



RÉPUBLIQUE ALGÉRIENNE 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 élastiques et optoélectroniques de composé ternaire LiZnP

Présenté par:

Belghit Hicham

Boutora Tidjani

Devant le jury :

Bougroura hamza

U. Tébessa

Président

Belghit Hana

U. Tébessa

Rapporteur

El Hassasna Amira

U. Tébessa

Examineur

Soutenu le : 26 /05/2018

Note :

Mention :

Remerciements:

*Nous devons remercier Allah tout puissant de nous
avoir*

Donné la force et le courage d'établir ce modeste travail.

*Que Mme 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 ne pouvons pas 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.

A l'âme de mon père

A mes frères

A mes sœur

A mes amis

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

B.Hicham

Dédicace:

Je dédie ce mémoire a:

Ma mère

Mon père

A mes frères

A mes sœur

A ma femme

A mes fils

danya ,asma, linda, mostafa bahaa eddine

A ma famille

Adel Djeddi et leur famille, Ilhem Djeddi

A notre encadreur

belghit hana

A mes amis

Et Les membres des services sociaux des travailleurs de l'éducation Tébessa

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

B.Tidjani

Liste des tableaux

Tableau III.1: les parametres cristallines de les trois phase α, β et γ avec les deux approximations

LDA et GGA33

Tableau III.2: les constants élastiques et les propriétés mécaniques de la phase- α de

LiZnP.....35

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 interstitielle16

Figure II.2 Le code Wien2k.....25

Figure III.1: Test de convergence pour Kpoints et $R_{mt}K_{max}$ pour les trois phase de LiZnP.....29

Figure III.2: Les trois phases cristallines de le composé LiZnP.....30

Figure III.3: la variation d'energie en fonction de volume pour les trois phases de LiZnP avec l'approximation GGA.....31

Figure III.4 la variation d'energie en fonction de volume pour les trois phases de LiZnP avec l'approximation LDA.....32

Figure III.5: L'enthalpie en fonction de la pression avec l'approximation GGA pour les trois phases de LiZnP..... 34

Figure III.6: la surface 3D de la module de compressibilité, du cisaillement et de Young et leurs projections sur les 3 plans pour la phase- α LiZnP.....37

Figure III.7: La structure de bande de la phase- α avec les approximations LDA et GGA..... 39

Figure III.8: la structure de bande avec la densité d'état totale de la phase- α pour LiZnP avec l'approximation mBJ.....40

Figure III.9: Le DOS total et le DOS partiel pour la phase- α de LiZnP avec l'approximation mBJ.....42

Figure III.10: la distribution des charges sur le plan (111) pour la phase- α de LiZnP.....43

Figure III.11: la partie réel et la partie imaginaire de la fonction diélectrique pour la phase- α de LiZnP.....44

Résumé :

Nous avons effectué des calculs *ab-initio* des propriétés structurales et électroniques de composé LiZnP 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'état fondamental ont été déterminées pour les trois phases LiZnP. 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. Les constantes élastiques, le rapport de B/G et le coefficient de Poisson et la surface 3D de l'anisotropie des modules mécaniques a été faite. Pour les propriétés optiques à la fois de la partie réelle et de la partie imaginaire de la fonction diélectrique a été discuté.

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 LiZnP 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 three phases LiZnP 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. Elastic constant and the rapport B/G Poisson module and the surface 3D for anisotropies of mechanics proprieties are done .for optical proprieties the real part and the Imaginary part of dielectric function are discuses .

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

ملخص :

قمنا بإجراء حسابات المبدأ الأول للخصائص البنيوية والإلكترونية للمركب LiZnP بإستعمال طريقة الأمواج المستوية المتزايدة خطياً (FP-LAPW) في إطار نظرية دالية الكثافة (DFT) وذلك من خلال البرنامج Wien2K. نعين كمون التبادل و التعالق من خلال تقريب الكثافة المحلية (LDA) وتقريب التدرج المعمم (GGA). حيث تم تحديد الخصائص البنيوية للحالة الأساسية في الاطوار الثلاثة LiZnP والمتمثلة في ثابت الشبكة a ، معامل الإنضغاطية ومشتقته، ضغط الإنتقال وكذا البنية الأكثر إستقراراً. وكذا بنية عصابات الطاقة وكثافة الحالات الكلية والجزئية (DOS) تم حسابها. كل من الثوابت المرونية و المعامل B/G و البنية ثلاثية الأبعاد للأنيزوتروبي تم حسابهم . ايضا تم مناقشة الخواص الضوئية

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

Introduction Générale

Les composés Nowotny-Juza $A^I B^{II} C^V$ ($A^I = \text{Li, Na, Cu, Ag}$; $B^{II} = \text{Mg, Zn}$ et $C^V = \text{N, P, As, Sb et Bi}$) ont été synthétisés, dans les années 1940 et ont été caractérisés uniquement en termes de leur structure cristalline et couleurs. Ce sont des semi-conducteurs, qui appartient à la classe des remplis composés tétraédriques (FTC) reconnus comme de matériaux prometteurs pour les applications technologiques [1].

Généralement, la structure cristalline des composés Nowotny-Juza peut être dérivée du composé de la zinc-blende III-V, en transmutant l'atome du groupe III en une paire isovalente I + II et se cristallisent principalement en structures cubiques de type zinc-blende[2].

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*. 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)[5].

Ce mémoire à pour but de prédire les propriétés structurale, élastiques, électronique et optiques de composé ternaire LiZnP, en utilisant la méthode des ondes planes augmentées linéarisées (FP-LAPW)[6] 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 dans les propriétés électroniques sont sous-estimé, pour améliorer nos résultats, nous avons utilisé les approximations mBJ et EV-GGA, 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 obtenue. A la fin de ce mémoire nous avons résumé l'essentiel de cette étude dans une conclusion générale.

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* [8,9].

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. Al'ordre zéro on trouve l'approximation de Born-Oppenheimer ou approximation adiabatique[10].

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 :

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

Ou bien :

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

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

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

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

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 [11] consiste à chercher les fonctions propres de H sous la forme approchée :

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

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 » [12] 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 :

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

avec, pour densité électronique au point r' :

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

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) [13], utilisables, par exemple, pour les bandes «d» des métaux de transition.
- Les méthodes dérivées des ondes planes orthogonalisées (OPW) [14] mieux adaptées aux bandes de conduction de caractère « s-p » des métaux simples.

- Les méthodes cellulaires du type ondes planes augmentées (APW) [15] et la méthode de la fonction de Green de Korringa, Kohn et Rostoker (KKR) [16] applicables à une plus grande variété de matériaux.

Les méthodes linéarisées mises au point par Andersen [17]. 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 [18].

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'antisymétrie de la fonction d'onde [19]. 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 [20] 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 [21] et de Fermi [22] 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 [23] 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 [23] 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 $[E[\rho]]$, dont les deux théorèmes précédents ne donnent aucune indication. Il est alors nécessaire de trouver des approximations suffisamment « exactes » permettant de traiter $[E[\rho]]$.

I.6.2 Les équations de Kohn et Sham

Les équations de Kohn-Sham publiées en 1965 [24], 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.

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

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 :

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

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 :

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

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

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 [25]. 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 :

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

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 [26].

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. [27]. 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 [28].

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

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) [29], Perdew et Wang (PW91) [30] et Perdew, Burke et Ernzerhof[31].

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

Les orbitales de KS sont décrits par :

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

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:

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

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 :

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

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

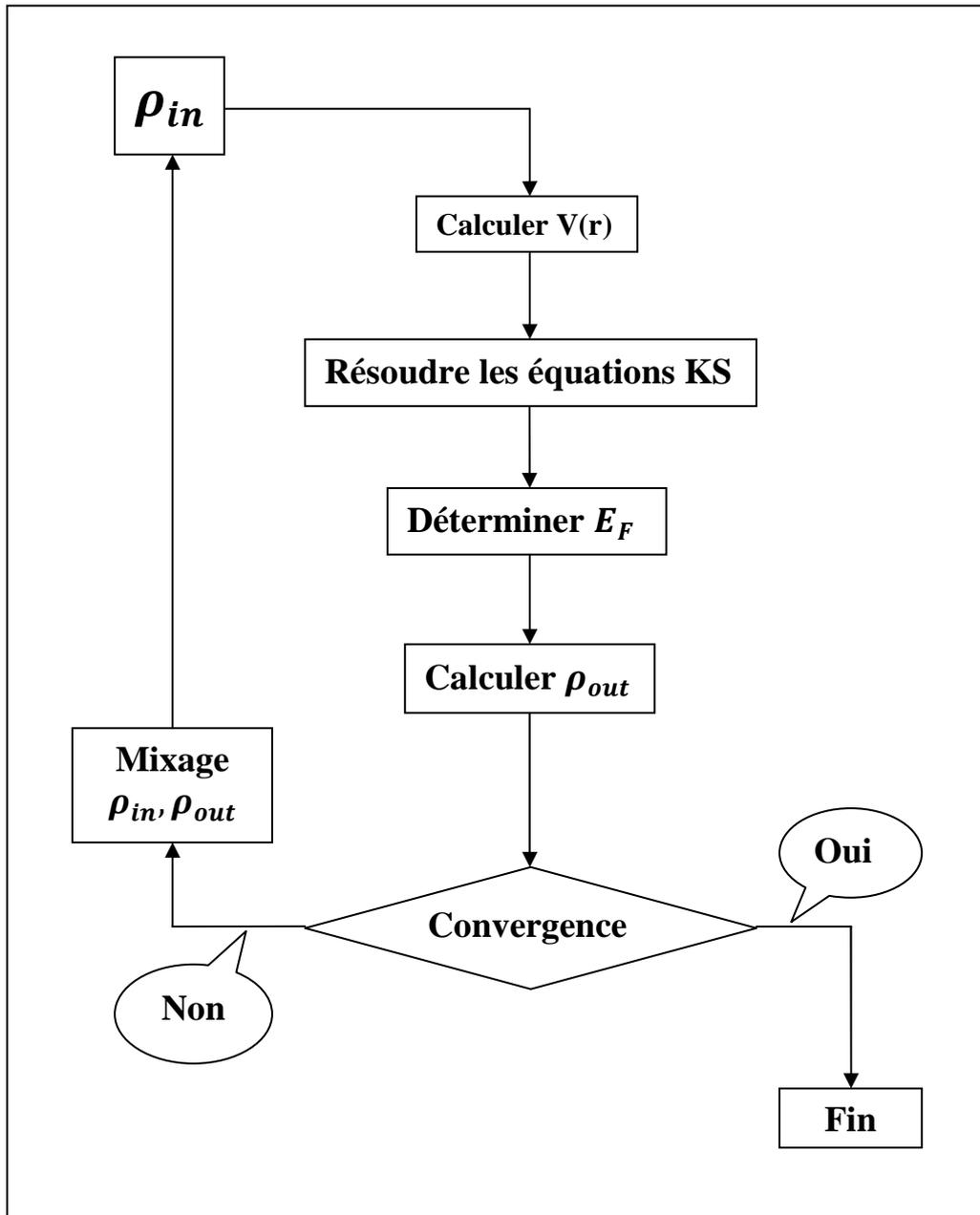


Figure I.1 Diagramme de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)[1].

