

République Algérienne Démocratique et Populaire  
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique  
Université Larbi Tébessi-Tébessa  
Faculté des Sciences Exactes et des Sciences de la Nature et de la Vie  
Département : Sciences de la Matière



## MÉMOIRE DE MASTER

Domaine : **Sciences de la matière**

Filière : **Physique**

Option : **Physique de la matière condensée**

Thème

### *Étude* des propriétés physiques de composé ternaire **LiZnAs**: étude ab-initio

Présenté par :

❖ **MEBARKIA Aimen**

❖ **DEBAILIA Aimen Abd-Erraouf**

Devant le jury :

<b>RAOUAG Nouari</b>	M.C.A	Université Larbi Tébessi	Président
<b>Tag Med Amine</b>	M.C.B	Université Larbi Tébessi	Rapporteur
<b>KAIBI Amel</b>	M.A.A	Université Larbi Tébessi	Examineur

Date de soutenance : **24/06/2019**

République Algérienne Démocratique et Populaire  
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique  
Université Larbi Tébessi-Tébessa  
Faculté des Sciences Exactes et des Sciences de la Nature et de la Vie  
Département : Sciences de la Matière



## MÉMOIRE DE MASTER

Domaine : **Sciences de la matière**

Filière : **Physique**

Option : **Physique de la matière condensée**

Thème

### *Étude* des propriétés physiques de composé ternaire **LiZnAs**: étude ab-initio

Présenté par :

❖ **MEBARKIA Aimen**

❖ **DEBAILIA Aimen Abd-Erruouf**

Devant le jury :

<b>RAOUAG Nouari</b>	M.C.A	Université Larbi Tébessi	Président
<b>TAG Med Amine</b>	M.C.B	Université Larbi Tébessi	Rapporteur
<b>KAABI Amel</b>	M.A.A	Université Larbi Tébessi	Examineur

Date de soutenance : **24/06/2019**



**Déclaration sur l'honneur de non-Plagiat**  
 (À joindre obligatoirement au mémoire; Remplic et signée)



Nous soussignons

Nom, prénom: **Mebarikia Aimen & Debailia Aimen Abd Errabouf**

N° de carte d'étudiant: (1) **34022141/2014** (2) **4019417/2012**

Régulièrement inscrits (es) en **Master au Département Sciences de la Matière**

Année universitaire: **2018/2019**

Domaine: **Sciences de la matière**

Filière: **Physique**

Spécialité: **Matière condensée**

Intitulé du mémoire: **Etude des propriétés physiques de composé ternaire  
 LiZnAs: étude abs-initia**

Attestons que notre mémoire est un travail original et que toutes les sources utilisées ont été indiquées dans leur totalité. Nous certifions également que nous n'avons ni recopié ni utilisé des idées ou des formulations tirées d'un ouvrage, article, ou mémoire, en version imprimée ou électronique, sans mentionner précisément leur origine et que les citations intégrales sont signalées entre guillemets.

Sanctions en cas de plagiat prouvé:

Les étudiants seront convoqués devant le conseil de discipline, les sanctions prévues selon la gravité du plagiat sont:

- L'annulation du mémoire avec possibilité de le refaire sur un sujet différent.
- L'exclusion d'une année du master.
- L'exclusions définitive.



Fait à Tébessa, le: **04/07/2019**

Signature des étudiants (es):

(1): **Aimen**

(2): **Debailia**

## Remerciements

*Un très grand merci au bon **DIEU** qui est toujours présent avec moi dans le meilleur et dans le pire.*

*Avant de décrire ce travail de recherche que j'ai effectué au sein du Laboratoire d'étude de physique théorique et appliqué (LPAT), Département de Physique de l'université Tébessa, je tiens à exprimer mes remerciements à un certain nombre des personnes.*

*Mes remerciements vont tout d'abord à mon encadreur Monsieur **Tag Med Amine**, docteur à l'université de Tébessa, qui m'a fait l'honneur d'accepter la direction de cette mémoire et pour l'intérêt qu'il a porté à mon travail.*

*J'exprime ma profonde gratitude à Monsieur **RAOUAG Nouari**, Docteur à l'université de Tébessa, pour l'honneur qu'il m'a fait d'accepter la présidence du jury de thèse.*

*Je tiens à remercier vivement le membre du jury, Mme **KAABI Amel**, Docteur à l'université de Tébessa, qui a accepté de juger et examiner ce travail.*

*Bien évidemment, je n'oublie pas, Monsieur **Belghit Rafik**, Phd à l'université de Annaba pour son aide et sa contribution qui a mené ce travail à terme.*

*Enfin, j'exprime ma profonde gratitude à ma famille et tous ceux qui m'ont soutenu tout au long de ce travail et qui ont largement contribué à son aboutissement.*

Dédicace

**JE DÉDIE CE TRAVAIL :**

**À MON CHER PÈRE**

**À MA CHÈRE MÈRE**

**À MES SŒURS ET À MES FRÈRES**

**À TOUS MES AMIS**

## Abstract

In this work, we have carried out *ab-initio* calculations to evaluate the structural, electronic and optical properties of the ternary compound LiZnAs, using the linearized augmented plane wave method (FP-LAPW) within the density functional theory (DFT), implemented in Wien2k code. Two different approximations were used; the local density approximation (LDA) and generalized gradient approximation (GGA) for the exchange and correlation potential. The structural properties are studied in three phases  $\alpha$ ,  $\beta$  and  $\gamma$ , the lattice parameter  $a$ , the bulk modulus  $B$  and its first derivative  $B'$ , the transition pressure and the stable structure are evaluated. Moreover, we have investigated the band structures, the partial and total density of states and charge density as electronic properties of the three phases of LiZnAs are calculated. Finally we have studied the optical properties of this compound by analyzing the real part and imaginary part of the dielectric function.

**Key-words:** FP-LAPW, LiZnAs, structural properties, electronic properties, optical properties.

## Résumé:

Dans ce travail, nous avons effectué des calculs *ab-initio* pour évaluer les propriétés structural, électroniques et optiques du composé ternaire LiZnAs, on utilisant la méthode des ondes planes augmentées linéarisées (FP-LAPW) sous le cadre de la théorie fonctionnelle de la densité (DFT), implémentée dans le code Wien2k. Deux approximations différentes ont été utilisées, l'approximation de densité locale (LDA) et l'approximation de gradient généralisée (GGA) pour le potentiel d'échange et de corrélation. Les propriétés structurales sont étudiées en trois phases  $\alpha$ ,  $\beta$  et  $\gamma$ , le paramètre de réseau  $a$ , le module de compressibilité  $B$  et sa première dérivée  $B'$ , la pression de transition et la structure stable sont évaluées. De plus, nous avons étudié les structures de bande, la densité partielle et totale des états et la densité de charge de les trois phases de LiZnAs, qui sont calculées comme propriétés électroniques. Nous avons étudié les propriétés optiques de cette phase en analysant la partie réelle et imaginaire de la fonction diélectrique.

**Mots Clés:** FP-LAPW, LiZnAs, propriétés structurals, propriétés électroniques, propriétés optiques.

## الملخص :

في هذا العمل قمنا باستعمال حساب ab-initio وذلك للتحقيق في الخصائص البلورية والإلكترونية والضوئية للمركب الثلاثي LiZnAs ولهذا الغرض استعملنا برنامج wien2k والذي يعتمد على طريقة (FP-LAPW) التي تدرج تحت إطار نظرية دالة الكثافة حيث استعملنا تقريب LDA و GGA من أجل الكمون المتبادل والمتعلق . الخواص البلورية تم دراستها بالنسبة للأطوار الثلاثة  $\alpha$  ,  $\beta$  ,  $\gamma$  حيث تم حساب كل من الثوابت البلورية ومعامل الإنضغاطية B ومشتقه الأول B' كما تم تبيان الطور الأكثر استقرار وحساب ضغط الانتقال بمساهمة الأطوار . ثم قمنا بحساب عصابات الطاقة و كثافة الحالات والتوزيع الشحني على أنها الخواص الإلكترونية وفي النهاية قمنا بحساب الخواص الضوئية

### الكلمات المفتاحية:

FP-LAPW, LiZnAs, الخواص البلورية, الخواص الإلكترونية, الخواص الضوئية.

# Sommaire

<b>Introduction Générale.....</b>	<b>01</b>
-----------------------------------	-----------

## **Chapitre I. Théorie de la fonctionnelle de la densité**

I.1 Introduction.....	05
I.2 Equation de Schrödinger pour un cristal.....	06
I.3 Les différentes approximations.....	07
I.3.a Approximation de Born-Oppenheimer.....	07
I.3.b Approche de Hartree.....	08
I.3.c Approximation de Hartree-Fock.....	10
I.4 Théorie de la fonctionnelle de densité (DFT).....	11
I.4.a Introduction.....	11
I.4.b Théorème de Hohenberg-Kohn.....	11
I.4.c Les équations de Kohn et Sham.....	12
I.4.d Echange et corrélation.....	13
I.4.e Approximation de la densité locale (LDA).....	14
I.4.f Approximation du gradient généralisé (GGA).....	14
I.5 Solution de l'équation de Kohn-Sham à une particule .....	15

Références

## **Chapitre II. Méthode des ondes planes augmentées linéarisées**

II.1 Introduction.....	18
II.2 La méthode des ondes planes augmentées et linéarisées (FP-LAPW).....	19
II.2.a Introduction.....	19
II.2.b La méthode des ondes planes augmentées (APW).....	19
II.2.c La méthode LAPW .....	22
II.2.c.1 La méthode LAPW+lo.....	24
II.2.d Les fonctions de base.....	25
II.2.d.1 Les fonctions radiales non relativistes.....	25
II.2.d.2 Les fonctions radiales relativistes.....	26
II.2.e La détermination des coefficients $A_{lm}$ et $B_{lm}$ .....	27
II.2.f Représentation de la densité de charge et du potentiel.....	28

II.2.f.1 Le potentiel coulombien.....	28
II.2.f.2 Le potentiel d'échange et de corrélation.....	29
II.3 Le code Wien2k.....	30

Références

### **Chapitre III. Discussion des résultats**

III.1. Introduction.....	35
III.2. Détails de calcul.....	35
III.3. Discussion des résultats .....	36
III.3.1 Propriétés structurale .....	36
III.3.2. Les propriétés électroniques.....	41
III.3.3. Propriétés optiques.....	50

Références

<b>Conclusion générale.....</b>	<b>56</b>
---------------------------------	-----------

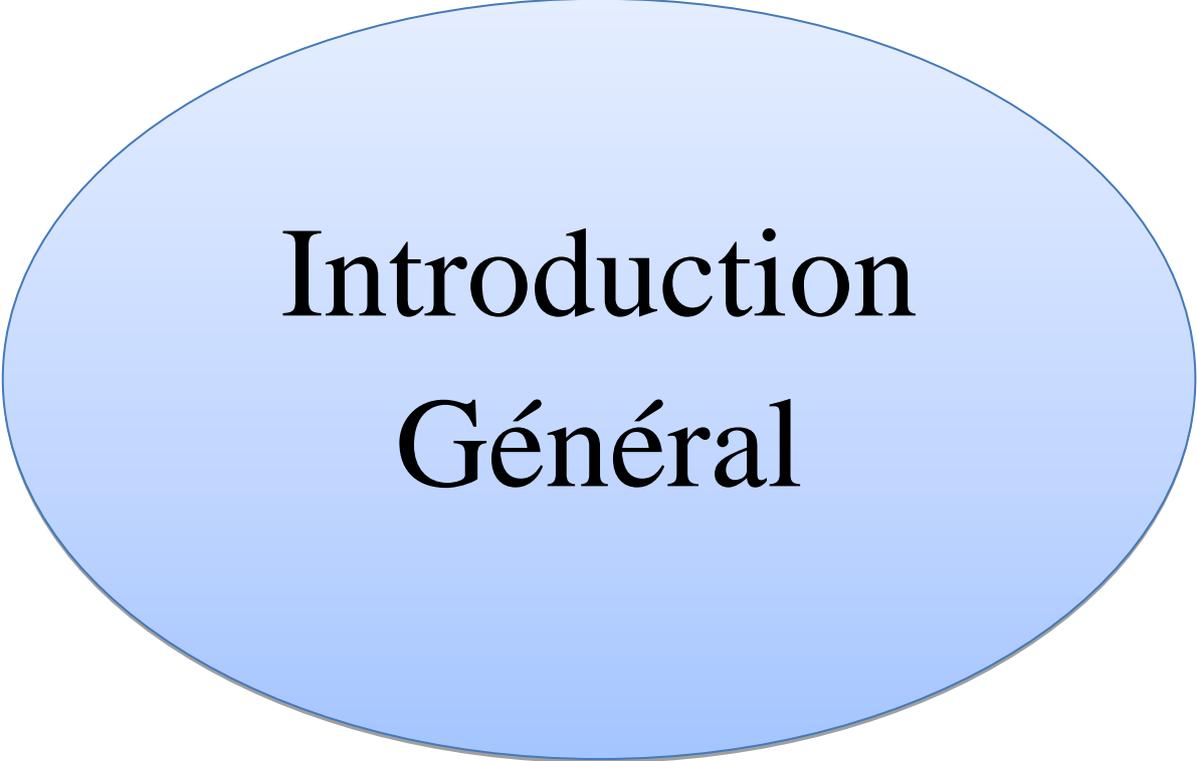
## Liste des tableaux

Tableau	Titre	Page
<b>Chapitre III</b>		
<b>Tableau. III.1</b>	<i>les paramètres cristallines de les trois phase <math>\alpha, \beta</math> et <math>\gamma</math> de composé ternaire LiZnAs avec les deux approximations LDA et GGA</i>	37
<b>Tableau III.2</b>	<i>Les valeurs des différents gap pour la phase <math>\alpha</math> et la phase <math>\beta</math> de composé ternaire LiZnAs en (eV)</i>	45
<b>Tableau III.3</b>	<i>Les valeurs de <math>\varepsilon_1(0)</math> et les valeurs de le seuil du <math>\varepsilon_2(\omega)</math> en (eV) pour les trois phases <math>\alpha, \beta</math> et <math>\gamma</math> de composé ternaire LiZnAs</i>	51

## Liste des Figures

Figure	Titre	page
<b>Chapitre I</b>		
<b>Figure I.1</b>	<i>L'organigramme du cycle auto-cohérent utilisé dans la résolution des équations de Kohn-Sham</i>	16
<b>Chapitre II</b>		
<b>Figure II.1</b>	<i>Schéma de la répartition de la maille élémentaire en sphères atomiques et en région interstitielle.</i>	20
<b>Figure II.2</b>	<i>Calcul du potentiel d'échange et de corrélation.</i>	30
<b>Figure II.3</b>	<i>Structure du code Wien2k.</i>	33
<b>Chapitre III</b>		
<b>Figure III.1</b>	<i>Les trois phases cristallines de composé ternaire LiZnAs.</i>	36
<b>Figure III.2</b>	<i>La variation d'énergie en fonction de volume pour les trois phases de LiZnAs avec l'approximation GGA</i>	38
<b>Figure III.3</b>	<i>La variation d'énergie en fonction de volume pour les trois phase de LiZnAs avec l'approximation LDA</i>	39
<b>Figure III.4</b>	<i>L'enthalpie en fonction de la pression avec l'approximation GGA pour les trois phases de LiZnAs</i>	40
<b>Figure III.5</b>	<i>La structure de bande avec la densité d'état totale de la phase-<math>\alpha</math> pour LiZnAs avec l'approximation mBJ</i>	42
<b>Figure III.6</b>	<i>La structure de bande avec la densité d'état totale de la phase-<math>\beta</math> pour LiZnAs avec l'approximation mBJ</i>	43
<b>Figure III.7</b>	<i>La structure de bande avec la densité d'état totale de la phase-<math>\gamma</math> pour LiZnAs avec l'approximation mBJ</i>	44
<b>Figure III.8</b>	<i>Le DOS total et le DOS partiel pour la phase-<math>\alpha</math> de LiZnAs avec l'approximation mBJ</i>	46
<b>Figure III.9</b>	<i>Le DOS total et le DOS partiel pour la phase-<math>\beta</math> de LiZnAs avec l'approximation mBJ</i>	47
<b>Figure III.10</b>	<i>Le DOS total et le DOS partiel pour la phase-<math>\gamma</math> de LiZnAs avec l'approximation mBJ</i>	48
<b>Figure III.11</b>	<i>Les contours des densité des charges pour les trois phases <math>\alpha</math>, <math>\beta</math> et <math>\gamma</math> sur le plan cristallin ( 111 ) pour le composé ternaire LiZnAs</i>	49

<b>Figure III.12</b>	<i>La partie réelle et la partie imaginaire de la fonction électrique pour la phase-<math>\alpha</math> de LiZnAs</i>	51
<b>Figure III.13</b>	<i>La partie réelle et la partie imaginaire de la fonction électrique pour la phase-<math>\beta</math> de LiZnAs</i>	52
<b>Figure III.14</b>	<i>La partie réelle et la partie imaginaire de la fonction électrique pour la phase-<math>\gamma</math> de LiZnAs</i>	53



**Introduction  
Général**

# Introduction Générale

---

## Introduction Générale

Certains matériaux semi-conducteurs peuvent présenter des propriétés extrêmement intéressantes, c'est le cas par exemple des composés de type  $A^I B^II C^V$  généralement connus sous le nom de composés Nowotny-Juza qui appartiennent à la classe des composés tétraédrique remplis [1–3]. Ces matériaux sont très importants dans la recherche technologique à cause de leurs applications dans le domaine de l'optoélectronique, les batteries de lithium et aussi les applications thermoélectriques. Les composés Nowotny-Juza sont des semi-conducteurs ont un gap optique direct et indirect, et sous l'effet de la pression hydrostatique. Ces composants subissent une transition structurale entre les trois phases  $\alpha$ ,  $\beta$  et  $\gamma$  [1].

Généralement, la structure cristalline des composés Nowotny-Juza peut être dérivée du zinc-blende composés (ZB) III-V en transmutant l'atome du groupe III en la paire isovalente I+II. Le  $\tau_1$  (0; 0; 0)  $a$  et  $\tau_2$  (1/4; 1/4; 1/4)  $a$  sites (où  $a$  désigne le paramètre de maille) sont occupés par les atomes des groupes II et V, respectivement, formant la structure ZB, tandis que les atomes du groupe I peuvent occuper soit le  $\tau_3$  (1/2; 1/2; 1/2)  $a$  ou le  $\tau_4$  (3/4; 3/4; 3/4)  $a$  [1] et les structures résultantes sont dénotées comme: phase- $\alpha$ , phase- $\beta$  et phase- $\gamma$

L'exploitation théorique des propriétés structurales, électroniques et optiques de la matière se fait à l'heure actuelle à l'aide d'un très grand nombre de méthodes, en utilisant comme étant un outil de base les méthodes *ab-initio* [4]. Ces méthodes sont un moyen de choix pour la prédiction de nouveaux matériaux, et elles ont pu parfois remplacer des expériences très coûteuses ou même irréalisable en laboratoire. Parmi les différentes méthodes *ab-initio*, on cite la méthode des ondes planes augmentées linéarisées (FP-LAPW) [5]. Elle est l'une des plus précises et très employée aujourd'hui, elle est basée sur le formalisme de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) [6].

Ce mémoire a pour but de prédire les propriétés structurales, électroniques et optiques de composé ternaire LiZnAs, en utilisant la méthode des ondes planes augmentées linéarisées (FP-

## Introduction Générale

---

LAPW) entrant dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT), implantée dans le code WIEN2k[7].

Le travail que nous présentons dans ce mémoire comprend trois chapitres :

Le premier chapitre a été consacré aux notions théoriques de base pour étudier les différentes propriétés d'un ensemble de particules, et à la présentation de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT), les équations de Kohn-Sham et les différentes approximations utilisées pour la détermination du potentiel de change et de corrélation. La méthode utilisée dans ce travail est décrite dans le second chapitre, ainsi que les fonctions de base et la représentation de la densité de charge et de potentiel dans la région du cœur et la région interstitielle. Le dernier chapitre est consacré à la présentation de composé étudié et l'interprétation des résultats obtenus. A la fin de ce mémoire nous avons résumé l'essentiel de cette étude dans une conclusion générale.

