'équations aux valeurs propres, où les multiplicateurs de Lagrange ϵ_i sont les valeurs propres de l'opérateur \hat{f} . L'opérateur de Fock \hat{f} est un opérateur effectif monoélectronique défini comme

$$\hat{f} = -\frac{1}{2}\nabla_i^2 - \sum_A \frac{Z_A}{r_{iA}} + V_{HF}(i) \quad (1.17)$$

Les deux premiers termes sont l'énergie cinétique et l'énergie potentielle due à l'attraction électron-noyau. $V_{HF}(i)$ est le potentiel de Hartree-Fock, le potentiel répulsif moyen agissant sur l'électron i dans le champ des $N-1$ électrons restants, et est donnée par

$$V_{HF}(\vec{x}_1) = \sum_j^N (\hat{J}_j(\vec{x}_1) - \hat{K}_j(\vec{x}_1)) \quad (1.18)$$

$$\hat{J}_j(\vec{x}_1) = \int |\psi_j(\vec{x}_2)|^2 \frac{1}{r_{12}} d\vec{x}_2 \quad (1.19)$$

L'opérateur de Coulomb \hat{J} représente le potentiel subi par un électron à la position \vec{x}_1 par la distribution de charge moyenne d'autres électrons de fonction spin orbitale ψ_j .

Le deuxième terme dans l'équation (1.18) est la contribution d'échange au potentiel HF. Il n'a pas de d'analogue classique et il est défini par son effet lorsqu'il est appliqué sur une fonction orbitale de spin:

$$\hat{K}_j(\vec{x}_1)\psi_i(\vec{x}_1) = \int \psi_j^*(\vec{x}_2) \frac{1}{r_{12}} \psi_i(\vec{x}_2) d\vec{x}_2 \psi_j(\vec{x}_1) \quad (1.20)$$

- Le potentiel de HF n'est pas local et dépend des orbitales de spin. Ainsi, les équations HF doivent être résolues de manière self-consistante.
- Le théorème de Koopman (1934) fournit une interprétation physique des énergies orbitales: *il stipule que l'énergie orbitale ϵ_i est égale au signe moins pres de l'énergie d'ionisation associée avec l'élimination d'un électron de l'orbite ψ_i , c'est-à-dire $E_N - E_{N-1}^i = -IE(i)$*

2.1 La densité électronique

La densité électronique est la quantité centrale dans la théorie DFT. elle est définie comme l'intégralité sur les coordonnées de spin de tous les électrons et sur toutes variables spatiales ($\vec{x} = \vec{r}, s$), sauf une .

$$\rho(\vec{r}) = N \int \dots \int |\psi(\vec{x}_1, \vec{x}_2, \dots, \vec{x}_N)|^2 ds_1 d\vec{x}_2 \dots d\vec{x}_N \quad (1.21)$$

$\rho(\vec{r})$ détermine la probabilité de trouver l'un des N électrons dans l'élément de volume $d\vec{r}$.

Quelques propriétés de la densité électronique:

- $\rho(\vec{r})$ est une fonction positive de trois variables spatiales seulement et qui s'annule à l'infini et son intégrale sur l'espace est égale au nombre total d'électrons:

$$\rho(\vec{r} \rightarrow \infty) = 0 \quad \int \rho(\vec{r}) d\vec{r} = N \quad (1.22)$$

- $\rho(\vec{r})$ est une observable et peut être mesuré expérimentalement, par exemple par diffraction des rayons X.

- A n'importe quelle position d'un atome, le gradient de $\rho(\vec{r})$ présente une discontinuité:

$$\lim_{r_i \rightarrow 0} [\nabla_r + 2Z_A] \bar{\rho}(\vec{r}) = 0 \quad (1.23)$$

Où Z est la charge nucléaire et $\bar{\rho}(\vec{r})$ est la moyenne sphérique de $\rho(\vec{r})$.

- L'exponentielle asymptotique décroît pour les grandes distances des noyaux:

I est l'énergie d'ionisation exacte

$$\rho(\vec{r}) \sim \exp[-2\sqrt{2I}|\vec{r}|] \quad (1.24)$$

5.1 L'approximation de la densité locale (LDA).

L'approximation de la densité locale (LDA) [4] est la base de tous les fonctionnels d'échange et de corrélation approximatives. Au centre de ce modèle est l'idée d'un gaz d'électrons uniforme. Il s'agit d'un système dans lequel les électrons se déplacent dans le champ d'une distribution de charge positive de sorte que l'ensemble total est neutre.

L'idée centrale de LDA est l'hypothèse que l'on peut écrire E_{XC} sous la forme suivante

$$E_{XC}^{LDA}[\rho] = \int \rho(\vec{r}) \epsilon_{XC}(\rho(\vec{r})) d\vec{r} \quad (1.25)$$

Où $\epsilon_{XC}(\rho(\vec{r}))$ est l'énergie d'échange et de corrélation par particule d'un gaz d'électrons uniforme de densité $\rho(\vec{r})$. Cette énergie par particule est pondérée avec la probabilité $\rho(\vec{r})$ d'existence d'un électron à cette position. La quantité $\epsilon_{XC}(\rho(\vec{r}))$ peut être divisée en contributions d'échange et de corrélation

$$\epsilon_{XC}(\rho(\vec{r})) = \epsilon_X(\rho(\vec{r})) + \epsilon_C(\rho(\vec{r})) \quad (1.26)$$

La partie d'échange, ϵ_X , qui représente l'énergie d'échange d'un électron dans un gaz d'électron uniforme de densité particulière, a été initialement dérivé par Bloch et Dirac à la fin des années 1920

$$\epsilon_X = -\frac{3}{4} \left(\frac{3\rho(\vec{r})}{\pi} \right)^{1/3} \quad (1.27)$$

Aucune expression explicite n'est connue pour la partie de corrélation, ϵ_C .

Cependant, des simulations numériques Monte-Carlo de haute précision du gaz électronique homogène sont disponibles (Ceperly-Alder, 1980).

Quelques commentaires:

- La précision de la LDA pour l'énergie d'échange est habituellement inférieure à 10%, tandis que l'énergie de corrélation généralement beaucoup plus petite est généralement surestimée jusqu'à un facteur de 2.
- L'expérience a montré que la LDA donne des énergies d'ionisation des atomes, des énergies de dissociation des molécules et des énergies de cohésions avec une précision de 10 à 20%. Cependant, la LDA donne des longueurs de liaison de molécules et de solides typiquement avec une précision de $\sim 2\%$.
- Cette précision modérée que donne la LDA est certainement insuffisante pour la plupart des applications en chimie.
- La LDA peut également échouer dans les systèmes, comme les fermions lourds, donc dominés par les effets d'interaction électron-électron.

5.2 L'approximation du gradient généralisé (GGA)

La première étape logique pour aller au-delà de la LDA est l'utilisation non seulement de l'information sur la densité $\rho(\vec{r})$ à un point particulier \vec{r} , mais aussi des informations sur le gradient de la densité de charge, $\vec{\nabla}\rho(\vec{r})$ afin de tenir compte de la non-homogénéité de vraie densité électronique. Ainsi, nous écrivons l'énergie d'échange-corrélation sous la forme suivante: Approximation de gradient généralisée (GGA) [4].

$$E_{XC}^{GGA}[\rho_\alpha, \rho_\beta] = \int f(\rho_\alpha, \rho_\beta, \nabla_{\rho_\alpha}, \nabla_{\rho_\beta}) d\vec{r} \quad (1.28)$$

Dans une autre approche, A. Becke a introduit un fonctionnel hybride réussi:

$$E_{XC}^{hyb} = \alpha E_X^{KS} + (1 - \alpha) E_{XC}^{GGA} \quad (1.29)$$

Où E_{XC}^{hyb} est l'échange calculé avec la fonction d'onde exacte KS , E_{GGA} est une GGA approprié, et α est un paramètre d'ajustement.

