

N<sup>0</sup> d'ordre :

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE & POPULAIRE  
MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR & DE LA RECHERCHE  
SCIENTIFIQUE.



UNIVERSITE DJILLALI LIABES  
FACULTE DES SCIENCES  
SIDI BEL ABBÈS

# ***THESE DE DOCTORAT***

*Présentée par*

**MR LEKHAL ABDEL KADER**

*Spécialité : Physique*

*Option : Nanoscience des matériaux, nanotechnologie, nanométrie*

*Intitulé*

**Etude des propriétés structurales et électroniques des alliages intermétalliques non magnétiques YAuX (X = Ge et Si) dans la phase hexagonale et cubique**

*Soutenue le : 16 / 02 /2017*    *Devant le Jury composé de :*

<b>Président :</b>	Pr. Bouhafs Bachir	Université de Sidi Bel-Abbès
<b>Examineurs:</b>	Pr. Ferhat Mohammed	Université d'oran (USTO)
	Pr. Bentata Samir	Université de Mostaganem
	MCA. Bouadjemi Bouabdellah	Université de Mostaganem
<b>Directeur de thèse :</b>	Pr. Abbar Boucif	Université de Sidi Bel-Abbès

**2016-2017**

## ***Remerciements***

Je remercie en premier lieu mon directeur de thèse, **Mr. Abbar Boucif**, Professeur à l'Université de Sidi Bel Abbes pour m'avoir accueilli au sein de son équipe. Je lui suis également reconnaissant pour le temps qu'il m'a consacré, pour ses qualités pédagogiques et ses capacités scientifiques.

Je tiens aussi à remercier l'ensemble des membres du jury.

J'exprime toute ma reconnaissance à **Mr. Bouhafis Bachir**, professeur à l'université de Sidi Bel Abbes (Djillali LIABES), pour m'avoir fait l'honneur de présider le jury de cette thèse. Je tiens aussi à exprimer mes remerciements à **Ferhat Mohamed**, Professeur à l'Université d'Oran (USTO), à **Mr. Bentata Samir**, Professeur à l'université de Mostaganem et **Mr. Bouadjemi Bouabdellah**, Maître de conférence A à l'université de Mostaganem pour avoir accepté d'être les examinateurs de ce travail et également pour le profond intérêt qu'ils ont exprimé à l'égard de ces recherches.

Ma reconnaissance à toutes celles et à tous ceux qui m'ont soutenu moralement Pour élaborer ce travail et particulièrement les membres de ma famille (mes sœurs et mes frères). Ils ont toujours cru en moi et j'espère être toujours à la hauteur de leur attente. Un remerciement spécial pour ma mère et mon père, qui sans eux, je n'aurais jamais eu l'opportunité de continuer mes études et effectuer cette thèse.

Je tiens à remercier vivement ma femme « **Fatima Zohra** » pour sa disponibilité et ses conseils. Merci aussi de m'avoir soutenu moralement, pour toutes les heures que tu m'as consacrées pour la réalisation de cette thèse et pour ton soutien sans faille.

# Table des matières

1. Introduction générale .....	1
Références .....	4

## Chapitre I. Les Composés RE TX

I.1 Les Composés RE TX .....	6
I.2. Structures .....	7
I.2.1 Quelques types de structures des composés RE TX .....	9
I.2.1.1. La structure-type TiNiSi.....	9
I.2.1.2. La structure-type ZrNiAl .....	10
I.2.1.3. La structure-type CeFeSi .....	11
I.2.1.4. La structure-type CeScSi.....	13
I.2.2. Stabilité relative des différents types structuraux .....	15
I.2.3 Les structures de notre thèse .....	16
I.2.3.1 Structure hexagonale LiGaGe .....	16
I.2.3.2 La structure cristalline cubique $C_{1b}$ .....	17
I.2.3.3 Des analogues hexagonaux des composés cubiques $C_{1b}$ .....	19
I.2.3.4 Recherche pour les analogues hexagonaux de demi-Métal et demi-Heusler XYZ .....	20
I.3 Les isolants topologiques (ITs) .....	21
Références .....	22

## Chapitre II. Méthode de calcul

II.1 Théorie de la Fonctionnelle de Densité(DFT) .....	25
II.1.1 Système à plusieurs particules .....	25
II.1.2 Résolution de l'équation de Schrödinger .....	26
II.1.2.1 Niveau 1 : Approximation de Born-Oppenheimer .....	27
II.1.2.2 Niveau 2 : Approximation des électrons libres (Hartree) .....	28
II.1.2.3 Niveau 3 : Approximation de Hartree Fock .....	29
II.1.2.4 Niveau 4 : la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) .....	31
II.1.2.4.1 Théorème de hohenberg et kohn.....	31

II.1.2.4.2 Les équations de kohn et sham .....	33
II.1.2.4.3 La fonctionnelle d'échange-corrélation .....	36
II.1.2.4.3.1 La fonctionnelle LDA (L'approximation de la densité locale ou sa version dépendante du spin LSDA) .....	37
II.1.2.4.3.2 Au-delà de la fonctionnelle LDA .....	38
II.1.2.4.3.3 Limite de la DFT (système électronique fortement corrélé) .....	38
II.1.2.4.4 La résolution des équations de Khon-Sham .....	39
II.2 Les implémentations de la DFT .....	41
II.3 La méthode FP-LAPW .....	42
II.3.1 La méthode APW .....	42
II.3.2 Principe de la méthode FP-LAPW .....	45
II.3.2.1 Les rôles des énergies de linéarisation ( $E_l$ ) .....	46
II.3.2.2 Construction des fonctions radiales .....	46
II.3.2.3 Détermination des coefficients $A_{lm}$ et $B_{lm}$ .....	47
II.3.3 Détermination des potentiels .....	49
II.3.3.1 La résolution de l'équation de Poisson .....	49
II.3.3.2 Potentiel d'échange et de corrélation .....	51
II.3.4 Les équations variationnelles .....	53
II.3.4.1 La contribution interstitielle .....	54
II.3.4.2 Les termes sphériques .....	55
II.3.4.3 Les éléments de matrice non-sphériques .....	56
II.4 Le développement en orbitales locales .....	57
II.4.1 La méthode LAPW+LO .....	57
II.4.2 La méthode APW+lo .....	57
Code Wien2K .....	58
II.3 Modèle quasi-harmonique de Debye .....	60
Références .....	63

## Chapitre III. Résultats et discussions

Partie .1 Étude des propriétés structurales et Electroniques .....	65
III.1.1 Paramètres de convergence .....	65
III.1.2 Structure cristalline .....	67

<b>III.1.2.1 Les composés RE TX</b> .....	67
<b>III.1.2.2 Les composés demi-Heusler XYZ</b> .....	68
<b>III.1.3 L'optimisation structurale</b> .....	69
<b>III.1.4 Les propriétés électroniques</b> .....	72
<b>III.1.4.1 Structures de bandes</b> .....	72
<b>III.1.4.2 Densité d'état</b> .....	76
<b>III.1.4.3 Caractère des liaisons atomiques</b> .....	81
<b>III.1.5 Une comparaison qualitative du comportement non-trivial ou trivial de bandes de nos composés</b> .....	85
<b>Partie.2 Étude des propriétés thermiques</b> .....	90
<b>III.2.1 Calcul des Propriétés thermiques</b> .....	90
<b>Conclusion</b> .....	99

## Table des figures

<b>Figure I.1</b> : Vue tridimensionnelle de type structural TiNiSi.....	9
<b>Figure I.2</b> : Vue tridimensionnelle de type structural ZrNiAl.....	10
<b>Figure I.3</b> : Comparaison des structures ThCr <sub>2</sub> Si <sub>2</sub> , CeFeSi et LaMnSi <sub>2</sub> mettant en évidence une entité structurale commune : R-X-T <sub>2</sub> -X-R (= bloc "BaAl <sub>4</sub> "). .....	11
<b>Figure I.4</b> : Polyèdres de coordination dans les composés RTX isotypes de CeFeSi : (a) du métal de transition ; (b) du métal R ; (c) de l'élément p. ....	12
<b>Figure I.5</b> : Vue tridimensionnelle de type structural CeScSi et principales distances interatomiques .....	13
<b>Figure I.6</b> : Mise en évidence de la transition structurale du type CeFeSi vers le type CeScSi. ....	14
<b>Figure I.7</b> : Polyèdres de coordination dans les composés RETX isotypes de CeScSi :(a) du métal RE ; (b) du métal de transition ; (c) de l'élément p. ....	15
<b>Figure I.8</b> : la structure cristalline de YAuGe (la structure LiGaGe avec le groupe d'espace P63mc) .....	17
<b>Figure I.9</b> : la structure cubique C <sub>1b</sub> avec le groupe d'espace F $\bar{4}$ 3m. Les atomes Z (gris) sont à l'origine, X (noir) à (1/4, 1/4, 1/4) et Y (blanc) à (1/2, 1/2, 1/2). Notez que le sous réseau zinc blende tétraédrique (diamantoïde) est formé par X et Z. ....	19
<b>Figure I.10</b> : La structure cristalline LiGaGe dans le groupe d'espace P63mc . Les atomes Li ( noir) sont en (0 , 0 , 1/4) , Ga ( gris ) à (1/3 , 2/3 , 1/2 - z <sub>1</sub> ) et Ge ( blanc ) à ( 1/3, 2/3, 1/2 - z <sub>2</sub> ) , le sous-réseau hexagonale wurtzite est formé par Ga et Ge. ....	20
<b>Figure II.1</b> : représentation schématique de l'approximation de Born- Oppenheimer .....	27
<b>Figure II.2</b> : Le premier théorème de Hohenberg et Kohn.....	32
<b>Figure II.3</b> : Deuxième théorème de Hohenberg et Kohn.....	33
<b>Figure II.4</b> : (a) Système réel constitué de plusieurs électrons en interaction mutuelle ;(b) : système fictif de fermions indépendants de même énergie et de même Densité électronique que le système réel. ....	34
<b>Figure II.5</b> : Représentation schématique du cycle auto-cohérent dans le cadre de la Théorie de la fonctionnelle de la densité. La densité électronique constitue la quantité fondamentale qui gouverne la procédure itérative en définissant à la fois le point de départ et le point de fin du cycle auto-cohérent .....	40

<b>Figure II.6</b> : Visualisation schématique des principaux choix d'implémentation. ....	41
<b>Figure II.7</b> : potentiel « <i>muffin-tin</i> » .....	43
<b>Figure II.8</b> : Calcul du potentiel d'échange et de corrélation. ....	52
<b>Figure II.9</b> : L'organigramme du code Wien .....	59
<b>Figure III.1</b> : (a) la structure cristalline hexagonal (la structure LiGaGe avec le groupe d'espace P63mc) (b) la structure cristalline cubique ( la structure $C_{1b}$ avec le groupe d'espace $F\bar{4}3m$ ). ....	68
<b>Figure III.2</b> : Optimisation du volume ( $\text{Å}^3$ ) en fonction de l'énergie totale (eV) pour le composé YAuGe obtenue avec l'approximation GGA pour la configuration FM et NM. ....	70
<b>Figure III.3</b> : Optimisation du volume ( $\text{Å}^3$ ) en fonction de l'énergie totale (eV) pour le composé YAuSi obtenue avec l'approximation GGA pour la configuration FM et NM. ....	70
<b>Fig.III.4</b> : Première zone de Brillouin du réseau cfc ( $C_{1b}$ ). ....	72
<b>Figure III.5</b> : La structure de bande obtenue avec la GGA pour le <i>YAuGe</i> (a) et <i>YAuSi</i> (b), dans la phase hexagonale (LiGaGe) . La ligne horizontale montre l'énergie de Fermi. ....	73
<b>Fig.III.6</b> : La structure de bande obtenue respectivement avec la GGA pour le <i>YAuPb</i> (a) <i>YAuGe</i> (b) et <i>YAuSi</i> (c) dans la phase cubique ( $C_{1b}$ ) . La ligne horizontale montre l'énergie de Fermi. ....	75
<b>Figure III.7</b> : La densité d'états totale et partielle de YAuGe (a) et YAuSi (b) dans la phase hexagonale (LiGaGe) calculée par la GGA. ....	78
<b>Figure III.8</b> : La densité d'états totale et partielle de YAuPb calculée par la GGA. ....	79
<b>Figure III.9</b> : La densité d'états totale et partielle de YAuGe calculée dans la phase cubique par la GGA .....	80
<b>Figure III.10</b> : La densité d'états totale et partielle de YAuSi calculée dans la phase cubique par la GGA. ....	80
<b>Fig.III.11</b> : La densité de charge calculée avec la GGA, pour le YAuGe pour la phase hexagonale (a) Allure à deux dimensions (b) Allure à trois dimensions. ....	82
<b>Fig.III.12</b> : La densité de charge calculée avec la GGA, pour le YAuSi pour la phase hexagonale (a) Allure à deux dimensions (b) Allure à trois dimensions. ....	83
<b>Fig.III.13</b> : La densité de charge calculée avec la GGA, pour le YAuPb pour la phase cubique (a) Allure à deux dimensions (b) Allure à trois dimensions. ....	83
<b>Fig.III.14</b> : La densité de charge calculée avec la GGA, pour le YAuGe pour la phase cubique (a) Allure à deux dimensions (b) Allure à trois dimensions. ....	84
<b>Fig.III.15</b> : La densité de charge calculée avec la GGA, pour le YAuSi pour la phase cubique (a) Allure à deux dimensions (b) Allure à trois dimensions .....	84

<b>Fig.III.16</b> : Le caractère trivial et non trivial des bandes. ....	85
<b>Fig.III.17</b> : la structure de bande énergétique de demi-Heusler YAuPb en utilisant la GGA sans tenir compte du couplage spin-orbite comparée a celle de HgTe . ....	86
<b>Fig.III.18</b> : structures de bandes énergétiques de YAuGe et CdTe calculées par la GGA sans tenir compte du couplage spin-orbite. ....	87
<b>Fig.III.19</b> : structures de bandes énergétiques de YAuSi et LaPdBi calculées par la GGA sans tenir compte du couplage spin-orbite. ....	88
<b>Fig.III.20</b> : Variation du volume (a) et le module de compressibilité (b) deYAuGe avec la température. ....	92
<b>Fig.III.21</b> : Variation du volume (a) et le module de compressibilité (b) de YAuSi avec la température. ....	93
<b>Fig.III.22</b> : Variation de la dilatation thermique des cristaux YAuGe (a) YAuSi (b) avec la température ....	95
<b>Fig.III.23</b> : Variation de la chaleur spécifique des cristaux YAuGe (a) YAuSi (b) avec la température. ....	96
<b>Fig.III.24</b> : Variation de l'Entropie des cristaux YAuGe (a) YAuSi (b) avec la température	97

## Liste des tableaux

<b>Tableau 1.1:</b> Tableau périodique des éléments, les éléments <b>RE TX</b> sont marqués respectivement en bleu, rouge et vert. ....	6
<b>Tableau I.2:</b> Vue d'ensemble de la variété des composés RE TX de la structure en fonction du nombre d'électrons de valence (VE).....	8
<b>Tableau.I.3 :</b> Occupations des sites non équivalents dans la structure de type C1 <sub>b</sub> . les atomes de positions Wyckoff 4a et 4c forment un sous-réseau de type ZnS, les atomes sur 4b occupent les trous octaédriques. ....	18
<b>Tableau II.1:</b> Comparaison entre un système d'électrons en interaction dans un potentiel extérieur et un système équivalent d'électrons indépendant dans un potentiel effectif. ....	34
<b>Tableau III.1 :</b> Les positions <i>Wyckoff</i> des atomes Y ,Au ,Ge et Si et les détails de calcul des composés YAuGe et YAuSi dans la structures hexagonale (type LiGaGe). ....	67
<b>Tableau III.2:</b> le calcul des constantes de réseau et les modules de compressibilité pour la structures hexagonale YAuX (X=Ge and Si) et la structure cubique YAuZ (Z = Ge, Si et Pb), en utilisant la GGA.....	71
<b>Tableau III.3 :</b> Electronégativité dans l'échelle de Philips. ....	82
<b>Tableau.III.4 :</b> Sélection des propriétés thermiques à 300° K : coefficient de dilatation thermique ( $\alpha$ , $10^{-5} \text{ K}^{-1}$ ) ; contribution vibrationnelle du volume et de la pression (constante de la capacité de la chaleur) ( $C_v$ and $C_p$ en J/mol K) ; Bulk isotherme et adiabatique (B et $B_S$ , en GPa) et la température de Debye ( $\theta_D$ , K). ....	91

# Introduction générale

Une classe de composés qui a attiré l'attention ces dernières années, nommées RETX, où RE est un élément lanthanide, T un élément de transition et X un élément du groupe principal forment maintenant une vaste collection de plus de 1000 composés ; Ils cristallisent dans plus de 30 structures cristallines différentes. Cette classe de composés offre une large variété de différents types de structure [1, 2] avec des propriétés électroniques et magnétiques intéressantes tels que le comportement de fermions lourds [3, 4], des propriétés semi-métalliques (composés à base de Ce) [5,6], le comportement de valence mixte Eu, Yb et Ce [7-12], la résistance magnéto géante [13], la supraconductivité [8,14], etc....

Environ 50 composés RETX hexagonaux cristallisent dans la structure LiGaGe, (voir chapitre I). Au cours de ces dernières années, de nombreux composés RETX ont été déterminés comme  $\text{CaIn}_2$  type de structure (distribution aléatoire des atomes X et T). Par la suite, il a été constaté que leur structure correcte est de type LiGaGe avec les atomes Y et Z qui forment des réseaux distincts [15,17]. Cette structure cristalline est complètement décrite par quatre paramètres  $a$ ,  $c$  et le paramètre interne  $z$  ( $1/3$ ,  $2/3$ ,  $z$ ). Les composés XYZ à structure cubique  $C_{1b}$  cristallisent dans la phase de type zinc blende, groupe spatial ( $F\ 4\ 3m$ ) avec un paramètre de maille à proximité de  $6.0\text{\AA}$ . Les éléments les moins et les plus électro-négatifs sont à Y ( $1/2$ ,  $1/2$ ,  $1/2$ ) et Z ( $0$ ,  $0$ ,  $0$ ) formant un réseau rock salt. X se trouvent à ( $1/2$ ,  $1/2$ ,  $1/2$ ) dans les centres des tétraèdres formés par Z, ainsi que par Y. Le raccordement de X et Z révèle un réseau zinc blende.

Les composés intermétalliques à base d'Yttrium  $\text{YAuX}$  ( $X = \text{Ge}, \text{Si}$ ) forment une classe d'alliages qui appartiennent à une grande famille citée ci-dessus RETX. Ces composés présentent des propriétés structurelles et physiques intéressantes [18, 19]. Dans les dernières années, H. Lin et al. [20] ont découvert plusieurs paradigmes différents d'ordre topologique trivial et non-trivial, y compris un état topologique non trivial intrinsèquement métallique dans l'alliage  $\text{YAuPb}$  qui cristallise dans la phase cubique  $C_{1b}$ . Cette structure représente un groupe d'alliages célèbres appelés demi Heusler, mais ne nous concentrons pas sur les propriétés de ces matériaux car ce n'est pas le sujet de cette thèse. Plus important encore, il a été constaté que, dans la famille demi-Heusler les isolants topologiques ont gagné un grand succès expérimentalement. Les isolants topologiques (TIs) sont une nouvelle classe des

matériaux, qui a un intervalle d'isolement complet dans le volume, mais contient des états de conduction protégée topologiquement sur les bords ou les surfaces [21-24].

Les méthodes ab-initio nous permettent de décrire le comportement énergétique des matériaux à partir des premiers principes. Il suffit, en effet, de connaître la composition des matériaux pour pouvoir les simuler à partir de la résolution des équations de la mécanique quantique. Parmi les méthodes ab-initio, la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) est une méthode appropriée à la modélisation des solides, de par la simplification drastique qu'elle apporte à la résolution de l'équation de Schrödinger du système étudié. Cette théorie a été élaborée dans les années soixante par Hohenberg et Kohn [25]. Le principe de cette théorie est de montrer que l'énergie totale d'un système de  $N$  électrons en interaction, soumis à un potentiel extérieur, peut s'écrire comme une fonctionnelle de la densité, on peut donc obtenir la densité de l'état fondamental en minimisant l'énergie pour un potentiel extérieur quelconque ; A partir des connaissances fondamentales et grâce à la finesse, la puissance et les performances d'outils récemment développés, exemple : code Wien2k [26,27], associés à l'évolution foudroyante de la connaissance fondamentale de la matière, la DFT permet de prédire des comportements et de confronter les résultats obtenus à la réalité expérimentale.

Dans ce travail nous avons effectué des calculs ab-initio, dans le cadre de la DFT afin d'étudier l'état de chaque matériau dans sa structure stable (Les structures cristallines ont été prises à partir de la littérature), à l'exception des composés cubique YAuGe et YAuSi dans ce cas, les composés sont artificiels. Ces composés artificiels, ont une structure cristalline hexagonale de type LiGaGe . En outre, nous avons effectué une étude systématique sur la topologie de la bande de YAuPb, YAuGe et YAuSi dans la phase cubique. Cette étude est développée en trois chapitres principaux ; nous présenterons dans le chapitre (I) les caractéristiques des alliages RETX, leurs structures et quelques définitions sur les isolants topologiques. Dans le chapitre (II) nous présenterons le cadre théorique dans lequel à été effectué ce travail. Les fondements de la DFT sont exposés, et l'accent est mis sur la partie échange et corrélation de l'énergie, qui conditionne de façon cruciale la qualité des résultats obtenus. Le troisième chapitre résume les résultats, leurs interprétations dans deux parties. La première partie fait le point sur l'étude électro-structurale.

Après avoir décrit la méthode de calcul, nous présenterons les résultats de la caractérisation structurale et géométrique, complétés par l'analyse des propriétés

## *Introduction générale*

électroniques des trois composés : YAuGe, YAuSi et YAuPb dans leur phase stable ainsi que la phase artificielle de YAuGe, YAuSi (la phase cubique  $C_{1b}$ ).

Une étape incontournable de l'évaluation de notre étude est la caractérisation des propriétés thermiques de nos matériaux (deuxième partie). Au final, une conclusion générale est proposée, regroupant les principaux résultats.

## References

- [1] Hoffmann R. D. and Pöttgen R., 2001, *Z. Kristallogr.* 216, 127.
- [2] Pöttgen R. and Johrendt D., 2000, *Chem. Mater.* 12, 875.
- [3] Dhar S. K., Nabudripad N. and Vijayaraghavan R., 1988, *J. Phys. F: Met. Phys.*, 18:L41.
- [4] Karla I., Pierre J., and Ouladdiaf B., 1998, *Physica B* 253, 215.
- [5] Fuji H., Uwatoko Y., Akayama M., Satoh K., Maeno Y., Fujita T., Sakurai J., Kanimura H., and Okamoto T., 1987, *Jpn. J. appl. Phys. (Suppl.)* 26, 549.
- [6] Slebarski A., Glogowski W., Jezierski A., Czopnik A., and Zygmunt A., 2004, *Phys. Rev. B* 70, 184429.
- [7] Adroja D. T., Malik S. K., Padalia S. N., Walia R., and Vijayaraghavan, 1990, *Phys. Rev. B* 42, 2700.
- [8] Canepa F. and Cirafici S., 1996, *J. Alloys Compds.* 232, 71.
- [9] Cirafici S., Palenzona, and Canepa, 1985, *J. Less-Common Met.* 107, 179.
- [10] Felser C., Cramm S., Johrendt D., Mewis A., Jepsen O., Hohlneicher G., Eberhardt W., and Andersen O. K., 1997, *Europhysics Letters* 40, 85.
- [11] Ksenofontov V., Kandpal Hem C., Ensling J., Waldeck M., Johrendt D., Mewis A., Gülich P., and Felser C., 2006, *Europhysics Letters* 74 (4), 672.
- [12] Takabatake T., Nakazawa Y., and Ishikawa, 1987, *Jpn. J. appl. Phys. (Suppl.)* 26, 547.
- [13] Pierre J., Karla I., and Kaczmarska K., 1999, *Physica B* 259, 845.
- [14] Malik S. K., Takeya H., and Gschneider K. A., 1993, *Jr. Phys. Rev. B* 48, 9858.
- [15] Baran S., Leciejewicz J., Hofmann P., and Szytula A., 1998 *J. Alloys Compds.* 275, 541.
- [16] Baran S., Leciejewicz J., Stüsser M., Szytula A., and Tomkowicz Z., 1997, *Solid State Commun.* 101, 631.
- [17] Baran S., Leciejewicz J., Stüsser M., Szytula A., Zygmunt A., and Ivanov V., 1996, *J. Phys. Condens. Matter.* 8, 8397.
- [18] Fornasini M. L., Iandelli A. and Pani M., 1992, *J. Alloys Comp.*, 187, 243.
- [19] Schnelle W., Pöttgen R., Kremer R. K., Gmelin E. and Jepsen O., 1997, *J. Phys.: Condens. Matter* **9**, 1435.
- [20] Lin H., Andrew Wray L., Xia Y., Xu S., Jia S., Cava R. J., Bansil A. and Hasan M. Z., 2010, *Nature materials* 9, 546.
- [21] Zhang H., Liu C. X., Qi X. L., Dai X., Fang Z., Zhang S. C., 2009, *Nat. Phys.* 5, 438.
- [22] Qi X. L. and Zhang S. C., 2010, *Phys. Today* 63 (1), 33.
- [23] Moore J. E., 2010, *Nature* 464, 194.

## *Introduction générale*

[24] Hasan M. Z. and Kane C. L., 2010, Rev. Mod. Phys. 82, 3045.

[25] Hohenberg P. and Kohn W., 1964, Phys. Rev. B 64, 136.

[26] P. Blaha, K. Schwarz, and R. Augustyn. *WIEN2K, Computer Code WIEN93*, Technical University, Vienna, Austria, (1993).

[27] P. Blaha, K. Schwarz, G. K. H. Madsen, D. Kvasnicka and J. Luitz. "*an augmented plane-wave+local orbitals program for calculating crystal properties*", Vienna University of Technology, Austria (2001).

## I.1 Les Composés RE TX

Dans le monde de la science moderne, la recherche multidisciplinaire est un champ toujours en évolution. La combinaison des méthodes chimiques et physiques, appelée science des matériaux, est une nouvelle tâche pour les chimistes. Pour répondre aux besoins d'une variété de demandes, de nouveaux matériaux doivent être développés, par conséquent non seulement les propriétés structurales doivent être déterminées, mais aussi les propriétés magnétiques et électroniques de ces matériaux doivent être étudiées. Cela découle des calculs théoriques et des prédictions de ces composés.

Les composés RE TX sont souvent désignés par RE comme terres rares, actinides, T représentant un métal de transition des groupes 8 – 12 et X appartenant aux groupes 13 - 15. Il existe plus de 1000 composés avec une stœchiométrie 1: 1: 1 appartenant à cette classe de composés [1] et qui offrent une grande variété de différents types de structures [2,3].

RE TX  
Compounds

H																	He
Li	Be											B	C	N	O	F	Ne
Na	Mg											Al	Si	P	S	Cl	Ar
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe
Cs	Ba		Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn
Fr	Ra																
		La	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu	
		Ac	Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr	

**Tableau 1.1:** Tableau périodique des éléments, les éléments RE TX sont marqués respectivement en bleu, rouge et vert.

Les composés RE TX peuvent avoir des propriétés électroniques et magnétiques intéressantes, tels que les systèmes de fermions lourds [4, 5], le comportement des électrons lourds, le comportement semi métallique dans certains composés contenant l'élément Ce [6, 7], le comportement de valence mixte dans les composés contenant Eu, Yb et Ce [8, 9, 10, 11, 12, 13], la magnétorésistance géante dans des composés de terres rares lourds [14] et la supraconductivité [13, 15]. Ces composés sont habituellement ordonnés magnétiquement à basse température avec une variété de moments magnétiques qui sont confinés dans le sous-

réseau de terre rare. Les matériaux qui affichent de grandes variations de résistivité en réponse à un champ magnétique appliqué (magnétorésistance) sont actuellement d'un grand intérêt, en raison de leur potentiel pour des applications dans les capteurs magnétiques, des mémoires magnétiques à accès aléatoire (MRAM), et la spintronique - un nouveau type d'électronique basé sur la rotation au lieu de la charge [16]. Certains de ces composés présentent un effet granuleux de magnétorésistance, effet de magnétorésistance géante ( GMR ) et / ou un effet de magnétorésistance extraordinaire (EMR ) en fonction de la densité de porteurs de charge , la structure , l'ordre-désordre à l'échelle atomique , la séparation de phases, couplage spin-orbite et magnétisme.

## I.2 Structures

Comme indiqué ci-dessus, les phases des composés RE TX offrent une grande variété de types de structure. Le tableau I.2 donne un aperçu de la variété structurale des composés RE TX correspondant au nombre d'électrons de valence. Les électrons  $f$  du métal de terre rare sont localisés et par conséquent ne sont pas considérés comme des électrons de valence. Parmi ces composés RE TX avec la structure LiGaGe la structure MgAgAs (demi- Heusler ) peut être trouvée. Un aperçu presque complet de tous les composés RE TX concernant la variété structurale et l'empilement est donné par Bojin et al. [17].

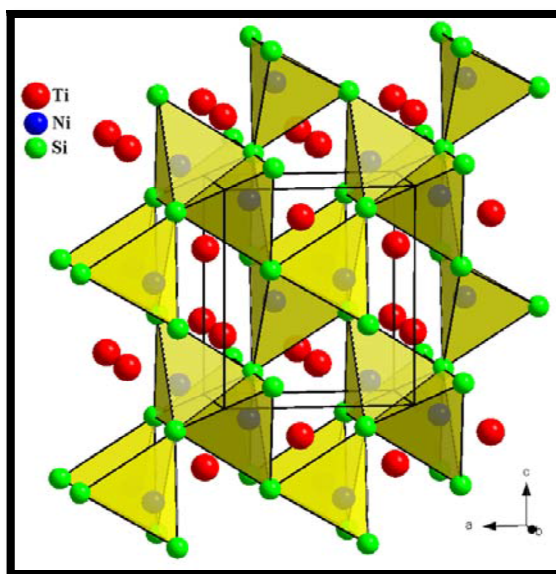
VE	structure	space group	examples
8	Fe <sub>2</sub> P LiYSn MgAgAs	P6 <sub>2</sub> m P6 <sub>3</sub> mc F4 <sub>3</sub> m	HoLiGe, LaMgTl YLiSn, TmLiSn NdLiSn, CeLiSn
9	none		
10	none		
11	PbClF AlB <sub>2</sub> La <sub>2</sub> Sb	P4/nmm P6/mmm I4/mmm	DyTiGe, DyTiSi DyZnSi, GdZnGe GdTiGe
12	La <sub>2</sub> Sb	I4/mmm	DyZrSb
13	Cu <sub>2</sub> Mg Fe <sub>2</sub> P FeSiTi	Fd3m P6 <sub>2</sub> m Ima2	TbMnAl HoMnGa, TbMnGa YMnGa
14	Cu <sub>2</sub> Mg Fe <sub>2</sub> P MgZn <sub>2</sub> PbClF TiNiSi	Fd3m P6 <sub>2</sub> m P6 <sub>3</sub> /mmc P4/nmm Pnma	YFeAl ScRuGe GdFeAl CeMnGe, LaCoGe DyMnGe
15	Fe <sub>2</sub> P MgZn <sub>2</sub> PbClF TiNiSi	P6 <sub>2</sub> m P6 <sub>3</sub> /mmc P4/nmm Pnma	LaRhIn ScCoAl ScFeSi DyFeSi
16	Fe <sub>2</sub> P Hg <sub>2</sub> K PbClF TiNiSi	P6 <sub>2</sub> m Imma P4/nmm Pnma	NdAgMg, DyNiAl ErNiGa NdCoSi, TbCoSi HoCoSi, DyIrGe
17	Cu <sub>2</sub> Mg MgZn <sub>2</sub> CaIn <sub>2</sub> YPdSi LaPtSi Fe <sub>2</sub> P Hg <sub>2</sub> K TiNiSi	Fd3m P6 <sub>3</sub> /mmc P6 <sub>3</sub> /mmc Pmmn I41md P6 <sub>2</sub> m Imma Pnma	LuCuAl, TbCuAl ScCuAl GdCuTl PrPtSi GdPtSi, LaNiSi DyPdTl, TbDyTl ErPdSi HoPdGa, HoNiGa
18	ZrBeSi LiGaGe CaIn <sub>2</sub> AlB <sub>2</sub> BiIn <sub>2</sub> Fe <sub>2</sub> P MgAgAs	P6 <sub>3</sub> /mmc P6 <sub>3</sub> mc P6 <sub>3</sub> /mmc P6/mmm P6/mmm P6 <sub>2</sub> m F4 <sub>3</sub> m	LaPdP, LaCuSi GdAuSn DyAgSn, DyAgPb NdAgSi, NdAgPb GdCuSi DyAgGe, LuAgSn GdAuPb, GdNiBi
19	BiIn <sub>2</sub> PtYAs	P6/mmm P6 <sub>3</sub> /mmc	CeCuGe YPtAs
≥20	none		

Tableau I.2: Vue d'ensemble de la variété des composés RE TX de la structure en fonction du nombre d'électrons de valence (VE).

## I.2.1 Quelques types de structures des composés RE TX

### I.2.1.1. La structure-type TiNiSi

Le type structural TiNiSi a été caractérisé pour la première fois par C.B. Shoemaker *et al* [18]. Il est considéré parmi les composés intermétalliques RE TX puisqu'environ un tiers d'entre eux adoptent cette structure [19,20]. Le composé TiNiSi cristallise dans le système orthorhombique avec le groupe d'espace  $Pnma$ . Chacun des atomes Ti, Ni et Si occupe une position  $4c$  ( $x_i, \frac{1}{4}, z_i$ ). Les atomes R sont au centre de pyramides tétraogales déformées d'atomes X, et les atomes T dans des tétraèdres irréguliers d'éléments X. Chaque type de polyèdres s'enchaîne deux à deux par les arêtes suivant l'axe  $b$ , et par les sommets selon les autres directions (figure I.1). Dans cette structure, le sous-réseau d'atomes T est caractérisé par des chaînes en zigzag alignées le long de la direction  $[010]$ . Chaque atome T n'a donc que deux atomes T premiers voisins. Les atomes R forment, quant à eux, des chaînes le long de l'axe  $a$ .

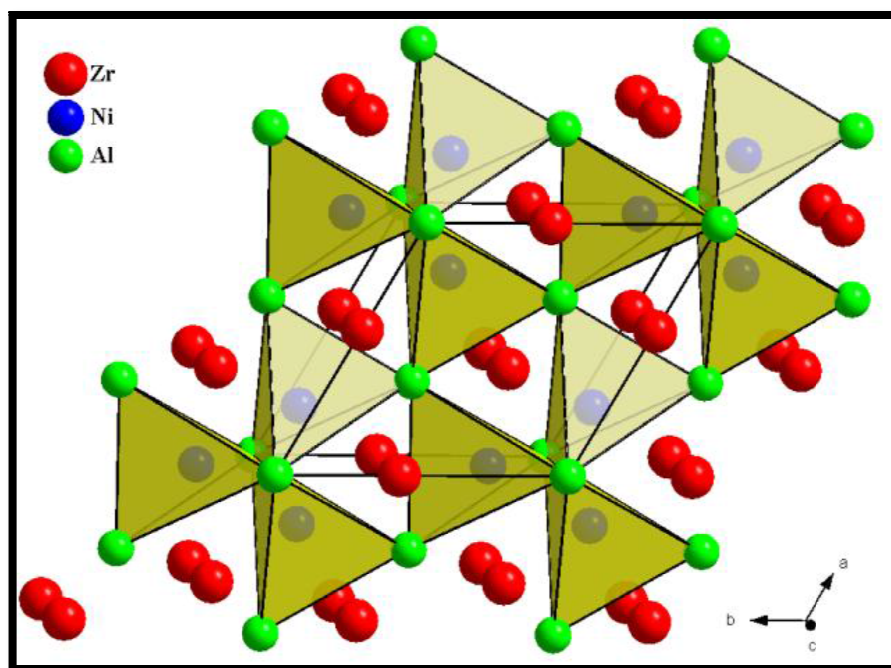


**Figure I.1** : Vue tridimensionnelle du type structural TiNiSi.

Ce type structural a la particularité de posséder un grand nombre de coordonnées ajustables. I. Ijjaali [21] a pu montrer que l'évolution des coordonnées atomiques avec la taille de l'élément RE pouvait être considérée comme une adaptation de la structure à la variation des distances RE X, et que la modification de ces mêmes coordonnées en fonction du numéro du groupe du métal de transition était directement liée à la force des interactions RE-T.

### I.2.1.2. La structure-type ZrNiAl

La structure ZrNiAl a été citée pour la première fois par P.I. Kryp'yakevich *et al.* [22]. De nombreux composés ternaires RE TX ont depuis été identifiés dans ce type structural ( $P-62m$ ), qui est une variante ordonnée du type  $Fe_2P$ . Les atomes R occupent les sites pyramidaux  $3f(x_R, 0, 0)$ , les atomes de métal de transition occupent les sites tétraédriques  $3g(x_T, 0, \frac{1}{2})$  et les atomes X se répartissent sur les sites  $2d(\frac{1}{3}, \frac{2}{3}, \frac{1}{2})$  et  $1a(0, 0, 0)$ . Dans cette structure, les atomes T forment des triangles équilatéraux qui sont isolés les uns des autres. Les tétraèdres  $TX_4$  centrés sur les sommets de ces triangles partagent des arêtes et échangent des sommets avec les autres tétraèdres  $TX_4$  pour former des chaînes infinies parallèles à la direction  $[001]$  (figure I.2). De la même façon, les pyramides  $RX_5$  partagent soit des sommets, soit des arêtes, et forment des chaînes infinies parallèles à l'axe sénaire. L'arrangement de ces tétraèdres et de ces pyramides dans ce type structural, fait que la dimension d'un polyèdre conditionne la dimension de l'autre.

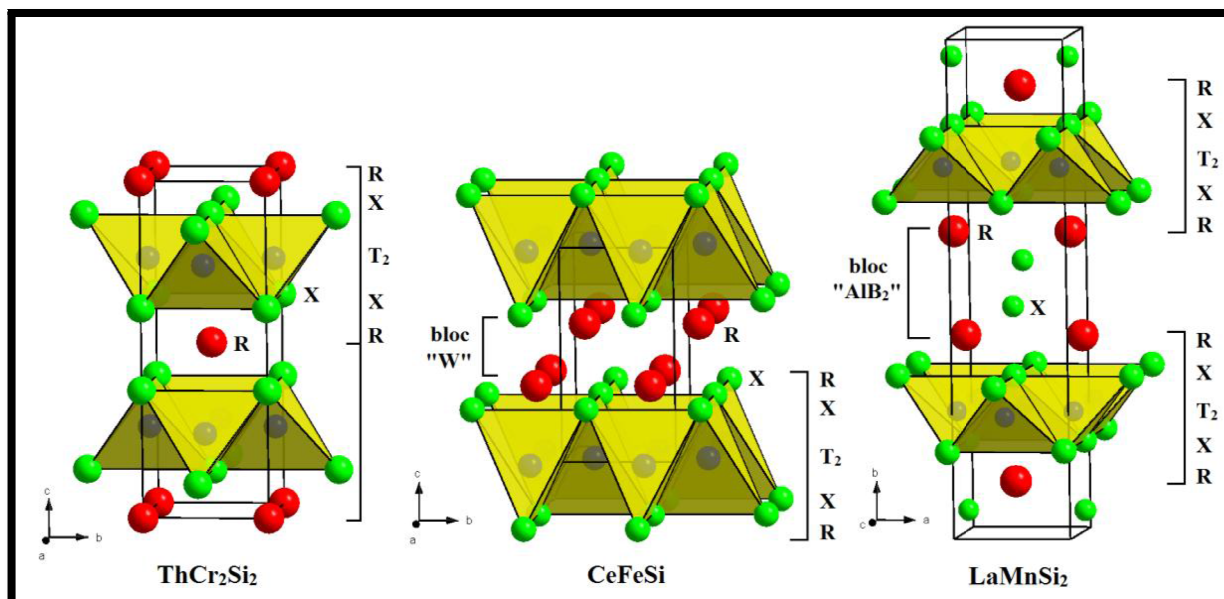


**Figure I.2** : Vue tridimensionnelle du type structural ZrNiAl.

Les sites de RE et de T sont caractérisés par des distances interatomiques et des coordinations en atomes X voisins [23]. De ce fait, le type ZrNiAl est particulièrement adapté à des composés ternaires dans lesquels la taille des atomes métalliques est peu différente.