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[32].

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

II.2.1 Introduction

En 1937, Slater [33] a développé la méthode des ondes planes augmentées (APW). Après plusieurs modifications faites par Anderson [34], 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) [35] introduite en 1937 par Slater dans son article [33] 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 [36].

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.

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

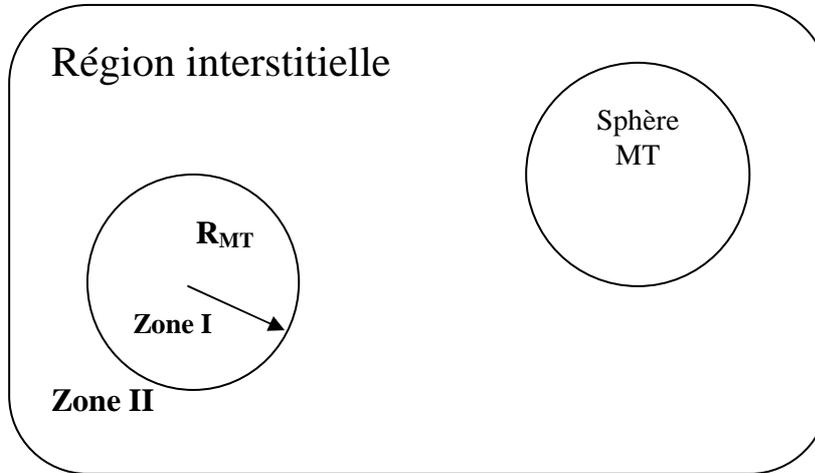


Figure.II.1 : Schéma de la répartition de la maille élémentaire en sphères atomiques et en région interstitielle[36].

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 [33]. 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_1 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 [37], 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_1 sont des coefficients variationnelles dans la méthode (APW).

Donc on peut écrit les solutions sous la forme :

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

$(\theta_{\vec{g}} + \varphi_{\vec{g}})$ 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_1 . Les fonctions APWs sont des solutions de l'équation de Schrödinger, avec E_1 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 $U_1(r)$ 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 [34], ainsi que celui de Koelling et Abrman [38], ont proposé une méthode dans laquelle les fonctions de base et leurs dérivées sont continués en les égalisant pour une énergie E_f 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 :

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

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 [39] 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_l 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 [40] 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 [41] 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 .

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

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

La dérivée par rapport à l'énergie E_l est :

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

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 :

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

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 [42], 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 [44] 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 [43], Macdonald et ses collaborateurs [44], 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[45]. 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:

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

La condition aux limites à la surface de la sphère muffin-tin permet d'utiliser un développement en ondes planes de Rayleigh[24].

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

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 [24], 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 [46]. 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.

KGEN : 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.

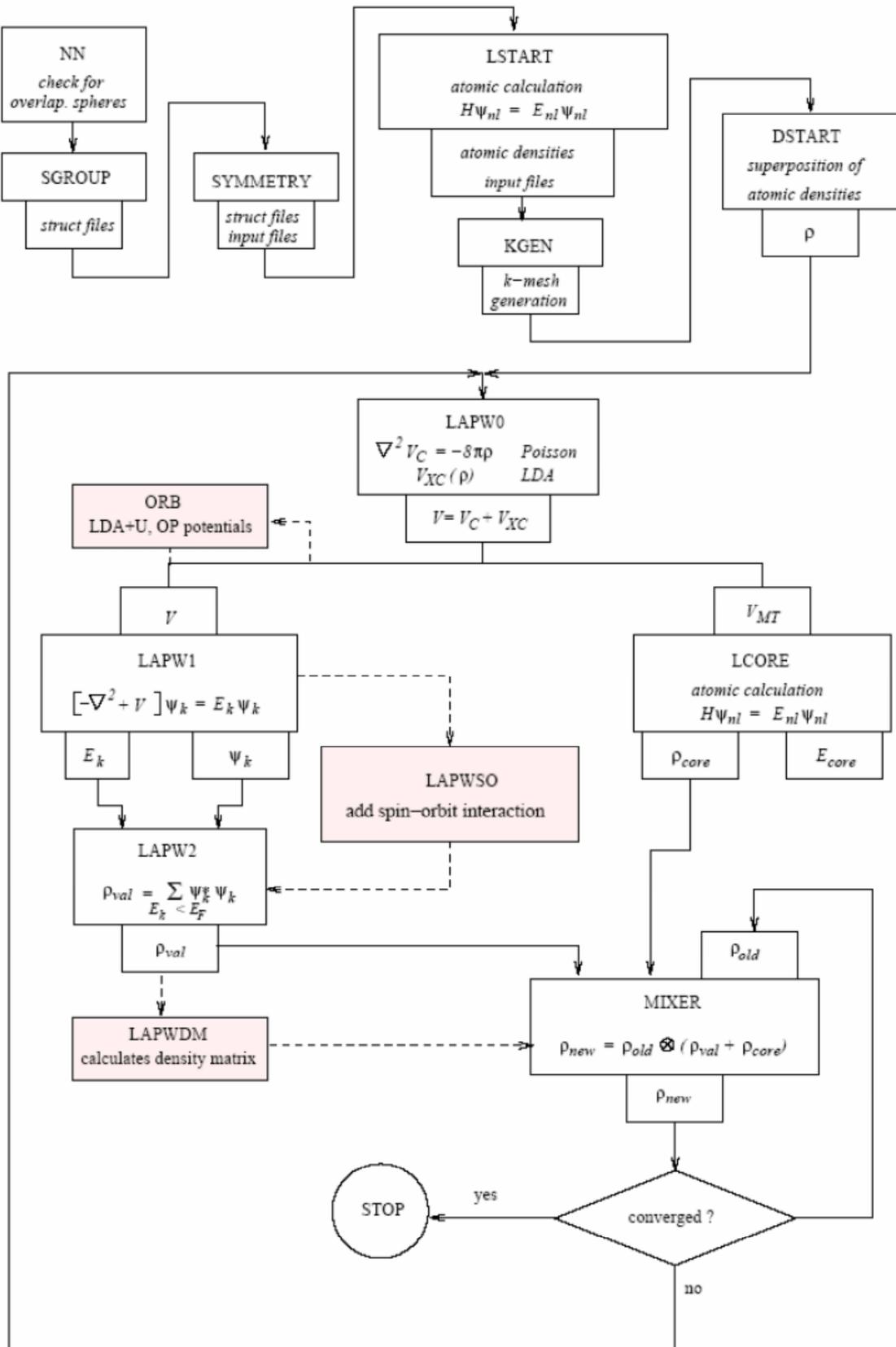


Figure II.2 Structure du code Wien2k [16].

Dans ce chapitre nous allons présenter les principales propriétés des composé ternaire LiZnP. Nous nous sommes tout d'abord intéressés à l'optimisation de la structure cristalline, en déterminant les paramètres de réseau pour ces trois phases et leurs grandeurs structurales (paramètre de maille a et module de compressibilité B). Par la suite, nous passerons à l'étude des propriétés élastiques qui englobe le calcul des constantes élastiques C_{ij} , les modules mécanique (le module de cisaillement G et de Young Y , le rapport de Poisson) et la température de Debye θ_D . Depuis, nous étudierons la structure électronique à travers l'analyse de 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.1. Détails de calcul

Le calcul à été fait dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de la densité DFT [47] par la méthode FP-LAPW implantée dans le code Wien2K [48]. En effet, l'énergie d'échange et de corrélation a été traitée par les deux approximations suivants:

- 1- L'approximation de la densité locale (LDA : Local Density Approximation) paramétrisée par Perdew et Wang [49].
- 2- L'approximation du gradient généralisé (GGA : Generalized Gradient Approximation), paramétrisée par Perdew, Berke et Erenzhep [50].

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).

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

- Les rayons de Muffin-tin (R_{mt}), donnés en unités atomiques (u.a). Les valeurs de R_{mt}

Que nous avons utilisées pour Li (1.6), Zn (2.0), P (1.9), représentent un bon choix pour notre calcul. Ce choix est basé sur deux critères :

- 1- S'assurer de l'intégration de la majorité des électrons du cœur dans la sphère (Muffin-tin).
- 2- Eviter le chevauchement des sphères (Muffin-tin).

III.1.2 Test de convergence

Afin de s'assurer de la stabilité de la convergence de l'énergie totale E vers sa valeur minimale, et cela pour nos composé LiZnP et pour ces structures considérées, nous avons déterminé le nombre des k-points minimum représentant le maillage de la 1ère zone de Brillouin et le seuil minimum pour du paramètre de coupure (RK_{max}). Pour ce faire, nous avons choisi 10^{-4} Ry comme seuil d'erreur sur l'énergie totale entre deux cycles SCF successifs. Ensuite, pour évaluer le nombre de k-points assurant la stabilité convergence de l'énergie totale E de chaque structure étudiée, on a fixé en premier temps la valeur RK_{max} à 7 et on a fait varier le nombre des kpoints de 20 à 1400. L'énergie totale E est calculée pour chaque nombre de vecteur d'ondes choisi. Les courbes de la variation de E en fonction du nombre des k-points pour les trois phases sont reportées sur la (**Figure III.1**). L'analyse des courbes $E(k\text{-points})$ montre qu'une stabilité de converge est atteinte pour un nombre de vecteurs d'ondes égale à : 1000. Ceci correspondant à un nombre de k-points spéciaux dans la zone irréductible de Brillouin égale à : 24. L'étape suivante consistait à fixer le nombre des k-points nécessaire à chaque phase à la valeur trouvée précédemment, et à faire varier la valeur de RK_{max} de 5 à 9 par pas de 0.5. Pour chacune de ces valeurs l'énergie totale E est calculée. Les courbes de la variation de E en fonction des valeurs de RK_{max} sont reportées sur la (**Figure III.1**). Les tracés $E(RK_{max})$ nous montre une stabilité de convergence à la limite de $RK_{max} = 8.0$ pour les trois phases de LiZnP.