Quelques commentaires:

- Les approximations GGA et hybrides ont réduit les erreurs de la LDA des énergies d'atomisation d'un ensemble standard de petites molécules par un facteur de 3-5. Cette précision améliorée a rendu la DFT un élément significatif de la chimie quantique.
- Tous les fonctionnels actuelles sont inadéquats dans le cas où la densité n'est pas une fonction qui varie lentement. Les exemples sont (a) cristaux de Wigner; (B) Les énergies de Van der Waals entre les sous-systèmes sans recouvrement. Toutefois, cela n'empêche pas que la DFT associée à des approximations appropriées peuvent faire résoudre de tels problèmes.

Référence

[1] M. Born and R. Oppenheimer, *Annealen der Physik* **389**, 457 (1927).

[2] D. R. Hartree, *Proc. Combridge Philos. Soc.* **24**, 89, (1928).

[3] V. Fock, *Z. Phys.* **61**, 126(1930).

[4] *Density-Functional Theory of Atoms and Molecules*, R.G Parr and W. Yang, Oxford Uni- versity Press, New York (1989).

Chapitre 2

Méthode des ondes planes linéairement augmentées FP_LAPW

2.1 La méthode des ondes planes linéairement augmentées (LAPW)

Afin de résoudre les équations de Kohn-Sham pour les systèmes de cristaux périodiques, l'onde plane $e^{i(k+K)r}$ serait un choix naturel de fonctions de base compatibles avec les conditions limites périodiques. Ici, k désigne un vecteur de la première zone de Brillouin, et K est un vecteur de réseau réciproque. Cependant, un nombre irréaliste d'ondes planes serait nécessaire pour obtenir une description appropriée des fonctions d'onde près des noyaux atomiques. C'était l'idée de Slater (1937) d'augmenter les ondes planes par des atomes fonctionnelles à proximité des noyaux atomiques. Depuis, Slater a proposé la méthode de l'onde augmentée (APW) en 1937 et ses descendants ont été utilisés pour résoudre la structure électronique en fonction de la théorie de la fonctionnelle de la densité.

La méthode APW généralisée moderne dans son potentiel et ses formes linéarisées combine une simplicité conceptuelle avec une grande précision pour un système général. Au cours des années, il y a eu des développements importants de la méthode APW d'origine, par exemple le potentiel complet

La mise en œuvre et bien sûr la linéarisation du problème laïque comme

proposé par Andersen (1975). Bien que la méthode LAPW donne des résultats précis pour les systèmes métalliques fermés. Dans la méthode LAPW, un

ensemble de base est mis en place qui est particulièrement adapté au problème. Ce L'adaptation est obtenue en divisant la cellule unitaire en deux régions, à savoir (i) la non-chevauchement, Les sphères atomiques (centrées sur les sites atomiques) et (ii) une région interstitielle (Région II) comme indiqué sur la Figure. 2.1. Pour la construction des fonctions de base,

L'approximation muffin tin (MTA) est utilisée selon laquelle le potentiel est supposé être Symétrique Sphériquement dans les sphères atomiques dans lesquelles une fonction atomique est utilisée fonctions radiales Et l'extérieur le potentiel est constant dans lequel les ondes planes sont utilisées. Les fonctions de base pour les deux régions sont:

(1) Sphère atomique intérieure I, de rayon R_i , une combinaison linéaire de fonctions radiales

Fois les harmoniques sphériques $Y_{\ell m}(r)$ est utilisés

$$\varphi(r) = \sum_{\ell m} \left[A_{\ell m} U_{\ell}(r, E_{\ell}) + B_{\ell m} \dot{U}_{\ell}(r, E_{\ell}) \right] y_{\ell m}(r) \quad (2.1)$$

Où $U_{\ell}(r, E_{\ell})$ est la solution régulière de l'équation radiale de Schroedinger pour l'énergie

E_{ℓ} et la partie sphérique du potentiel dans la sphère intérieure I, $\dot{U}_{\ell}(r, E_{\ell})$ est dérivée de E_{ℓ} par rapport à l'énergie. Une combinaison linéaire de ces deux

Fonctions constitue la linéarisation de la fonction radiale. Les coefficients $A_{\ell m}$ et

$B_{\ell m}$ sont des fonctions de k_n déterminées en exigeant que cette fonction de base correspond à chaque Onde plane (PW) la fonction de base correspondante de la région interstitielle. U_ℓ et \dot{U}_ℓ

On obtient par intégration numérique de l'équation radiale de Schrödinger sur une radiale Maillage dans la sphère.

(2) Dans la région interstitielle, on utilise une expansion d'onde plane

$$\varphi(r) = \frac{1}{\sqrt{w}} e^{i\vec{k}_n \vec{r}} \quad (2.2)$$

Où $\vec{k}_n = \vec{k} + \vec{K}_n$ \vec{K}_n Sont les vecteurs en réseau réciproques et k Est le vecteur d'onde à l'intérieur La première zone de Brillouin. Chaque onde plane est augmentée par une fonction atomique dans Chaque sphère atomique. Les solutions aux équations de Kohn-Sham sont développées dans cette Ensemble combiné de LAPW selon la méthode de variation linéaire

$$\Psi_K = \sum_n C_n \phi_{K_n}(r) \quad (2.3)$$

Et les coefficients C_n sont déterminés par le principe variationnel de Rayleigh-Ritz.

Afin d'améliorer la flexibilité de l'ensemble de base et de rendre possible une Traitement cohérent des états de la semi-valeur et de la valence dans une seule fenêtre énergétique, en ajoutant Des fonctions de base supplémentaires à l'ensemble de base LAPW habituel appelé «orbitales locaux (LO)» était Suggéré par Singh (1994). Ils sont locaux dans le sens où ils sont complètement confinés Dans les sphères d'étain de muffin. Les orbitales locales se composent d'une

Méthode des ondes planes linéairement augmentées FP_LAPW

combinaison linéaire de deux Fonctions radiales à deux énergies différentes et une dérivée d'énergie et est donnée comme

$$\phi_{lm}^{LO}(r) = \sum_{lm} \left[A_{lm} U_l(r, E_l) + B_{lm} \dot{U}_l(r, E_l) + C_{lm} U_l(r, E_l) \right] Y_{lm}(r) \quad (2.4)$$

Dans les applications des méthodes APW et LAPW, le potentiel dans la cellule unitaire $V(r)$ était Généralement estimé par

$$V(r) = \begin{cases} V_l^0 = \text{const} & \text{region interstitiel} \\ V_{MT}^0(r) & \text{region muffin-tin} \end{cases} \quad (2.5)$$

En utilisant un potentiel constant dans la région interstitielle et un potentiel sphériquement symétrique a l'intérieur de chaque sphère.

La méthode de l'onde plane planifiée linéaire (FP-LAPW) à potentiel complet est une Des méthodes les plus précises utilisées pour la solution des équations Kohn-Sham pour Systèmes semi-conducteurs. Le code qui a été utilisé pour tous les calculs dans ce travail (WIEN2k) à potentiel complet développé par Blaha et ses collègues (2008).

L'idée de la méthode FP-LAPW consiste à diviser la cellule unitaire en deux régions différentes: Sphères non chevauchantes autour des positions des noyaux et les interstitielles restantes

Région, représentée schématiquement sur la Figure. 2.1.

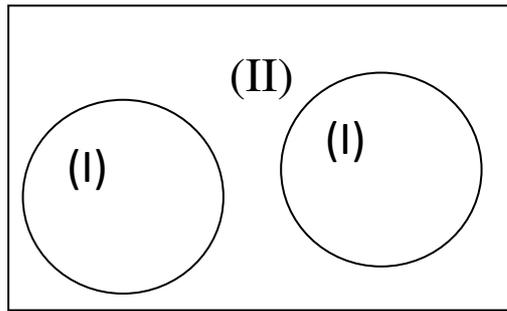


Figure 2-1 : Schéma de la partition de la maille unitaire en des sphères atomiques (région (I)) et une région interstitielle (région (II))

Dans les deux régions, différents jeux de fonctions de base sont utilisés pour les fonctions d'onde.