### Références:

- [1] L. Kalarasse, A. Mellouki, B. Bennecer, F. Kalarasse, Pressure effect on the optical properties of the filled tetrahedral semiconductors LiZnX (X = N, P, and As), *J. Phys. Chem. Solids.* 68 (2007) 2286–2292.
- [2] B.W. Montag, M.A. Reichenberger, K.R. Arpin, M. Sunder, K.A. Nelson, P.B. Ugorowski, D.S. Mcgregor, Synthesis and characterization of LiZnP and LiZnAs semiconductor material, *J. Cryst. Growth.* 412 (2015) 103–108.
- [3] A.H. Reshak, S. Auluck, Thermoelectric properties of Nowotny – Juza NaZnX ( X = P , As and Sb ) compounds, *Comput. Mater. Sci.* 96 (2015) 90–95. [4] J. Sun, X.-F. Zhou, Y.-X. Fan, J. Chen, H.-T. Wang, X. Guo, J. He, Y. Tian, First-principles study of electronic structure and optical properties of heterodiamond, *Phys. Rev. B.* 73 (2006) 045108.
- [5] K. Schwarz, P. Blaha, G.K.H. Madsen, Electronic structure calculations of solids using the WIEN2k package for material sciences, *Comput. Phys. Commun.* 147 (2002) 71–76.
- [6] P. Ravindran, L. Fast, P.A. Korzhavyi, and B. Johansson, Density functional theory for calculation of elastic properties of orthorhombic crystals: Application to TiSi<sub>2</sub>, *J. Appl. Phys.* 84 (1998) 4891–4904.
- [7] P. Blaha, K. Schwarz, G.K.H. Madsen, D. Kvasnicka, J. Luitz, WIEN2k, An Augmented Plane Wave Plus Local Orbitals Program for Calculating Crystal

## Introduction Générale

---

Properties, Karlheinz Schwarz, Techn. Universität Wien, Austria, Wien,  
Austria, 2001. citeulike-article-id:6205108.

# Chapitre I :

Théorie de la fonctionnelle de la  
densité

## Chapitre I. Théorie de la fonctionnelle de la densité

### I.1 Introduction

La physique et la chimie de la matière condensée sont des branches qui s'intéressent à la compréhension et l'exploitation des systèmes constitués d'électrons et de noyaux en interaction. L'étude des différentes propriétés d'un ensemble de particules, ce fait à l'aide de la mécanique quantique, par le biais de l'équation de Schrödinger.

Il existe des solutions analytiques de cette équation pour les systèmes simples et des solutions numériques exactes pour un nombre extrêmement réduit d'atomes et de molécules. Or le calcul de l'état fondamental d'un système à N corps formant un cristal est impossible à résoudre directement, puisque chaque particule interagit avec toutes les autres particules ; de plus l'interaction coulombienne est de longue portée et écrantée, en raison de la forte corrélation entre les électrons, de ce fait l'équation de Schrödinger devient mathématiquement insoluble.

Cependant, dans la plupart des cas, le recours à un certain nombre d'approximations s'avère absolument indispensable. C'est pourquoi les nombreuses approches visant à obtenir des informations utiles sur tous ces systèmes sont en continuel développement. Nous nous intéressons ici à la théorie de la fonctionnelle de la densité (*DFT, Density Functional Theory*), développée en 1964 par Hohenberg et Kohn qui, a acquis aujourd'hui, grâce à son efficacité, ses lettres de noblesse. C'est la méthode la plus efficace dans le calcul des structures de bandes pour les solides ordonnés, il est donc possible de décrire ce système de façon *ab-initio* [1].

## I.2 Equation de Schrödinger pour un cristal

Tout corps cristallin peut être considéré comme un système unique composé de particules légères (électrons) et lourdes (noyaux). L'état stationnaire des particules est décrit par l'équation de Schrödinger:

$$\hat{H} \Psi(\mathbf{r}_i, \mathbf{R}_\alpha) = E \Psi(\mathbf{r}_i, \mathbf{R}_\alpha) \quad (\text{I. 1})$$

Où  $\hat{H}$  est l'opérateur hamiltonien du cristal qui contient tous les termes d'énergie cinétique et potentielle, des noyaux et des électrons.  $E$  est l'énergie totale du cristal et  $\Psi$  est la fonction d'onde du système qui est fonction des coordonnées des noyaux et des électrons, et contient toute l'information du système.

$$\Psi = \Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{R}_1, \mathbf{R}_2, \dots) \quad (\text{I. 2})$$

$r_i$ , ( $i=1 \dots N_e$ ) représente les coordonnées spatiales des électrons où  $N_e$  est le nombre d'électrons et  $R_\alpha$ , ( $\alpha=1 \dots N_\alpha$ ) sont les coordonnées spatiales des noyaux où  $N_\alpha$  est le nombre d'ions dans le système.

L'opérateur hamiltonien comprend toutes les formes d'énergie :

$$\hat{H} = \hat{T}_e + \hat{T}_z + \hat{U}_e + \hat{U}_z + \hat{U}_{eZ} \quad (\text{I. 3})$$

Ou bien :

$$H = \sum_{i=1}^{N_e} \left( \frac{-\hbar^2 \Delta_i}{2m} \right) + \sum_{\alpha=1}^{N_\alpha} \left( \frac{-\hbar^2 \Delta_\alpha}{2M_\alpha} \right) + \frac{1}{2} \sum_{j \neq i} \frac{e^2}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} + \frac{1}{2} \sum_{\alpha \neq \beta} \frac{Z_\alpha Z_\beta e^2}{|\mathbf{R}_\alpha - \mathbf{R}_\beta|} - \sum_{i=1}^{N_e} \sum_{\alpha=1}^{N_\alpha} \frac{Z_\alpha e^2}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_\alpha|} \quad (\text{I. 4})$$

$T_e$  et  $T_z$  sont respectivement l'énergie cinétique totale des électrons et des noyaux, les termes restants désignent les énergies d'interaction coulombiennes électron-électron, noyau-noyau, noyau-électron. Avec  $m$  la masse de l'électron et  $M_\alpha$  la masse du noyau. L'équation de Schrödinger pourra donc être représentée sous la forme :

$$(\hat{T}_e + \hat{T}_z + \hat{U}_e + \hat{U}_z + \hat{U}_{eZ}) \Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{R}_1, \mathbf{R}_2, \dots) = E \Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{R}_1, \mathbf{R}_2, \dots) \quad (\text{I. 5})$$

Cette équation contient  $3(Z+1) N_\alpha$  variables, et puisque on trouve dans un  $\text{cm}^3$  d'un solide cristallin près de  $10^{22}$  atomes, il est plus qu'évident que l'on ne saurait obtenir une

solution car il s'agit d'un problème à N corps qui n'est résolu qu'en moyennant un certain nombre d'approximations. A l'ordre zéro on trouve l'approximation de Born-Oppenheimer dite aussi l'approximation adiabatique [2].

### I.3 Les différentes approximations

#### I.3.a L'approximation de Born-Oppenheimer

Elle consiste à découpler le mouvement des noyaux de celui des électrons, elle est justifiée par le fait que la masse des noyaux est beaucoup plus supérieure à celle des électrons.

L'hypothèse la plus grossière que l'on pourrait faire est celle qui imposerait que les noyaux atomiques soient immobiles. En adoptant cette hypothèse, on simplifie notablement l'équation de Schrödinger, puisque l'énergie cinétique des noyaux devient nulle, l'énergie d'interaction entre ions devient constante, mais que l'on peut rendre nulle par un choix convenable de l'origine.

Compte tenu de ce que  $\hat{T}_Z = 0$  et  $\hat{U}_Z = Cst$  nous pouvons définir une fonction d'onde  $\Psi_e$  comme fonction d'onde des électrons, et un nouveau hamiltonien, c'est l'hamiltonien des électrons qui est donné par :

$$\hat{H}_e = \hat{T}_e + \hat{U}_e + \hat{U}_{eZ} \quad (\text{I.6})$$

Ou bien :

$$H = \sum_{i=1}^{N_e} \frac{-\hbar^2 \Delta_i}{2m} + \frac{1}{2} \sum_{\substack{i \\ j \neq i}} \frac{e^2}{|r_i - r_j|} - \sum_{i=1}^{N_e} \sum_{\alpha=1}^{N_\alpha} \frac{Z_\alpha e^2}{|r_i - R_\alpha|} \quad (\text{I.7})$$

L'équation de Schrödinger électronique peut s'écrire alors comme suit :

$$\hat{H}_e \Psi_e = E_e \Psi_e \quad (\text{I.8})$$

$$\left[ \sum_{i=1}^{N_e} \frac{-\hbar^2 \Delta_i}{2m} + \frac{1}{2} \sum_{\substack{i \\ j \neq i}} \frac{e^2}{|r_i - r_j|} - \sum_{i=1}^{N_e} \sum_{\alpha=1}^{N_\alpha} \frac{Z_\alpha e^2}{|r_i - R_\alpha^0|} \right] \Psi_e(r, R_\alpha^0) = E_e(R_\alpha^0) \Psi_e(r, R_\alpha^0) \quad (\text{I.9})$$

Dans cette équation comme dans l'expression de  $\Psi_e$ , le  $R_\alpha^0$  figure non plus comme une variable mais plutôt comme un paramètre.

$E_e$  représente l'énergie des électrons qui se meuvent dans le champ créé par des ions fixes.

Cette approximation réduit de manière significative le nombre de variables nécessaires pour décrire la fonction. En outre, tous les termes de l'Hamiltonien impliquant les noyaux sont éliminés. Cette approximation ne suffit cependant pas à elle seule à résoudre l'équation de Schrödinger, à cause de la complexité des interactions électron-électron. C'est pourquoi elle est très souvent couplée à *l'approximation de Hartree*.

### I.3.b Approche de Hartree

L'approximation de Hartree [3] consiste à chercher les fonctions propres de  $H$  sous la forme approchée :

$$\Psi_{\text{approchée}} = \Psi_1(\mathbf{r}_1) \cdot \Psi_2(\mathbf{r}_2) \dots \Psi_N(\mathbf{r}_N) \quad (\text{I.10})$$

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

- La répulsion coulombienne totale  $V_{e-e}$  du système électronique est surestimée.
- 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» [4] a été introduite pour prendre en compte le spin des électrons dans la résolution de l'équation de Schrödinger.

$$\langle H \rangle = \frac{\langle \Psi | H | \Psi \rangle}{\langle \langle \Psi | \Psi \rangle \rangle} \quad (\text{I.11})$$

Le calcul variationnel montre que chaque fonction d'onde  $\Psi_i(r)$  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. Dans la suite du texte,

nous utiliserons les unités atomique ( $\hbar=m_e=\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0}=1$ ) avec la correspondance 1 u.a. de longueur = 0.529177 Å et 1 Ry=13.605814 eV.

$$[-\nabla^2 + W(\mathbf{r}) + U_i(\mathbf{r})]\Psi_i(\mathbf{r}) = E_i\Psi_i(\mathbf{r}) \quad (\text{I.12})$$

Le premier terme  $W(\mathbf{r})$  représente l'interaction coulombienne de l'électron avec tous les ions du cristal, et il possède la périodicité du réseau de Bravais. Le second terme est appelé potentiel moyen auto cohérent et qui représente la répulsion coulombienne exercée sur l'électron  $i$  par tous les autres électrons  $j \neq i$ , chacun étant dans son état  $\Psi_j$  :

$$U_i(\mathbf{r}) = \iiint \frac{q^2 \rho_{i(\mathbf{r}')} }{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d^3\mathbf{r}' \quad (\text{I.13})$$

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

$$\rho_{i(\mathbf{r}')} = \sum_{j \neq i} |\Psi_j(\mathbf{r}')|^2 \quad (\text{I.14})$$

Il existe  $N$  équations de la forme (I.12) (une pour chaque électron), toutes différentes et couplées entre elles par les différents potentiels  $U(\mathbf{r})$ . Le calcul est donc sans solution en pratique si l'on ne procède pas à des approximations supplémentaires. Par conséquent, il faut résoudre l'équation par approximations successives, jusqu'à ce qu'il y ait une auto-cohérence des solutions trouvées. On distingue essentiellement trois groupes de méthodes pour la résolution de l'équation de Schrödinger:

- Les méthodes basées sur une combinaison linéaire d'orbitales atomiques (LCAO), utilisables pour les électrons quasi-liés, par exemple, pour les bandes « $d$ » des métaux de transition.
- la méthode des ondes planes orthogonalisées (OPW) [5] qui est mieux adaptée aux bandes de conduction de caractère « $s$ - $p$ » des métaux simples.

- Les méthodes cellulaires du type ondes planes augmentées (APW) [6] et la méthode de la fonction de Green de Korringa, Kohn et Rostoker (KKR) [7] applicables à une plus grande variété de matériaux.

Les méthodes linéarisées mises au point par Andersen à savoir Ondes planes augmentées linéarisées (LAPW) et orbitales «muffin-tin » linéarisées (LMTO), permettent de gagner plusieurs ordres de grandeur dans le temps de calcul.

### I.3.c Approximation de Hartree-Fock

En 1927, Hartree proposa une méthode permettant de calculer des fonctions d'ondes poly électroniques approchées en les écrivant sous la forme de produits de fonctions d'ondes mono électroniques [3].

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

$$\Psi = \Psi_1(\mathbf{r}_1) \cdot \Psi_2(\mathbf{r}_2) \cdot \Psi_3(\mathbf{r}_3) \dots \cdot \Psi_N(\mathbf{r}_N) \quad (\text{I.15})$$

En 1930, Fock a démontré que la méthode de Hartree ne respecte pas le principe d'antisymétrie de la fonction d'onde lorsqu'il s'agit des fermions [8]. En effet, d'après le principe d'exclusion de Pauli, deux électrons ne peuvent pas être simultanément dans le même état quantique.

La méthode de Hartree-Fock [4] permet une résolution approchée de l'équation de Schrödinger d'un système quantique à  $n$  électrons et  $N$  noyaux dans laquelle la fonction d'onde poly électronique  $\Psi_{HF}$  est écrite sous la forme d'un déterminant de Slater composé d'orbitales de spins mono électroniques qui respecte l'antisymétrie de la fonction d'onde :

$$\Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \mathbf{r}_3, \dots, \mathbf{r}_N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \Psi_1(\mathbf{r}_1) & \Psi_1(\mathbf{r}_2) & \dots & \dots & \Psi_1(\mathbf{r}_N) \\ \Psi_2(\mathbf{r}_1) & \Psi_2(\mathbf{r}_2) & \dots & \dots & \Psi_2(\mathbf{r}_N) \\ \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \vdots \\ \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \vdots \\ \Psi_N(\mathbf{r}_1) & \Psi_N(\mathbf{r}_2) & \dots & \dots & \Psi_N(\mathbf{r}_N) \end{vmatrix} \quad (\text{1.16})$$

## I.4 Théorie de la fonctionnelle de densité (DFT)

### I.4.a Introduction

Le concept fondamental de la fonctionnelle de la densité consiste à exprimer l'énergie d'un système électronique en fonction de la densité électronique  $\rho(\vec{r})$  qui minimise l'énergie du système. C'est en fait une idée ancienne datant principalement des travaux de Thomas et Fermi [9] exprimant toutes les contributions d'énergie totale (cinétique aussi bien que électrostatique) en termes de la densité électronique. Cette approche consiste à subdiviser le système inhomogène en un comportement d'un gaz homogène de densité constante. L'utilisation de la densité électronique comme variable fondamentale pour décrire les propriétés du système existe depuis les premières approches de la structure électronique de la matière mais elle n'a obtenu de preuve que par la démonstration des deux théorèmes fondamentaux de Hohenberg et Kohn en 1964 [1] ainsi que ceux de Kohn et Sham en 1965 [10] et qui ont présenté la meilleure procédure de réalisation de la DFT. Les équations de Kohn-Sham traitent le problème à N corps à l'aide d'un système d'équations de Schrödinger et le transformant en un problème à un seul corps dans un champ effectif, prenant en compte toutes les interactions et fournissent une base théorique principale pour le calcul de la structure de bandes.

### I.4.b Théorème de Hohenberg-Kohn

Les théorèmes de Hohenberg-Kohn [1] sont relatifs à tout système d'électrons (fermions) dans un champ externe  $V_{ext}(r)$  tel que celui induit par les noyaux. Ces théorèmes sont les suivants :

- **Théorème 1:** Pour un système d'électrons en interaction, le potentiel externe  $V_{ext}(r)$  est uniquement déterminé, à une constante près, par la densité électronique de l'état fondamental  $\rho_0(r)$ . Toutes les propriétés du système sont déterminées par la densité électronique de l'état fondamental  $\rho_0(r)$ .

- **Théorème 2:** L'énergie totale du système peut alors s'écrire comme une fonctionnelle de la densité électronique,  $E = E(\rho)$ , et le minimum de l'énergie totale du système correspond à la densité exacte de l'état fondamental  $\rho(r) = \rho_0(r)$  (principe variationnel). Les autres propriétés de l'état fondamental sont aussi fonction de cette densité électronique de l'état fondamental.

Une extension de ces propriétés à un système magnétique est faisable, à condition que  $E$  devienne une fonctionnelle des deux états de spin :  $E[\rho] = E[\rho_\uparrow, \rho_\downarrow]$ .

Sous cette forme, l'applicabilité et l'utilité de la DFT dépend de la forme de la fonctionnelle de densité  $\rho$ , dont les deux théorèmes précédents ne donnent aucune indication. Il est alors nécessaire de trouver des approximations suffisamment « exactes » permettant de traiter  $\rho$ .

#### I.4.c Les équations de Kohn et Sham

Les équations de Kohn-Sham publiées en 1965 [10], ont permis de faire de la DFT un outil pratique pour obtenir l'énergie de l'état fondamental d'un système électronique. Leur formulation est basée sur l'idée suivante :

- Le gaz électronique peut être décrit par des particules fictives sans interactions, représentées par des fonctions d'onde mono-particules  $\Psi_i(r)$ . Ce système de particules à l'état fondamental possède la même densité électronique, donc la même énergie  $E[\rho]$  que le gaz électronique réel.

$$H_{KS}\Psi_i = [T_e(\mathbf{r}) + V_{eff}(\mathbf{r})]\Psi_i = \varepsilon_i \Psi_i \quad (\text{I.17})$$

Où  $T_e(r)$  est l'énergie cinétique des particules fictives sans interaction et  $\varepsilon_i$  l'énergie de l'état  $\Psi_i(r)$ . Les particules fictives subissent un potentiel effectif  $V_{eff}(r)$ , somme de trois potentiels :

$$V_{eff}(\mathbf{r}) = V_{ext}(\mathbf{r}) + V_H(\mathbf{r}) + V_{xc}(\mathbf{r}) \quad (\text{I.18})$$

$V_{ext}(\mathbf{r})$  est le potentiel externe créé par les noyaux,  $V_H(\mathbf{r})$  est le potentiel de Hartree ou potentiel d'interaction coulombienne classique entre les particules de gaz électronique et

$V_{xc}(\mathbf{r})$  est le potentiel d'échange-corrélation. Ces deux derniers termes s'expriment très simplement en fonction de la densité électronique :

$$V_H(\mathbf{r}) = e^2 \int \frac{\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d^3 \mathbf{r}' \quad (\text{I. 19})$$

$$V_{xc}(\mathbf{r}) = \frac{\delta E_{xc} \rho(\mathbf{r})}{\delta \rho(\mathbf{r})} \quad (\text{I. 20})$$

Les théorèmes de Hohenberg et Kohn ainsi que le développement amenant aux équations mono-particules de Kohn et Sham sont parfaitement rigoureux et sont obtenus sans avoir recours à des approximations. Cependant, la fonctionnelle d'échange-corrélation  $V_{xc}(\mathbf{r})$  qui apparaît dans les équations rend toute résolution exacte impossible, du fait que sa forme analytique étant inconnue.

#### I.4.d Echange et corrélation

L'énergie d'échange-corrélation est simplement l'énergie d'interaction électrostatique entre l'électron et le trou d'échange-corrélation qui l'entoure. Le trou d'échange-corrélation sert à traduire la diminution de densité électronique dans tout l'espace entraînée par la présence d'un électron en un point particulier. Le trou d'échange-corrélation est créé par trois effets:

- Un effet de correction de " Self-interaction ", c'est un effet classique qui stipule qu'un électron ne peut pas interagir avec lui-même.
- Le principe d'exclusion de Pauli, qui tend à éloigner dans l'espace deux électrons possédant des spins parallèles.
- La répulsion de coulomb, qui maintient deux électrons quelconques séparés en termes de distance.