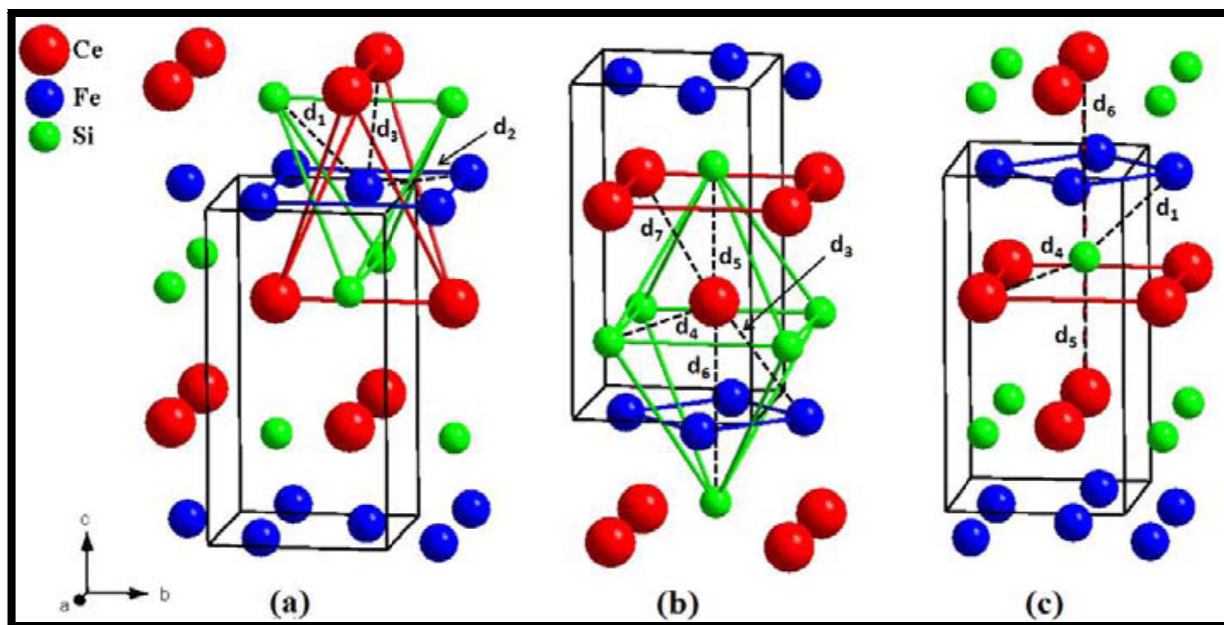
### I.2.1.3. La structure-type CeFeSi

La structure CeFeSi a été identifiée pour la première fois par O.I. Bodak *et al.* [24]. Le composé CeFeSi cristallise dans le système quadratique avec le groupe d'espace  $P4/nmm$ . Les atomes de cérium et de silicium occupent des positions  $2c$  ( $\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, z_i$ ) tandis que les atomes de fer occupent une position  $2a$  ( $\frac{3}{4}, \frac{1}{4}, 0$ ).



**Figure I.3 :** Comparaison des structures  $\text{ThCr}_2\text{Si}_2$ ,  $\text{CeFeSi}$  et  $\text{LaMnSi}_2$  mettant en évidence une entité structurale commune : R-X-T<sub>2</sub>-X-R (= bloc "BaAl<sub>4</sub>").

Ce type structural est constitué de plans carrés (001) de R, X et T<sub>2</sub> empilés le long de l'axe  $c$  suivant la séquence R-R-X-T<sub>2</sub>-X-R-R. Il est important de souligner l'étroite parenté qui existe entre le type structural CeFeSi, le type  $\text{ThCr}_2\text{Si}_2$  ( $I4/mmm$ ) très largement représenté parmi les composés intermétalliques ternaires de stoechiométrie  $\text{RT}_2\text{X}_2$  [25], et le type  $\text{LaMnSi}_2$  ( $Cmcm$ ). Ces trois structures peuvent en effet se décrire comme des variantes d'intercroissance de blocs "BaAl<sub>4</sub>", définis par la séquence d'empilement R-X-T<sub>2</sub>-X-R (figure I.3). Ces blocs sont connectés par une bicouche d'atome X dans le type  $\text{LaMnSi}_2$  (bloc "AlB<sub>2</sub>" défini par l'empilement R-X-X-R), et par des contacts R-R dans le type CeFeSi (bloc "W", en référence à la structure cristalline du tungstène). Les polyèdres de coordination respectifs des atomes R, T et X ainsi que les principaux contacts interatomiques ( $d_i$ ) sont représentés sur la figure I.4.



**Figure I.4** : Polyèdres de coordination dans les composés RTX isotypes de CeFeSi : (a) du métal de transition ; (b) du métal R ; (c) de l'élément p.

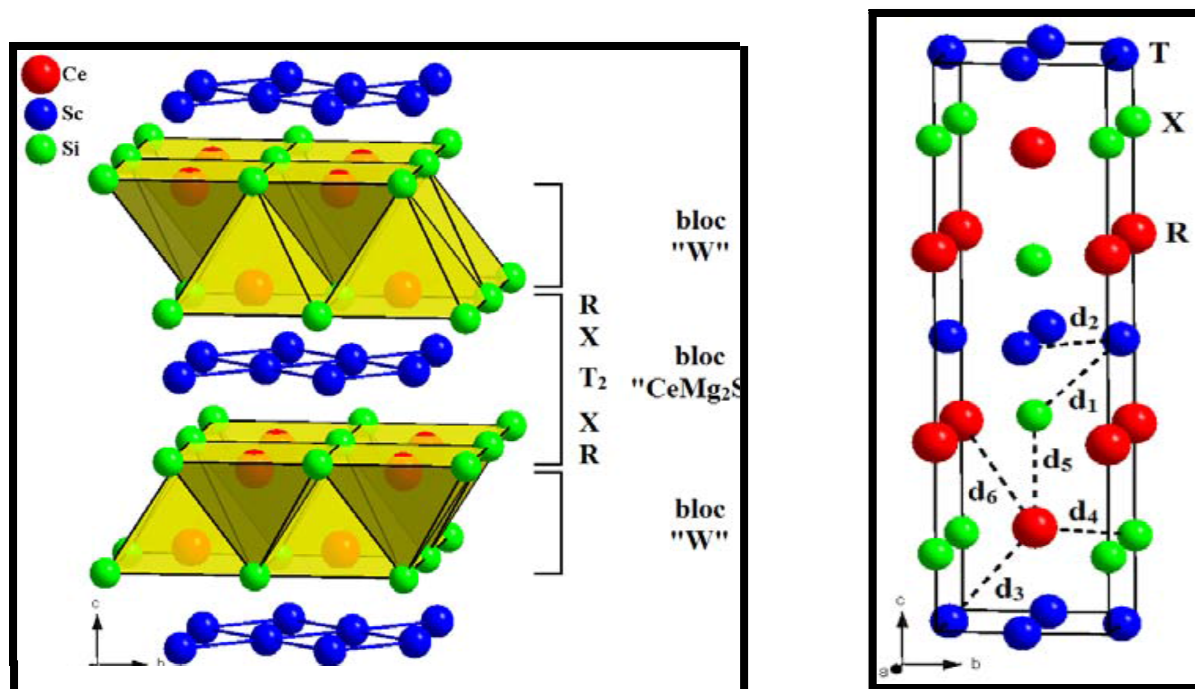
Le métal de transition T est en coordination "double tétraèdre" avec quatre atomes X premiers voisins à une distance  $d_1$  (tétraèdre  $TX_4$ ) et quatre atomes R seconds voisins à une distance  $d_3$  (tétraèdre  $TR_4$ ). Quatre atomes T à une distance  $d_2$ , formant un plan carré, complètent l'environnement à douze voisins ( $NC = 12$ ) du métal T. La sphère de coordination de R ( $NC = 14$ ) est constituée de quatre atomes X, quatre atomes T et de quatre atomes R à des distances relativement courtes (respectivement  $d_4$ ,  $d_3$  et  $d_7$ ) et de deux atomes X supplémentaires situés à de plus grandes distances ( $d_5$  et  $d_6$ ). Les atomes X ( $NC = 10$ ) occupent le centre d'antiprismes à base carrée  $R_4T_4$ . L'environnement chimique de ces atomes est complété par deux atomes R à des distances  $d_5$  et  $d_6$ . Les atomes X forment un réseau bidimensionnel de tétraèdres  $TX_4$  centrés par un atome de métal de transition, sans contact direct X-X ( $d_{X-X} = a \gg 2r_X$ ). La structure CeFeSi se caractérise par deux paramètres affinables ( $z_R$  et  $z_X$ ) qui permettent d'ajuster les principaux contacts interatomiques présentant des taux de contraction négatifs ou proches de zéro.

Les contacts T-X et R-X dépendent directement de la valeur de la coordonnée  $z_X$ , tandis que la coordonnée  $z_R$  gère les contacts R-T R-X et R-R. De nombreux affinements structuraux de composés RETX (T = Mn, Fe, Co, Ru ; X = Si, Ge) ont permis de montrer que la structure-type CeFeSi utilise tous ces paramètres atomiques ajustables pour maintenir des

valeurs optimales des distances interatomiques T-X, R-X, R-T et R-R en fonction de la taille des atomes R [26].

### I.2.1.4. La structure-type CeScSi

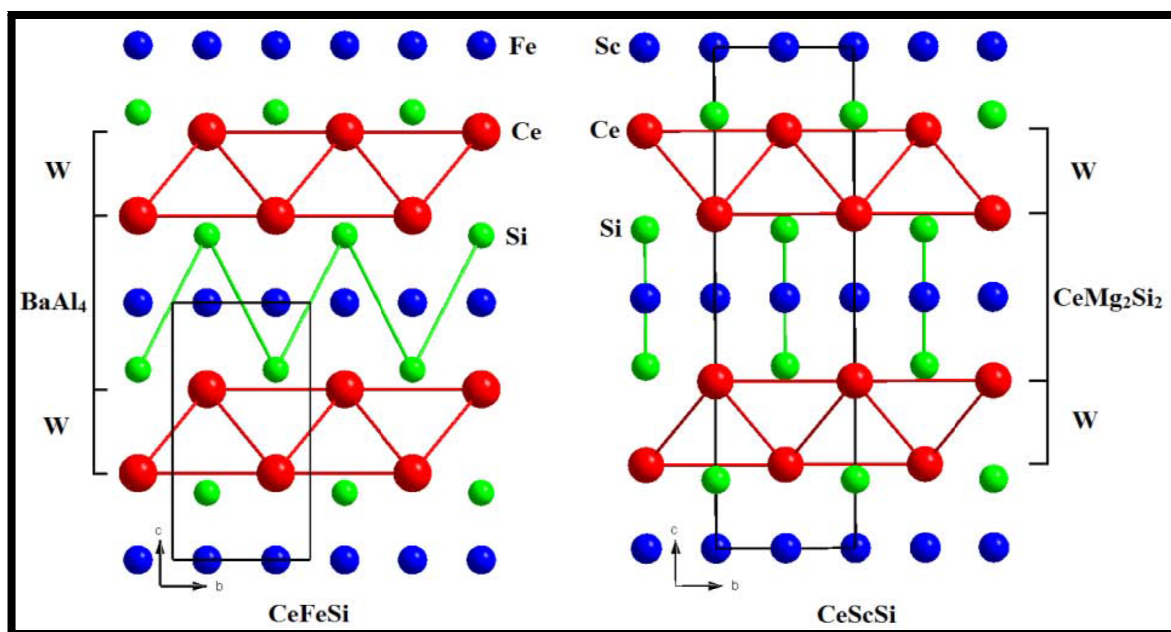
La structure CeScSi a été caractérisée pour la première fois par I.R. Mokra *et al.* [27]. Ce type structural cristallise dans le système quadratique ( $I4/mmm$ ). C'est une variante ordonnée de la structure-type  $\text{La}_2\text{Sb}$  [28] dans laquelle les atomes de cérium et de silicium occupent des sites  $4e$  ( $0, 0, z_i$ ) tandis que les atomes de scandium occupent une position  $4c$  ( $0, \frac{1}{2}, 0$ ). Tout comme la structure-type CeFeSi, la structure du composé CeScSi peut se caractériser par un empilement le long de la direction  $c$  de plans carrés (001) d'atomes métalliques et d'atomes X suivant la même séquence : R-R-X-T<sub>2</sub>-X-R-R. Cependant, alors que la structure CeFeSi consiste en une intercroissance de blocs "BaAl<sub>4</sub>" et "W", la structure CeScSi correspond à une intercroissance de blocs "CeMg<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>" et "W" (figure I.5).



**Figure I.5 :** Vue tridimensionnelle du type structural CeScSi et principales distances interatomiques.

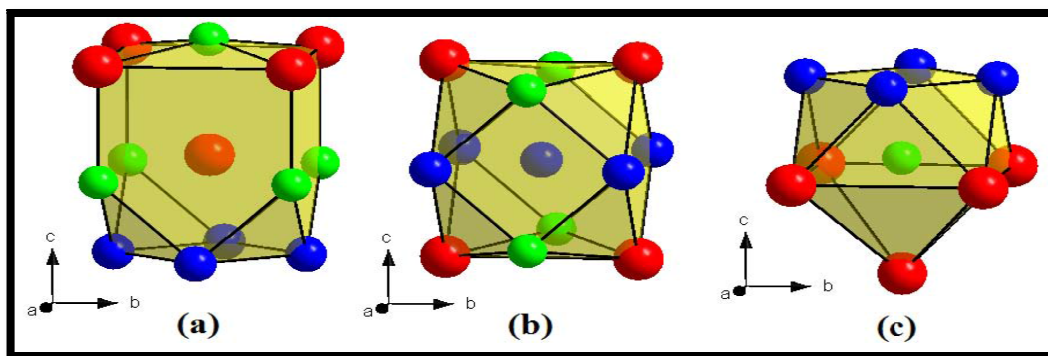
La structure  $\text{CeMg}_2\text{Si}_2$  dérive de la structure  $\text{ThCr}_2\text{Si}_2$  par une simple translation  $[\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0]$  d'une tranche X-R-X sur deux [29]. Si l'on applique la même translation à une tranche X-R-R-X sur deux, on transforme les blocs "ThCr<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>" de la structure CeFeSi (c'est-à-dire les blocs "BaAl<sub>4</sub>") en blocs "CeMg<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>" de la structure-type CeScSi (figure I.6). Cette

translation induit un doublement du paramètre de maille  $c$ , un mode de réseau I et une modification des polyèdres de coordination.



**Figure I.6** : Mise en évidence de la transition structurale du type CeFeSi vers le type CeScSi.

Les polyèdres de coordination respectifs des atomes RE, T et X sont présentés sur la figure I.7, et les principaux contacts interatomiques ( $d_i$ ) sur la figure I.5. La différence essentielle entre les types structuraux CeFeSi et CeScSi se situe au niveau du polyèdre de coordination du métal de transition T (NC = 12). Dans la structure CeScSi, les atomes RE et X forment des plans rectangulaires autour de l'élément T, et non plus des tétraèdres (figure I.7(b)). Dans les deux cas, quatre atomes T formant un plan carré complètent cet environnement. Cette modification de la forme du polyèdre de coordination de T entraîne un rapprochement des atomes X et RE situés de part et d'autre des plans carrés  $T_2$ , les distances T-X ( $d_1$ ) et T-RE ( $d_3$ ) restant par ailleurs inchangées.



**Figure I.7 :** Polyèdres de coordination dans les composés RETX isotypes de CeScSi : (a) du métal RE ; (b) du métal de transition ; (c) de l'élément p.

La sphère de coordination de R (NC = 13) est quasiment identique à celle décrite dans la structure CeFeSi, avec quatre atomes X, quatre atomes T et quatre atomes RE à des distances relativement courtes (respectivement  $d_4$ ,  $d_3$  et  $d_6$ ). Cependant, le métal RE ne voit désormais plus qu'un seul atome X selon la direction [001] à la distance  $d_5$  (figure I.7(a)). Les atomes X (NC = 9) occupent, comme dans la structure CeFeSi, le centre d'antiprismes à base carrée  $R_4T_4$ . Cependant seul un atome RE à une distance  $d_5$  complète cet environnement (figure I.7(c)). La structure CeScSi se caractérise également par deux paramètres affinables ( $z_R$  et  $z_X$ ) qui permettent d'ajuster les principaux contacts interatomiques.

### I.2.2. Stabilité relative des différents types structuraux

De nombreuses séries de composés RETX (avec T et X donnés) présentent une ou plusieurs transitions structurales [18] qui sont reliées à la taille de l'élément RE. Par exemple dans la série REMnGe, les trois types structuraux rencontrés successivement lorsque la taille de l'élément RE diminue sont le type CeFeSi (du lanthane au samarium) [30], puis le type TiNiSi (du néodyme à l'ytterbium) [31-33] et enfin le type ZrNiAl (du thulium au lutétium et le scandium) [33,34]. La stabilité des composés NdMnGe, SmMnGe et TmMnGe dans deux types structuraux (la transition structurale du composé YbMnGe provenant d'un changement de valence) permet de définir des tailles critiques pour l'élément RE ( $r_C$ ) qui gèrent la stabilité relative des trois structures [35]. La série REMnSi présente une évolution structurale similaire. Le type CeFeSi est rencontré pour les composés avec RE = La-Nd, Sm, Gd, Tb [23], le type TiNiSi avec RE = Tb-Er, Yb, Lu [32,33] et le type ZrNiAl pour le composé ScMnSi [34]. Ainsi, dans les composés ternaires RETX impliquant des éléments RE de

différentes tailles, les contacts RE-X, RE-T et RE-RE sont variables, tandis que les distances T-X, T-T et X-X restent constantes autant que possible. Dans la plupart des cas, de telles conditions ne peuvent pas être remplies. Deux possibilités d'ajustement des contacts interatomiques peuvent alors intervenir. La première possibilité correspond à une faible variation des coordonnées atomiques et des paramètres de maille qui permet de préserver les principaux contacts interatomiques. Ces ajustements ne sont généralement possibles que pour de petites modifications de la taille de l'élément RE.

La seconde possibilité correspond à une transformation structurale qui conduit généralement à des changements significatifs des polyèdres de coordination des atomes RE et T. Les types structuraux CeFeSi, TiNiSi et ZrNiAl sont, de ce point de vue, particulièrement intéressants puisqu'ils ne diffèrent principalement que par l'arrangement tridimensionnel des polyèdres de coordination  $REX_5$  et  $TX_4$ . En effet, dans le type CeFeSi, des tranches infinies de polyèdres  $REX_5$  sont séparées par des tranches infinies de tétraèdres  $TX_4$ . Le type TiNiSi est, quant à lui, constitué de colonnes infinies résultant de l'association de deux polyèdres  $REX_5$  et de deux tétraèdres  $TX_4$ . Enfin, le type ZrNiAl est formé de colonnes infinies de polyèdres  $REX_5$  et  $TX_4$ .

## I.2.3 Les structures de notre thèse

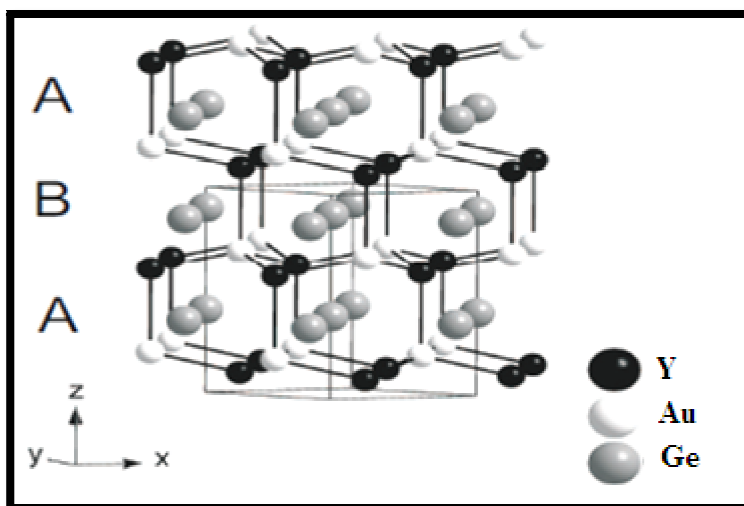
### I.2.3.1 Structure hexagonale LiGaGe

La structure LiGaGe est représentée sur la figure I.8. Environ 50 composés RETX de structure hexagonale cristallisent dans la phase LiGaGe, qui peut être considérée comme un ion  $RE^{n+}$  remplissant un sous-réseau wurtzite ( $TX$ )<sup>n-</sup>. Au cours des dernières années, de nombreux composés RETX ont été déterminés comme structure de type  $CaIn_2$  (répartition statistique des atomes T et X). Plus tard, il a été constaté que leur structure correcte est de type LiGaGe avec des atomes T et X qui forment des réseaux distincts [36, 37, 38, 39]. Sa structure cristalline est décrite par quatre paramètres, les paramètres de la cellule hexagonale  $a$ ,  $c$  et les paramètres internes des atomes X et T de position  $z$  ( $1/3$ ,  $2/3$ ,  $z$ ). Leurs propriétés électroniques dépendent du paramètre interne  $z$ .

Si les plans hexagonaux comprennent des atomes T et X sont des plans (de type graphite), alors l'interaction de liaison est exclusivement au sein des couches. Pour les composés de 18 électrons de valence, la structure électronique est à deux dimensions et ne

montre qu'un pseudogap au niveau de l'énergie de Fermi ( $E_F$ ). L'augmentation de l'interaction entre les couches (dans LiGaGe) par plissement des couches ouvre un gap au  $E_F$ , conduisant à un comportement semi-conducteur.

Il semble que le plissement des couches affecte non seulement la stabilisation structurale mais il perturbe aussi les propriétés électroniques. Plusieurs études expérimentales ont été effectuées sur les composés du type de structure LiGaGe. Baran et al [37,40,41,42] ont observé la transition antiferromagnétique à basse température pour des composés ternaires REASn (RE = Gd-Er, A = Cu et Ag). Plus tard Casper et al [43] ont étudié systématiquement le comportement structural et magnétique du composé GdAuSn.



**Figure I.8:** la structure cristalline de YAuGe (la structure LiGaGe avec le groupe d'espace P63mc)

### I.2.3.2 La structure cristalline cubique $C_{1b}$

Il existe deux familles distinctes de composés Heusler: l'une avec la composition 1:1:1 et l'autre avec une stœchiométrie 2:1:1. Les composés de la première famille ont la formule générale XYZ et cristallisent dans une structure cubique non-centrosymétrique (groupe spatial n° 216,  $F\bar{4}3m$ ,  $C_{1b}$ ), qui est un système ternaire ordonné variant de la structure  $CaF_2$  et peut être extraite de la structure de type tétraédrique ZnS en remplissant les sites du réseau octaédrique. Les caractéristiques de ce type de structure demi-Heusler présentent trois sous-réseaux cfc qui s'interpénètrent [44].

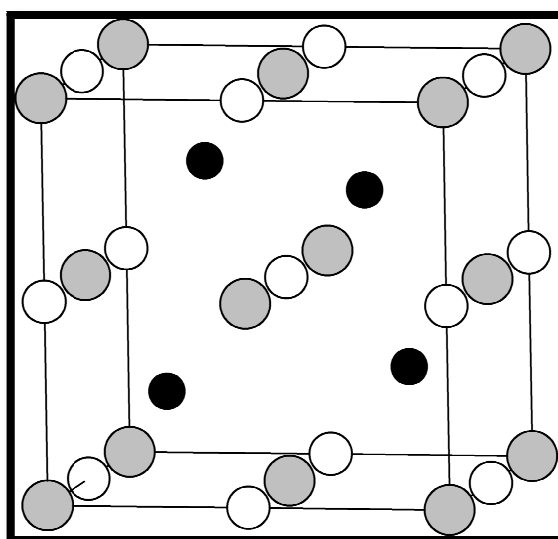
Les positions Wyckoff correspondantes sont 4a (0, 0, 0), 4b (1/2, 1/2, 1/2), et 4c (1/4, 1/4, 1/4). En principe, trois arrangements atomiques non-équivalents sont possibles dans ce type de structure résumés dans le tableau (I.3).

En général, la structure demi-Heusler peut être considéré comme un sous-réseau ZnS (les positions Wyckoff 4a et 4c) dans lequel les sites octaédriques sont occupés (4b). Cette description met l'accent sur l'interaction de la liaison covalente entre deux éléments qui joue un rôle majeur pour les propriétés électroniques de la matière. En revanche, il est intéressant de mentionner que les atomes de position 4a et 4b construisent un sous-réseau de type NaCl, c'est à dire leur interaction a un fort caractère ionique. L'ordre spécifique des atomes dépend de la nature chimique des éléments. En règle générale, l'ordre atomique selon les deux types I et II (voir le tableau I.3) est fréquemment observé dans la structure MgAgAs ; Ag et l'anionique As forment un sous réseau covalent ZnS, tandis que le Mg et le Ag construisent un réseau de type NaCl [45]. Même si la structure MgAgAs est le prototype assigné de tous les composés demi-Heusler, il doit être précisé que ce matériau cristallise avec un ordre atomique différent de la plupart des autres composés demi-Heusler [46]. La structure MgCuSb est un exemple qui représente un arrangement atomique correct dans la plupart des matériaux semi-Heusler [47, 48]; ici, le Cu et l'anionique Sb forment un sous-réseau ZnS, ainsi que le Mg et le Sb électro-négatifs occupent le sous réseau ionique de type NaCl, donc, le Cu est coordonné par quatre Mg et quatre atomes de Sb sous forme d'un cube idéal. Ces deux arrangements atomiques décrits dépendent d'une part de la différence de taille entre les atomes impliqués et d'autre part du type d'interaction interatomique. Si la différence de taille des cations concernés (Mg, Ag) est assez faible, l'anion possède huit cations dans cette sphère de coordination et chaque cation est entouré par quatre anions.

**Tableau.I.3 :** Occupations des sites non équivalents dans la structure de type C1<sub>b</sub>. les atomes de positions Wyckoff 4a et 4c forment un sous-réseau de type ZnS, les atomes sur 4b occupent les trous octaédriques.

	4a	4b	4c
I	X	Y	Z
II	Z	X	Y
III	Y	Z	X

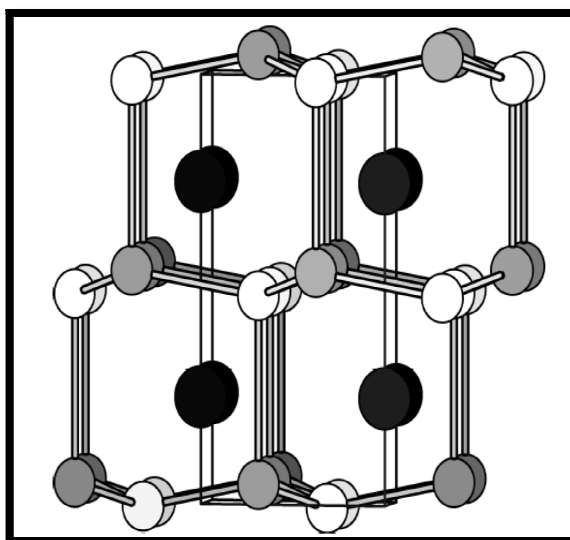
En chimie organométallique, il est bien connu que certains métaux présentent une forte tendance pour former des liaisons covalentes, par exemple Mg, Ag ou Li. Cette propriété prend en charge la formation d'un réseau covalent de type ZnS, si ces éléments sont contenus dans les composés. La plupart des matériaux demi-Heusler contenant deux métaux de transition sont désignés par la structure de type MgAgAs [46]. Nous tenons à souligner que la bonne affectation des positions du réseau est essentielle pour comprendre les relations entre la structure et les propriétés de ces matériaux.



**Figure I.9:** la structure cubique  $C_{1b}$  avec le groupe d'espace  $F\bar{4}3m$ . Les atomes Z (gris) sont à l'origine, X (noir) à  $(1/4, 1/4, 1/4)$  et Y (blanc) à  $(1/2, 1/2, 1/2)$ . Notez que le sous réseau zinc blende tétraédrique (diamantoïde) est formé par X et Z.

### I.2.3.3 Des analogues hexagonaux des composés cubiques $C_{1b}$

À ce stade, il est intéressant de regarder ou de se pencher sur les analogues hexagonaux des composés cubiques  $C_{1b}$  (Figure I.10). Le prototype de cette structure est connu en tant que LiGaGe (groupe spatial  $P63mc$ ). Un certain nombre d'études expérimentales ont été réalisées sur de tels composés ternaires. Il a été constaté que la plupart des composés sont rapportés dans le type de structure  $CaIn_2$  désordonné. Leur structure correcte est de type LiGaGe, qui appartient à un sous-groupe  $P63mc$ . cette structure (LiGaGe) peut être considérée comme un wurtzite rempli, avec le remplissage ionique de  $Li^+$  d'un réseau plus covalent (GaGe)<sup>-1</sup>.



**Figure I.10:** La structure cristalline LiGaGe dans le groupe d'espace P63mc . Les atomes Li ( noir ) sont en  $(0, 0, 1/4)$  , Ga ( gris ) à  $(1/3, 2/3, 1/2 - z_1)$  et Ge ( blanc ) à  $(1/3, 2/3, 1/2 - z_2)$  , le sous-réseau hexagonal wurtzite est formé par Ga et Ge.

### I.2.3.4 Recherche pour les analogues hexagonaux de demi-Métal et demi-Heusler XYZ

L'un des systèmes les plus étudiés de demi-métaux sont les composés demi-Heusler XYZ représenté par MnNiSb [49]. Whangbo et ses collaborateurs [50] ont constaté que les composés demi-Heusler avec 18 électrons doivent être non-magnétiques et semi-conducteurs . Les composés hexagonaux XYZ avec du cérium, de l'euporium, ytterbium, et l'uranium comme l'atome X ont été étudiés dans les vingt dernières années compte tenu de leur propriétés inhabituelles. Les exemples comprennent les fluctuations -Valence EuPtP [52], l'intermédiaire-valent YbCuAl [53], le CeAuGe ferromagnétique [54], le système Kondo dans CePtSn [55], et le matériau de fermions lourds CePtSi [56]. Le CeRhAs est un semi-conducteur Kondo dans la structure wurtzite, qui subit une transition électronique à haute température et à haute pression dans une phase métallique simultanément avec une transition de structure dans la structure TiNiSi [57]. Le système de Terre-rare Pd-Sb est particulièrement intéressant car CePdSb est un Kondo ferromagnétique 17K avec un minimum de résistance, tandis que de nombreux membres de cette série préparée avec d'autres terres rares magnétiques sont antiferromagnétiques [58].

### I.3 Les isolants topologiques (ITs)

Les isolants topologiques sont une nouvelle phase de la matière, découverte récemment (découverte théorique en 2005). Les isolants topologiques sont des matériaux dont l'intérieur est un isolant ordinaire, mais la surface agit comme un conducteur. Ces états conducteurs à la surface d'un isolant topologique sont possibles grâce à la combinaison de l'interaction spin-orbite et l'invariance par renversement du temps. Les systèmes topologiquement non triviaux pourraient être trouvés au sein du groupe des éléments lourds contenant des composés Heusler. Dans leur géométrie cubique native, ces systèmes présentent Zéro gap au point  $\Gamma$ . D'autre part, ils peuvent être facilement transformés à l'état isolant topologique en appliquant une pression [59].

Les états de bords de l'isolant topologique 2D ou les états de surface de l'isolant topologique 3D, ressemblent énormément aux états de bords d'un système à effet Hall quantique, qui avaient été découverts dans les années 1980. De nouveaux articles publiés [1] montrent que l'isolant topologique 2D, qui est l'état spin Hall quantique, présente un gap d'énergie en son sein, mais des états conducteurs dans les bords. Récemment, l'effet Hall de spin quantique a été prédit théoriquement et expérimentalement réalisé dans des puits quantiques sur la base du semi-conducteur binaire HgTe [1-3]. De nombreux composés Heusler avec la structure  $C1_b$  sont des semi-conducteurs ternaires qui sont structurellement et électroniquement liés aux semi-conducteurs binaires. La diversité des matériaux Heusler ouvre de larges possibilités de réglage de la largeur de la bande interdite et la mise de l'inversion de bande souhaitée en choisissant des composés avec une force appropriée d'hybridation (par le paramètre de maille) et l'ampleur de couplage spin-orbite (par la charge atomique).

Sur la base de calculs en premier principe, et dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de la densité [25] nous avons étudié nos matériaux dans leurs structures stables YAuGe et YAuSi (phase Hexagonale LiGaGe) et YAuPb (phase cubique  $C1_b$ ). L'état topologique dans les deux premiers alliages peut être trouvé en réalisant une structure artificielle (la phase cubique  $C1_b$ ), en outre, nous avons effectué une étude systématique sur la topologie de la bande de YAuPb, YAuGe et YAuSi dans la phase cubique.

## Références

- [1] P. Villars and L. D. Calvert. *Pearsons's Handbook of Crystallographic Data for Intermetallic Compounds*. American Society of Metals: Materials Park, OH 44073; desk edition, 1997.
- [2] R. D. Hoffmann and R. Pöttgen. *Z. Kristallogr.*, 216:127, 2001.
- [3] R. Pöttgen and D. Johrendt. *Chem. Mater.*, 12:875, 2000.
- [4] S. K. Dhar, N. Nambudripad, and R. Vijayaraghavan. *J. Phys. F:Met Phys*, 18:L41, 1988.
- [5] I. Karla, J. Pierre, and B. Ouladdiaf. *Physica B*, 253:215, 1998.
- [6] H. Fujii, Y. Uwatoko, M. Akayama, K. Satoh, Y. Maeno, T. Fujita, J. Sakurai, H. Kanimura, and T. Okamoto. *Jpn. J. Appl. Phys.(Suppl.)*, 26:549, 1987.
- [7] A. Slebarski, W. Glogowski, A. Jezierski, A. Czopnik, and A. Zygmunt. *Phys. Rev.B*, 70:184429, 2004.
- [8] C. Felser, S. Cramm, D. Johrendt, J. Mewis, O. Jepsen, G. Hohlneicher, W. Eberhardt, and O. K. Andersen. *Europhys. Lett.*, 40:85, 1997.
- [9] V. Ksenofontov, H. C. Kandpal, J. Enslin, M. Waldeck, D. Johrendt, A. Mewis, P. Gtlich, and C. Felser. *Europhys. Lett.*, 74:672, 2006.
- [10] D. T. Adroja, S. K. Malik, S. N. Padalia, R. Walia, and R. Vijayaraghavan. *Phys. Rev. B*, 42:2700, 1997.
- [11] T. Takabatake, Y. Nakazawa, and M. Ishikawa. *Jpn. J. APpl. Phys. (Suppl.)*,26:547, 1987.
- [12] C. L. Chien. *J. Appl. Phys.*, 69:5267, 1991.
- [13] F. Canepa and S. Cirafici. *J. Alloys Compds.*, 232:71, 1996.
- [14] J. Pierre, I. Karla, and K. Kaczmariska. *Physica B*, 259-261:845, 1999.
- [15] S. K. Malik, H. Takeya, and K. A. Gschneider Jr. *Phys. Rev. B*, 48:9858, 1993.
- [16] C. Felser, G. H. Fecher, and B. Balke. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 46:668, 2007.
- [17] M. D. Bojin and R. Hoffmann. *Helvetica Chimica Acta*, 86:1653, 2003.
- [18] P. Villars, K. Cenzual, *Pearson's Crystal Data: Crystal Structure for Inorganic Compounds*, Release 2010/11.
- [19] C.B. Shoemaker, D.P. Shoemaker, *Acta Cryst.* 18 (1965) 900.
- [20] E. Hovestreydt, N. Engel, K. Klepp, B. Chabot, E. Parthé, *J. Less-Common Met.* 85 (1982) 247.
- [21] I. Ijjaali, Doctorat de l'Université Henri Poincaré - Nancy I (1999).

- [22] P.I. Kripyakevich, V.Ya. Markiv, Ya. Melnyk, *Akademiinauk Ukrainskoi Rsr*, seruya A 8 (1967) 750.
- [23] R. Welter, Doctorat de l'Université Henri Poincaré - Nancy I (1994).
- [24] O.I. Bodak, E.I. Gladishevskii, P.I. Kripyakevitch, *J. Struct. Chem.* 11 (1970) 283.
- [25] P. Berger, E. Tominez, C. Godart, E. Alleno, L. Daudin, J.P. Gallien, *J. Solid State Chem.* 154 (2000) 301.
- [26] R. Welter, I. Ijjaali, G. Venturini, B. Malaman, *J. Alloys Compd.* 265 (1998) 196.
- [27] I.R. Mokra, O.I. Bodak, *Dokl. Akad. Nauk Ukr. SSR. Ser. A* 4 (1979) 312.
- [28] W.N. Stassen, M. Sato, L.D. Calvert, *Acta Cryst. B* 26 (1970) 1534.
- [29] E. Parthé, B. Chabot, dans *Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths (vol.6)*, édité par K.A. Gschneidner Jr., L. Eyring (North-Holland, Amsterdam, 1984).
- [30] R. Welter, G. Venturini, E. Ressouche, B. Malaman, *J. Alloys Compd.* 228 (1995) 59.
- [31] G. Venturini, B. Malaman, E. Ressouche, *J. Alloys Compd.* 243 (1996) 98.
- [32] R. Welter, G. Venturini, I. Ijjaali, B. Malaman, *J. Magn. Mater.* 205 (1999) 221.
- [33] M.L. Fornasini, F. Merlo, A. Palenzona, M. Pani, *J. Alloys Compd.* 335 (2002) 120.
- [34] B.Ya. Kotur, O.I. Bodak, B. Ya. Kotur, *Dopov. Akad. Nauk. Ukr. RSR. Ser. A* 8 (1980) 80.
- [35] V. Klosek, Doctorat de l'Université Henri Poincaré - Nancy I (2002).
- [36] S. Baran, J. Leciejewicz, P. Hofmann, and A. Szytula. *J. Alloys Compds.*, 275:541, 1998.
- [37] S. Baran, J. Leciejewicz, M. St'usser, A. Szytula, and Z. Tomkowicz. *Solid State Commun.*, 101:631, 1997.
- [38] S. Baran, J. Leciejewicz, M. St'usser, A. Szytula, A. Zygmunt, and V. Ivanov. *J. Phys. Condens.Matter*, 8:8397, 1996.
- [39] F. Casper, Hem C. Kandpal, and Claudia Felser. submitted, 2006.
- [40] S. Baran, J. Ivanov, J. Leciejewicz, M. Slaski, A. Szytula, and A. Zygmunt. *J. Phys. Condens.Matter*, 9:9053, 1997.
- [41] S. Baran, J. Ivanov, J. Leciejewicz, N. St'usser, A. Szytula, A. Zygmunt, and Y. Ding. *J. AlloysCompds.*, 257:3, 1997.
- [42] A. Zygmunt and A. Szytula. *J. Alloys Compds.*, 219 (1-2):185, 1995.
- [43] F. Casper, V. Ksenofontov, H. C. kandpal, S. reiman, T. Shishido, M. Takahashi, M. Takeda, and C. Felser. *Z. Anor. Allg. Chemie*, 632:1273, 2006.

- [44] Webster PJ, Ziebeck KRA. Landolt-Börnstein e group III condensed matter, vol. 19C. Berlin: Springer; 75-184 (1988).
- [45] Nowotny H, Sibert W. Z. Metallkunde 33,391-4 (1941).
- [46] Villars P, Calvert LD. Pearson's handbook of crystallographic data for intermetallic phases. American Society of Metals, (1991).
- [47] Nowotny H, Sibert W. Z. Metallkunde 33, 391-4 (1941).
- [48] Nuss J, Jansen M. Z Anorg Allg Chem 628, 1152-7 (2002).
- [49] R. A. de Groot, F. M. Mueller, P. G. van Engen, and K. H. J. Buschow. Phys. Rev. Lett., 50:2024, 1983.
- [50] D. Jung, H.-J. Koo, and M.-H. Whangbo. J. Mol. Struct. Theochem., 527:113,2000.
- [51] R. A. de Groot. Physica B, 172:45, 1991.
- [52] N. Lossau, H. Kierspel, J. Langen, W. Schlabitz, D. Wohlleben, A. Mewis, and C. Sauer. Z. Phys. B, 74:227, 1989.
- [53] R. Pöttgen, D. Johrendt, and D. Kussmann. Handbook of the Physics and Chemistry of Rare Earths vol 32, page 453. Amsterdam: North-Holland, 2001.
- [54] R. Pöttgen, H. Borrmann, and R. K. Kremer. J. Magn. Magn. Mater., 152:192, 1996.
- [55] J. F. Riecken, G. Heymann, T. Soltner, R. D. Hoffmann, H. Huppertz, D. Johrendt, and R. Pöttgen. Z. Naturf. B, 60:825, 2005.
- [56] W. H. Lee and R. N. Shelton. Phys. Rev. B, 35:5369, 1989.
- [57] K. Umeo, K. Masumori, T. Sasakawa, F. Iga, T. Takabate, Y. Ohishi, and T. Adachi. Phys. Rev. B, 71:064110, 2005.
- [58] S. K. Malik and D. T. Adroja. J. Magn. Magn. Mater., 102:42, 1991.
- [59] Chadov S, Qi X-L, Kübler J, Fecher G H, Felser C and Zhang S-C 2010 *Nature Mater.* **9** 541.