Ainsi que pour la densité électronique et le potentiel cristallin. Le choix de ces bases Les fonctions sont guidées par l'observation que près des noyaux restent les fonctions de l'onde Atomiques, même dans un environnement cristallin, alors qu'elles sont plus ondes planes entre les atomes. Le même argument s'applique également à la densité ainsi qu'à la potentiel. Dans la méthode LAPW à potentiel complet (Hashemifar et al., 2005; Hedin et al.,1971),

ne sont pas de forme des approximations dans la région interstitielle et à l'intérieur des sphères de muffin-tin.

Le potentiel interstitiel constant V_i^0 est remplacé par le potentiel déformé

$$\sum_K V_K e^{i\vec{K}\vec{r}} V e \text{ et à}$$

Le potentiel sphérique de muffin-tin, le terme non sphérique est ajouté.

$$V(r) = \begin{cases} \sum_{LM} V_{LM}(\vec{r}) Y_{LM}(\vec{r}) & \text{region muffin-tin} \\ \sum_K V_K e^{i\vec{k}\vec{r}} & \text{region interstitiel} \end{cases} \quad (2.6)$$

La densité de charge $n(r)$ est représentée de la même manière que le potentiel:

$$V(r) = \begin{cases} \sum_{LM} n_{LM}(\vec{r}) Y_{LM}(\vec{r}) & \text{region muffin-tin} \\ \sum_K n_K e^{i\vec{k}\vec{r}} & \text{region interstitiel} \end{cases} \quad (2.7)$$

2.1.2 Le concept de La méthode des ondes planes linéairement augmentées (LAPW)

L'idée de base de la méthode de l'onde planes linéairement augmentée (LAPW) est d'ajouter un supplément Liberté variationnelle à la base à l'intérieur des muffin-tins, de sorte qu'il n'est pas nécessaire de définir Les égalités égales aux énergies du groupe. Cela se fait en utilisant non seulement la solution radiale De l'équation de SchrOdinger, mais aussi sa dérivée par rapport à l'énergie. Ce construction, proposée pour la première fois par Andersen [1], et indépendamment par Koelling Et Arbman [2], peuvent être considérés comme une linéarisation de l'APW. Pour comprendre cela, nous rappeler que dans la méthode APW, les u_l dépendent des énergies de la bande et peuvent donc être Compris comme fonctions de r et E Par conséquent, u_l peut être développé dans une série de Taylor autour E_l

$$U_l(\varepsilon, r) = U_l(E_l, r) + (\varepsilon - E_l) \dot{U}_l(E_l, r) + O[(\varepsilon - E_l)^2] \quad (2.8)$$

la méthode LAPW introduit des erreurs de l'ordre de $(\varepsilon - E_\ell)^2$ sur la fonction d'onde et des erreurs de l'ordre de $(\varepsilon - E_\ell)^4$ sur l'énergie de bande.

En raison de De cet ordre élevé, la linéarisation fonctionne très bien même sur des régions d'énergie plutôt larges. Dans la plupart

Un seul ensemble de paramètres d'énergie est suffisant pour toute la gamme de valence. Cependant, parfois, la région de l'énergie doit être divisée en deux ou plusieurs fenêtres avec des ensembles de paramètres d'énergie séparés, Mais permetts d'aborder certaines propriétés importantes de la base LAPW avant de discuter de sa qualité et de sa précision. Les fonctions de base LAPW sont sous la forme

$$\varphi_G(k.r) = \begin{cases} \frac{1}{\Omega^{1/2}} e^{i(G+K)r} & \text{region interstitial} \\ \sum_{\ell m} A_L^{\mu G}(K) U_\ell(\bar{r}) Y_{\ell m}(r) + B_L^{\mu G}(K) \dot{U}_\ell(r) Y_{\ell m}(\bar{r}) & \text{region muffin-tin} \end{cases} \quad (2.9)$$

Avec le terme supplémentaire $B_L^{\mu G}(K) \dot{U}_\ell(r) Y_{\ell m}(\bar{r})$ par rapport à la méthode APW. Le coefficient est déterminé en exigeant que non seulement les fonctions de base, mais aussi leurs dérivés en ce qui concerne r sont continus aux limites de la sphère. Il est utile d'exiger l'Après la normalisation:

$$\langle u | u \rangle = \int_0^{R_{MT}} u_1^2(r) r^2 dr = 1 \quad (2.10)$$

Où RMT est le rayon mu-n-tin. Prenant la dérivée de (2.10) par rapport à

L'énergie, on peut facilement le montrer, que U_ℓ et \dot{U}_ℓ sont orthogonaux. \dot{U}_ℓ est calculé à partir d'un L'équation de Schrödinger, dérivée en respectant le dérivé de l'énergie .

aE₁ :

$$\left(-\frac{\hbar^2 \partial}{2m \partial r^2} + \frac{\hbar^2 l(l+1)}{2m r^2} + V(r) - E_1 \right) r \dot{U}_1(r) = r U_1(r) \quad (2.11)$$

La solution de cette équation doit toujours être orthogonale à U_1 , car toute combinaison linéaire de \dot{U}_1 et U_1 aussi résout également l'équation. Une fois que \dot{U}_1 et U_1 sont rendus orthogonaux, les fonctions de base dans les sphères forment un ensemble de bases complètement orthogonal, puisque les fonctions angulaires $Y_{\ell m}(r)$ sont également orthogonales. Cependant, les fonctions LAPW sont en général pas orthogonales aux états de base, qui sont traités séparément dans la méthode LAPW. Ce fait peut causer des problèmes en présence d'états de base élevés. Une discussion détaillée de ces problèmes et stratégies pour les guérir peuvent être trouvés dans le livre par Singh [3], qui comprend un examen très complet de nombreux aspects de la méthode LAPW. Avec la construction de la base LAPW, les principaux problèmes de la méthode APW sont résolus:

Comme il n'est plus nécessaire de régler les paramètres d'énergie égaux aux énergies de la bande, le plus tard peut être déterminé par une seule diagonalisation de la matrice hamiltonienne.

2.2 MÉTHODE FLAPW

La méthode LAPW peut être étendue aux potentiels μ - n - tin non-sphériques avec peu de difficulté, car la base offre un degré de liberté variationnel suffisant. Ceci mène alors à la méthode des ondes planes linéairement augmentées (FLAPW).

Si u_l est nul sur la limite de la sphère, la fonction radiale u_l et sa dérivée sont en général non nulles. Par conséquent, les conditions aux limites peuvent toujours être satisfaites et il n'y a pas problème.

Comme remarque, il convient de mentionner que la non-linéarité à La méthode APW ne peut être contournée qu'au détriment d'un problème de valeur propre plus large.

Pour voir cela, Rappelons que, dans le cadre de LAPW (et aussi dans APW), les fonctions de base sont représentées Par les ondes -planes. Les fonctions à l'intérieur des mu-n-tins sont couplées aux ondes planes selon Les conditions aux limites, et ne peuvent être modifiées que indirectement par une variation de Coefficients d'onde plane. De toute évidence, avec un nombre total d'ondes planes, au maximum Le nombre de fonctions dans les sphères peut varier de façon indépendante. Par conséquent, utiliser un degré de liberté variationnelle supplémentaire, que l'ensemble de base LAPW permet par rapport à APW, C'est-à-dire pour faire varier les U_l et U_l , indépendamment, plusieurs d'ondes planes doivent être utilisées.

Pour l'exhaustivité, il convient de mentionner récemment indépendamment par deux auteurs [4, 5], les orbitales locales (lo) ont été suggérées pour modifier le règlement LAPW et APW,

Pour améliorer la vitesse de convergence par rapport au nombre de fonctions de base, et Pour augmenter la largeur d'énergie de la minimisation énergétique appropriée.