Les deux premiers effets sont responsables de l'énergie d'échange, tandis que le troisième terme est responsable de l'énergie de corrélation.

L'expression exacte du potentiel d'échange–corrélation est inconnue. Elle est déterminée à partir des approximations qui traitent l'effet d'échange et de corrélation entre les électrons.

Les approximations les plus commodes sont:

- L'approximation de la densité locale (LDA, Local Density Approximation)
- L'approximation du gradient généralisé (GGA, Generalized Gradient Approximation).

#### I.4.e Approximation de la densité locale (LDA)

Dans cette approche on considère la densité électronique du solide semblable à celle d'un gaz d'électrons homogène, ce qui implique que les effets d'échange et de corrélation ont un caractère local. Dans ce cas, l'énergie d'échange-corrélation peut être écrite sous cette forme:

$$E_{xc}^{LDA}[\rho(\mathbf{r})] = \int \varepsilon_{xc}^{hom}(\rho)\rho(\mathbf{r})d^3\mathbf{r} \quad (\text{I.21})$$

Où  $\varepsilon_{xc}$  est l'énergie d'échange corrélation par particule d'un gaz d'électrons de densité uniforme  $\rho$ , qui a été paramétrée pour différentes valeurs de la densité électronique [11].

#### I.4.f Approximation du gradient généralisé (GGA)

Le succès de l'approximation de la densité locale a engendré le développement de l'approximation du gradient généralisé (GGA), en apportant une nette amélioration de celle-ci et ainsi une meilleure adaptation aux systèmes étudiés. Cette approximation revient à considérer le terme d'échange et de corrélation non plus comme une fonction uniquement de la densité, mais de manière plus générale comme une fonction de la densité  $\rho$  et de sa variation locale  $|\vec{\nabla}\rho|$ . Une première approche (GGA) a été introduite par Kohn et Sham et ensuite utilisée par d'autres auteurs notamment dans les travaux d'Herman et *al.* [12]. Cependant, cette approximation n'a pu apporter les améliorations escomptées à la LDA, aboutissant à de faux résultats. La notion d'approximation du gradient généralisé (GGA)

réside dans le choix des fonctions, permettant une meilleure adaptation aux larges variations de telle sorte à préserver les propriétés désirées. L'énergie s'écrit dans sa forme générale:

$$E_{xc}^{GGA}(\rho) = \int \rho(\mathbf{r}) \varepsilon_{xc}[\rho(\mathbf{r}) \varepsilon_x^{hom}] d^3\mathbf{r} \equiv \int \rho(\mathbf{r}) \varepsilon_x^{hom}(\rho) F_{xc}[\rho|\vec{\nabla}\rho|] d^3\mathbf{r} \quad (\text{I.22})$$

Où  $\varepsilon_x^{hom}$  est l'énergie d'échange d'un système homogène de densité  $\rho(r)$ . Il existe de nombreuses formes de  $F_{xc}$ , les plus fréquemment utilisées sont celles introduites par Becke (B88) [11], Perdew et Wang (PW91) [13] et Perdew, Burke et Ernzerhof [12].

### I.5 Solution de l'équation de Kohn-Sham à une particule

Les orbitales de KS sont décrites par :

$$\Psi_i(\mathbf{k}, \mathbf{r}) = \sum_j C_{ij} \varphi_j(\mathbf{k}, \mathbf{r}) \quad (\text{I.23})$$

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

La résolution des équations de KS se fait d'une manière itérative en utilisant un cycle d'itérations auto-cohérent illustré par l'organigramme de la **figure (I.1)**.

On commence par introduire la densité de charge initiale  $\rho_{in}$  pour diagonaliser l'équation séculaire:

$$H - \varepsilon_i S = 0 \quad (\text{I.24})$$

Où  $H$  représente la matrice Hamiltonienne et  $S$  représente la matrice de recouvrement. Ensuite la nouvelle densité électronique  $\rho_{out}$  est construite avec les vecteurs propres de l'équation séculaire en utilisant la densité de charge totale qui peut être obtenue par une sommation sur toutes les orbitales occupées. Si les calculs ne concordent pas, on mélange la densité électronique  $\rho_{out}$  avec la densité électronique initiale  $\rho_{in}$  pour construire une nouvelle densité électronique de départ de la manière suivante :

$$\rho_{in}^{i+1} = (1 - \alpha)\rho_{in}^i + \alpha \quad (\text{I.25})$$

$i$  représente la  $i^{\text{ème}}$  itération et  $\alpha$  un paramètre de mélange, la procédure itérative se poursuit jusqu'à ce que la convergence souhaitée soit obtenue.

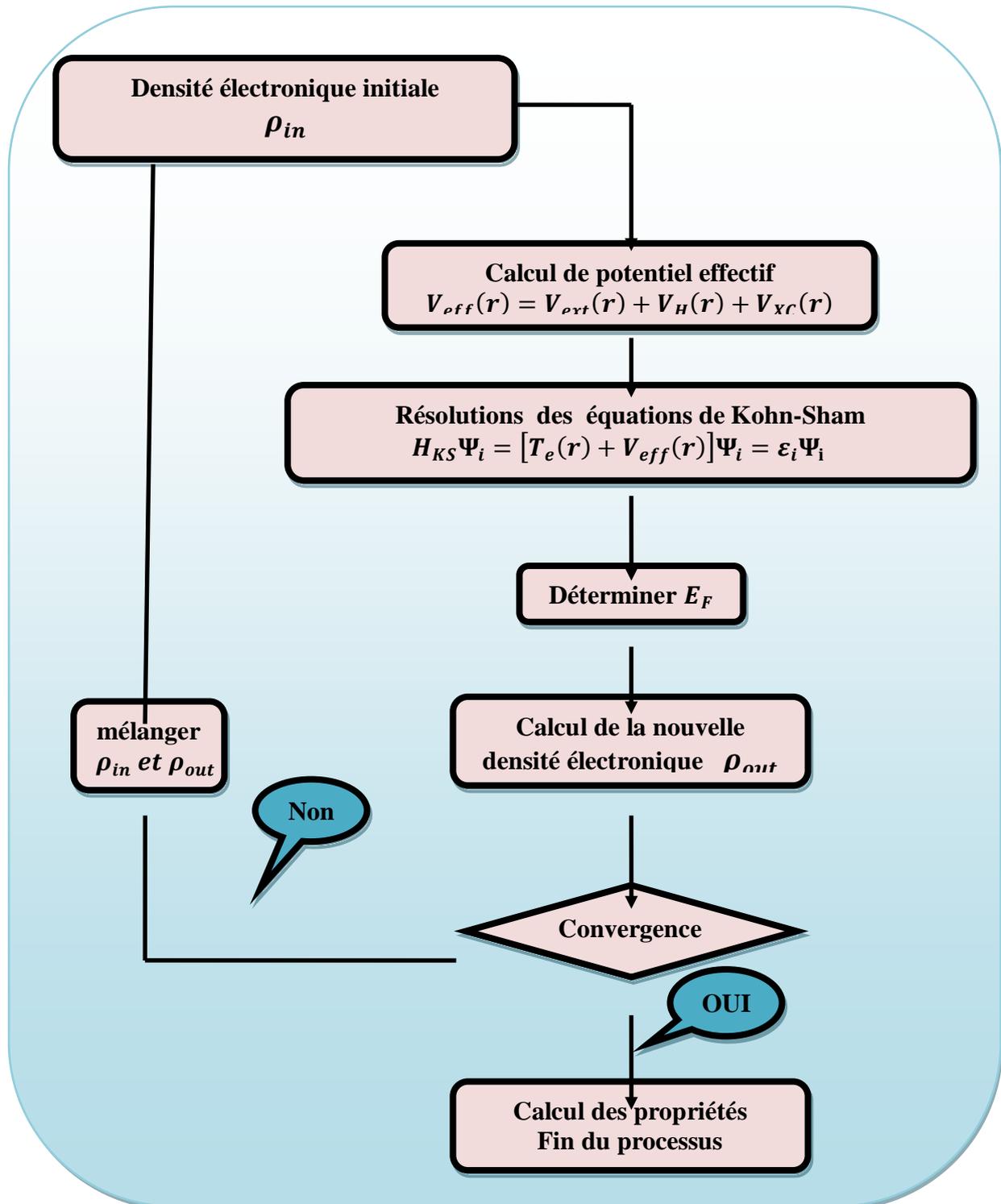


Figure I.1 L'organigramme du cycle auto-cohérent utilisé dans la résolution des équations de Kohn-Sham.

**Références**

- [1] P. Hohenberg, W. Kohn, Inhomogeneous Electron Gas, *Phys. Rev.* 136 (1964) 864–871. <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRev.136.B864>.
- [2] M. Born, R. Oppenheimer, Zur Quantentheorie der Molekeln, *Ann. Phys.* (1927) 457–484. <http://dx.doi.org/10.1002/andp.19273892002>.
- [3] D. R. Hartree, The Wave Mechanics of an Atom with a Non - Coulomb Central Field . Part I . Theory, *Math. Proc. Cambridge Philos. Soc.* 24 (1928) 89–110. [doi:10.1017/S0305004100011919](https://doi.org/10.1017/S0305004100011919).
- [4] J.C. Slater, A Simplification of the Hartree-Fock Method, *Phys. Rev.* 81 (1935) 385–390. <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRev.81.385>.
- [5] O. TRUMAN, Woodruff, On the orthogonalized plane wave method for calculating energy Eigen-values in a periodic potential, in: California Institute of Technology, 1956: pp. 368–411.
- [6] C. Ambrosch-Draxl, Augmented Planewave Methods, *Phys. Scr.* T109 (2004) 48. [doi:10.1238/physica.topical.109a00048](https://doi.org/10.1238/physica.topical.109a00048).
- [7] P. Mavropoulos, N. Papanikolaou, The Korringa-Kohn-Rostoker ( KKR ) Green Function Method I . *Electronic Structure of Periodic Systems*, 31 (2006).
- [8] Leningrad, V. Fock, Näherungsmethode zur Lösung des quantenmechanischen Mehrkörperproblems ), (1930) 126–148.
- [9] R. Von I Fermi, Eine statistische Methode zur Bestimmung einiger Eigenschaften des Atoms und ihre Anwendung auf die Theorie des periodischen Systems der Elemente., (1928) 73–79.
- [10] W. KOHN, L.J. SHAM, Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects, *Phys. Rev.* 385 (1965).
- [11] A.D. Becke, Density-functional thermochemistry . III . The role of exact exchange, 5648 (2001). [doi:10.1063/1.464913](https://doi.org/10.1063/1.464913).
- [12] J.P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof, Generalized Gradient Approximation Made Simple, (1996) 3865–3868.
- [13] J.P. Perdew, Y. Wang, Accurate and simple analytic representation of the electron-gas correlation energy, *Phys. Rev. B.* 45 (1992) 244–249.

# Chapitre II :

Méthode des ondes planes  
augmentées linéarisées

## Chapitre II. Méthode des ondes planes augmentées linéarisées

### II .1. Introduction

Toutes les propriétés de la matière solide sont gouvernées par le comportement des électrons et des phonons dans le réseau cristallin. Plusieurs méthodes théoriques ont été conçues pour décrire le comportement des électrons à l'aide de la mécanique quantique en résolvant l'équation de Schrödinger. Elles sont classées en trois catégories:

- i. Les méthodes empiriques sont celles qui sont basées sur des données expérimentales.
- ii. Les méthodes semi-empiriques sont celles qui utilisent un minimum de données expérimentales avec des données fondamentales.
- iii. Les méthodes *ab-initio* utilisent uniquement quelques données fondamentales sans utiliser des paramètres ajustables ou empiriques.

C'est cette dernière catégorie qui nous intéresse dans ce travail, elle est aussi formée de plusieurs méthodes qui se différencient entre elles par le choix de la base des fonctions d'onde et du potentiel qui règne dans le réseau cristallin par exemple:

- i. La méthode ASW (Augmented Sphere Waves) fait appel à des ondes sphériques.
- ii. L'approximation ASA (Atomic Sphere Approximation) consiste à faire un recouvrement des sphères de manière à remplir tout l'espace, supprimant ainsi la zone interstitielle du calcul.
- iii. La méthode FP-LMTO (Full-Potential Linearized Muffin-tin Orbitales) utilise des produits de fonctions de Hankel et d'harmoniques sphériques.
- iv. La méthode FP-LAPW (Full-Potential Linearized Augmented Plane Waves) utilisée dans cette thèse sera présentée d'une manière détaillée dans le paragraphe suivant.

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

### II.2.a. Introduction

En 1937, Slater [1] a développé la méthode des ondes planes augmentées (APW), suivi de plusieurs améliorations faites par Anderson [2]. Actuellement elle est devenue la méthode des ondes planes augmentées et linéarisées (FP-LAPW), elle est l'une des plus précises et très employée aujourd'hui, elle est basée sur le formalisme de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT).

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

L'objectif de la méthode des ondes planes augmentées (APW) consiste à résoudre l'équation de Schrödinger à un électron dans le potentiel périodique du cristal. Pour faciliter la résolution de cette équation, Slater proposa une procédure radiale en introduisant l'approximation muffin-tin dans la description du potentiel cristallin [1].

Elle consiste à diviser le cristal en deux régions, une région sphérique de rayon  $R_{MT}$  et une autre interstitielle (Figure: II.1).

Le potentiel est développé sous la forme suivante :

$$\mathbf{V}(\vec{r}) = \begin{cases} \mathbf{V}(\mathbf{r}) & \mathbf{r} \leq R_{MT} \\ \mathbf{0} & \mathbf{r} > R_{MT} \end{cases} \quad (\text{II.1})$$

Les fonctions d'onde du cristal sont développées dans des bases différentes selon la région considérée.

- Ondes planes dans la région interstitielle.
- Solution radiale de l'équation de Schrödinger à l'intérieur de la sphère muffin-tin.

Donc la fonction d'onde peut être écrite sous la forme :

$$\varphi(\mathbf{r}) = \begin{cases} \frac{1}{\sqrt{\Omega}} \sum_{\mathbf{G}} C_{\mathbf{G}} e^{i(\mathbf{G}+\mathbf{K})\mathbf{r}} & r > R_{MT} \\ \sum_{lm} A_{lm} U_l(r) Y_{lm}(\mathbf{r}) & r < R_{MT} \end{cases} \quad (\text{II.2})$$

$\Omega$  : Volume de la maille élémentaire.

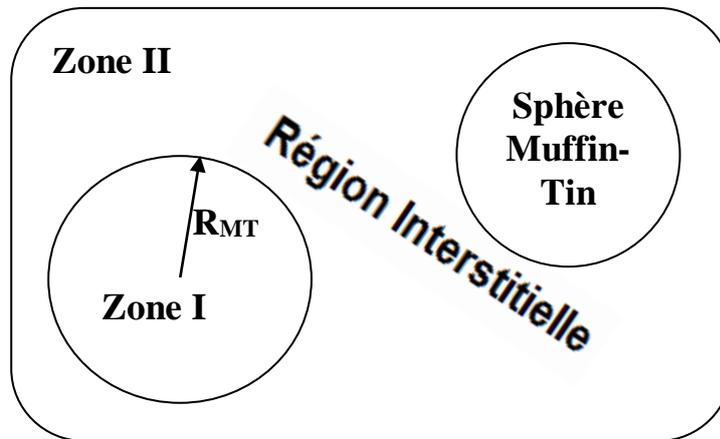
$A_{lm}$  : Coefficients de développement harmonique sphérique  $Y_{lm}$ .

$C_G$  : Coefficients de développement en ondes planes.

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

$$\left\{ -\frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} + V(r) - E_l \right\} r U_l(r) = 0 \quad (\text{II.3})$$

$V(r)$  représente le potentiel Muffin-tin et  $E_l$  l'énergie de linéarisation.



**Figure. II.1 :** Schéma de la répartition de la maille élémentaire en sphères atomiques et en région interstitielle.

Les fonctions radiales sont définies par l'équation (II.3), elles sont orthogonales à tout état propre du cœur, mais cette orthogonalité disparaît sur la limite de la sphère. Comme le montre l'équation suivante:

$$(E_2 - E_1)rU_1U_2 = U_2 \frac{d^2rU_1}{dr^2} - U_1 \frac{d^2rU_2}{dr^2} \quad (\text{II.4})$$

$U_1, U_2$  : sont les solutions radiales correspondant aux énergies  $E_1$  et  $E_2$ . Le choix des fonctions d'ondes par Slater, consiste à prendre les fonctions type ondes planes pour la région interstitielle car les électrons évoluent dans un potentiel constant donc sont considérés libres. Par contre à l'intérieur de la sphère Muffin-Tin ou règne un potentiel sphérique ce sont les fonctions radiales qui peuvent-être solution de l'équation de Schrödinger mais lorsque l'énergie de linéarisation se confond avec la valeur propre  $E$ .

Cette approximation est satisfaisante pour les matériaux à structure cubique à faces centrées, mais elle devient de moins en moins correcte avec la diminution de la symétrie du matériau. Pour assurer la continuité de la fonction  $\varphi(\mathbf{r})$  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. Ainsi, après quelques calculs algébriques, nous trouvons que :

$$A_{lm} = \frac{4\pi i^l}{\sqrt{\Omega} U_l(R)} \sum_G C_G J_l(|\mathbf{k} + \mathbf{G}|R) Y_{lm}^*(\mathbf{k} + \mathbf{G}) \quad (\text{II. 5})$$

$J_l$ : sont les fonctions de Bessel sphériques.

Où l'origine est prise au centre de la sphère, de rayon  $R$ . Les coefficients  $A_{lm}$  sont complètement déterminés par ceux des ondes planes. Les paramètres d'énergie  $E_l$  sont les coefficients variationnels de la méthode (APW).

Donc les solutions **II-2** deviennent:

$$\varphi(\mathbf{r}) = \frac{4\pi}{\sqrt{\Omega}} \sum_{l,m} i^l \frac{J_l(|\vec{K} + \vec{G}|\vec{r})}{U_l(E, r)} U_l(E, r) Y_{lm}(\theta_{\vec{g}} + \varphi_{\vec{g}}) \quad (\text{II. 6})$$

$(\theta_{\vec{g}} + \varphi_{\vec{g}})$  sont les coordonnées sphériques du vecteur  $(\vec{K} + \vec{G})$

Ensuite les  $A_{lm}$  sont déterminés par les coefficients des ondes  $C_G$  et les paramètres de l'énergie  $E_l$ , sachant que ces derniers sont variationnels dans la méthode APW. Les fonctions individuelles qui sont représentées par l'indice  $G$  et qui consistent en des ondes planes dans la région interstitielle et en fonctions radiales dans les sphères sont appelées ondes planes augmentées (APW).

La méthode APW présente quelques difficultés liées à la fonction radiale du fait que les coefficients  $A_{lm}$  contiennent le terme  $U_l(R)$  au dénominateur. Il est possible de trouver des valeurs de l'énergie  $E_l$ , à la surface de la sphère MT pour lesquelles la fonction  $U_l(R)$  s'annule, à

ce moment les fonctions radiales et les ondes planes seront découplées. C'est le problème de l'asymptote.

Le manque de la liberté variationnelle dû à la fixation de  $E_l$  conduit à ce que les bandes d'énergie ne peuvent pas être obtenues par une seule diagonalisation.

Ainsi et afin de surmonter ces problèmes, plusieurs modifications ont été apportées à la méthode APW, notamment celles proposées par Koelling [3] et Anderson [2].