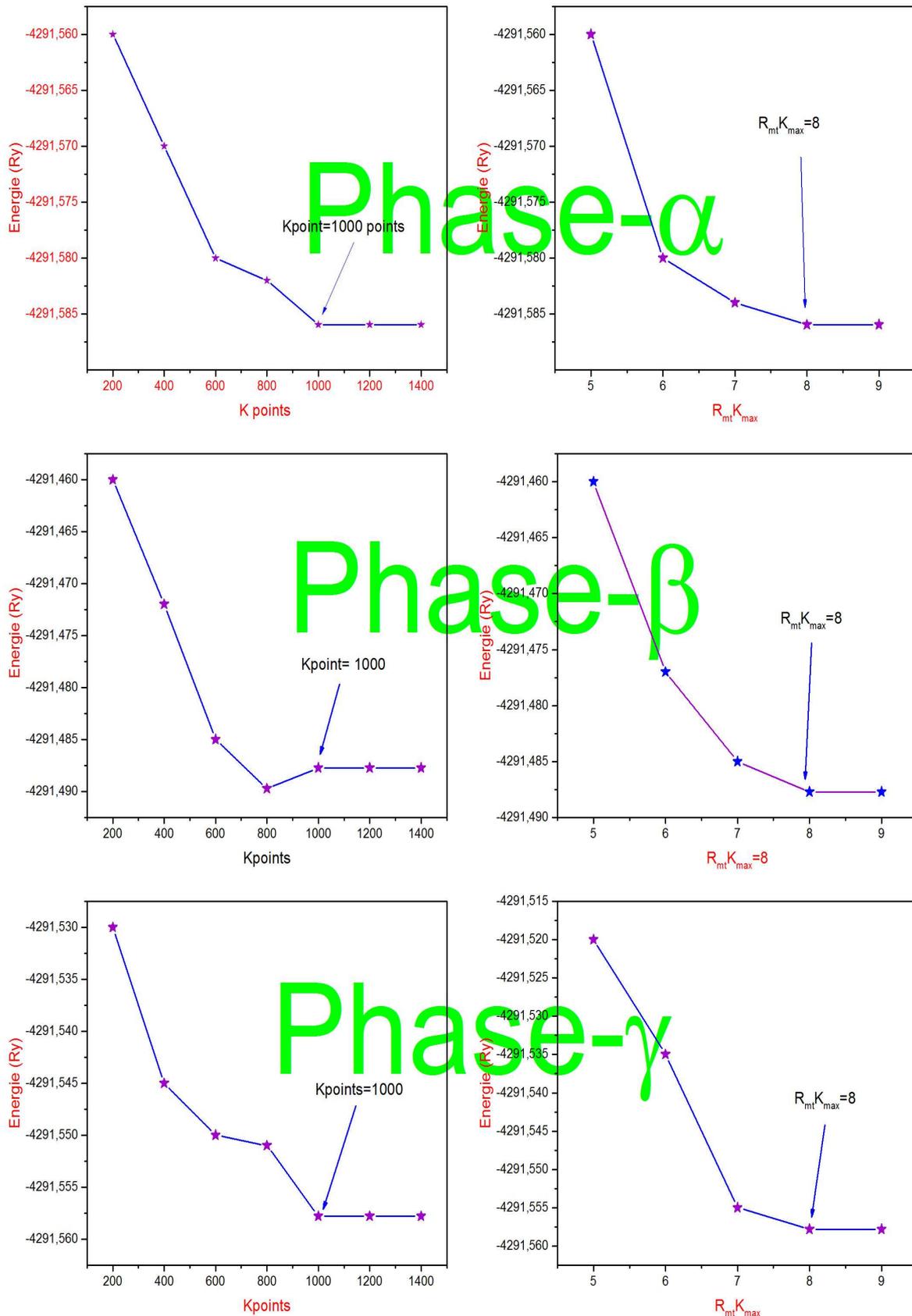


Figure III.1: Test de convergence pour Kpoints et R_{mt}K_{max} pour les trois phase de LiZnP

III.2. Discussion des résultats

III.2.1 Propriétés structurale

A. Structure cristalline

LiZnP 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 τ_1 (0; 0; 0)a et τ_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 τ_3 (1/2; 1/2; 1/2)a ou le τ_4 (3/4; 3/4; 3/4)a [52-54] et les structures résultantes sont dénotées comme: phase- α , phase- β et phase- γ (les trois phase sont présentés dans la **Figure III.2**

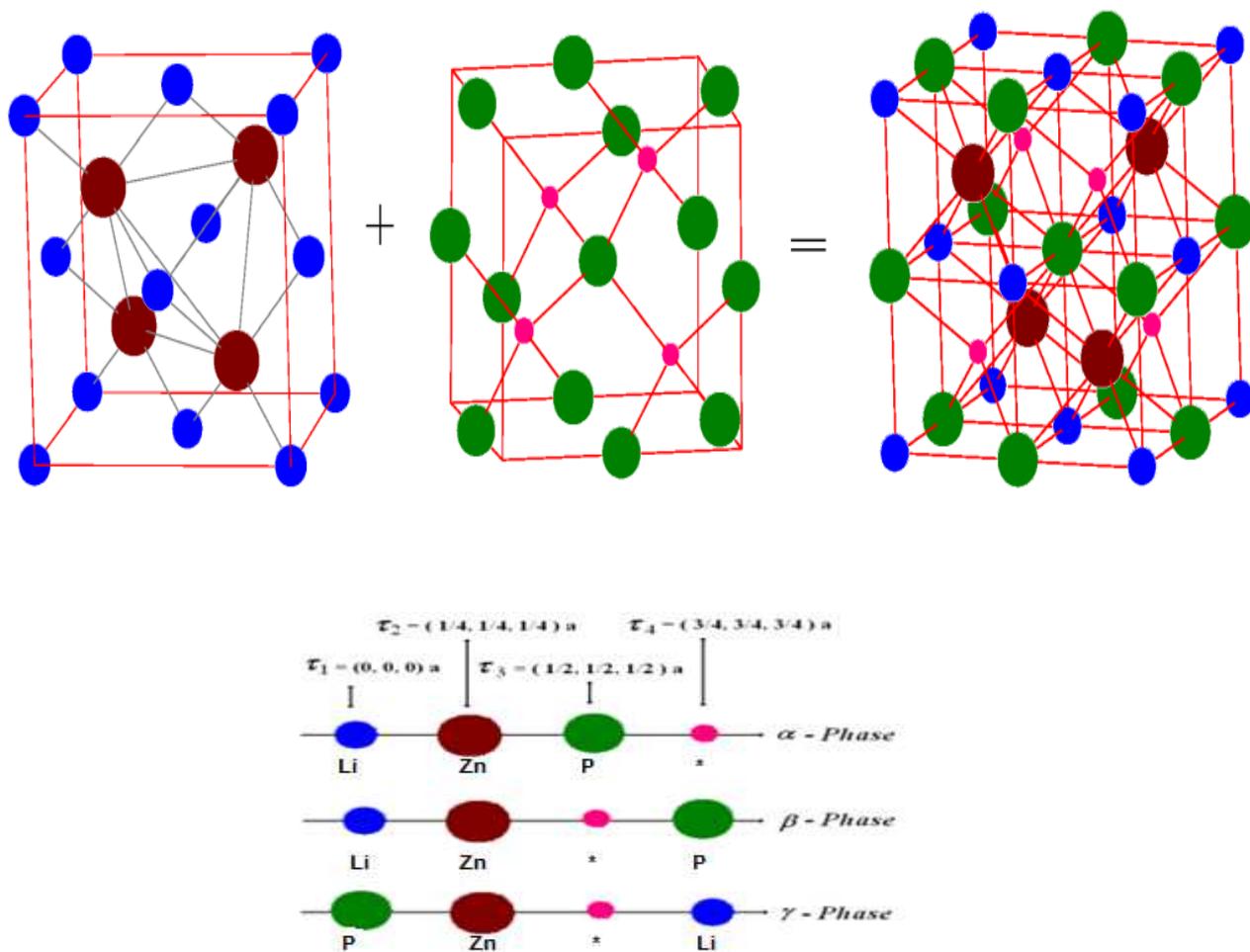


Figure III.2: Les trois phases cristallines de composé ternaire LiZnP.

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.3** et **Figure III.4**. Les résultats sont regroupés dans le tableau 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.

