



RÉPUBLIQUE ALGERIENNE DÉMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTÈRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPÉRIEUR ET DE LA RECHERCHE

SCIENTIFIQUE

UNIVERSITÉ DE LARBI TEBESSI -TEBESSA-

FACULTÉ DES SCIENCES EXACTES ET DES SCIENCES DE LA NATURE

ET DE LA VIE

DÉPARTEMENT DES SCIENCES DE LA MATIÈRE.



MÉMOIRE DE MASTER

Option: Physique de la matière condensée

THÈME:

*Etude ab-initio des propriétés structurales
et électroniques de BaS*

Présenté par:

Azzaz Zouhir

Merahi Hamza

Devant le jury :

| | | | |
|------------------------|-----|------------|------------|
| Mansour Mohamed Elhadi | MAA | U. Tébessa | Président |
| Belghit Hana | MAA | U. Tébessa | Rapporteur |
| Khacheba Morad | MAA | U. Tébessa | Examineur |

Soutenue le : 24 /05/2017

Note :

18.10

Mention :

EXCELLENT

Déclaration sur l'honneur de non-plagiat

(à joindre obligatoirement au mémoire, remplie et signée)

Je soussigné(e),

Nom, Prénom : Zouhir Azzaz, Hamza Merah

Régulièrement inscrit(e) en **Master** au département : Science de la matière

N° de carte d'étudiant : 4017473/11, 4019526/12

Année universitaire : 2016/2017

Domaine: Science de la matière

Filière: Physique

Spécialité: Physique de la matière condensée

Intitulé du mémoire : Etude ab-initio des propriétés structurales et électronique de BaS

Atteste que mon mémoire est un travail original et que toutes les sources utilisées ont été indiquées dans leur totalité. Je certifie également que je n'ai 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 :

L'étudiant sera convoqué 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'exclusion définitive.

Fait à Tébessa, le : 10-06-2017

Signature de l'étudiant(e) :

Hamza Merah

Résumé :

Nous avons effectué des calculs *ab-initio* des propriétés structurales et électroniques de composé BaS en utilisant la méthode des ondes planes augmentées et linéarisée (FP-LAPW) par le code Wien2k dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT). Le potentiel d'échange et de corrélation a été traité à l'aide de l'approximation du gradient généralisé (GGA) et l'approximation de la densité locale (LDA). Les propriétés structurales de l'états fondamental ont été déterminées pour les deux phases NaCl(B1) et CsCl(B2). Le paramètre du réseau a , le module de compressibilité B et sa dérivée B' et la pression de transition ainsi que la structure la plus stable sont déterminés, les résultats obtenus sont en concordance avec les résultats expérimentaux. La structure de bande électronique et les densités d'états partielles et totales ont été calculées.

Mots-Clés : calculs *ab-initio*, FP-LAPW, DFT, LDA, GGA, structure électronique, bande interdite, densité d'états, semi-conducteurs II-VI, chalcogénure de barium.

Abstract :

We have carried out ab-initio calculations to evaluate the structural, electronic and magnetic properties of the compound BaS 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 characteristics are studied in two phases B1 (NaCl) and B2 (CsCl) structures, the lattice parameter a , the bulk modulus and its derivative, the transition pressure and the stable structure are evaluated). The band structures, the partial and total density of states are also calculated.

Key-words: ab-initio calculations, FP-LAPW, DFT, LDA, GGA, electronic structure, band gap, density of states, II-VI semi-conductor, barium chalcogenides.

ملخص :

قمنا بإجراء حسابات المبدأ الأول للخصائص البنيوية والإلكترونية للمركب BaS بإستعمال طريقة الأمواج المستوية المتزايدة خطياً (FP-LAPW) في إطار نظرية دالية الكثافة (DFT) وذلك من خلال البرنامج Wien2K. نعين كمون التبادل و التعلق من خلال تقريب الكثافة المحلية (LDA) وتقريب التدرج المعمم (GGA). حيث تم تحديد الخصائص البنيوية للحالة الأساسية في الطورين B1(NaCl) و B2(CsCl) والمتمثلة في ثابت الشبكة a ، معامل الإنضغاطية ومشتقته، ضغط الإنتقال وكذا البنية الأكثر إستقرارًا. وكذا بنية عصابات الطاقة وكثافة الحالات الكلية والجزئية (DOS) تم حسابها.

كلمات مفتاحية: حسابات المبدأ الأول، FPLAPW ، DFT ، LDA ، GGA ، البنية الإلكترونية ، العصابة الممنوعة ، كثافة الحالات ، انصاف النواقل II-VI ، هالوجينات الباريوم.

Remerciements :

Nous devons remercier Allah tout puissant de nous avoir donné la force et le courage d'établir ce modeste travail.

*Que Mlle **belghit hana** notre encadreur , soit assuré de notre profonde reconnaissance pour avoir accepté de diriger notre travail, pour son aide permanent sur tous les plans, en particulier sa disponibilité malgré ses occupations et de nous avoir fait confiance tout au long de nos travaux.*

Un grand remerciement va aux membres du jury qui nous feront honneur d'examiner ce modeste travail.

Nous tenons à exprimer notre gratitude à tous les enseignants, pour avoir suivi notre travail avec intérêt constant et pour leurs précieux conseils.

Nos remerciements vont également à tous nos collègues et à toute personne qui a contribué à la réalisation de ce modeste travail.

Merci pour tous

Dédicace:

Je dédie ce mémoire a:

Ma mère, qui a œuvré pour ma réussite, de par son amour, son soutien, tous les sacrifices consentis et ses précieux conseils, pour toute son assistance et sa présence dans ma vie, reçois à travers ce travail aussi modeste soit-il, l'expression de mes sentiments et de mon éternelle gratitude.

Mon père, qui peut être fier et trouver ici le résultat de longues années de sacrifices et de privations pour m'aider à avancer dans la vie. Puisse dieu faire en sorte que ce travail porte son fruit; merci pour les valeurs nobles, l'éducation et le soutien permanent venu de toi.

A mes frères: khaled, kamel, haroune.

A mes sœur: sana, samira, wahiba.

A mes amis: hamza, saïf, mourad.

Mes professeurs de l'université de Tébessa qui doivent voir dans ce travail la fierté d'un savoir bien acquis.

Azzaz zouhir

Dédicace:

Je dédie ce mémoire a:

Ma mère, qui a œuvré pour ma réussite, de par son amour, son soutien, tous les sacrifices consentis et ses précieux conseils, pour toute son assistance et sa présence dans ma vie, reçois à travers ce travail aussi modeste soit-il, l'expression de mes sentiments et de mon éternelle gratitude.

Mon père, qui peut être fier et trouver ici le résultat de longues années de sacrifices et de privations pour m'aider à avancer dans la vie. Puisse dieu faire en sorte que ce travail porte son fruit; merci pour les valeurs nobles, l'éducation et le soutien permanent venu de toi.

A mes frères

Khalil, chokri

A mes sœur

A mes amis: zouhir, saïf, abdessami, gassoum

Mes professeurs de l'université de Tébessa qui doivent voir dans ce travail la fierté d'un savoir bien acquis.

Merahi Hamza

Liste des tableaux

| | |
|--|----|
| Tableau III.1 : Le paramètre du réseau $a_0(\text{Å})$, le module de compressibilité $B_0(\text{GPa})$ et sa dérivée B_0' pour le composé BaS comparés à d'autres résultats expérimentaux et théoriques..... | 34 |
| Tableau III.2 : La pression de transition P_t comparé à d'autres résultats expérimentaux et théoriques..... | 36 |
| Tableau III.3 : Le gap indirect (en eV) pour le composé BaS comparé à d'autres résultats théoriques..... | 40 |

Liste des figures

| | |
|--|----|
| Figure I.1 : Diagramme de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)..... | 13 |
| Figure II.1 : Schéma de la répartition de la maille élémentaire en sphères atomiques et en région interstitielle..... | 16 |
| Figure II.2 : Structure du code Wien2k..... | 26 |
| Figure III.1 : Convergence de l'énergie totale de BaS (Phase B1 et B2) en fonction du nombre de k points..... | 28 |
| Figure III.2 : Convergence de l'énergie totale de BaS (Phase B1 et B2) en fonction du $R_{MT}K_{MAX}$ | 29 |
| Figure III.3 : Les différentes structures des Soufre de Barium : (a) NaCl (b) CsCl..... | 30 |
| Figure III.4 : Réseau cristallin NaCl et ses différentes projections..... | 30 |
| Figure III.5 : Première zone de Brillouin pour le réseau cubique à faces centrées..... | 31 |
| Figure III.6 : Réseau cristallin CsCl et ses différentes projections..... | 31 |
| Figure III.7 : Variation de l'énergie totale avec le volume dans les phases B1 et B2 pour BaS avec les approximations GGA et LDA..... | 33 |
| Figure III.8 : Enthalpie de BaS en fonction de pression dans les deux phases B1 et B2..... | 35 |
| Figure III.9 : La structure des bandes avec les approximations GGA et LDA de BaS dans la structure NaCl..... | 38 |
| Figure III.10 : La structure des bandes avec les approximations EV-GGA et TB-mBJ de BaS dans la structure NaCl..... | 39 |
| Figure III.11 : Densité d'états total et partielle du composé BaS en utilisant l'approximation LDA et GGA..... | 42 |
| Figure III.12 : La Densité d'Etat (TDOS et PDOS) de BaS avec l'approximation TB-mBJ... | 43 |

Figure III.13 : La structure des bandes avec la densité d'état de BaS dans la structure NaCl en utilisant l'approximation TB-mBJ.....44

Sommaire

| | |
|--|----|
| Introduction générale | 1 |
| Référence | 3 |
| <u>CHAPITRE I : Théorie de la fonctionnelle de densité (DFT)</u> | |
| I.1 Introduction..... | 4 |
| I.2 Equation de Schrödinger pour un cristallin..... | 4 |
| I.3 Approximation de Born- Oppenheimer..... | 5 |
| I.4 Approche de Hartree..... | 6 |
| I.5 Approximation de Hartree-Fock..... | 8 |
| I.6 Théorie de la fonctionnelle de densité (DFT)..... | 8 |
| I.6.1 Théorie de Hohenberg-Kohn..... | 9 |
| I.6.2 Equation de Kohn-Sham..... | 10 |
| I.6.3 Echange et corrélation..... | 10 |
| I.6.3.1 Approximation de la densité locale (LDA)..... | 11 |
| I.6.3.2 Approximation du gradient généralisé (GGA)..... | 11 |
| I.7 Solution de l'équation de Kohn-Sham à une particule..... | 12 |
| Référence | 14 |
| <u>CHAPITRE II :La méthode des ondes planes augmentées linéarisées</u> | |
| (FP- LAPW) | |
| II.1 Introduction..... | 16 |
| II.2 La méthode des ondes planes augmentées et linéarisées (FP-LAPW)..... | 16 |
| II.2.1 Introduction..... | 16 |
| II.2.2 La méthode des ondes planes augmentées (APW)..... | 16 |
| II.2.3 La méthode LAPW..... | 19 |
| II.2.3.1 La méthode LAPW+lo..... | 20 |

| | |
|---|----|
| II.2.4 Les fonction de bases..... | 21 |
| II.2.4.1 Les fonctions radiales non relativistes..... | 21 |
| II-2-4-2 Les fonctions radiales relativistes..... | 22 |
| II.2.5 La détermination des coefficients..... | 23 |
| II.2.6 représentation de la densité de charge et le potentiel..... | 24 |
| II.2.6.1 Le potentiel colombien..... | 24 |
| II.2.6.2 Le potentiel d'échange et de corrélation..... | 24 |
| II.3 Le code Wien2k | 25 |
| Références | 26 |
| <u>CHAPITRE III : Résultats et discussions</u> | |
| III.1 Détaille de calcul..... | 27 |
| III.2 Propriétés structurales..... | 30 |
| III.2.1 Les structure NaCl et CsCl..... | 30 |
| III.2.2 Paramètre de maille et équation d'état (EOS)..... | 32 |
| III.2.3 Pression de transition structurale..... | 34 |
| III.3 Propriétés électroniques..... | 36 |
| III.3.1 Structures de bandes..... | 36 |
| Références | 45 |
| Conclusion générale | 46 |

Introduction générale

Les semi-conducteurs constituent une famille incontournable par leur succès et leur importance, qui découle largement des méthodes d'élaboration des matériaux et de technologie des structures mises au point, notamment, après une quarantaine d'années de micro-électronique.

Certains matériaux semi-conducteurs peuvent présenter des propriétés extrêmement intéressantes, c'est le cas par exemple des composés de type $A^{II}X^{VI}$ ou $A = \text{Be, Ca, Ba}$ et $X = \text{O, S, Se, Te, Po}$, généralement connus sous le nom de chalcogenures alcalins. Ces matériaux sont très importants dans la recherche technologique à cause de leurs applications dans le domaine de l'optoélectronique, ils sont importants pour les diodes émettrices de la lumière (LEDs) et les diodes de laser (LDS) [1]. Les chalcogenures de barium BaX ($X = \text{S, Se, Te, Po}$) sont des semi-conducteurs II-VI à grands gaps, ils sont intéressants dans les applications optoélectroniques opérant dans le spectre bleu de petite longueur d'onde [2]. Ces composés forment un important système ionique, cristallisé dans une structure NaCl (B_1) avec 6 liaisons de paires atomiques. La pression induit une transition de phase structurale de la phase NaCl (B_1) à la phase CsCl (B_2). Le composé BaS a un gap optique de 3.88 (3.90) eV, et sous l'effet de la pression hydrostatique ce composé subisse une transition structurale de la phase NaCl (B_1) vers la phase CsCl (B_2) aux pressions 6.5 GPa comme elle a été montré par les expériences de rayon X [2].