### II.2.c. La méthode LAPW

Dans la méthode FP-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  $\dot{U}_l Y_{lm}(r)$  par rapport à l'énergie. Les fonctions  $U_l$  sont définies comme dans la méthode APW (II.3) et la fonction  $\dot{U}_l Y_{lm}(r)$  doit satisfaire la condition suivante :

$$\left\{ -\frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} + V(r) - E_l \right\} r\dot{U}_l(r) = rU_l(r) \quad (\text{II.7})$$

Dans le cas non relativiste, ces fonctions radiales  $U_l$  et  $\dot{U}_l$  assurent, à la surface de la sphère MT, la continuité du potentiel avec les ondes planes de l'extérieur. Ainsi les fonctions d'onde sont définies comme des ondes planes augmentées linéairement et deviennent les fonctions de base de la méthode FP-LAPW :

$$\varphi(\mathbf{r}) = \begin{cases} \frac{1}{\sqrt{\Omega}} \sum_{\mathbf{G}} C_{\mathbf{G}} e^{i(\mathbf{G}+\mathbf{K})\mathbf{r}} & r > R_{MT} \\ \sum_{lm} [A_{lm} U_l(r) + B_{lm} \dot{U}_l(r)] Y_{lm}(r) & r < R_{MT} \end{cases} \quad (\text{II.8})$$

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

mieux adaptées que les fonctions APW. En effet, si  $E_l$  diffère légèrement de l'énergie de bande  $E$ , une combinaison linéaire reproduira mieux la fonction radiale que les fonctions APW. Par conséquent, la fonction  $U_l$  peut être développée en fonction de sa dérivée  $\dot{U}_l$  et de l'énergie  $E_l$ .

$$U_l(E, r) = U_l(E_l, r) + (E - E_l)\dot{U}_l(E, r) + O[(E - E_l)^2] \quad (\text{II.9})$$

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

La méthode FP-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'onde correctement, tandis que la méthode FP-LAPW entraîne une erreur sur les fonctions d'onde de l'ordre  $(E - E_l)^2$  et sur l'énergie de bandes de l'ordre  $(E - E_l)^4$ . 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 générale, 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 plus dans la méthode FP-LAPW.

Takeda et Kubler [4] 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 FP-LAPW standard pour  $N=2$  et  $E_{l1}$  proche de  $E_{l2}$ , tandis que pour  $N > 2$  les erreurs peuvent être diminuées. Malheureusement, l'utilisation de dérivées d'ordre élevé pour assurer la convergence nécessite un temps de calcul beaucoup plus grand que la méthode FP-LAPW standard. Singh [5] a modifié cette approche en ajoutant des orbitales locales à la base sans augmenter l'énergie de cut-off des ondes planes.

### II.2.c.1. La méthode LAPW+lo

Les états électroniques sont classés en trois catégories : les états de cœur, les états de semi-cœur et les états de valence. Les états de cœur sont complètement enfermés à l'intérieur de la sphère « Muffin-tin », ils sont caractérisés par le fait qu'ils ne participent pas directement dans la liaison chimique avec les autres atomes et ils sont traités comme étant dans un atome libre mais soumis à un potentiel extérieur due aux états de valence. Les états de valence sont situés à l'extérieur de la sphère «Muffin-tin» et participent à la liaison chimique. Les états semi-cœur sont des états intermédiaires entre les états de cœur et de valence. Ils ont une énergie plus grande que celle des états de cœur avec un nombre quantique principal plus faible que celui des états de valence. On peut citer à titre d'exemple les états  $p$  du cuivre: une option est de traiter les états de faible énergie " $3p$ " comme des états de cœur et en considérant les états " $4s$ " comme états de valence. Cependant, il existe, dans ce cas, une fraction de charge en dehors de la sphère atomique «Muffin-tin» dans la mesure où les états " $3p$ " sont d'énergie trop élevée pour être confinés dans cette sphère. Ce problème est rencontré notamment lorsque les faibles distances de liaison ne permettent pas d'agrandir suffisamment la sphère « Muffin-tin », en particulier lorsque le composé est étudié en fonction de la pression ou lorsque les atomes sont déplacés de leurs positions d'équilibre afin d'étudier les vibrations du réseau. Une autre possibilité serait d'envisager le traitement des états " $3p$ " et " $4p$ " dans la région de valence mais la base manquerait alors de flexibilité pour traiter une telle situation. Pour résoudre ce problème, Singh [5] 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 c'est ce qu'on appelle le concept des orbitales locales (LOs).

### II.2.d. Les fonctions de base

Dans la méthode FP-LAPW les différentes bases utilisées sont :

- Dans les sphères atomiques, les solutions pour un potentiel ayant une symétrie sphérique sont des fonctions de base atomiques qui consistent en une combinaison linéaire des fonctions radiales  $U_l(r, E)$  et de leurs dérivées multiples par les harmoniques sphériques.
- Dans la région interstitielle, les fonctions de base sont des ondes planes.

La construction des fonctions de base de la méthode FP-LAPW revient à déterminer les fonctions radiales  $U_l(r)$  et leur dérivée par rapport à l'énergie  $\dot{U}_l(r)$ , et les coefficients  $A_{lm}$  et  $B_{lm}$  qui satisfont aux conditions aux limites.

Il existe deux types de fonctions radiales:

#### II.2.d.1. Les fonctions radiales non relativistes

Dans ce cas, les fonctions radiales  $U_l(r)$  sont des solutions de l'équation de Schrödinger pour le potentiel sphérique  $V(r)$  dans la sphère muffin-tin pour  $l = 0$  et pour une énergie de linéarisation  $E_l$ .

$$\left\{ -\frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} + V(r) - E_l \right\} rU_l(r) = 0 \quad (\text{II.10})$$

Où la condition aux limites est respectée  $rU_l(0) = 0$

La dérivée par rapport à l'énergie  $E_l$  est :

$$\left\{ -\frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} + V(r) - E_l \right\} r\dot{U}_l(r) = rU_l(r) \quad (\text{II.11})$$

En appliquant la condition de normalisation pour les solutions radiales :

$$\int_0^{R_\alpha} r^2 U_l^2(r) dr = 1 \quad (\text{II.12})$$

$U_l$  est une solution homogène de l'équation inhomogène (II.11), de la forme :

$$h_l \dot{U}_l - E_l U_l = U_l \quad (\text{II.13})$$

$R_\alpha$  est le rayon de la sphère Muffin-tin.

L'orthogonalité entre  $U_l(r)$  et  $\dot{U}_l(r)$  nous donne :

$$\int_0^{R_\alpha} r^2 U_l(r) \dot{U}_l(r) dr = 0 \quad (\text{II.14})$$

La norme de  $\dot{U}_l(r)$ , soit  $(\|\dot{U}_l\|)$ , indique l'ordre de grandeur de l'énergie  $E_l$ .

Les erreurs sur l'énergie  $E_l$  sont acceptables quand :  $\|\dot{U}_l\| |E_l - E| \leq 1$

Si un tel choix n'est pas vérifié, on peut faire d'autres démarches.

- Diviser le domaine d'énergie en fenêtres, et traiter chaque fenêtre séparément avec une énergie  $E_l$  appartenant à chaque état.
- Utiliser un développement sous forme d'orbitales locales (méthode quadratique).
- Réduire la taille des sphères, ce qui revient à réduire la norme de la dérivée de  $U_l$ .

### II.2.d.2. Les fonctions radiales relativistes

Les corrections relativistes deviennent importantes uniquement lorsque l'énergie cinétique des électrons est importante.

Puisque les bandes d'énergie qui ont un intérêt dans les solides sont petites, ceci signifie que les effets relativistes sont pris en compte dans les régions où le potentiel est fortement négatif (à proximité du noyau). Dans la méthode FP-LAPW, les effets relativistes sont pris en compte à l'intérieur de la sphère MT et sont négligés dans la région interstitielle [6], puisque les corrections relativistes sont importantes uniquement lorsque la vitesse de l'électron est du même ordre de grandeur que la vitesse de la lumière, et dans la région interstitielle la vitesse de l'électron est limitée par le cut-off dans l'espace des  $k$ .

En fait, la modification relativiste consiste à remplacer les équations (II.10) et (II.11) par les équations de Dirac et leurs dérivées par rapport à l'énergie, et de retenir les termes relativistes lors de l'évolution de la contribution de la sphère aux éléments de la matrice hamiltonienne.

Koelling et Harmon [7], Macdonald et ses collaborateurs, ont présenté une technique pour résoudre ces équations de Dirac avec un potentiel sphérique dans lesquelles l'effet spin-orbite est initialement négligé, mais peut être inséré ultérieurement.

### II.2.e. La 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 contenues aux limites des sphères muffin-tin. Pour les obtenir on utilise:

- La valeur et la dérivée radiale de la décomposition du moment angulaire des ondes planes.
- La valeur de la fonction radiale  $U_l$  et de sa dérivée  $\dot{U}_l$  à la limite de la sphère.

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

$$\varphi(\mathbf{k}_n) \frac{1}{\sqrt{\Omega}} e^{i\mathbf{k}_n \cdot \mathbf{r}}$$

$\Omega$  est le volume de la cellule élémentaire et  $k_n$  est un vecteur du réseau réciproque:

$$\varphi(\mathbf{k}_n) = \sum_{lm} [A_{lm} U_{lm}(E_l) + B_{lm} U(E_l)] Y_{lm}(\mathbf{r}) \quad (\text{II. 15})$$

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

$$\varphi(\mathbf{k}_n, R_\alpha) = \frac{4\pi}{\sqrt{\Omega}} \sum_{lm} i^l j_l(k_n, R_\alpha) Y_{lm}^*(K_N) Y_{lm}(R_\alpha) \quad (\text{II. 16})$$

Avec :  $k_n = k + K_n$

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

$$A_{lm}(k_n) = \frac{4\pi}{\sqrt{\Omega}} R_\alpha^2 i^l Y_{lm}^*(k_n) a_l(k_n) \quad (\text{II. 17})$$

$$B_{lm}(k_n) = \frac{4\pi}{\sqrt{\Omega}} R_\alpha^2 i^l Y_{lm}^*(k_n) b_l(k_n) \quad (\text{II. 18})$$

avec

$$\begin{cases} \mathbf{a}_l(\mathbf{k}_n) = \frac{\dot{U}\left(\frac{d}{dr}\right)j_l(\mathbf{k}_n, R_\alpha) - \left(\frac{d\dot{U}_l}{dr}\right)j_l(\mathbf{k}_n, R_\alpha)}{R_\alpha^2 \left[ \left(\frac{dU_l}{dr}\right)\dot{U}_l - U_l \left(\frac{d\dot{U}_l}{dr}\right) \right]} \\ \mathbf{b}_l(\mathbf{k}_n) = \frac{\left(\frac{dU_l}{dr}\right)j_e(\mathbf{k}_n, R_\alpha) - U_l \left(\frac{d}{dr}\right)j_e(\mathbf{k}_n, R_\alpha)}{R_\alpha^2 \left[ \left(\frac{dU_l}{dr}\right)\dot{U}_l - U_l \left(\frac{d\dot{U}_l}{dr}\right) \right]} \end{cases} \quad (\text{II.19})$$

### II.2.f. Représentation de la densité de charge et du potentiel

La solution des équations de Kohn et Sham obtenue par la méthode LAPW est basée sur l'utilisation de la double représentation des fonctions d'ondes, de la charge et du potentiel, on va considérer les cas suivants :

1. A l'intérieur des sphères, la densité possède la symétrie du site.
2. La densité dans la région interstitielle a la symétrie du groupe d'espace.
3. La densité est une quantité réelle.
4. Les densités à l'intérieur des atomes, reliées par des opérations de symétrie, sont identiques.

Le potentiel, comprend le terme d'échange et de corrélation, le terme coulombien  $V_H(r)$  et le potentiel nucléaire.

#### II.2.f.1. Le potentiel coulombien

Le terme coulombien  $V_C(r)$  est déterminé par l'équation de Poisson à partir de la densité de charge.

$$\nabla^2 V_C(r) = 4\pi\rho(r) \quad (\text{II.20})$$

La résolution de cette équation se fait avec la méthode dite de pseudo charge, basée sur deux observations :

- ✓ La densité de charge est continue, elle varie rapidement dans la région sphérique et lentement dans la région interstitielle.

- ✓ Le potentiel coulombien dans la région interstitielle dépend à la fois de la charge interstitielle et du multi-pôle de la charge à l'intérieur de la sphère.

### II.2.f.2. Le potentiel d'échange et de corrélation

Le potentiel d'échange et de corrélation traité par l'approximation de la densité locale (LDA) ou l'approximation du gradient généralisé (GGA) est non linéaire, de ce fait, il doit être calculé dans l'espace réel ou il est linéaire et diagonal. Le problème donc consiste à transformer la densité de charge dans l'espace réel, ce qui permet le calcul de  $V_{eff}$  qui contient le potentiel d'échange et de corrélation  $V_{xc}$ , puis on le transforme à nouveau dans la représentation LAPW ( la procédure est illustrée sur la **figure II.2** ).

La procédure qui doit être appliquée dans la région interstitielle consiste à utiliser la transformée de Fourier [8,9] pour obtenir directement la charge interstitielle dans l'espace réel.

Les coefficients des ondes planes sont construits à partir de la représentation en étoile de la charge interstitielle. Ensuite une transformation de Fourier rapide *FFT* est utilisée pour transformer ces valeurs dans la grille de l'espace réel. Le potentiel d'échange et de corrélation  $V_{xc}$  est calculé à chaque point de la maille. La transformée de Fourier rapide est utilisée par la suite pour transformer  $V_{xc}$  en une représentation d'ondes planes, pour laquelle les coefficients des étoiles sont obtenus.

Une procédure similaire est utilisée à l'intérieur de la sphère, sauf que les transformations sont différentes à cause des différentes représentations de  $\rho$ . Puisque la variation radiale est déjà sur la maille de l'espace réel et les transformations ne sont pas nécessaires pour ces coordonnées, alors le potentiel d'échange et de corrélation  $V_{xc}$  peut être calculé séparément pour chaque valeur de la grille radiale. Ainsi, les transformations sont intervenues entre la représentation en harmoniques du réseau et la maille de l'espace réel.

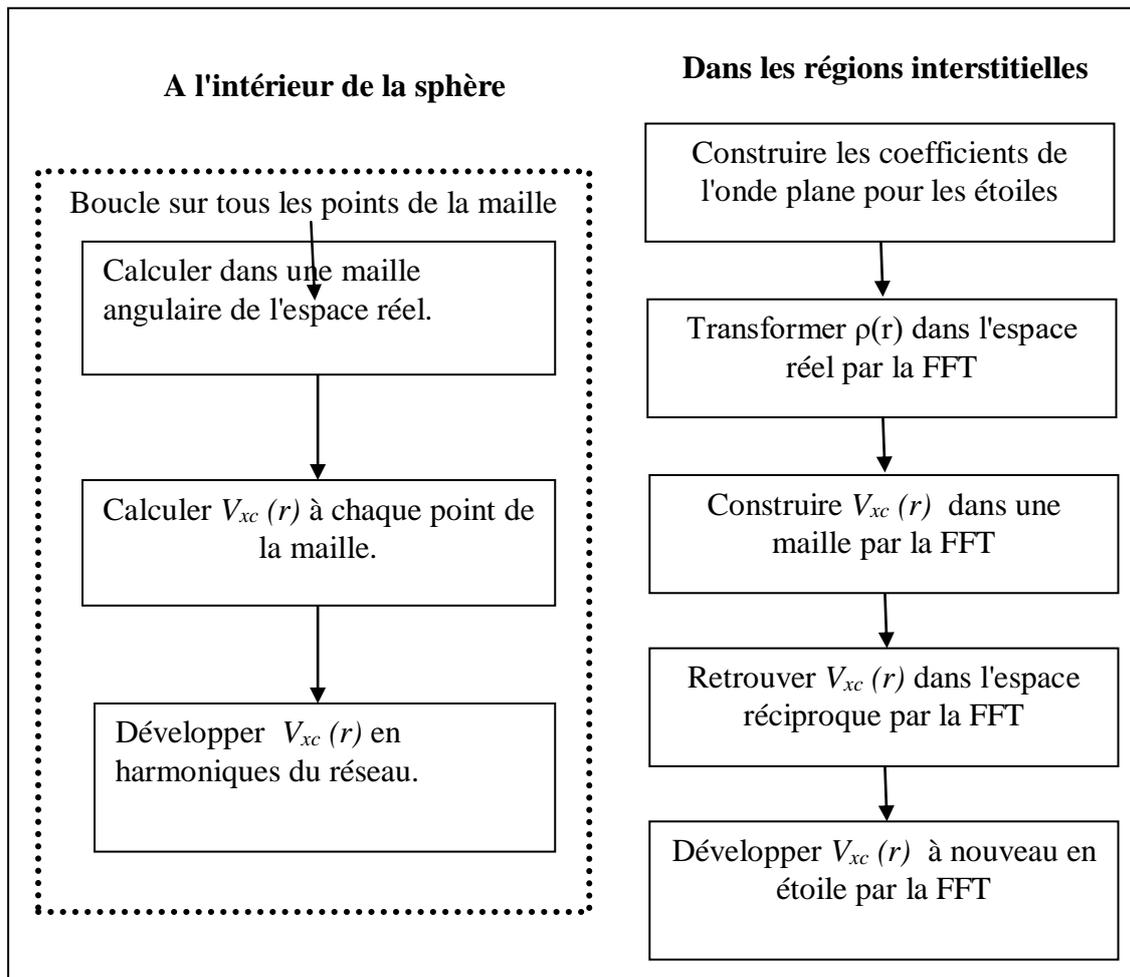


Figure. II.2: Calcul du potentiel d'échange et de corrélation.

### II.3 Le code Wien2k

Le code Wien2k est une implémentation de la méthode FP-LAPW. Ce programme a été conçu par Blaha et ses collaborateurs [10]. Ses applications sont nombreuses, telles que le gradient du champ électrique, les systèmes supraconducteurs à haute température, les minéraux, les surfaces des métaux de transition, les oxydes non ferromagnétiques.

Le code Wien2k est constitué de plusieurs programmes indépendants liés par le C-SHELL SCRIPT. Le rôle des différents programmes est montré sur la **figure II.3**

Le calcul se fait en trois étapes :

1. **Initialisation** : pour déterminer les propriétés d'un matériau donné, il faut générer les données de départ qui se trouvent dans le fichier case.struct. Ce dernier contient le paramètre du

réseau, la structure cristalline, les rayons muffin-tin, les opérations de symétrie...etc. Cette étape est faite pour la préparation du cycle SCF. Ces éléments sont générés par une série de petits programmes:

**NN** : donne les distances entre plus proches voisins et aide à déterminer le rayon de la sphère muffin-tin.

**LSTART** : génère les densités atomiques et détermine comment les différentes orbitales sont traitées dans le calcul de la structure de bande (c'est à dire états de cœur et états de valence, avec ou sans orbitales locales ...).

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

**KGEM** : génère une maille k dans la zone de Brillouin.

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

**2. Calcul SCF** : le cycle SCF comprend les étapes suivantes :

**LAPW0** : génère le potentiel à partir de la densité.

**LAPW1** : calcule les bandes de valence (les valeurs propres et les vecteurs propres).

**LAPW2** : calcule les densités de valence à partir des vecteurs propres.

**LCORE** : calcule les états de cœur et les densités.

**MIXER** : mélange les densités de valence et du cœur pour produire la nouvelle densité.

**3. Calcul des propriétés** : le calcul des propriétés physiques se fait à l'aide des programmes :

**OPTIMIZE** : détermine l'énergie totale en fonction du volume qui sert à calculer le paramètre du réseau, le module de compressibilité et sa dérivée.