2.2.1 Le concept de FLAPW

Dans le passé, la majorité des applications de la méthode APW et LAPW² utilisaient des approches de forme Sur le potentiel utilisé dans l'hamiltonien. En règle générale, le potentiel dans La cellule unitaire $V(r)$ est approximée par $V_0(r)$,

$$V(r) = \begin{cases} V_i^0 = \text{const} & \text{region interstitiel} \\ V_{MT}^0(r) & \text{region muffin-tin} \end{cases} \quad (2.12)$$

En utilisant un potentiel constant dans la région interstitielle et un potentiel sphériquement symétrique À l'intérieur de chaque sphère.

Bien que la méthode LAPW donne des résultats précis pour les systèmes métalliques fermés. L'approximation de la forme devient difficile à justifier pour les cristaux avec des structures ouvertes telles que Les silizides, les perovskides, les surfaces ou les grappes.

Dans la méthode LAPW à potentiel complet (FLAPW), développée par Hamann et Wimmer.

Dans [6, 7], toute approximation de forme dans la région interstitielle et à l'intérieur des sphères muffin-tin Sont abandonnés. Cette généralisation est obtenue en relâchant le potentiel interstitiel constant V_i^0 et l'approximation sphérique muffin-tin $V_{MT}^0(r)$ en raison de l'inclusion d'un gauchissement

Interstitial $\sum V_i^G e^{iGr}$ et les termes non sphériques dans les sphères muffin-tin:

$$V(\mathbf{r}) = \begin{cases} \sum_{\mathbf{G}} V_{\mathbf{1}}^{\mathbf{G}} e^{i\mathbf{G}\mathbf{r}} & \text{region interstitiel} \\ \sum V_{\text{MT}}^{\mathbf{L}}(\mathbf{r}) Y_{\mathbf{L}}(\vec{\mathbf{r}}) & \text{region muffin-tin sphere} \end{cases} \quad (2.13)$$

Cette méthode est devenue possible avec le développement d'une technique d'obtention de la Potentiel de Coulomb pour une densité de charge périodique générale sans approximations de forme et avec l'inclusion des éléments de la matrice hamiltonienne en raison de l'interstitiel déformée et les termes du potentiel non sphériques. La densité de charge est représentée dans le même manière comme potentiel:

$$\rho(\mathbf{r}) = \begin{cases} \sum_{\mathbf{G}} \rho_{\mathbf{1}}^{\mathbf{G}} e^{i\mathbf{G}\mathbf{r}} & \text{region interstitiel} \\ \sum \rho_{\text{MT}}^{\mathbf{L}}(\mathbf{r}) Y_{\mathbf{L}}(\vec{\mathbf{r}}) & \text{region muffin-tin sphere} \end{cases} \quad (2.14)$$

2.3 Densité de charge et potentiel

La densité de charge est représentée selon les symétries du système dans les éléments suivants façon:

$$\rho(\mathbf{r}) = \begin{cases} \sum_{\mathbf{G}} \rho e^{i\mathbf{G}\mathbf{r}} \sim \sum \rho_{\mathbf{G}} \Phi_{\mathbf{G}}(\mathbf{r}) & \text{IR} \\ \sum \rho_{\nu}(\mathbf{r}_{\alpha}) K_{\nu}(\hat{\mathbf{r}}_{\alpha}) - Z_{\alpha} \delta(\mathbf{r}_{\alpha}) & \text{MT}^{\alpha} \\ \sum \rho_{\mu} \Phi_{\mu}(\varphi, z) & \text{dans VR} \end{cases} \quad (2.15)$$

Où

$$K_{\nu}(\hat{\mathbf{r}}_{\alpha}) = \sum c_m(\nu) Y_{\nu m}(\hat{\mathbf{r}}_{\alpha}) \quad (2.16)$$

Les harmoniques de réseau sont-ils obtenus en exploitant la symétrie ponctuelle de l'atome α $r_\alpha = r - \tau_\alpha$, τ_α est la position de la sphère atomique α Avec le numéro nucléaire Z . Les quantités dans les sphères, comme les composantes radiales de la densité de charge, du potentiel et Les fonctions de base sont calculées et stockées uniquement pour l'atome représentatif du type α .

Toutes les informations nécessaires sur la densité de charge d'un atome, qui est liée par symétrie à l'atome α Peut alors être obtenu en exploitant le fait que le cadre de coordonnées local de l'atome $S_{\beta(\alpha)} = R_{\beta(\alpha)} S_\alpha$ Est lié au cadre de coordonnées S_α Par l'opération de symétrie $R_{\beta(\alpha)}$ Qui déplace l'atome représentatif β th atome α du même type.

Dans le vide, la symétrie peut être utilisée pour réduire le nombre de coefficients de dilatation nécessaires pour représenter la densité de charge en introduisant des fonctions conjuguées. Pour un certain $\mu = (m, G_z)$ une conjuguées bidimensionnelle symétrique sous vide ressemble à $\Phi_\mu(\varphi, z)$.

$$\Phi_\mu(\varphi, z) = \frac{1}{N} \sum_{n=1}^N R_n e^{im\varphi} e^{iG_z z} \quad (2.17)$$

Pour ceux μ Pour lequel $\Phi_\mu(\varphi, z) \neq 0, r \geq R_{\text{vac}}$. Par exemple, une symétrie de rotation de l'ordre p réduit le nombre de μ considéré par le facteur p .

La sommation dans (2.15) comprend μ avec m jusqu'à un paramètre m_{max} , Défini pour la densité de charge dans le vide comme $m_{\text{max}} \approx G_{\text{max}} \cdot R_{\text{vac}}$, par analogie avec le paramètre d'extension angulaire correspondant pour les fonctions de base dans le vide.

Dans la région interstitielle, on utilise une double représentation de la densité de charge:

$$\rho(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{G}} \rho_{\mathbf{G}} e^{i\mathbf{G}\mathbf{r}} \leftrightarrow \sum_{\mathbf{G}} \rho_{\mathbf{G}} \Phi_{\mathbf{G}}(\mathbf{r}), \quad (2.18)$$

Où $\Phi_{\mathbf{G}}(\mathbf{r})$ est une conjuguée tridimensionnelle symétrique:

$$\Phi_{\mathbf{G}}(\mathbf{r}) = \frac{1}{N} \sum_{n=1}^N R_n e^{i\mathbf{G}\mathbf{r}} = \frac{1}{N} \sum_{n=1}^N e^{i\mathbf{R}_n \mathbf{G}(\mathbf{r} - \tau_n)}. \quad (2.19)$$

La nécessité de la double représentation est causée par l'orthogonalité des conjuguées symétriques $\Phi_{\mathbf{G}}$. Cela signifie que contrairement à la situation en utilisant des ondes planes habituelles.

Reference

- [1] O.K. Andersen. Linear methods in band theory. Phys. Rev. B, 12:3060, 1975.
- [2] D.D. Koelling and G.O. Arbman. JPF, 5:2041, 1975.
- [3] David J. Singh. Planewaves, pseudopotentials and the LAPW method. Kluwer, 1994.
- [4] E.E. Krasovskii and W. Schattke. The extended-lapw-based k_p method for complex band structure calculations. Solid State Comm., 93:775, 1995.
- [5] E. Sjöstedt, L. Nordström, and D.J. Singh. An alternative way of linearizing the augmented plane-wave method. Solid State Comm., 114:15, 2000.
- [6] D.R. Hamann. Semiconductor charge densities with hard-core and soft-core pseudopotentials. Phys. Rev. Lett., 212:662, 1979.
- [7] E. Wimmer, H. Krakauer, M. Weinert, and A.J. Freeman. Full-potential selfconsistent linearized-augmented-plane-wave method for calculating the electronic structure of molecules and surfaces: O₂ molecule. Phys. Rev. B, 24:864, 1981.