L'exploitation théorique des propriétés structurales et électroniques 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*. 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). 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) [3].

Ce mémoire a pour but de prédire les propriétés structurale et électronique de soufre de barium BaS, en utilisant la méthode des ondes planes augmentées linéarisées (FP-LAPW) [4] dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de la densité

(DFT), par les deux approximations de la densité locale (LDA) et l'approximation de gradient généralisée (GGA), et les résultats obtenus avec LDA et GGA sont sous-estimés, pour améliorer nos résultats, nous avons utilisé les approximations mBJ et EV-GGA, implantée dans le code WIEN2k [5].

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 obtenue.

A la fin de ce mémoire nous avons résumé l'essentiel de cette étude dans une conclusion générale.

Références

- [1] Mr. Benamrani Ammar. These doctorat 'Propriétés structurales, opto-électroniques, élastiques et dynamiques des Semi-conducteurs type II-VI' UNIVERSITE FERHAT ABBAS – SETIF (2012)
- [2] A. Bouhemadou et al. / Computational Materials Science 38 (2006) 263–270
- [3] D.Singh, plane waves, pseudopotentials and the LAPW method (1994).
- [4] O.K. Andersen, Phys. Rev. B 12, 3060 (1975).
- [5] P. Blaha, K. Schwarz, G.K.H. Madsen, D. Kvasnicka and J. Luitz, WIEN2k, An Augmented Plane Wave Plus Local Orbitals Program for calculating Crystal Properties, Vienna University of Technology, Vienna, Austria (2008).

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 de systèmes constitués d'électrons et de noyaux en interaction. Lorsqu'on veut étudier les différentes propriétés d'un ensemble de particules, à partir des lois de la mécanique quantique, on fait appel à l'équation de Schrödinger.

Il existe des solutions analytiques de cette équation pour quelques systèmes très 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 dans un cristal très complexe (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 fortes corrélations entre les électrons, et 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 et faire palier à cette situation difficile 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, parmi elles, 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, il est donc possible de décrire ce système de façon *ab-initio* [1,2].

I.2 Equation de Schrödinger pour un cristallin

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.

$$\hat{H}\Psi(r_i, R_\alpha) = E\Psi(r_i, R_\alpha) \quad (\text{I.1})$$

Où \hat{H} est l'hamiltonien du cristal qui contient tous les termes d'énergie (énergie cinétique et potentielle), aussi bien ceux apportés par les noyaux que ceux apportés par les électrons. E est l'énergie totale du cristal, et Ψ est la fonction d'onde du système, fonction des coordonnées des noyaux et des électrons, et contient toute l'information du système.

$$\Psi = \Psi(r_1, r_2, \dots, R_1, R_2, \dots) \quad (\text{I.2})$$

$r_i, i=1\dots N_e$ représente les coordonnées d'espace des électrons, N_e est le nombre d'électrons et $R_\alpha, \alpha = 1\dots N_\alpha$ sont les coordonnées d'espace des noyaux, N_α est le nombre d'atomes dans le système.

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

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

Ou bien :

$$H = \sum_{i=1}^{N_e} \left(\frac{-\hbar^2 \Delta_i}{2m} \right) + \sum_{\alpha=1}^{N_\alpha} \left(\frac{-\hbar^2 \Delta_\alpha}{2M_\alpha} \right) + \frac{1}{2} \sum_{i,j \neq i} \frac{e^2}{|r_i - r_j|} + \frac{1}{2} \sum_{\alpha \neq \beta} \frac{Z_\alpha Z_\beta e^2}{|R_\alpha - R_\beta|} - \sum_{i=1}^{N_e} \sum_{\alpha=1}^{N_\alpha} \frac{Z_\alpha e^2}{|r_i - R_\alpha|} \quad (\text{I.4})$$

T_e et T_z sont l'énergie cinétique totale des électrons et des noyaux, les termes restants notent les énergies d'interaction coulombiennes électron-électron, noyau-noyau, noyau-électron

Avec m la masse de l'électron et M_α la masse du noyau

L'équation de Schrödinger pourra donc être représentée sous la forme :

$$(\widehat{T}_e + \widehat{T}_z + \widehat{U}_e + \widehat{U}_z + \widehat{U}_{eZ})\Psi(r_1, r_2, \dots, R_1, R_2, \dots) = E \Psi(r_1, r_2, \dots, R_1, R_2, \dots) \quad (\text{I.5})$$

Cette équation contient $3(Z+1) N_\alpha$ variables, et puisque on trouve dans un 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 ou approximation adiabatique [3].

I.3 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. Ces électrons se trouvent à tout moment dans l'état fondamental correspondant à la position courante des noyaux, c.-à-d. pour des particules aussi rapides que le sont les électrons ce sont les positions instantanées des noyaux qui importent. Quant aux noyaux, leur mouvement ne pourra être affecté par la position instantanée de chacun des électrons, ce n'est que la moyenne des mouvements de l'ensemble des électrons qui peut avoir de l'importance.

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 des noyaux 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 $\hat{U}_Z = 0$ nous pouvons définir une fonction d'onde Ψ_e comme fonction d'onde des électrons, et un nouveau hamiltonien, c'est l'hamiltonien des électrons qui est donnée par :

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

Ou bien :

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

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

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

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

Dans cette équation comme dans l'expression de Ψ_e , le R_α^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 crée par des noyaux 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 electron-electron. C'est pourquoi elle est très souvent couplée à **l'approximation de Hartree**.

I.4 Approche de Hartree

L'approximation de Hartree [4] consiste à chercher les fonctions propres de H sous la forme approchée :

$$\Psi_{\text{approchée}} = \Psi_1(r_1) \cdot \Psi_2(r_2) \dots \Psi_N(r_N) \quad (\text{I.10})$$

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 » [5] 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 minimisation de l'opérateur hamiltonien par la méthode variationnelle:

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

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 ($\hbar^2=2m= e^2/2=1$) avec la correspondance 1 u.a. de longueur = 0.529177 Å et 1 Ry=13.605814 eV.

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

Le premier terme potentiel $W(r)$ de cette équation est issu directement de l'hamiltonien H . Il représente l'interaction coulombienne de l'électron avec tous les noyaux du cristal, et il possède la périodicité du réseau de Bravais. Le second terme potentiel de l'équation (I.12), $U_i(r)$ 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 Ψ_j :

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

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

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

Il existe N équations de la forme (I.12) (une pour chaque électron), toutes différentes et couplées entre elles par les différents potentiels $U(r)$. 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 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) [6], utilisables, par exemple, pour les bandes «d» des métaux de transition.
- Les méthodes dérivées des ondes planes orthogonalisées (OPW) [7] mieux adaptées aux bandes de conduction de caractère « s-p » des métaux simples.

- Les méthodes cellulaires du type ondes planes augmentées (APW) [8] et la méthode de la fonction de Green de Korringa, Kohn et Rostoker (KKR) [9] applicables à une plus grande variété de matériaux.

Les méthodes linéarisées mises au point par Andersen [10]. Ondes planes augmentées linéarisées (LAPW) et orbitales «muffin-tin » linéarisées (LMTO), permettent de gagner plusieurs ordres de grandeur dans les temps de calcul.

I.5 Approximation de Hartree-Fock

En 1927, Hartree propose 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 [11].

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 :

$$\Psi = \Psi_1(r_1) \cdot \Psi_2(r_2) \cdot \Psi_3(r_3) \dots \Psi_N(r_N) \quad (\text{I.15})$$

En 1930, Fock a démontré que la méthode de Hartree ne respecte pas le principe d'anti symétrie de la fonction d'onde [12]. 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 [13] 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 Ψ_{HF} est écrite sous la forme d'un déterminant de Slater composé de spin orbitales mono-électroniques qui respecte l'antisymétrie de la fonction d'onde :

$$\Psi(r_1, r_2, r_3, \dots, r_N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \Psi_1(r_1) & \Psi_1(r_2) & \dots & \dots & \Psi_1(r_N) \\ \Psi_2(r_1) & \Psi_2(r_2) & \dots & \dots & \Psi_2(r_N) \\ \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \vdots \\ \Psi_N(r_1) & \Psi_N(r_2) & \dots & \dots & \Psi_N(r_N) \end{vmatrix} \quad (\text{I.16})$$

I.6 Théorie de la fonctionnelle de densité (DFT)

Le concept fondamental de la fonctionnelle de la densité est que l'énergie d'un système électronique peut être exprimée en fonction de la densité de probabilité électronique $\rho(\vec{r})$ qui minimise l'énergie du système. C'est en fait une idée ancienne datant principalement aux travaux de Thomas [14] et de Fermi [15] exprimant toute 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 [16] ainsi de Kohn et Sham en 1965 [17] 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 des équations de Schrödinger et le transformé en un problème à un seul corps dans un champ effectif, prenant en compte toute les interactions et fournissent une base théorique principal pour le calcul de la structure de bande.

I.6.1 Théorème de Hohenberg-Kohn

Les théorèmes de Hohenberg-Kohn [16] sont relatifs à tout système d'électrons (fermions) dans un champ externe $V_{\text{ext}}(\mathbf{r})$ tel que celui induit par les noyaux. Ces théorèmes sont les suivants :

- **Théorème 1:** Pour un système d'électrons en interaction, le potentiel externe $V_{\text{ext}}(\mathbf{r})$ 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 polarisé est faisable, à la 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.6.2 Les équations de Kohn et Sham

Les équations de Kohn-Sham publiées en 1965 [17], 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 $\Psi_i(r)$, telles que le gaz de particules fictives présente à l'état fondamental la même densité électronique, donc la même énergie $E[\rho]$ que le gaz électronique réel.

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

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

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

est le potentiel de Hartree ou potentiel d'interaction coulombienne classique entre les particules de gaz électronique et $V_{XC}(r)$ est le potentiel d'échange-corrélation.

Ces deux termes s'expriment très simplement en fonction de la densité électronique :

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

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

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 $V_{XC}(r)$ apparaissant dans les équations rend toute résolution exacte impossible, sa forme analytique étant inconnue.

I.6.3 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 tous 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 ". Qui est un effet classique qui garantit 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 terme 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 de potentiel d'échange–corrélation est inconnue. Pour déterminer la forme de potentiel d'échange–corrélation on utilise seulement 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.6.3.1 Approximation de densité locale

L'approximation de densité locale est l'approximation sur laquelle reposent pratiquement toutes les approches actuellement employées. Elle est basée sur le fait que dans le cas d'un gaz d'électrons homogène, l'énergie d'échange–corrélation exacte par particule peut être déterminée à l'aide de calculs Monte-Carlo quantiques vibrationnels [18]. C'est l'approximation la plus simple, car elle consiste à utiliser directement les résultats obtenus dans le cas homogène pour traiter des différents cas, ce qui revient à négliger les effets des variations de la densité. On suppose alors que le terme d'échange–corrélation ne dépend que de la valeur locale de la densité. Dans ce cas, l'énergie d'échange–corrélation s'exprime alors de la manière suivante :

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

Où ε_{XC} est l'énergie d'échange corrélation par particule d'un gaz d'électrons uniforme, qui a été paramétrées pour différentes valeurs de la densité électronique [19].

I.6.3.2 Approximation de gradient généralisé (GGA)

Le succès de l'approximation de la densité locale a engendré le développement de différentes approximations 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 n et de sa variation locale $|\nabla n|$. Une première approche (GGA) a été introduite par Kohn et Sham et ensuite utilisée par d'autres auteurs notamment dans les travaux de Herman et al. [20]. 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 [22].

$$E_{XC}^{GGA}(n) = \int n(r) \varepsilon_{XC}[n(r) \varepsilon_x^{hom}] d^3r \equiv \int n(r) \varepsilon_x^{hom}(n) F_{XC}[n|\nabla_n|] d^3r \quad (\text{I.22})$$

Où ε_x^{hom} est l'énergie d'échange d'un système non polarisé de densité $n(r)$. Il existe de très nombreuses formes de F_{XC} , les plus fréquemment utilisées sont celles introduites par Becke (B88) [22], Perdew et Wang (PW91) [23] et Perdew, Burke et Ernzerhof [24].

I.7 Solution de l'équation de Kohn-Sham à une particule

Les orbitales de KS sont décrits par :

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

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 injecter la densité de charge initiale in ρ 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 de charge ρ_{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 occupés. Si les calculs ne concordent pas, on mixe la densité de charge ρ_{out} et la densité de charge de départ ρ_{in} pour construire une nouvelle densité de charge 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 α un paramètre de mixage, la procédure itérative peut être poursuivie jusqu'à ce que la convergence soit réalisée.