## II.1 Théorie de la Fonctionnelle de la Densité (DFT)

Les calculs, dit ab-initio ont vocation d'étudier et de décrire les matériaux et les molécules sans paramètre ajustable. En calculant leur structure électronique, ils permettent d'avoir accès à des propriétés tels que l'énergie totale, les densités d'états et les paramètres de maille. La puissance actuelle des ordinateurs permet d'effectuer aujourd'hui ces calculs lourds pour des milliers d'atomes (100-1000). Il s'agit d'une part d'observer aussi finement que possible le comportement de la matière à l'échelle désirée, Et d'autre part, des résultats obtenus avec les expériences disponibles, permet de valider la pertinence des approches théoriques.

Les lois de la mécanique quantique sont les seules connaissances de l'espèce chimique des atomes considérés qui permettent de calculer en principe toute observable physique. En cela, les approches quantiques sont qualifiées d'ab-initio puisqu'elles ne requièrent pas la connaissance expérimentale a priori du système considéré. Cependant, les approches quantiques sont confrontées à une limitation majeure due à leur cout informatique. En effet, le calcul exact des interactions inter-électroniques (dit **problèmes à N corps**) est aujourd'hui largement inextricable pour des systèmes comprenant plus d'une centaine d'électrons.

### II.1.1 système à plusieurs particules

Dans un système à plusieurs particules (ou N corps) où siègent de fortes interactions entre électrons, la solution de l'équation de Schrödinger n'est accessible qu'au prix de certaines approximations.

Au niveau des méthodes de premiers principes deux grandes écoles se rencontrent :

- Les méthodes **Hartree-Fock** (HF) et post Hartree-Fock, communes aux chimistes ;
- Les méthodes de la théorie de la fonctionnelle de la densité (**DFT**) [1], ou densité fonctionnel Theory), plus utilisées par les physiciens.

Leur objectif commun est de résoudre l'équation de Schrödinger sans introduire de paramètre ajusté à l'expérience, c'est-à-dire de déterminer l'énergie (E) et la fonction d'onde ( $\psi$ ) d'un système quantique décrit par l'équation  $\mathbf{H}\psi = \mathbf{E}\psi$ , ou H est l'opérateur hamiltonien, représentant l'énergie totale du système.

Dans les calculs de premiers principes, la quantité primordiale est l'énergie de l'état électronique fondamental pour un arrangement de géométrie donnée. Si nous pouvons obtenir une énergie totale de façon précise, alors d'autres propriétés pourront en être déduites.

### II.1.2 Résolution de l'équation de Schrödinger

L'équation de Schrödinger permet de rendre compte du comportement de systèmes constitués de particules élémentaires (électrons et noyaux). Trois termes fondamentaux propres au système sont réunis dans cette équation : l'opérateur hamiltonien  $H$ , l'énergie  $E$ , et la fonction d'onde  $\psi$ .

Avec :

$$\hat{H} = \hat{T}_{el} + \hat{T}_{noy} + \hat{V}_{noy-el} + \hat{V}_{el-el} + \hat{V}_{noy-noy} \quad (II.1)$$

Soit

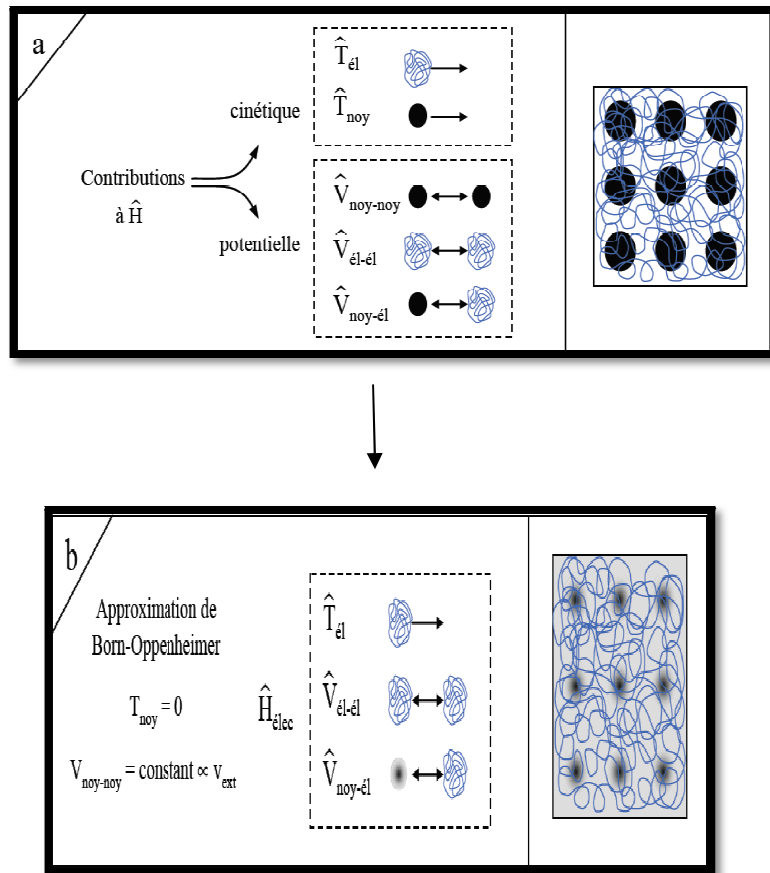
$$\begin{aligned} \hat{H} = & -\frac{\hbar^2}{2} \sum_i \frac{\nabla_{R_i}^2}{M_i} - \frac{\hbar^2}{2} \sum_i \frac{\nabla_{r_i}^2}{m_e} \\ & - \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{i,j} \frac{e^2 Z_i}{|\vec{R}_i - \vec{r}_j|} + \frac{1}{8\pi\epsilon_0} \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} + \frac{1}{8\pi\epsilon_0} \sum_{i \neq j} \frac{e^2 Z_i Z_j}{|\vec{R}_i - \vec{R}_j|} \end{aligned} \quad (II.2)$$

Comme le montrent les équations II.1 et II.2, cet opérateur peut être décomposé en deux contributions, cinétique et potentielle. La partie cinétique est constituée de deux termes,  $\hat{T}_{el}$  pour les électrons et  $\hat{T}_{noy}$  pour les noyaux. Au niveau des contributions à l'énergie potentiel, l'interaction électrostatique attractive entre les électrons et les noyaux ( $\hat{V}_{noy-el}$ ) est stabilisante, alors que les interactions électrostatiques entre électrons ( $\hat{V}_{el-el}$ ) et entre noyaux ( $\hat{V}_{noy-noy}$ ) sont répulsives et donc déstabilisantes. La masse du noyau à  $R_i$  est  $M_i$ , les électrons ont une masse  $m_e$  sont aux  $r_i$ . Il est hors de question de résoudre ce problème exactement. C'est pour cela qu'on fait appel à des approximations à plusieurs niveaux.

La cohésion d'une structure, sa réactivité et l'ensemble de ses propriétés découlent de la combinaison de chacun de ces termes. A ce stade l'opérateur hamiltonien est dépendant de  $(N+M)$  particules en interaction [2], [3], [4]. Un premier niveau d'approximation peut être atteint en considérant la différence de masse entre les électrons et les noyaux.

### II.1.2.1 Niveau 1 : Approximation de Born-Oppenheimer

L'approximation de Born- Oppenheimer [5], offrant la possibilité de traiter séparément les électrons et les noyaux d'un système réel dans les calculs ab-initio, s'appuie sur l'importante différence de masse entre les noyaux et les électrons. Pour cette raison, le mouvement des noyaux par rapport aux électrons peut être négligé, c'est-à-dire que les noyaux seront considérés comme figés. En d'autres termes : l'énergie cinétique des noyaux est nulle ( $\hat{T}_{el}=0$ ) et l'énergie coulombienne ( $\hat{V}_{noy-noy}$ ) devient constante (figure II.1) .



**Figure II.1** : représentation schématique de l'approximation de Born- Oppenheimer

Nous passons ainsi, d'un problème pour lequel il nous fallait résoudre l'équation de Schrödinger d'un système à N électrons + M noyaux, à la résolution de l'équation de Schrödinger pour un système à N électrons. Dans le cadre de cette approximation, on peut alors considérer que les électrons peuvent être traités de façon adiabatique. Le traitement de cette dernière consiste à négliger les termes couplés ( $i \neq j$ ), non-adiabatique (interaction électron-phonon) qui proviennent de l'opérateur cinétique des noyaux agissant sur la fonction d'ondes électroniques  $\psi(\mathbf{r})$ . Le nouvel hamiltonien issu de cette approximation s'écrit:

$$\hat{H}_{\text{él}} = \hat{T}_{\text{él}} + \hat{V}_{\text{noy-él}} + \hat{V}_{\text{él-él}} (+ \hat{V}_{\text{noy-noy}} = C^{\text{ste}}) \quad (\text{II.3})$$

Plusieurs approximations existent pour la résolution de l'équation (II.3) dont la première est la méthode de Hartree basée sur l'hypothèse des électrons libres, et de Hartree-Fock. Ces méthodes sont très utilisées en chimie quantique pour traiter les atomes et les molécules, mais elles sont moins précises pour les solides.

### II.1.2.2 Niveau 2 : Approximation des électrons libres (Hartree)

L'approximation de Hartree [6] consiste à chercher les fonctions propres de H sous la forme approchée :

$$\Psi_{\text{approchée}} = \psi_1(\mathbf{r}_1) \cdot \psi_2(\mathbf{r}_2) \cdot \dots \cdot \psi_N(\mathbf{r}_N) \quad (\text{II.4})$$

Cette approximation est basée sur l'hypothèse d'électrons libres ce qui revient à ne pas tenir compte des interactions entre les électrons et les états de spin. Ceci a deux conséquences importantes :

- La répulsion coulombienne totale  $\hat{V}_{\text{él-él}}$  du système électronique est sur estimée.
- Le principe d'exclusion de Pauli n'est pas pris en compte. Cette seconde conséquence étant plus grave que la première, l'approximation de « Hartree-Fock » [7] a été introduite pour prendre en compte le spin des électrons pour la résolution de l'équation de Schrödinger. L'énergie moyenne électronique est obtenue par minimalisation de l'opérateur hamiltonien par la méthode variationnelle :

$$\langle H \rangle = \frac{\langle \Psi | H | \Psi \rangle}{\langle \Psi | \Psi \rangle} \quad (\text{II.5})$$

Le calcul variationnel montre que chaque fonction d'onde  $\psi_i(\mathbf{r})$  doit pour rendre minimale l'énergie moyenne  $\langle H \rangle$  être elle-même solution d'une équation différentielle du second ordre qui a la forme d'une équation de Schrödinger à une particule.

$$[-\nabla^2 + V(\mathbf{r}) + U_i(\mathbf{r})] \Psi_i = E_i \Psi_i(\mathbf{r}) \quad (\text{II.6})$$

Le premier terme « potentiel »  $V(\mathbf{r})$  de cette équation est issu directement du hamiltonien H. Il représente l'interaction coulombienne de l'équation avec tous les noyaux du cristal, et il possède la périodicité du réseau de Bravais.

Le second terme potentiel de l'équation (II.6),  $U_i(r)$ , appelé potentiel moyen auto-cohérent représente la répulsion coulombienne exercée sur l'électron  $i$  par tous les autres électrons  $j \neq i$ , chacun étant dans son état  $\Psi_j$

$$U_i(\mathbf{r}) = \iiint \frac{e^2 \rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d^3.r' \quad (\text{II.7})$$

Avec, pour densité électronique au point  $\mathbf{r}'$

$$\rho(\mathbf{r}') = \sum_{j \neq i} |\Psi_j(\mathbf{r}')|^2 \quad (\text{II.8})$$

Il existe  $N$  équations de la forme (II.6) (une pour chaque électron), toutes différentes et couplées entre elles par les différents potentiels  $U(r)$ . Le calcul est donc sans solution en pratique si l'on ne procède pas à des approximations supplémentaires.

### II.1.2.3 Niveau 3 : Approximation de Hartree Fock

Un système électronique dans l'approximation de Hartree est incomplètement décrit. On peut ainsi introduire la différence entre l'énergie du système multiélectroniques réel et l'énergie obtenue dans l'approximation de Hartree comme étant celle représentant le reste des interactions électroniques. L'une des interactions qui manque dans le modèle de Hartree est l'échange. L'échange est d'origine purement quantique. C'est cet effet qui exprime l'antisymétrie de la fonction d'onde par rapport à l'échange des coordonnées de n'importe quels deux électrons menant à décrire le système à  $N$  corps (électrons) par l'égalité :

$$\Psi(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_a, \dots, \mathbf{r}_b, \dots, \mathbf{r}_N) = -\Psi(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_b, \dots, \mathbf{r}_a, \dots, \mathbf{r}_N) \quad (\text{II.9})$$

Dans laquelle ont été interverties les positions de  $a$  et de  $b$ .

La fonction  $\Psi(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_a, \dots, \mathbf{r}_b, \dots, \mathbf{r}_N)$  est la fonction d'onde du système à  $N$  corps résultant de la combinaison linéaire de fonctions mono-électroniques. Ceci parce que les électrons sont des fermions (particules de spin demi-entier, contrairement aux bosons de spin entier et obéissent à une statistique (distribution) de Fermi-Dirac).

Une telle fonction obéit au principe d'exclusion de Pauli qui impose à deux électrons de même spin de ne peut pas occuper la même orbitale, ainsi qu'à l'indiscernabilité des électrons.

Hartree Fock ont généralisé ce concept en montrant que le principe d'exclusion de Pauli est respecté si l'on écrit la fonction d'onde sous la forme d'un déterminant construit à partir de  $n$  spin orbitales, on obtient alors ce qui est connu sous le nom de « déterminant de Slater ». Ce déterminant comprend des fonctions d'ondes monoélectronique comme combinaison linéaire de toutes les fonctions de Hartree dans lesquelles des permutations de  $r_i$  modulées des poids  $\pm 1$  sont effectuées de manière à obéir à la règle d'exclusion de Pauli équation (II.9). La meilleure fonction satisfaisant les équations de Hartree-Fock est :

$$\begin{aligned}
 - \sum_j \int \frac{d^3 r}{|r - r'|} \psi_j^*(r') \psi_i(r') \psi_j(r) \psi_i^*(r) &= \varepsilon_i \psi_i(r) \\
 - \frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 \psi_i(r) + V_N(r) \psi_i(r) + V_H(r) \psi_i(r) &
 \end{aligned}
 \tag{II.10}$$

Les équations de Hartree-Fock (II.10) diffèrent de celles de Hartree par l'introduction du terme d'échange (premier terme avant le signe d'égalité).

Une formulation très répandue est la théorie de la fonctionnelle de la densité, à la différence de la théorie de Hartree-Fock la DFT traite les effets d'échange et de corrélation. On peut mettre toute l'information sur ces deux dernières quantités dans un terme que l'on qualifiera d' $E_{XC}$  (énergie d'échange et de corrélation), on peut donner l'expression de l'énergie totale  $E_{exct}$  que l'on souhaite atteindre :

$$E_{exct} = E_{Hartree} + E_{XC} \tag{II.11}$$

La tâche de la DFT est de proposer la meilleure fonctionnelle possible pour exprimer  $E_{XC} [\rho(r)]$  (la variable considérée est la densité électronique  $\rho$ , qui elle-même dépend de la position définie par le vecteur  $\mathbf{r}$ , que nous allons détaillé par la suite), nous arrivons à l'expression de l'énergie telle qu'elle est proposée dans la théorie de la fonctionnelle de la densité (électronique):

$$E_{exct} [\rho(r)] = E_{Hartree} [\rho(r)] + E_{XC} [\rho(r)] \tag{II.12}$$

### II.1.2.4 Niveau 4 : la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)

La théorie de la fonctionnelle de la densité est basée sur les théorèmes de Hohenberg et Kohn ; qui stipulent que l'énergie totale,  $\mathbf{E}$ , d'un système d'électrons de spin non polarisé en interaction, dans un potentiel externe, est une fonctionnelle unique de la densité électronique  $\rho$  :  $\mathbf{E}=\mathbf{E}(\rho)$ . Ils ont montré aussi, que la densité exacte de l'état fondamental à une particule est celle qui minimise l'énergie  $E(\rho)$  [8], et que les autres propriétés de l'état fondamental sont aussi fonctionnelles de cette densité :  $\mathbf{E}(\rho_0) = \min\mathbf{E}(\rho)$

#### II.1.2.4.1 Théorèmes de Hohenberg et Kohn

➤ *Premier théorème:*

Hohenberg et Kohn ont montré que l'énergie totale d'un gaz d'électrons en présence d'un potentiel extérieur est une fonctionnelle unique de la densité électronique  $\rho(\mathbf{r})$  :

$$E = E [\rho(\mathbf{r})] \quad (\text{II.13})$$

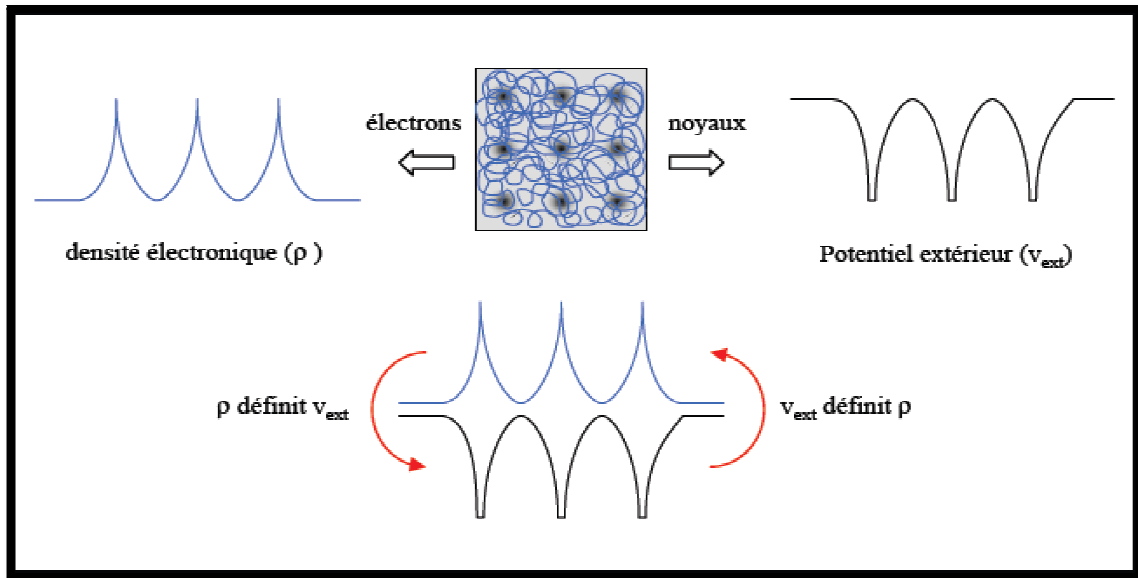
Pour un système à N électrons, le potentiel externe  $V^{\text{ext}}(\mathbf{r})$  ( $V^{\text{ext}}= V_{\text{noy-él}}$ ), fixe complètement l'Hamiltonien  $H_{\text{élec}}$ . Ceci signifie que si nous connaissons le nombre N du système ainsi que le potentiel externe  $V^{\text{ext}}(\mathbf{r})$ , nous pouvons déterminer de façon unique l'hamiltonien et donc accéder à l'énergie et à la fonction d'onde de l'état fondamental [9],[10],[11].

L'énergie totale du système est donc une fonctionnelle de la densité  $\rho(\mathbf{r})$  :  $E = E [\rho(\mathbf{r})]$  que nous pouvons réécrire en séparant les parties dépendantes du système (N,  $V^{\text{ext}}$ ) de celles qui ne le sont pas.

$$E [\rho(\mathbf{r})] = T_{\text{él}} [\rho(\mathbf{r})] + V_{\text{él-él}}[\rho(\mathbf{r})] + V_{\text{noy-él}} [\rho(\mathbf{r})] \quad (\text{II.14})$$

$$= F_{\text{HK}} [\rho(\mathbf{r})] + \int \rho(\mathbf{r}) V^{\text{ext}}(\mathbf{r})d\mathbf{r} \quad (\text{II.15})$$

Et  $F_{\text{HK}} [\rho(\mathbf{r})] = T_{\text{él}} [\rho(\mathbf{r})] + V_{\text{él-él}}[\rho(\mathbf{r})] \quad (\text{II.16})$



**Figure II.2 :** Le premier théorème de Hohenberg et Kohn

Les termes indépendants du système sont alors regroupés au sein d'une fonctionnelle dite de Hohenberg et Kohn ( $F_{HK}$ ). Cette dernière est dite universelle car elle ne contient aucune information sur les noyaux et leurs positions. Elle est donc universelle pour tout système à  $N$ -électrons. La seule contrainte est que cette fonctionnelle n'est pas connue.

➤ **Deuxième théorème:**

Hohenberg et Kohn montrent que l'énergie du système  $E[\rho]$  atteint sa valeur minimale si et seulement si la densité électronique est celle de l'état fondamental, et que la densité qui conduit à cette énergie est la densité exacte de l'état fondamental. Les autres propriétés de l'état fondamental sont aussi fonctionnelles de cette densité.

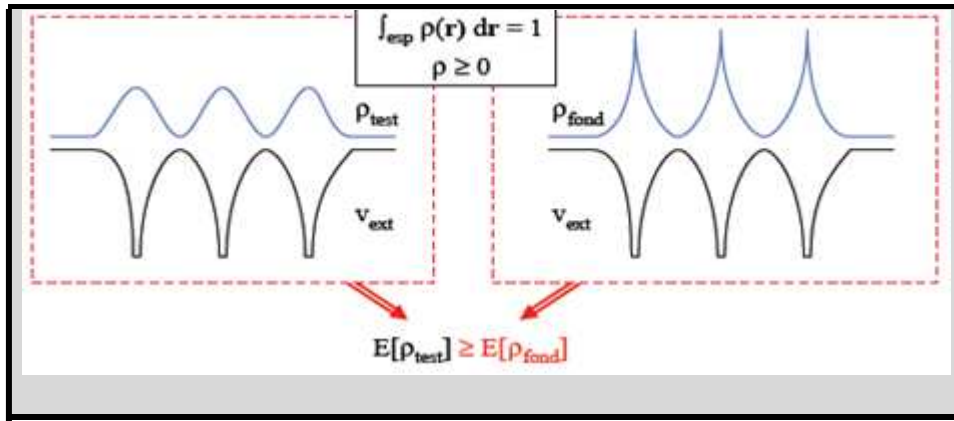
$$E(\rho_0) = \min E(\rho) \quad (\text{II.17})$$

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

La question qui se pose est : comment pouvons-nous être sûr qu'une densité donnée est celle de l'état fondamental recherché ?

Hohenberg et Kohn répondent à cette question comme suit : l'énergie  $E[\rho_{\text{test}}]$ , associée à toute densité d'essai, satisfaisant les conditions limites nécessaires  $\rho_{\text{test}}(\mathbf{r}) \geq 0$  et  $\int \rho_{\text{test}}(\mathbf{r}) d\mathbf{r} = N$  et associée à un potentiel extérieur  $V^{\text{ext}}$  est supérieure ou égale à l'énergie associée à la densité électronique de l'état fondamental [12]

$E[\rho_{\text{fond}}]$  (figure II.3).



**Figure II.3** : Deuxième théorème de Hohenberg et Kohn

En résumé :

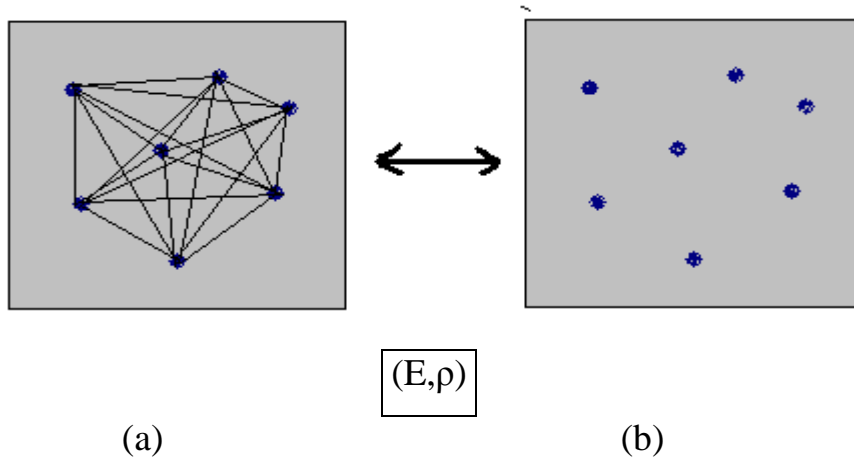
Premièrement, toutes les propriétés d'un système défini par un potentiel externe  $V^{\text{ext}}$  peuvent être déterminées à partir de la densité électronique de l'état fondamental.

Deuxièmement, l'énergie du système  $E[\rho]$  atteint sa valeur minimale si et seulement si la densité électronique est celle de l'état fondamental. L'utilisation de cette recette variationnelle se limite à la recherche de l'énergie de l'état fondamental. Pour être plus précis, ce raisonnement est limité à l'état fondamental pour une symétrie donnée.

#### II.1.2.4.2 Les équations de Kohn et Sham

Les équations de Kohn et Sham [13], publiés en 1965, transforment la DFT en un outil pratique. Ils sont un procédé pour obtenir la densité de l'état fondamental. D'abord réécrivant de Hohenberg et Kohn : L'énergie totale d'un système de  $N$  électrons interagissant est donc fonctionnelle de la densité et la recherche de l'énergie de l'état fondamental peut être réalisée de manière itérative en se basant sur une loi variationnelle. Au cours de ces traitements de l'énergie totale du système, une nouvelle fonctionnelle est apparue dite universelle,  $F_{\text{HK}}$  (la fonctionnelle de Hohenberg et Kohn). Le problème est que leur expression analytique pour le système de  $N$  électrons interagissant est inconnue.

C'est finalement l'approche proposée par Kohn et Sham qui est imposée, ils ont envisagé ce problème sous un autre angle. Pour ce faire, ils ont introduit la notion d'un système fictif d'électrons sans interaction de même densité  $\rho(r)$  que le système d'électrons en interaction [10]. (Tableau II.1), (figure II.4)



**Figure II.4 :** (a) Système réel constitué de plusieurs électrons en interaction mutuelle ;  
 (b) : système fictif de fermions indépendants de même énergie et de même  
 Densité électronique que le système réelle.

Système réel (interaction)	Système fictif (sans interaction)
Fonction d'onde ( $\psi$ ) à N électrons	N Fonction ( $\phi_i$ ) d'onde à un « électron »
$\rho(r) = \int  \psi ^2 dr \dots dr_N$	$\rho(r) = \sum_{i=1}^N  \phi_i ^2$
$T_{\text{él}}[\rho(r)] = ?$	$T_{\text{él}}^{\text{ind}}[\rho(r)] = \sum_{i=1}^N \langle \phi_i   -\frac{\nabla^2}{2}   \phi_i \rangle$  $T_{\text{él}}^{\text{dep}}[\rho(r)] = ?$
$V_{\text{él-él}}[\rho(r)] = ?$	$V_{\text{él-él}}^{\text{cla}}[\rho(r)] = \frac{1}{2} \int \frac{\rho(r)\rho(r')}{ r-r' } dr dr'$  $V_{\text{él-él}}^{\text{ncla}}[\rho(r)] = ?$
$F_{\text{HK}}[\rho(r)] = T_{\text{él}}[\rho(r)] + V_{\text{él-él}}[\rho(r)]$	$F_{\text{HK}}[\rho(r)] = T_{\text{él}}^{\text{ind}}[\rho(r)] + V_{\text{él-él}}^{\text{cla}}[\rho(r)] + E_{\text{XC}}[\rho(r)]$
$E[\rho(r)] = F_{\text{HK}}[\rho(r)] + \int \rho(r) V^{\text{ext}}(r) dr$	$E[\rho(r)] = T_{\text{él}}^{\text{ind}}[\rho(r)] + \int \rho(r) V^{\text{eff}}[\rho(r)] dr$  $V^{\text{eff}}[\rho(r)] = V^{\text{ext}}(r) + \int \frac{\rho(r')}{ r-r' } dr + V_{\text{XC}}[\rho(r)]$

**Tableau II.1:** Comparaison entre un système d'électrons en interaction dans un potentiel extérieur et un système équivalent d'électrons indépendant dans un potentiel effectif.

Cette correspondance entre Systèmes d'électrons en interaction et sans interaction a de nombreuses conséquences :

- ✓ Passage d'une description basée sur une fonction d'ondes à N électrons ( $\psi$ ) à N fonctions d'ondes à un « électron » ( $\varphi_i$ ) ;
- ✓ Détermination de la densité électronique à travers la sommation des  $|\varphi_i|^2$  sur tous les états occupés au lieu de considérer l'intégrale de  $|\psi_i|^2$  sur toutes les variables de l'espace exceptée une définie par  $r$  ;
- ✓ L'énergie cinétique ( $T_{\text{él}}$ ) et l'énergie potentielle ( $V_{\text{él-él}}$ ) des N électrons en interaction sont toutes deux scindées en deux parties que nous pouvons dénommer classique et non classique. L'énergie cinétique classique ( $T_{\text{él}}^{\text{ind}}$ ) provient du système de référence d'électrons indépendants et l'énergie coulombienne classique ( $V_{\text{él-él}}^{\text{cla}}$ ) n'est rien d'autre que l'énergie de Hartree. Le reste, énergies cinétique et potentielle non-classiques, a été regroupé dans une quantité appelée énergie d'échange et de corrélation,  $E_{\text{XC}}$ . Une manière pour définir cette nouvelle fonctionnelle est de dire qu'elle contient tout ce qui n'est pas connu de manière exacte ;

$$E_{\text{XC}} = T_{\text{él}}^{\text{dep}} + V_{\text{él-él}}^{\text{ncla}} \quad (\text{II.18})$$

Ce terme d'échange et corrélation se retrouve au niveau de l'expression de la fonctionnelle universelle de Hohenberg et Kohn ( $F_{\text{HK}}$ ). Nous passons d'une expression pour laquelle nous ne connaissons pas la forme mathématique des deux fonctionnelles  $T_{\text{él}}[\rho]$ ,  $V_{\text{él-él}}[\rho]$  à une expression où  $T_{\text{él}}^{\text{ind}}[\rho]$  et  $V_{\text{él-él}}^{\text{cla}}[\rho]$  sont connues et où le terme  $E_{\text{XC}}$  représente ce qui n'est pas connu, c'est-à-dire l'énergie d'échange et de corrélation. Ce terme correspond précisément à ce qui nécessitera des approximations.

L'énergie totale du système passe alors d'une somme de contributions indépendantes ( $F_{\text{HK}}$ ) et dépendantes du potentiel externe ( $V^{\text{ext}}$ ), à la somme de l'énergie cinétique des particules indépendantes ( $T_{\text{él}}^{\text{ind}}$ ) avec un terme dépendant d'un potentiel effectif. Ce dernier contient le potentiel externe ( $V^{\text{ext}}$ ), la contribution classique à l'énergie potentiel des particules sans interaction et le potentiel d'échange et corrélation ( $V_{\text{XC}}$ ), défini comme :

$$V_{\text{XC}} = \frac{\delta E_{\text{XC}}}{\delta \rho} \quad (\text{II.19})$$

L'idée de base de Kohn et Sham est de représenter un système de N électrons en

interaction dans un potentiel extérieur par un système fictif auxiliaire de N électrons sans interaction se déplaçant dans un potentiel effectif  $V^{\text{eff}}[\rho(\mathbf{r})]$  qui implique la résolution de N équations de Schrödinger « monoélectroniques ». Cela nous amène à réécrire le problème sous la forme de trois équations interdépendantes, les équations de Kohn et Sham [10] :

1. La première donne la définition du potentiel effectif dans lequel baignent les électrons.

$$\rho(\mathbf{r}) \rightarrow V^{\text{eff}}[\rho(\mathbf{r})] = V^{\text{ext}}(\mathbf{r}) + \int \frac{\rho(r')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} dr' + V_{\text{xc}}[\rho(r)] \quad (\text{II.20})$$

2. La seconde utilise ce potentiel effectif dans les N équations de Schrödinger monoélectroniques dans le but d'obtenir les  $\varphi_i$ .

$$V^{\text{eff}}[\rho(\mathbf{r})] \rightarrow \left(-\frac{1}{2}\nabla^2 + V^{\text{eff}}[\rho(\mathbf{r})]\right) \varphi_i(\mathbf{r}) = \varepsilon_i \varphi_i(\mathbf{r}) \quad (\text{II.21})$$

3. La troisième indique comment accéder à la densité à partir des N fonctions d'ondes monoélectroniques :

$$\rho(\mathbf{r}) \rightarrow \rho(\mathbf{r}) = \sum_{i=1}^N |\varphi_i|^2 \quad (\text{II.22})$$

Ces équations doivent être résolues de façon auto-cohérente, i.e.

### II.1.2.4.3 La fonctionnelle d'échange-corrélation

Afin de résoudre les équations de Kohn et Sham, diverses fonctionnelles d'échange-corrélation ont de ce fait été envisagées. Historiquement, la première fonctionnelle proposée correspond à celle basée sur l'approximation de la densité locale (LDA) [11], [13]. D'autres fonctionnelles ont par la suite été élaborées dans le but d'améliorer le traitement de l'échange et de corrélation proposé au niveau de LDA. Ces fonctionnelles constituent des tentatives de prise en compte de la non-homogénéité et du caractère non-local de distribution électronique.

Dans le formalisme de l'écriture des fonctionnelles d'échange-corrélation, la dépendance de  $E_{\text{xc}}$  vis-à-vis de la densité électronique est exprimée comme une interaction entre la densité électronique et une 'densité d'énergie' dépendante de la densité électronique,  $\varepsilon_{\text{xc}}[\rho(\mathbf{r})]$  :

$$E_{\text{xc}}[\rho(\mathbf{r})] \approx \int \varepsilon_{\text{xc}}[\rho(\mathbf{r})] \rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \quad (\text{II.23})$$

Dans cette expression, la densité électronique est une densité par unité de volume tandis que la densité d'énergie est formulée par particule. Cette densité d'énergie,  $\epsilon_{xc}[\rho(\mathbf{r})]$ , est traitée comme une somme des contributions d'échange- corrélation, i.e.

$$\epsilon_{xc}[\rho(\mathbf{r})] = \epsilon_x[\rho(\mathbf{r})] + \epsilon_c[\rho(\mathbf{r})] \quad (\text{II.24})$$

$$\text{Soit } E_{xc}[\rho(\mathbf{r})] = E_x[\rho(\mathbf{r})] + E_c[\rho(\mathbf{r})] \approx \int \epsilon_x[\rho(\mathbf{r})] \rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r} + \int \epsilon_c[\rho(\mathbf{r})] \rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \quad (\text{II.25})$$

Le calcul de l'énergie et du potentiel d'échange-corrélation repose sur un certain nombre d'approximations

### II.1.2.4.3.1 La fonctionnelle LDA (L'approximation de la densité locale ou sa version dépendante du spin LSDA)

Dans un seul modèle, celui du gaz uniforme d'électrons (correspondant assez bien aux électrons de la bande de conduction d'un métal), on connaît les expressions exactes ou avec une excellente approximation des termes d'échange et de corrélation respectivement. Dans cette approximation LDA (Local Density Approximation), la densité électronique est supposée localement uniforme et la fonctionnelle d'échange-corrélation est de la forme :

$$E_{xc}^{LDA}[\rho] = \int \rho(\mathbf{r}) \epsilon_{xc}(\rho(\mathbf{r})) d\mathbf{r} \quad (\text{II.26})$$

Pour les systèmes magnétiques, la LDA doit être étendue à l'Approximation de la Densité Locale de Spin (LSDA : Local Spin Density Approximation), où l'énergie d'échange et corrélation est une fonctionnelle des deux densités de spin haut et bas :

$$E_{xc}^{LDA}[\rho_{\uparrow}, \rho_{\downarrow}] = \int \rho(\mathbf{r}) \epsilon_{xc}[(\rho_{\uparrow}(\mathbf{r}), \rho_{\downarrow}(\mathbf{r}))] d^3 r \quad (\text{II.27})$$

La LDA suppose que la fonctionnelle  $\epsilon_{xc}$  est purement locale. Cette énergie est divisée en deux termes (II.24). La fonctionnelle  $\epsilon_{xc}$  peut être constante, mais généralement, elle est déterminée par des procédures de paramétrage comme celles de Wigner [14], Ceperly et Alder [15], Perdew et Zunger [16], Kohn et Sham [17], Hedin et Lundqvist [18] et Perdew et Wang [19].

### II.1.2.4.3.2 Au-delà de la fonctionnelle LDA

#### ❖ Les fonctionnelles GGA

Une première étape réalisée dans l'objectif d'améliorer le traitement de l'énergie d'échange-corrélation consiste à rendre la fonctionnelle  $E_{xc}[\rho(\vec{r})]$  dépendante non seulement de la densité électronique mais également de son gradient,  $|\nabla\rho(\vec{r})|$ . Grâce à cette modification, la fonctionnelle  $E_{xc}[\rho(\vec{r})]$  rend compte du caractère non uniforme du gaz d'électrons ; En revanche, les fonctionnelles GGA ne peuvent pas être considérées comme des méthodes non-locales étant donné qu'elles dépendent uniquement de la densité (et de ses dérivées premières) en un point donné ( $\vec{r}$ ) et non d'un volume d'espace comme c'est le cas par exemple de l'énergie d'échange d'Hartree-Fock.

Cette définition de la fonctionnelle GGA implique qu'elle soit de la forme :

$$E_{xc}^{GGA}[\rho(\vec{r})] \approx \int \varepsilon_{xc}[\rho(\vec{r}), |\nabla\rho(\vec{r})|] \rho(\vec{r}) d\vec{r} \quad (\text{II.28})$$

Dans laquelle  $\varepsilon_{xc}[\rho(\vec{r}), |\nabla\rho(\vec{r})|]$  représente l'énergie d'échange-corrélation par électron dans un système d'électrons en interaction mutuelle de densité non uniforme. Les paramétrisations utilisées pour la GGA sont différentes. Parmi elles celles de Perdew et al. (1992) [20], et Perdew et al. (1996) [21]. Il existe plusieurs versions de la GGA les plus utilisées sont celles de Perdew et Wang [22] et Perdew [23].

### II.1.2.4.3.3 Limite de la DFT (système électronique fortement corrélé)

On peut définir les systèmes électroniques fortement corrélés comme des systèmes pour lesquels une approximation de champ moyen, tel que la DFT, ne donne pas de bons résultats. En effet, les corrélations électroniques jouent un rôle important dans un solide lorsque la répulsion coulombienne  $U$  entre deux électrons sur un même atome est grande par rapport aux énergies associées à l'hybridation des orbitales d'atomes voisins. La méthode LDA+ $U$  [24], [25] qui est une généralisation de l'approximation de la densité locale pour des systèmes avec des corrélations coulombiennes fortes, amène une amélioration qualitative en comparaison avec la LDA non seulement pour les propriétés d'excitations comme les gaps énergétiques mais aussi pour les propriétés de l'état fondamental. Les électrons sont séparés en deux sous-systèmes :

- Pour les électrons délocalisés (*sp*) l'approximation LDA est employée.
- Pour les électrons localisés *d* ou *f* pour lesquels l'interaction coulombienne est prise en compte par un terme de correction, par exemple, un paramètre de type Hubbard « U » qui est défini comme l'énergie coulombienne utilisée pour placer deux électrons sur le même site.

#### II.1.2.4.4 La résolution des équations de Khon-Sham

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

$$\underbrace{\left[ -\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla^2 \vec{r}_i + V^{eff}(\vec{r}) \right]}_{\hat{H}_{ks}} |\varphi_i(\vec{r})\rangle = \varepsilon_i |\varphi_i(\vec{r})\rangle \quad (\text{II.29})$$

Pour résoudre les équations de Khon-Sham, il faut choisir une base pour les fonctions d'ondes que l'on peut prendre comme une combinaison linéaire d'orbitales, appelés orbitales de Khon-Sham (KS) :

$$\psi_j(k, r) = \sum C_{ij} \phi_i(k, r) \quad (\text{II.30})$$

Où les  $\phi_i(k, r)$  sont les fonctions de base et les  $C_{ij}$  les coefficients de développement.