**TETRA** : calcule la densité d'état totale et partielle.

**SPAGHETTI** : calcule la structure de bandes en utilisant les valeurs propres générées par LAPW1.

**OPTIC** : calcule les propriétés optiques.

**XSPEC** : calcule les structures des spectres d'absorption et émission des rayons X.

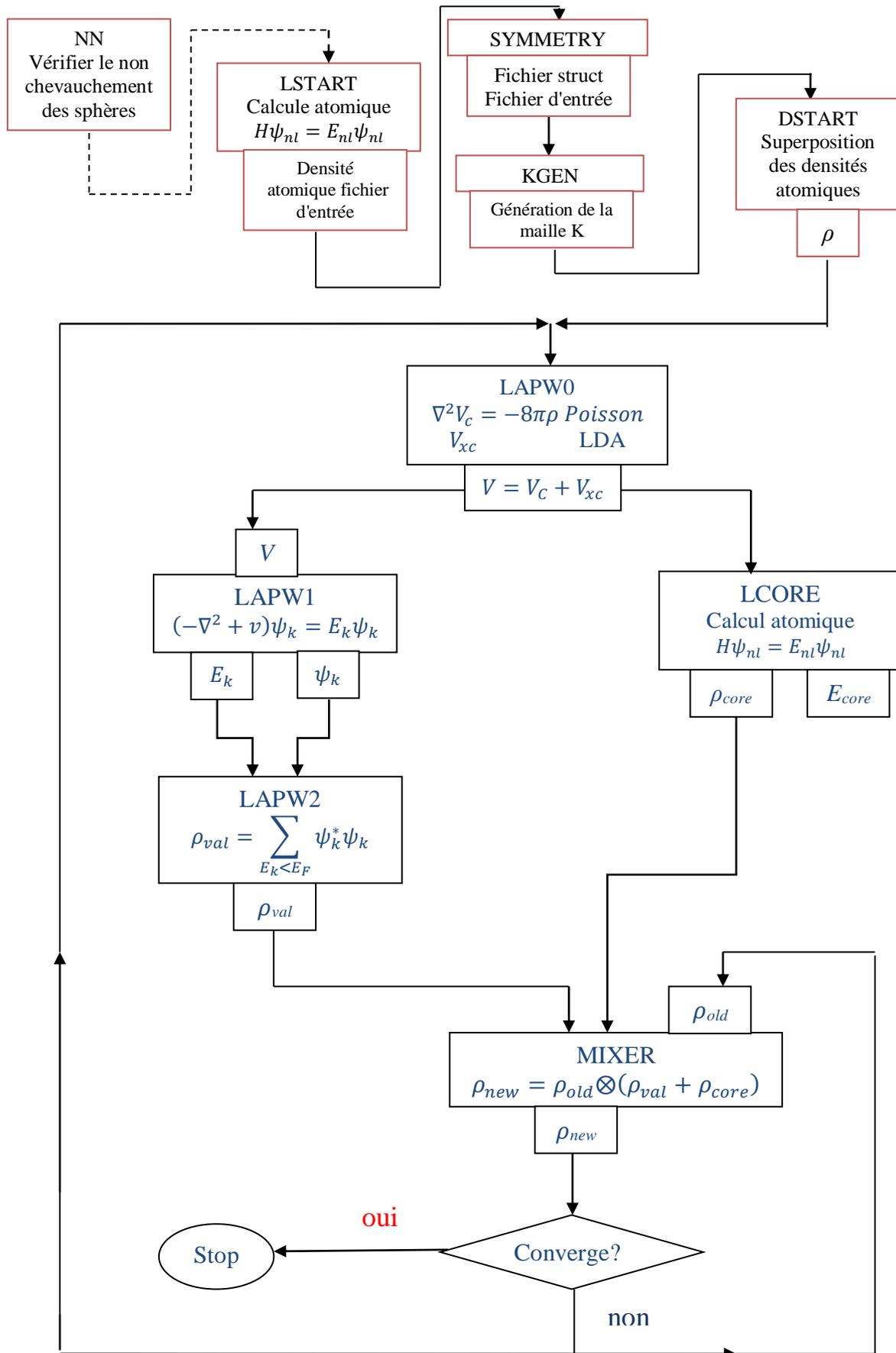


Figure II.3. Structure du code Wien2k.

**Références**

- [1] J. C. Slater, Wave Functions in a Periodic Potentia, *Phys. Rev.* 51 (1937) 846–851.
- [2] O.K. Andersen, October 1975, *Weatherwise*. 28 (1975) 276–283.  
**doi:10.1080/00431672.1975.9931783.**
- [3] D.D. Koelling, G.O. Arbman, Use of energy derivative of the radial solution in an augmented plane wave method: Application to copper, *J. Phys. F Met. Phys.* 5 (1975) 2041–2054. **doi:10.1088/0305-4608/5/11/016.**
- [4] T. Takeda, J. Kubler, Linear augmented plane wave method for self-consistent calculations, *J. Phys. F Met. Phys.* 9 (1979) 661–672. **doi:10.1088/0305-4608/9/4/013.**
- [5] D. Singh, H-point phonon in molybdenum: Superlinearized augmented plane-wave calculations, *Phys. Rev. B.* 43 (1991).
- [6] P. Novák, F. Boucher, P. Gressier, P. Blaha, K. Schwarz, Electronic structure of the mixed valence system, *Phys. Rev. B.* 63 (2001) 235114. **doi:10.1103/PhysRevB.63.235114.**
- [7] D.D. Koelling, B.N. Harmon, A technique for relativistic spin-polarised calculations, *J. Phys. C Solid State Phys.* 10 (1977) 3107–3114. **doi:10.1088/0022-3719/10/16/019.**
- [8] W. Watkins, R. Singleton, T. Poulter, Comments on “spectral analysis of the calls of the male Killer Whale,” *IEEE Trans. Audio Electroacoust.* 16 (1968) 523.  
**doi:10.1109/TAU.1968.1162017.**
- [9] A.D. McLaren, Optimal Numerical Integration on a Sphere, *Math. Comput.* 17 (2006) 361. **doi:10.2307/2003998.**
- [10] P. Blaha, K. Schwarz, G.K.H. Madsen, D. Kvasnicka, J. Luitz, WIEN2k, An Augmented Plane Wave Plus Local Orbitals Program for Calculating Crystal Properties, Karlheinz Schwarz, Techn. Universität Wien, Austria, Wien, Austria, 2001. citeulike-article-id:6205108.

# Chapitre III :

Discussion des résultats

---

## Chapitre III. Discussion des résultats

### III.1. Introduction

Dans ce chapitre nous allons présenter les propriétés principales de composé ternaire LiZnAs. Nous nous sommes tout d'abord intéressés à l'optimisation de la structure cristalline, en déterminant les paramètres de réseau pour ces trois phases ( $\alpha$ ,  $\beta$  et  $\gamma$ ) et leurs grandeurs structurales (paramètre de maille  $a$  et le module de compressibilité  $B$ ). Par la suite, nous passerons à l'étude de propriétés électronique à travers l'analyse de la structure des bandes, la densité d'états (DOS) et la densité de charge. Enfin nous présenterons l'étude des propriétés optiques, où nous allons discuter la partie réelle et imaginaire de la fonction diélectrique.

### III.2. Détails de calcul

Le calcul à été fait dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de la densité DFT [1] par la méthode FP-LAPW implantée dans le code Wien2K[2,3]. En effet, l'énergie d'échange et de corrélation a été traitée par les deux approximations suivants:

- ✓ L'approximation de la densité locale (LDA: Local Density Approximation) paramétrisée par Perdew et Wang[4].
- ✓ L'approximation du gradient généralisé (GGA: Generalized Gradient Approximation), paramétrisée par Perdew, Berke et Erenzehop[5].

Les fonctions d'onde, les densités électroniques et le potentiel sont développées en combinaison harmoniques sphériques autour des sites atomiques c'est-à-dire dans les sphères Muffin-tin avec un cutoff (rayon de coupure) , et en série de Fourier dans la région interstielle avec un cutoff (rayon de coupure)  $R_{mt} * K_{max}$  ( ou  $R_{mt}$  est le plus petit rayon de la sphère

MT,  $K_{\max}$  est le cutoff du vecteur d'onde pour les ondes planes).

### III.3. Discussion des résultats

#### III.3.1 Propriétés structurale

##### A. Structure cristalline

LiZnAs est un membre de la famille Nowotny-Juza  $A^I B^{II} C^V$ , cette famille peut être dérivée du zinc-blende Composés (ZB) III-V en transmutant l'atome du groupe III en la paire isovalente I+II. Le  $\tau_1 (0; 0; 0)a$  et  $\tau_2 (1/4; 1/4; 1/4) a$  sites (où a désigné le paramètre de maille) sont occupés par les atomes des groupes II et V, respectivement, formant la structure ZB(Cubique), tandis que les atomes du groupe I peuvent occuper soit le  $\tau_3 (1/2; 1/2; 1/2)a$  ou le  $\tau_4 (3/4; 3/4; 3/4)a$  [6] et les structures résultantes sont dénotées comme: phase- $\alpha$ , phase- $\beta$  et phase- $\gamma$  (les trois phase sont présentés dans la **Figure III.1**

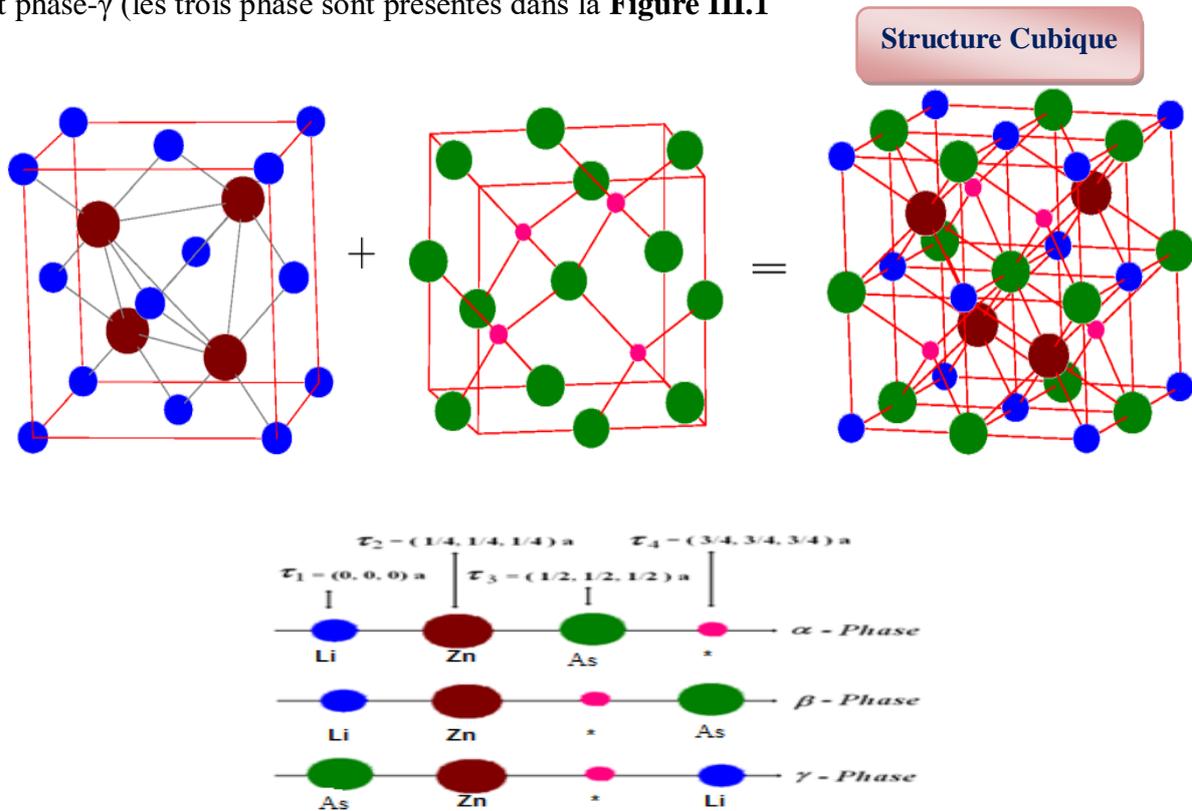


Figure III.1: Les trois phases cristallines de composé ternaire LiZnAs.

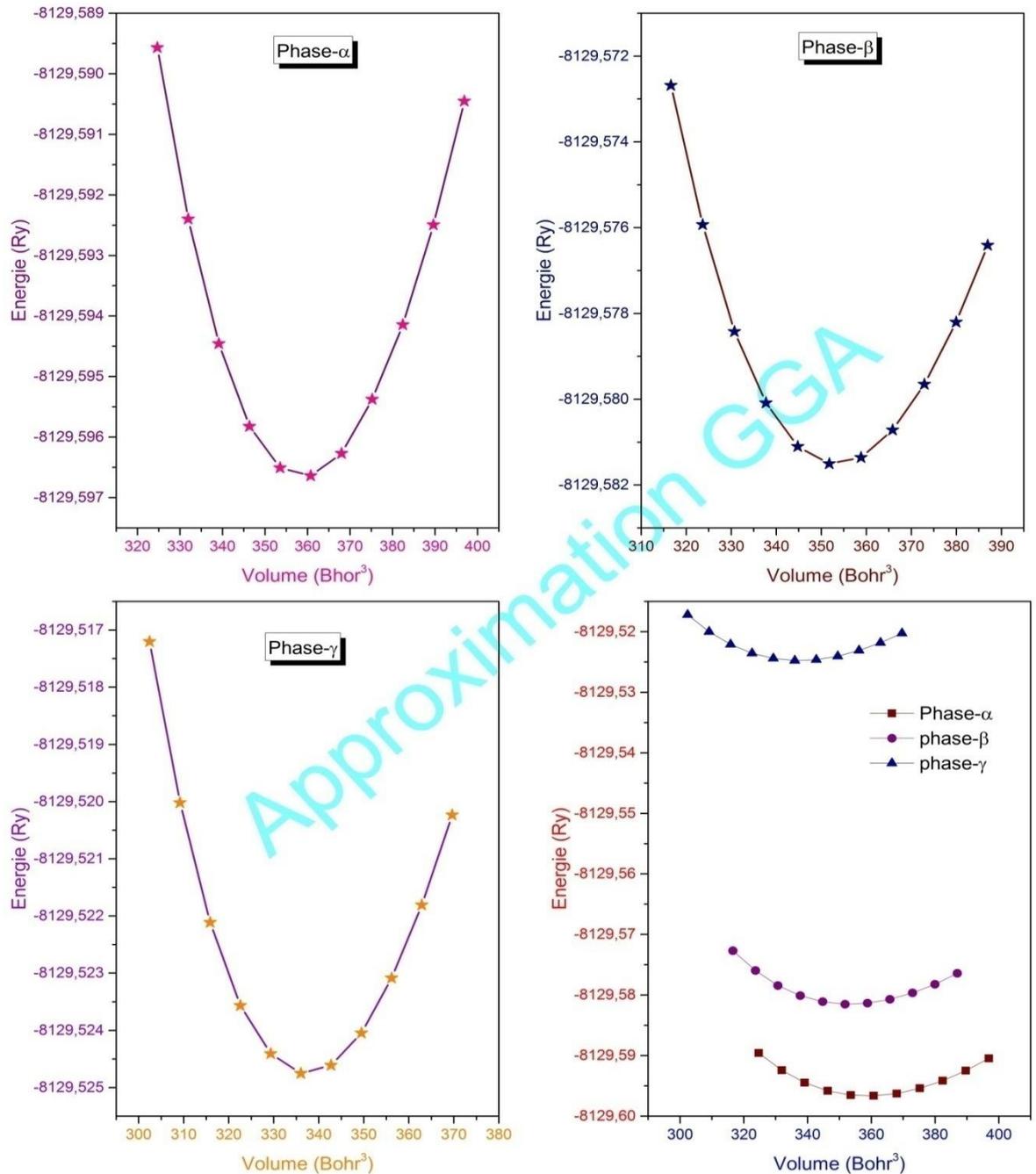
L'optimisation structurale s'effectue en calculant l'énergie totale en fonction de volume  $V$ . La variation de l'énergie totale en fonction du volume  $V$  pour les trois phases avec les deux approximations LDA et GGA, est donnée, respectivement, dans les **Figure III.2** et **Figure III.3**. Les résultats sont regroupés dans le **Tableau III.1**. Pour déterminer les constantes structurales telles que le module de compressibilité, sa dérivée et le paramètre du réseau à l'équilibre, on calcul l'énergie total pour différentes valeurs du paramètre de réseau  $a_0$ . nous avons calculé la variation de l'énergie totale en fonction de volume.

**Tableau III.1:** Les paramètres cristallines de les trois phase  $\alpha, \beta$  et  $\gamma$  de composé ternaire  $LiZnAs$  avec les deux approximations LDA et GGA

LiZnAs		Phase- $\alpha$	Phase- $\beta$	Phase- $\gamma$
<b><math>a</math>(<math>\text{Å}^\circ</math>)</b>	LDA	5.79	5.77	5.66
	GGA	5.96	5.93	5.84
	Expt	5.75,5.76[6,7]	-	-
	Autre travaux	5.61	-	-
<b>B(GPa)</b>	LDA	66.1	69.6	64.6
	GGA	53.9-	55.5	50.6
	Expt	76	-	-
	Autre travaux	4.5	-	-
<b>B'(GPa)</b>	LDA	4.1	3.6	4.7
	GGA	-	4.7	4.4
	Expt	4.2[6]	-	-
	Autre travaux	-	-	-

Comme indiqué dans les figures, nous pouvons observer que la phase- $\alpha$  est la phase la plus stable. De plus, comme le montre ce **Tableau III.1**, l'approximation LDA nous donne une sous-estimation de la valeur " $a$ " (paramètre de maille) et l'approximation GGA nous donne une surestimation dans cette valeur (paramètre de maille), aussi, il est clair que nos

résultats sont en accord avec les travaux théoriques et expérimentaux. D'autre part on peut remarquer que, les valeurs les plus proches des données expérimentales sont données par l'approximation GGA.