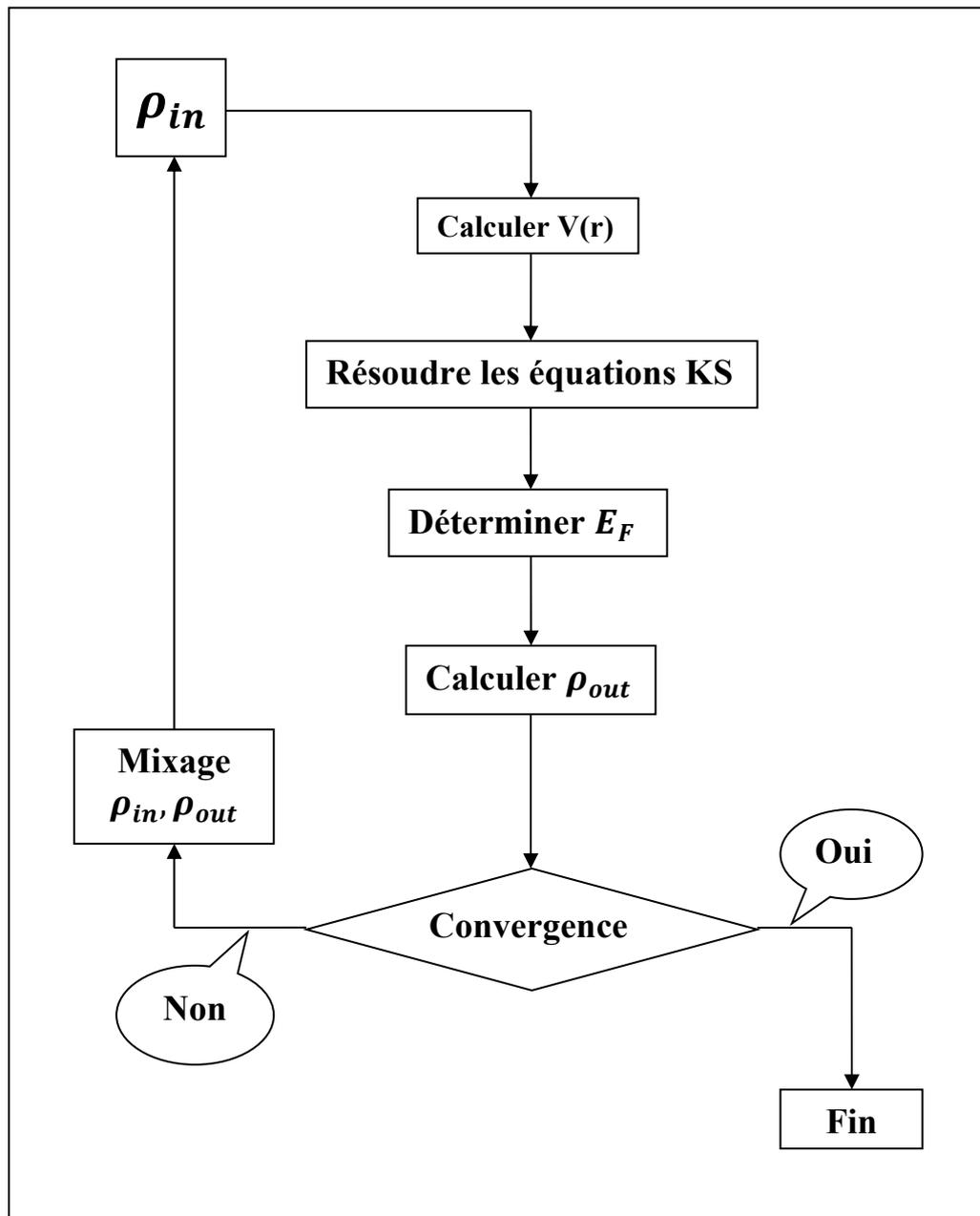


Figure I.1 Diagramme de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) [1].

Références

- [1] D.singh plane aves, pseudopotentielsand the LAPW method (1994)
- [2] P. Hohenberg and W. Kohn, Phys. Rev. 136, B864 (1964).
- [3] N. Born and R.Oppenheimer, AM. Phys.87,457 (1927)
- [4] D.R. Hartree, Proc. Combridge Philos. Soc. 24,89 (1928) .
- [5] V. Fock, Z. Phys. 61,126 (1930); 62,795 (1930).
- [6] F. Bloch, Z. Phys. 52 (1928) 555.
- [7] J.C. Slater, « Quantum Theory of Molecules and Solids », V2, Ch. 8 (1965).
- [8] J.C. Slater, Phys. Rev. 51,846 (1937).
- [9] J. Korryng, Physica 13, 392 (1947).
- [10] O.K. Andersen, Phys. Rev. B12,3060 (1975).
- [11] D.R. Hartree, Proc. Combridge Philos. Soc. 24, 89 (1928).
- [12] V. Fock, Z. Physik. 61,126-148 (1930).
- [13] J.L. Rivail, Eléments de chimie quantique à l'usage des chimistes, 2ième éd., CNRS Edition (1999).
- [14] L.H.Thomas, Pro. Combridge Philos. Soc. 23,542 (1927).
- [15] E. Fermi, Z. Phys. 48,73 (1928).
- [16] N.S. Xing, H. Li, J.M. Dong, R. Long and C.W. Zhang, Comput. Mater. Sci. 42,600 (2008).
- [17] H. Luo, G. Liu, Z. Feng, Y. Li, L. Ma, G. Wu, X. Zhu, C. Jiang and H. Xu, J. Magn. Magn. Mater. 321,4063 (2009).
- [18] D. M. Ceperly et B. J. Alder, Phys .Rev. Lett. 45, 566 (1980).
- [19] J.P. Perdew et A. Zunger, Phys. Rev. B 23, 5048 (1980).
- [20] F. Herman, J. P. Van Dyke, and I. P. Ortenburger, Phys. Rev. Lett. 22,807 (1969).
- [21] J. P. Perdew and K. Burke, Int. J. Quant. Chem. 57,309 (1996).
- [22] A. D. Becke, Phys. Rev. A 38,3098 (1988).
- [23] J. P. Perdew and Y. Wang, Phys. Rev. B 45,13244 (1992).
- [24] J. P.Perdew, S. Burke and M. Ernzerhof, Phys. Rev. Lett. 77,3865 (1996).

CHAPITRE II

La méthode des ondes plane augmentées linéarisées

II.1 Introduction

L'objectif commun à toutes les études théoriques effectuées dans la physique de la matière condensée, est de déterminer les propriétés physiques des matériaux à l'aide d'un très grand nombre de méthodes, en utilisant comme étant un outil de base les méthodes *ab-initio*, elles utilisées en planétologie, qu'en chimie-physique et dans l'étude des plasmas et dans la physique du solide, ces méthodes sont devenues aujourd'hui un outil de base pour le calcul des propriétés structurales et électroniques des systèmes les plus complexes. Les méthodes linéarisées mises au point par Andersen, ondes planes augmentées et linéarisées (LAPW) et orbitales «Muffin-Tin» linéarisées (LMTO), permettent de gagner plusieurs ordres de grandeur dans le temps de calcul, ces méthodes originales de calcul sont développées, en pratique dans le contexte de la (DFT) avec ses fameuses approximations la LDA et la GGA, qui montrent leur puissance d'accord avec l'expérience, surtout dans le domaine de la matière condensée. Il est important de noter que le meilleur choix des fonctions de base à une bonne efficacité sur les méthodes basées sur la DFT, le code qui est réalisé pour les solide cristallins de plus de vingt ans, appelé WIEN, maintenant une nouvelle version, WIEN2k est disponible [1].

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

II.2.1 Introduction

En 1937, Slater [2] a développé la méthode des ondes planes augmentées (APW). Après plusieurs modifications faites par Anderson [3], cette méthode devienne 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.2.2 La méthode des ondes planes augmentées (APW)

L'objectif de la méthode des ondes planes augmentées (APW) [4] introduite en 1937 par Slater dans son article [2] est de résoudre l'équation de Schrödinger à un électron dans un potentiel périodique dans un solide.

Pour faciliter la résolution de cette équation, Slater proposa une procédure radiale par l'introduction de l'approximation muffin-tin dans la description du potentiel cristallin [5].

L'idée de cette approximation est que le cristal est divisé en deux régions, une région sphérique et une autre interstitielle (voir la **figure II.1**).

Le potentiel est développé sous la forme suivante :

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

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

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

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

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

Ω : Volume de la maille unitaire.

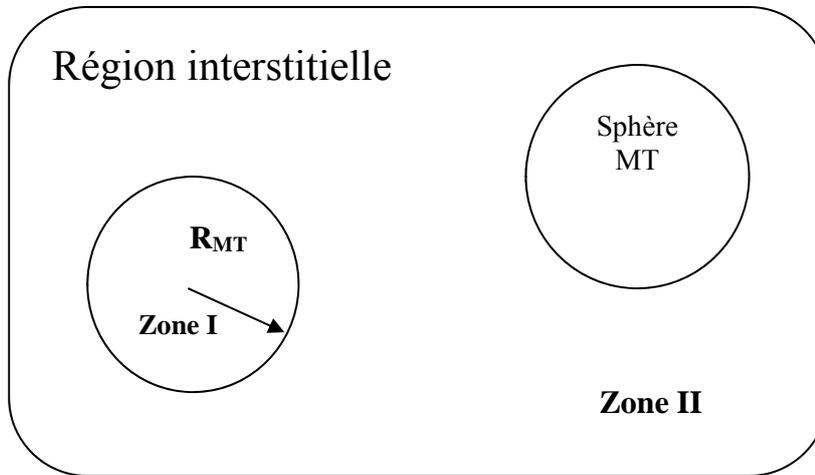
A_{lm} : coefficients de développement harmonique sphérique Y_{lm} .

C_G : Coefficients de développement en ondes planes.

$U(r)$: 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 et E_l l'énergie de linéarisation.



Figur.II.1 : Schéma de la répartition de la maille élémentaire en sphères atomiques et en région interstitielle [5].

Les fonctions radiales sont définies par l'équation précédente (II.3), sont orthogonales à tout état propre du cœur, mais cette orthogonalité disparaît sur la limite de la sphère [2]. Comme le montre l'équation suivante:

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

U_1, U_2 : sont les solutions radiales pour ces énergies E_1 et E_2 respectivement. Slater a fait un choix particulier pour les fonctions d'ondes, il montre que les ondes planes sont les solutions de l'équation de Schrödinger dans un potentiel constant. Tandis que, les fonctions radiales sont la solution dans le cas du potentiel sphérique. Donc, il prouve que E_l est égale à la valeur propre E . 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. Ainsi, après quelques calculs algébriques [6], nous trouvons que :

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

J_l : sont Les fonctions de Bessel sphériques.

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

Donc on peut écrit les solutions sous la forme :

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

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

Les fonctions d'ondes se comportent comme des ondes planes dans la région interstitielle, et elles augmentent dans la région de cœur et se comportent comme des fonctions radiales. Pour l'énergie E_l . Les fonctions APWs sont des solutions de l'équation de Schrödinger, avec E_l est égale à la bande d'énergie indiquée par G . Ceci signifiait que les bandes d'énergie ne peuvent pas obtenues par une simple diagonalisation, et ceci implique de traiter le déterminant séculaire comme une fonction de l'énergie. La fonction $U_l(r)$ qui apparaît dans l'équation (II.4) est dépendante, et peut devenir nulle à la surface de la sphère MT, cela conduit à la séparation entre les fonctions radiales et les ondes planes. Pour résoudre ce problème, plusieurs modifications ont été apportés sur la méthode APW. Parmi ces dernières, on cite le travail d'Anderson [3], ainsi que celui de Koelling et Abrman [7], ont proposé une méthode dans laquelle les fonctions de base et leurs dérivées sont continués en les égalisant pour une énergie E_l fixe. Ce choix résout les problèmes rencontrés dans la méthode APW en donnant ainsi naissance d'une méthode de structure de bande flexible.

Cette méthode est appelée la méthode LAPW. La puissance et l'exactitude de cette méthode ont été largement démontrées à travers des séries de calculs de surfaces et de structure électronique, surtout avec ses versions récents FP-LAPW et LAPW+lo comme nous allons le voir.

II.2.3 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 avec les ondes planes de l'extérieur. Les fonctions d'onde ainsi augmentées deviennent les fonctions de base (LAPWs) de la méthode FP-LAPW :

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

Où les coefficients B_{lm} correspondent à la fonction \dot{U}_l ils sont de la même nature que les coefficients A_{lm} . Les fonctions LAPWs 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 APWs, 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, elle les fonctions d'onde très correctement, tandis que la méthode FP-LAPW

entraîne une erreur sur les fonctions d'onde de l'ordre $(E - E_l)^2$ et une autre sur l'énergie de bandes de l'ordre $(E - E_l)^4$ malgré cet ordre d'erreur, les fonctions LAPWs 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 pas dans la méthode FP-LAPW.

Takeda et Kubler [8] 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 [9] a modifié cette approche en ajoutant des orbitales locales à la base sans augmenter l'énergie de cutoff des ondes planes.

II.2.3.1 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 haute 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 en construisant un bas incluant les états 4p dans la 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 [10] 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.2.4 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 combinaison linéaire des fonctions radiales $U_l(r, E)$ et de leurs dérivés 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.

II-2-4-1 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 in homogène (II.11), de la forme :

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

R_α est le rayon de la sphère Muffin-tin.

D'après la condition de normalisation (II-12), nous même vers le critère d'orthogonalité entre U_l et \dot{U}_l :

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

La norme de $\dot{U}_l(r)$, soit ($\|\dot{U}_l\|$), indique 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'énergies 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 U_l .