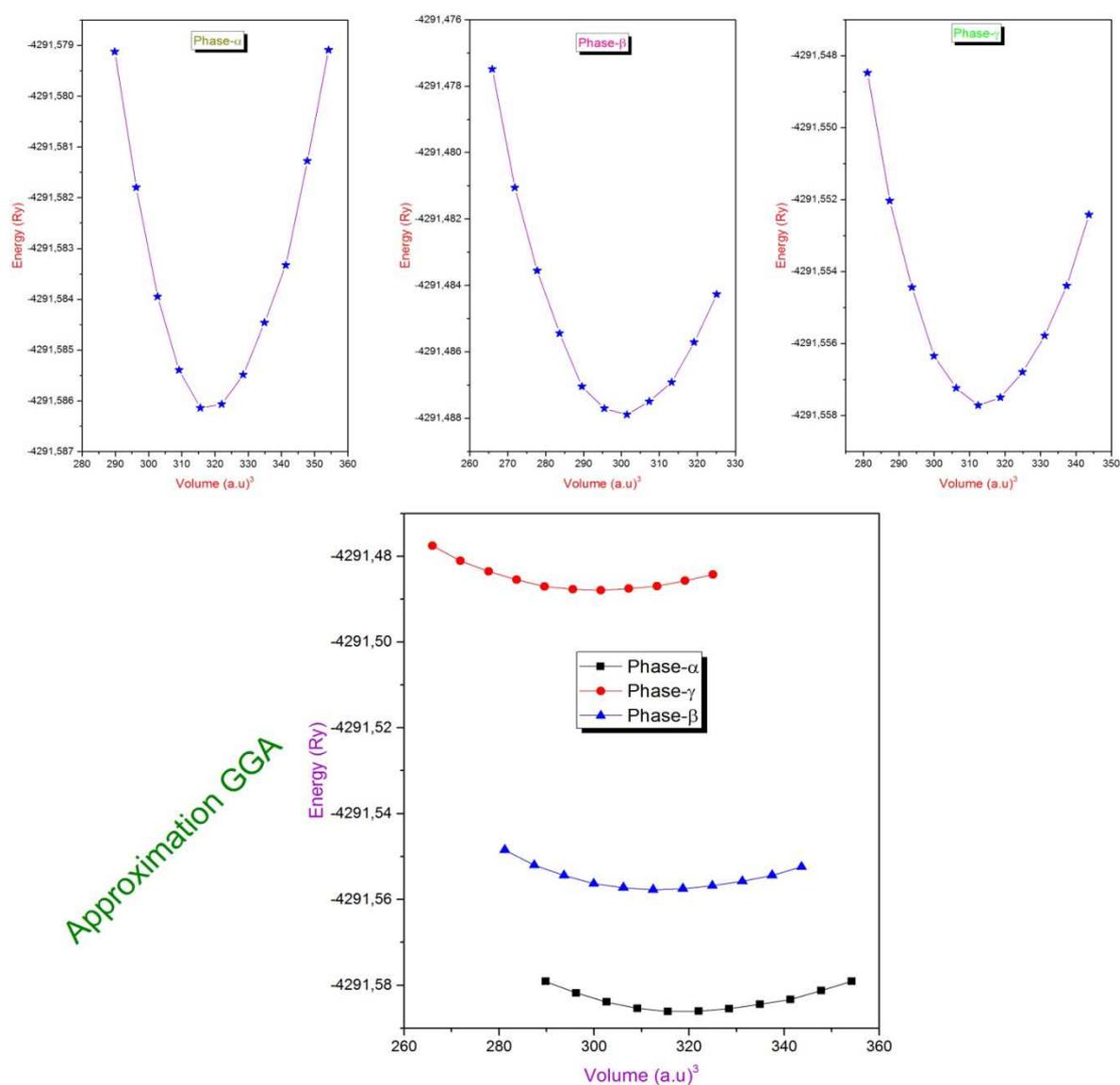


Figure III.3: la variation d'énergie en fonction de volume pour les trois phases de LiZnP avec l'approximation GGA

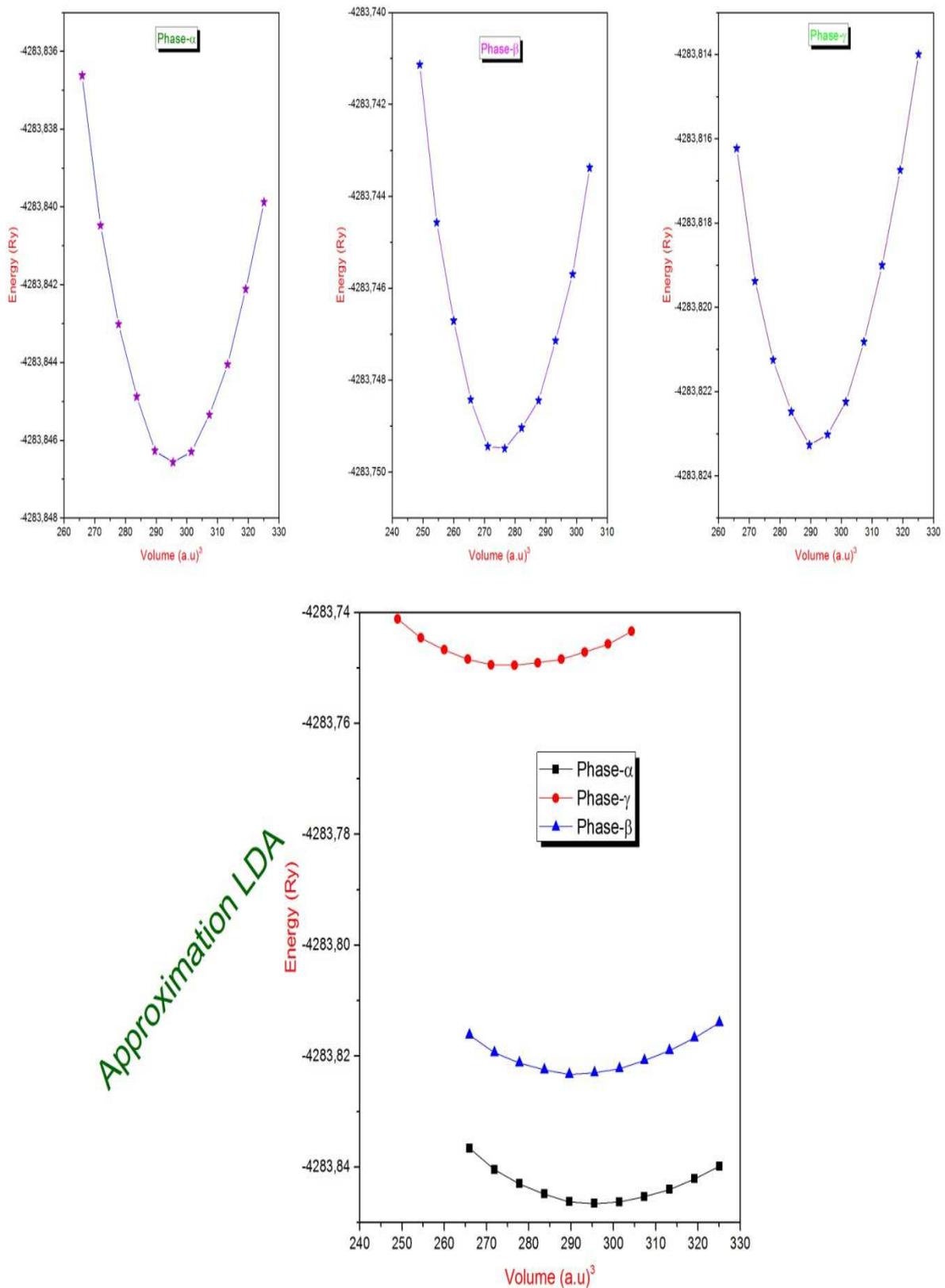


Figure III.4 la variation d'énergie en fonction de volume pour les trois phases de LiZnP avec l'approximation LDA

Tableau III.1: les paramètres cristallins de les trois phase α, β et γ avec les deux approximations LDA et GGA

	LiZnP	Phase-α	Phase-β	Phase-γ
a(A°)	LDA	5.59	5.56	5.47
	GGA	5.77	5.70	5.62
	Expt	5.75 ¹ , 5.76 ²	-	-
	Autre travaux	5.61 ³	-	-
B(GPa)	LDA	87	81	74
	GGA	82	64	62
	Expt	-	-	-
	Autre travaux	76 ⁴	-	-
B'(GPa)	LDA	4.6	3.6	4.8
	GGA	3.6	4.2	3.6
	Expt	-	-	-
	Autre travaux	4.2 ⁴	-	-

¹ref[55], ²ref[56], ³ref[57], ⁴ref[58]

Comme indiqué dans ces figures, nous pouvons observer que la phase- α est la phase la plus stable. de plus, comme le montre le **Tableau III.1**, l'approximation LDA nous donne une sous-estimation de la valeur a (paramètre de maille) et la 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.

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. Pour cela, on a utilisé les paramètres de maille mesuré par l'approximation GGA pour les trois phases α, β et γ . nos résultats sont donnés dans **Figure III.5**, à partir de cette figure nous pouvons conclure que la première transition possible est de la phase- α à la phase- γ à la pression de 88.8 GPa et la deuxième transition se produira avec la phase- β à la phase- γ à la pression 53.7 GPa