Chapitre 3

Propriétés structurales, élastiques et électroniques

Dans ce travail, nous avons utilisé la méthode des ondes planes linéairement augmentées du premier principe basée sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) implémentée dans le code wien2k en utilisant l'approximation gradient généralisée GGA_PBE, GGA_PBE_{sol} et l'approximation de la densité local LDA pour traiter le potentiel d'échange et de corrélation. Ce pendant, nous calculons les propriétés structurales, élastiques et électroniques pour le composé NbCRu₃. Le paramètre de réseau obtenu avec l'approximation gradient généralisée GGA_PBE est proche de donné expérimental. Nos résultats des constantes élastiques respectivement. L'étude des propriétés électroniques de matériaux NbCRu₃ montre que le composé est de caractère métallique et qu'il existe des liassion mixtes ; métallique, covalente et ionique.

3.1 Méthode de calcul

Dans ce travail nous avons étudié le matériau antipérovskite NbCRu₃ cristallisé dans la structure cubique avec groupe spatial $Pm\bar{3}m$ classé 221 dans le tableau cristallographie, illustrée dans la figure 1.

Dans ce calcul nous avons effectué l'approximations gradient généralisée GGA_PBE de Perdew, Burke et Ernzerhof [1], l'approximations gardiens généralise GGA_PBEsol par J.P. Perdew et coll. [2] et l'approximation de la densité de spin local LDA [3], pour traiter le potentiel d'échange et de corrélation avec la méthode (FP_LAPW) des ondes planes linéairement augmentes Implémentée dans le code wien2k [4] et basée sur la théorie de la fonctionnelle de la densité DFT [5]. Pour étudier les propriétés structurales c-a-d le paramètre de réseau, le module de compressibilité et sa dérivée. Cependant Dans cette étape nous avons utilisé un nombre de K points 3000 correspondants à une grille de Monkhorst-Pack 14 x 14 x 14 dans la première zone de Brillouin

avec $R_{mt} * K_{max} = 8$ ou R_{mt} est le plus petit rayon de la sphère muffin tin. K_{max} est l'amplitude maximal de vecteur d'onde. L'étude de teste de convergence de l'énergie en fonction de point K et la variation de l'énergie en fonction de $R_{mt} * K_{max}$ nous donne les résultats illustrés dans les figures 3.2 et 3.3, respectivement. Généralement, le rayon muffin tin des atomes Nb, C et Ru sont 2.5, 2.35, 2.4, 2.5 et 2.00, respectivement. Au même temps, nous utilisons 4000 point k pour l'étude des propriétés élastiques électroniques correspondants à une grille $15*15*15$ de Monkhorst-Pack. L'énergie utilisée qui sépare les électrons de cœur par les électrons de valence égale à -6.0 Ry.

Les figure 4. 5. Et 6 montrent les variations de l'énergie en fonction du volume avec les trois approximations GGA_PBE, GGA_PBEsol et LDA avec une ajustement de l'équation de Birch-Murnaghan 3.1[6].

$$E(V) = E_0 + \frac{9V_0B}{16} \left\{ \left[\left(\frac{V_0}{V} \right)^{2/3} - 1 \right]^3 B' + \left[\left(\frac{V_0}{V} \right)^{2/3} - 1 \right]^2 \left[6 - 4 \left(\frac{V_0}{V} \right)^{2/3} \right] \right\} \quad (3.1)$$

V : volume de la maille

E : énergie totale,

E_0, V_0 (l'énergie et le volume d'équilibre),

B ; module de compressibilité

B' : la dérive de module de compressibilité par rapport a la pression

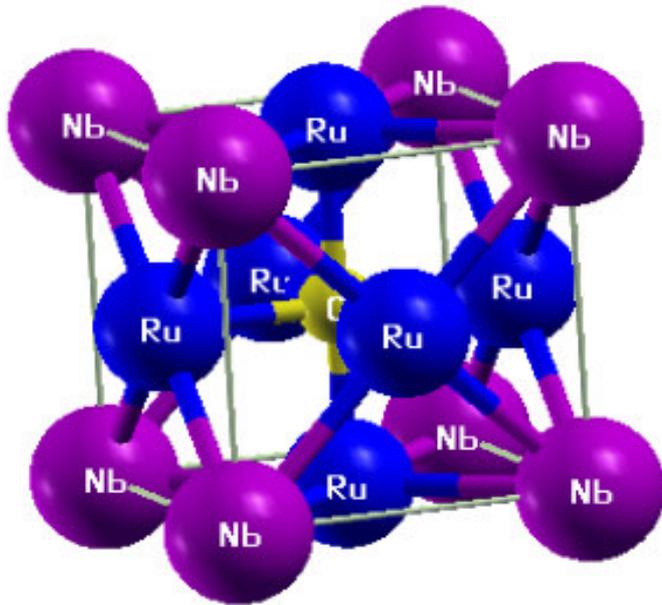


Figure 3.1 structure cristalline NbCRu₃

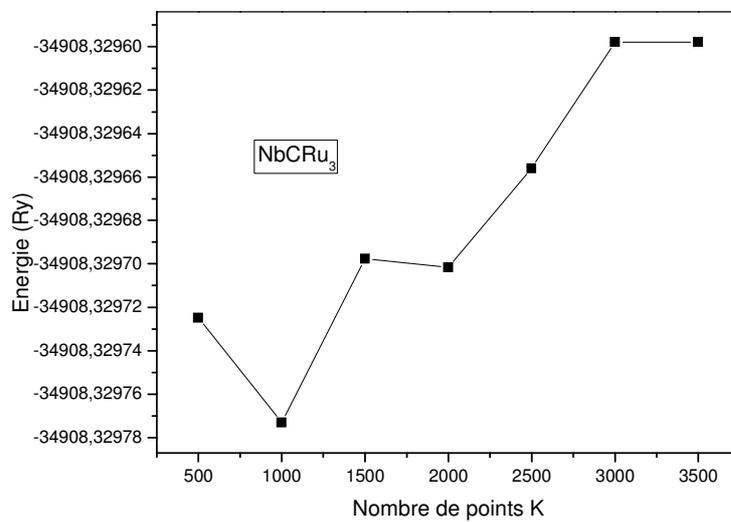


Figure 3.2: Variation de l'énergie totale en fonction du nombre de points k .

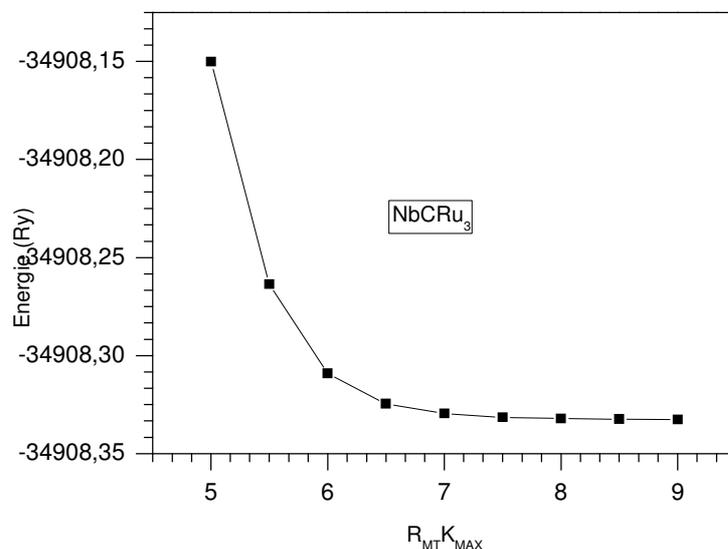


Figure 3.3 : Variation de l'énergie totale en fonction de $R_{MT}K_{max}$.