II-2-4-2 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'intérieure de la sphère MT et sont négligés dans la région interstitielle [11], 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 cutoff 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 [3] 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 [12], Macdonald et ses collaborateurs [13], 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.2.5 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 [4]. Pour les obtenir on utilise:

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

Les fonctions de base sont des ondes planes dans la région interstitielle: $\varphi(K_n) \frac{1}{\sqrt{\Omega}} e^{iK_n \cdot r}$

Ω est le volume de la cellule élémentaire et K_n est un vecteur du réseau réciproque:

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

La condition aux limites à la surface de la sphère muffin-tin permet d'utiliser un développement en ondes planes de Rayleigh [14].

$$\varphi(k_n, R_\alpha) = \frac{4\pi}{\sqrt{\Omega}} \sum_{lm} i^l j(k_n, R_\alpha) \dot{Y}_{lm}(K_n) Y_{lm}(R_\alpha) \quad (\text{II.16})$$

Avec : $k_n = k + K_n$

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

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

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

avec

$$\begin{cases} a_l = \frac{U\left(\frac{d}{dr}\right) j_l(k_n, R_\alpha) - \left(\frac{dU}{dr}\right) j_l(k_n, R_\alpha)}{R_\alpha^2 \left[\left(\frac{dU_l}{dr}\right) \dot{U}_l - U_l \left(\frac{dU}{dr}\right) \right]} \\ b_l = \frac{\left(\frac{dU_l}{dr}\right) j_e(k_n, R_\alpha) - U_l \left(\frac{d}{dr}\right) j_e(k_n, R_\alpha)}{R_\alpha^2 \left[\left(\frac{dU_l}{dr}\right) \dot{U}_l - U_l \left(\frac{dU}{dr}\right) \right]} \end{cases} \quad (\text{II.19})$$

II.2.6 représentation de la densité de charge et le potentiel

La solution des équations de kohn sham obtenues par la méthode LAPW se base sur l'utilisation de la double représentation des fonctions d'ondes, de la charge et du potentiel .on va considérer les cas suivants :

- 1-Al'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 colombien $V_H(r)$ et le potentiel nucléaire.

II-2-6-1 Le potentiel colombien

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

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

La résolution de cette équation se fait avec la méthode dite de pseudo charge [14], 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 colombien dépend à la fois de la charge interstitielle et des multiples de la charge dans la région interstitielle.

II-2-6-2 Le potentiel d'échange et de corrélation

Ce potentiel est différent du potentiel colombien, pour résoudre, en utilisant les deux approximations LDA et GGA

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 [15]. 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.2)

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.

KGGEN : 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 :

OPTIMISE : 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.

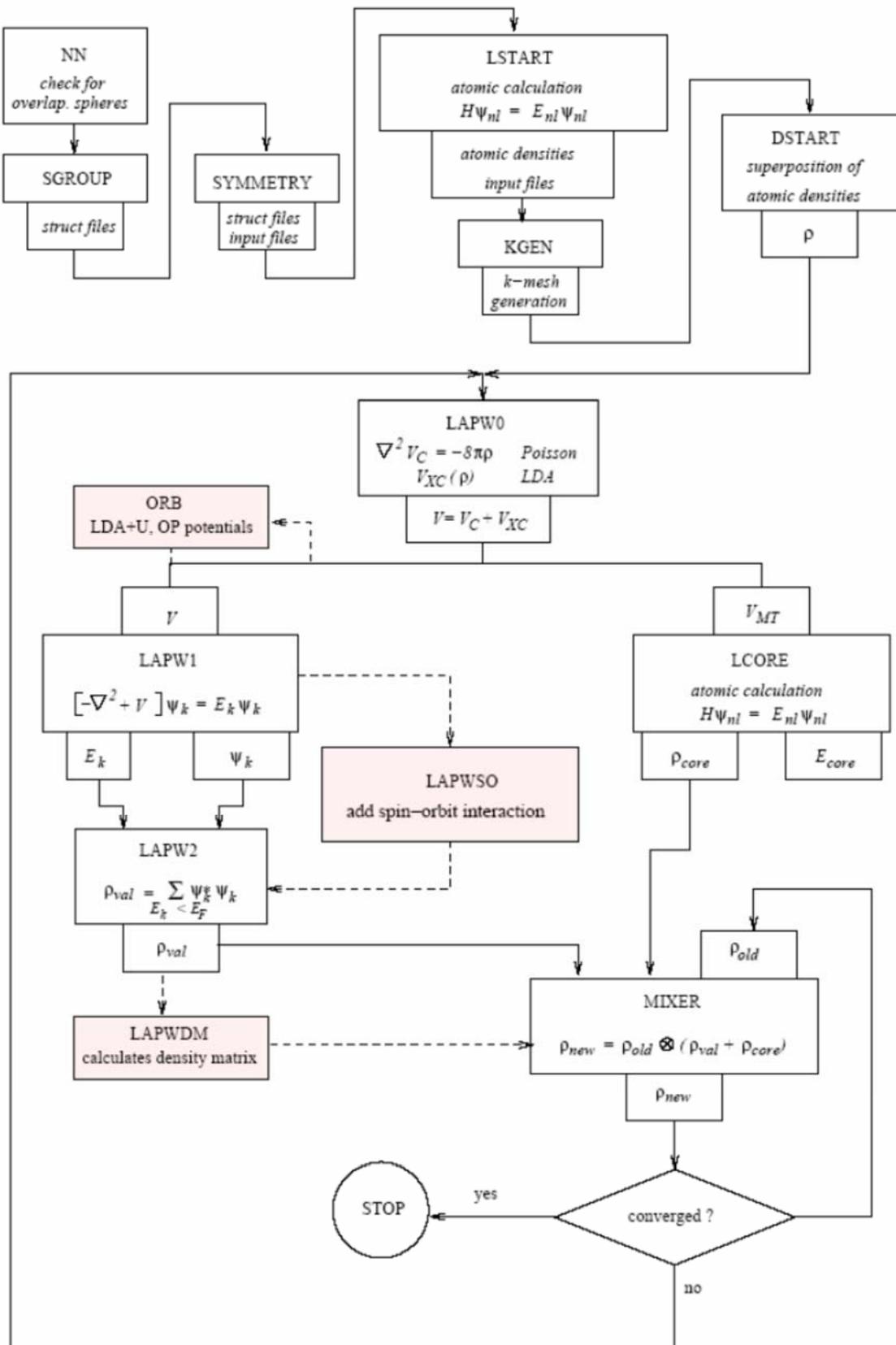


Figure II.2 Structure du code Wien2k [16].

Références

- [1] Fundamentals of ceramics. M. W. Barsoum.
- [2] J. C. Slater, Phys. Rev. 51,846 (1937).
- [3] O. K. Andersen, Phys. Rev. B 12, 3060 (1975).
- [4] D.Singh, Plane waves , pseudopotentiels and LAPW method (1994)
- [5] J.C.Slater, Advances in Quantum Chemistry 1,35 (1964)
- [6] M. B. Kanoun. thèse de doctorat. First-Principles study of Structural, Elastic and Electronic Properties of AlN and GaN Semiconductors under Pressure Effect and Magnetism in AlN:Mn and GaN:Mn systems, univesité de Tlemcen. (2004).
- [7] D.D. Koelling and G.O. Arbman, J. Phys. F 5, 2041 (1975).
- [8] T. Takeda and J. Kubler, J.Phys. F 5, 661 (1979).
- [9] D. Singh, Phys. Rev. B 43, 6388 (1991).
- [10] D. Singh, Phys. Rev, B 43,p 6388 – 6392 (1991).
- [11] P.Novak.'calculation of spin-orbit coupling',Institute of physics,Cukrovanick 10,16253 praha 6,GZech Republic.
- [12] D.D Koelling and B.N.Harmon, J.Phys.C10,3107 (1977)
- [13] A.H.Macdonald,W.E.'Pickett and D.D.Koelling,J.Phys.C13,2675 (1980).
- [14] M^{eme} Belghit Hana, Thèse Magister, 'Etude *ab-initio* des propriétés structurales, électroniques et magnétiques des alliages de heusler et semi heusler Pd₂COM, PdCOM (M=S,Te),Université de Guelma.(2007)
- [15] P. Blaha, K. Schwarz, G.K.H. Madsen, D. Kvasnicka and J. Luitz, WIEN2k, An Augmented Plane Wave Plus Local Orbitals Program for calculating Crystal Properties, Vienna University of Technology, Vienna, Austria (2008).
- [16] D. R. Penn, Phys. Rev. 128, 2093 (1962).

CHAPITRE III

Résultats et discussions

Résultats et discussions

Ce chapitre est divisé en trois parties, le premier parti est consacré aux détaille de calcul qui utilise pour investiguer les propriétés physiques de nos matériau et l'autres parties sont consacrées à étude de propriétés structurale et électronique, respectivement.

III.1Détaille de calcul

Le calcul a été fait dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) [1] par la méthode des ondes planes augmentées et linéarisées avec un potentiel total (FP-LAPW), comme elle est implantée dans le code Wien2K [2]. Le potentiel d'échange et de corrélation est traité dans le cadre de deux approximations :

- l'approximation de la densité locale paramétrée par Perdew et Wang [3].
- l'approximation du gradient généralisé paramétré par Perdew, Burke et Ernzerhof [4].

Dans cette méthode l'espace est divisé en sphères muffin-tin (MT) non chevauchées séparées par une région interstitielle, dans ce contexte les fonctions de base, les densités d'électrons et le potentiel sont développés en combinaison d'harmoniques sphériques à l'intérieur des sphères MT jusqu'à $l_{max}=12$ et en série de Fourier dans la région interstitielle.

La première étape de ce travail consiste à préciser les valeurs des paramètres importants, qui influent sur le temps et la précision du calcul.

- Le paramètre de coupure $R_{MT}K_{max} = R_{min} * K_{max}$, avec R_{min} est le plus petit R_{MT} et K_{max} est le vecteur d'onde de coupure des ondes planes qui contrôle la taille des bases). Dans cette étude, les états Ba (5s2 5p6 6s2), S (3s2 3p4), sont traités comme des états de valence. Les rayons muffin tin (en Bohr) sont choisis de telle sorte que les sphères ne chevauchent pas. Ils sont 3 pour le Barium (Ba) et 2.6 pour le soufre (S).

- le nombre de points k considéré dans la zone irréductible de Brillouin.

Nous avons effectué des tests de convergence de l'énergie totale E_{tot} pour les deux phases structurale NaCl (B1) et CsCl (B2) en fonction de paramètre de coupure $R_{MT}K_{max}$ et en fonction du nombre de points k pour le composé BaS.

Les résultats obtenus sont montrés sur les figures (III.1) et (III.2). On remarque que la valeur de 70 points de k a donné une bonne convergence.

La même chose pour le deuxième paramètre (RKmax), car la variation de l'énergie totale est négligeable en passant de 7 à 9, on trouve la valeur $R_{MT}K_{max}=7$.

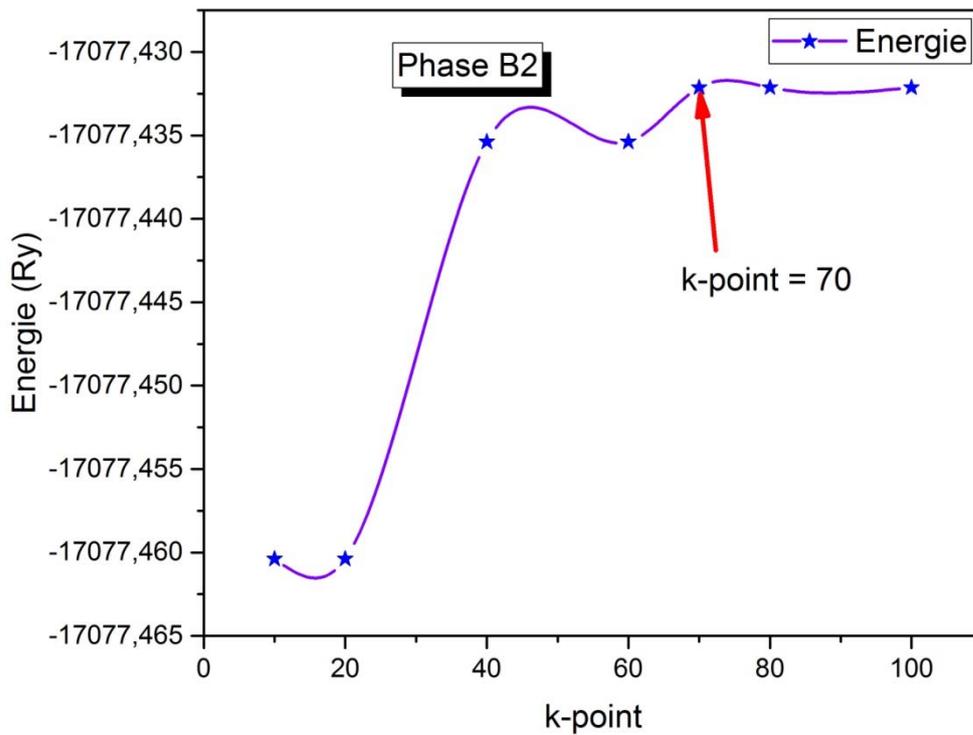
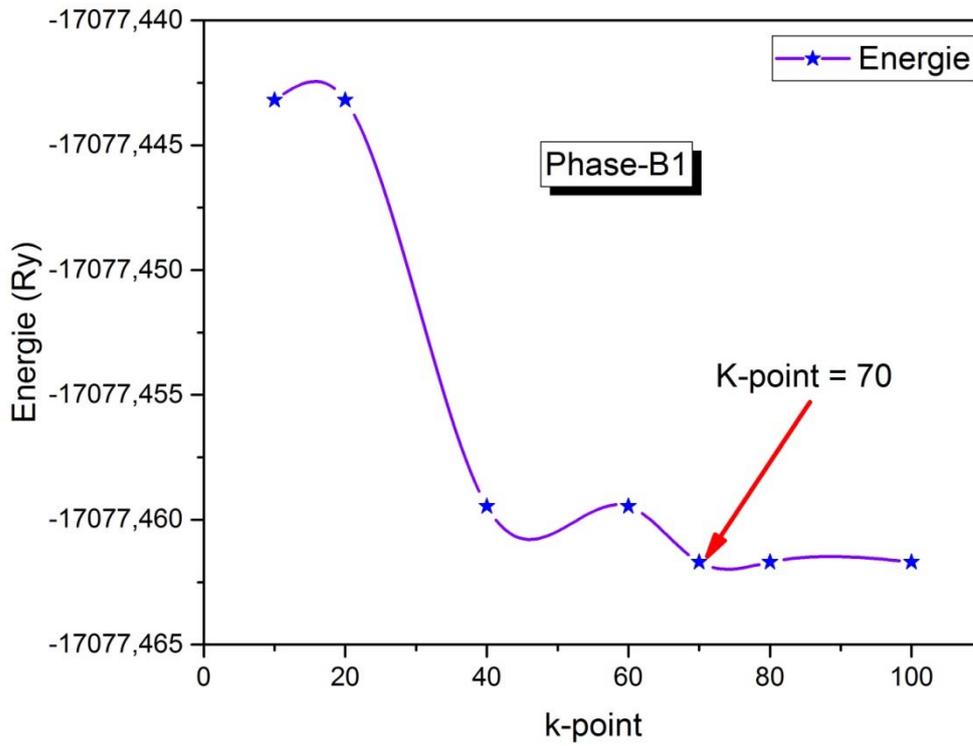


Figure III.1: Convergence de l'énergie totale de BaS (Phase B1 et B2) en fonction du nombre de points k.