La résolution des équations de Kohn et Sham revient à déterminer les coefficients  $C_{ij}$  pour les orbitales occupées qui minimisent l'énergie totale. La résolution des équations de KS pour les points de symétrie dans la première zone de Brillouin permet de simplifier les calculs. Cette résolution se fait d'une manière itérative en utilisant un cycle d'itérations auto cohérent. Ceci est réalisé en injectant la densité de charge initiale  $\rho_{in}$  pour diagonaliser l'équation séculaire :

$$(H - \varepsilon_i S) = 0 \quad (\text{II.31})$$

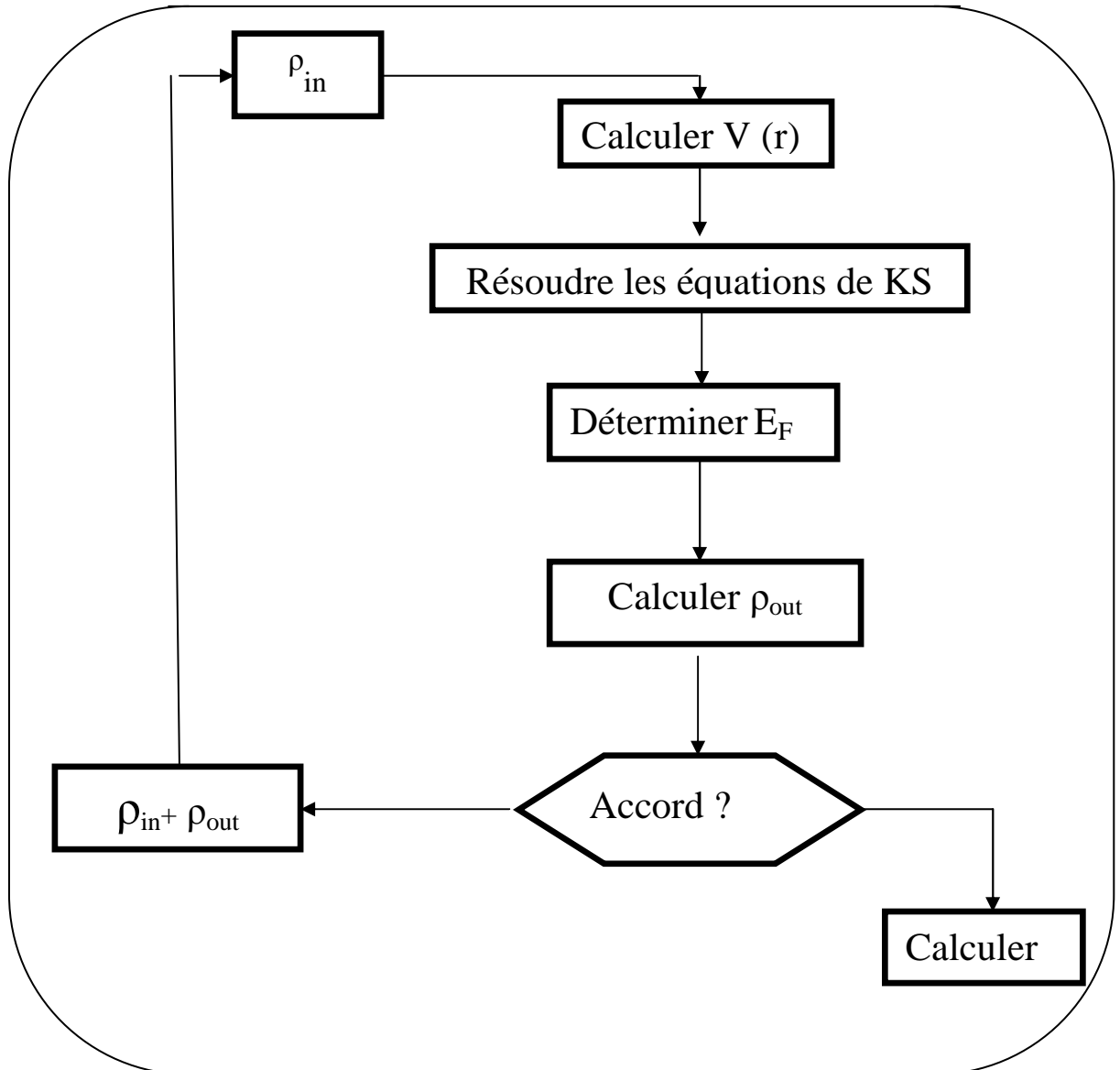
Où  $H$  représente la matrice hamiltonienne et  $S$  la matrice de recouvrement.

Ensuite, la nouvelle densité de charge  $\rho_{out}$  est construite avec les vecteurs propres de cette équation séculaire en utilisant la densité de charge totale qui peut être obtenue par une sommation sur toutes les orbitales occupées (II.22).

Si l'on n'obtient pas la convergence des calculs, on mélange les densités de charges  $\rho_{in}$  et  $\rho_{out}$  de la manière suivante :

$$\rho_{in}^{i+1} = (1 - \alpha) \rho_{in}^i + \alpha \rho_{out}^i \quad (\text{II.32})$$

$i$  représente la  $i^{\text{ème}}$  itération et  $\alpha$  un paramètre de mixage. Ainsi la procédure itérative peut être poursuivie jusqu'à ce que la convergence soit réalisée.

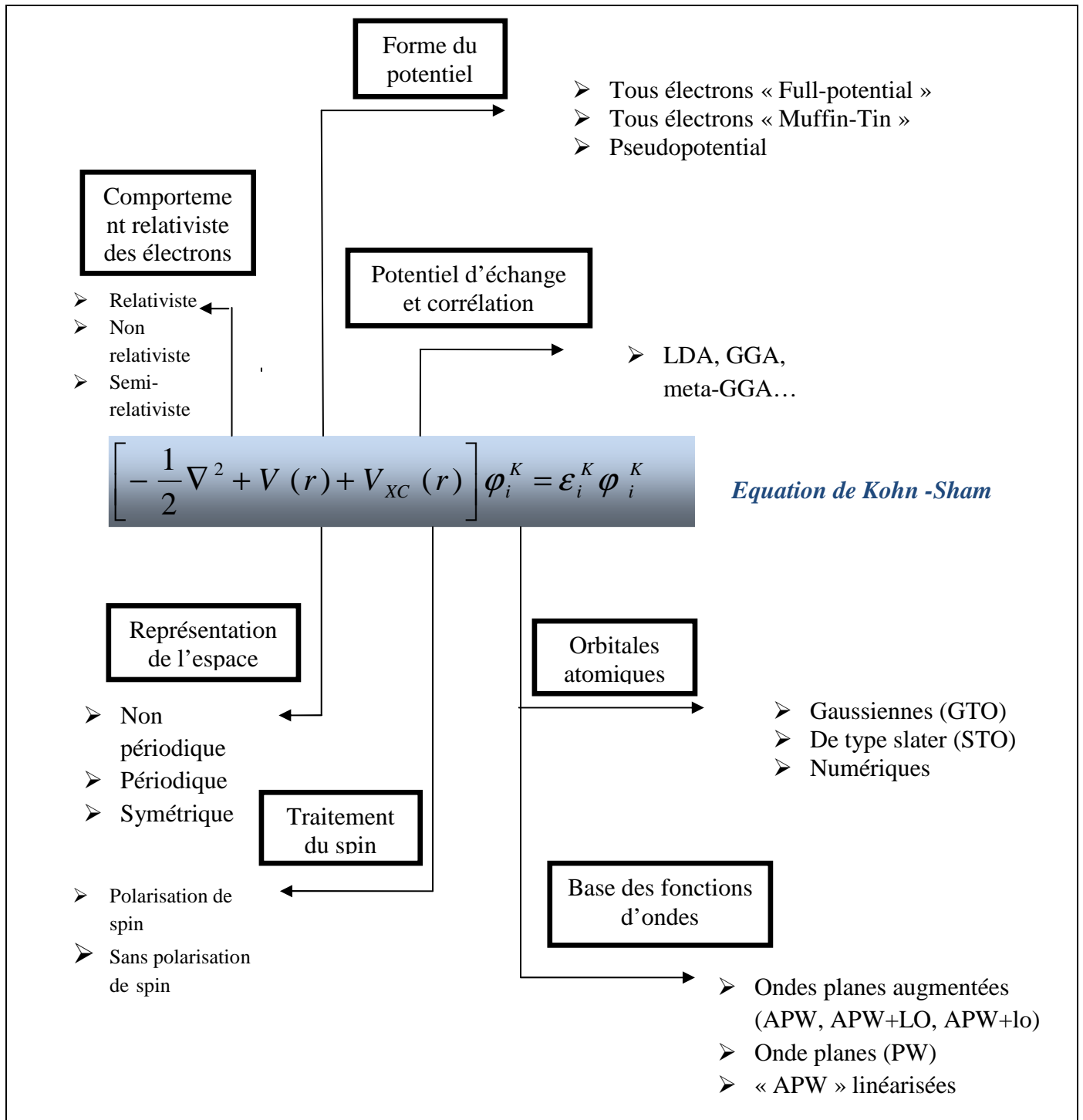


**Figure II.5:** Représentation schématique du cycle auto-cohérent dans le cadre de la Théorie de la fonctionnelle de la densité. La densité électronique constitue la quantité fondamentale qui gouverne la procédure itérative en définissant à la fois le point de départ et le point de fin du cycle auto-cohérent.

## II.2 Les implémentations de la DFT

### ❖ Panorama des principaux choix d'implémentation

Une description des principaux choix d'implémentation disponibles dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de la densité pour des calculs de molécules, de surface ou de solides est fournie de façon schématique sur la (figure II.6) [26].



**Figure II.6 :** Visualisation schématique des principaux choix d'implémentation.

Les choix d'implémentation consistent à définir le traitement de l'énergie cinétique et de potentiel d'échange-corrélation ainsi que la nature de la base et du potentiel.

Les effets relativistes des électrons peuvent être pris en compte au niveau du terme énergie cinétique des électrons indépendants. La périodicité ou non du composé peut être plus ou moins précise, allant de la considération de pseudopotentiels, à des potentiels de type Muffin-tin entre autres. Différents niveaux d'approximation pour le potentiel d'échange et corrélation peuvent être disponibles, son choix est relativement indépendant des conditions aux limites, de la forme du potentiel, et de la base choisie.

Les bases de type « orbitale localisée » ou « orbitales atomiques » peuvent être utilisées à la fois pour des systèmes non périodiques (molécules) et des systèmes périodiques. Les bases « d'ondes planes » sont également utilisées pour traiter les réseaux cristallins. La base est essentielle en ce sens qu'elle conditionne le champ d'investigation aussi bien du point de vue des systèmes étudiés que de leurs propriétés. De manière générale une méthode est définie par sa base. A titre d'exemple, les trois méthodes les plus utilisées pour le calcul théorique sont LMTO, FPLAPW, PW/PP. le premier sigle signifie orbitales de type Muffin-tin linéarisées (Linear Muffin-tin Type Orbital), le second indique que le potentiel est complet et que la base est constituée d'ondes planes augmentées (Full-potential Linearized Augmented Plane Waves), et le dernier sigle signifie que les fonctions de base sont des ondes planes et que des pseudopotentiels sont utilisés (Plane Waves/PseudoPotential).

### II.3 La méthode FP-LAPW

La méthode LAPW (Linearized Augmented Plane Wave) développée par Andersen [27] constitue l'une des bases les plus précises pour le calcul des solides cristallins. Elle correspond à une amélioration de la méthode dite des ondes planes augmentées (Augmented Plane Wave (APW), élaborée par Slater [28], [29].

#### II.3.1 La méthode APW

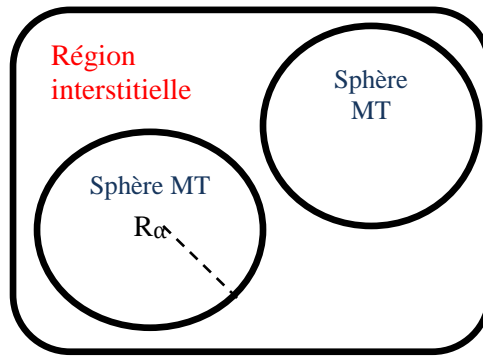
L'élaboration de la méthode APW est basée sur l'observation de Slater montre que :

- (i) à proximité des noyaux, le potentiel et les fonctions d'ondes sont similaires à ceux d'un atome ; ils varient fortement mais selon une symétrie sphérique .
- (ii) Entre les atomes, le potentiel et les fonctions d'ondes sont tous deux plus lisses.

Par conséquent, l'espace peut être divisé en deux régions : des sphères appelées « Muffin-

Tin » englobe les atomes et une région interstitielle délimitant l'espace résiduel non occupé par les sphères (figure II.7) dans lesquelles deux catégories appropriées de bases sont utilisées :

- Des fonctions radiales multipliées par des harmoniques sphériques dans les sphères atomiques « Muffin-tin » (MT), c'est à dire possédant une symétrie moyennement sphérique partout dans des sphères de rayon  $R_\alpha$ .
- Des ondes planes pour la région interstitielle, le potentiel peut être considéré comme étant constant.



**Figure II.7 :** potentiel « muffin-tin »

Ceci nous permet de construire une onde plane augmentée telle que :

$$\phi(r) = \begin{cases} \frac{1}{\Omega^{1/2}} \sum_G C_G e^{i(G+K)r} & r > R_\alpha \\ \sum_{lm} A_{lm} U_l(r) Y_{lm}(r) & r < R_\alpha \end{cases} \quad (\text{II.33})$$

Où  $\Omega$  est le volume de la cellule,  $C_G$  et  $A_{lm}$  les coefficients du développement en harmoniques sphériques  $Y_{lm}$  et la fonction  $U_l(r)$  est une solution régulière de l'équation de Schrödinger pour la partie radiale qui s'écrit sous la forme :

$$\left\{ -\frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} + V(r) - E_l \right\} r U_l(r) = 0 \quad (\text{II.34})$$

$V(r)$  représente le potentiel Muffin-Tin et  $E_l$  l'énergie de linéarisation. Les fonctions radiales définies par (II.34) sont orthogonales à tout état propre du cœur mais cette orthogonalité disparaît en limite de sphère [30].

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, lorsque  $E_l$  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  $\varphi(r)$  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 ceci est exprimé par l'expression suivante :

$$A_{lm} = \frac{4\pi i^l}{\Omega^{1/2} U_l(R_\alpha)} \sum_G C_G j_l(|K+g|R_\alpha) Y_{lm}^*(K+G) \quad (\text{II.35})$$

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 (APWs).

Les fonctions APWs sont des solutions de l'équation de Schrödinger dans les sphères, mais seulement pour l'énergie  $E_l$ . par conséquent, l'énergie  $E_l$  doit être égale à celle de la bande d'indice  $G$ . Ce qui 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.35). En effet, suivant la valeur du paramètre  $E_l$ , la valeur de  $U_\alpha(R_\alpha)$  peut devenir nulle à la surface de la sphère MT, entraînant une séparation des fonctions radiales par rapport aux fonctions d'ondes planes.

Afin de surmonter ce problème plusieurs modifications à la méthode APW ont été apportées, notamment celles proposées par Koelling [31] et par Andersen [27]. La modification consiste à représenter la fonction d'onde  $\varphi(r)$  à l'intérieur des sphères par une combinaison linéaire des fonctions radiales  $U_l(r)$  et de leurs dérivées par rapport à l'énergie  $\dot{U}(r)$ , donnant ainsi naissance à la méthode FP-LAPW.

### II.3.2 Principe de la méthode FP-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  $U_l$  sont définies comme dans la méthode APW (34) et la fonction  $\dot{U}_l(r) Y_{lm}(r)$  doit satisfaire la condition suivante :

$$\left\{ -\frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} + V(r) - E_l \right\} r\dot{U}_l(r) = rU_l(r) \quad (\text{II.36})$$

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 (LAPWs) de la méthode FP-LAPW :

$$\phi(r) = \begin{cases} \frac{1}{\Omega^{1/2}} \sum_G C_G e^{i(G+K)r} & r > R_\alpha \\ \sum_{lm} [A_{lm} U_l(r) + B_{lm} \dot{U}_l(r)] Y_{lm}(r) & r < R_\alpha \end{cases} \quad (\text{II.37})$$

Où les coefficients  $B_{lm}$  correspondent à la fonction  $\dot{U}_l$  et sont de même nature que les coefficients  $A_{lm}$ . Les fonctions LAPW sont des ondes planes uniquement dans les zones interstitielles comme dans la méthode APW. A l'intérieur des sphères, les fonctions LAPWs sont mieux adaptées que les fonctions APWs. 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  $E_l$ .

$$U_l(E, r) = U_l(E - E_l) + (E - E_l) \dot{U}_l(E - E_l) + O((E - E_l)^2) \quad (\text{II.38})$$

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, les fonctions d'ondes très correctement, tandis que la méthode FP-LAPW entraîne une erreur sur les fonctions d'ondes 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 [32] 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 plus élevé pour assurer la convergence nécessite un temps de calcul beaucoup plus grand que dans la méthode

FP-LAPW standard. Singh [33] a modifié cette approche en ajoutant des orbitales locales à la base sans augmenter l'énergie de cutoff des ondes planes.

### II.3.2.1 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  $l$ , 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 la 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 définies indépendamment les unes des autres.

Les bandes d'énergie ont des orbitales différentes. Pour un calcul précis de la structure électronique,  $E_l$  doit être choisie la plus proche possible de l'énergie de la bande, si la bande a le même  $l$ .

### II.3.2.2 Construction des fonctions radiales

Les fonctions de base de la méthode FP-LAPW sont des ondes planes dans la zone interstitielle. Elles sont développées sous la forme de fonctions radiales numériques à

l'intérieur des sphères MT à condition que les fonctions de base et leurs dérivées soient continues à la surface de la sphère MT. Ainsi, la construction des fonctions de base de la méthode FP-LAPW revient à déterminer :

- Les fonctions radiales  $U_l(r)$  et leurs dérivées par rapport à l'énergie  $\dot{U}_l(r)$ .
- Les coefficients  $a_{lm}$  et  $b_{lm}$  qui satisfont aux conditions aux limites.

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

### II.3.2.3 Détermination des coefficients $A_{lm}$ et $B_{lm}$

Les coefficients  $A_{lm}$  et  $B_{lm}$  sont déterminés, pour chaque vecteur d'onde, et pour chaque atome, en imposant aux fonctions de base ainsi qu'à leurs dérivées premières d'être continues aux limites des sphères de MT.

Les fonctions de base sont des ondes planes dans la région interstitielle

$$\phi(K_n) = \Omega^{-1/2} \exp i k_n \cdot r \quad (\text{II.39})$$

Avec

$$K_n \equiv K + K_n \quad (\text{II.40})$$

et s'écrivent sous la forme d'une combinaison linéaire de solutions sphériques dans les sphères MT.

$$\phi(K_n) = \sum [A_{lm} U_l(E_l) + B_{lm} \dot{U}_l(E_l)] Y_{lm}(r) \quad (\text{II.41})$$

Dans cette équation,  $\Omega$  est le volume de la cellule,  $k$  le vecteur d'onde, et  $k_n$  un vecteur du réseau réciproque.

A l'opposé du formalisme de la méthode APW standard, dans laquelle l'énergie  $E_l$  est constante, la méthode FP-LAPW permet de choisir des valeurs différentes du paramètre  $E_l$  suivant la valeur du moment angulaire.

La condition aux limites à la surface de la sphère de MT permet d'utiliser un développement en ondes planes de Rayleigh.

$$\phi(K_n, R_\alpha) = 4\pi\Omega^{1/2} \sum_{lm} i^l j_l(K_n R_\alpha) Y_{lm}^*(K_n) Y_{lm}(R_\alpha) \quad (\text{II.42})$$

En tenant compte de la continuité du moment angulaire, on obtient :

$$A_{lm}(K_n) = 4\pi R_\alpha^2 \Omega^{1/2} i^l Y_{lm}^*(K_n) a_{lm}(K_n)$$

$$a_l(K_n) = \frac{(dU_l/dr) j_l(K_n R_\alpha) - (d\dot{U}_l/dr) j_l(K_n R_\alpha)}{R_\alpha^2 [(dU_l/dr) \dot{U}_l - U_l (d\dot{U}_l/dr)]} \quad (\text{II.43})$$

$$B_{lm}(K_n) = 4\pi R_\alpha^2 \Omega^{-1/2} i^l Y_{lm}^*(K_n) b_{lm}(K_n)$$

$$b_l(K_n) = \frac{(dU_l/dr) j_l(K_n R_\alpha) - (d\dot{U}_l/dr) j_l(K_n R_\alpha)}{R_\alpha^2 [(dU_l/dr) \dot{U}_l - U_l (d\dot{U}_l/dr)]}$$

et, par l'équation (II.43) on aura :

$$A_{lm}(K_n) = 4\pi R_\alpha^2 \Omega^{-1/2} i^l Y_{lm}^*(K_n) a_l(K_n)$$

$$a_l(K_n) = [\dot{U}_l j_{l'}(n) - \dot{U}_l j_l(n)]$$

(II.44)

$$B_{lm}(K_n) = 4\pi R_\alpha^2 \Omega^{-1/2} i^l Y_{lm}^*(K_n) b_l(K_n)$$

$$b_l(K_n) = [\dot{U}_l j_l(n) - \dot{U}_l j_{l'}(n)]$$

Où  $j_l(k_n R_\alpha)$  est remplacé par  $i_l(n)$

Cette procédure dans la méthode FP-LAPW a ainsi éliminé le problème de l'asymptote qui apparaissait dans la méthode APW.

### II.3.3 Détermination des potentiels

#### II.3.3.1 La résolution de l'équation de Poisson

Le potentiel utilisé dans les équations de KS comprend le terme d'échange et de corrélation, et le terme coulombien  $V_c(r)$ . Le terme coulombien est la somme du potentiel de Hartree ( $V_H(r)$ ) et du potentiel nucléaire (la somme de ces potentiels représente le  $V^{\text{eff}}$ ).

$V_c(r)$  est déterminé par l'équation de Poisson à partir de la densité de charge (électronique et nucléaire) :

$$\nabla^2 V_c(r) = 4\pi\rho(r) \quad (\text{II.45})$$

L'intégration de cette équation est possible seulement dans l'espace réciproque. La méthode de résolution dite de la « pseudo-charge » due à Hamann [34] et Weinert [35] est basée sur deux observations :

- La densité de charge est continue et varie lentement dans la région interstitielle et beaucoup plus rapidement dans les sphères.
- Le potentiel coulombien dans la région interstitielle dépend à la fois de la charge interstitielle et du multipôle de la charge à l'intérieur de la sphère.

Dans la région interstitielle, la densité de charge est développée en série de Fourier :

$$\rho(r) = \sum_G \rho(G) e^{i.G.r} \quad (\text{II.46})$$

et les ondes planes  $e^{iG.r}$  sont calculées à partir de la fonction de Bessel  $j_l$

$$\int_0^R r^{l+2} j_l(Gr) dr = \begin{cases} \frac{R^{l+3} j_l(Gr)}{Gr} & G \neq 0 \\ \frac{R^3}{3} \delta_{l,0} & G = 0 \end{cases} \quad (\text{II.47a})$$

$$e^{iGr} = 4\pi e^{iGr} \sum_{lm} i^l j_l(|G||r-r_\alpha|) Y_{lm}^*(G) Y_{lm}^*(r-r_\alpha) \quad (\text{II.47b})$$

Où  $r$  est la coordonnée radiale,  $r_\alpha$  la position de la sphère  $\alpha$  et  $R_\alpha$  son rayon.

$$V_c(G) = \frac{4\pi\rho(G)}{G^2} \quad (\text{II.48})$$

Le potentiel interstitiel  $V_{PW}$  a été obtenu directement par intégration de (II.47b)

$$V_{PW} = \sum_{lm} V_{lm}^{PW}(r) Y_{lm}(r) = \sum_v V_v^{PW}(r) K_v(r) \quad (\text{II.49})$$

**Soit**

$$K_v(r) = \sum_m C_{vm} Y_{lm}(r) \quad (\text{II.50})$$

Donc

$$V_V^{PW}(r) = \sum_{lm} C_{V,m} V_{lm}^{PW}(r) \quad (\text{II.51})$$

On détermine le potentiel à l'intérieur de la sphère MT par l'utilisation de la fonction de Green.

$$V_V(r) = V_{lm}^{PW}(r) \left[ \frac{r}{R} \right]^l \quad (\text{II.52})$$

$$+ \frac{4\pi}{2l+1} \left\{ \frac{1}{r^{l+1}} \int_0^r dr' r'^{l+2} \rho_v(r') + r^l \int_r^R dr' r'^{l-1} \rho_v(r') - \frac{r^l}{R^{2l+1}} \int_0^{Rr} dr' r'^{l+2} \rho_v(r') \right\} \quad (\text{II.53})$$

Où les  $\rho_v(r)$  sont les parties radiales de la densité de charge.

### II.3.3.2 Potentiel d'échange et de corrélation

Dans l'approximation de la densité locale (LDA), le potentiel d'échange-corrélation est linéaire contrairement au potentiel coulombien. Il doit donc être calculé dans l'espace réel où il est heureusement diagonal. La procédure est illustrée par le diagramme de la figure (II.8). La représentation de la charge interstitielle dans l'espace réel est obtenue directement à partir de la transformation de Fourier [36], [37]. Mattheiss [38] a utilisé la formule de Wigner [39] pour obtenir le potentiel interstitiel d'échange et de corrélation suivant :

$$V_{XC} = -\rho^{1/3} \left[ 0.984 + \frac{0.943656 + 8.8963\rho^{1/3}}{(1 + 12.57\rho^{1/3})^2} \right] \quad (\text{II.54})$$

A l'intérieur des sphères, la même procédure est appliquée avec des valeurs différentes de  $\rho$  et un potentiel à symétrie sphérique.

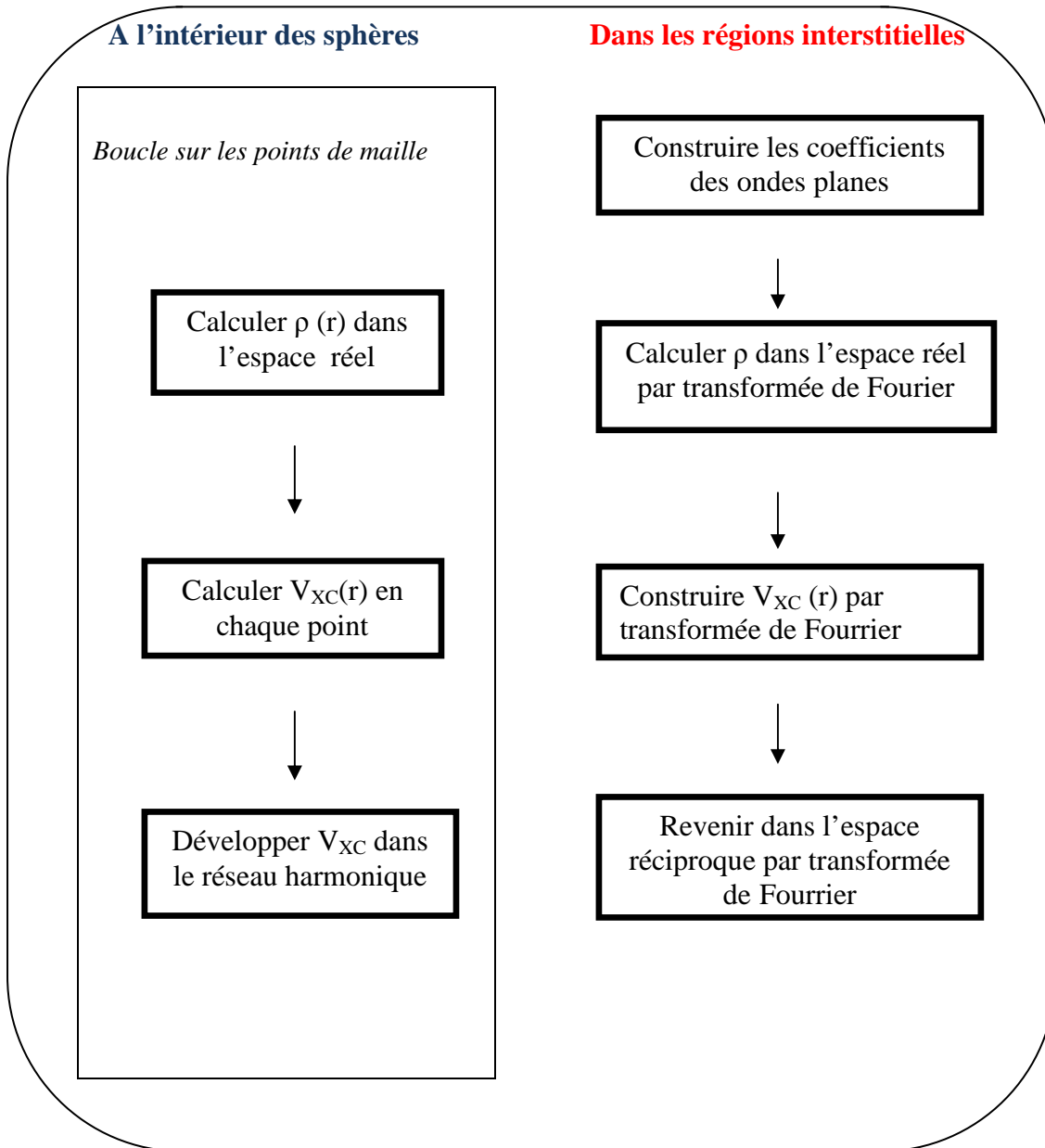


Figure II.8 : Calcul du potentiel d'échange et de corrélation.

### II.3.4 Les équations variationnelles

La méthode variationnelle [40] utilise la solution la plus générale des orbitales de KS. Réécrivons l'équation (II.30) avec :

$$\Psi = \sum_G C_G \phi_G(K_G) \quad (\text{II.55})$$

Ces fonctions de base satisfont à la fois les conditions aux limites des cellules et les conditions de liaison à la surface des sphères de MT. L'équation

$$H_{GG'} = E S_{GG'} \quad (\text{II.56})$$

revient à résoudre un simple déterminant séculaire dont les éléments de matrice,  $S_{GG'}$  et  $H_{GG'}$  (recouvrement et hamiltonien) sont :

$$S_{GG'} = \langle \phi_G | \phi_{G'} \rangle \quad (\text{II.57})$$

$$\text{Où} \quad H_{GG'} = \langle \phi_G | H | \phi_{G'} \rangle \quad (\text{II.58}) \quad (58)$$

$$S_{GG'} = \frac{1}{\Omega} \int_{\Omega} d^3r e^{i(G'-G)r} \Theta(r) + \sum_{\alpha} S_{\alpha}(G, G') \quad (\text{II.59})$$

$$H_{GG'} = \frac{1}{\Omega} \int_{\Omega} d^3r \Theta(r) e^{-i(G+K).r} [T + V_{PW}] e^{i(G'+K).r} + \sum_{\alpha} [H_{\alpha}(G, G') + V_{\alpha}^{NS}(G, G')] \quad (\text{II.60})$$

Dans l'expression de  $S_{GG'}$  les régions interstitielles sont prises en compte par le premier terme et la région à l'intérieur des sphères par le second de symétrie sphérique.

Dans l'expression de  $H_{GG'}$ , le premier terme représente les régions interstitielles où  $T$  est l'opérateur énergie cinétique et  $\Theta(r)$  une fonction échelon dont la transformée de Fourier est égale à zéro à l'intérieur des sphères et à un dans les zones interstitielles. Le second est la somme de l'Hamiltonien  $H$  et d'un potentiel non sphérique  $V_{NS}$ .

Les fonctions de base dans la méthode FP-LAPW se transforment comme des ondes planes. Il est donc facile d'exploiter la symétrie d'inversion en choisissant l'origine de la maille primitive confondue avec le centre d'inversion. Avec ce choix,  $H$  et  $S$  deviennent des matrices symétriques réelles.

### II.3.4.1 La contribution interstitielle

Le recouvrement dans l'espace interstitiel est représenté par  $\delta_{GG'}$ .  $V_{PW}$  est un potentiel local (diagonal dans l'espace réel), alors que la matrice  $T$  est diagonale dans l'espace des moments.

En l'absence de la fonction échelon,  $\Theta(r)$ , le calcul de la contribution interstitielle serait immédiat. Ainsi l'opérateur  $\Theta(r)$  joue un rôle essentiel dans le calcul de la composante interstitielle.

Initialement, puisque  $\Theta(r)$  est diagonal dans l'espace réel, cet opérateur peut être multiplié par une autre fonction constante  $f(r) = \Omega^{-1}$ . L'élément de matrice résulte, dans ce cas, d'une intégration sur une partie du volume interstitiel. Cependant, cette multiplication pose le problème de la convergence en raison du grand nombre de points dans chaque maille.

Ainsi, il est indispensable de multiplier  $\Theta(r)$  par une bonne fonction  $f(r)$  définie par un développement en séries de Fourier avec  $G = G_{\max}$  :

$$\frac{1}{\Omega} \int_{\Omega} d^3r f(r) \Theta(r) = \sum_{G \leq G_{\max}} f(G) \Theta(-G) = \frac{1}{\Omega} \int_{\Omega} d^3r f(r) \tilde{\Theta}(r) \quad (\text{II.61})$$

Tel que  $\tilde{\Theta}(r) = \Theta(r)$  pour tout  $G \leq G_{\max}$ .

Alors, un choix satisfaisant de la fonction  $\tilde{\Theta}$  sera utilisé systématiquement à la place de  $\Theta$ , consiste à construire  $\tilde{\Theta}$  de façon à ce qu'elle soit analytique à  $G_{\max}$ .

$$\tilde{\Theta}(G) = \begin{cases} \delta_{G,0} - \sum_{\alpha} \frac{4\pi R_{\delta}^3}{\Omega} \frac{j_l(G R_{\alpha})}{G R_{\alpha}} e^{-G \cdot r} & G \leq G_{\max} \\ 0 & G \geq G_{\max} \end{cases} \quad (\text{II.62})$$

La valeur de  $G_{\max}$  est deux fois la valeur du cutoff utilisée pour le calcul des fonctions de base. Ainsi, le recouvrement s'exprime par :

$$\frac{1}{\Omega} \int_{\Omega} d^3r e^{i(G'-G)r} \Theta(r) = \tilde{\Theta}(G-G') \quad (\text{II.63})$$

On peut également utiliser une procédure analogue pour le calcul de l'hamiltonien.

$$\frac{1}{\Omega} \int_{\Omega} d^3r e^{i(G'-G)r} V_{PW} \Theta(r) = \tilde{V}_{PW}(G-G') \quad (\text{II.64})$$

Où  $\tilde{V}_{PW}$  est évalué dans l'espace des moments :

$$\tilde{V}_{PW}(G) = \sum_{G'} V_{PW}(G') \Theta(G - G') \quad (\text{II.65})$$

Puisque  $\tilde{V}_{PW}$  doit être calculé avec la même valeur du cutoff ( $G_{\max}$ ) que celle prise pour  $\tilde{\Theta}$ .  $V_{PW}$  peut être évalué directement à partir des équations (II.62) et (II.65) à  $2G_{\max}$ .

La procédure pour calculer  $V_{PW}$  dans l'espace réel consiste, en pratique, à choisir une fonction  $\tilde{\Theta}$  définie de la même façon que pour  $\Theta$ , mais avec un cutoff plus grand ( $2G_{\max}$ ) Le terme interstitiel restant représente la contribution de l'énergie cinétique à  $H_{G, G'}$  qui est donnée en fonction de  $\tilde{\Theta}$  par les relations :

$$\begin{aligned} \frac{1}{\Omega} \int_{\Omega} d^3r \Theta(r) e^{-i(G+K)r} (-\nabla^2) e^{i(G'+K)r} &= (K + G')^2 \Theta(G - G') \\ &= (K + G')^2 \tilde{\Theta}(G - G') \end{aligned} \quad (\text{II.66})$$

La dernière égalité provient de  $G, G' \leq G_{\max}$  dans  $H_{G, G'}$ . En pratique, il est plus commode de remplacer  $(k+G')$   $(k+G)$  par  $(k+G)^2$  pour avoir une forme hermitienne équivalente.

### II.3.4.2 Les termes sphériques

Les termes sphériques,  $S_{\alpha}(G, G')$  et  $H_{\alpha}(G, G')$  peuvent être évalués directement en utilisant les coefficients  $a_{lm}(G)$  et  $b_{lm}(G)$  avec les définitions de  $U_1$  et  $\dot{U}_1$  vues précédemment. De cette façon, l'intégration des termes cinétique et potentiel a été évitée. On utilise les conditions de normalisation et d'orthogonalité (a) et (b) :

De même, on utilise (II.34) et (II.36),

$$\begin{aligned} H_{\alpha}(G, G') &= \sum_{lm} \left\{ \left[ a_{lm}^{\alpha*}(G) a_{lm}^{\alpha}(G') + b_{lm}^{\alpha*}(G') \|\dot{U}_l^{\alpha}\|^2 \right] E_l^{\alpha} \right. \\ &\quad \left. + (1/2) \left[ a_{lm}^{\alpha*}(G) b_{lm}^{\alpha}(G') + b_{lm}^{\alpha*}(G) a_{lm}^{\alpha}(G') \right] \right\} \end{aligned} \quad (\text{II.68})$$

### II.3.4.3 Les éléments de matrice non-sphériques

Les composantes non-sphériques sont écrites sous la forme de trois intégrales relatives à des fonctions radiales :

$$\begin{aligned}
 I_{ll',V\alpha}^{UU} &= \int_0^{R\alpha} dr r^2 U_l(r) V_V(r) U_l(r) \\
 I_{ll',V\alpha}^{U\dot{U}} &= \int_0^{R\alpha} dr r^2 U_l(r) V_V(r) \dot{U}_{l'}(r) \\
 I_{ll',V\alpha}^{\dot{U}\dot{U}} &= \int_0^{R\alpha} dr r^2 \dot{U}_l(r) V_V(r) \dot{U}_{l'}(r)
 \end{aligned} \tag{II.69}$$

Où le calcul pour les termes symétriques [(II.42) et (II.43)] est effectué uniquement pour  $l' \leq l$ . La forme séculaire relativiste de l'intégrale se présente sous la même forme, mais elle exige l'utilisation des deux composantes des fonctions radiales  $g_l$  et  $f_l$ . Par exemple,

$$I_{ll',V\alpha}^{U\dot{U}} = \int_0^{R\alpha} dr r^2 [g_l(r) g_{l'}(r) + f_l(r) f_{l'}(r)] V_V(r) \tag{II.70}$$

Dans ce cas, les éléments de matrice sont,

$$\begin{aligned}
 V_{\alpha}^{NS}(G, G') &= \sum_{lm} \sum_{l'm'} [a_{lm}^*(G) a_{l'm'}(G') I_{ll',V\alpha}^{UU} + \\
 &a_{lm}^*(G) b_{l'm'}(G') I_{ll',V\alpha}^{U\dot{U}} + b_{lm}^*(G) a_{l'm'}(G') I_{ll',V\alpha}^{\dot{U}\dot{U}} + \\
 &b_{lm}^*(G) b_{l'm'}(G') I_{ll',V\alpha}^{\dot{U}\dot{U}}] \int d^2 \omega Y_{lm}^*(r) Y_{l'm'}(r) K_{V\alpha}(r)
 \end{aligned} \tag{II.71}$$

avec les coefficients  $K_{V,\alpha}(r)$  donnés par :

$$K_{V,\alpha}(r - R_{\alpha}) = \sum_m C_{V,m}^{\alpha} Y_{lm}(r - R_{\alpha}) \tag{II.72}$$

Soit

$$\int d^2 \omega Y_{lm}^*(r) Y_{l'm'}(r) = C_{V,m-m'}^{\alpha} G_{ll'lvmm'(m-m')} \tag{II.73}$$

Où les coefficients  $G_{ll'lvmm'm}$  ont pour expression :

$$G_{ll'lvmm'm} = \int d^2 r Y_{lm}^*(r) Y_{l'm'}(r) Y_{l''m''}(r) \tag{II.74}$$

Ces coefficients sont différents de zéro, seulement si  $m = m' + m''$  et  $l, l'$  et  $l''$  vérifient l'inégalité  $l' - l'' \leq l \leq l' + l''$ .

En outre, il est important de choisir soigneusement le cutoff du moment angulaire pour les fonctions augmentées. La meilleure solution pour le développement du potentiel est de choisir la plus petite valeur possible du cutoff de l'énergie cinétique.

## II.4 Le développement en orbitales locales

Le but de la méthode FP-LAPW est d'obtenir des énergies de bande précises au voisinage des énergies de linéarisation  $E_l$  [5]. 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 : parmi ces matériaux, les matériaux avec des orbitales  $4f$  [41], [42] et les éléments des métaux de transition [43], [44]. C'est le problème fondamental de l'état de semi-cœur qui est intermédiaire entre l'état de valence et celui de cœur. Il existe deux moyens pour traiter cette situation : l'usage des fenêtres d'énergie multiple, ou l'utilisation d'un développement en orbitales locales.

### II.4.1 La méthode LAPW+LO

Le développement de la méthode LAPW en orbitales locales consiste à modifier les orbitales de sa base pour éviter l'utilisation de plusieurs fenêtres, en utilisant une troisième catégorie de fonctions de base. L'idée principale est de traiter toutes les bandes avec une seule fenêtre d'énergie. Singh [33] a proposé une combinaison linéaire de deux fonctions radiales correspondant à deux énergies différentes et de la dérivée par rapport à l'énergie de l'une de ces fonctions ce qui donne naissance à la méthode LAPW+LO:

$$\phi_{lm} = [A_{lm}U_l(r, E_{1,l}) + B_{lm}\dot{U}(r, E_{1,l}) + C_{lm}U_l(r, E_{2,l})]Y_m(r) \quad r < R_\alpha \quad (\text{II.77})$$

Où les coefficients  $C_{lm}$  sont de la même nature que les coefficients  $A_{lm}$  et  $B_{lm}$  définis précédemment. Par ailleurs, cette modification diminue l'erreur commise dans le calcul des bandes de conduction et de valence.