**Figure III.2:** La variation d'énergie en fonction de volume pour les trois phases de LiZnAs avec l'approximation GGA

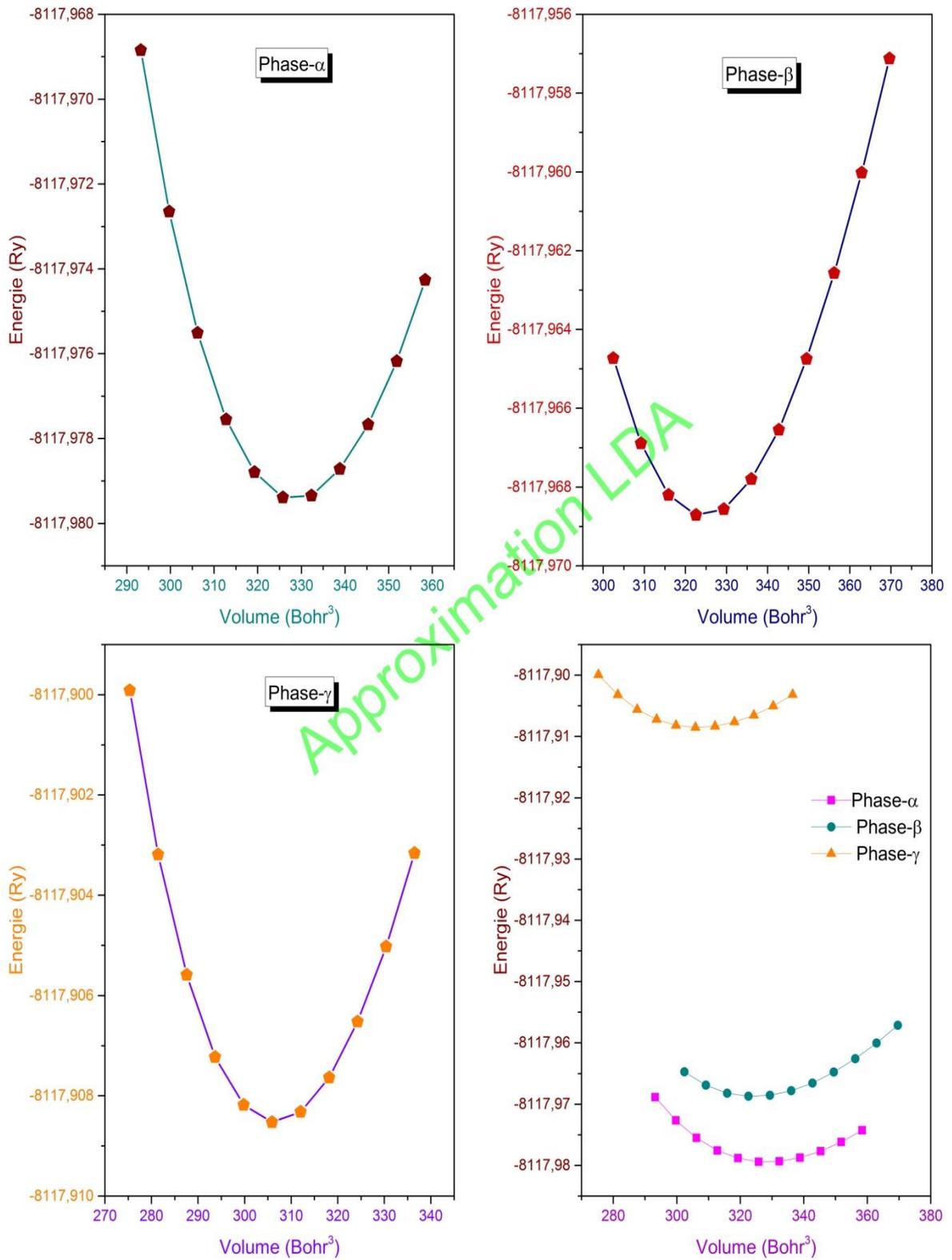
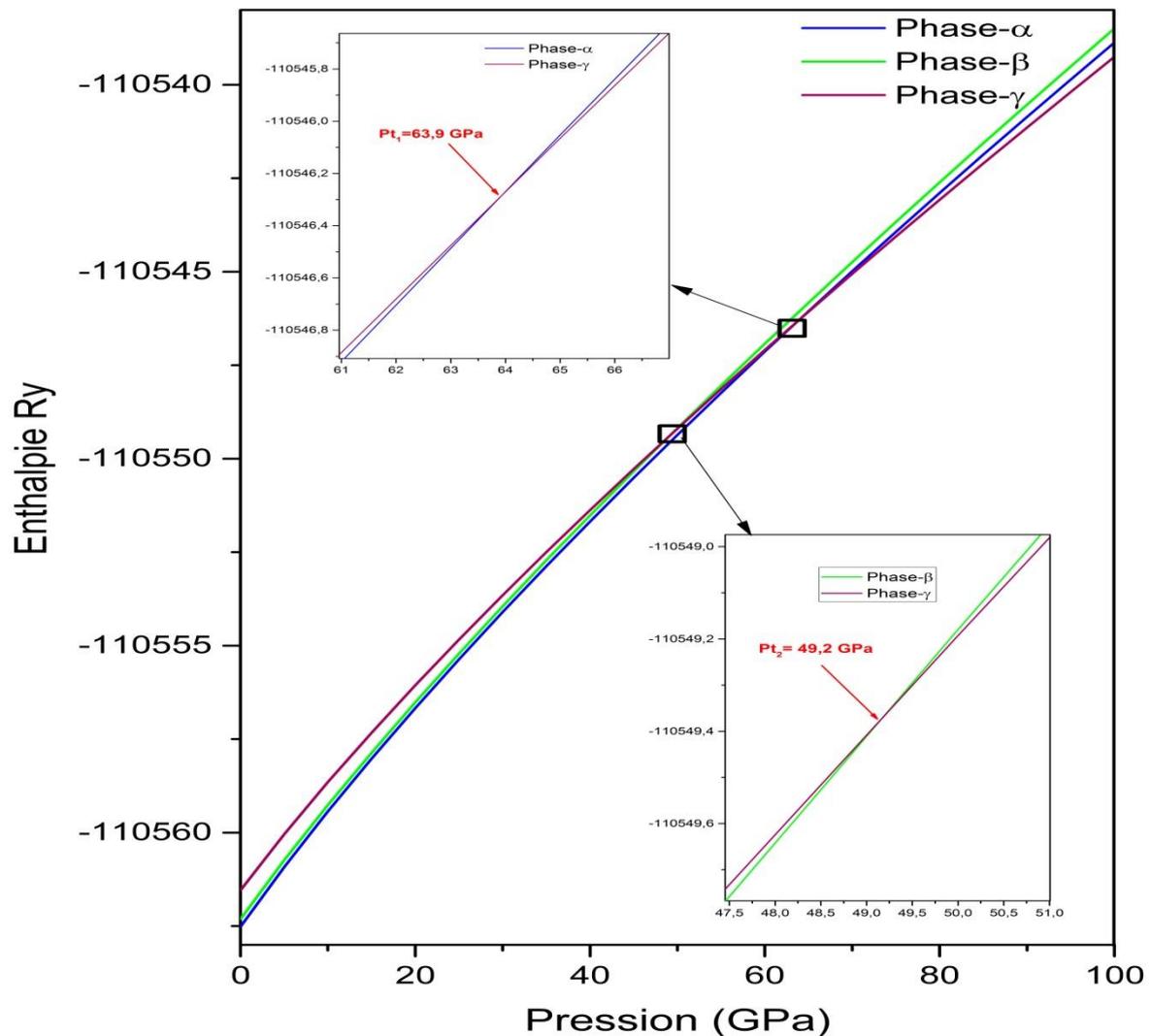


Figure III.3: La variation d'énergie en fonction de volume pour les trois phases de LiZnAs avec l'approximation LDA

Pour déterminer les pressions de transitions des phases possibles, nous avons étudié l'évolution de l'enthalpie en fonction de la pression pour chaque phase ( On utilise la relation  $E = H + PV - ST$  (III.1)). Pour cela, on a utilisé les paramètres de maille mesuré par l'approximation GGA pour les trois phases  $\alpha$ ,  $\beta$  et  $\gamma$ . nos résultats sont donnés dans **Figure III.4**, à partir de cette figure nous pouvons conclure que la première transition possible est de la phase-  $\beta$  à la phase- $\gamma$  à la pression de 49.2GPa et la deuxième transition se produira avec la phase- $\alpha$  à la phase- $\gamma$  à la pression 63.9GPa



**Figure III.4:** L'enthalpie en fonction de la pression avec l'approximation GGA pour les trois phases de LiZnAs

### III.3.2. Les propriétés électroniques

L'importance des propriétés électroniques d'un matériau réside dans le fait qu'elles nous permettent d'analyser et de comprendre la nature des liaisons qui se forment entre les différents éléments qui entrent dans la composition de ce matériau, par la suite les différents phénomènes qui entrent en jeu pour la définition de ces propriétés physique. Ces propriétés comprennent les structures de bande, les densités d'états, et les densités de charge électronique.

On a calculé les structures de bande, les densités d'état électronique (DOS) et les densités de charge électronique de LiZnAs a l'état fondamental.

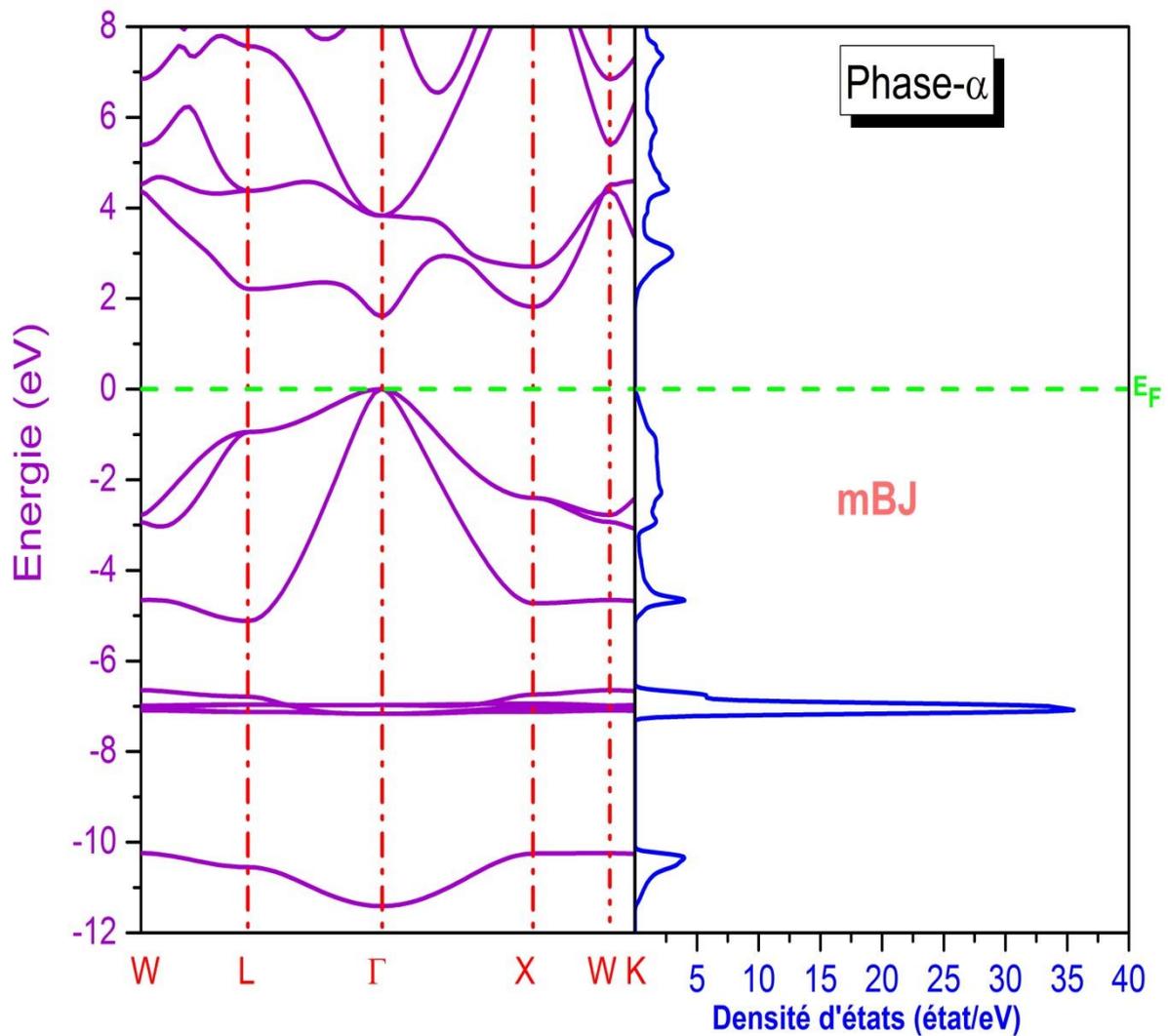
#### ☒ La Structure des bandes:

En physique du solide, la théorie des bandes est une modélisation des valeurs d'énergie que peuvent prendre les électrons d'un solide à l'intérieur de celui-ci. De façon générale, ces électrons n'ont la possibilité de prendre que des valeurs d'énergie comprises dans certains intervalles, lesquels sont séparés par des "bandes" d'énergie interdites. Cette modélisation conduit à parler de bandes d'énergie ou de structure de bandes.

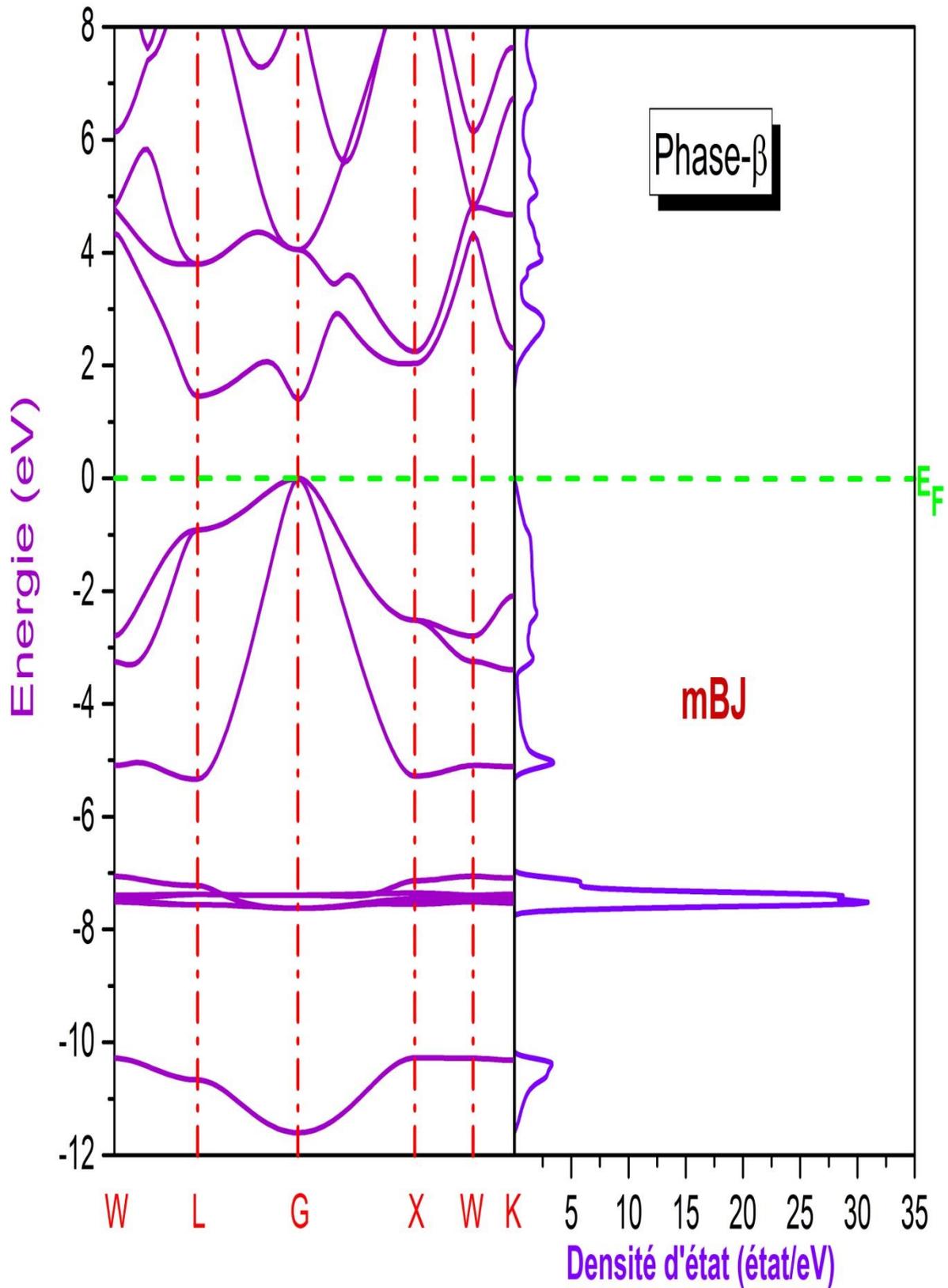
L'inconvénient du formalisme DFT [8] est généralement lié à l'approximation de densité locale (LDA) et à l'approximation de gradient généralisée (GGA). Un tel inconvénient est l'interprétation incorrecte des propriétés de l'état excité, comme la sous-estimation sévère de la bande interdite. la surestimation de la délocalisation des électrons dans les systèmes à électrons *d* et *f* localisés. Des recherches récentes ont conclu certaines approximations en dessous de LDA et GGA, telles que GW[9], fonctionnelle hybride, LDA + U et LDA + DMFT, et toutes sont développées afin de décrire correctement la structure électronique des semi-conducteurs et des isolants. Cependant, la plupart de ces approches sont coûteuses ou inefficaces dans tous les cas. Heureusement, d'autres méthodes proposées telles que les approximations potentielles Becke-Johnson (mBJ) [10] représente une approche alternative potentielle pour mieux estimer la bande interdite de la proche valeur expérimentale, et

pourant moins compliquée que l'autre méthodes. qui nous conduisent à l'utiliser pour calculer la bande interdite de ce composé.

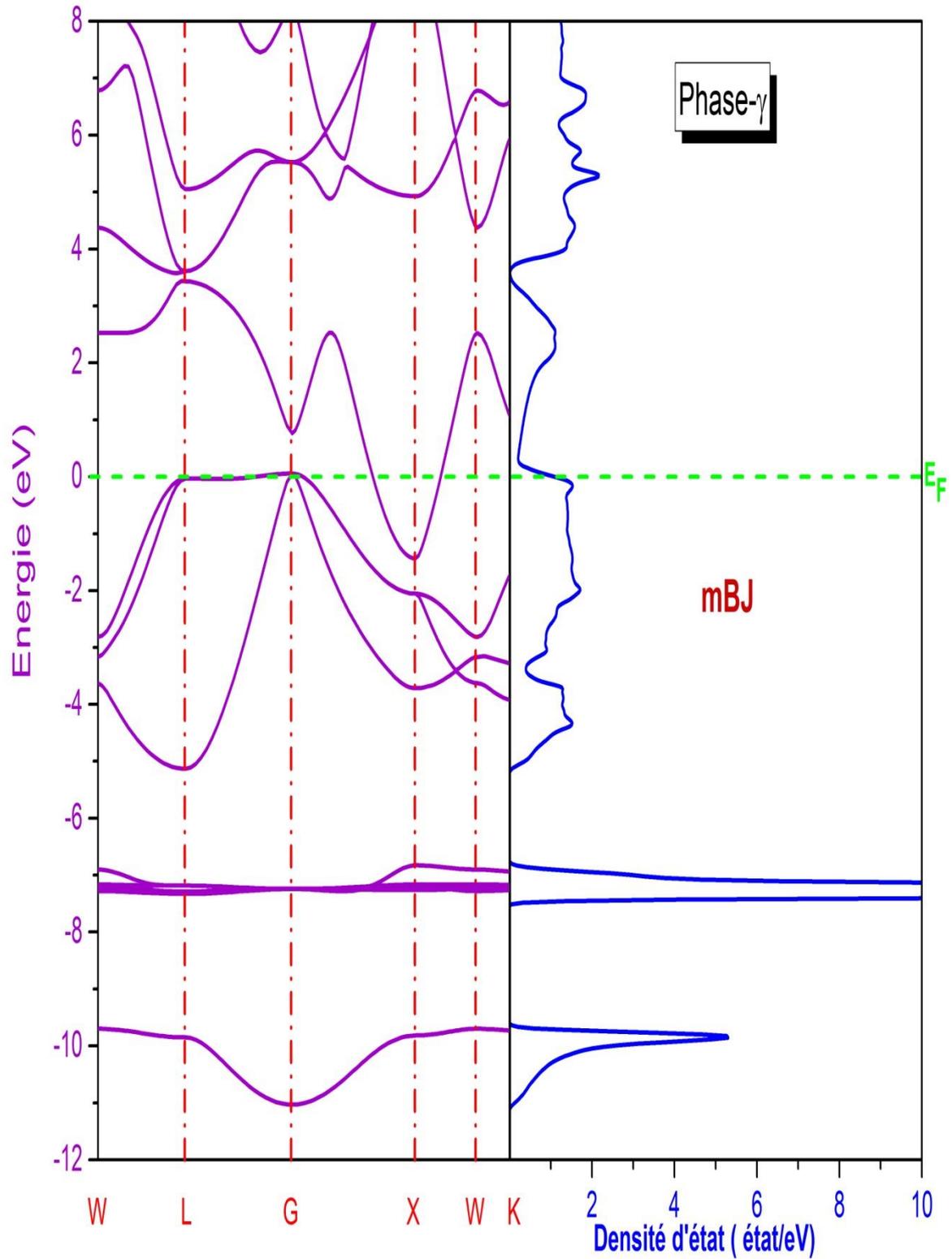
Les structures de bande calculées avec les lignes de haute symétrie dans la zone de Brillouin a côté de la densité d'état totale pour les phases  $\alpha$ ,  $\beta$  et  $\gamma$  dans l'approche mBJ sont illustrées sur les **Figures III.5-7**.



**Figure III.5:** La structure de bande avec la densité d'état totale de la phase- $\alpha$  pour  $\text{LiZnAs}$  avec l'approximation mBJ.



*Figure III.6: La structure de bande avec la densité d'état totale de la phase- $\beta$  pour  $\text{LiZnAs}$  avec l'approximation  $m\text{BJ}$*



*Figure III.7: La structure de bande avec la densité d'état totale de la phase- $\gamma$  pour LiZnAs avec l'approximation mBJ*

L'énergie la plus élevée de la bande de valence a été choisie pour assurer sa valeur égale à 0 eV. La bande de valence supérieure de ce composé présente un caractère dispersif, Dans les trois phases, ce qui signifie que les électrons sont délocalisés. Ainsi, nous nous attendons que le caractère covalent soit dominant dans le matériau étudié. Le maximum de bande de valence (VBM) est situé au point  $\Gamma$  pour les deux phases  $\alpha$  et  $\beta$ . D'autre part, la bande de conduction minimale (CBM) est situé au point  $\Gamma$ , ce qui entraîne une bande interdite directe ( $\Gamma$ - $\Gamma$ ). On peut également observer que la phase  $\gamma$  est une phase métallique car on peut pas voir une band interdite. On peut constater que les valeurs de gap prédites ( $E_g = 1.62$  et  $1.33$  eV) pour la phase  $\alpha$  et  $\beta$ , respectivement voir le **tableau III.2**, et il est accordé à celui rapporté dans le travail expérimental pour la phase  $\alpha$  ( $1.51$  eV)[7].