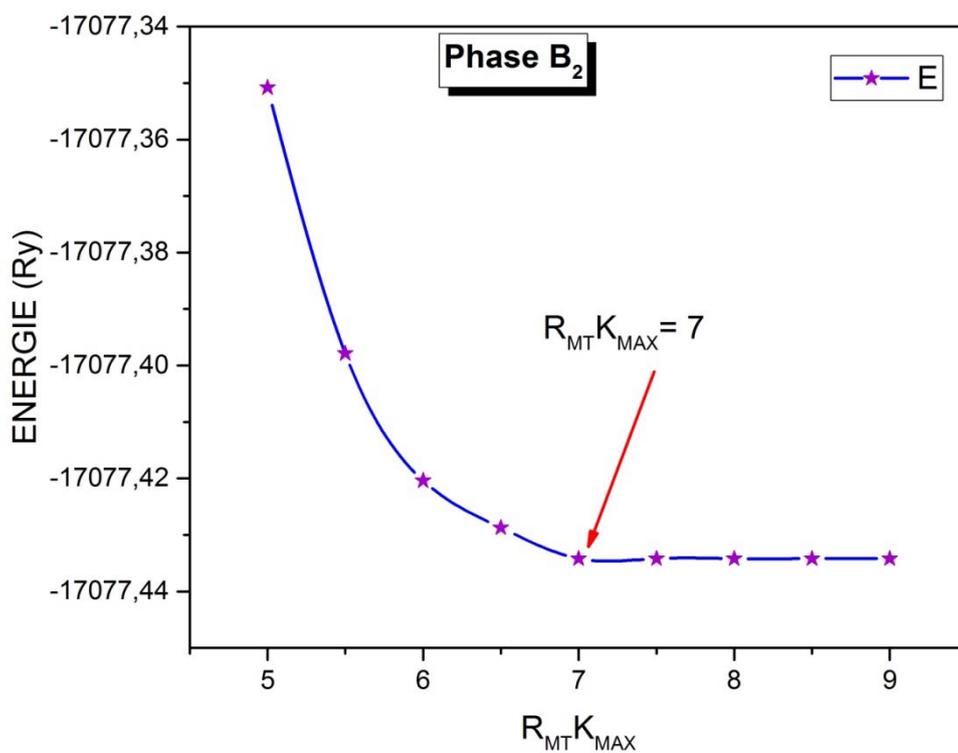
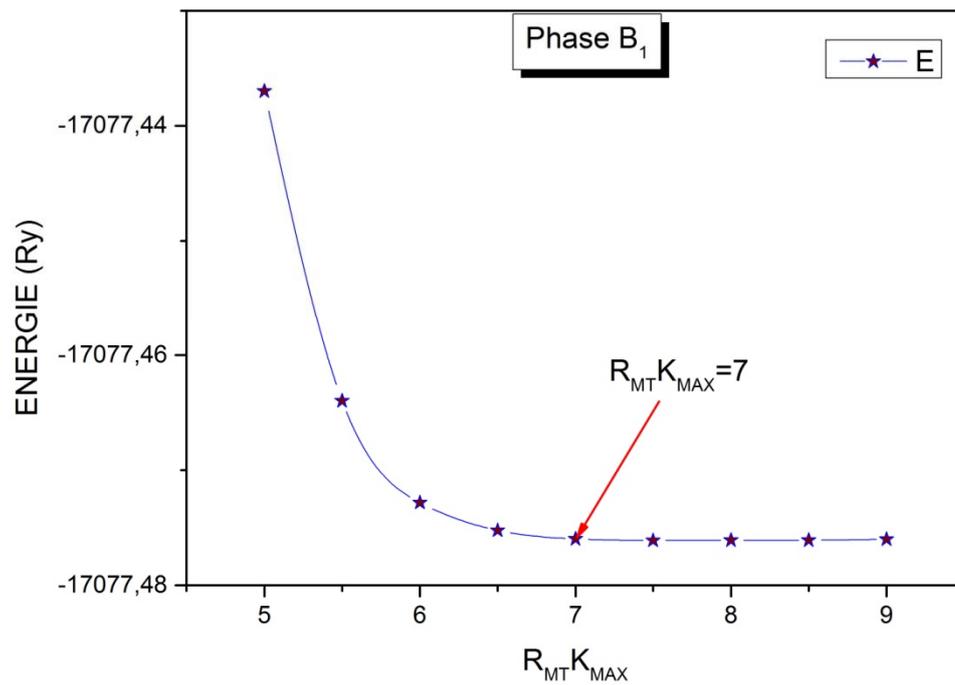


Figure III.2: Convergence de l'énergie totale de BaS (Phase B1 et B2) en fonction du $R_{MT}K_{MAX}$.

III.2 Propriétés structurales

III.2.1 Les structure NaCl et CsCl

Les chalcogenures de barium BaX sont des semi-conducteurs de II-VI, ils sont importants dans la recherche technologiques à cause de leurs applications en micro-électronique, diodes électroluminescentes (LED), diodes à Laser (LD), et des composants magnéto-optiques [5].

Le composé étudié dans ce travail BaS cristallise dans deux phases cubiques possibles NaCl (B1) et CsCl (B2) figures (III.3)

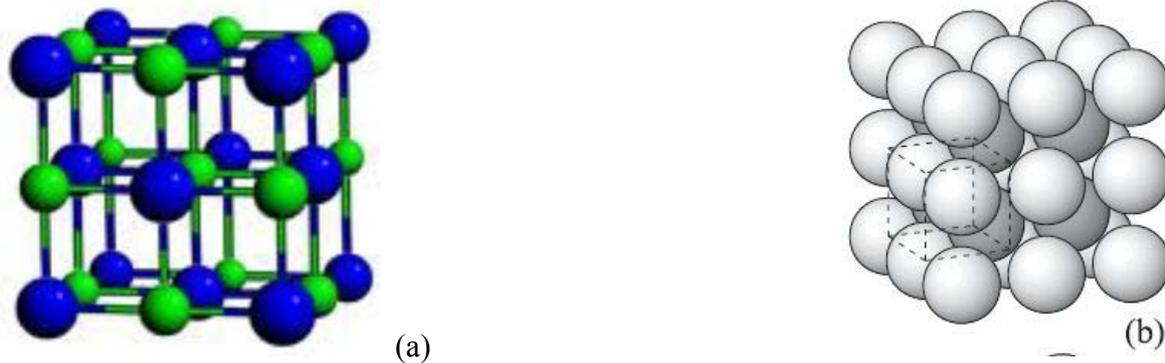


Figure III.3 : Les différentes structures de BaS: (a) NaCl; (b) CsCl [6,7].

La structure de type NaCl (rocksalt) est composée de deux sous-réseaux cubiques faces centrées d'atome de Barium et de Soufre décalés de $a/2$. Chaque ion est entouré par six ions proches voisins du type opposé.

La maille contient 4 motifs formulaires BaS et le groupe d'espace dans la notation d'Hermann-Mauguin est $Fm\bar{3}m$ indexé par le numéro 225. La figure (III.4) représente les différentes perspectives de la structure NaCl.

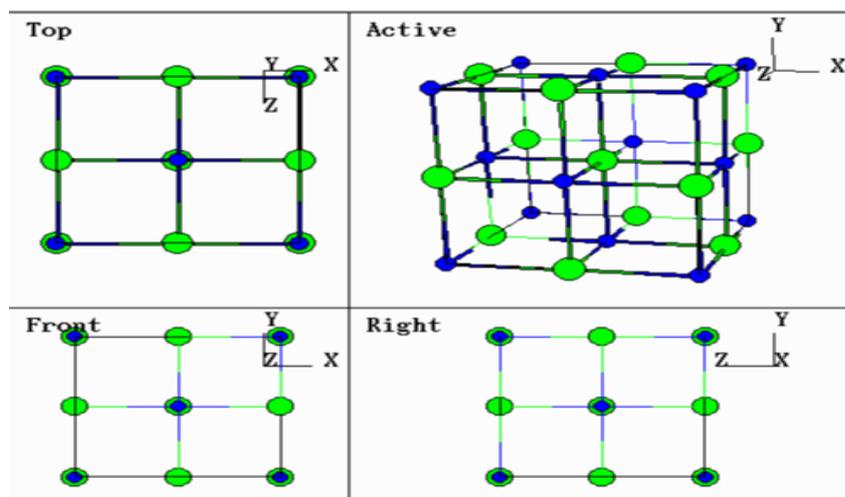


Figure III.4 : Réseau cristallin NaCl et ses différentes projections [6].

Le réseau réciproque associé à la structure NaCl (rocksalt) dans la première zone de Brillouin est un octaèdre tronqué comme le montre la figure (III.5).

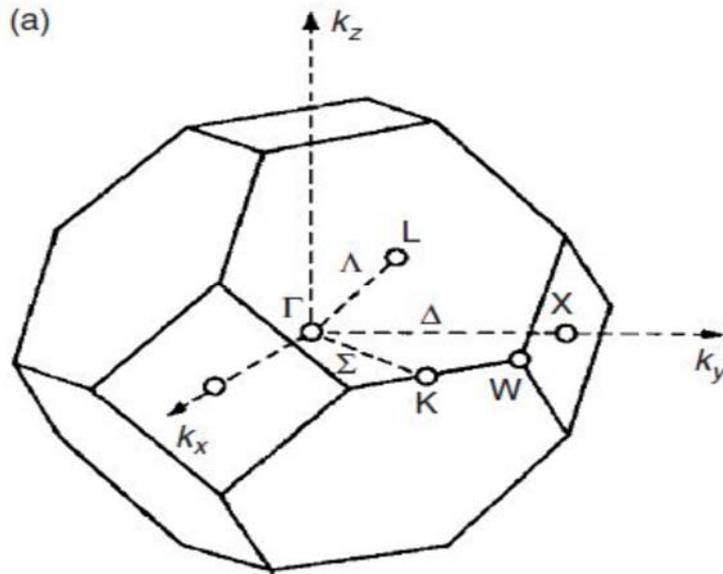


Figure III.5 : Première zone de Brillouin pour le réseau cubique à faces centrées [7].

Le centre de la zone est nommé Γ et les directions $\langle 100 \rangle$, $\langle 110 \rangle$ et $\langle 111 \rangle$ sont nommées Δ , Σ et Λ respectivement et leurs intersections avec les limites de la zone de Brillouin sont indexées par les points X, K et L respectivement.

La structure de type CsCl est une structure cubique centré où on peut l'assimiler à deux sous réseaux cubiques simples interpénétrés avec un atome de Barium au centre de chaque cube portant aux arrêtes l'autre atome de Soufre comme le montre la figure (III.5). Chaque ion est entouré par huit ions proches voisins du type opposé. Le groupe d'espace pour cette structure est $Pm3m$ avec le numéro 221. La figure (III.6) nous montre le réseau cristallin CsCl et ses différentes perspectives.

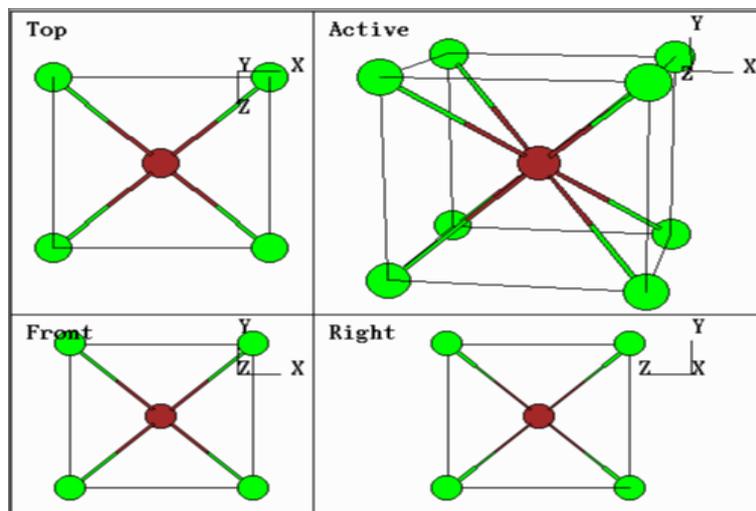


Figure III.6 : Réseau cristallin CsCl et ses différentes projections [6].