### II.4.2 La méthode APW+lo

Le problème de la méthode APW était la dépendance en énergie de l'ensemble des fonctions de base. Cette dépendance a pu être éliminée dans la méthode LAPW+LO, au prix d'un plus grand ensemble de fonctions de base. Récemment, une approche alternative est proposée par Sjösted et al [45] nommée la méthode APW+lo. Dans cette méthode, l'ensemble des fonctions de base sera indépendante en énergie et a toujours la même taille que celle de la méthode APW. Dans ce sens, APW+lo combine les avantages de la méthode APW et ceux de la méthode LAPW+LO

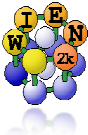
L'ensemble des fonctions de base de APW+lo contient deux types de fonctions d'ondes. Les premières sont des ondes planes augmentées APW, avec un ensemble d'énergies  $E_l$  fixées :

$$\phi(r) = \begin{cases} \frac{1}{\Omega^{1/2}} \sum_G C_G e^{i(G+K)r} & r > R_\alpha \\ \sum_{lm} A_{lm} U_l(r) Y_{lm}(r) & r < R_\alpha \end{cases} \quad (\text{II.78})$$

Le deuxième type de fonctions sont des orbitales locales (lo) différentes de celle de la méthode LAPW+LO, définies par :

$$\phi(r) = \begin{cases} 0 & r > R_\alpha \\ \left( \left[ A_{lm} U_l(r, E_l) + B_{lm} \dot{U}_l(r, E_l) \right] \right) Y_{lm}(r) & r < R_\alpha \end{cases} \quad (\text{II.79})$$

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 [46], [47].



## Code Wien2K

Les équations de Kohn-Sham de la théorie de la fonctionnelle de la densité sont résolues d'une manière auto-cohérente comme illustrées dans l'organigramme de la figure 18. Le calcul SCF du code Wien2K se compose de trois sous programmes essentiels : LAPW0, LAPW1 et LAPW2 qui s'exécutent d'une manière itérative jusqu'à ce qu'ils atteignent un état cohérent. Il commence par une densité de départ, déduite de la superposition des densités électroniques de tous les atomes unité (clmsum). LAPW0 calcule alors « le potentiel externe » comme du potentiel de coulomb et d'échange-corrélation en utilisant toute la densité électronique comme entrée et renvoie les composants sphériques (vsp) et non sphérique (vns) comme entrée dans LAPW1 afin de résoudre les équations de Kohn-Sham pour le calcul des valeurs propres des énergies des orbitales ainsi que les valeurs propres. Ces derniers sont employés pour le calcul de la densité électronique par LAPW2 (clmval).

La densité électronique de valence trouvée ainsi que la densité des états du cœur calculée par LCORE (clmcor) sont ajoutées et mélangées à la densité du cycle précédent par MIXER qui va produire une nouvelle densité de charge, cette dernière est utilisée comme

entrée dans LAPW0 pour le cycle suivant. Une fois la convergence atteinte suivant un critère bien défini, d'autres propriétés peuvent être calculées telles la densité de charge, la structure de bande, ...etc, ceci grâce à d'autres programmes présents dans le code Wien2K.

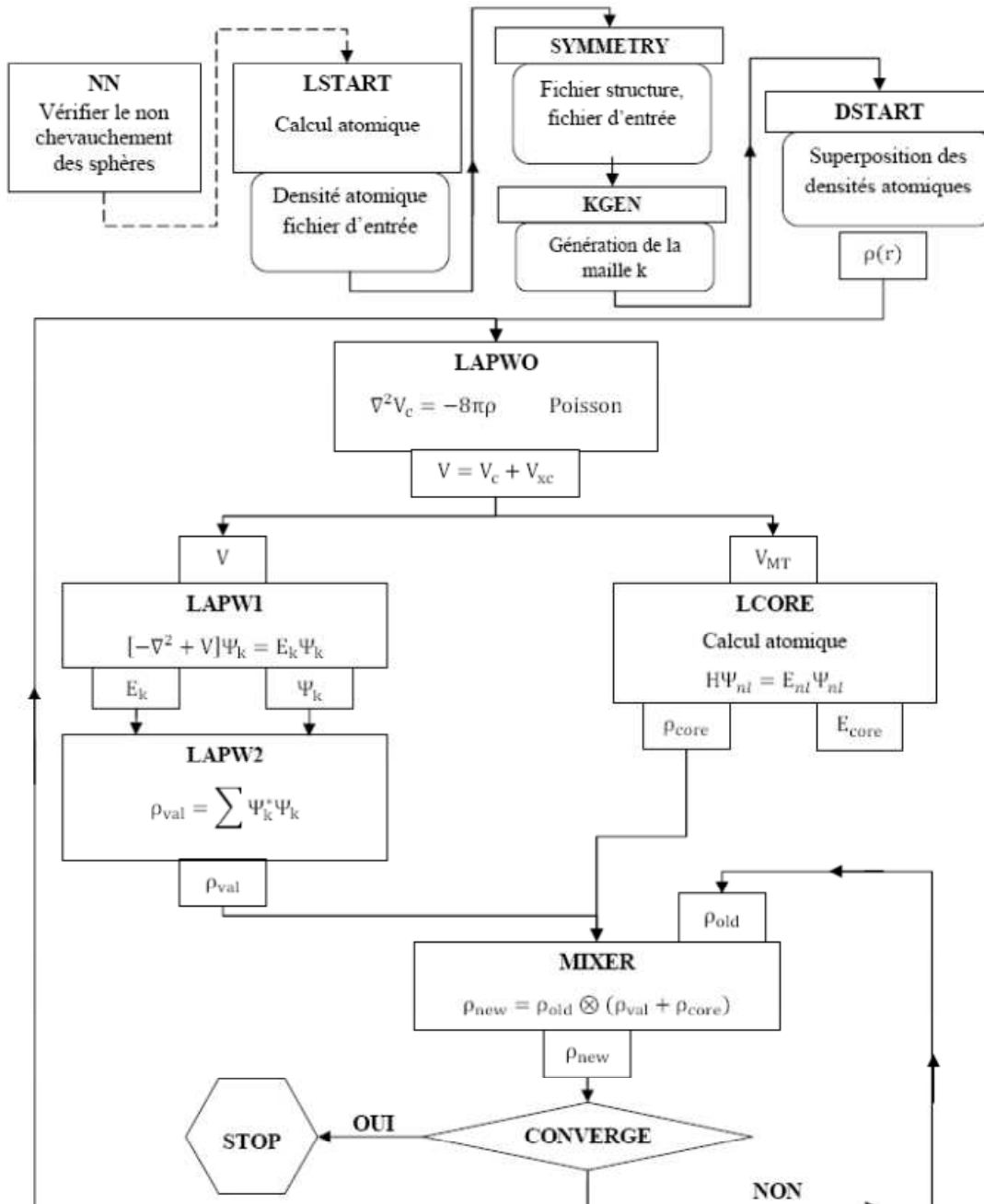


Figure II.9 : L'organigramme du code Wien.

### II.3 Modèle quasi-harmonique de Debye

Dans le modèle de Debye, le solide est considéré comme un milieu continu élastique isotrope (dans la limite des grandes longueurs d'ondes où la structure atomique n'est plus sentie). Le solide est alors décrit par des ondes acoustiques. Cette représentation est équivalente à décrire la région des faibles vecteurs d'onde  $q$  pour les phonons acoustiques, dont la dispersion est en première approximation linéaire en  $q$ . Ainsi  $\theta_D$  est considérée comme constante, et doit être obtenue à partir des constantes élastiques de cette même géométrie. Toutefois, ce modèle purement harmonique manque de l'un des plus importants caractères expérimentaux des cristaux, telle que la dilatation thermique. En effet, étant donné que la température influe seulement sur la fonction de Helmholtz à travers le terme vibrationnel, et ceci dépend à son tour des constantes de la force (ou les constantes élastiques), qui sont considérées comme constantes, il n'existe aucune influence entre la température et la géométrie du système. Pour remédier à ce problème, il est nécessaire d'introduire une interdépendance entre  $T$  et  $V$  dans le modèle harmonique de Debye. Parmi les modèles suggérés, le modèle quasiharmonique s'impose. Ce dernier garde la simplicité du comportement harmonique, tout en introduisant des effets anharmoniques à travers des effets externes, telle que la pression. Celle-ci agit comme une force généralisée sur le cristal, déplaçant ainsi la géométrie de l'équilibre.

Dans l'approximation du solide isotrope, le nombre de constantes élastiques se réduit à deux. A l'aide d'un calcul simple, il est possible d'obtenir une vitesse moyenne sous une forme simple:

$$\frac{3}{v_m^3} = \frac{2}{v_t^3} + \frac{1}{v_l^3} \quad (\text{II.80})$$

$v_t$  et  $v_l$  étant respectivement les vitesses de propagation du son du mode transversal et longitudinal, à partir de laquelle on peut obtenir la température de Debye correspondante. Il suffit de connaître les constantes de Lamé  $\lambda$  et  $\mu$  du solide dans n'importe quelle géométrie, pour pouvoir obtenir les propriétés thermiques.

Afin de réduire le nombre de constantes élastiques, on a eu recours à une approximation qui se base sur la valeur du coefficient de Poisson  $\sigma$  pour un cristal. En effet, dans un milieu continu, le coefficient de Poisson se définit comme le rapport entre les déformations transversales et longitudinales lorsque le système est soumis à une tension

axiale, et il est possible de montrer que ce rapport est égal  $\sigma = \lambda(2\lambda + 2\mu)$  pour un solide isotrope [48].

Le modèle de Debye quasi-harmonique dans lequel la fonction de Gibbs  $G^*(V, P, T)$  est hors équilibre, la minimisation de  $G^*$  permet d'obtenir l'équation d'état thermique (EOS) [49], le volume  $V$  ( $P, T$ ) et le potentiel chimique correspondant  $G$  ( $P, T$ ). Les relations thermodynamiques standards en fonction de la température et de la pression, sont utilisées pour déduire les propriétés macroscopiques. La fonction  $G^*$  est dans la forme ci-dessous :

$$G^*(V; P; T) = E(V) + PV + A_{vib}[\theta(V); T] \quad (\text{II.81})$$

où  $E(V)$  est l'énergie totale par maille élémentaire,  $PV$  correspond à la condition de pression hydrostatique constante,  $\theta(V)$  est la température de Debye, et  $A$  est la durée de vibration, qui peut être écrite en utilisant le modèle de Debye de la densité d'Etats des phonons, [50,51] :

$$A_{vib}(\theta; T) = nK_B T \left[ \frac{9\theta}{8T} + 3 \ln(1 - e^{-\theta/T}) - D\left(\frac{\theta}{T}\right) \right] \quad (\text{II.82})$$

où  $D(\theta / T)$  représente l'intégrale de Debye,  $n$  est le nombre d'atomes par unité de formule.

Pour un solide isotrope,  $\theta$  est exprimé comme [50] :

$$\theta_D = \frac{h}{k_B} [6\pi^2 V^{1/2} n]^{1/3} f(\sigma) \sqrt{\frac{B_s}{M}} \quad (\text{II.83})$$

$M$  étant la masse moléculaire par cellule unitaire et  $B$  le module de compressibilité adiabatique, approximée par la statique:

$$B_s \cong B(V) = V \left\{ \frac{d^2 E(V)}{dV^2} \right\} \quad (\text{II.84})$$

$f(\sigma)$  est donnée par :

$$f(\sigma) = \left\{ 3 \left[ 2 \left( \frac{21 + \sigma}{31 - 2\sigma} \right)^{3/2} + \left( \frac{11 - \sigma}{31 - \sigma} \right)^{3/2} \right]^{-1} \right\}^{1/3} \quad (\text{II.85})$$

Le coefficient de Poisson  $\sigma$  est considéré comme 0,25 [52]. Par conséquent, la fonction hors équilibre de Gibbs  $G^*(V, P, T)$  en fonction de ( $V, P, T$ ) peut être réduite au minimum par rapport au volume  $V$ :

$$\left[ \frac{\partial G^*(V;P;T)}{\partial V} \right]_{P,T} = 0 \quad (\text{II.86})$$

En résolvant l'équation. (II.84), on peut obtenir l'équation thermique d'état (EOS)  $V(P, T)$ . La majeure partie isotherme de module  $B_T$ , la capacité thermique  $C_V$  et le coefficient thermique  $\alpha$  sont donnés par :

$$B_T(P, V) = V \left( \frac{\partial^2 G^*(V;P;T)}{\partial V^2} \right)_{P,T} \quad (\text{II.87})$$

$$C_V = 3nK_B \left[ 4D(\theta/T) - \frac{3\theta/T}{e^{\theta/T} - 1} \right] \quad (\text{II.88})$$

$$\alpha = \frac{\gamma C_V}{B_T V} \quad (\text{II.89})$$

A travers le modèle de Debye quasi-harmonique, on peut calculer les grandeurs thermodynamiques de toute température et pression des composés à partir des données E-V calculées à  $T = 0$  et  $p = 0$ .

## Référence

- [1] L.H. Thomas, Proc. Cambridge Philo.Soc. **23**, 542 (1927)
- [2] M. Weinert, Solution of poisson's equation: Beyond Ewald-type methods, J. Math. Phys. **22**, N°**11**, (1981).
- [3] D.J. Singh, Planewaves, Pseudopotentials and LAPW method, Kluwer Academic Publishers, Bston, (1994).
- [4] R.Stumpf, M.Scheffler, Similtaneous calculation of the equilibrium atomic structure And its electronic ground state using density functional theory, Comp Phys.Comm.**79**, (1994).
- [5] M. Born, J.R. Oppenheimer, Ann.Phys. **87**, 457 (1927).
- [6] D.R. Hartree, Proc.Combridge Philos. Soc. **24**, 89 (1928).
- [7] V. Fock, Z. Phys. **61**, 126 (1930); ibid **62**, 795 (1930).
- [8] W.Koch,M.C.Hlthausen, A Chemist's Guide to Density Functional Theory, Wiley-VCH,EINHEIM, (2000).
- [9] X.Blace, DFT-Les fondements, Ecole SEMAT, (2000).
- [10] P.Hohenberg, W.kohn, Inhomogeneous Electron Gas, Phy. Rev. ,**136** N°3, (1964).
- [11] F.Bohr, Calcul théorique de spectres d'Absorpltion X avec l'approche (DFT), Thèse, Nancy, (1993).
- [12] W.Kohn, L.J.Sham, Phys. Rev. B **140**, 1133 (1965).
- [13] H.J. Werner, Adv.CHEM , Phys. Rev. B **69**,399 (51987).
- [14] E.Wigner, Phys. Rev B **46**, 1001 (1934).
- [15] D.M. Ceperly and B. J. Alder, Phys. Rev. Lett. **45**, 566 (1980).
- [16] J.P. Perdew and A. Zunger, Phys. Rev. B **23**, 5048 (1981).
- [17] W. Kohn L.J. Sham, Phys. Rev. B **140**, A1133 (1965).
- [18] J. P. Perdew and Y. Wang, Phys. Rev. B **45**, 13244 (1992).
- [19] L. Hedin and B. Lundqvist, J. Phys. C **4**, 2064 (1971).
- [20] J. P. Perdew , J. A. Chevary, S. H. Vosko, K. A. Jackson, M. R. Pedreson, D. J. Singh and C. Fiolhais, Phys. Rev. B **46**, 6671 (1992).
- [21] J. P. Perdew, S. Burke and M. Ernzerhof, Phys. Rev. Lett. **77**, 3865 (1996).
- [22] J. P. Perdew and Y. Wang, Phys. Rev. B **33**, 8800 (1986).
- [23] J. P. Perdew in 'Electronic Structure of Solids', Academie Verlag, Berlin, 11 (1991).
- [24] I.V. Soloveyev, N.Hamada, K.Terakura, Phys. Rev. B **53**, 7158 (1996).
- [25] I.V. Soloveyev, P.H.Dedrichs, I.Mertig.Phys. B **52**, 13419 (1995).

- [26] E. Wimmer, Computational materials design: a perspective for atomistic approaches, *J. Computer-Aided Materials Design*, Vol.1, (1993).
- [27] O.K. Andersen, *Phys. Rev. B* **12**, 3060 (1975).
- [28] J.C. Slater, *Phys. Rev.* **51**, 846 (1937).
- [29] J.C. Slater, *Advances in Quantum Chemistry* **1**, 35 (1964).
- [30] O.K. Andersen, *Phys. Rev. B* **12**, 3060 (1975).
- [31] D.D. Koelling and G.O. Arbman, *J. Phys. F* **5**, 2041 (1975).
- [32] T. Takeda and J. Kubler, *J. Phys. F* **5**, 661 (1979).
- [33] D. Singh, *Phys. Rev. B* **43**, 6388 (1991).
- [34] D.R. Hamann, *Phys. Rev. Lett.* **42**, 662 (1979).
- [35] M. Weinert, *J. Math. Phys.* **22**, 2433 (1981).
- [36] R.C. Singleton, *IEEE Trans. Audio Electroacoust.* AU-**17**, 93 (1969).
- [37] A.D. McLaren, *Math. Comp.* **17**, 361 (1963).
- [38] L.F. Mattheiss and D.R. Hamann, *Phys. Rev. B* **33**, 823 (1986).
- [39] E. Wigner, *Phys. Rev. B* **46**, 1002 (1934).
- [40] W. Kohn, *Phys. Rev. B* **74**, 1763 (1948).
- [41] D. J. Singh, *Phys. Rev. B* **44**, 7451 (1991).
- [42] S. Goedecker and K. Maschke, *Phys. Rev. B* **42**, 8858 (1990).
- [43] D. J. Singh and H. Krakauer, *Phys. Rev. B* **43**, 1441 (1991).
- [44] D. J. Singh, K Schwarz and P. Blaha, *Phys. Rev. B* **46**, 5849 (1992).
- [45] E. Sjösted, L. Nordström and D. J. Singh, *Solid State Commun.* **114**, 15 (2000).
- [46] G.H.K. Madsen, P. Blaha, K. Schwarz, E. Sjösted and L. Nordström, *Phys. Rev. B* **64**, 195134 (2001).
- [47] C. Herring, *Phys. Rev. B* **57**, 1169 (1940).
- [48] Miguel Álvarez Blanco, Thèse de doctorat (Universidad de Oviedo) (1997).
- [49] M. A. Blanco, E. Francisco, V. Luaña, *Comput. Phys. Commun.* **158**, 57–72 (2004).
- [50] M.A. Blanco, A. Martín Pendas, E. Francisco, J.M. Recio, R. Franco, *J. Mol. Struct. Theochem.* **368**, 245 (1996).
- [51] M. Flrez, J.M. Recio, E. Francisco, M.A. Blanco, A. Martín Pendas, *Phys. Rev. B* **66**, 144112 (2002).
- [52] J.P. Poirier, *Introduction to the Physics of the Earth's Interior*, Cambridge University Press, Oxford, p. 39 (2000).

## Partie 1. Étude des propriétés structurales et Electroniques

La connaissance des propriétés structurales et électroniques des composés est d'une importance primordiale dans les calculs pour la prédiction et la compréhension de leurs différentes propriétés physiques. Ce chapitre est consacré à l'analyse de diverses propriétés physiques des matériaux ternaires  $YAuX$  ( $X=Ge, Si$  et  $Pb$ ). Nous avons commencé par l'étude des propriétés structurales ainsi que les propriétés électroniques de chaque matériau dans sa phase d'équilibre connue déjà expérimentalement. Ensuite, nous avons étudié les propriétés électro-structurales des matériaux artificiels  $YAuX$  ( $X=Ge, Si$ ) dans la phase cubique ( $C_{1b}$ ). Pour ce faire, nous avons utilisé le code de calcul Wien2K en utilisant l'approximation du gradient généralisé GGA.

### III.1.1 Paramètres de convergence

Nous avons effectué des calculs des premiers principes pour les phases cubique et hexagonale de  $YAuX$  ( $X=Ge, Si, Pb$ ) dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) [1]. L'exactitude des calculs auto-cohérents dépendent normalement de la résolution de l'ensemble de base  $\psi_k$ , de l'échantillonnage des points spéciaux  $\vec{K}$  dans la zone de Brillouin ; Il est impératif de tester la convergence des paramètres numériques de la méthode FP-LAPW implémentée dans le code WIEN2K, qui est une application directe de la méthode (linéaire) des ondes planes augmentées et à potentiel total plus les orbitales locales L/APW+lo. La base de fonction d'ondes utilisée est mixte, fonctions atomiques et ondes planes. Dans cette méthode, la maille est divisée en deux types de régions, les sphères atomiques (dite sphères muffin-tin), centrées sur les noyaux, et la région interstitielle, située entre les sphères. Dans les sphères muffin-tin, la fonction d'ondes est remplacée par une fonction atomique, alors que dans la région interstitielle, elle est décrite par des ondes planes. D'un point de vue physique, ceci veut dire que tous les électrons (de cœur et de valence) sont contenus dans le calcul et qu'il n'y a pas d'approximations sur le potentiel autour des noyaux. Il s'agit donc d'une méthode dite « tous électrons » et a « potentiel complet ». C'est pour cette raison que cette approche est l'une des plus précises disponibles à ce jour. Afin d'obtenir la convergence des valeurs propres, les fonctions d'ondes dans la région interstitielle sont étendues en ondes planes avec un paramètre de coupure (cutoff)  $R_{mt} \times K_{max}=8$  (ou  $R_{mt}$  est le rayon moyen des sphères muffin-tin et  $K_{max}$  la norme du plus grand vecteur d'onde utilisé

pour le développement en ondes planes des fonctions propres). Ce produit représente le plus grand vecteur des  $\vec{K}_n$  dans l'extension des ondes planes décrivant la région interstitielle.

$$\varphi_I^{k_n} = \sum_{K_n}^{K_{\max}} \frac{1}{\sqrt{\Omega}} c_{K_n} \cdot e^{K_n \cdot r} \quad (\text{III.1})$$

avec 
$$\mathbf{K}_n = \mathbf{G}_n + \mathbf{k} \quad (\text{III.2})$$

où  $\mathbf{G}_n$  sont des vecteurs du réseau réciproque et  $\vec{K}$  est un vecteur d'onde défini dans la première zone de Brillouin. Les solutions aux équations de Kohn-Sham sont développées dans cet ensemble combiné de la base à la FP-LAPW selon la méthode variationnelle linéaire. Le choix des rayons muffin-tin (MT) pour les divers atomes dans les composés présente une légère différence qui n'influe pas sur nos résultats ; Cependant, l'utilisation du potentiel total assure que le calcul est complètement indépendant du choix des rayons des sphères MT. Nous avons attribué respectivement les valeurs de 2.0, 2.0 2.1, 2.1, et 2.15 a.u pour, l'yttrium, l'or, le germanium, le silicium et le plomb, comme un rayon MT. Les K-points spéciaux de Monkhorst-Pack ont été pris en utilisant 165 K-points spéciaux dans la zone de Brillouin pour le YAuGe, YAuSi et le YAuPb dans les deux phases. Les calculs self-consistent sont considérés comme étant convergent lorsque l'énergie totale est stable avec  $10^{-4}$  Ry. Les configurations électroniques Y ( $4d^1 5s^2$ ), Au ( $4f^{14} 5d^{10} 6s^1$ ), Ge ( $3d^{10} 4s^2 4p^2$ ), Si ( $3s^2 3p^2$ ) et le Pb ( $4f^{14} 5d^{10} 6s^2 6p^2$ ) sont traitées comme des électrons de valence, le code permet ainsi de calculer la structure de bandes électroniques, la densité d'états ainsi que les propriétés structurales, telle que l'énergie totale en utilisant le réseau de bravais, et le groupe spatial. L'algorithme est basé sur la théorie de la fonctionnelle de la densité avec l'approximation du gradient généralisé. Un calcul self-consistent des solutions de Kohn et Sham qui décrivent l'électron de valence dans un potentiel crée par un réseau est réalisé. Les fonctions de base, les densités électroniques, et les potentiels sont étendus en combinaison d'harmoniques sphériques autour des sites atomiques, c'est-à-dire les sphères muffin-tin, avec un cutoff  $l_{\max}=10$  et en ondes planes dans la région interstitielle. Nous avons calculé le paramètre de réseau et le module de compressibilité en utilisant l'équation d'état de Murnaghan [2] donnée par l'équation suivante :

$$V = V_0 \left( 1 + \frac{B'P}{B} \right)^{1/B'} \quad (\text{III.3})$$

où  $B$  et  $B'$  sont le module de compressibilité et sa première dérivée, respectivement.  $B$  est donné par l'équation suivante:

$$B = V \frac{\partial^2 E}{\partial V^2} \quad (\text{III.4})$$

et  $B'$  est déterminé par :

$$E(V) = E_0 + \frac{B}{B'(B'-1)} \left[ V \left( \frac{V_0}{V} \right)^{B'} - V_0 \right] + \frac{B}{B'} (V - V_0) \quad (\text{III.5})$$

Le paramètre du réseau à l'équilibre est donné par le minimum de la courbe  $E_{\text{tot}}(a)$ .

### III.1.2 Structure cristalline

#### III.1.2.1 Les composés RE TX

Dans ce travail, la structure cristalline de nos composés **RE TX**, où RE=Y, T = Au et X = Si, Ge est la structure hexagonale de type LiGaGe (appelé NdPtSb) groupe d'espace (P63mc, n ° 186) avec les positions des atomes suivants: Les atomes RE occupent la position Wyckoff 2a (0, 0, 0), (0, 0, 1/2), les atomes T et X sont situés respectivement à 2b (1/3, 2/3, z), (2/3, 1/3, z) et (2/3, 1/3, z), (1/3, 2/3, z) ou z le paramètre interne. (Figure III.1a)

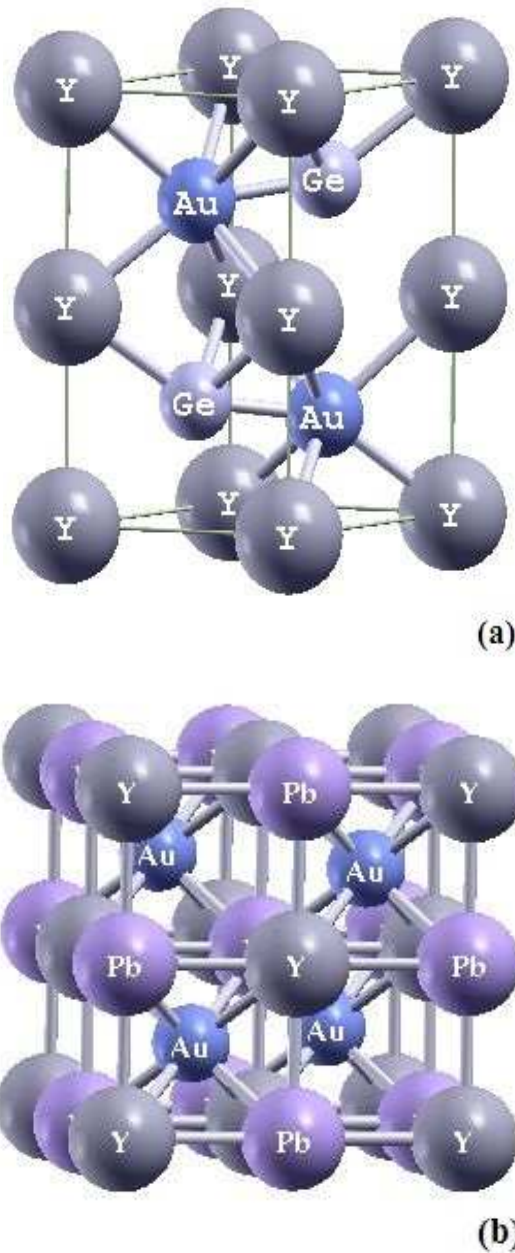
**Tableau III.1.** Les positions *Wyckoff* des atomes Y, Au, Ge et Si et les détails de calcul des composés YAuGe et YAuSi dans la structures hexagonale (type LiGaGe).

Atom	Wyckoff site	X	Y	Z
YAuGe				
Y	2a	0	0	0
Au	2b	1/3	2/3	0.275
Ge	2b	1/3	2/3	0.734
YAuSi				
Y	2a	0	0	0
Au	2b	1/3	2/3	0.277
Si	2b	1/3	2/3	0.728

$X_Y, Y_{Au}, Z_{Ge}, Z_{Si}$ : Les paramètres internes du YAuGe et YAuSi.

### III.1.2.2 Les composés demi-Heusler XYZ

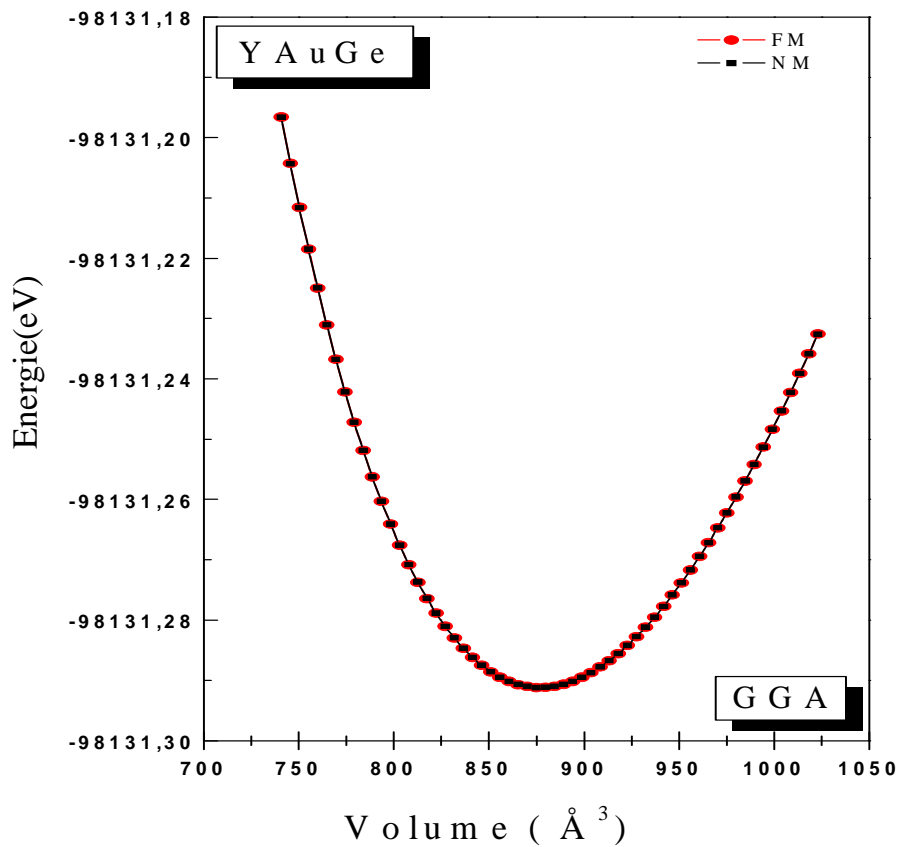
Les composés avec une phase cubique  $C_{1b}$  cristallisent dans la structure de type zinc blende avec un groupe spatial ( $F\bar{4}3m$ ) possédant un paramètre de maille d'environ  $6.0\text{\AA}$ . Les éléments les moins et les plus électronégatifs sont à Y ( $1/2, 1/2, 1/2$ ) et Z ( $0, 0, 0$ ) formant un réseau rocksalt. X se trouvent à ( $1/2, 1/2, 1/2$ ) dans les centres des tétraèdres formés par Z et Y. Le raccordement de X et Z révèle un réseau de type zinc blende chevauché dans la structure  $C_{1b}$  comme indiqué dans la figure III.1b.



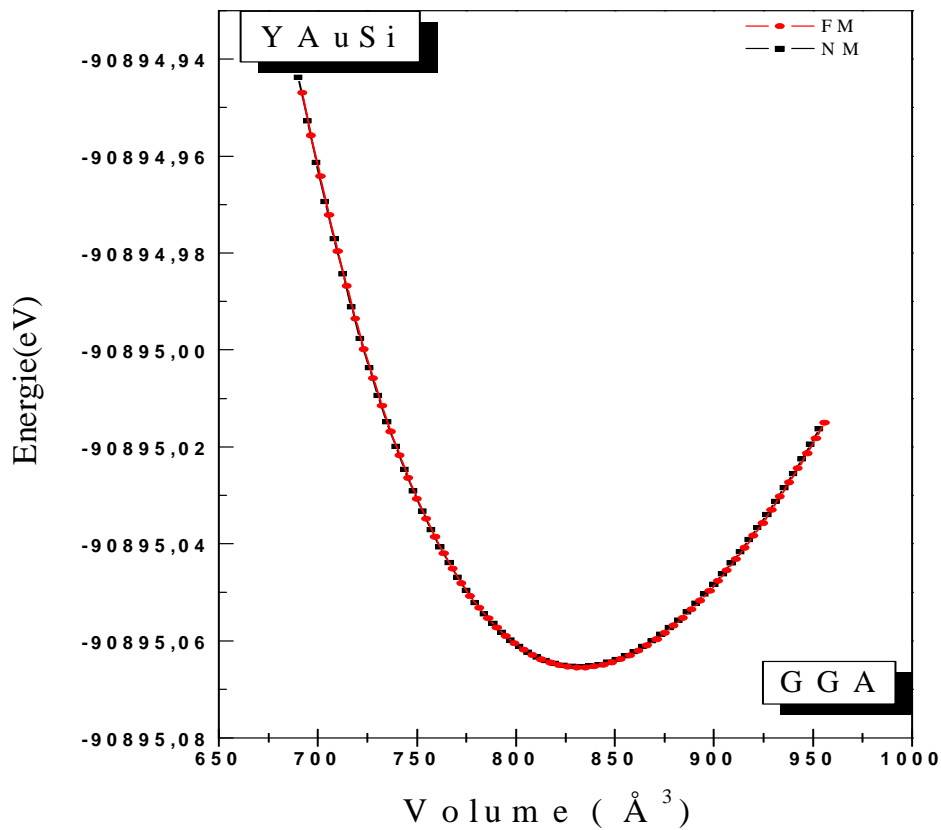
**Figure III.1:** (a) la structure cristalline hexagonale (la structure LiGaGe avec le groupe d'espace  $P63mc$ ) (b) la structure cristalline cubique ( la structure  $C_{1b}$  avec le groupe d'espace  $F\bar{4}3m$ ).

### III.1.3 L'optimisation structurale

L'étape fondamentale dans tout calcul est la détermination des structures d'équilibre. Le volume d'équilibre  $V_0$  (et donc la constante du réseau  $a$ ), le module de compressibilité  $B$  ainsi que la première dérivée du module de compressibilité  $B'$ . Le calcul de l'énergie totale comme fonction du volume en faisant varier le paramètre de maille, nous donne accès aux propriétés d'équilibre statiques mentionnées ci-dessus. L'optimisation de la géométrie de l'énergie du cristal pour la structure cubique est calculée pour une grille de valeurs de volume  $V$ , chaque point de la grille impliquant la minimisation par rapport à la géométrie interne des cellules. La géométrie de l'équilibre, le module de compressibilité et l'équation d'état sont alors obtenus en fournissant les courbes  $E(V)$  au code GIBBS [3], qui met en œuvre une analyse des propriétés thermodynamiques basées sur le modèle quasi-harmonique de Debye ou par une extrapolation de l'énergie obtenue  $E_{\text{tot}}$  par l'équation d'états de Murnaghan (équation (III.3)). Les figures (III.2, III.3) présentent les énergies totales calculées en fonction du volume dans les deux configurations spin polarisé (magnétique) et spin non polarisé (non magnétique NM), pour les deux matériaux YAuGe, et YAuSi dans la phase hexagonale en utilisant l'approximation du potentiel d'échange et de corrélation GGA « approximation du gradient généralisé ». Les résultats obtenus par la méthode FP-LAPW indiquent que la configuration non polarisé a la même énergie que le cas ferromagnétique pour la phase hexagonale et pour les deux matériaux, montrant que ces composés sont stables dans la phase paramagnétique.



**Figure III.2 :**  
Optimisation du volume ( $\text{\AA}^3$ ) en fonction de l'énergie totale (eV) pour le composé YAuGe obtenue avec l'approximation GGA pour la configuration FM et NM.



**Figure III.3 :**  
Optimisation du volume ( $\text{\AA}^3$ ) en fonction de l'énergie totale (eV) pour le composé YAuSi obtenue avec l'approximation GGA pour la configuration FM et NM.

Les paramètres de maille calculés et les modules de compressibilité dans les deux phases sont présentés dans le tableau III.1 ainsi que les données expérimentales [5-7]. Lorsque le rapport  $c/a$  de l'alliage YAuGe est optimisé, nous avons constaté une déviation maximale de 7,0% par rapport à la valeur expérimentale. En générale, nos résultats sont compatible avec les valeurs expérimentales. Cependant, l'alliage YAuPb est considéré comme matériau demi Heusler et comme il est bien connu, les alliages demi Heusler avec une structure  $C_{1b}$  cristallisent dans la structure de type zinc blende avec le groupe spatial ( $F\bar{4}3m$ ) avec un paramètre de maille de 6.0Å. Notre paramètre de maille calculé pour YAuPb est très proche de la valeur expérimentale [4]. Nous obtenons des valeurs de 6.44Å et 6.38Å pour c-YAuGe et c-YAuSi, (la phase cubique) respectivement. En comparant le module de compressibilité calculé pour les trois matériaux dans la phase cubique, la valeur obtenue pour c-YAuSi est beaucoup plus importante qui reflète sa dureté.

**Tableau III.2:** le calcul des constantes de réseau et les modules de compressibilité pour la structures hexagonale YAuX (X=Ge and Si) et la structure cubique YAuZ (Z = Ge, Si et Pb), en utilisant la GGA.

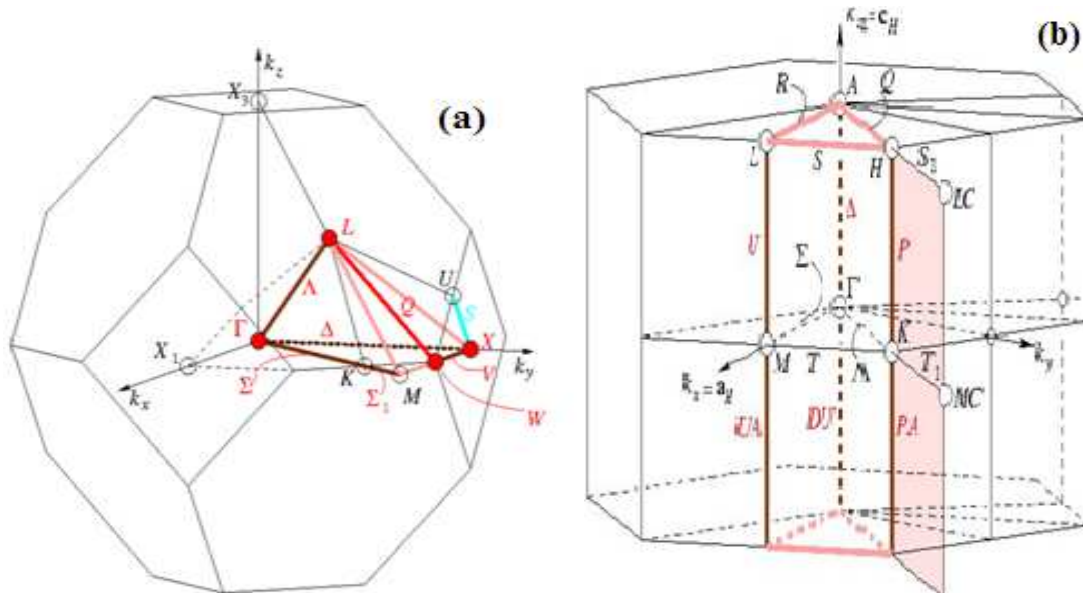
Phase	compounds	a(Å)	c(Å)	c/a	B(GPa)
Hexagonale (LiGaGe)	YAuGe	4.4593	7.800	1.77335	97.0436
		4.410[5]	7.308[5]	1.657[5]	104.5189
	YAuSi	4.3301	7.4994	1.73192	-
		4.288[6]	7.544[7]	-	-
Cubique ( $C_{1b}$ structure)	YAuGe	6.4439	-	-	95.596
	YAuSi	6.3804	-	-	102.782
	YAuPb	6.7370	-	-	84.1834
		6.729 [4]			-

### III.1.4 Les propriétés électroniques

La physique moderne est capable de fournir une description théorique des propriétés électroniques de solides à partir des lois microscopiques qui gouvernent le comportement des électrons, en calculant le taux d'occupation de chaque état atomique et par conséquent le transfert de charge entre les atomes. Ceux ci nous permettent de comprendre la nature des liaisons chimiques qui se forment entre les différents éléments d'un matériau. Ici, nous nous intéressons aux propriétés électroniques du  $YAuX$  ( $X=Ge, Si \text{ et } Pb$ ). Pour ce faire, nous avons calculé plusieurs propriétés physiques du système non-magnétique telles que la structure de bandes, la densité d'états et la densité de charges.