3.2 Les propriétés élastiques

Les matériaux cubiques possèdent des constantes élastiques C_{11} , C_{12} et C_{44}

Pour un cristal cubique, le module de compression est donné sous la forme suivante :

$$B = \frac{1}{3}(C_{11} + 2C_{12}) \quad (3.2)$$

La compressibilité β est définie par :

$$\beta = 1/B \quad (3.3)$$

Le module de cisaillement G et le module tétragonal de cisaillement G' sont liés aux constantes élastiques par les relations suivantes :

$$G = \frac{(3C_{44} + C_{11} - C_{12})}{5} \quad (3.4)$$

$$G' = \frac{(C_{11} - C_{12})}{2} \quad (3.5)$$

le module de Young E , le rapport de poisson σ et paramètre de Lamé sont calculé à l'aide des formules :

$$E = \frac{9BG}{3B+G} \quad (3.6)$$

$$\sigma = \frac{3B-2G}{2(3B+G)} \quad (3.7)$$

$$\lambda = \frac{E\sigma}{(1-2\sigma)(1+\sigma)} \quad (3.8)$$

3.3 Résultats et discussion

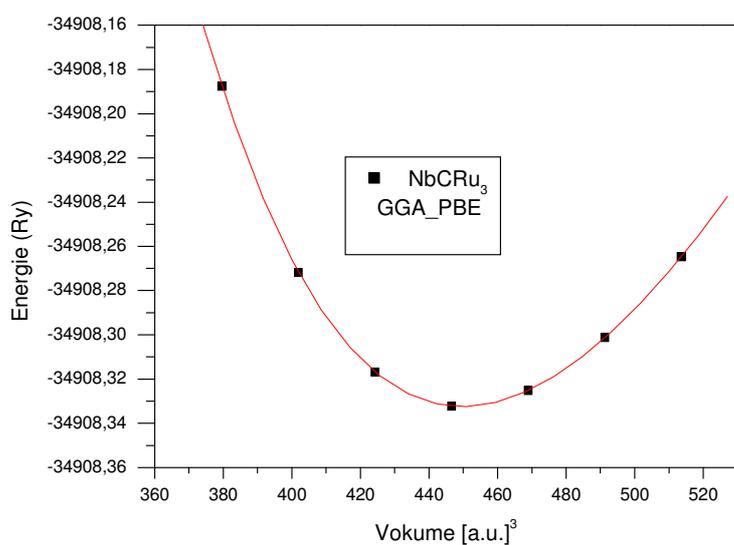
3.3.1. Propriétés structurales

Le tableau 3.1 résume les résultats de calcul du paramètre de réseau, module de compression, sa dérivée par rapport à la pression, module de compression à l'état d'équilibre pour le composé NbCRu₃. Généralement, on utilise les trois approximations les approximations suivantes : Approximation du gradient généralise GGA_PBE, GGA_PBEsol et l'approximation de la densité locale LDA.

Le paramètre de réseau calculé à l'aide de l'approximation GGA_PBE est supérieur à la valeur expérimentale [7] et proche à d'autres calculs théoriques [8] utilisant la méthode des ondes planes augmentées avec l'approximation GGA_WC. L'approximation GGA_PBEsol donne un paramètre de réseau inférieur aux données expérimentales [7] et est en bon accord avec celui rapporté dans la littérature [8]. D'autre part, le paramètre de réseau calculé avec LDA est supérieur aux valeurs de paramètre de réseau expérimental. Notre

résultat obtenu avec l'approximation GGA_PBEsol est intermédiaire par rapport aux valeurs trouvées GGA_PBE et LDA.

D'une manière simple, on peut dire que nos valeurs obtenues du module de compressibilité avec les deux approximations LDA et GGA_PBEsol sont plus proche aux calculs théoriques effectués par ...et all. [8] et en désaccord avec nos résultat obtenus avec GGA_PBE tandis qu'aucune donnée expérimentale des module de compressibilité et de sa dérivée n'est disponible. D'autre part, nos valeurs calculées de la dérivée du module de compressibilité avec les trois approximations sont comparables à d'autres calculs théoriques [8]



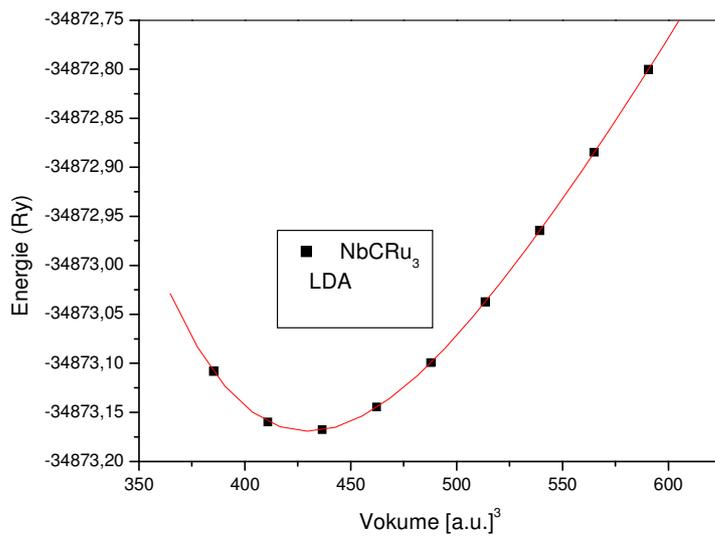
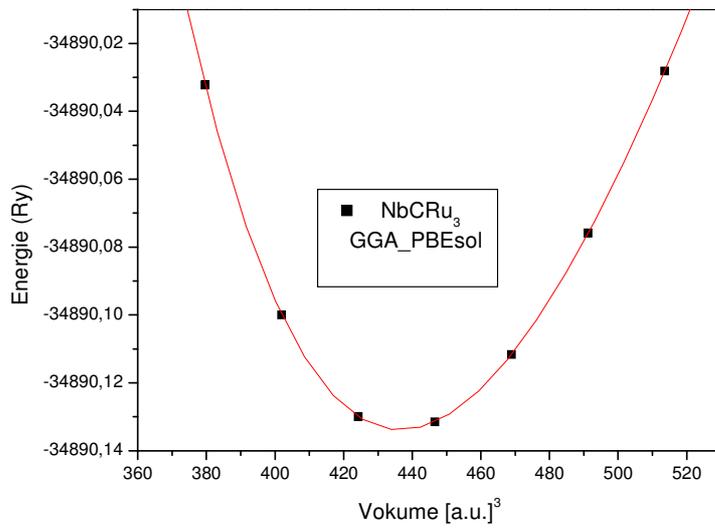


Figure 3.3 : Variation de l'énergie totale en fonction du volume de NbCRu₃

Table 3.1

Paramètre de réseau (a , en Å), module de compression (B_0 , en GPa) et sa dérivée par rapport à la pression du module de compressibilité (B'_0), à $P = 0$ et $T = 0$ de NbCRu₃

	Paramètres	Présent travail			Autre travail		Expérience
		GGA-PBE	GGA-PBEsol	LDA	GGA [8]	LDA [9]	
NbCRu ₃	a	4.0549	4.0144	3.9912	4.0144	3.982	3.90 [7]
	B_0	282.4920	309.6372	327.984	307		
	B'_0	4.5957	4.5966	4.7198	4.40		

3.3.2 Propriétés élastique

Les constantes élastiques C_{11} , C_{12} , C_{44} de NbCRu₃ sont listées dans le tableau 3.2. On note que nos valeurs obtenues avec la GGA-PBE sont inférieures à d'autres calculs théoriques se basant sur les approximations GGA_WC [8] et LDA [9] avec la méthode APW (pseudo potentiel), et il n'existe pas de données expérimentales des constantes élastiques pour la comparaison.