Le réseau réciproque associé à la structure CsCl est un réseau cubique simple où le volume de la maille élémentaire dans l'espace réciproque (la première zone de Brillouin) est un cube de volume $(2\pi/a)^3$, a est le paramètre de la maille élémentaire dans l'espace direct.

III.2.2 Paramètre de maille et équation d'état

L'étude des propriétés d'équilibre statique de composé BaS consiste à déterminer le paramètre du réseau à l'équilibre a , le module de compressibilité B et sa dérivée B' ; nous avons calculé l'énergie totale du système pour chaque phase pour différents volumes de la maille élémentaire. La courbe obtenue (Figure III.7) est ajustée à l'aide de l'équation d'état de Murnaghan [8] donnée par la formule suivante:

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

Où B et B' sont respectivement le module de compressibilité et sa dérivée, tandis que V_0 est le volume de la maille unitaire à l'état fondamental. Ces paramètres sont à leur tour liés au volume de la maille unitaire par l'équation (III.2).

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

Le paramètre du réseau à l'équilibre est obtenu à partir du minimum de la courbe, tandis que le module de compressibilité est déterminé de la courbure de cette courbe (équation III.3).

$$B = V \frac{\partial^2 E}{\partial V^2} \quad (\text{III.3})$$

La dérivée du module de compressibilité B' est déterminée par :

$$E(V) = E_0 + \frac{B_0}{B'(B'-1)} \left[V \left(\frac{V_0}{V} \right)^{B'} - V_0 \right] + \frac{B_0}{B'} (V - V_0) \quad (\text{III.4})$$

La figure (III.7) illustre la variation de l'énergie totale en fonction du volume pour le composé BaS dans les deux phases cubiques NaCl (B1) et CsCl (B2) utilisant les approximations LDA et GGA.

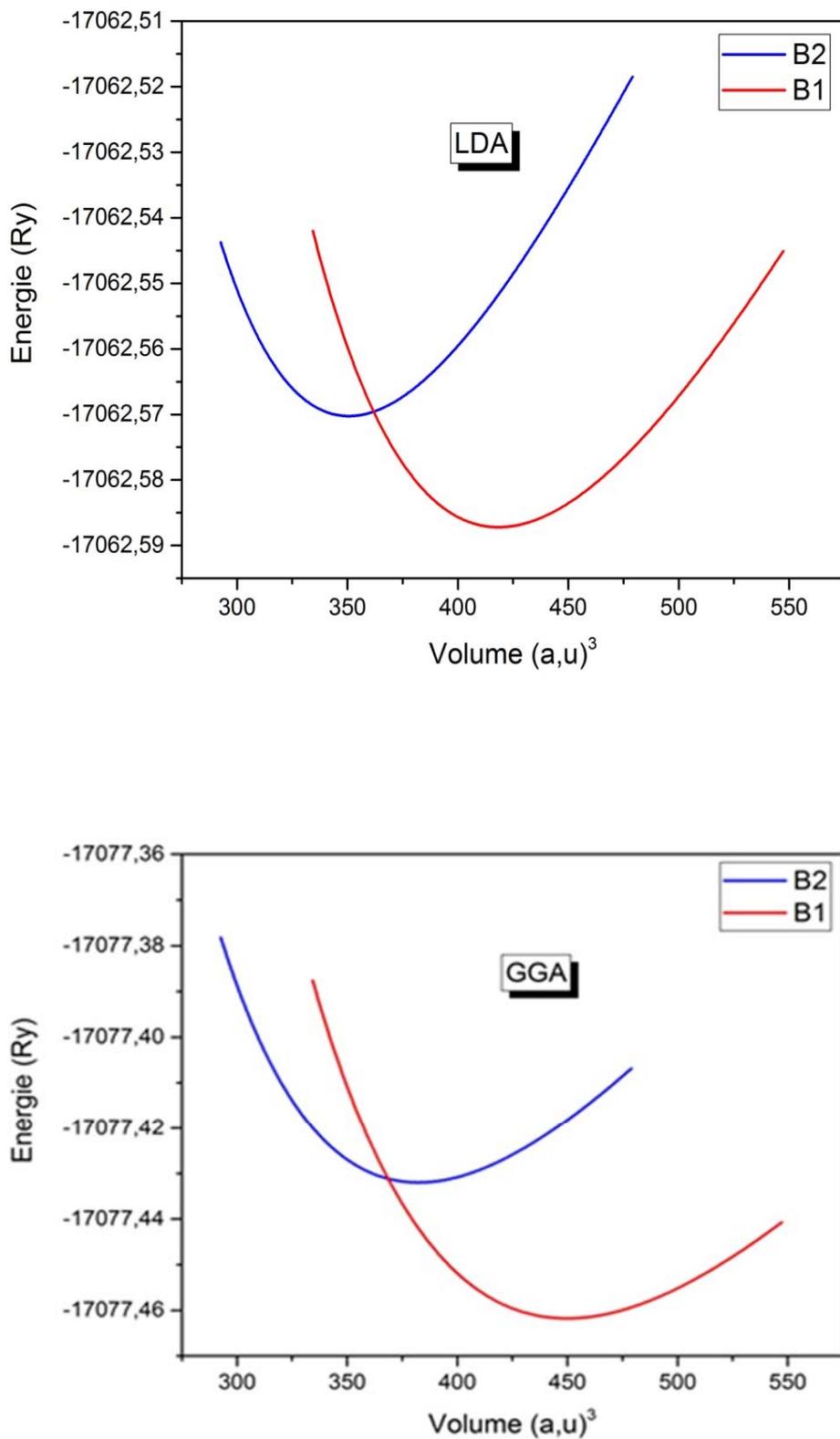


Figure III.7 : Variation de l'énergie totale en fonction du volume dans les phases B1 et B2 pour BaS avec les approximations LDA et GGA.

Les valeurs optimisées du paramètre de maille a_0 , du module de compressibilité B_0 et de sa dérivée B'_0 et de l'énergie total de composé BaS dans les deux phases NaCl (B1) et CsCl (B2) sont reportés dans le tableau (III.1) et les comparées avec ceux obtenus avec d'autres résultats expérimentaux et théoriques.

| BaS | a_0 (Å) | V_0 (Å ³) | B_0 (GPa) | B'_0 | Energie (Ry) |
|-----------------------------|-----------|-------------------------|-------------|--------|---------------|
| B1 | | | | | |
| GGA | 6.43 | 266.69 | 42.30 | 4.58 | -17077.461771 |
| LDA | 6.28 | 248.05 | 51.61 | 4.62 | -17062.587194 |
| Expt ^a | 6.38 | 259.69 | 39.42 | - | - |
| Autres travaux ^b | 6.19 | 237.17 | 52.46 | - | - |
| | 6.46 | 269.58 | 42.36 | 5.81 | - |
| B2 | | | | | |
| GGA | 3.84 | 56.67 | 45.86 | 4.52 | -17077.431982 |
| LDA | 3.73 | 51.96 | 57.92 | 4.59 | -17062.570245 |
| Expt ^a | - | - | 34.02 | - | - |
| Autres travaux ^b | 3.85 | 57.06 | 45.25 | 4.38 | - |
| | 3.87 | 57.96 | 60.84 | - | - |

^a Ref. [9], ^b Ref. [10].

Tableaux III.1: Le paramètre du réseau a_0 (Å), le module de compressibilité B_0 (GPa) et sa dérivée B'_0 pour le composé BaS comparés à d'autres résultats expérimentaux et théoriques.

Pour nos calculs on remarque que la LDA sous-estime le paramètre du réseau par rapport à la valeur expérimentale mais l'approximation GGA surestime le paramètre du réseau dans la phase B1.

Dans la phase B2, nos résultats des paramètres de maille calculés dans le cadre de la LDA et la GGA sont en bon accord avec les autres résultats théoriques [9,10].

En ce qui concerne le module de compressibilité B_0 on remarque que nos valeurs du module de compressibilité B_0 obtenues par la GGA sont proches aux valeurs expérimentales comparativement avec celles obtenus par LDA.

On remarque à partir de la figure III.7 que la phase B1 (NaCl) est la phase la plus stable pour le composé BaS, ce qui est en bon accord avec les résultats de l'expérience.

III.2.3 Pression de transition structurale

La valeur de la pression de transition P_t est déterminée pour chaque composé en calculant l'énergie libre de Gibbs G , pour les deux structures NaCl et CsCl donnée par :

$$G = E_{tot} + PV - TS \quad \text{(III.5)}$$

Les calculs sont faits à la température nulle, alors l'énergie libre G est égale à l'enthalpie H exprimée sous la forme :

$$H = E_{tot} + PV \quad (\text{III.6})$$

Le composé BaS a structure NaCl (B1) se transforme sous l'effet de la pression hydrostatique dans la structure CsCl (B2).

A la pression de transition P_t , l'enthalpie H_1 du système dans la phase B1 est égale à l'enthalpie H_2 dans la phase B2. La figure III.8 représente la variation de l'enthalpie H en fonction de la pression pour le composé BaS utilisant l'approximation GGA dans les deux phases NaCl et CsCl .

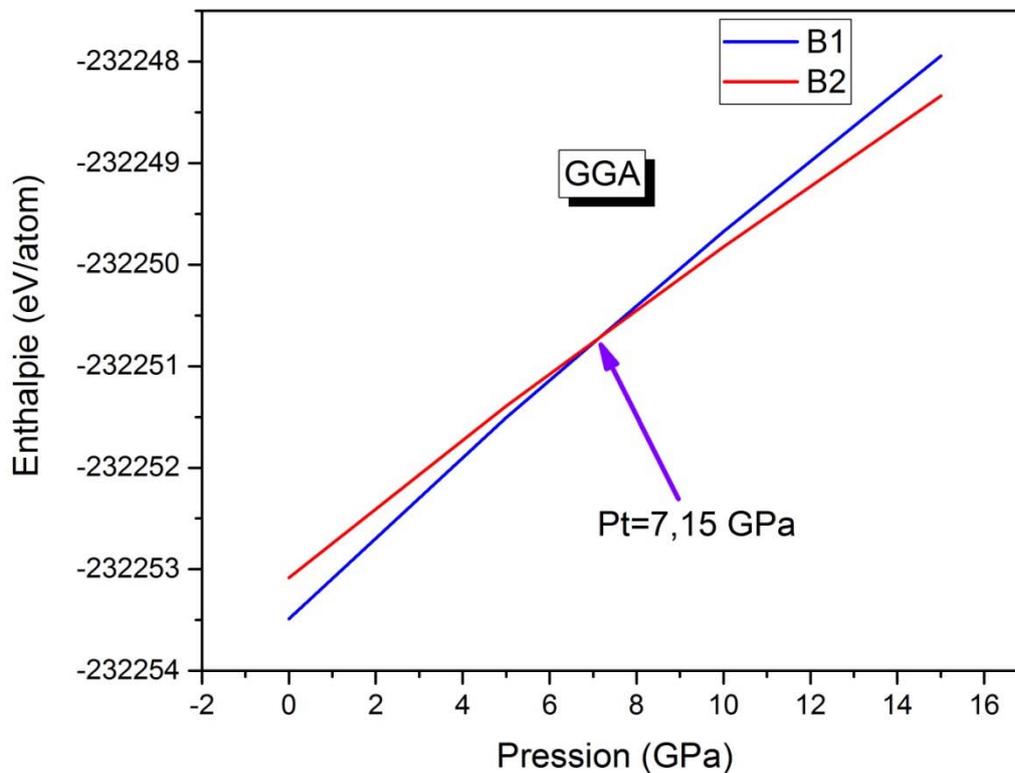


Figure III.8: Enthalpie de BaS en fonction de pression dans les deux phases B1 et B2.

Le résultat obtenu concernant la valeur de pression de transition dans le tableau (III.2), il est comparé avec des résultats expérimentaux et avec des calculs ab initio.

| BaS | Pt (GPa) |
|-----------------------------|----------|
| Présent | 7.15 |
| Expt ^a | 6.5 |
| Autres travaux ^b | 7.3 |
| | 6.51 |

^a Ref. [9]. ^b Ref. [10].

Tableaux III.2: La pression de transition Pt comparé à d'autres résultats expérimentaux et théoriques.

Pour la valeur obtenue par la GGA, on remarque que la valeur de la pression de transition Pt (7.15GPa) de BaS est supérieure à la valeur expérimentale (6.5GPa) rapportée dans la référence [9].

III.3 Propriétés électroniques

III.3.1 Structures de bandes

On étudie les structures de bandes dans la phase la plus stable. Elles ont été calculées avec le paramètre de réseau d'équilibre. Les structures de bandes sont représentées suivant les directions de haute symétrie incluant les points W, L, Γ , X et K.