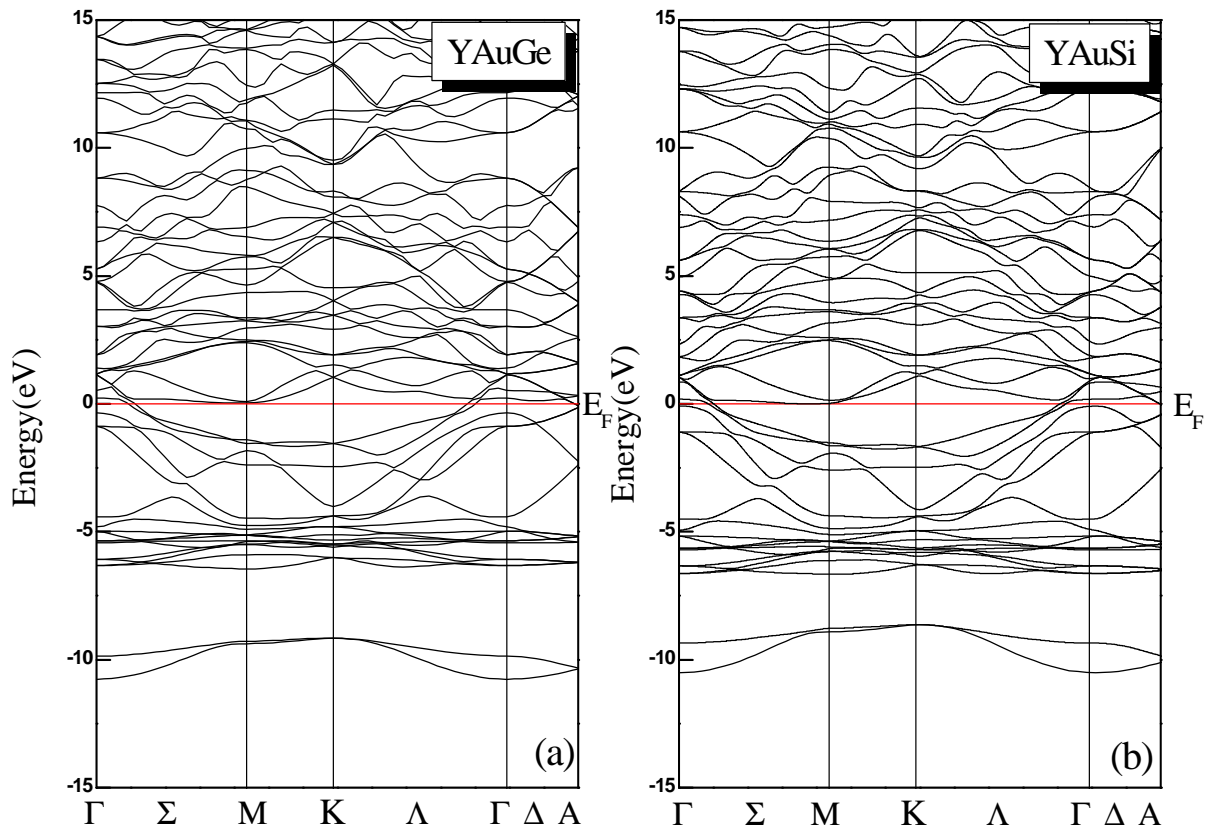
#### III.1.4.1 Structures de bandes

La description la plus significative des surfaces d'énergie offertes aux électrons s'effectue dans l'espace réciproque ou espace des vecteurs d'onde  $k$ . On simplifie généralement cette description en considérant les variations de l'énergie  $E$  en fonction de  $k$  selon les directions des points de haute symétrie de la première zone de Brillouin. La figure III.4 représente la première zone de Brillouin du réseau cubique à face centrée de type  $C_{1b}$  (a) et la première zone de Brillouin du réseau hexagonale de type (LiGaGe) (b).



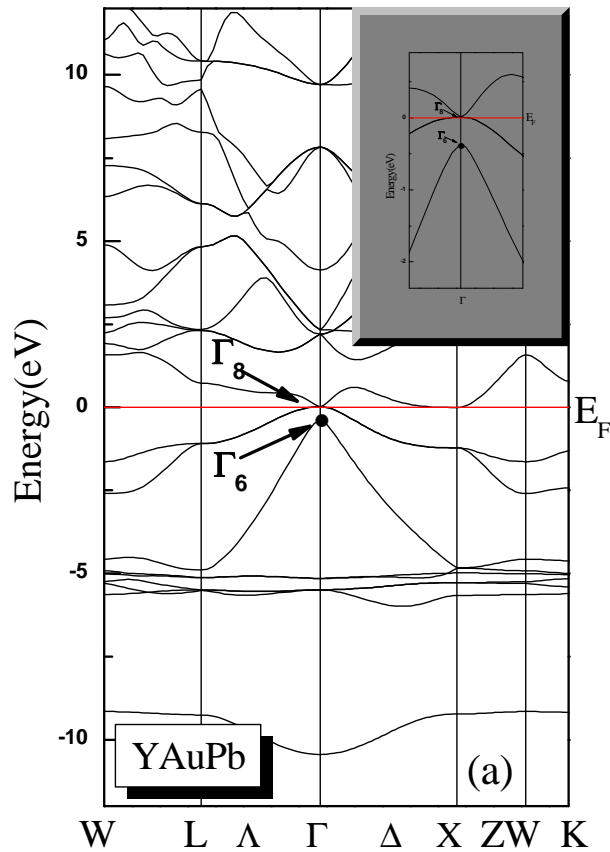
**Fig.III.4** : Représentation graphique de la première Zone de Brillouin, (a) cubique avec le groupe d'espace 225 ( $F\bar{4}3m$ ), (b) hexagonale avec le groupe d'espace 186 ( $P63mc$ ).

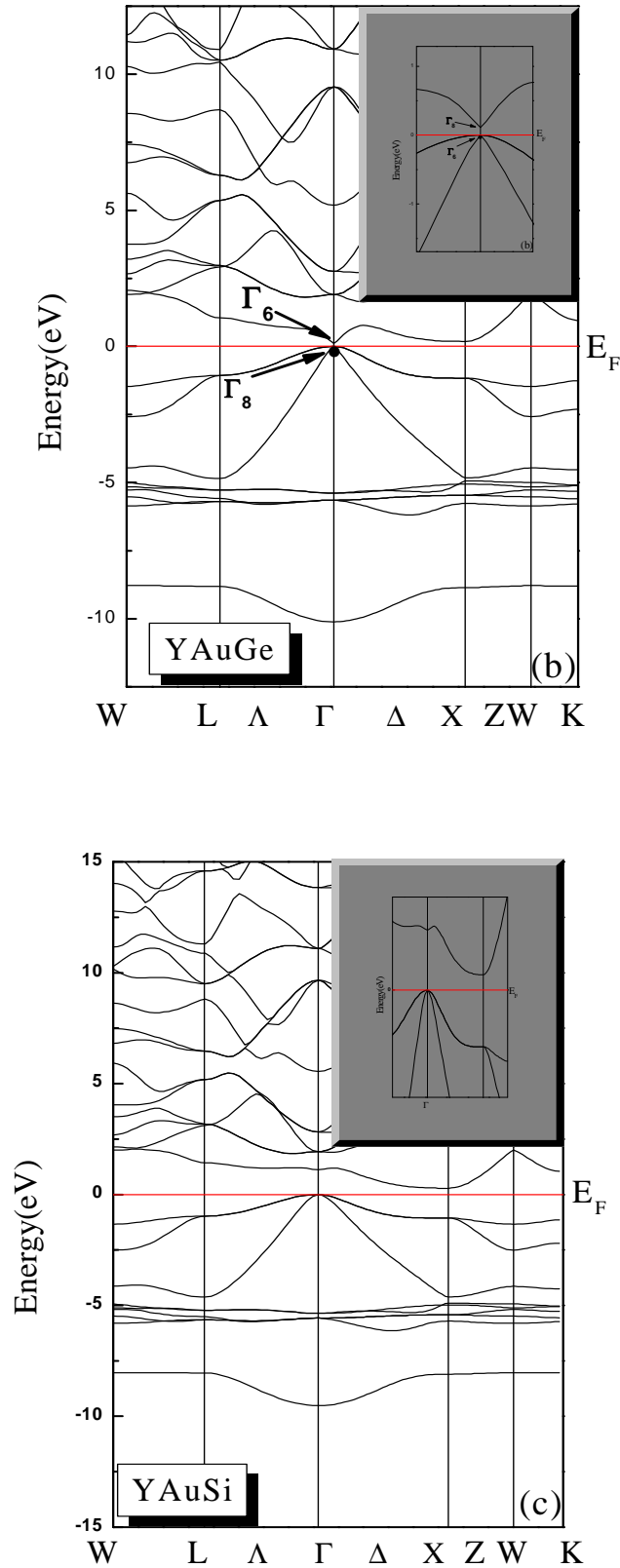
Nous représentons ainsi les structures de bandes de  $YAuX$  ( $X=Ge$  and  $Si$ ) calculées avec WIEN2k via la GGA pour le potentiel d'échange et de corrélation dans la phase hexagonale (figure III.5a et b). Nous constatons que les courbes des deux composés ont presque la même allure et sont constituées d'une bande de valence entièrement occupée sous le niveau de Fermi suivie d'un groupe de bandes entièrement puis partiellement occupées qui confortent à  $YAuX$  ( $X=Ge$  and  $Si$ ) leur caractère métallique. Nous pouvons voir pour les deux cristaux étudiés des bandes étroites situées approximativement entre -5 et -7 eV fortement hybridées, sont principalement dues aux orbitales 4f de l'or. Nous constatons par ces figures que les états s et p d'yttrium sont responsables du caractère métallique pour ces matériaux RETX.



**Figure III.5** : La structure de bande obtenue avec la GGA pour le  $YAuGe$  (a) et  $YAuSi$  (b), dans la phase hexagonale (LiGaGe) . La ligne horizontale montre l'énergie de Fermi.

Les figures (6a, 6b et 6c) présentent les images des structures de bandes calculées dans la phase cubique  $C_{1b}$  des matériaux ternaires, c-YAuPb, c-YAuGe et c-YAuSi, respectivement. Une caractéristique commune de ces matériaux est que le haut de la bande de valence est situé au point  $\Gamma$ . On peut remarquer la présence d'un gap au-dessus du niveau de Fermi dans tous les composés sauf pour YAuPb. Les bandes de valence et de conduction sont bien séparées les unes des autres sans se croiser. L'inversion de la bande se produit dans YAuPb, mais les propriétés de faible énergie de ce composé sont compliquées par un autre ensemble de bandes de conduction qui est inférieure à l'énergie de Fermi pour former des poches d'électrons à proximité de X.





**Fig.III.6** : Les structures de bandes obtenues respectivement avec la GGA pour le *YAuPb* (a) *YAuGe* (b) et *YAuSi* (c) dans la phase cubique ( $C_{1b}$ ) . La ligne horizontale montre l'énergie de Fermi.

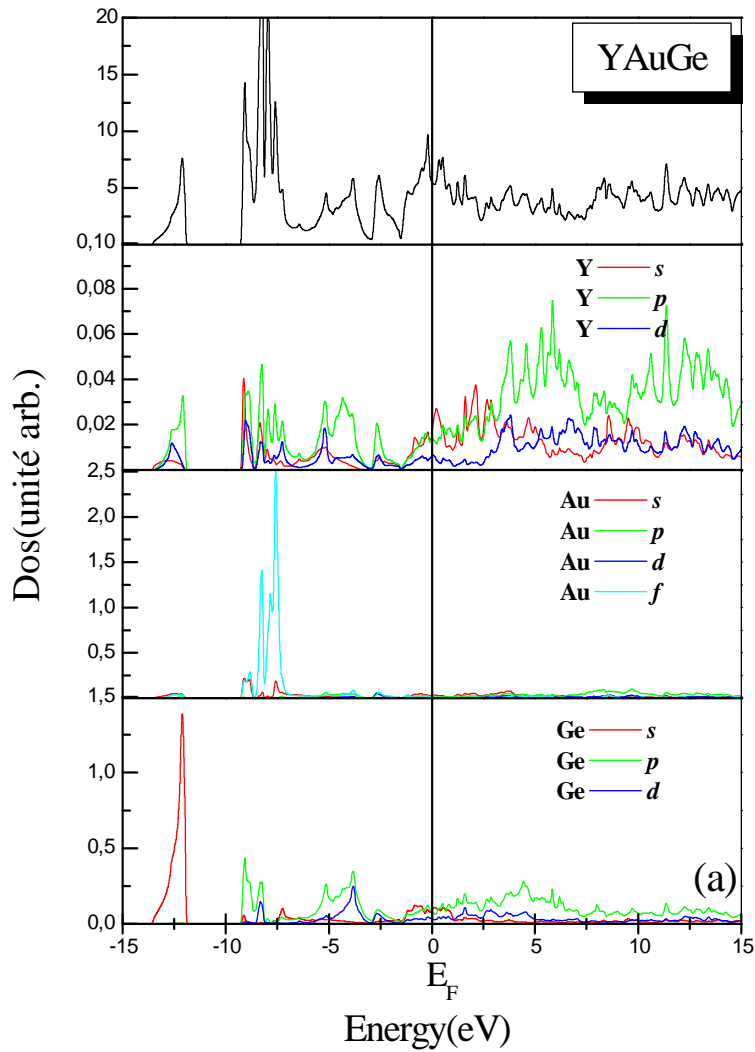
Nous avons constaté que YAuPb présente un caractère métallique. Nos résultats sont en bon accord avec les calculs récents de H. Lin et al [8] qui ont constaté que YAuPb est topologiquement métal non trivial (ou «métal topologique»). W. Al-Sawai et al [9] ont étudié YAuPb en utilisant l'approximation de la densité locale avec le potentiel Becke et Johnson modifié (MBJ-LDA) [10] basé sur la DFT. Ils ont constaté que YAuPb présente un caractère semi-métallique. La structure de bande de c-YAuGe est différente de celle de YAuPb. Elle présente un ordre de bandes naturel (les états type-s  $\Gamma_6$  se situent au-dessus des états type-p  $\Gamma_8$ ) et ouvre un gap direct au point  $\Gamma$ , ce qui indique leur caractère semi-conducteur. Les bandes type-s au YAuSi sont situées au dessus du  $E_F$ , et elles sont inoccupées ce qui signifie que c-YAuSi est un isolant.

### III.1.4.2 Densité d'états électronique

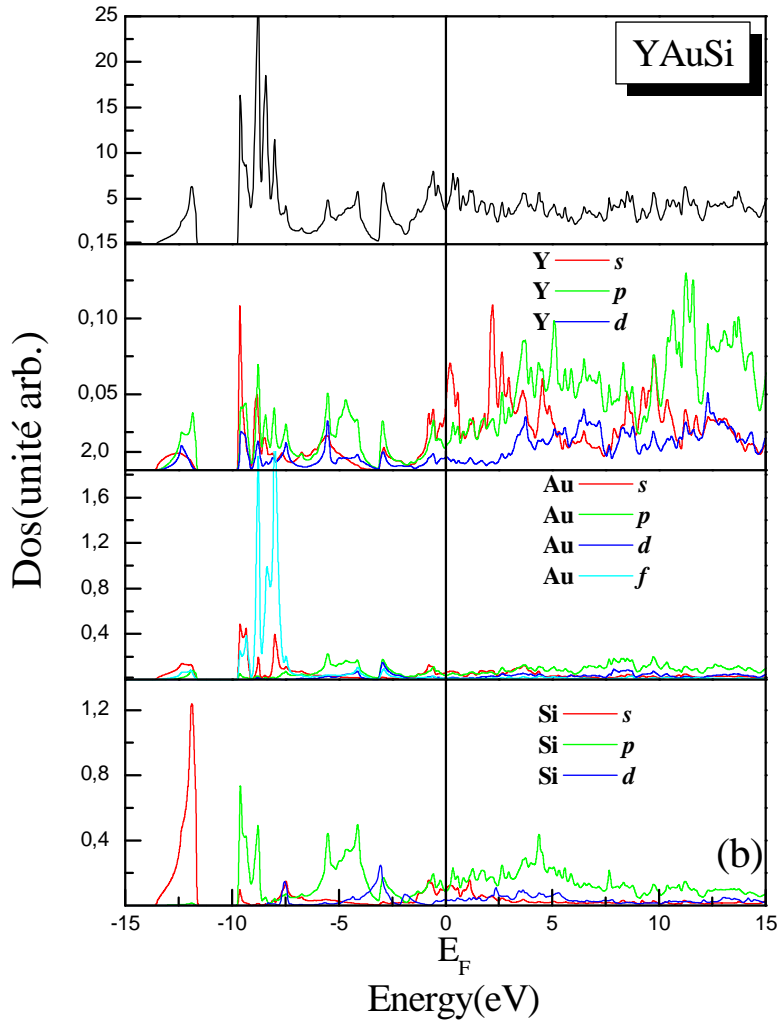
La densité d'état signifie la quantification de nombre d'états par unité d'énergie pour le YAuGe, le YAuSi et le YAuPb. Les relations de dispersion  $E(K)$  pour chaque vecteur d'onde  $K$  et chaque bande d'énergie (autant que d'orbitales atomiques de la maille élémentaire) conduisent aux courbes de densités d'états en fonction de l'énergie. Ces courbes DOS « Density of States » peuvent être projetées sur chacune des orbitales atomiques précédentes, ou globalement sur chacun des atomes de la maille en sommant leur participation respective à chaque état  $K$ .

Les densités d'États totales TDOS et les densités d'états partielles PDOS calculées près du niveau de Fermi dans la phase hexagonale sont présentées dans la figure III.7(a) pour h-YAuGe et la figure III.7 (b) pour h-YAuSi. Ici et dans toutes les figures suivantes, les énergies sont renvoyées au niveau de Fermi ( $E_F$ ). Les caractéristiques des densités d'états occupées pour deux alliages sont très semblables. Les bandes de valence et de conduction se chevauchent considérablement et il n'y a pas de gap au niveau de Fermi  $E_F$  pour les deux composés, par conséquent, les composés h-YAuGe et h-YAuSi présentent des propriétés métalliques. Il existe une forte hybridation dans la région de l'énergie à partir de -9 eV jusqu'au niveau de Fermi, caractérisée par les états Y s-p-d, Au  $f$  et Ge p, qui indiquent l'interaction covalente entre eux. Les bandes de liaison au-dessus du niveau de Fermi sont principalement attribuées aux états Y s-p-d, tandis que les orbitales Au p et Ge p contribuent peu à la densité d'états. Par conséquent, nous pouvons observer de -7 à -10 eV que les états  $f$  de l'or présentent un fort pic aigu, qui hybrident avec d'autres orbitales et Y p répartis au-dessus du niveau de Fermi, Cela peut être due aussi aux contributions de l'orbitale d des

atomes Ge et Si qui sont relativement faibles mais non négligeable dans cette région. Enfin, nous mentionnons les états Y p et Ge s, qui se trouvent en dessous de -10 eV, mais ceux-ci jouent un rôle négligeable dans la liaison.



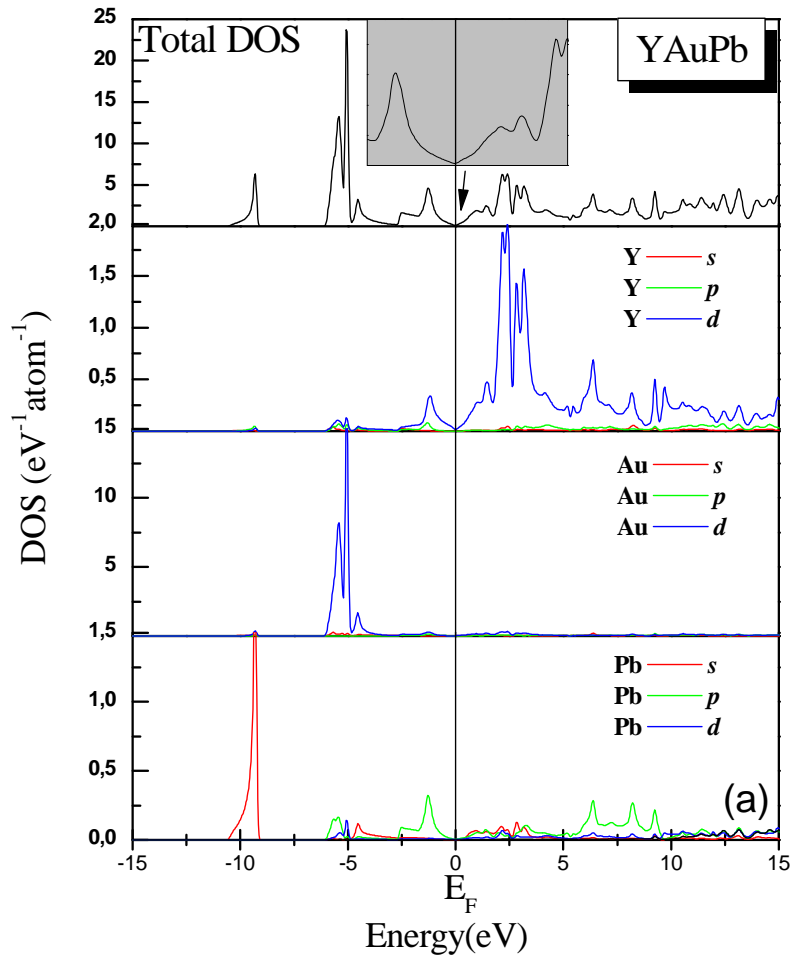
**Figure III.7 :** La densité d'états totale et partielle de YAuGe (a) dans la phase hexagonale (LiGaGe) calculée par la GGA.



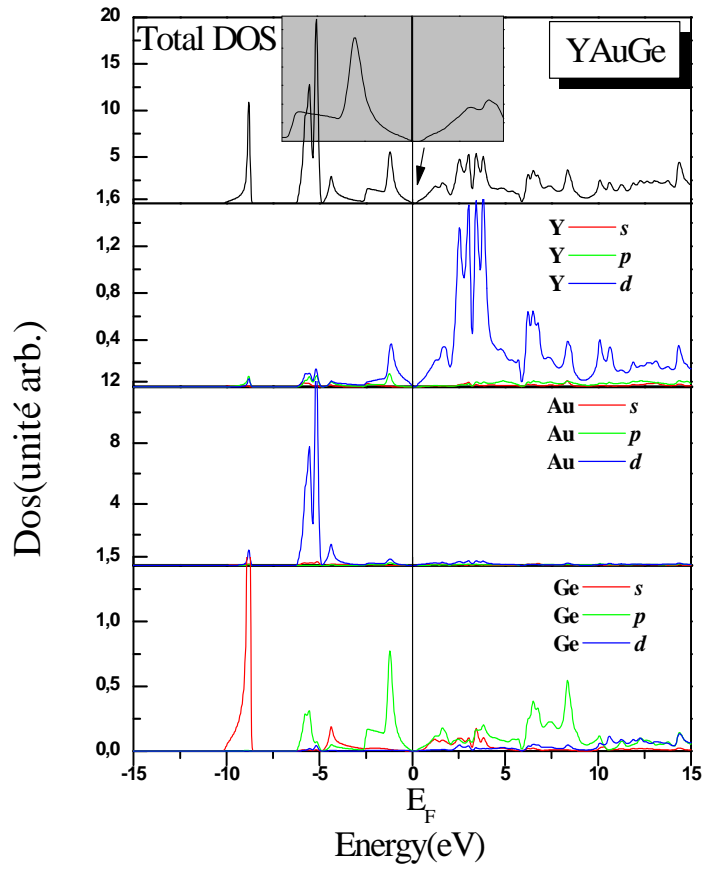
**Figure III.7 :** La densité d'états totale et partielle de YAuSi (b) dans la phase hexagonale (LiGaGe) calculée par la GGA.

Dans la figure III.8, nous illustrons la densité d'états totale (TDOS) et la densité d'état partielle (PDOS) de YAuPb calculée dans la phase cubique. En comparant la DOS avec la structure de bandes nous observons que les bandes les plus fortes en énergie autour de -10 eV, proviennent principalement des états s du Pb. Les bandes autour du niveau de Fermi sont dues à une petite contribution des états d d'yttrium avec une forte hybridation entre les Etats s-p de l'or et du plomb. Par conséquent, on peut voir les niveaux p de Pb apparaître au-dessus des niveaux s, conduisant à une structure de bande inversée. La TDOS du YAuPb présente zéro gap dans lequel les bandes de valence et de conduction se touchent au point  $\Gamma$ . La figure III.9 montre (TDOS) et (PDOS) de c-YAuGe, la bande de conduction est principalement dominé par les états d de Y tandis que dans la bande de valence les états d de l'or présentent certains pics aigus. Dans cet intervalle d'énergie la même contribution des états d de l'y et de l'or peut être observé pour c-YAuSi dans la figure III.10. D'où la densité d'états de c-YAuGe et c-

YAuSi montre une dispersion presque étroite au niveau de Fermi qui sépare légèrement les bandes de valence et de conduction. C-YAuGe présente une bande interdite directe au point  $\Gamma$  et c-YAuSi montre une bande interdite indirecte  $\Gamma$ -X.

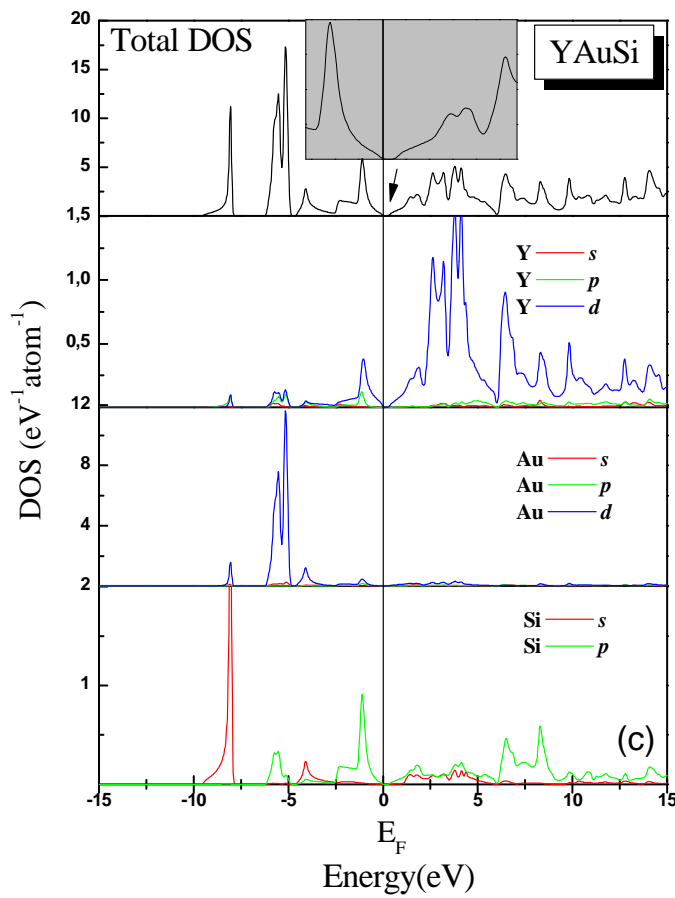


**Figure III.8 :**  
La densité d'états totale et partielle de YAuPb calculée par la GGA.



**Figure III.9 :**

La densité d'états totale et partielle de YAuGe calculée dans la phase cubique par la GGA



**Figure III.10 :**

La densité d'états totale et partielle de YAuSi calculée dans la phase cubique par la GGA.

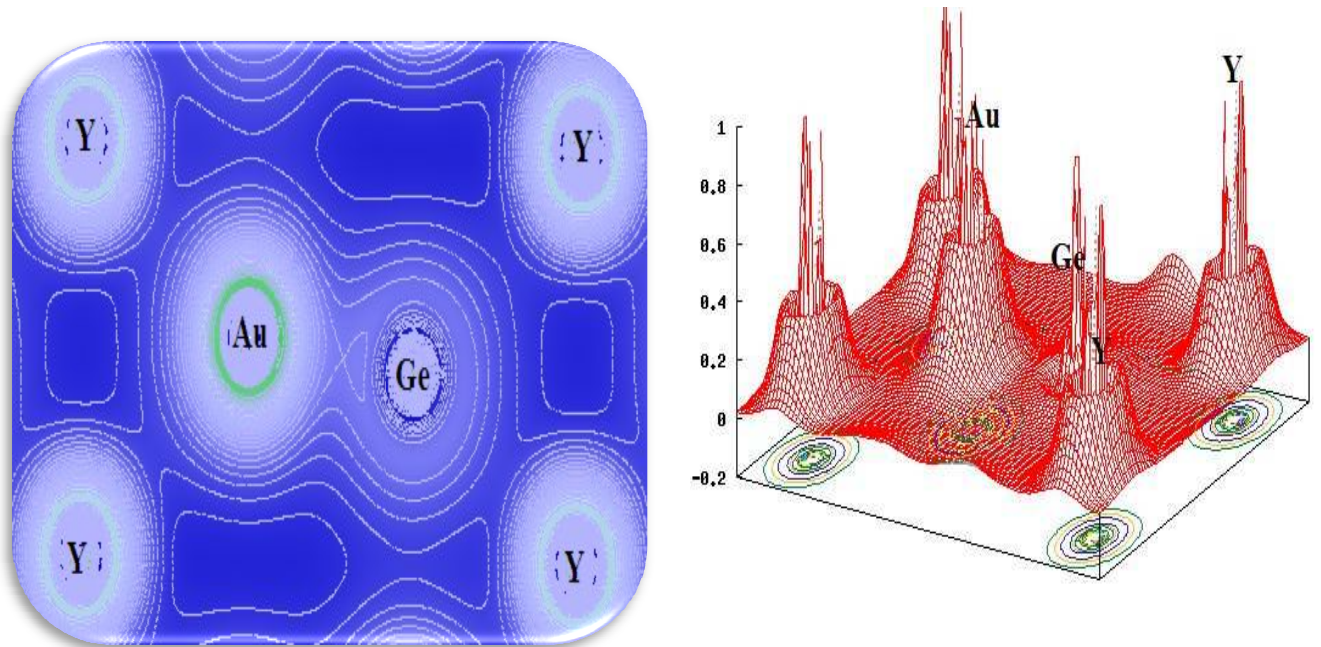
### III.1.4.3 Caractère des liaisons atomiques

La liaison chimique résulte de la distribution de la charge électronique entre les atomes. Déterminer sa nature et son comportement dans un solide donné nécessite l'étude de la densité de charge électronique associée aux états de valence, qui jouent un rôle principal dans la détermination de l'ensemble des propriétés chimiques et de la stabilité du composé.

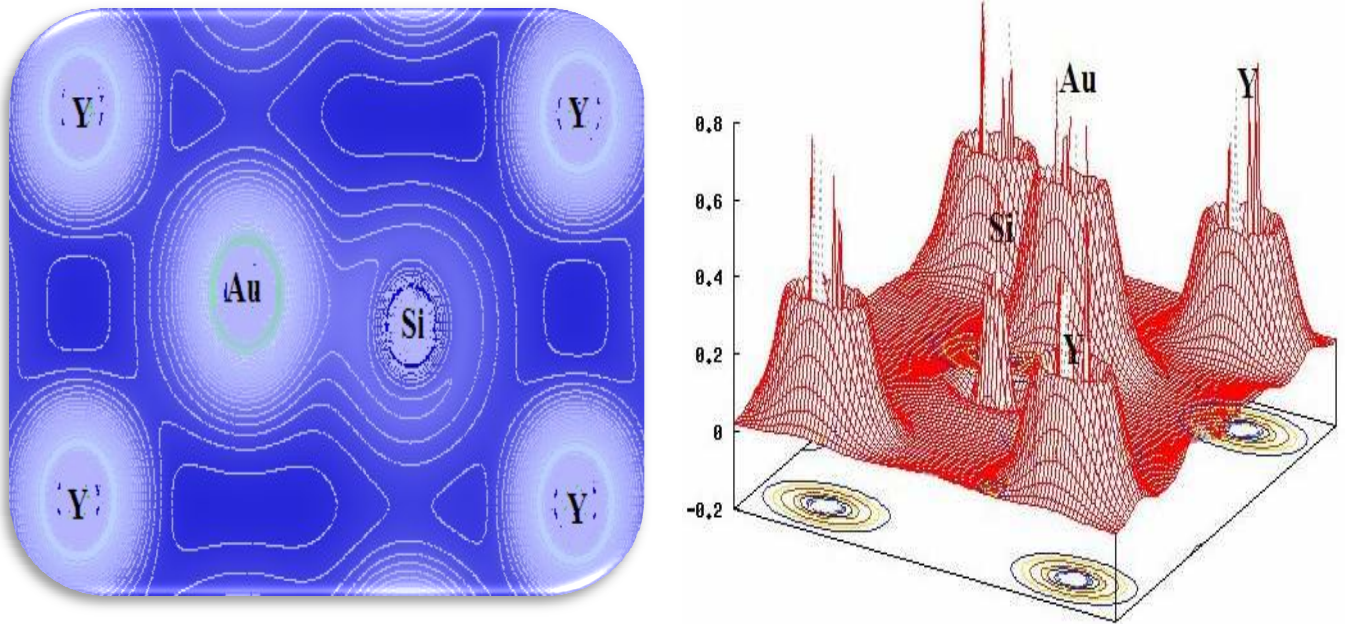
Les figures (III.11-13) montrent respectivement la densité de charge pour YAuGe et YAuSi calculée dans la phase hexagonale par la GGA, sous forme d'un contour iso-énergétique situé dans le plan (110), les figures (a) présentent l'allure de la densité de charge à deux dimensions tandis que les figures (b) représentent leur allure à trois dimensions contenant des différents atomes d'yttrium (Y), or (Au) et (Ge, Si). On remarque que la densité de charge à deux dimensions pour les deux matériaux est similaire. On peut vérifier que le comportement le plus important est le transfert de charge de l'atome d'or (Au) qui joue le rôle du cation vers les autres atomes d'yttrium (Y) et les cristallogènes (anion), ceci est due à la différence entre les valeurs d'électronégativité des atomes (voir le tableau III.2). La liaison dans ces matériaux est covalente partiellement ionique entre les deux atomes Au, Y et Au, (Ge, Si) avec un degré appréciable d'une liaison ionique entre l'yttrium (Y) et les autres atomes (Ge, Si). qui prouve également le type de liaison mixte qui existe dans les deux matériaux. Les densités de charge des trois matériaux YAuPb, YAuGe et YAuSi pour la phase cubique ( $C_{1b}$ ) calculées dans le plan (110) sont illustrées dans les figures III.14 (a, b), III.15 (a, b) et III.16 (a, b) (les figures (a) à deux dimension et figures (b) à trois dimensions) respectivement. Ici nous remarquons que les fortes interactions de liaison se trouvent entre Y et Z (Y et Pb, Y et Ge et Y et Si), tandis que les interactions entre le métal de transition précoce et tardive (Y et Au) sont également importantes. Les composés sont très stables électroniquement comme on le voit à partir d'une absence totale de toute interaction antiliante au dessous du sommet de la bande de valence (voir figures III.8-III.10). Les gaps dans YAuGe et YAuSi semblent être déterminés par la liaison entre Y et Au. Cependant on peut voir que la liaison localisé reste dans le réseau zinc blende AuZ (Z= Pb, Ge et Si). L'absence des liaisons et antiliantes entre Y et Z (Y et Pb, Y et Ge et Y et Si) soutient l'idée que le sous-réseau rock salt YZ (Y et Pb, Y et Ge et Y et Si) à un caractère ionique. Tandis que la liaison dans le sous réseau zinc blend est clairement indicative d'une liaison covalente.

Tableau III.3 : Electronégativité dans l'échelle de Philips.

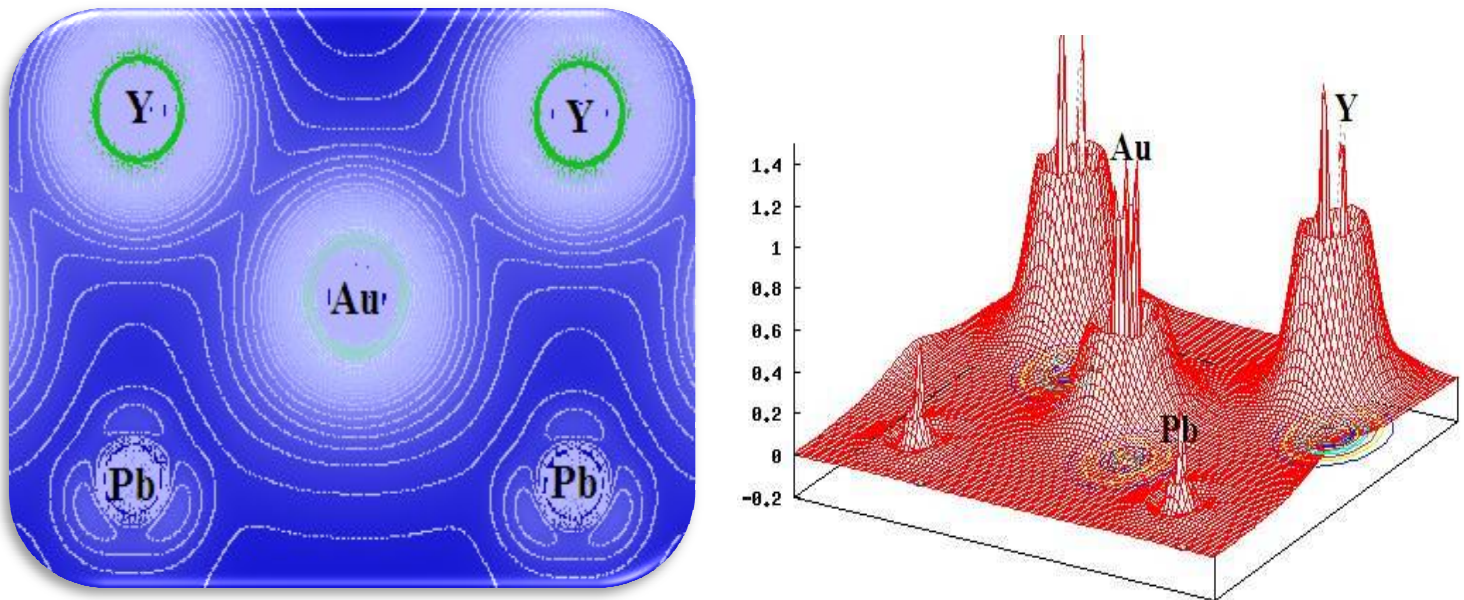
Atome	Configuration électronique	Electronégativité	Numéro atomique Z
Y	[Kr] 4d <sup>1</sup> 5s <sup>2</sup>	1.22	79
Au	[Xe] 4f <sup>14</sup> 5d <sup>10</sup> 6s <sup>1</sup>	2.55	39
Ge	[Ar] 3d <sup>10</sup> 4s <sup>2</sup> 4p <sup>2</sup>	2.01	32
Si	[Ne] 3s <sup>2</sup> 3p <sup>2</sup>	1.90	14
Pb	[Xe] 4f <sup>14</sup> 5d <sup>10</sup> 6s <sup>2</sup> 6p <sup>2</sup>	2.33	82



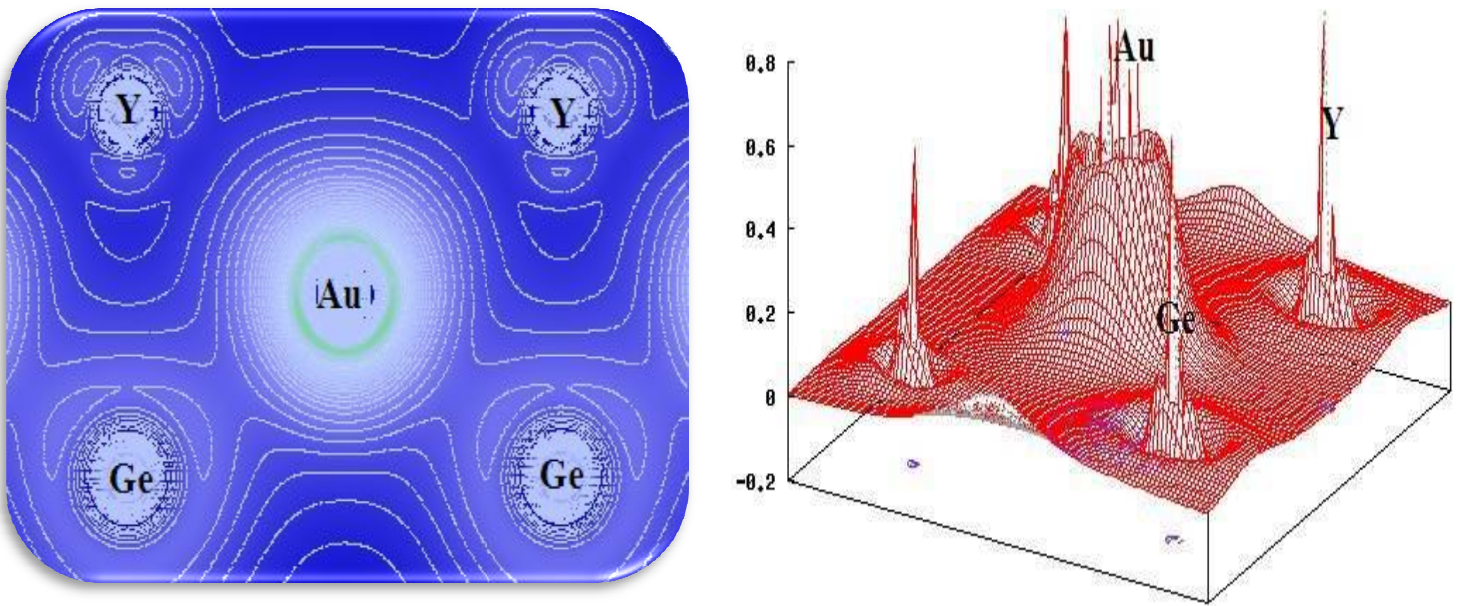
**Fig.III.11** : La densité de charge calculée avec la GGA, pour le YAuGe pour la phase hexagonale (à gauche) Allure à deux dimensions (à droite) Allure à trois dimensions.