Nos constantes élastiques et le modules de compressibilité calculés de NbCRu₃ vérifient bien les conductions de stabilité mécanique [10] des cristaux cubiques.

$$C_{11} + 2C_{12} > 0, \quad C_{11} > C_{12}, \quad C_{44} > 0, \quad C_{12} < B < C_{11}.$$

Nous avons aussi calculé, à partir des constantes élastiques C_{11} , C_{12} , C_{44} , le module de compressibilité, module de cisaillement, module de cisaillement tétragonal, compressibilité, pression de Cauchy et facteur d'anisotropie de, rapport de Pugh, module de Young, coefficient de Poisson et de Lamé de NbCRu_3 . Les résultats du module de cisaillement G est en bon accord aux calculs théorique de la référence [8] et en désaccord à ceux rapportés dans la littérature [9]. Cependant, la valeurs trouvée du module de cisaillement tétragonal G' est inférieure au calcul théorique [9]. D'autre part aucun autre résultat théorique n'est disponible pour la compressibilité.

D'après le référence [9] si la pression de Cauchy est positive la liaison de métallique est prédominante dans les matériaux par contre si la pression est négative la liassion est principalement directionnelle. Dans notre cas, la pression de Cauchy est positive indiquant le caractère métallique de la liassion dans ce matériau. Ce résultat est compatible avec la nature de matériaux.

D'autre part, la valeur calculée du rapport de Puth B/G est supérieur à d'autres calculs utilisant GGA_WC et LDA [8, 9] respectivement. D'après le critère de Pugh [11] qui propose une valeur critique qui sépare la ductilité et la fragilité des matériaux, si $B/G > 1.75$ les matériaux est ductile et si $B/G < 1.75$ le matériau est fragile. Notre rapport de Puth est supérieur à 1.75 montrant bien que le matériau NbCRu_3 est ductile.

La valeur obtenue du facteur d'anisotropie A est presque en bon accord avec celle rapportée dans les références [8, 9]. À partir de l'études, un matériau est dit isotropie si $A \approx 1$ alors qu'il est anisotrope si $A \neq 1$. Le matériau NbCRu_3 possède une valeur de $A=0.70$ montrant qu'il est bien anisotrope.

Le résultat des paramètres de Young E et de Lamé λ sont inférieurs aux valeurs théoriques des références [8, 9] tandis que le rapport de poisson est en bon accord concorde avec celui rapporté par [8]

Propriétés structurales, élastiques et électroniques

NbCRu ₃	Présent travail		
	GGA-PBE	Autre travail GGA-WC[8]	Autre travail LDA[9]
C_{11}	542.267	566	600
C_{12}	153.389	178	187
C_{44}	136.377	147	155
B	282.989	307	325
G	159.602	164.2	173
G'	194.439		206
β	0.0035		
CP	17.12		
A	0.701	0.756	0.75
B/G	2.075	1.869	1.87
E	403.036	418.0	440
λ	176.547	197.5	
σ	0.2626	0.2730	

Tableau 3.2 : constantes élastiques (C_{11} , C_{12} et C_{44} , en GPa), module de compressibilité (B , en GPa), module de cisaillement (G en GPa), module de cisaillement tétragonal (G' , en GPa), compressibilité (β , en GPa⁻¹), pression de Cauchy (CP , en GPa) et facteur d'anisotropie de Zener (A), rapport de Pugh (G/B), module de Young (E , en GPa), coefficient de Poisson (σ) et de Lamé (λ , en GPa) de NbCRu₃.

3.3.3 structure de bande

La structure de bande de NbCRu₃ suivant les directions haute symétrie est montrée dans la figure (3.5). On note un chevauchement entre la bande de valence et la bande de conduction dû principalement aux états Ru *d*, ceci indique que le composé est de comportement métallique. On observe autour -14 eV une bande résultant principalement des états C *s* qui illustrée dans la figure de la densité d'états.

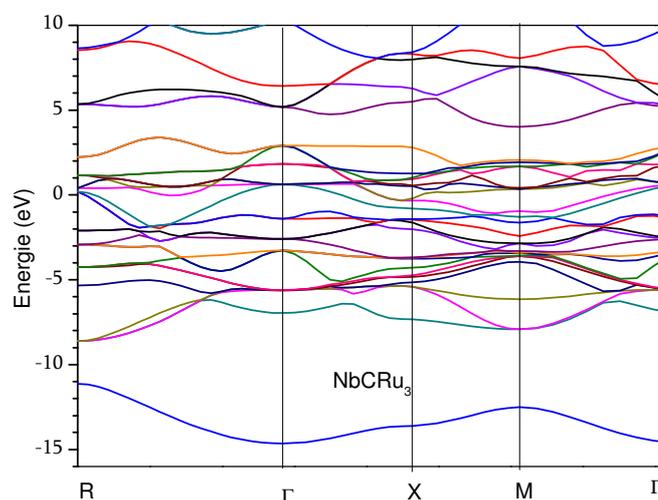


Figure 3.5 : Structure de bande de NbCRu₃.

3.3.4 La densité d'états

La figure (3.6) montre un tracé des densités d'états totale et partielle du composé NbCRu₃. On observe au niveau de Fermi une dominance des états Ru *d* et la bande de valence de largeur 8.74 eV est composée principalement des états Ru *d* et Nb *d* et partiellement des états C *p* dans le bas de la bande de valence

située entre -8.66 et -6.40 eV. Cependant l'existence d'un pic étroit intense situé à -3.60 eV résulte principalement des états Ru *d* avec une faible mixture des états C *p*. Un autre pic intense est observé et est situé a -3 eV correspondant aux états Ru *d*. Nous pouvons voir aussi des états C *s* entre -14.43 et -12.08 eV avec une faible hybridation des états C *p* et Ru *d*. La bande de conduction entre 0 et 4.5 eV est formée essentiellement des états Ru *d* avec une très faiblement contribution des états C *p*. d'autre part les états Ru *d* et Nb *d* apparaissent principalement dans le haut de la bande de conduction.

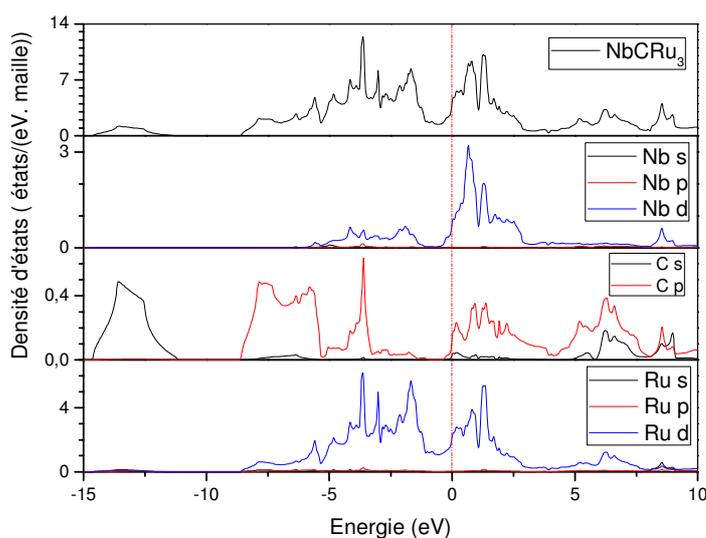


Figure 3.6 Densités d'états totales (TDOS) et partielles (PDOS) de NbCRu₃

3.3.5 Densité de charge

La figure (3.7) illustre la densité de charge du composé NbCRu₃ en deux dimensions dans le plan (110). On note, la présence des liaisons mixtes dans ce matériaux entre les trois atomes c'est-à-dire la liaison covalente, ionique et

métallique. Généralement, on peut conclure que la nature de la liaison covalente entre les atomes Ru et l'atome C résulte d'une accumulation de charges entre les atomes et avec la forte hybridation des orbitales Ru d et C p . On remarque bien un transfert de charges des atomes Nb vers les atomes Ru, ceci implique la nature de la liaison ionique entre les deux atomes. Cependant, on observe le caractère métallique de la liaison entre les atomes Nb, ce résultat est montré aussi dans le calcul des propriétés élastiques à partir de la pression de Cauchy.