L'inconvénient du formalisme de DFT est généralement compris comme étant lié à l'approximation de densité locale (LDA) et à l'approximation de gradient généralisée (GGA), est l'interprétation incorrecte des propriétés d'état excité, comme la sous-estimation sévère de la valeur de bande interdite ou la surestimation de la délocalisation électronique dans des systèmes avec des électrons localisés d et f [11,12]. Des recherches récentes ont permis de conclure certaines approximations sous la LDA et GGA, telles que GW, hybride fonctionnel, LDA + U et LDA + DMFT, afin de décrire correctement la structure électronique des semi-conducteurs et des isolateurs. Cependant, la plupart de ces approches sont coûteuses en matière de calcul ou pas efficaces dans tous les cas [13,14]. Heureusement, d'autres méthodes proposées telles que les approximations de Becke-Johnson (mBJ) [15] et Engel-Vosko (EV-GGA) modifiées sont un moyen alternatif d'avoir un écart de bande proche de la valeur expérimentale [15], mais calculée moins compliquée que les autres méthodes mentionnées.

Les caractéristiques des bandes d'énergie électronique sont habituellement indiquées en traçant les valeurs propres de l'énergie $E(k)$ pour différentes valeurs de k dans la zone de Brillouin. Le potentiel du cristal est différent dans différentes directions k puisque les espaces interatomiques

ne sont pas les mêmes et par conséquent l'énergie $E(k)$ dépend du module et de la direction du vecteur d'onde k .

La structure de bande de composé BaS a été calculée dans la phase NaCl pour différentes directions de haute symétrie dans la première zone de Brillouin avec les approximations LDA, GGA, EV-GGA et TB-mBJ. Les structures de bandes de BaS dans la phase NaCl et aux volumes d'équilibre avec les différents approximations sont présentées dans les figures (III.9) et (III.10).

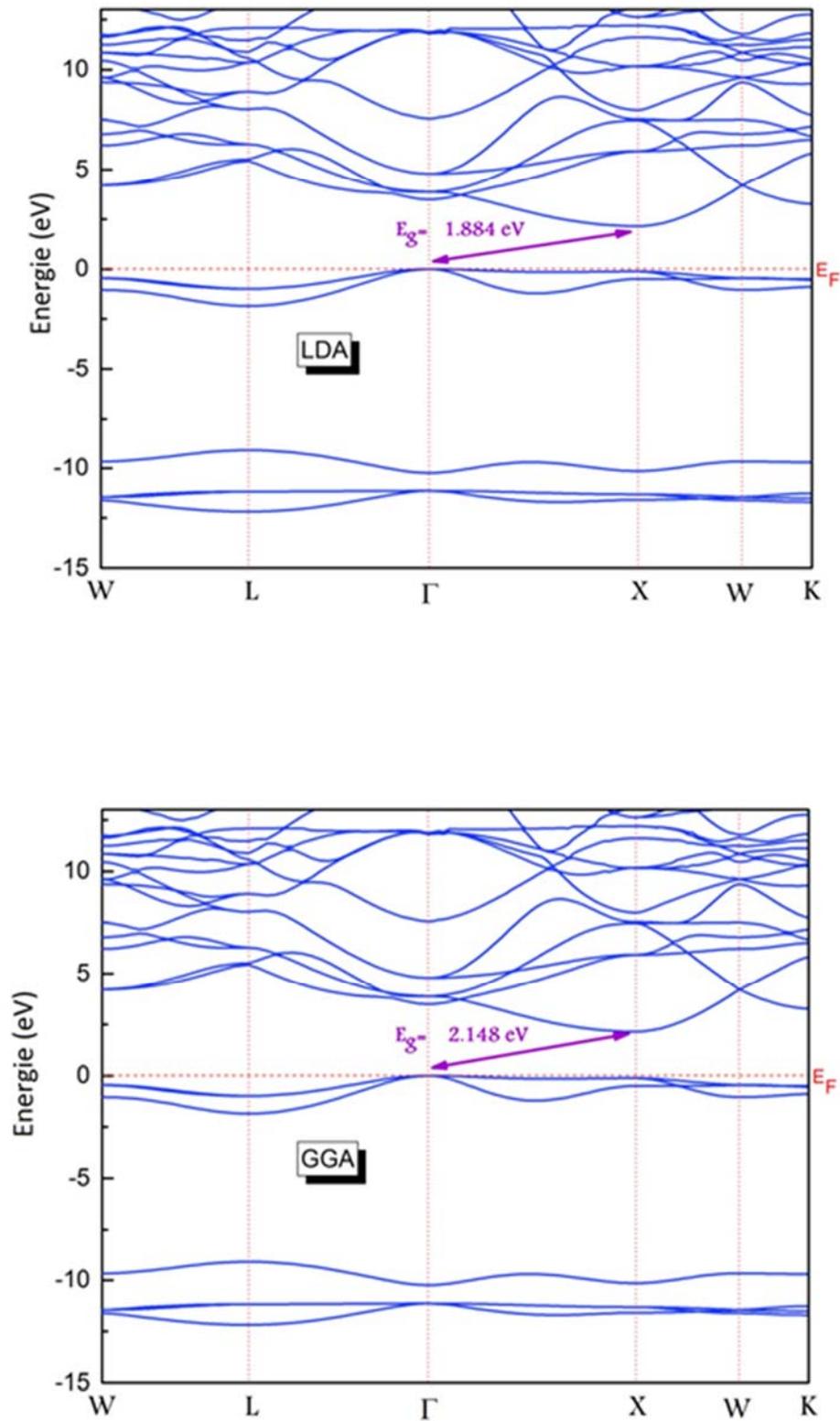


Figure III.9 : La structure des bandes avec les approximations GGA et LDA de BaS dans la structure NaCl.

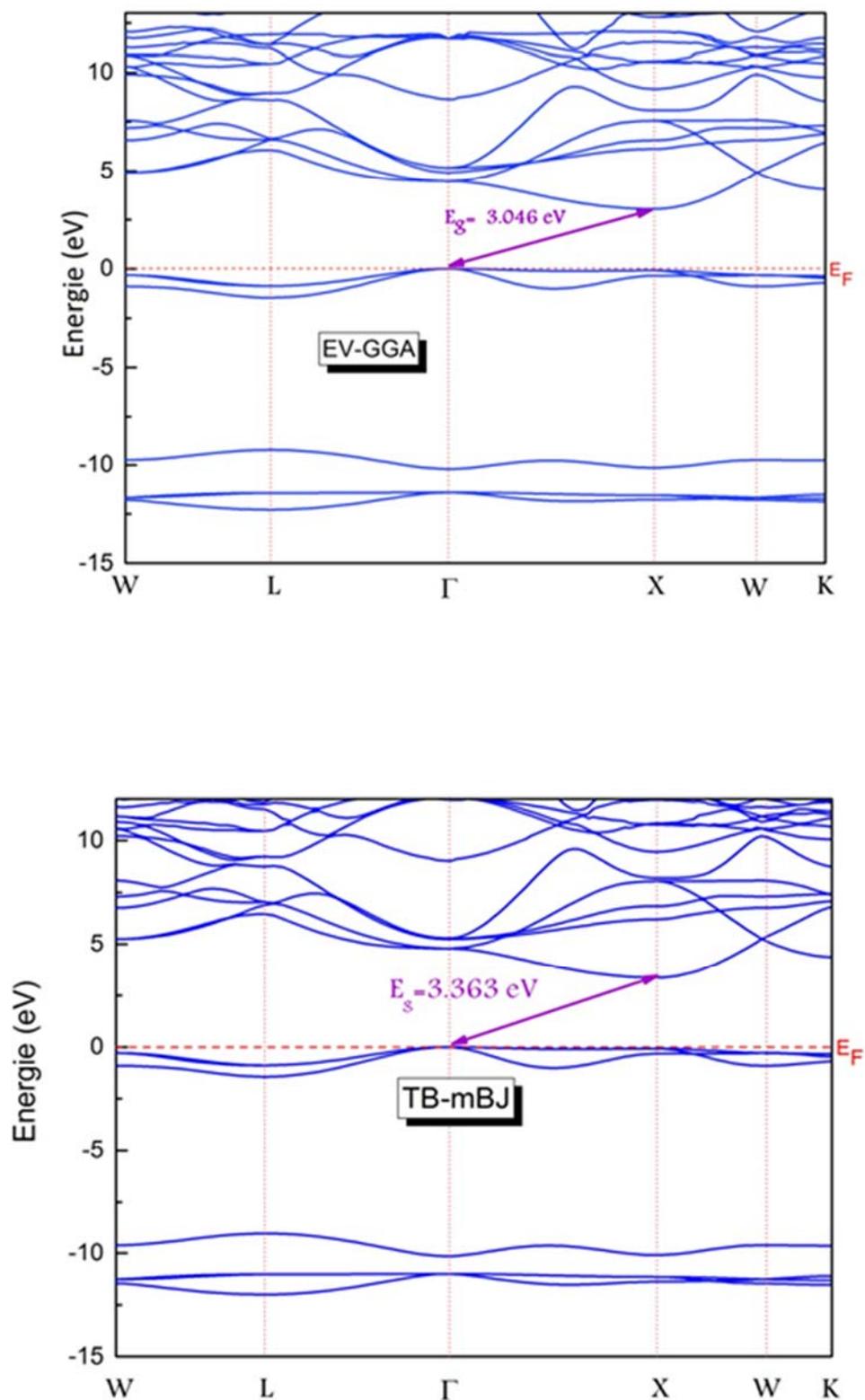


Figure III.10: La structure des bandes avec les approximations EV-GGA et TB-mBJ de BaS dans la structure NaCl.

Les structures de bandes de BaS avec les approximation LDA, GGA, EV-GGA et TB-mBJ est presque la même avec de petites différences dans les valeurs de gap, Notre composé présente un gap d'énergie indirect où le sommet de la bande de valence VBM est localisé au point $\Gamma(0.0, 0.0, 0.0)$ et le minimum de la bande de conduction CBM est localisé au point X (0.0, 1.0, 0.0).

Les résultats obtenus pour le gap d'énergie sont illustrés dans le tableau (III.3):

| BaS | Method | Echange corrélation XC | Gap (Γ -X) (eV) |
|-------------------------------|----------------|------------------------|----------------------------|
| Present | FP-LAPW | LDA | 1.884 |
| | | GGA | 2.148 |
| | | EV-GGA | 3.046 |
| | | TB-mBJ | 3.363 |
| Cal. (DFT)^b | FP-LAPW | LDA | 1.94 |
| | | GGA | 2.26 |
| | | EV-GGA | 3.07 |
| Cal. (DFT)^b | PP-PW | LDA | 1.83 |
| | | GGA | 2.17 |
| Cal. (DFT)^b | TB-LMTO | GGA | 2.30 |
| | | | 3.88 |
| Expt^b | | | 3.90 |

^b Ref. [10].

Tableaux (III.3):Le gap indirect (en eV) pour le composé BaS comparé à d'autres résultats théoriques.

III.3.1 Densité d'état

Afin d'obtenir un aperçu plus approfondi de la structure électronique, nous avons également montré à la Figure III.12 la densité totale des états de composé BaS à l'aide de l'approximation TB-mBJ. A partir de cette figure on peut déduire que pour le chalcogénure, la bande s et p sont complètement remplis et la bande d est partiellement remplie. Dans la densité d'état partielle nous avons mesuré le moment cinétique de la structure. Partant du côté de l'énergie inférieure. Le premier état située à environ 12 eV associée à l'état p de l'atome Ba avec petite contribution de l'état s de soufre. La deuxième pic située à environ -9.8 eV pour consiste principalement en s de

chalcogène. La bande de valence supérieure située dans la région comprise entre le haut de la bande de valence jusqu'à environ 1.7 eV est principalement associée à l'état p de chalcogène. La bande de conduction est principalement constituée à l'état d de Ba. On peut déduire que le gap est produit entre l'état p de S et l'état d de Ba.