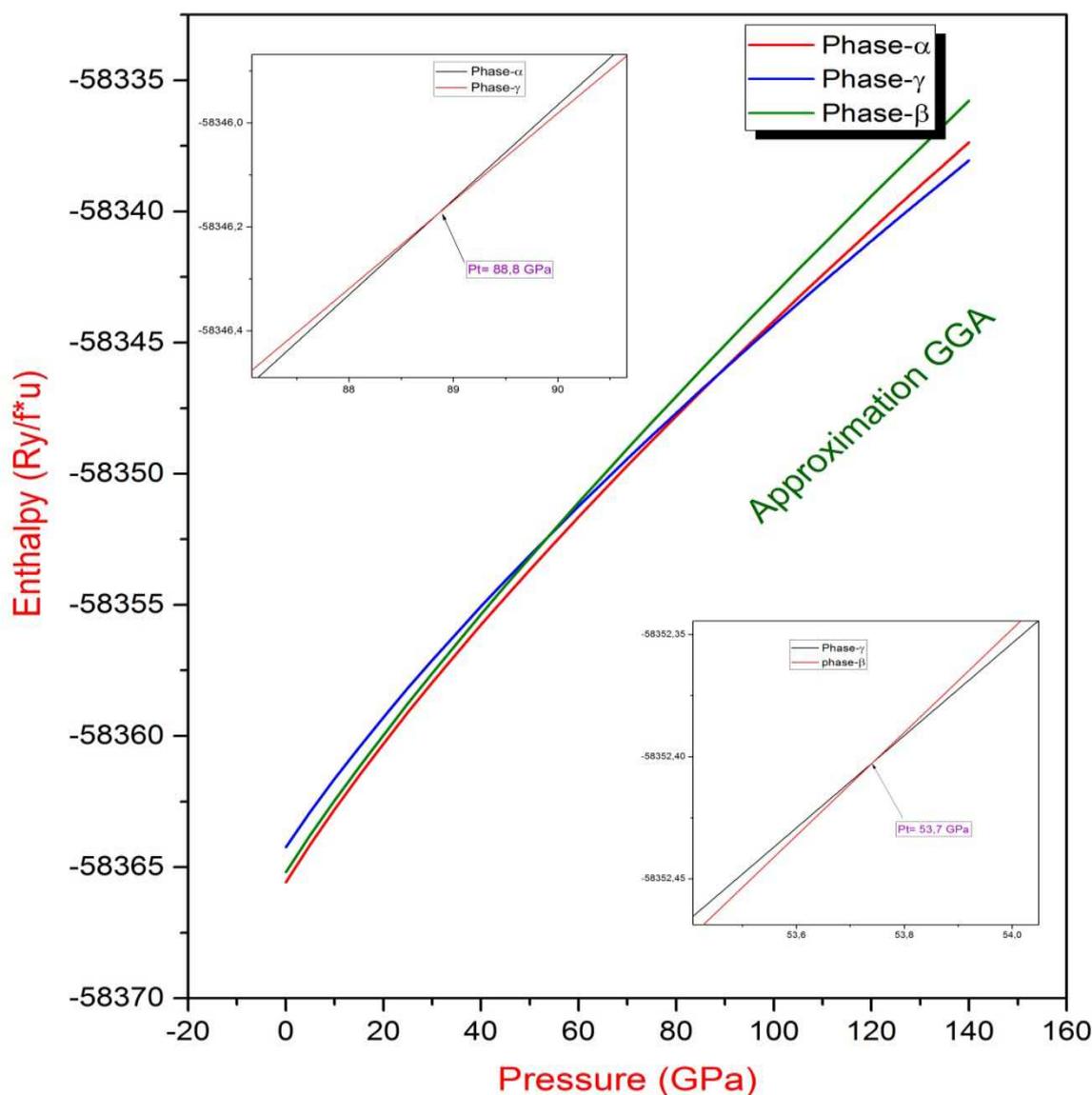


Figure III.5: L'enthalpie en fonction de la pression avec l'approximation GGA pour les trois phases de LiZnP

III.2.2. Les propriétés élastique

L'étude des constantes élastiques des cristaux a prouvé son importance en plus d'autres propriétés fondamentales de l'état solide telles que les potentiels interatomiques, l'équation d'état et les spectres de phonons. Les constantes élastiques fournissent également des informations sur la stabilité mécanique, la rigidité, la résistance, la dureté et la ductilité ou le comportement de fragilité des matériaux [59]. On note que la constante élastique C_{ij} détermine la réponse du cristal aux forces externes.

Pour les cristaux cubiques, il existe trois constantes élastiques indépendantes (C_{11} , C_{12} , et C_{44}). Les constantes élastiques calculées pour la phase- α de LiZnP, ainsi que les matrices de compliances élastique S_{ij} , avec les valeurs d'autre travaux sont listées dans le **Tableau III.2**.

Tableau III.2: les constants élastiques et les propriétés mécaniques de la phase- α de LiZnP.

LiZnP	C_{11}	C_{12}	C_{44}	S_{11}	S_{12}	S_{44}
Notre travaille	142	50	74	0.000865	-0.000227	0.001348
Autre travaux ^a	149	47	76	-	-	-
	B	G	E	ν	B/G	
Notre travaille	80	62	140	0.21	1.31	
Autre travaux ^a	81	64	153	0.18	1.26	

^aref[57]

Pour les structures cubiques, les constantes élastiques doivent satisfaire aux critères de stabilité mécanique [60].

$$C_{11} > 0, C_{44} > 0, C_{11} > C_{12}, C_{11} + 2C_{12} > 0 \quad (\text{III.1})$$

Comme le montre **Tableau III.2**, les constantes élastiques C_{ij} de LiZnP confirment les critères de stabilité mécanique, indiquant que ce composé est mécaniquement stable. Ce matériau est plus résistants à la compression unidirectionnelle que la déformation par cisaillement, car la valeur de C_{11} est grande par rapport à C_{12} et C_{44} .

De plus, les modules polycristalline de compressibilité (B) et de cisaillement (G) de composé LiZnP sont calculés à partir des approximations de Voigt-Reuss-Hill (VRH) [61,62].

les modules de compressibilité et de cisaillement peuvent être écrits comme suit:

$$B_V = B_R = \frac{C_{11} + C_{12}}{3} \quad (\text{III.2})$$

$$G_V = \frac{C_{11} - C_{12} + 3C_{44}}{3} \quad (\text{III.3})$$

$$G_R = \frac{5C_{44}(C_{11} - C_{12})}{4C_{44} - 3(C_{11} - C_{12})} \quad (\text{III.4})$$

Les indices V et R se réfèrent aux Voigt et de Reuss. Selon l'approximation de Hill, le module de compressibilité B_H , le module de cisaillement G_H , le module de Young E et le coefficient de Poisson ν peuvent être calculés en utilisant les équations suivantes[63]:

$$B_H = \frac{B_V + B_R}{2} \quad (\text{III.5})$$

$$G_H = \frac{G_V + G_R}{2} \quad (\text{III.6})$$

$$E = \frac{9B_H G_H}{3B_H + G_H} \quad (\text{III.7})$$

$$\nu = \frac{3B_H - 2G_H}{2(3B_H + G_H)} \quad (\text{III.8})$$

Les résultats des modules de compressibilité, de cisaillement et d'Young ainsi que du coefficient de Poisson ν de la phase- α LiZnP sont énumérés dans le **Tableau III.2**. Le module de compressibilité peut être défini comme la résistance au changement de volume cellulaire des solides. le module de cisaillement mesure la résistance au mouvement des plans d'un matériau qui glissent l'un vers l'autre. Le module d'Young peut être utilisé comme une mesure de la rigidité solide, où le solide avec un module d'Young élevé est considéré comme rigide.

Selon la règle de Pugh [64]., la ductilité et la fragilité sont prédites à travers les valeurs de B/G . La valeur critique de 1,75 sépare le comportement ductile et fragile. Dans notre cas, la valeur de B/G est inférieure à 1,75 pour nos composé LiZnP, ce qui indique leur comportement fragile. D'autre part, Frabstsevich [65]. a suggéré l'utilisation du coefficient de Poisson pour cette distinction, en classant les composés avec $\nu > 0,26$ comme ductile, et ceux avec $\nu < 0,26$ comme fragiles. Comme indiqué dans le tableau 3, la valeur du coefficient de Poisson pour LiZnP est 0,21. indiquant la nature fragile de ce composé, en bon accord avec l'estimation B/G . De plus, le rapport de Poisson fournit également plus d'informations sur le degré de directionnalité des liaisons covalentes. La valeur du coefficient de Poisson est faible ($\nu = 0,1$) pour les matériaux covalents, alors que pour les matériaux ioniques, une valeur

typique de ν est $> 0,25$. Le coefficients de Poisson calculé est 0,21 pour LiZnP. la contribution covalente à la liaison interatomique est dominante pour nos composé.

Les contours tridimensionnels des propriétés mécaniques est une méthode simple pour étudier l'anisotropie dans les propriétés mécaniques. Pour une structure cubique, les modules mécaniques avec dépendance directionnelle peut être écrit comme:

$$\frac{1}{E} = S_{11} + 2S_{12}(l_1^2 + l_2^2 + l_3^2) \quad (\text{III.9})$$

$$\frac{1}{E} = S_{11} - 2 \left(S_{11} - S_{12} - \frac{S_{44}}{2} \right) (l_1^2 l_2^2 + l_2^2 l_3^2 + l_1^2 l_3^2) \quad (\text{III.10})$$

Dans ces équations, l_1 , l_2 et l_3 sont les cosinus directionnels par rapport aux axes x, y et z, respectivement, S_{ij} sont les éléments des constantes de compliance élastiques. **Figure III.6** représente la surface 3D de la module de compressibilité, du cisaillement et de Young pour LiZnP. Pour mieux estimer la structure isotopique, la figure a 3D doit être sphérique. L'écart par rapport à la forme sphérique représente le degré d'anisotropie. **Figure III.6** démontre, à la fois le cisaillement qui montre un degré anisotrope plus fort que celui illustré dans le module de compressibilité et le module d'Young pour le composé étudié.

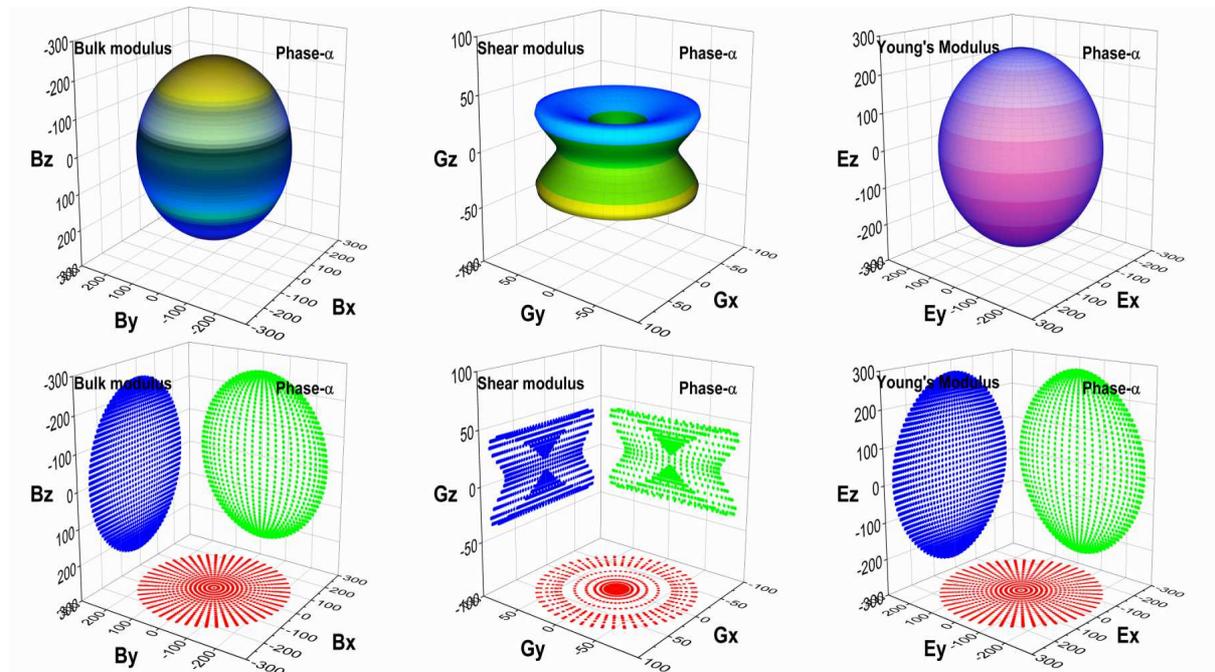


Figure III.6 la surface 3D de la module de compressibilité, du cisaillement et de Young et leurs projections sur les 3 plans pour la phase- α LiZnP.