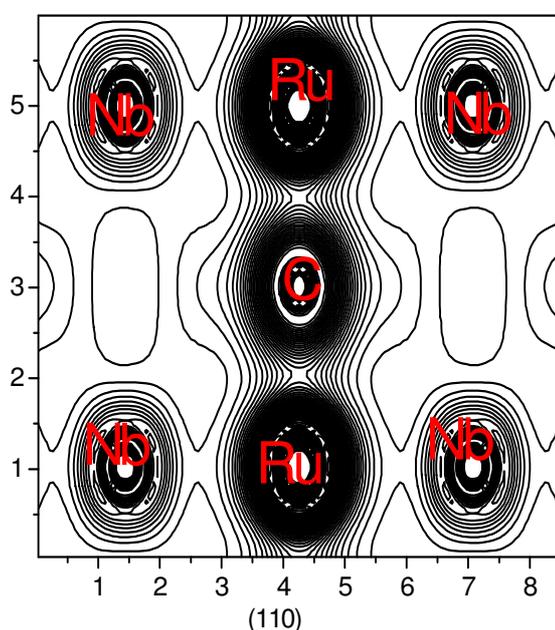


Figure 3.7. Densité de charges dans le plan (1 1 0) de NbCRu₃

Référence

- [1] J.P. Perdew, K. Burke, and M. Ernzerhof, Phys. Rev. Lett. **77** (1996) 3865.
- [2] J.P. Perdew, A. Ruzsinszky, G.I. Csonka, O.A. Vydrov, G.E. Scuseria, L.A. Constantin, X. Zhou, and K. Burke, Phys. Rev. Lett. **100** (2008) 136406; J.P. Perdew, A. Ruzsinszky, M. Ernzerhof, G.I. Csonka, O.A. Vydrov, G.E. Scuseria, L.A. Constantin, X. Zhou, and K. Burke, Phys. Rev. Lett. **102** (2009)039902.
- [3] D.M. Ceperley and B.J. Alder, Phys. Rev. Lett. **45**(1980) 566; J.P. Perdew and A. Zunger, Phys. Rev. B **23** (1981) 5048.
- [4] P. Blaha, K. Schwarz, G.K.H. Madsen, D. Kvasnicka, and J. Luitz, *WIEN2k: An Augmented PlaneWave + Local Orbitals Program for Calculating Crystal Properties*, Karlheinz Schwarz, Techn. Universität Wien, Austria, 2001, ISBN 3-9501031-1-2.
- [5] P. Hohenberg and W. Kohn, Phys. Rev. **136** (1964) B864; W. Kohn and L.J. Sham, Phys. Rev. **140** (1965) A1133.
- [6] F. Birch, Phys. Rev. **71** (1947) 809; F.D. Murnaghan, Proc. Natl. Acad. Sci. USA **30** (1944) 244.
- [7] A.J. Freeman, T. Jarlborg, *Magnetism and superconductivity in rare-earth ternary borides*, J. Appl. Phys. **50** (1979) 1876-1879.
- [8] K. Haddadi, A. Bouhemadou, L. Louail, M. Maamache Intermetallics **19** (2011) 476-485
- [9] A. Benamer, A. Roumili, Y. Medkour, D. Maouche 3ème conférence Internationale des énergies renouvelables CIER-2015 Proceedings of Engineering and Technology - PET

[10] G.V. Sin'ko, N.A. Smirnow, J. Phys., Condens. Matter 14 (2002) 6989;
J. Wang, S. Yip, S.R. Phillpot, D. Wolf, Phys. Rev. Lett. 71 (1993) 4182.

[11] S.F. Pugh, Philos. Magn. 45 (1954) 823.

Conclusion générale

Dans ce travail nous avons étudié les propriétés structurale, élastique et électronique du matériau antipérovskite NbCRu₃ où nous avons utilisé dans le calcul l'approximation du gradient généralisé GGA_PBE de Perdew, Burke et Ernzerhof, GGA_PBEsol et l'approximation de la densité de local LDA pour traiter le potentiel d'échange et de corrélation avec la méthode des ondes planes linéairement augmentées (FP-LAPW) implémenté dans le code wien2k est basée sur la théorie de la fonctionnelle de la densité DFT. D'après nos résultats on peut dire

- Le paramètre de réseau calculé avec la GGA_PBE est supérieur à la valeur expérimentale et proche à d'autres calculs théoriques utilisant la méthode des ondes planes augmentées avec GGA_WC.
- La valeur du paramètre de réseau obtenu avec la GGA_PBEsol est intermédiaire par rapport à celle trouvée avec GGA_PBE et LDA.
- Les constantes élastiques C_{11} , C_{12} , C_{44} obtenues avec la GGA-PBE sont inférieures à d'autres calculs théoriques se basant sur la GGA_WC et LDA.
- Le composé NbCRu₃ est mécaniquement stable dans la structure cubique.
- La liaison métallique est prédominante dans ce matériau. Ce résultat est compatible à la nature de matériau.
- La valeur du rapport de Pugh de nos calculs est supérieur à 1.75 ce qui indique que le matériau NbCRu₃ est ductile.
- Le composé NbCRu₃ est élastiquement anisotrope.
- Le chevauchement entre la bande de valence et la bande de conduction confirme la nature métallique du matériau.
- Le matériau présente une liaison mixte métallique, ionique et covalente dominée par le caractère métallique.

Résumé

Dans ce travail, nous avons utilisé la méthode des ondes planes linéairement augmentées du premier principe basée sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) implémentée dans le code wien2k en utilisant l'approximation gradient généralisée avec les fonctionnelles PBE, PBE_{sol} et la approximation de la densité local LDA pour traiter le potentiel d'échange et de corrélation. Ce pendant, nous calculons les propriétés structurales, élastiques et électroniques pour le composé NbCRu₃. Notre résultat de paramètre de réseaux avec toutes les approximations et supérieur à la donnée expérimental,

Constantes élastiques et le modules de compressibilité calculés de NbCRu₃ vérifient bien les conceptions de stabilité mécanique des cristaux cubiques. Est élastiquement anisotrope,

D'autre cote On observe au niveau de fermi une dominance des états Ru *d* le compose NbCRu₃ ceci indique que le matériau est de caractère métallique, Le matériau présente une liaison mixte métallique, ionique et covalente dominée par le caractère métallique.

Mots clé paramètre, structure de bande, densité de charge, élastique, anisotrope,

Abstract

In the present work, we used the full potential linear augmented plane wave (FP-LAPW) method based on density functional theory (DFT) implemented in Wien2k code using two different approximations; generalized gradient approximation (GGA) with the functionals PBE and PBEsol and local density approximations to investigate the exchange correlation potential. However we study the structural, elastic, and electronic properties for the compound NbCRu₃. Our results overestimate the experimental data,

The mechanical stability rules are verified for our studied compound, we also predicted that this compound has a metallic character from its Density of states and Band structure

key words: Lattice parameters ,Band structure , Density of states ,elastic ,anisotrope

ملخص

في عملنا هذا قمنا باستعمال طريقة طول الموجة الخطية Fp_LAPW والتي تعتمد على نظريات الكثافات الالكترونية DFT تم استخدام برنامج (wien2k) مع تقريبية الالكترون (LDA) وتقريب التدرج المعمم GGA_PBE, GGA_PDEsol لحساب الخصائص البنيوية, المرونة والكترونية NbCRu₃ . ل

النتائج المحصل عليها بالنسبة لثابت الشبكة بواسطة جميع التقريبات هي اكبر من المعطيات التجريبية لثابت الشبكة أما فيما يخص نتائج خصائص المرونة حققت المعايير الميكانيكية للاستقرار و انه غير متماثل المناحي. أما الدراسة الكترونية قد أثبتت تداخل ما بين عصابات الطاقة عند (niveau de fermi) و عليه فان NbCRu₃ هو ذات طبيعة معدنية.