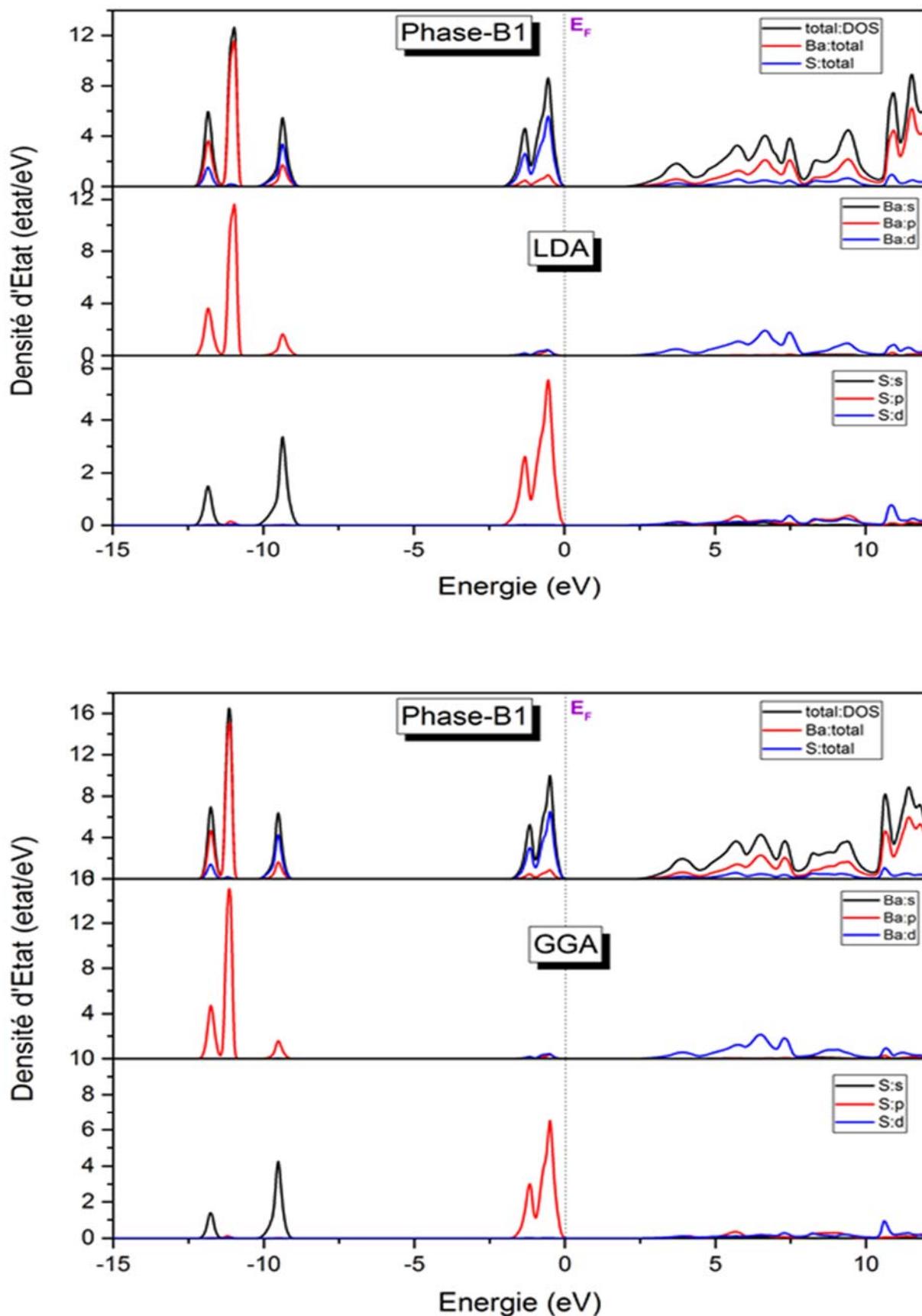


Figure III.11: Densité d'états total et partielle du composé BaS en utilisant l'approximation LDA et GGA.

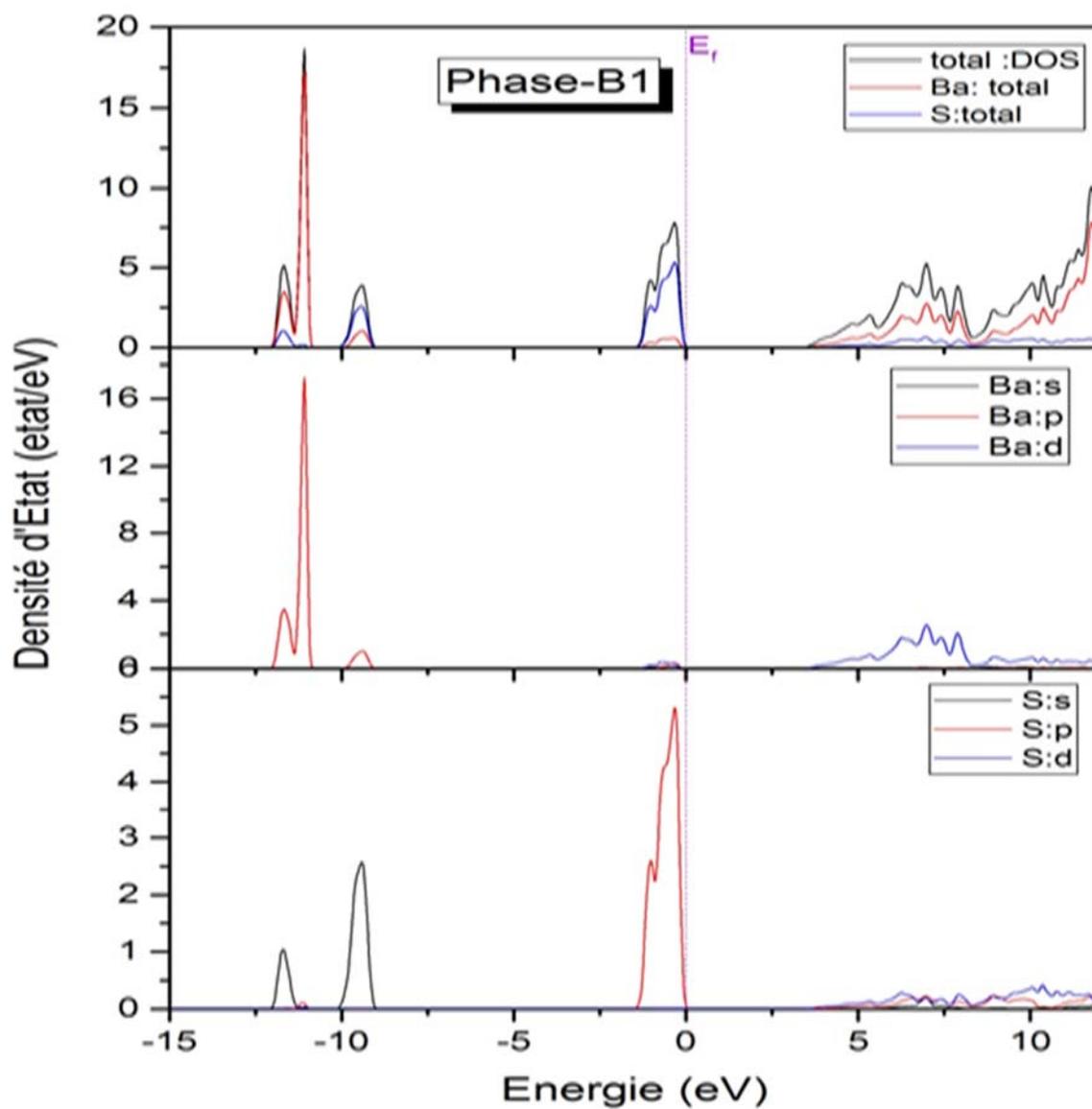


Figure III.12: Densité d'états total et partielle du composé BaS en utilisant l'approximation TB-mBJ.

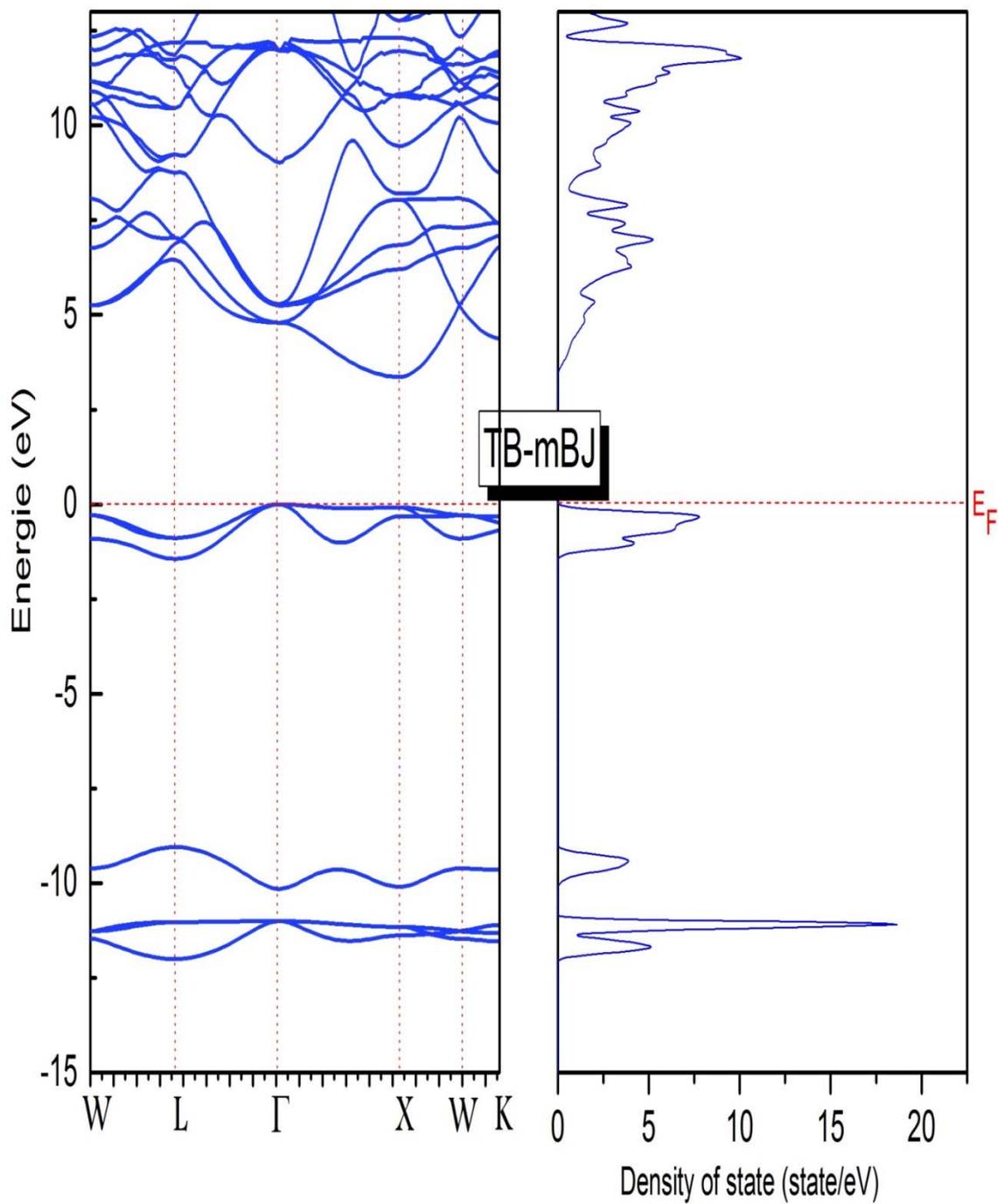


Figure III.13 : La structure des bandes avec la densité d'état de BaS dans la structure NaCl en utilisant l'approximation TB-mBJ.

Références

- [1] W. Kohn and L. J. Sham, Phys. Rev. 140 A1133 (1965).
- [2] P. Blaha, K. Schwarz, G. K. H. Madsen, D. Kvasnicka and J. Luitz WIEN2k, An Augmented Plane Wave Plus Local Orbitals Program for Calculating Crystal Properties Vienna University of Technology, Vienna, Austria (2001).
- [3] J. P. Perdew, Y. Wang, Phys. Rev. B45, 13244 (1992).
- [4] J. P. Perdew, S. Burke, Ernzerhof, Phys. Rev. Lett. 77, 3865 (1996).
- [5] Y. Nakanishi, T. Ito, Y. Hatanaka, G. Shiomaka, Appl. Surf. Sci. 66 (1992) 515.
- [6] sur le lien : www.nrl.navy.mil/lattice/spcgrp/cubic.html
- [7] Wolfgang Pfeiler, Alloy physics, Wiley-VCH, Verlag GmbH and Co, 2007.
- [8] R. W. G. Wyckoff, *cryst. struct* 85237(1963).
- [9] S. Yamaoka, O. Shimomuro, H. Nakasawa, and O. Fukunaga, *Solid State Commun.* 33 (1980), pp. 87–89.
- [10] A. Bouhemadou et al. / *Computational Materials Science* 38 (2006) 263–270
- [11] F. Zhou, C. A. Marianetti, M. Cococcioni, D. Morgan, G. Ceder, *Phys. Rev. B.* 69 (2004) 201101.
- [12] M. V. Ganduglia-Pirovano, A. Hofmann, J. Sauer, *Surf. Sci. Rep.* 62 (2007) 219.
- [13] D. Koller, F. Tran, P. Blaha, *Phys. Rev. B* 83 (2011) 195134.
- [14] I. V. Anisimov, J. Zaanen, K. O. Andersen, *Phys. Rev. B* 44 (1991) 943.
- [15] E. Engel, S. H. Vosko, *Phys. Rev. B* 47 (1993) 13164.

Conclusion générale

Le travail réalisé dans le cadre de la préparation de ce mémoire porte sur l'étude des propriétés structurales et électroniques de composé BaS. L'objectif de cette étude est de déterminer le gap de ce semi-conducteur, il est intéressant dans les applications optoélectroniques. 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) et en utilisant les approximations de Becke-Johnson (mBJ) et Engel-Vosko (EV-GGA), qui s'avère très efficace pour ce genre de structure.

Les calculs ont été effectués de la manière suivante :

Au début l'optimisation de l'énergie totale en fonction du volume pour le composé cité ci-dessous a permis de déterminer les paramètres d'équilibre (paramètre de réseau, le module de compressibilité ainsi que sa dérivée). Cette optimisation est faite pour les deux phases NaCl (B1) et CsCl (B2), le premier cas s'est avéré la plus stable. La pression induit une transition de phase structurale de la phase NaCl (B1) à la phase CsCl (B2).

La partie suivante, les structures de bande pour le composé étudié sont calculées selon les lignes de haute symétrie dans la zone de Brillouin ainsi que les densités d'états totales et partielles. Le BaS a un gap optique indirect de 3.363 eV. Enfin, nous pouvons dire que ce travail n'est qu'un début dans l'investigation des propriétés structurales et électroniques de genre de matériaux.