III.2.3. 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 LiZnP à l'état fondamental.

A. 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.

Nos résultats obtenus dans les deux approximations LDA, et GGA dans la phase- α pour notre composé sont illustrées dans les **Figure III.7**

Nous trouvons que les valeurs du gap sont sous-estimées par rapport aux données expérimentales ($E_{g_{\text{expt}}} = 2.04$) [56].

L'inconvénient du formalisme DFT 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

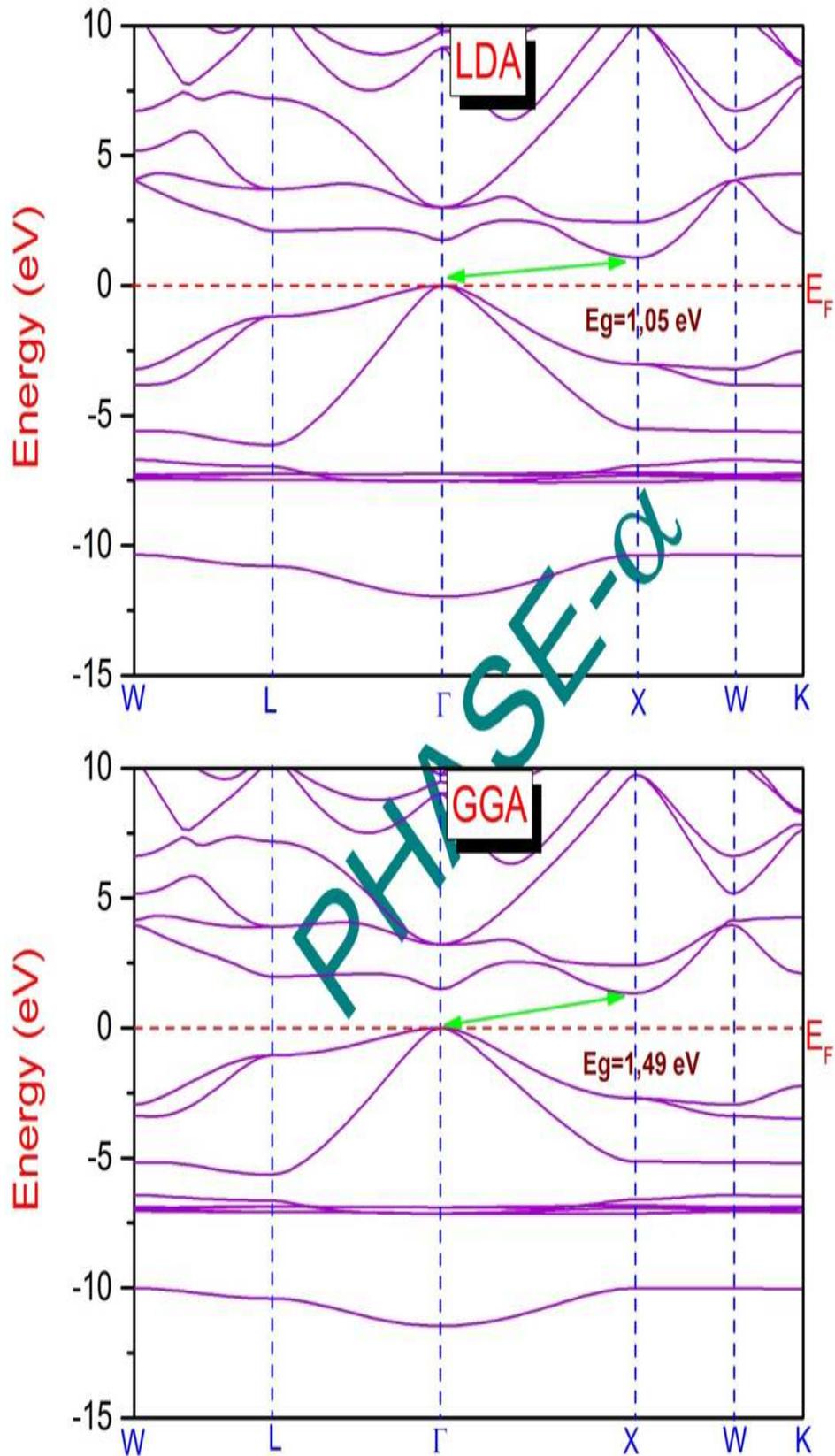


Figure III.7: La structure de bande de la phase- α avec les approximations LDA et GGA .

électrons d et f localisés. Des recherches récentes ont conclu certaines approximations en dessous de LDA et GGA, telles que GW, 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 [66,67]. Heureusement, d'autres méthodes proposées telles que les approximations potentielles Becke-Johnson (mBJ) [68] représente une approche alternative potentielle pour mieux estimer la bande interdite de la proche valeur expérimentale[56], et pourtant 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 pour la phase- α dans l'approche mBJ sont illustrées sur la **Figure III.8**.

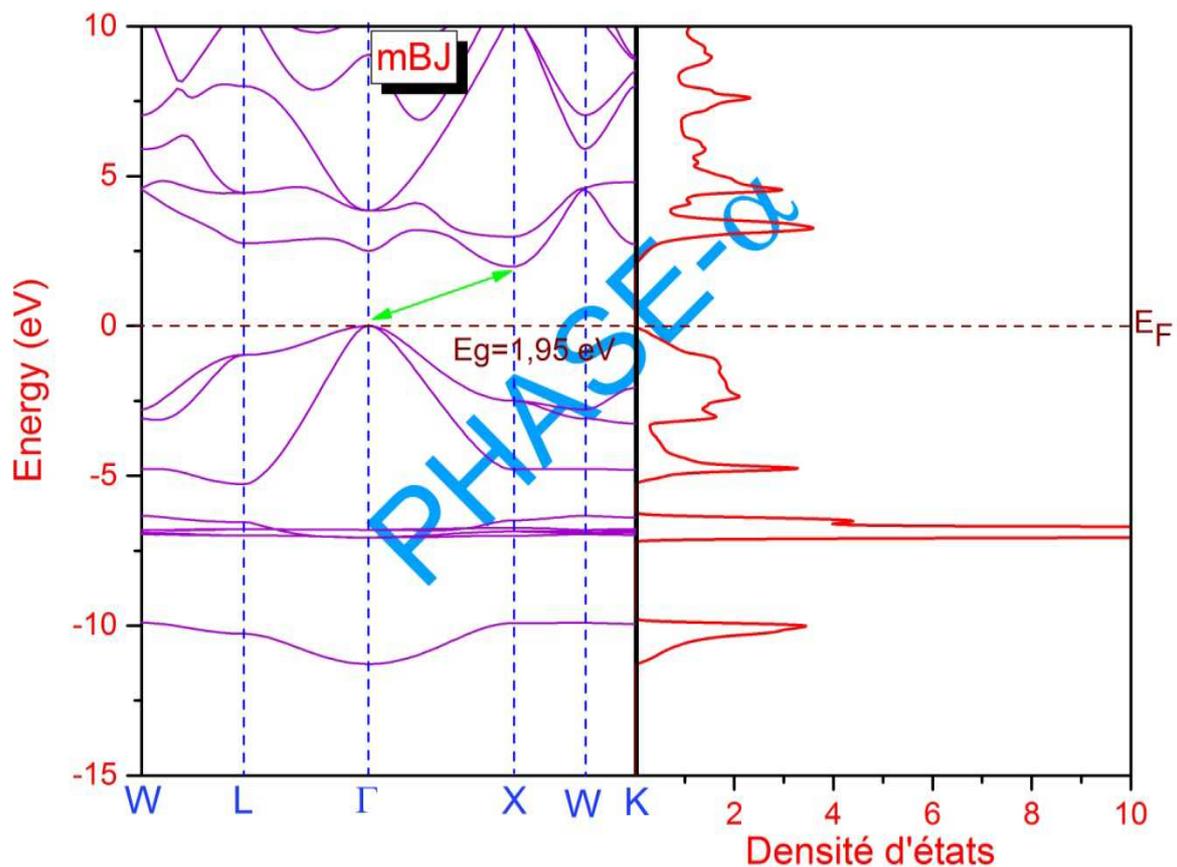


Figure III.8: la structure de bande avec la densité d'état totale de la phase- α pour LiZnP avec

l'approximation mBJ.

Car les profils de bande sont similaires à tous ceux qui approchent LDA, GGA, et MBJ avec une petite différence. 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, ce qui signifie que les électrons sont délocalisés. Ainsi, nous nous attendons que le caractère covalente soit dominant dans le matériau étudiés. Le maximum de bande de valence (VBM) est situé au point Γ pour le matériau considéré. D'autre part, la bande de conduction minimale (CBM) est situé au point X, ce qui entraîne une bande interdite indirecte (Γ -X). En utilisant le formalisme mBJ, on peut également observer que la valeur de gap prédite ($E_g = 1.95$) est plus grande que celle obtenue avec GGA et LDA, et il est accordé à celui rapporté dans le travail expérimental.

B. 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 atomiques (TDOS et PDOS) pour LiZnP en utilisant l'approximation mBJ sont inclus dans Figure x

Les résultats obtenus de ce composé ternaire 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 P.
- 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 constituée principalement d'états p P 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 N.