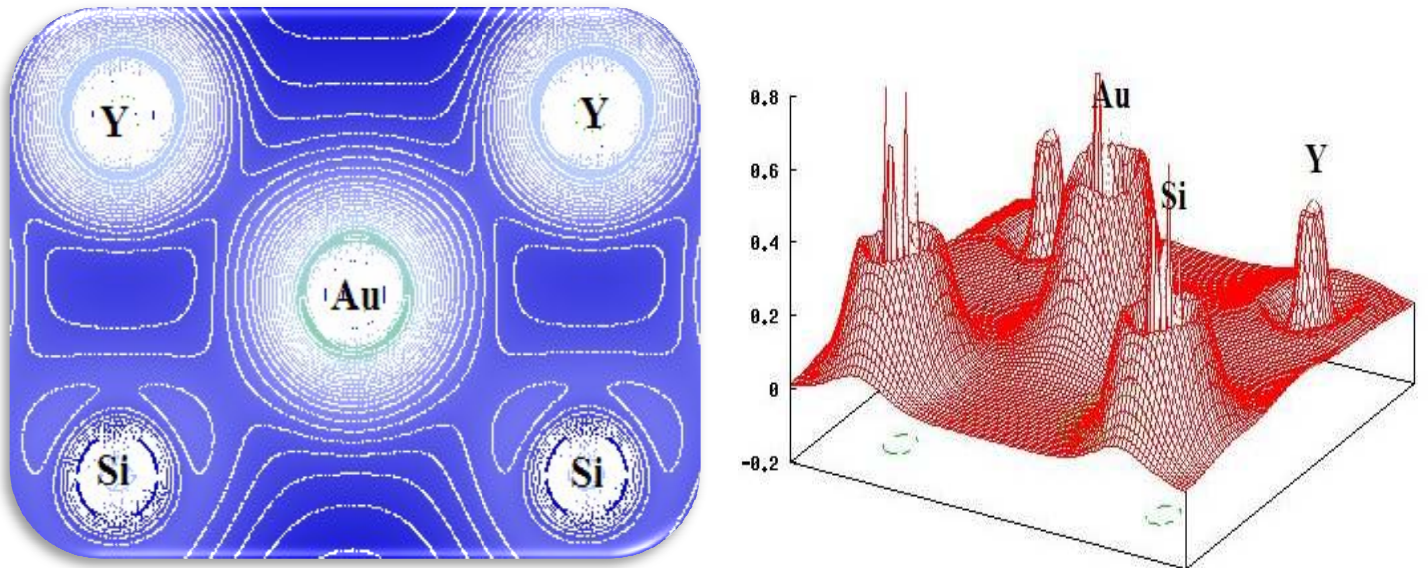
**Fig.III.12** : La densité de charge calculée avec la GGA, pour le YAuSi pour la phase hexagonale (à gauche) Allure à deux dimensions (à droite) Allure à trois dimensions.



**Fig.III.13** : La densité de charge calculée avec la GGA, pour le YAuPb pour la phase cubique (à gauche) Allure à deux dimensions (à droite) Allure à trois dimensions.



**Fig.III.14** : La densité de charge calculée avec la GGA, pour le YAuGe pour la phase cubique (à gauche) Allure à deux dimensions (à droite) Allure à trois dimensions.



**Fig.III.15** : La densité de charge calculée avec la GGA, pour le YAuSi pour la phase cubique (à gauche) Allure à deux dimensions (à droite) Allure à trois dimensions.

### III.1 .5 Une comparaison qualitative du comportement non-trivial ou trivial de bandes de nos composés :

Une comparaison entre les structures de bandes de HgTe, CdTe et LaPdBi avec nos matériaux YAuX (X =Pb, Ge, Si) conduit à la détermination de la présence éventuelle d'ordre topologique dans nos composés. La structure cristalline de YAuPb a été prise à partir de la littérature, à l'exception des deux autres composés marqués YAuGe et YAuSi dans la phase cubique sont artificiels. Ces composés n'existent pas dans la nature et ont une structure cristalline de type hexagonal LiGaGe (également appelé NdPtSb) (groupe d'espace P63mc, n°186).

La caractéristique topologique des structures de bandes électroniques peut être caractérisée par l'inversion des bandes entre les niveaux d'énergie  $\Gamma_6$ ,  $\Gamma_7$  et  $\Gamma_8$ ; où  $\Gamma$  est le point de symétrie dans la zone de Brillouin. Nous définissons la force d'inversion de bande appelée en anglais Band Inversion strength (BIS) noté  $\Delta$  où  $\Delta$  est la différence d'énergie entre les deux états  $\Gamma_6$  et  $\Gamma_8$  avec  $\Delta = [E_{\Gamma_8} - E_{\Gamma_6}]$ . Les composés demi-Heusler avec des valeurs de  $\Delta$  positives sont prévus pour être topologiquement non-trivial (figure III.16) [9], tandis que ceux avec des valeurs négatives sont prédits être topologiquement trivial et qui donne des renseignements sur l'ordre topologique de nos systèmes.

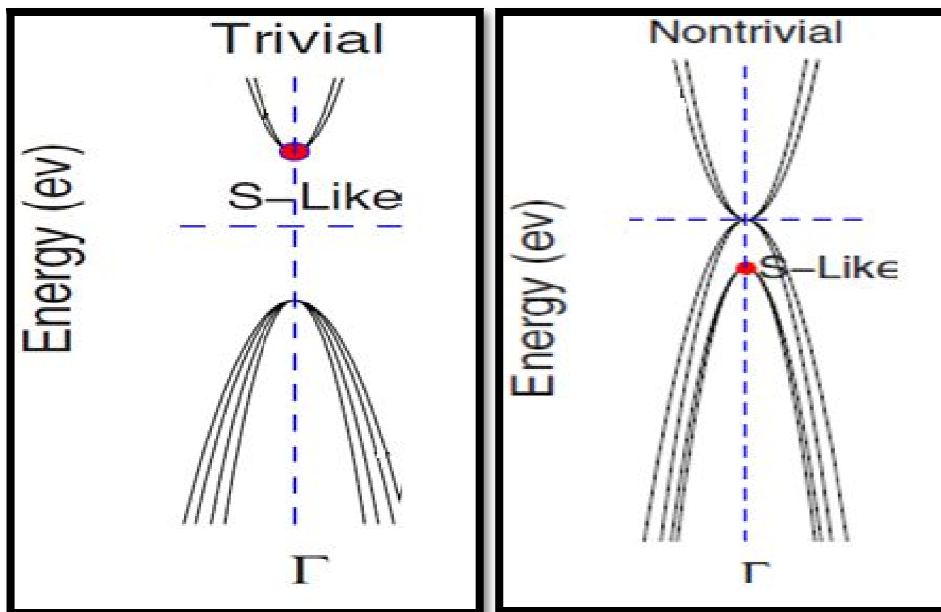
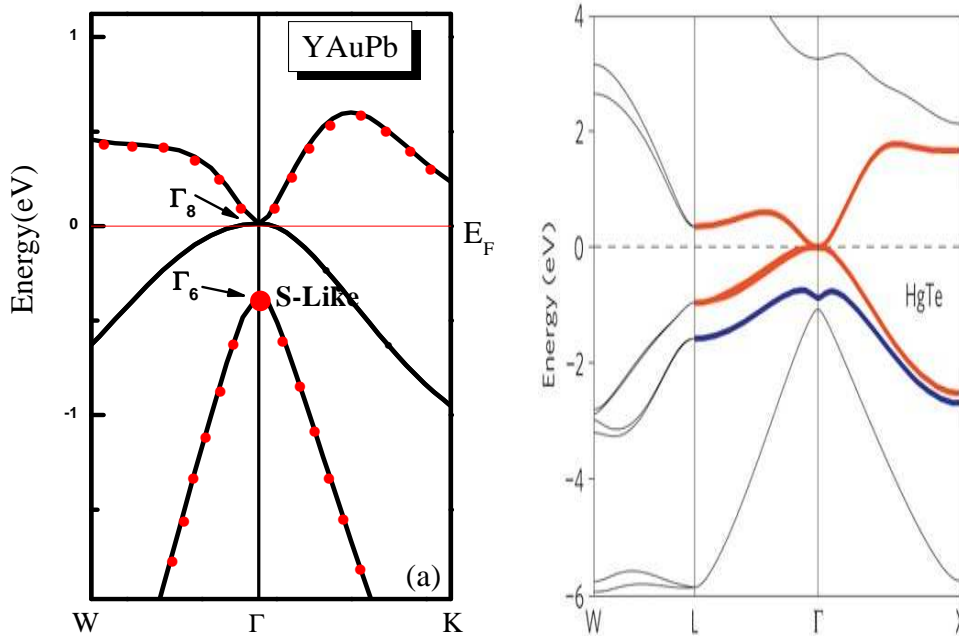


Fig.III.16 : Le caractère trivial et non trivial des bandes [9].

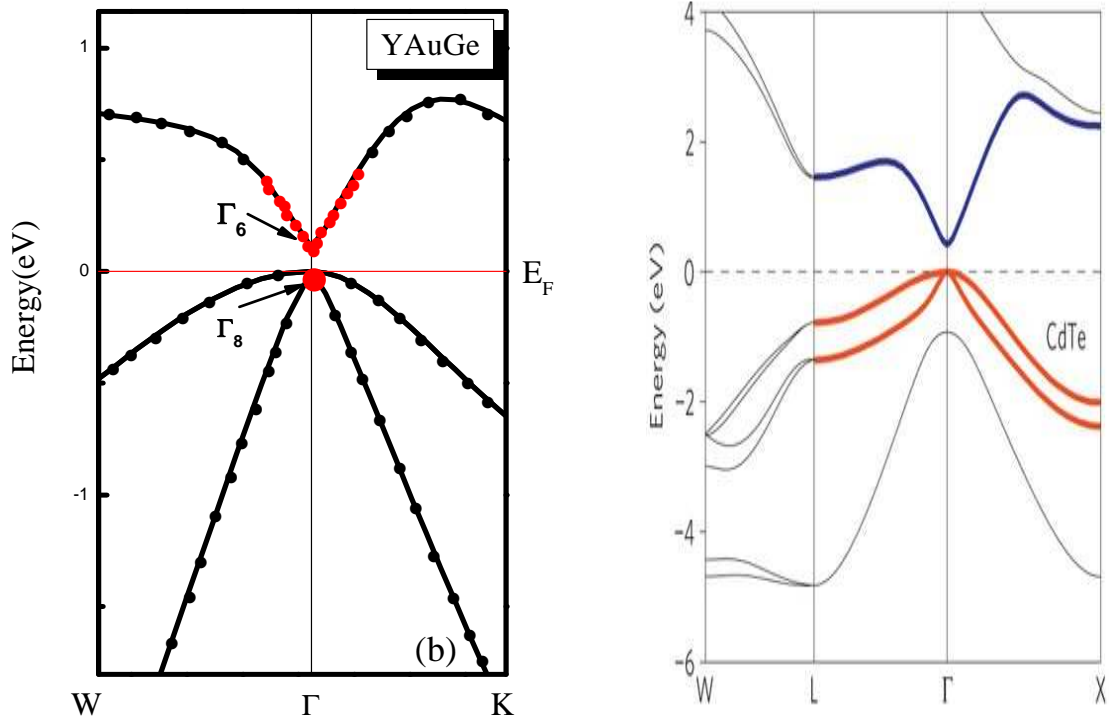
La figure III.17 montre la structure de bandes énergétique du composé demi-Heusler YAuPb calculée par la GGA, comparée avec un isolant topologique HgTe. Nous remarquons que la structure de bandes de YAuPb est similaire à celle de HgTe. Il est clair que les bandes de valence et celles de conduction sont séparées par un gap nul (les bandes se touchent au point  $\Gamma$ ). Dans le cas d'un semiconducteur à gap zéro (semimétal), avec un ordre des bandes  $\Gamma_8, \Gamma_6$ ; en plus la différence d'énergie entre  $\Gamma_8, \Gamma_6$  est  $\Delta = 0,365$  eV, donne un semi métal d'ordre topologique non trivial.



**Fig.III.17** : la structure de bandes énergétique de demi-Heusler YAuPb en utilisant la GGA sans tenir compte du couplage spin-orbite comparée a celle de HgTe[11] .

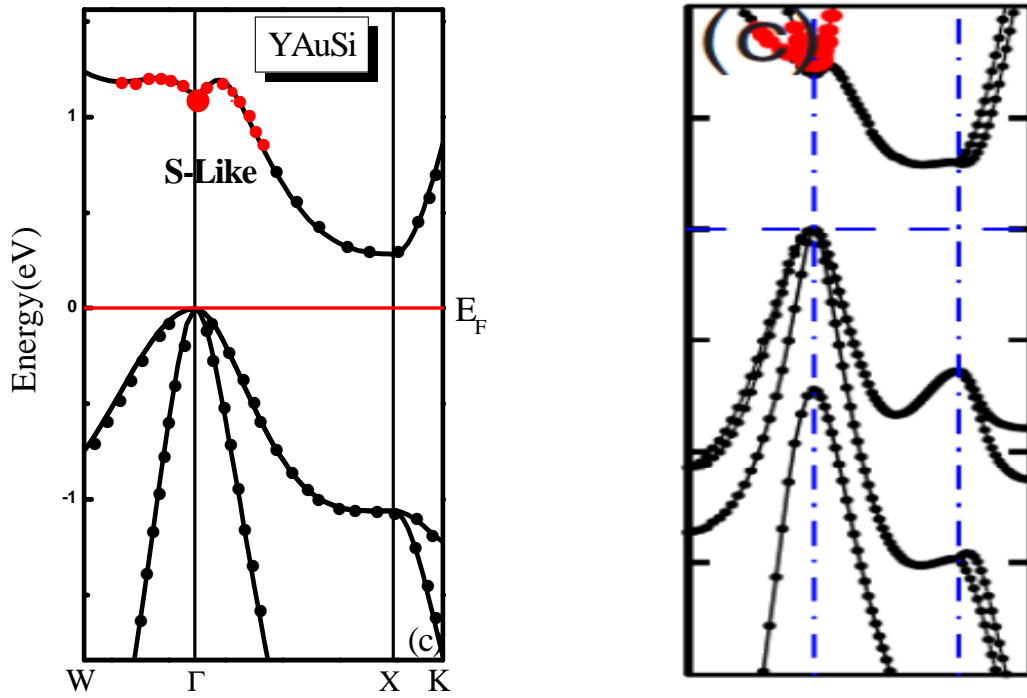
La figure III.18 montre la structure de bandes énergétique de YAuGe dans la phase cubique calculée par la GGA comparée avec d'autres composés d'un ordre topologique (CdTe). La caractéristique la plus remarquable dans les deux cas est leur similitude topologique. Il est clair que les bandes de valence et celles de conduction sont séparés par un gap directe au point  $\Gamma$  dans le cas d'un semiconducteur pour YAuGe avec un ordre des bandes  $\Gamma_8, \Gamma_6$  de bas en haut et la différence d'énergie entre  $\Gamma_8, \Gamma_6$  est  $\Delta = - 0.113$  eV ,ce qui conduit à un ordre topologique trivial.

Les états de type s dans YAuSi et YAuGe sont au-dessus de  $E_F$ , ce qui signifie que sa structure de bandes n'a pas l'inversion s/p qui conduit à un ordre topologique fort. Ces états s/p non inversés se trouvent au-dessus de  $E_F$  et sont inoccupés. De ces caractéristiques, nous obtenons le comportement d'un isolant de bande topologiquement trivial [21], ce qui est le cas de YAuSi cubique.



**Fig.III.18** : la structure de bande énergétique de YAuGe calculées par la GGA sans tenir compte du couplage spin-orbite comparée à celle de CdTe[11].

Dans la figure III.19 la structure de bandes de YAuSi est comparable à celle de LaPdBi avec un ordre de bande naturel (Les bandes de type s (points rouges) est supérieure à la bande de type p) et un gap direct est ouvert. Bien entendu, l'inversion s / p qui est responsable de l'ordre topologique est absente dans ce composé.



**Fig.III.19** : la structure de bande énergétique de YAuSi calculées par la GGA sans tenir compte du couplage spin-orbite comparée à celle de LaPdBi [9].

## **Références**

- [1] Hohenberg P. and Kohn W., 1964, Phys. Rev. B 64, 136.
- [2] Murnaghan, F.D.: Proc. Natl. Acad. Sci. USA 30, 5390 (1944).
- [3] M. A. Blanco, E. Francisco and V. Luaña, Comput. Phys. Commun. 158, (2004).
- [4] Marazza R., Rossi D., and Ferro R., 1988, J. Less-Common Met. 138, 189.
- [5] Pöttgen R., Borrmann H., Felser C., Jepsen O., Henn R., Kremer R. and Simon K., 1996, J. Alloys Comp. 235, 170.
- [6] Landelli A. and less J., 1983, common. Met. 90, 123.
- [7] Mungli A., Albinati A. and Hewat A.W., 1984, J. less, common. Met. 97, L1.
- [8] Lin H., Andrew Wray L., Xia Y., Xu S., Jia S., Cava R. J., Bansil A. and Hasan M. Z., 2010, Nature materials 9, 546.
- [9] Al-Sawai W., Lin H., Markiewicz R. S., Wray L. A., Xia Y., Xu S. Y., Hasan M. Z. and Bansil A., 2010, Phys. Rev. B 82, 125208.
- [10] F. Tran . and P. Blaha ., 2009, Phys. Rev. Lett. 102, 226401.
- [11] S. Chadov, X.l. Qi, J. Kübler, G.H. Fecher, C. Felser and S. C. Zhang, 2010, Nature materials 9,541.

## Partie 2. Étude des propriétés thermiques

Les propriétés thermiques d'un cristal peuvent être décrites par l'énergie thermique transférée dans un réseau par deux mécanismes : le transfert d'électrons libres et les vibrations atomiques. Ces vibrations prennent la forme de modes collectifs qui se propagent dans le matériau. De telles vibrations du réseau peuvent être considérées comme des ondes acoustiques, et leur vitesse de propagation est celle du son dans le matériau. Dans le cas des métaux, les électrons de valence peuvent se déplacer librement sous l'effet d'une faible variation de la température. L'énergie cinétique des électrons, et donc leur mobilité, augmente avec la température. Pour pouvoir décrire ces effets on considère le modèle de Debye. Ce modèle décrit les vibrations du cristal comme des ondes élastiques dans un milieu continu ; Il a été immédiatement reformulé par Born et von Kàrmàn pour étudier ces vibrations comme un cas particulier de la dynamique des réseaux.

Cette partie est consacrée à l'étude des propriétés thermiques des composés ternaires YAuGe et YAuSi calculées dans leur phase hexagonale ; Le modèle de calcul choisi est l'approximation quasi-harmonique de Debye, implémentée dans le pseudo code Gibbs( un ensemble de programmes élaboré par Blanco et al. [26]).

### III.2.1 Calcul des Propriétés thermiques

Dans le cadre du modèle quasi harmonique de Debye, les dépendances du volume, le module de compressibilité, la dilatation thermique  $\alpha$ , la chaleur spécifique et l'entropie sont obtenues avec succès en variant la pression de 0 à 10 GPa à pas de 2 GPa et pour différentes températures allant de 0 jusqu'à 450 K pour YAuGe et YAuSi. L'utilisation d'un ensemble donné de l'énergie totale en fonction des valeurs du volume  $E(V)$ , et un EOS numérique, la courbure de la fonction  $E(V)$  change avec le volume. Elle augmente considérablement à mesure que le volume du cristal baisse, et diminue lorsque le cristal se dilate. Cette asymétrie entre la courbure à gauche et à droite du volume d'équilibre est la principale raison de la capacité du modèle quasi harmonique de Debye à prédire le comportement à basse température du cristal, y compris la dépendance de  $V(T)$ .

Nous déterminons respectivement les effets de la température sur le volume par les figures (III.20a, 21a) et sur le module de compressibilité par les figures (III.20b, 21b) pour les deux matériaux YAuGe et YAuSi. Le principal aspect de ces figures constitue la ressemblance de la tendance du changement de presque toutes les propriétés thermiques. En

ce qui concerne le volume et le module de compressibilité, la différence est que ces deux grandeurs de YAuGe varient rapidement que ceux de YAuSi. Le volume à chaque pression augmente avec la température, mais le taux d'augmentation est très modéré. Cependant, le module de compressibilité diminue avec l'augmentation de la température, à une pression donnée et à une augmentation de la pression à une température donnée. Notons que, le cristal devient plus compressible lorsque la température augmente, par conséquent, Le composé de germanium possède un plus grand module de compressibilité.

En conséquence, le cristal de germanium montre un coefficient de dilatation thermique légèrement plus grand, (voir le tableau III.3).

Les figures (III.22 a, b) montrent la variation du coefficient de la dilatation thermique  $\alpha(T)$  avec la température et la pression pour les deux composés étudiés. Selon notre calcul, nos matériaux ont des coefficients de dilatation thermique calculés à une température de 300 K très proches (tableau III.3) ; On remarque que celui de YAuGe est supérieur à celui de YAuSi. Dans ce cas, il est possible de dire qu'il existe une corrélation inverse entre le coefficient de dilatation et le rayon ionique du cation Z; la variation est alors inversement proportionnelle entre ces deux paramètres. Ainsi, pour une pression donnée la dilatation augmente avec la température, et au delà de 200° K, la dilatation thermique arrive à un régime linéaire. Avec une pression croissante, l'accroissement de  $\alpha$  avec la température se réduit.

**Tableau.III.4** : Sélection des propriétés thermiques à 300° K : coefficient de dilatation thermique ( $\alpha$ ,  $10^{-5} \text{ K}^{-1}$ ) ; contribution vibrationnelle du volume et de la pression (constante de la capacité de la chaleur) ( $C_v$  and  $C_p$  en J/mol K) ; Bulk isotherme et adiabatique (B et  $B_s$ , en GPa) et la température de Debye ( $\theta_D$ , K).

Crystal	B(bohr <sup>3</sup> )	$\alpha(10^5 \text{ K}^{-1})$	S (J mol <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup> )	$C_V(\text{J mol}^{-1} \text{ K}^{-1})$
YAuGe	883.39	2.24	95.96	70.62
YAuSi	837.17	1.98	88.50	69.67

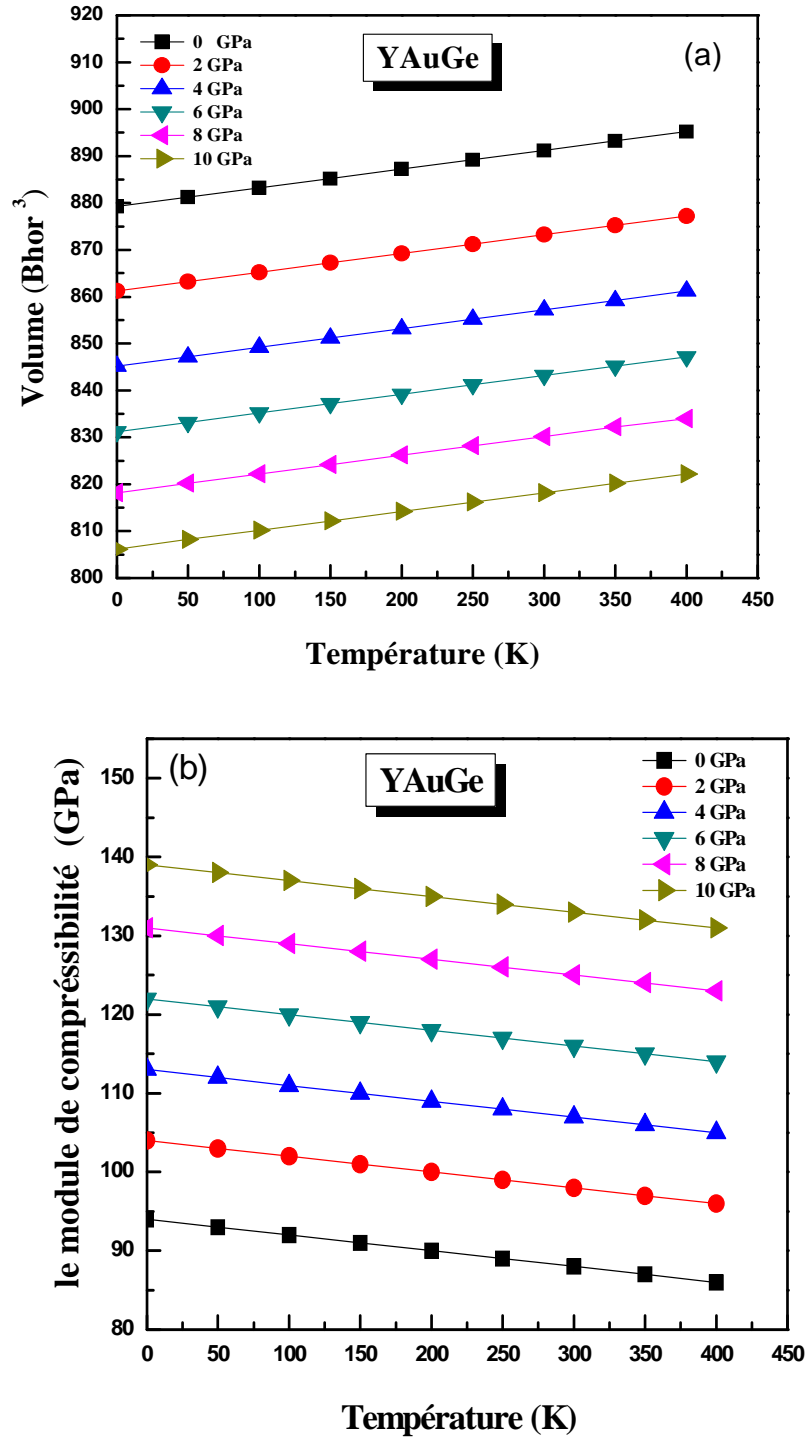


Fig.III.20: Variation du volume (a) et le module de compressibilité (b) de YAuGe avec la température.

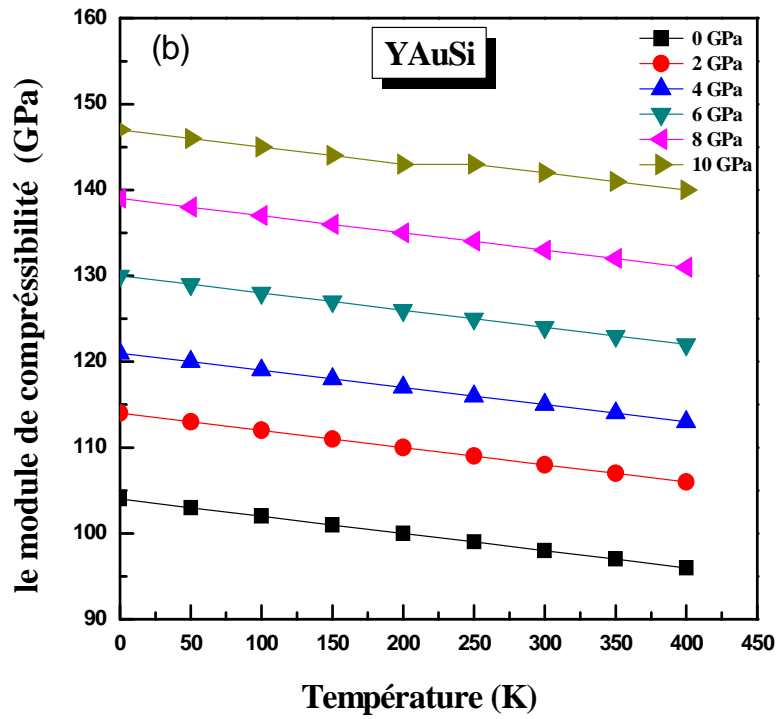
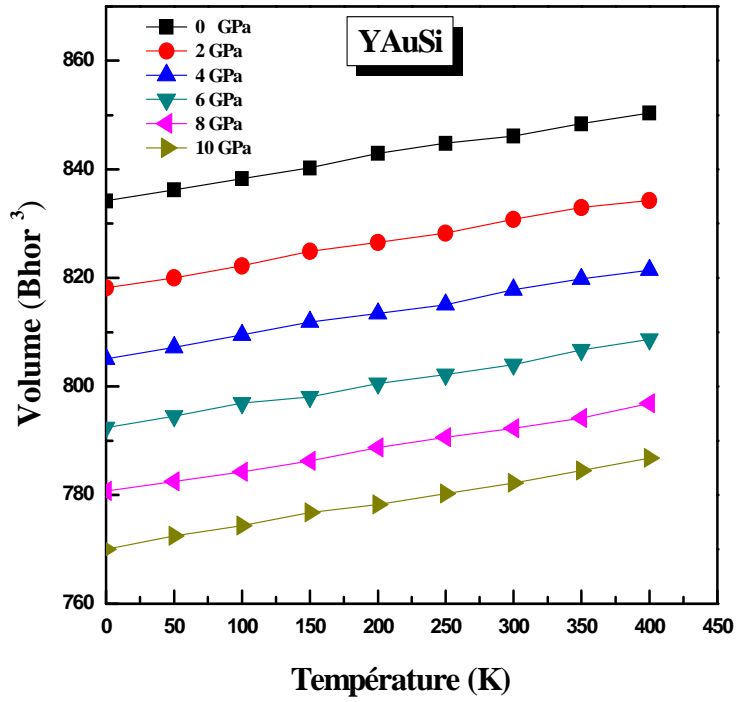
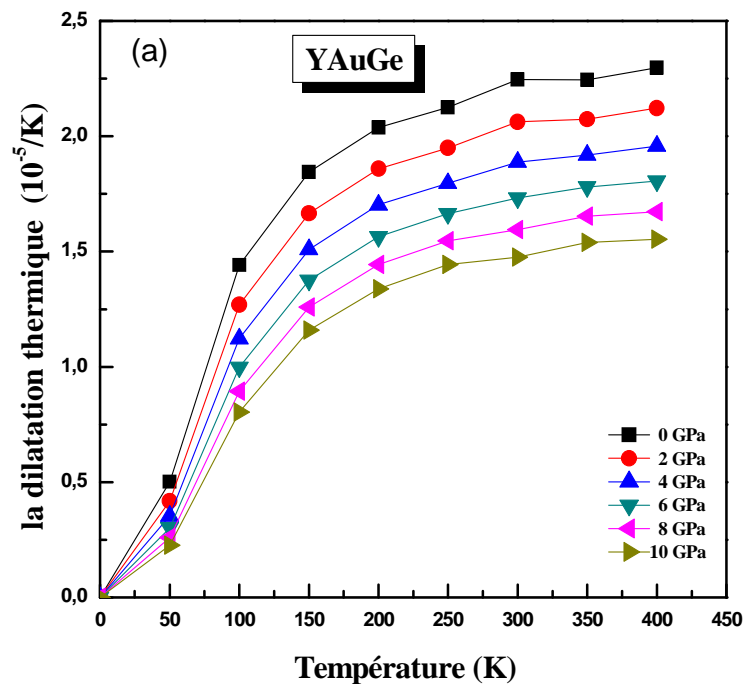
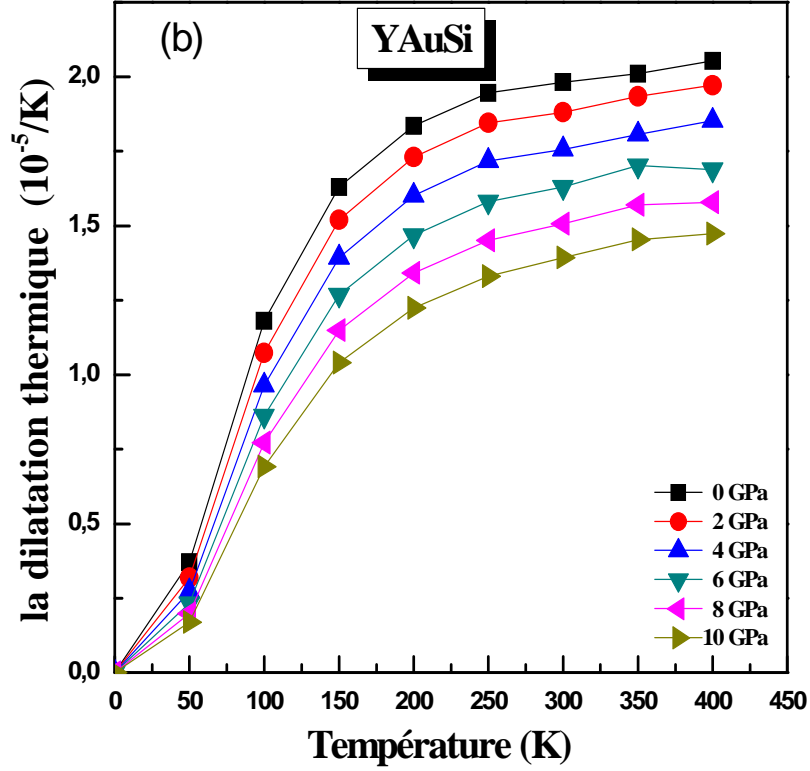


Fig.III.21: Variation du volume (a) et le module de compressibilité (b) de YAuSi avec la température.

Les figures (III.23 a, b) représentent l'effet du changement de la température sur la chaleur spécifique ( $C_V$ ). L'énergie ou le nombre de phonons requis pour augmenter la température du matériau d'un degré K est exprimée par la chaleur spécifique. Du point de vue expérimental, c'est la chaleur spécifique à pression constante  $C_p$  qui est déterminée pour les solides. Cependant elle diffère peu de la chaleur spécifique à volume constant  $C_V$  qui est une grandeur fondamentale. Elle représente la variation en température de l'énergie d'excitation thermique  $U$ , associée aux vibrations du réseau. Néanmoins, il est possible de la calculer à n'importe quelle température.

On observe qu'à basses températures, la chaleur spécifique des deux cristaux commence à varier sensiblement au dessous de 300 K. Les valeurs de  $C_V$  (voir tableau III.3) sont purement prédictives puisque nous ne disposons d'aucune donnée expérimentale.



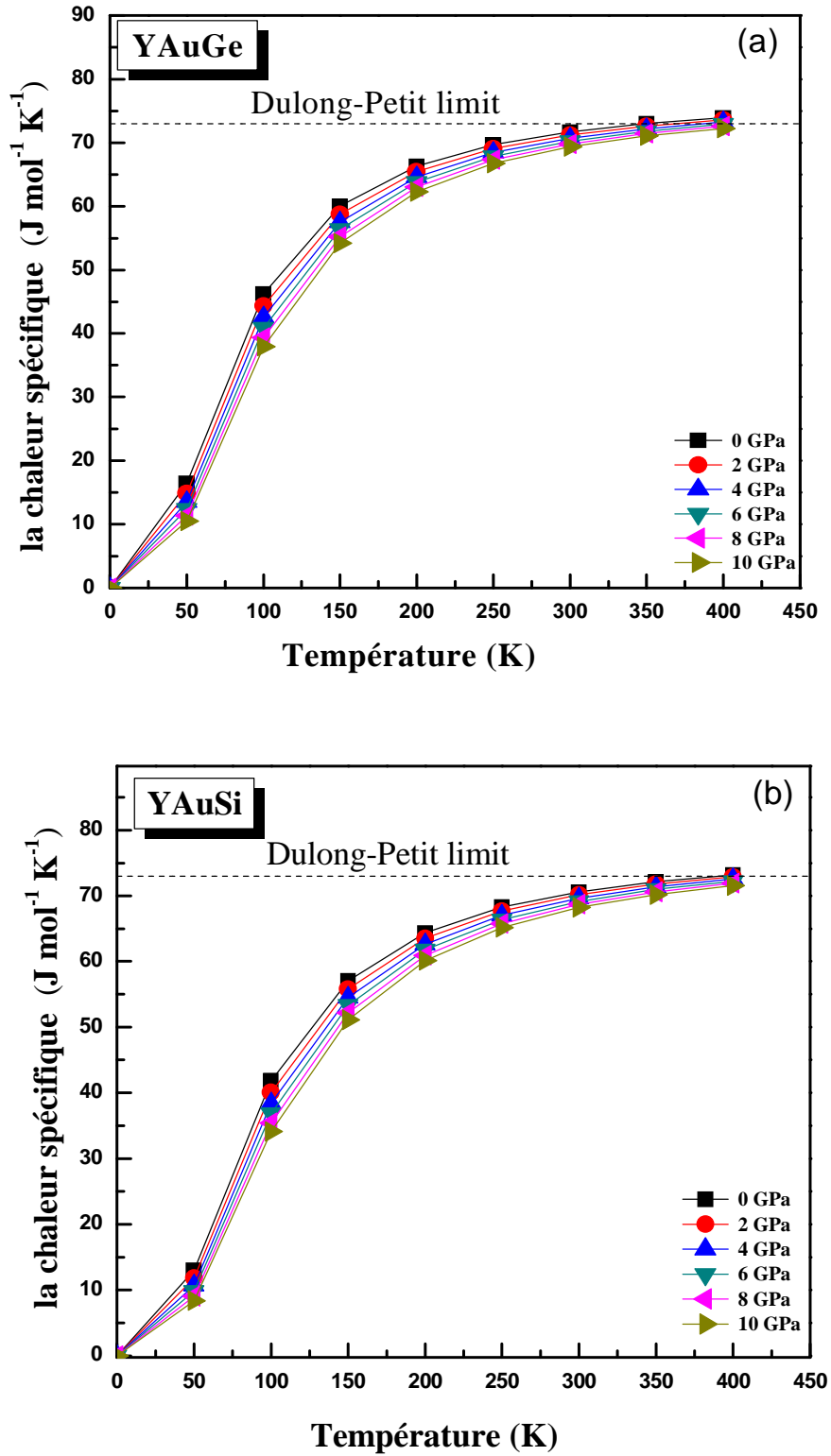


**Fig.III.22:** Variation de la dilatation thermique des cristaux YAuGe (a) YAuSi (b) avec la température.

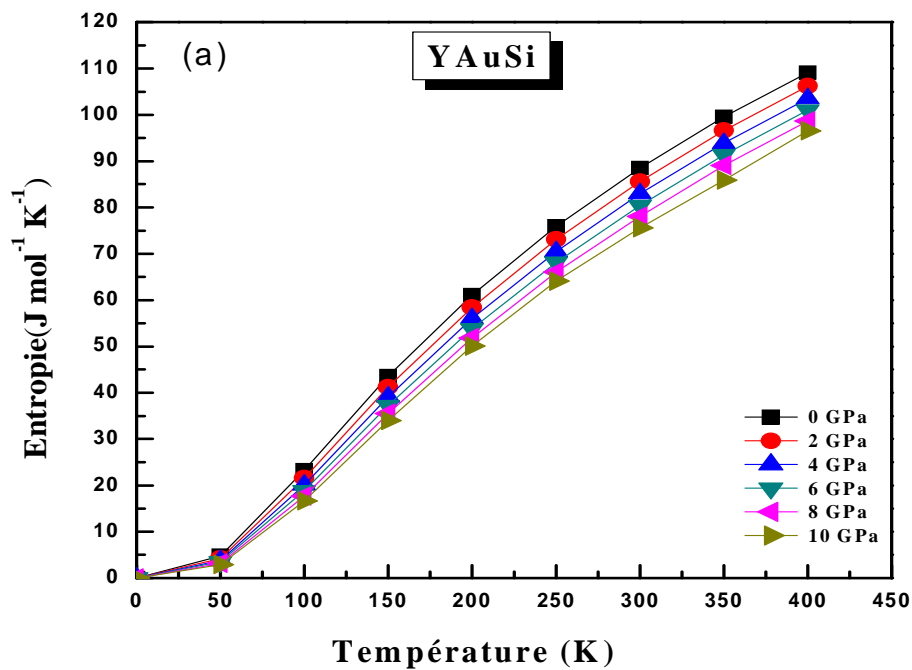
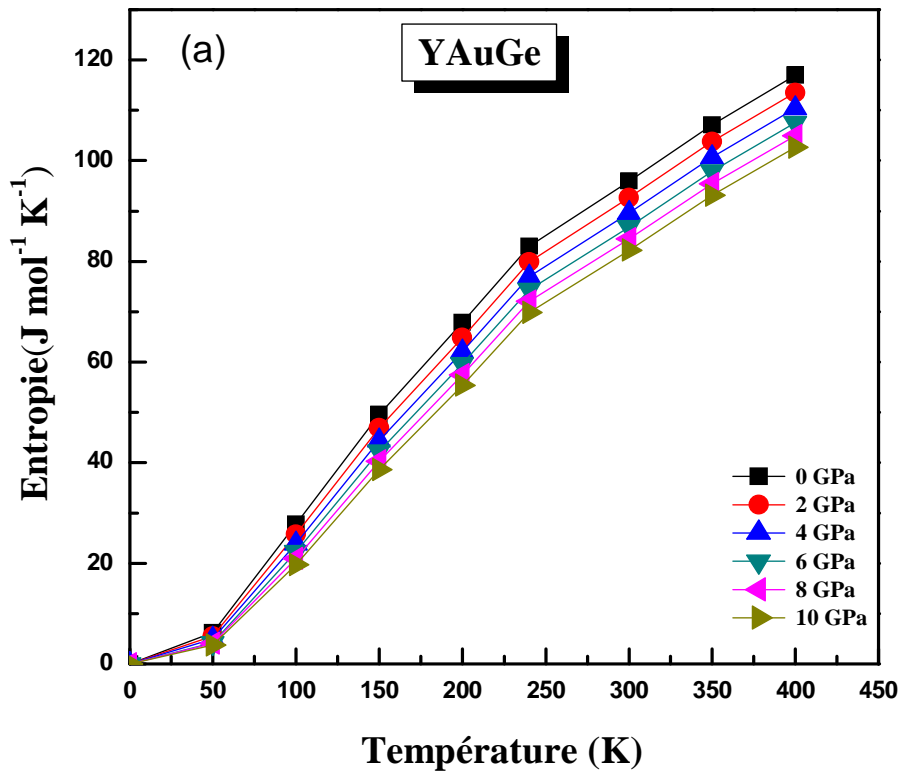
selon la relation simplifiée de Debye :

$$C_v = \frac{12\pi^4}{5} N_{k_B} \left( \frac{T}{\theta_D} \right)^3 = aT^3 \quad (\text{III.6})$$

avec  $N = n.N_A$  ; où  $n$  est le nombre d'atomes dans la formule chimique,  $N_A$  est le nombre d'Avogadro et  $k_B$  est la constante de Boltzmann. Le terme en  $T^3$  décrit la contribution des phonons à la chaleur spécifique. A hautes températures, la chaleur spécifique  $C_v$  obéit à la loi de Dulong-Petit [27] et tend vers une valeur de saturation  $\cong 3nN_Ak_B$ . Selon le calcul, on trouve respectivement les valeurs de  $70.62 \text{ J.mole}^{-1}.\text{K}^{-1}$  et  $69.67 \text{ J.mole}^{-1}.\text{K}^{-1}$  pour YAuGe et YAuSi respectivement.