**Tableau III.2:** Les valeurs des différents gap pour la phase  $\alpha$  et la phase  $\beta$  de composé ternaire LiZnAs en (eV)

PHASE	$\Gamma$ - $\Gamma$	$\Gamma$ -W	$\Gamma$ -L	$\Gamma$ -X	$\Gamma$ -K
Phase- $\alpha$	1.62	4.38	2.26	1.82	3.36
Phase- $\beta$	1.33	4.32	1.40	1.97	2.24

### ☒ Les Densités Des états

Afin d'avoir un aperçu de la nature électronique et de la liaison chimique des deux composés, les diagrammes de densités d'états décomposés en sites totaux et partielles (TDOS et PDOS) pour LiZnAs (les trois phases) en utilisant l'approximation mBJ sont inclus dans **Figure III.8-10**.

Les résultats obtenus de ce composé ternaire avec ces trois phases seront discutés comme suit:

les bandes d'énergie peuvent être divisées en quatre groupes

- i) Une région profonde, comprise entre -9.8 et -12 eV dominée principalement par la contribution des états  $s$  de l'atome  $As$ .
- ii) La seconde région située entre -6 eV et -7.2 eV est due essentiellement aux états  $d$   $Zn$ .
- iii) la bande de valence supérieure située dans la région comprise entre le sommet de la bande de valence jusqu'à -5,1 eV pour constituer principalement d'états  $p$   $As$  avec petite contribution de les états  $s, p$  de  $Li$ .
- iv) la bande de conduction est constituée de les états  $s, p$  de  $Li$  et  $p, d$  de  $As$ .

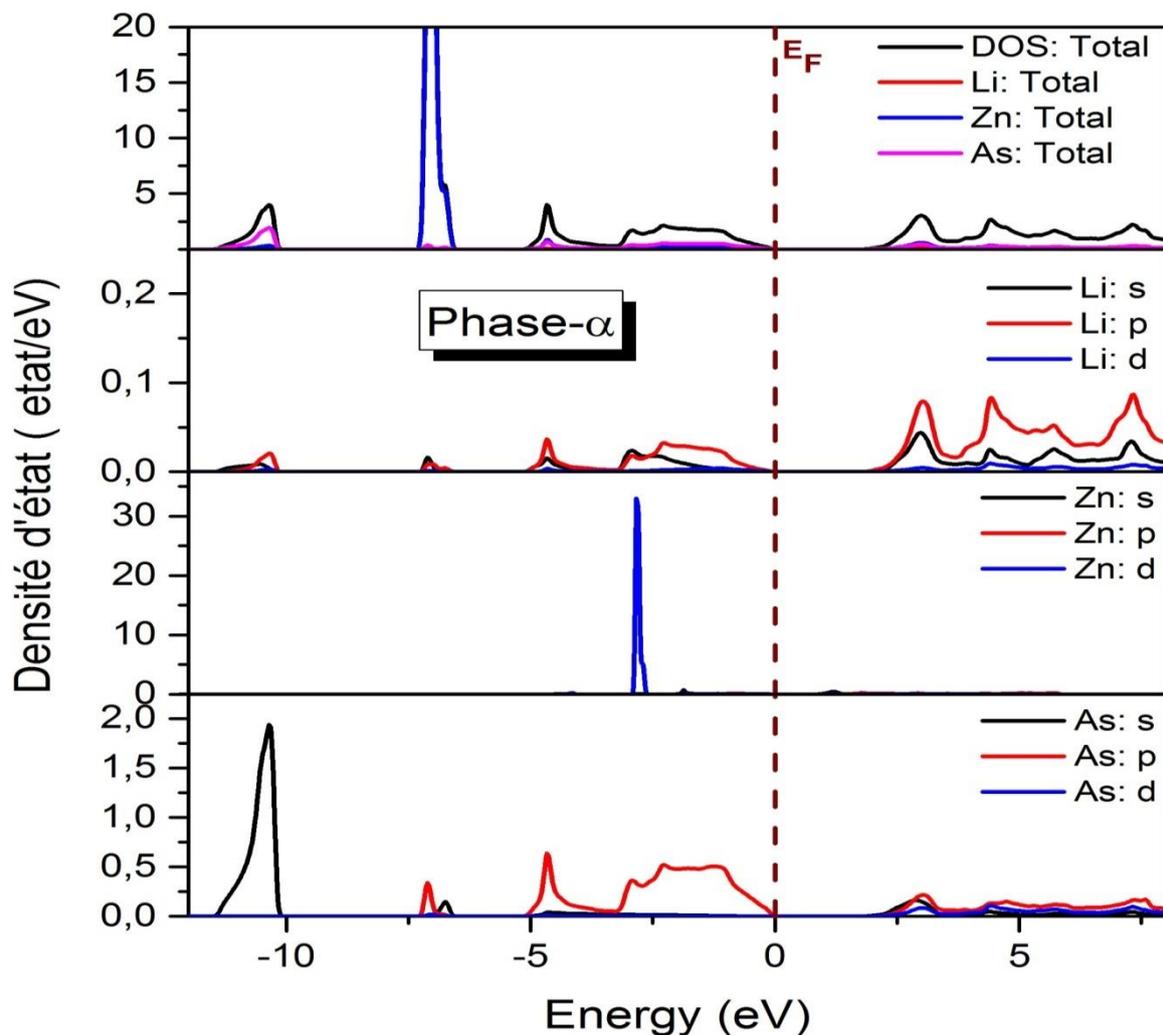
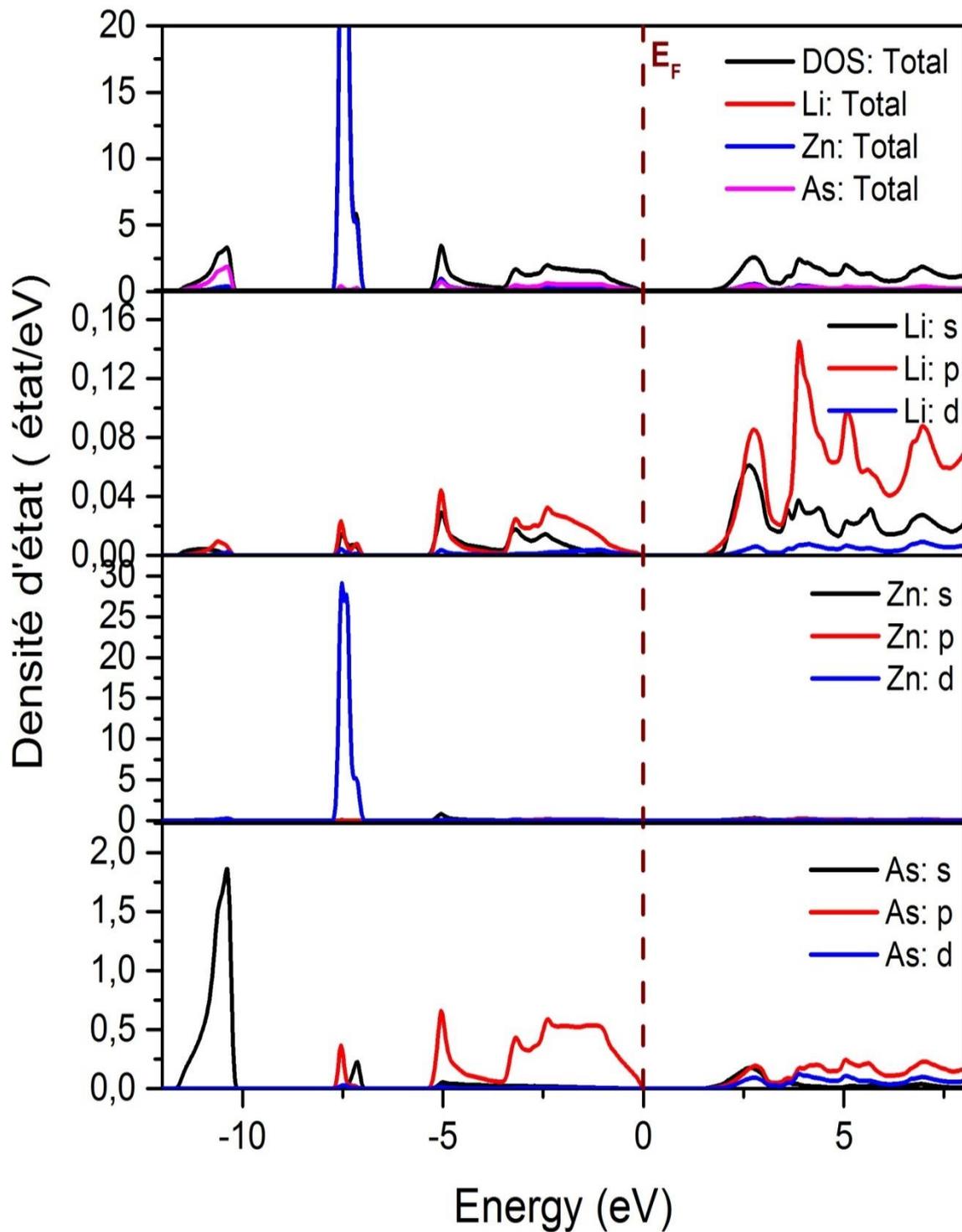


Figure III.8: Le DOS total et le DOS partiel pour la phase- $\alpha$  de  $LiZnAs$  avec l'approximation  $mBJ$



*Figure III.9: Le DOS total et le DOS partiel pour la phase- $\beta$  de LiZnAs avec l'approximation mBJ*

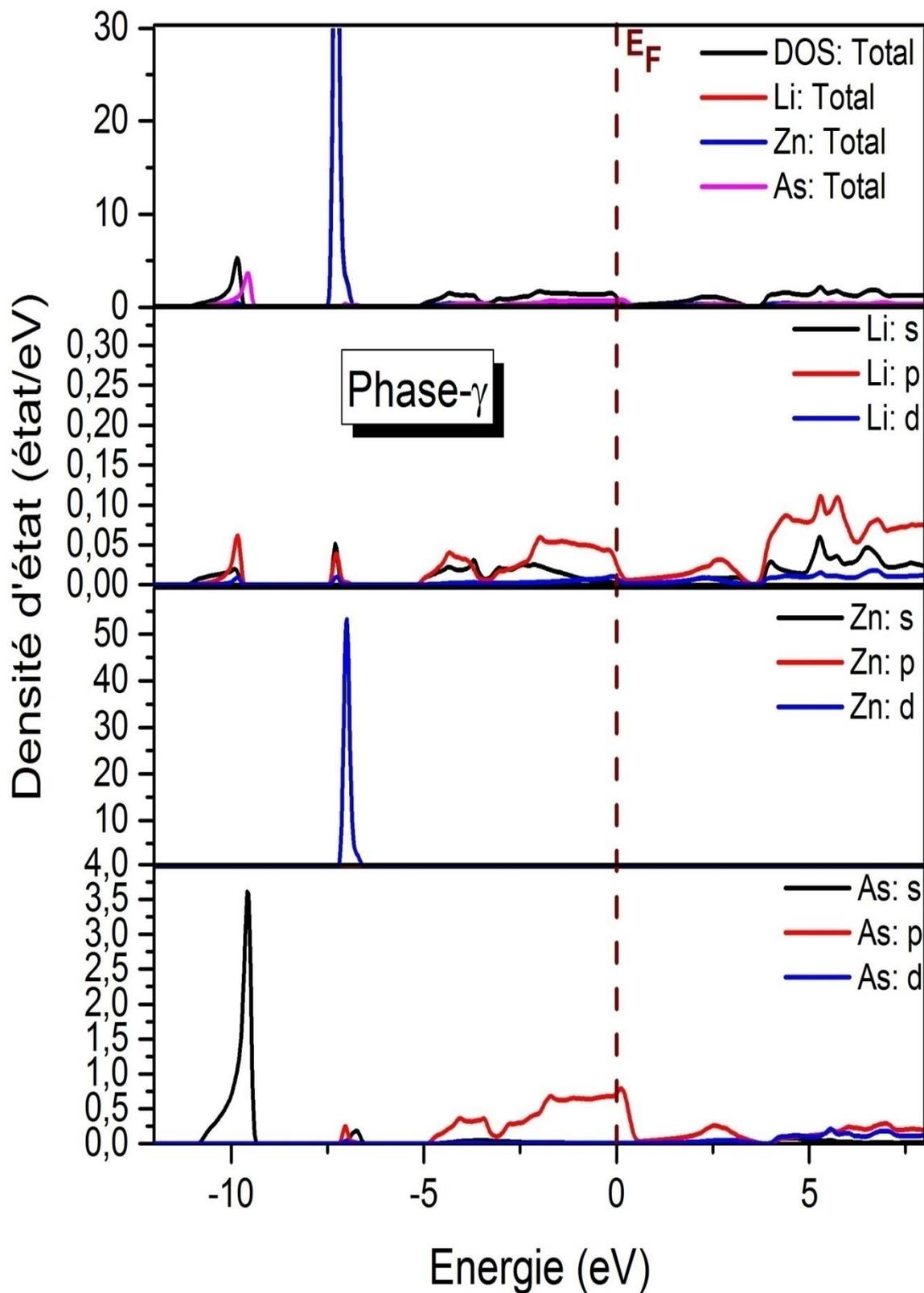
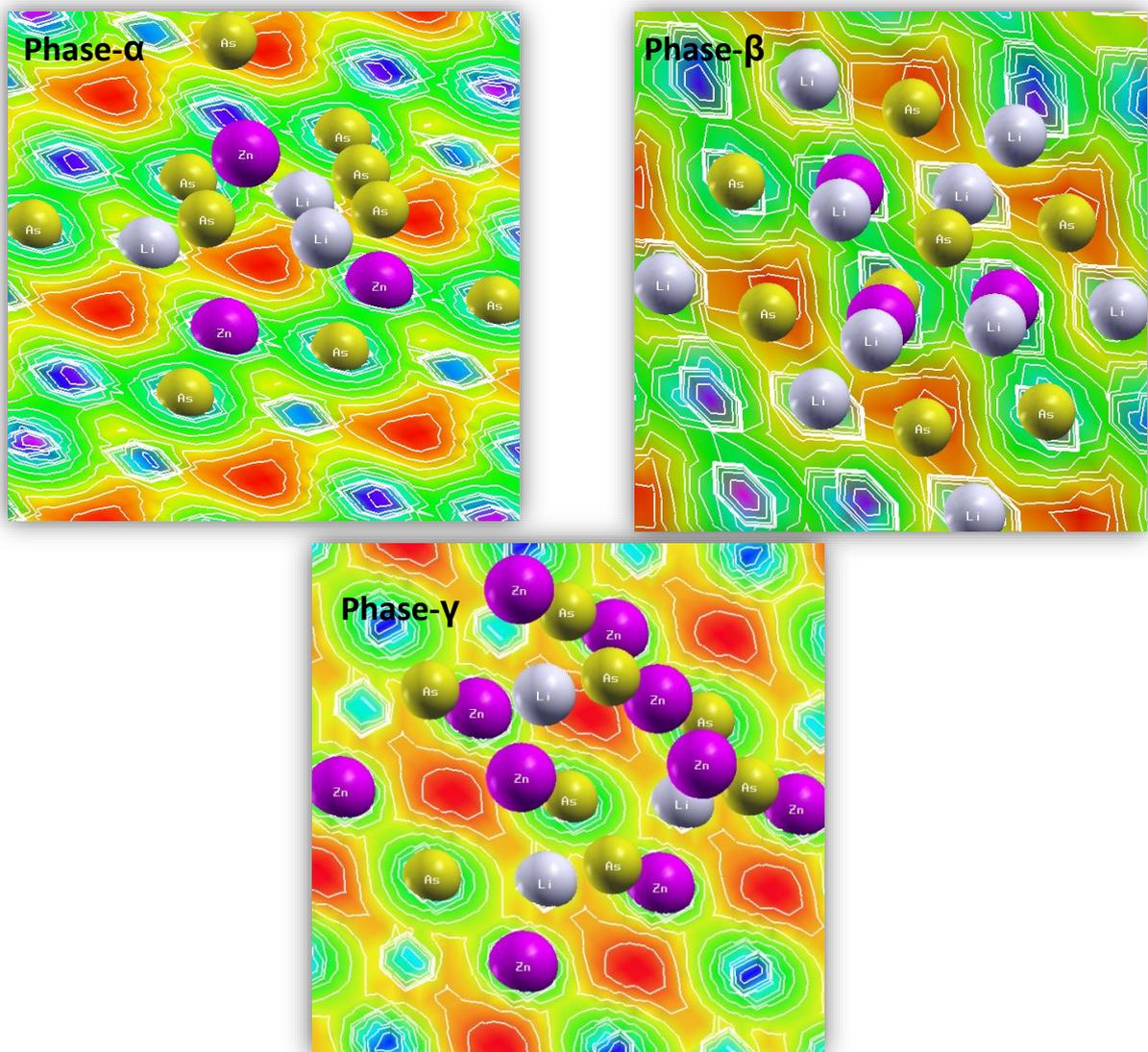


Figure III.10: Le DOS total et le DOS partiel pour la phase- $\gamma$  de LiZnAs avec l'approximation mBJ

**☒ La Densité de charge**

Pour mieux comprendre la nature de liaison entre les atomes dans le composé étudié, nous avons tracé, sur **Figure III.11**, les cartes de contour des distributions de densité de charge le long du plan (111) pour les trois phases de composé ternaire LiZnAs. D'après cette figure, il est clair que l'image de liaison pour chaque phase est de type mixte ionique et covalent, où un fort caractère covalente apparaît dans la liaison As-Zn et une liaison ionique entre Li-As.