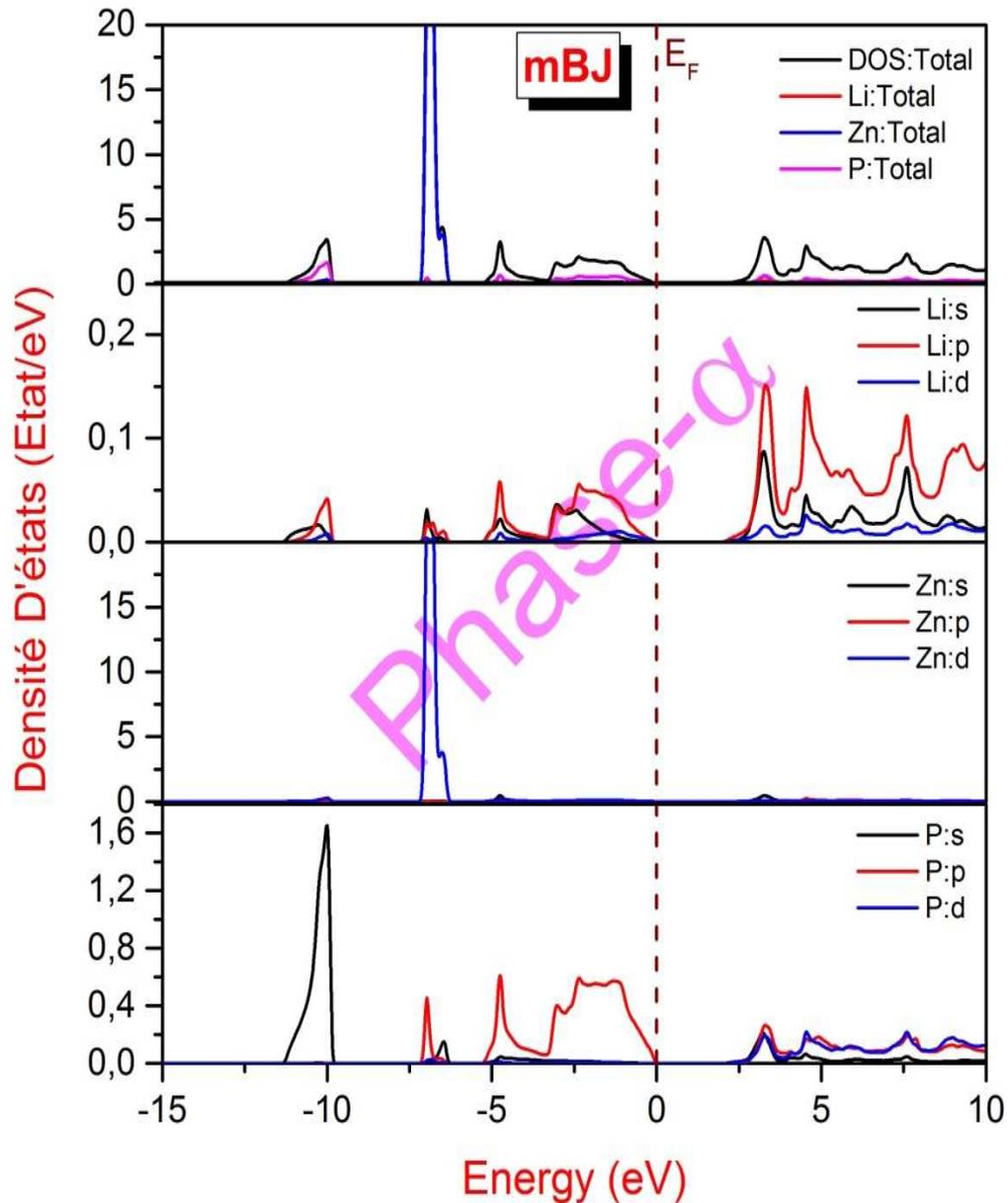


Figure III.9 Le DOS total et le DOS partiel pour la phase- α de LiZnP avec l'approximation mBJ

C. La Densité de charge

Pour mieux comprendre la nature de liaison entre les atomes dans le composé étudié, nous avons tracé, sur **Figure III.10**, les cartes de contour des distributions de densité de charge le long du plan (111) pour LiZnP. D'après cette figure, il est clair que l'image de liaison pour cette phase est de type mixte ionique et covalent, où un fort caractère covalente apparaît dans la liaison P- Zn et une liaison ionique entre Li-P.

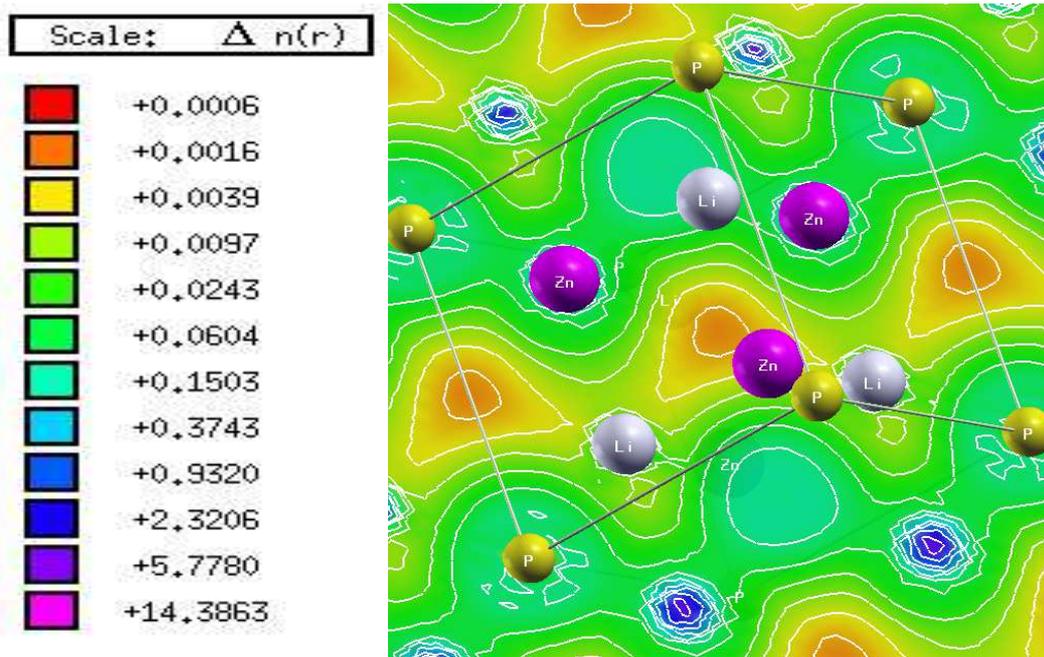


Figure III.10 la distribution des charges sur le plan (111) pour la phase- α de LiZnP.

III.2.4. Propriétés optiques

Il est d'un grand intérêt de connaître les différentes manières dont la lumière interagit avec la matière dans la physique de l'état solide, par exemple l'absorption, la transmission, la réflexion, la diffusion et l'émission. Ces propriétés des matériaux résultants a cause de leurs interactions avec les ondes électromagnétiques qui sont exprime par la fonction diélectrique suivante $\epsilon(\omega) = \epsilon_1(\omega) + i\epsilon_2(\omega)$.

La variation de la partie réelle ϵ_1 de la fonction diélectrique en fonction de l'énergie pour le composé LiZnP est représentée sur la **Figure III.11** .La première structure est un pic d'intensité élevé autour de 3.71 eV. La partie réelle de la fonction diélectrique s'annule aux énergies 4.82 eV puis le spectre devient négatif. La variation de la partie imaginaire de la fonction diélectrique ϵ_2 en fonction de l'énergie est illustrée sur la **Figure III.11**. A partir de cette courbe qui reflète l'absorption du matériau, nous pouvons obtenir les différentes transitions inter-bandes. Nous constatons que l'absorption commence aux énergies 1.92 eV. Par identification avec la structure de bande, ce énergie correspondent aux l'énergie de gap.

Le maximum de l'absorption pour ce composés est situé à 4.82 eV pour. Ces absorptions sont dues aux transitions (Δ -X) On peut également observer dans ces spectres l'existence d'un pic situé aux énergie 5.54 eV pour ce même matériau, il est attribué aux transitions (X-W).

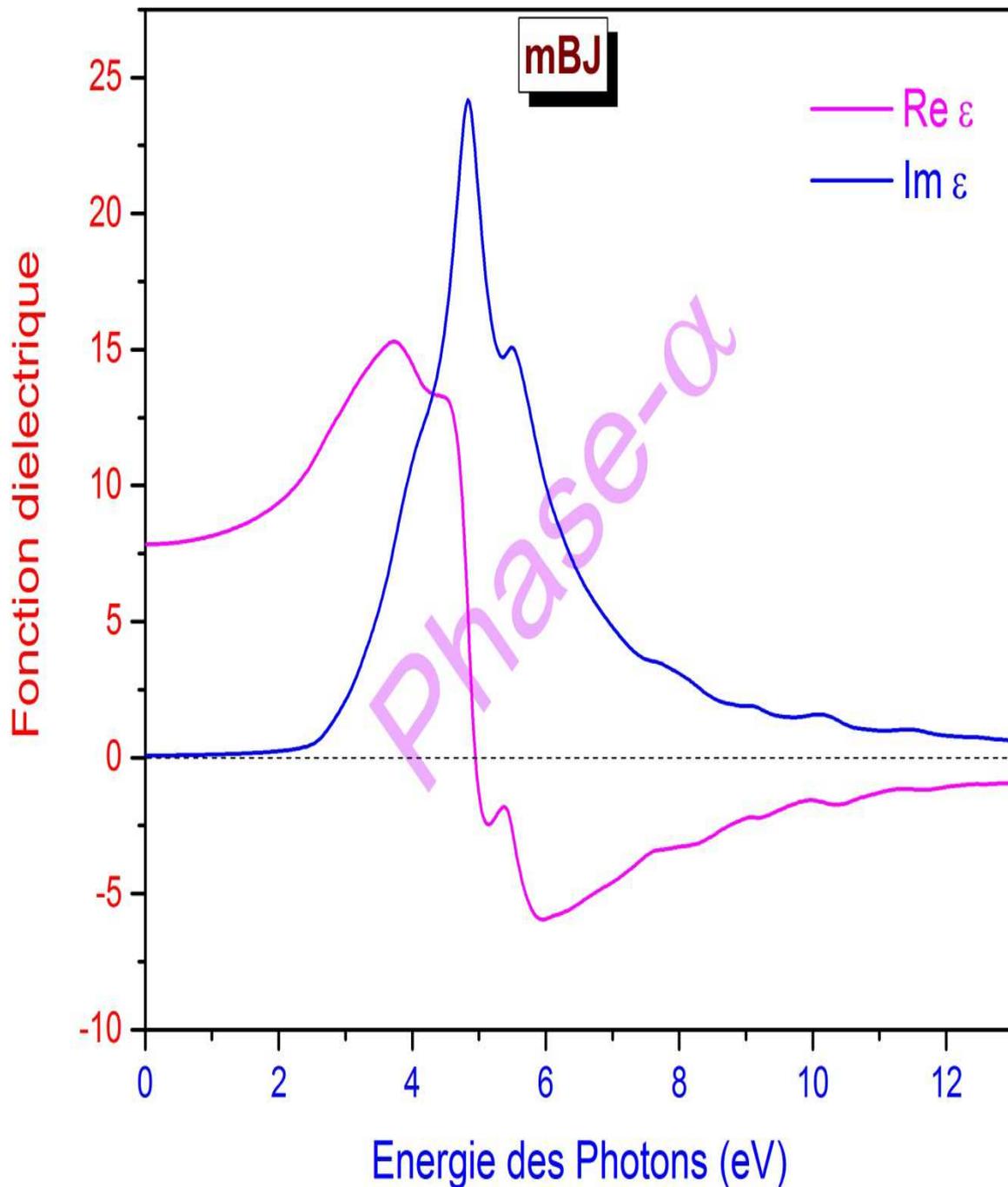


Figure III.11: la partie réel et la partie imaginaire de la fonction diélectrique pour la phase- α de LiZnP