**Fig.III.23:** Variation de la chaleur spécifique des cristaux YAuGe (a) YAuSi (b) avec la température.



**Fig.III.24:** Variation de l'Entropie des cristaux YAuGe (a) YAuSi (b) avec la température.

Enfin, dans la figure (III.24) on remarque que l'effet de la température sur l'entropie est aussi important que la pression car on voit que l'augmentation est presque linéaire pour chaque pression au-delà de 50°k, puis si l'on compare les valeurs de l'entropie à chaque pression et température pour YAuGe et YAuSi, nous pouvons noter que le premier alliage a une forte S que le deuxième. Enfin, nous pouvons classer nos composés parmi les matériaux qui peuvent devenir des systèmes désordonnés à température élevée.

## Conclusion

Dans la première partie de cette thèse nous avons réalisé une série de calculs *ab initio* pour déterminer diverses propriétés des alliages RETX (YAuGe, YAuSi). Cette thèse a permis d'élucider le statut actuel des calculs en théorie de la fonctionnelle de la densité et cela par la méthode des ondes planes linéarisées (FP-LAPW). Les simulations de type *ab initio* pouvaient compléter, voire même se substituer aux données expérimentales. Les calculs théoriques sont en mesure d'apporter un appui à l'expérience en confirmant des hypothèses ou en apportant une interprétation fondamentale à un phénomène concret. Dans les cas les plus délicats, on pourrait même présumer que la théorie puisse fournir des réponses fiables qui aideraient à la compréhension et à l'interprétation des phénomènes physico-chimiques difficiles à caractériser expérimentalement. Toutes les approches théoriques utilisées jusqu'à présent pour ce type de problème n'étaient qu'empiriques et ne permettaient pas d'accéder à des données structurales ou énergétiques suffisamment précises et fiables pour être utilisées telles quelles. L'utilisation d'une méthode plus fine comme la Théorie de la Fonctionnelle de la Densité, qui, par ailleurs, a déjà largement démontré ses capacités, est, donc, tout à fait justifiée pour traiter ces systèmes. La première partie des résultats est consacrée à évaluer les propriétés structurales et électroniques des deux composés h-YAuGe et h-YAuSi dans leur phase hexagonale le matériau demi-Heusler c-YAuPb cubique, y compris l'étude des propriétés électrostructurales de c-YAuGe et c-YAuSi dans la phase cubique (une phase artificielle). Les résultats révèlent que ces composés sont non-magnétiques et h-YAuX (X = Ge et Si) présentent un caractère métallique. Pour la structure cubique, nous avons trouvé le caractère isolant du matériau pour le c-YAuSi et matériau semi-conducteur pour le c-YAuGe tandis que le c-YAuPb présente un caractère métallique. Les paramètres de maille, le module de compressibilité ainsi que sa dérivée par rapport à la pression pour chaque matériau dans sa phase de l'état fondamental sont en bon accord avec les valeurs expérimentales. Globalement, ce type de calcul a permis principalement de mettre en évidence la nature des différentes liaisons chimiques présentes dans les matériaux h-YAuGe, h-YAuSi, c-YAuGe, c-YAuSi c-YAuPb.

Nous avons remarqué que l'intégration des effets thermiques dans le calcul des cristaux purs requiert un modèle de la dynamique associée à la vibration dans le solide. Pour cela, nous avons eu recours au modèle quasi harmonique de Debye, dans lequel les vibrations du cristal sont traitées comme un continuum isotopique, obtenu à partir des dérivées de

## *Conclusion*

l'énergie électronique totale par rapport au volume. Ce modèle fournit des résultats fondamentalement corrects et raisonnables, et en bon accord avec l'expérience. Les données que nous avons rassemblées sur les propriétés thermiques de ces cristaux sont nombreuses, et leur exploitation n'est pas encore terminée. Nous avons exposé ici leurs caractéristiques principales, et de nombreux détails pourraient être éclaircis par une analyse plus approfondie.

# Structural and electronic properties of non-magnetic intermetallic YAuX (X = Ge and Si) in hexagonal and cubic phases

A LEKHAL, F Z BENKHELIFA, S MĒÇABIH\*, B ABBAR and B BOUHAFS

Laboratoire de Modélisation et de Simulation en Sciences des Matériaux, Département de Physique, Faculté des Sciences, Université Djillali Liabès, Bp 89, Sidi Bel Abbes 22000, Algeria

MS received 20 August 2014; accepted 7 September 2015

**Abstract.** The structural and electronic properties of non-magnetic intermetallic YAuX (X = Ge and Si) crystallized in hexagonal phase have been investigated using the full potential linearized augmented-plane wave (FP-LAPW) method based on the density functional theory (DFT), within the generalized gradient approximation (GGA). The calculated lattice parameters were in good agreement with experiment. Also, the structural and electronic properties of the non-magnetic half-Heusler YAuPb compound including the artificial YAuX (X = Ge and Si) calculated in cubic phase were determined. It was found that the half-Heusler YAuPb compound presented metallic character. The results showed that YAuGe in cubic phase is a semiconductor whereas the cubic YAuSi is an isolator.

**Keywords.** DFT; FP-LAPW; intermetallics; electronic structure; density of states.

## 1. Introduction

A class of compounds that has attracted a great attention in recent years is RETX, where RE is a lanthanide element, T the transition element and X the main group element. This class offers a broad variety of different structure types [1,2] with interesting electronic and magnetic properties that show heavy Fermion behaviour [3,4], half-metallic properties [5,6], mixed valent behaviour in Eu, Yb and Ce compounds [7–12], giant magnetoresistance [13] superconductivity [8,14], etc.

Approximately 50 hexagonal RETX compounds crystallize in the LiGaGe structure, which can be thought of as a  $RE^{n+}$  ion stuffing a wurtzite  $(TX)^{n-}$  sublattice. In the past few years, many RETX compounds were determined as in the  $CaIn_2$  structure type (random distribution of T and X atoms). Later it was found that their correct structure is LiGaGe type with T and X atoms form separate lattices [15–17]. Its crystal structure is completely described by four parameters, the hexagonal cell parameters  $a$ ,  $c$  and the internal T and X atoms positional parameter  $z$  in  $(1/3, 2/3, z)$ . At this point it is interesting to look at or think about hexagonal analogues of cubic  $C1_b$  compounds. The prototype of this structure is known as LiGaGe (space group  $P6_3mc$ ). A number of experimental studies have been carried out on such ternary compounds. It was found that most of the compounds are reported in the disordered  $CaIn_2$  structure type. Their correct structure is the LiGaGe structure type, which belongs to a subgroup of  $P6_3mc$ . Cubic XYZ compounds with  $C1_b$  structure crystallize in the zinc-blende structure type in space

group ( $F\bar{4}3m$ ) with a cubic cell parameter close to 6.0 Å. The least and most electronegative elements are Y at  $(1/2, 1/2, 1/2)$  and Z at  $(0, 0, 0)$  forming a rock salt lattice. X are found at  $(1/2, 1/2, 1/2)$  in the centres of tetrahedra formed by Z, as well as by Y. Connecting X and Z reveals the stuffed zinc-blende lattice of the  $C1_b$  structure.

The intermetallic yttrium compounds YAuX (X = Ge and Si) are one such class of alloys belong to a large family of terminal RETX each crystallizing in a hexagonal LiGaGe-type structure, exhibits interesting structural and physical properties [18,19]. In the recent years, Lin *et al* [20] discovered several different paradigms of trivial and non-trivial topological ordering, including an intrinsically metallic nontrivial topological state in YAuPb which crystallized in the cubic  $C1_b$  phase. This structure represents famous alloys called half-Heusler materials but the focus was not on the properties of these materials because it is not the subject of this paper. Most importantly, it was proposed that in the half-Heusler family the topological insulator have gained great success experimentally. Topological insulator (TI) is of a new class of materials, which has a full insulating gap in the bulk but contains topologically protected conducting states on edges or surfaces [21–24].

Here density functional calculations were carried out [25] in order to investigate the ground state of each material in its stable structure (the crystal structures have been taken from the literature, except for the cubic compounds YAuGe and YAuSi in which case the compounds are artificial). These artificial compounds either have hexagonal crystal structure. Also, a systematic investigation was performed on the band topology of YAuPb, YAuGe and YAuSi in the cubic phase.

\*Author for correspondence (mecabihsa@yahoo.com)

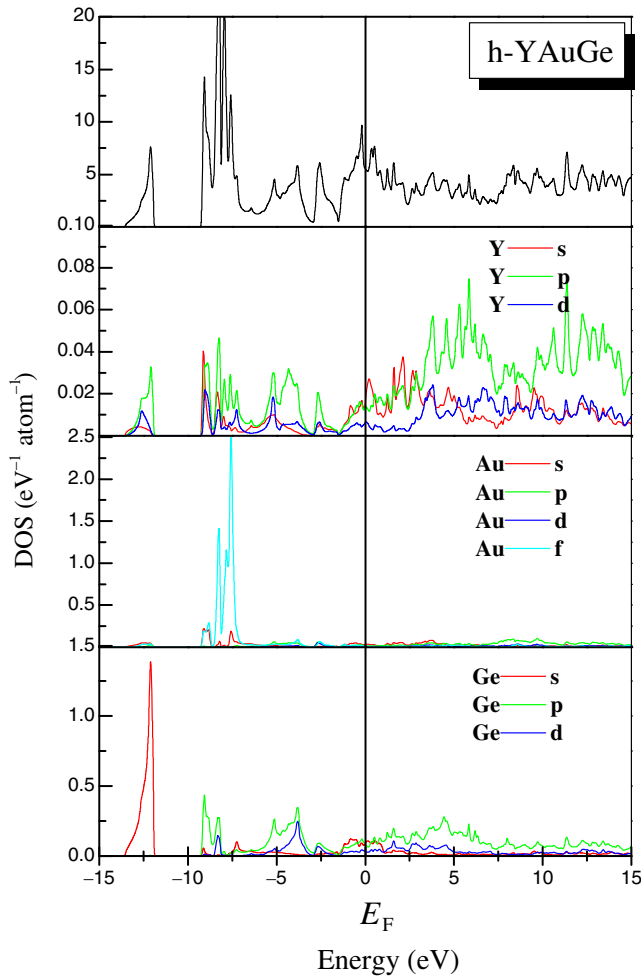
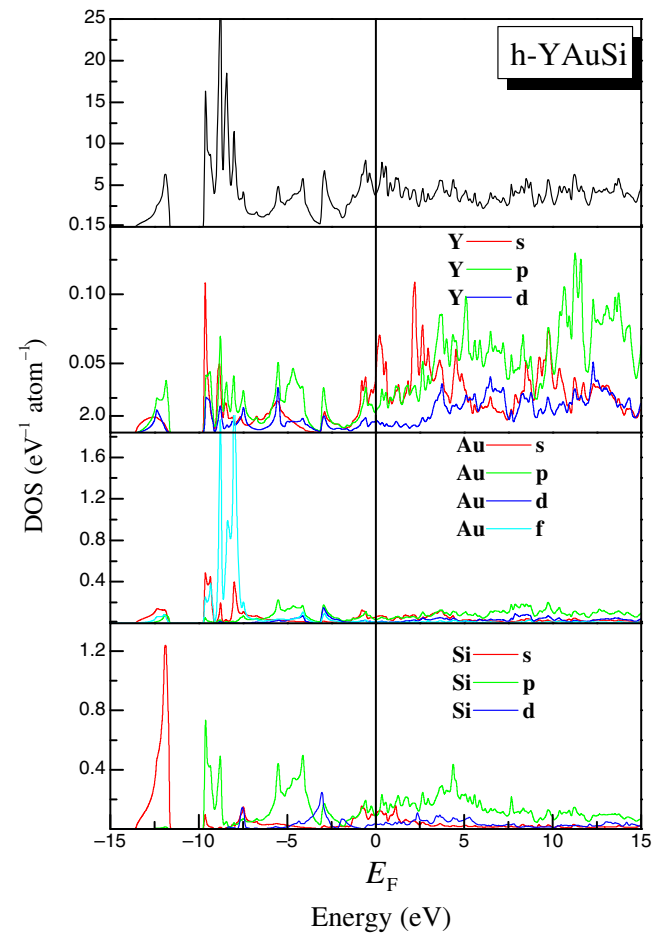
**Table 1.** Calculated lattice constants and bulk moduli for hexagonal YAuX (X = Ge and Si) and cubic YAuZ (Z = Ge, Si and Pb) using GGA.

Phase	Compounds	$a$ (Å)	$c$ (Å)	$c/a$	$B$ (GPa)
Hexagonal (LiGaGe)	YAuGe	4.459	7.800	1.773	97.04
		4.410 [30]	7.308 [30]	1.657 [30]	—
	YAuSi	4.330	7.499	1.731	104.51
		4.288 [31]	7.544 [32]	—	—
Cubique ( $Cl_b$ structure)	YAuGe	6.443	—	—	95.59
		6.380	—	—	102.78
	YAuPb	6.737	—	—	84.18
		6.73 [33]	—	—	—

The remainder of this paper is organized as follows: in Section 2, the method and the details of the calculations are given. In Section 3, the obtained structural and electronic results for h-YAuX (X = Ge and Si) in the hexagonal structure and c-YAuPb in the cubic phase as well as the properties of c-YAuX (X = Ge and Si) in cubic  $Cl_b$  structure are presented and discussed. Finally, a conclusion is given in Section 4.

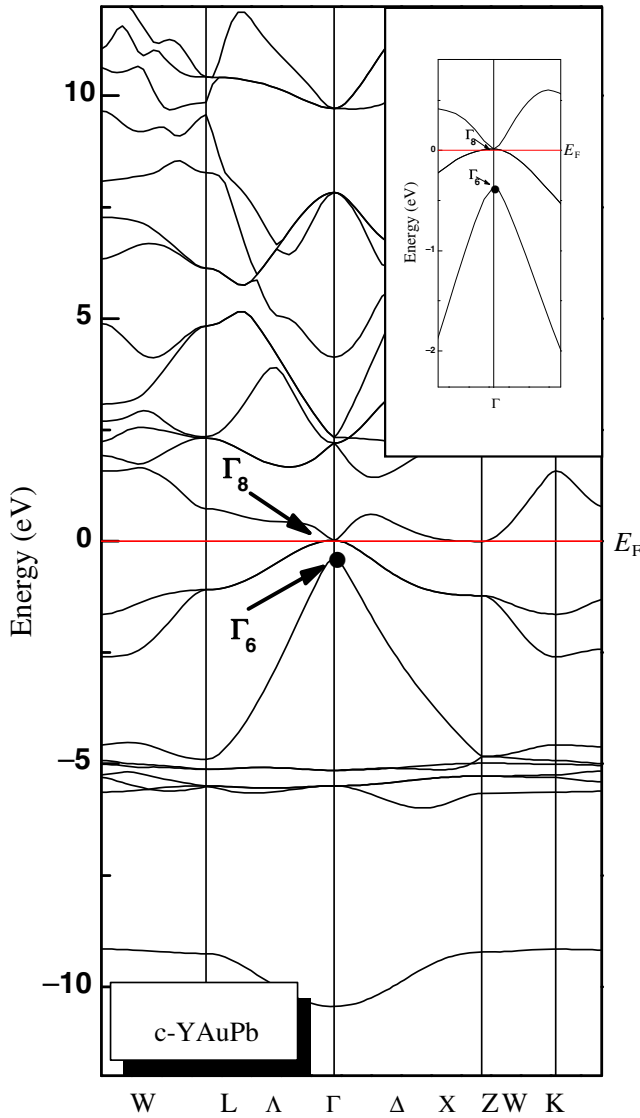
## 2. Computational method

First-principle calculations for the cubic and hexagonal phases of YAuZ (Z = Ge, Si and Pb) within density functional theory (DFT) was performed [25]. The Kohn–Sham equations were solved with the full potential linearized augmented-plane wave (FP-LAPW) technique, as implemented in the WIEN2K package [26]. In the present self-consistent calculations, a muffin-tin model for the crystal

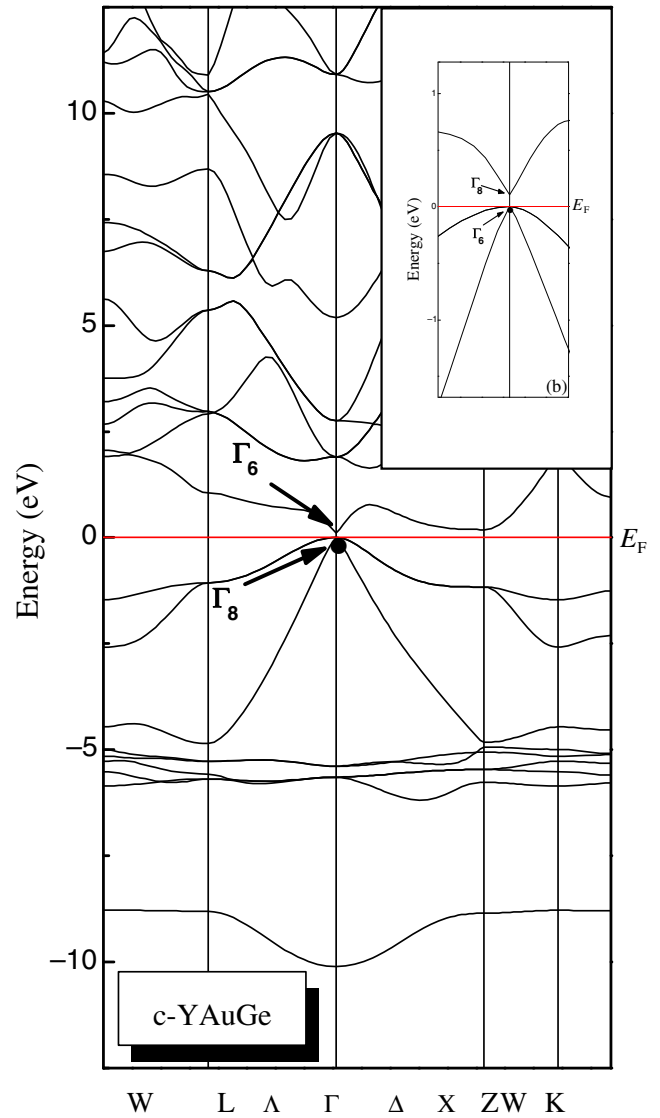
**Figure 1.** Total and partial density of states for YAuGe in hexagonal phase using GGA.**Figure 2.** Total and partial density of states for YAuSi in hexagonal phase using GGA.

potential is assumed and the unit cell is divided into two regions, within and outside the muffin-tin sphere. The electrons are separated into two groups, namely the core electrons whose charge densities are confined within the muffin-tin spheres and the valence electrons. The core electron states are considered fully relativistic by solving the Dirac equation, whereas the valence electrons are just treated as scalar relativistic. In both regions of the unit cell, different basis sets are used to expand the wave function, charge density and potential. Inside the non-overlapping spheres of muffin-tin radius (RMT) around each atom, a linear combination of radial solutions of the Schrödinger equation times the spherical harmonics are used, while the plane wave basis set is used in the interstitial region. In the calculations, yttrium ( $4d^1 5s^2$ ), gold ( $4f^{14} 5d^{10} 6s^1$ ), germanium ( $3d^{10} 4s^2 4p^2$ ), silicon ( $3s^2 3p^2$ ) and lead ( $4f^{14} 5d^{10} 6s^2 6p^2$ ) states are treated as valence electrons, and the muffin-tin radii of 2.0, 2.0, 2.1, 2.1 and 2.15 a.u. were used for Y, Au, Ge, Si and

Pb atoms, respectively. The exchange–correlation energy is in the form of Perdew–Burke–Ernzerhof (PBE) with generalized gradient approximations (GGA) [27]. The maximum value of angular momentum  $l_{\max} = 10$  was taken for the wave function expansion inside the atomic spheres. The parameter  $R_{\text{MT}} * K_{\max} = 8$ , where  $R_{\text{MT}}$  is the smallest muffin-tin radius and  $K_{\max}$  is the truncation for the modulus of reciprocal lattice vector, was used for the plane wave expansion of the wave functions in the interstitial region. The Monkhorst–Pack special  $k$ -point scheme with a 1500 special  $k$ -points in the Brillouin zone were used for YAuGe, YAuSi and YAuPb compounds. The criterion of convergence for energy was chosen as  $10^{-4}$  (Ryd). The electron states were treated in a scalar relativistic approximation. Using the energy eigenvalues and eigenvectors at these points, the density of states (DOS) was determined by the tetrahedral integration method [28].



**Figure 3.** Calculated band structure for YAuPb.



**Figure 4.** Calculated band structure for YAuGe in cubic phase using GGA.

### 3. Results and discussion

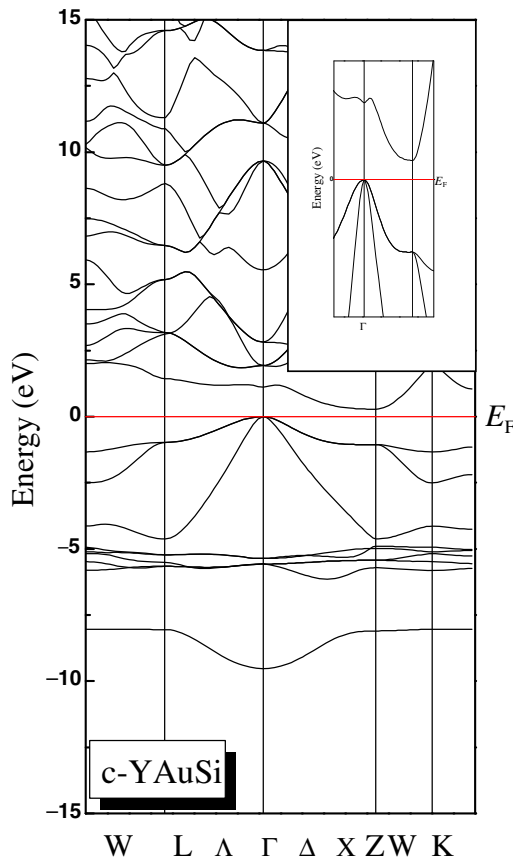
#### 3.1 Structural properties of *h*-YAuX, *c*-YAuX (*X* = Ge and Si) and *c*-YAuPb

The lattice constants for YAuGe and YAuSi in both hexagonal (space group  $P6_3mc$ ) and cubic  $C1_b$  (space group  $F\bar{4}3m$ ) structures and for YAuPb in  $C1_b$  structure are optimized. The calculated total energies at many different volumes around equilibrium were fitted by Murnaghan's equation of state [29] in order to obtain the structural properties for both the hexagonal and cubic phases. It was confirmed that the non-spin-polarized configuration is lower in energy than the ferromagnetic case for all compounds in both phases. The crystal structure of RETX is completely described by four parameters, the hexagonal cell parameters  $a$ ,  $c$  and the internal T and X positional parameters ( $1/3$ ,  $2/3$ ,  $1/2-z$ ) where  $z$  is different for T and X. The calculated lattice constants and bulk modulus in both phases are presented in table 1 along with the experimental data [30–32]. When the  $c/a$  ratio is optimized, a maximum deviation of 7.0% from the experimental value for YAuGe alloy is found. Generally, the results are in reasonable agreement with the experimental values. However, the YAuPb alloy is considered as half-Heusler material and as it is well known, the half-Heusler alloys con-

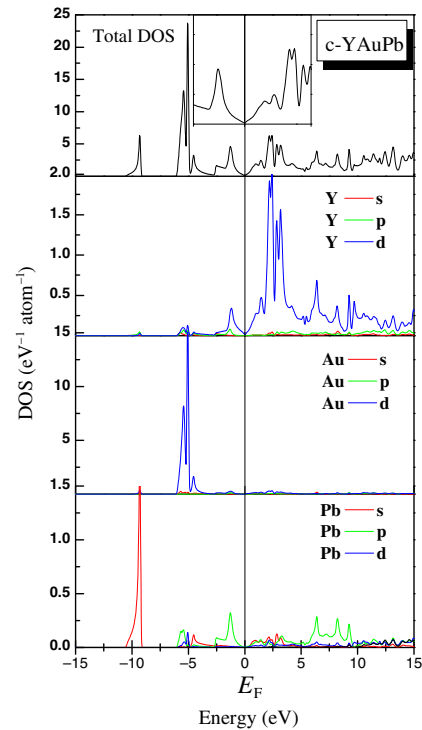
taining with  $C1_b$  structure crystallize in the zinc-blende structure type in space group ( $F\bar{4}3m$ ) with a cubic cell parameter close to 6.0 Å. Our calculated lattice parameter of YAuPb is very close to the available experimental data [33]. Values of 6.44 and 6.38 Å for *c*-YAuGe and *c*-YAuSi, respectively, are obtained. Comparing the calculated bulk modulus of the three materials in cubic phase, it is noted that the value obtained for *c*-YAuSi is much more important that reflects its hardness.

#### 3.2 Electronic properties of *h*-YAuGe and *h*-YAuSi

The calculated total densities of states (TDOS) and the partial density of states (PDOS) near Fermi level are presented in figure 1 for *h*-YAuGe and figure 2 for *h*-YAuSi. Here and in all following figures, energies are referred to the Fermi level ( $E_F$ ). The features of the occupied densities of states for both alloys are quite similar. The valence and conduction bands overlap considerably and there is no band gap at the Fermi level  $E_F$  for both compounds. As a result, the *h*-YAuX compound will exhibit metallic properties. There is a strong hybridization in the energy region from  $-9$  eV to the Fermi level, being characteristic of Y *s*-*p*-*d*, Au *f* and Ge *p* states, which indicate the covalent interaction between them. The bonding bands above the Fermi level are mainly attributed to Y *s*-*p*-*d* states, while the Au *p* and Ge *p* orbitals contribute a little to the density of states. Therefore, it was observed from  $-7$  to  $-10$  eV that the Au *f* states split a strong sharp peak, which hybridize with other orbitals and Y *p* split some sharp peaks above Fermi level. It also can be seen that the



**Figure 5.** Calculated band structure for YAuSi in cubic phase using GGA.



**Figure 6.** Total and partial density of states for YAuPb.

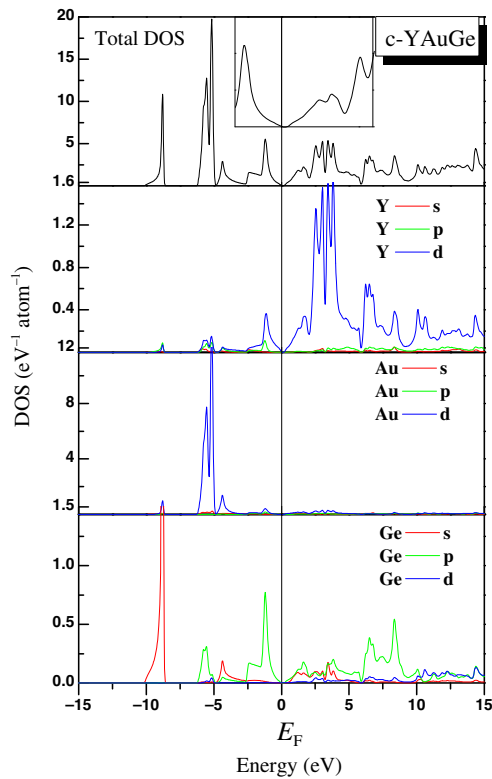
contributions from the d orbital of Ge and Si atoms are relatively small but not negligible in this region. Finally, Y p and Ge s states are mentioned, which are found below  $-10$  eV but these are expected to play little role in the bonding.

### 3.3 Electronic properties of $c$ - $YAuZ$ ( $Z = Ge, Si$ and $Pb$ )

Figures 3–5 present the pictures of the calculated band structures of the cubic ternary materials,  $c$ - $YAuPb$ ,  $c$ - $YAuGe$  and  $c$ - $YAuSi$ , respectively. A common characteristic of these materials is that the top of the valence band is located at the  $\Gamma$  point.

One can notice a presence of a gap above the Fermi level in all compounds except for  $YAuPb$ . The valence and conduction bands are well separated without crossing each other. The band inversion occurs in  $YAuPb$ , but low energy properties in this compound are complicated by another set of conduction bands that comes below the Fermi energy to form electron pockets near X. It is found that  $YAuPb$  presents metallic character. The results agree with the recent calculations of Lin *et al* [20] who found that  $YAuPb$  is topologically nontrivial metal (or ‘topological metal’). Al-Sawai *et al* [34] studied  $YAuPb$  using the modified Becke and Johnson potentials on the local density approximation (MBJLDA) [35] based on DFT. They found that  $YAuPb$  presents a semi-metal character.

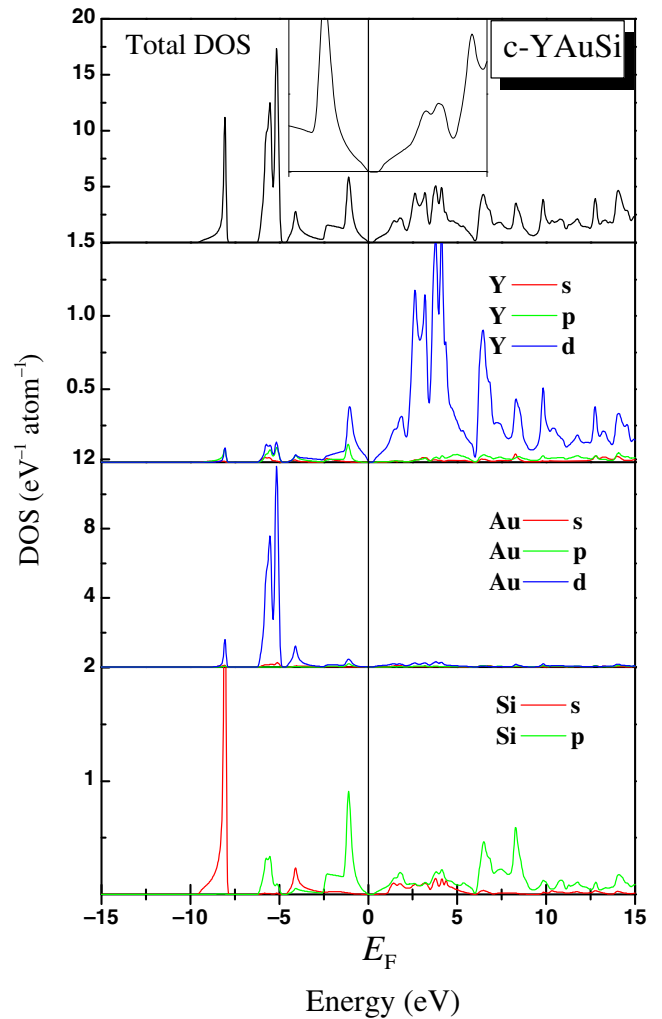
The band structure of  $c$ - $YAuGe$  is different to that of  $YAuPb$ . It exhibits natural band ordering (s-like  $\Gamma_6$  states lie



**Figure 7.** Total and partial density of states for  $YAuGe$  in cubic phase using GGA.

above the p-like  $\Gamma_8$  states) and opens a direct gap at the  $\Gamma$  point, indicating them to be semiconductor. The s-type bands in  $YAuSi$  are above  $E_F$ , and are unoccupied meaning that  $c$ - $YAuSi$  is an insulator.

Figure 6 illustrates the calculated TDOS and PDOS of  $YAuPb$  in cubic phase. Comparing the DOS with the band structure it is observed that the strongest bands in the energy range around  $-10$  eV, mainly originate from the Pb s states. The bands around Fermi level are due to a small contribution from the d states of yttrium with a strong hybridization between the s–p states of the gold and the lead. Accordingly, one can see the Pb p levels arise above the s levels, leading to an inverted band structure. The TDOS of  $YAuPb$  exhibits a zero gap in which valence and conduction bands touch at the  $\Gamma$  point. Figure 7 shows TDOS and PDOS of  $c$ - $YAuGe$ , the conduction band is mainly dominated by Y d states whereas in the valance band Au d states split some sharp peaks. In this energy range the same contribution of Y and Au d states can be seen for cubic  $YAuSi$  in figure 8. Hence the density of states of  $c$ - $YAuGe$  and  $c$ - $YAuSi$  shows almost narrow dispersion at Fermi level which slightly separates the valence and



**Figure 8.** Total and partial density of states for  $YAuSi$  in cubic phase using GGA.

conduction bands. Thus, c-YAuGe presents a direct band gap at the  $\Gamma$  point and c-YAuSi shows an indirect band gap  $\Gamma$ -X.

#### 4. Conclusion

In conclusion, first-principle calculations were performed based on the FP-LAPW method within the GGA to evaluate the structural and electronic properties of intermetallic hexagonal YAuGe and YAuSi compound and the half-Heusler cubic YAuPb, including the study of artificial YAuGe and YAuSi in cubic phase. The results reveal that these compounds are non-magnetic and h-YAuX (X = Ge and Si) show metallic nature. For the cubic structure we found the character of insulator material for c-YAuSi and semiconductor material for c-YAuGe whereas YAuPb presents a metallic character.

#### References

- [1] Hoffmann R D and Pöttgen R 2001 *Z. Kristallogr.* **216** 127
- [2] Pöttgen R and Johrendt D 2000 *Chem. Mater.* **12** 875
- [3] Dhar S K, Nabudripad N and Vijayaraghavan R 1988 *J. Phys. F: Met. Phys.* **18** L41
- [4] Karla I, Pierre J and Ouladdiaf B 1998 *Physica B* **253** 215
- [5] Fuji H, Uwatoko Y, Akayama M, Satoh K, Maeno Y, Fujita T, Sakurai J, Kanimura H and Okamoto T 1987 *Jpn. J. Appl. Phys. (Suppl.)* **26** 549
- [6] Slebarski A, Glogowski W, Jezierski A, Czopnik A and Zygmunt A 2004 *Phys. Rev. B* **70** 184429
- [7] Adroja D T, Malik S K, Padalia S N, Walia R and Vijayaraghavan 1990 *Phys. Rev. B* **42** 2700
- [8] Canepa F and Cirafici S 1996 *J. Alloys Compd.* **232** 71
- [9] Cirafici S, Palenzona and Canepa 1985 *J. Less-Common Met.* **107** 179
- [10] Felser C, Cramm S, Johrendt D, Mewis A, Jepsen O, Hohlneicher G, Eberhardt W and Andersen O K 1997 *Europhys. Lett.* **40** 85
- [11] Ksenofontov V, Kandpal Hem C, Enslin J, Waldeck M, Johrendt D, Mewis A, Güttlich P and Felser C 2006 *Europhys. Lett.* **74** 672
- [12] Takabatake T, Nakazawa Y and Ishikawa 1987 *Jpn. J. Appl. Phys. (Suppl.)* **26** 547
- [13] Pierre J, Karla I and Kaczmarek K 1999 *Physica B* **259** 845
- [14] Malik S K, Takeya H and Gschneider K A 1993 *J. Phys. Rev. B* **48** 9858
- [15] Baran S, Leciejewicz J, Hofmann P and Szytula A 1998 *J. Alloys Compd.* **275** 541
- [16] Baran S, Leciejewicz J, Stüsser M, Szytula A and Tomkowicz Z 1997 *Solid State Commun.* **101** 631
- [17] Baran S, Leciejewicz J, Stüsser M, Szytula A, Zygmunt A and Ivanov V 1996 *J. Phys.: Condens. Matter.* **8** 8397
- [18] Fornasini M L, Iandelli A and Pani M 1992 *J. Alloys Compd.* **187** 243
- [19] Schnelle W, Pöttgen R, Kremer R KGmelin E and Jepsen O 1997 *J. Phys.: Condens. Matter* **9** 1435
- [20] Lin H, Andrew Wray L, Xia Y, Xu S, Jia S, Cava R J, Bansil A and Hasan M Z 2010 *Nat. Mater.* **9** 546
- [21] Zhang H, Liu C X, Qi X L, Dai X, Fang Z and Zhang S C 2009 *Nat. Phys.* **5** 438
- [22] Qi X L and Zhang S C 2010 *Phys. Today* **63** 33
- [23] Moore J E 2010 *Nature* **464** 194
- [24] Hasan M Z and Kane C L 2010 *Rev. Mod. Phys.* **82** 3045
- [25] Hohenberg P and Kohn W 1964 *Phys. Rev. B* **64** 136
- [26] Blaha P, Schwarz K, Madsen G K H, Kvasnicka D and Luitz J 2001 *WIEN2K, an augmented-plane-wave+local orbitals program for calculating crystal properties* (Wien, Austria: Karlheinz Schwarz, Techn.) ISBN 3-9501031-1-2
- [27] Perdew J P, Burke S and Ernzerhof M 1996 *Phys. Rev. Lett.* **77** 3865
- [28] Rath J and Freeman A J 1975 *Phys. Rev. B* **11** 2109
- [29] Murnaghan F D 1944 *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **30** 5390
- [30] Pöttgen R, Borrmann H, Felser C, Jepsen O, Henn R, Kremer R and Simon K 1996 *J. Alloys Compd.* **235** 170
- [31] Landelli A 1983 *J. Less-Common. Met.* **90** 123
- [32] Mungli A, Albinati A and Hewat A W 1984 *J. Less-Common. Met.* **97** L1
- [33] Marazza R, Rossi D and Ferro R 1988 *J. Less-Common. Met.* **138** 189
- [34] Al-Sawai W, Lin H, Markiewicz R S, Wray L A, Xia Y, Xu S Y, Hasan M Z and Bansil A 2010 *Phys. Rev. B* **82** 125208
- [35] Tran F and Blaha P 2009 *Phys. Rev. Lett.* **102** 226401