**Figure III.11:** Les contours des densité des charges pour les trois phases  $\alpha$ ,  $\beta$  et  $\gamma$  sur le plan cristallin (111) pour le composé ternaire LiZnAs

### III.3.3. Propriétés optiques

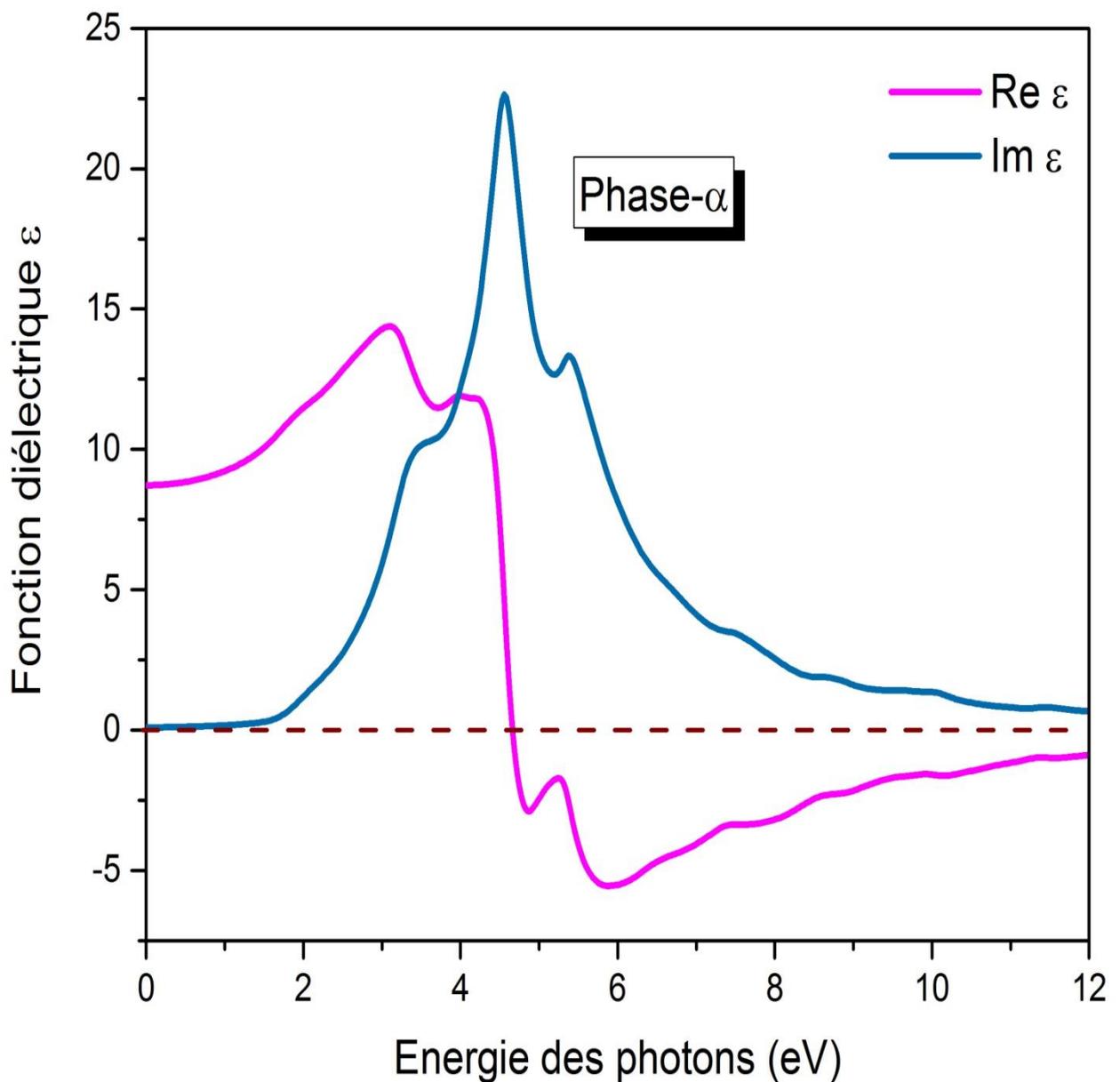
Les propriétés optiques du matériau se manifestent lors de ses interactions avec les ondes électromagnétiques et qui sont entièrement définies par la fonction diélectrique  $\varepsilon(\omega) = \varepsilon_1(\omega) + i\varepsilon_2(\omega)$  (III.2) [11]. Le reste des grandeurs optiques telles que le coefficient d'absorption  $I(\omega)$ , la conductivité optique  $\sigma(\omega)$ , l'indice de réfraction  $n(\omega)$ , le coefficient d'extinction  $\chi(\omega)$ , la réflectivité optique  $R(\omega)$  et le spectre de perte d'énergie  $L(\omega)$ , peuvent être calculées à partir de la partie imaginaire  $\varepsilon_2(\omega)$  par la transformée de Kramers-Kronig[11]. Comme le composé *LiZnAs* (avec ces trois phases) ont une structure cristalline cubique, une seule composante tensorielle:  $\varepsilon^{xx}(\omega)$  est nécessaire pour effectuer les calculs de leurs propriétés optiques.

Sur la **figure III. 11-13**. nous avons présenté en (a) la partie réelle et en (b) la partie imaginaire de la fonction diélectrique en fonction de l'énergie des photons de chaque phase. Les résultats qui peuvent-être tirés de ces spectres se résument comme suit :

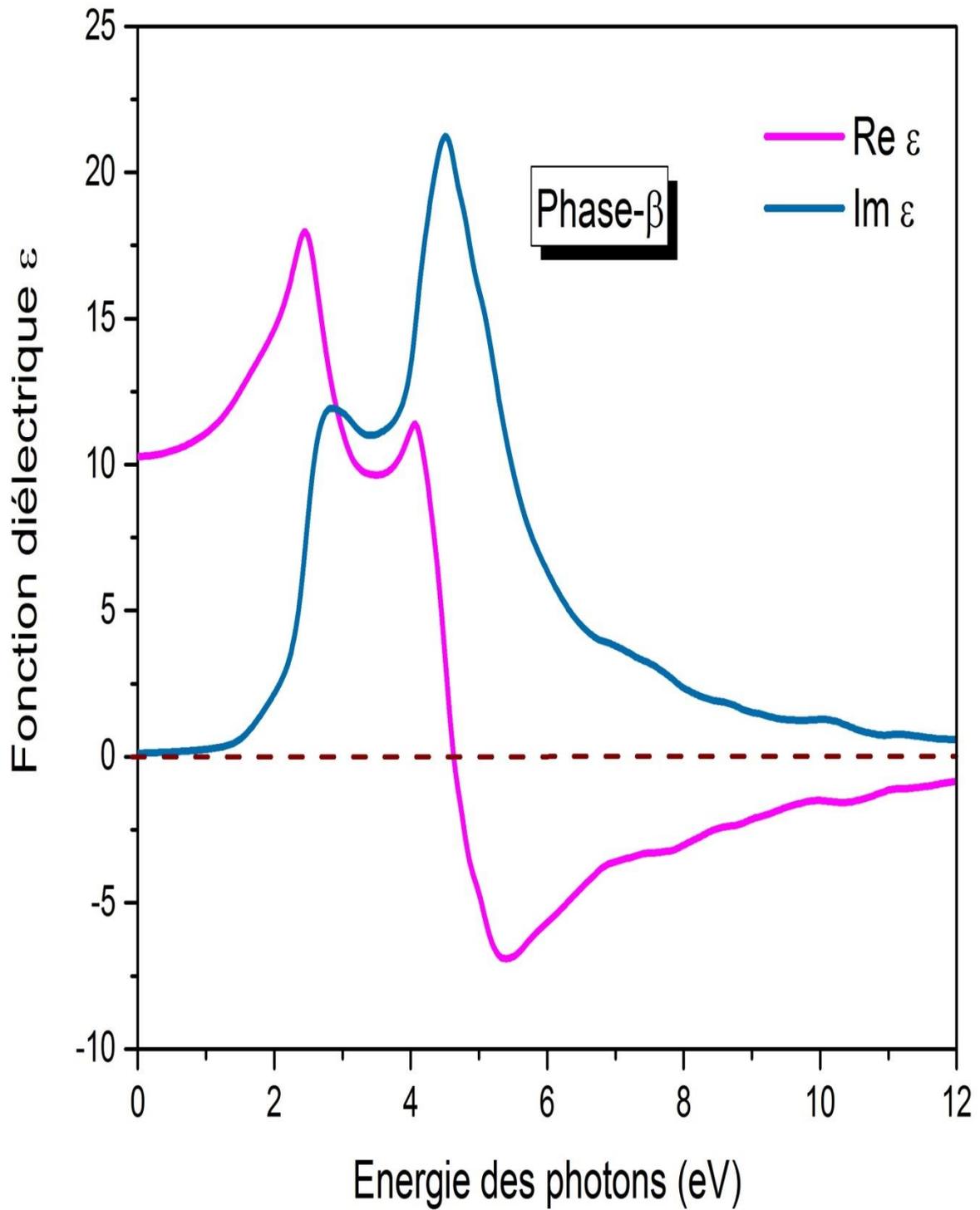
- i. La constante diélectrique statique  $\varepsilon_1(0)$  des trois phases croit de  $\alpha$  voir  $\beta$  a  $\gamma$  **tableau III.3** ceci signifie que l'anisotropie dans  $\gamma$  est la plus significative.
- ii. Le passage à zéro de  $\varepsilon_1(\omega) = 0$  coïncide avec le maximum de la partie imaginaire  $\varepsilon_2(\omega)_{max}$ . Cette coïncidence est logique parce que lorsque la dispersion est minimum, l'absorption est maximum.
- iii. L'énergie du seuil d'absorption est en parfait accord avec la valeur des gaps (voir **tableau III-3**). Ce résultat est très plausible parce que les trois composés sont des semi-conducteurs à gap direct.

**Tableau III.3:** Les valeurs de  $\varepsilon_1(0)$  et les valeurs de le seuil du  $\varepsilon_2(\omega)$  en (eV) pour les trois phases  $\alpha, \beta$  et  $\gamma$  de composé ternaire LiZnAs

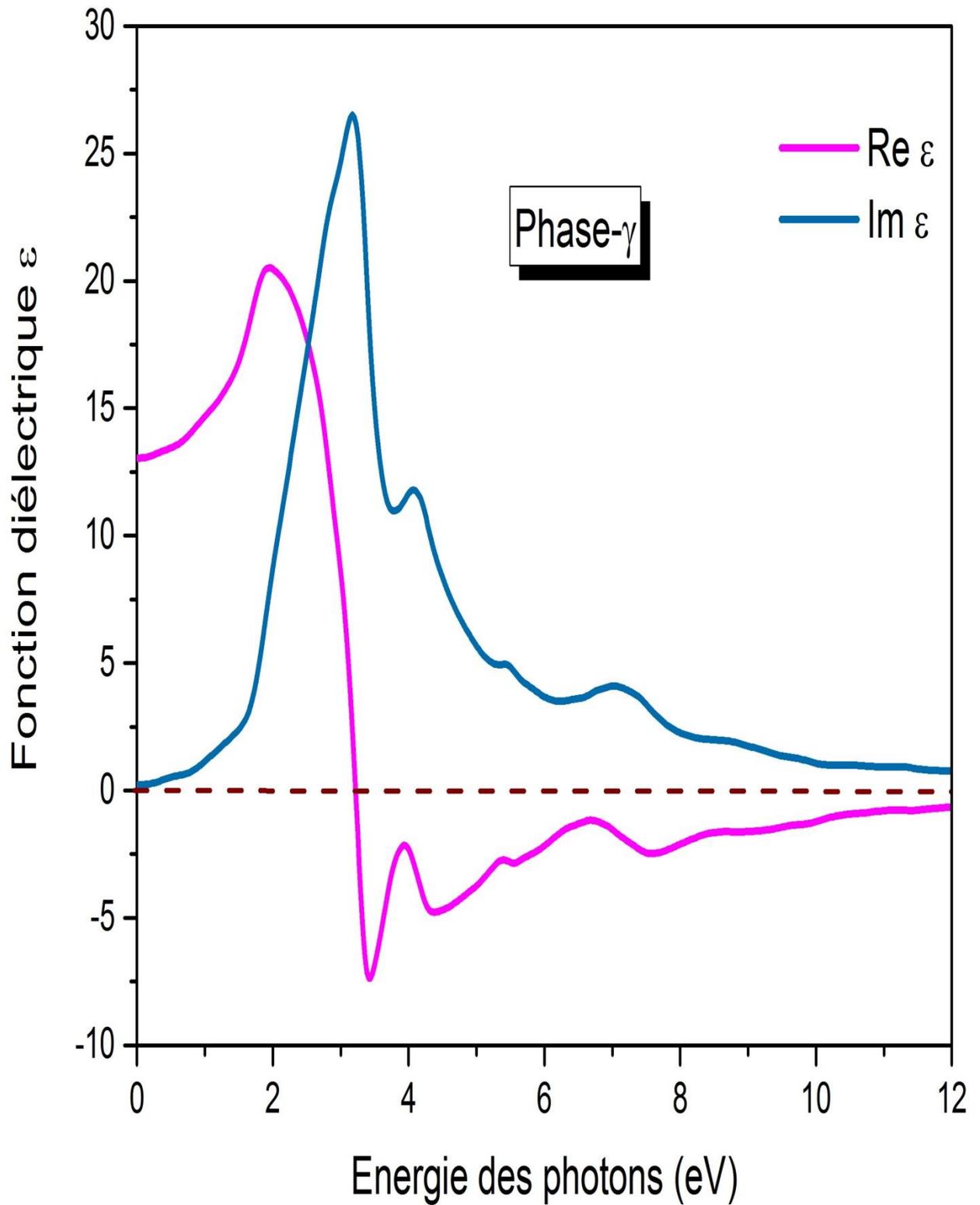
LiZnAs	Phase- $\alpha$	Phase- $\beta$	Phase- $\gamma$
$\varepsilon_1(0)$	7.56	10.6	12.85
Le seuil du $\varepsilon_2(\omega)$	1.60 eV	1.30 eV	-
$\varepsilon_2^{\max}$	22.5	22.4	27.4



**Figure III.12:** La partie réelle et la partie imaginaire de la fonction électrique pour la phase- $\alpha$  de LiZnAs



**Figure III.13:** La partie réelle et la partie imaginaire de la fonction électrique pour la phase- $\beta$  de  $\text{LiZnAs}$

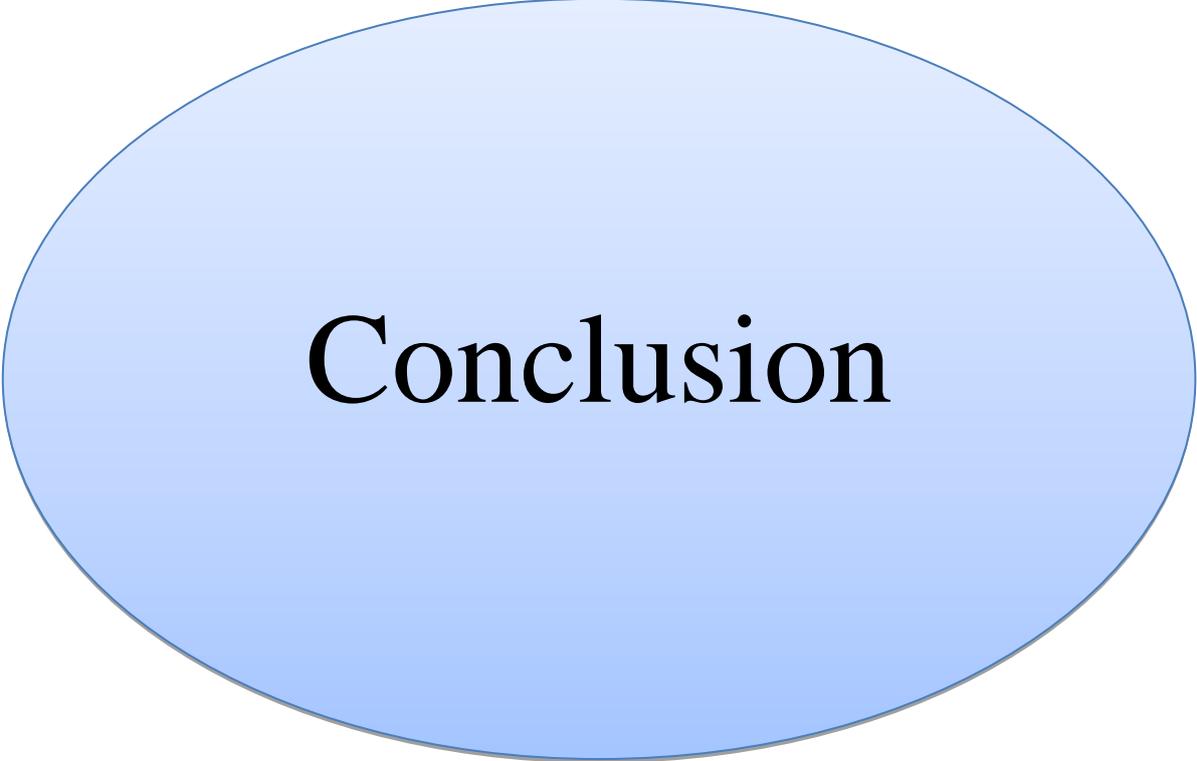


**Figure III.14:** La partie réelle et la partie imaginaire de la fonction électrique pour la phase- $\gamma$  de LiZnAs

**Références**

- [1] P. Ravindran, L. Fast, P.A. Korzhavyi, and B. Johansson, Density functional theory for calculation of elastic properties of orthorhombic crystals: Application to TiSi<sub>2</sub>, *J. Appl. Phys.* 84 (1998) 4891–4904. doi:10.1063/1.368733.
- [2] K. Schwarz, P. Blaha, G.K.H. Madsen, Electronic structure calculations of solids using the WIEN2k package for material sciences, *Comput. Phys. Commun.* 147 (2002) 71–76. doi:http://dx.doi.org/10.1016/S0010-4655(02)00206-0.
- [3] P. Blaha, K. Schwarz, G.K.H. Madsen, D. Kvasnicka, J. Luitz, WIEN2k, An Augmented Plane Wave Plus Local Orbitals Program for Calculating Crystal Properties, Karlheinz Schwarz, Techn. Universität Wien, Austria, Wien, Austria, 2001. citeulike-article-id:6205108.
- [4] J.P. Perdew, Y. Wang, Accurate and simple analytic representation of the electron-gas correlation energy, *Phys. Rev. B.* 45 (1992) 244–249.
- [5] J.P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof, Generalized Gradient Approximation Made Simple, (1996) 3865–3868.
- [6] L. Kalarasse, A. Mellouki, B. Bennecer, F. Kalarasse, Pressure effect on the optical properties of the filled tetrahedral semiconductors LiZnX (X = N, P, and As), *J. Phys. Chem. Solids.* 68 (2007) 2286–2292. doi:10.1016/j.jpcs.2007.06.015.
- [7] B.W. Montag, M.A. Reichenberger, K.R. Arpin, M. Sunder, K.A. Nelson, P.B. Ugorowski, D.S. McGregor, Synthesis and characterization of LiZnP and LiZnAs semiconductor material, *J. Cryst. Growth.* 412 (2015) 103–108. doi:10.1016/j.jcrysgro.2014.10.019.
- [8] V.I. Anisimov, J. Zaanen, O.K. Andersen, Band theory and Mott insulators: Hubbard U instead of Stoner I, *Phys. Rev. B.* 44 (1991) 943–954. doi:10.1103/PhysRevB.44.943.
- [9] P. Mavropoulos, N. Papanikolaou, The Korringa-Kohn-Rostoker (KKR) Green Function Method I. *Electronic Structure of Periodic Systems*, 31 (2006).

- [10] D. Koller, F. Tran, P. Blaha, Merits and limits of the modified Becke-Johnson exchange potential, *Phys. Rev. B.* 83 (2011) 195134-1–10. doi:10.1103/PhysRevB.83.195134.
- [11] W.C. Hinds, Optical Properties, *Aerosol Technol. Prop. Behav. Meas. Airborne Part.* (1982) 315–346. doi:10.1016/0165-1633(89)90057-9.



**Conclusion**

## Conclusion générale

---

### Conclusion générale

Le travail réalisé dans le cadre de la préparation de ce mémoire porte sur l'étude des propriétés structurales, électroniques et optiques de composé ternaire LiZnAs. Le calcul a été effectué en utilisant la méthode linéaire des ondes planes augmentées à potentiel total (FP-LAPW) implanté dans le code Wien2k, dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de densité (DFT) en utilisant l'approximation de la densité locale (LDA) et l'approximation du gradient généralisée (GGA) pour les propriétés structurales et en utilisant la approximation de Becke-Johnson (mBJ), pour les propriétés électroniques et optiques, qui s'avère très efficace pour ce genre de structure.

et les résultats étaient comme suivants :

✓ **Pour les propriétés structurales**

- en utilisant à la fois les approximations LDA et GGA, les paramètres structuraux ont été obtenus, et nous avons trouvé que nos résultats sont en bon accord avec les données théoriques et expérimentales.
- les paramètres de maille ( $a$ ) obtenus en utilisant l'approximation GGA sont surestimés, alors que celui obtenu par l'approximation LDA est sous-estimé, mais les valeurs les plus proches des données expérimentales sont les résultats donnés par l'approximation GGA.
- La phase la plus stable est la phase- $\alpha$ , aussi, nous calculons les pressions de transition entre ces trois phases et nous avons obtenu que la première transition se produise entre la phase- $\beta$  et la phase- $\gamma$  à 49.2 GPa.

✓ **Pour les propriétés électroniques**

- toutes les structures de bande, la densité d'état, la densité de charge de trois phases de composé LiZnAs ont été réalisées.

## Conclusion générale

---

- l'énergie de gap calculée avec les approximations LDA et GGA sont des valeurs sous-estimés, alors que celle trouvée par l'approximation mBJ est en bon accord avec l'expérience.
- notre composé est un semi-conducteur à grand gap direct dans les deux phases  $\alpha$  et  $\beta$  et a un caractère métallique dans la phase  $\gamma$ .
- notre composé est un bon exemple de mélange de nature de liaisons (liaisons covalentes + liaisons ioniques)
- ✓ **Pour les propriétés optiques:** à la fois de la partie réelle et de la partie imaginaire

de la fonction diélectrique a été discuté