Conclusion générale

Le travail réalisé dans le cadre de la préparation de ce mémoire porte sur l'étude des propriétés structurales, élastiques, électroniques et optiques de composé ternaire LiZnP. 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 élastiques 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 sousestimé, 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- α , aussi, nous calculons les pressions de transition entre ces trois phases et nous avons obtenu que la première transition se produira entre la phase- α et la phase- γ à 88,8 Gpa.

✓ **Pour les propriétés élastiques**

- nous avons calculé les constantes élastiques (C_{11} , C_{12} , C_{44}) pour la phase- α de notre composé LiZnP avec l'approximation GGA, et nous avons trouvé que cette phase est mécaniquement stable.
- Les propriétés mécaniques telles que le rapport de B/G et le coefficient de Poisson indiquent que notre composé est fragile.
- la surface 3D de l'anisotropie des modules mécaniques a été faite, et nous informons que le module de masse et de Young ne nous donne aucune information sur l'anisotropie de notre composé, alors que le module de cisaillement met en évidence que notre composé a un degré d'anisotropie.

✓ **Pour les propriétés électroniques**

- toutes les structures de bande, la densité d'état, la densité de charge de la phase- α quatre LiZnP ont été réalisées.

- 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 indirect
- 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

References

- [1] D. M. Wood, A. Zunger, and R. de Groot, Phys. Rev. B 31 (1985) 2570.
- [2] A. E. Carlsson, A. Zunger, and D. M. Wood, Phys. Rev. B 32 (1985) 1386.
- [3] R. Bacewicz and T. F. Ciszek, Appl. Phys. Lett. 52 (1988) 1150.
- [4] H. W. M. Rompa, M. F. H. Schuurmans, and F. Williams, Phys. Rev. Lett. 52 (1984) 675.
- [5] Benamrani Ammar. These doctorat 'Propriétés structurales, opto-électroniques, élastiques et dynamiques des Semi-conducteurs type II-VI' UNIVERSITE FERHAT ABBAS – SETIF (2012)
- [6] A. Bouhemadou et al. / Computational Materials Science 38 (2006) 263–270
- [7] D. Singh, plane waves, pseudopotentials and the LAPW method (1994).
- [8] P. Hohenberg and W. Kohn, Phys. Rev. 136, B864 (1964).
- [9] N. Born and R. Oppenheimer, AM. Phys. 87, 457 (1927)
- [10] D.R. Hartree, Proc. Combridge Philos. Soc. 24, 89 (1928) .
- [11] V. Fock, Z. Phys. 61, 126 (1930); 62, 795 (1930).
- [12] F. Bloch, Z. Phys. 52 (1928) 555.
- [13] J.C. Slater, « Quantum Theory of Molecules and Solids », V2, Ch. 8 (1965).
- [14] J.C. Slater, Phys. Rev. 51, 846 (1937).
- [15] J. Korryng, Physica 13, 392 (1947).
- [16] O.K. Andersen, Phys. Rev. B12, 3060 (1975).
- [17] D.R. Hartree, Proc. Combridge Philos. Soc. 24, 89 (1928).
- [18] V. Fock, Z. Physik. 61, 126-148 (1930).
- [19] J.L. Rivail, Eléments de chimie quantique à l'usage des chimistes, 2ième éd., CNRS Edition (1999).
- [20] L.H. Thomas, Pro. Combridge Philos. Soc. 23, 542 (1927).

- [21] E. Fermi, Z. Phys. 48,73 (1928).
- [22] N.S. Xing, H. Li, J.M. Dong, R. Long and C.W. Zhang, Comput. Mater. Sci. 42,600 (2008).
- [23] H. Luo, G. Liu, Z. Feng, Y. Li, L. Ma, G. Wu, X. Zhu, C. Jiang and H. Xu, J.Magn. Mater. 321,4063 (2009).
- [24] D. M. Ceperly et B. J. Alder, Phys. Rev. Lett. 45, 566 (1980).
- [25] J.P. Perdew et A. Zunger, Phys. Rev. B 23, 5048 (1980).
- [26] F. Herman, J. P. Van Dyke, and I. P. Ortenburger, Phys. Rev. Lett. 22,807 (1969).
- [27] J. P. Perdew and K. Burke, Int. J. Quant. Chem. 57,309 (1996).
- [28] A. D. Becke, Phys. Rev. A 38,3098 (1988).
- [29] J. P. Perdew and Y. Wang, Phys. Rev. B 45,13244 (1992).
- [30] J. P. Perdew, S. Burke and M. Ernzerhof, Phys. Rev. Lett. 77,3865 (1996).
- [31] Fundamentals of ceramics. M. W. Barsoum.
- [32] J. C. Slater, Phys. Rev. 51,846 (1937).
- [33] O. K. Andersen, Phys. Rev. B 12, 3060 (1975).
- [34] D. Singh, Plane waves , pseudopotentials and LAPW method (1994)
- [35] J.C.Slater, Advances in Quantum Chemistry 1,35 (1964)
- [36] 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).
- [37] D.D. Koelling and G.O. Arbman, J. Phys. F 5, 2041 (1975).
- [38] T. Takeda and J. Kubler, J.Phys. F 5, 661 (1979).
- [39] D. Singh, Phys. Rev. B 43, 6388 (1991).
- [40] D. Singh, Phys. Rev, B 43,p 6388 – 6392 (1991).

- [41] P. Novak. 'calculation of spin-orbit coupling', Institute of physics, Cukrovanick 10, 16253 praha 6, GZech Republic.
- [42] D.D Koelling and B.N. Harmon, J. Phys. C10, 3107 (1977)
- [43] A.H. Macdonald, W.E. Pickett and D.D. Koelling, J. Phys. C13, 2675 (1980).
- [44] 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)
- [45] 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).
- [46] D. R. Penn, Phys. Rev. 128, 2093 (1962).
- [47] D. Singh. Planes waves, pseudo-potentials and the LAPW method. Kluwer Academic Publishers, Boston, Dordrecht, London, 1994.
- [48] P. Blaha, K. Schwarz, G. K. H. Madsen, D. Kvasnicka and J. Luitz. WIEN2k, An Augmented Plane Wave + Local Orbitals Program for Calculating Crystal Properties. Karlheinz Schwarz, Techn. Universität Wien, Austria, 2001. ISBN 3-9501031-1-2.
- [49] J. P. Perdew. and Y. Wang. *Phys. Rev. B*, 45 (1992) 13244
- [50] J. P. Perdew, J. A. Chevary, S. H. Vosko, K. A. Jackson, M. R. Pederson, D. J. Singh, and C. Fiolhais *Phys. Rev. B* **46**, 6671 (1992)
- [51] Z. Wu and R. E. Cohen, *Phys. Rev. B* 73 (2006) 235116.
- [52] A. E. Carlsson, A. Zunger, and D. M. Wood, *Phys. Rev. B* 32 (1985) 1386.
- [53] L. Hedin and B. Lundqvist, *J. Phys. C* 4, (1971) 2064.
- [54] H. W. M. Rompa, M. F. H. Schuurmans, and F. Williams, *Phys. Rev. Lett.* 52 (1984) 675.

- [55] R. Bacewicz and T. F. Ciszek, *Appl. Phys. Lett.* 52 (1988) 1150.
- [56] K. Kuriyama and T. Katoh, *Phys. Rev. B* 37 (1988) 7140.
- [57] D. M. Wood, W. H. Strohmayr, *Phys. Rev. B* 71 (2005) 193201.
- [58] M. B. Kanoun, A. E. Merad, G. Merad, J. Cibert and H. Ourag, *Solid State Electronics*, 48 (2004) 1601.
- [59] M. J. Mehl, *Phys. Rev. B* 47, 2493 (1993).
- [60] Z. Wu, E. Zhao, H. Xiang, X. Hao, X. Liu, and J. Meng, *Phys. Rev. B* 76, 59904 (2007)
- [61] R. Hill, *Proc. Phys. Soc. Sect. A* 65, 349 (1952).
- [62] W. Voigt, *Lehrbuch der kristallphysik (mit ausschluss der kristalloptik)* (B.G. Teubner, Leipzig; Berlin, 1928)..
- [63] A. Reuss, *ZAMM - J. Appl. Math. Mech. / Zeitschrift Für Angew. Math. Und Mech.* 9, 49 (1929)
- [64] S.F. Pugh, *Philos. Mag. Ser. 7* 45, 823 (1954)
- [65] S.A.B. I.N. Frantsevich, F.F. Voronov, *Elastic Constants and Elastic Moduli of Metals and Insulators Handbook*, I.N. Frant (Naukova Dumka, Kiev, 1983).
- [66] V.I. Anisimov, J. Zaanen, and O.K. Andersen, *Phys. Rev. B* 44, 943 (1991)
- [67] D. Koller, F. Tran, and P. Blaha, *Phys. Rev. B* 83, 195134 (2011).
- [68] F. Tran and P. Blaha, *Phys. Rev. Lett.* 102, 226401 (2009)