



République Algérienne Démocratique et Populaire
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique
Université de Larbi Tébessa –Tébessa



Faculté des Science Exactes et des Sciences de la Nature et de la Vie

Département : Sciences de la Matière

MEMOIRE DE MASTER

Domaine: Sciences de la matière

Filière : Physique

Option : Physique de la Matière condensée



Thème :

*Etude ab-initio des propriétés structurales,
élastiques et optoélectroniques **LiZnN***

Présenté par :

Nabti Basma

Bekkar Sihem

BOUHELAL Mouna

M.C.A

Université de Tébessa Président

BELGHIT Hana

M.A.A

Université de Tébessa Rapporteur

ROUAG Nouari

M.C.A

Université de Tébessa Examineur

Date de soutenance: 27 MAI 2018

ملخص

في هذا البحث قمنا باستخدام طريقة الحساب النظرية (ab-initio) لدراسة الخصائص البنيوية، المرورية، الضوئية والالكترونية للمركب LiZnN وذلك باستعمال طريقة الأمواج المستوية المتزايدة خطيا (FP-LAPW) التي تعتمد على نظرية دالية الكثافة (DFT) وذلك من خلال البرنامج Wien2k. ثم حساب كمون التبادل والتعاليق باستعمال تقريب الكثافة المحلية (LDA) وتقريب التدرج المعمم (GGA) حيث قمنا بتحديد هذه الخصائص للحالة الأساسية في ثلاثة أطوار ()، () و () والمتمثلة في ثابت الشبكة، معامل الانضغاطة B ومشتقته، B' وضغط الانتقال بين الأطوار وتحديد البنية الأكثر استقرارا. وكذلك معامل المرونة، معامل يونغ ومعامل القص وأيضا بنية عصابات الطاقة وكثافة الحالات الكلية والجزئية (DOS) والتي تم حسابها بعد ذلك.

الكلمات المفتاحية :

حساباتالمبدأ الأول FP-LAPW, DFT, GGA, Wien2k, LDA, FTC, أشباه النواقل $A^I B^{II} C^V$, البنية الالكترونية، كثافة الحالات، مركبات Nowotny-Juza

Abstract

We have carried out ab-initio calculations to evaluate the structural, elastic and optoelectronic properties of the compound LiZnN 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 α β and γ structures, the lattice parameter a , the bulk modulus B and its derivative B' , the transition pressure and the stable structure are evaluated).The young modulus E and poisson coefficient ν are also calculated.

The band structures, the partial and total density of states and the function dielectric are also calculated.

Key-words: ab-initiocalculations, FP-LAPW, Wien2k,DFT, LDA, GGA, electronic structure, band gap, density of stats, semi-conductor $A^I B^{II} C^V$, Nowotny-Juza compounds.,

Résumé

Nous avons effectué des calculs *ab-initio* des propriétés structurales élastiques et optoélectroniques de composé LiZnN 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 α , β et γ . 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. Le module de Young E et le coefficient de Poisson ν sont calculés.

La structure de bande électronique, les densités d'états partielles et totales et la fonction diélectrique ont été calculées.

Mots-Clés: Calculs *ab-initio*, FP-LAPW, Wien2k, DFT, LDA, GGA, structure électronique, bande interdite, densité d'états, semi-conducteurs $A^I B^II C^V$, les composés Nowotony-Juza .

Remerciements

Ce travail a été réalisé dans le cadre d'un projet de fin d'études, pour obtenir le diplôme de master en physique condensée à l'université Tébessa.

*Nous tenons à exprimer nos sincères remerciement à **Belghit Hana** qui nous proposé ce sujet.*

*Et merci spécial au **Belghith Rafik** pour son soutien et son aide.*

Et pour son aide permanent sur tous les plans, en particulier sa disponibilité malgré ses occupations et de nous avoir fait confiance tous au long de nos travaux.

Nous exprimons nos remerciement aux membre du jury qui nous feront l'honneur d'examiner ce modeste travail.

En fin, nous remercions tous ceux qui, tout au long de ces encadrés, observé, conseillé et même supporté.

Listes des Tableaux

Tableau 3.1 : Le paramètre du réseau $a_0(\text{Å}^\circ)$, le module de compressibilité $B_0(\text{GPa})$ et sa dérivée B_0' pour le composé LiZnN comparés à d'autres résultats expérimentaux et théoriques.

Tableau 3.2 : Les constantes élastiques et les propriétés mécaniques de la phase- α pour le LiZnN.

Listes des Figures

- Figure 1.1 :** diagramme de résolutions des équations de Kohn-Sham.
- Figure 2.1 :** Construction des étoiles
- Figure 2.2 :** La résolution de l'équation de poisson par la méthode de pseudo-charge.
- Figure 2.3:** Le potentiel d'échange et corrélation
- Figure 2. 4:** les programmes du code Wien2K
- Figure 3.1:** La variation de l'énergie totale en fonction du nombre de point d'intégration, N_{kpt} et RK_{max} pour le composé $LiZnN$ ().
- Figure 3.2 :** Les différentes phases structurales de $LiZnN$
- Figure 3.3 :** Les différentes structures cristallines de $LiZnN$
- Figure 3.4 :** Variation de l'énergie totale en fonction du volume pour le composé $LiZnN$ dans les phases α , β et γ avec l'approximation LDA.
- Figure 3.5 :** Variation de l'énergie totale en fonction du volume pour le composé $LiZnN$ dans les phases α , β et γ avec l'approximation GGA.
- Figure 3.6 :** La variation de l'enthalpie H en fonction de la pression pour le composé $LiZnN$ avec l'approximation GGA dans les trois phases α , β et γ
- Figure 3.7 :** la surface 3D du module de compressibilité B_H , du cisaillement G_H et de Young E et leurs projections sur les 3 plans pour la phase- α de $LiZnN$
- Figure 3.8 :** La structure des bandes avec les approximations LDA et GGA de $LiZnN(\alpha)$
- Figure 3.9 :** DOS total et partielle du composé $LiZnN$ en utilisant l'approximation GGA.
- Figure 3.10 :** La structure des bandes avec la densité d'état de $LiZnN$ en utilisant l'approximation GGA
- Figure 3.11:** La partie réelle et la partie imaginaire de la fonction diélectrique pour le composé $LiZnN$ dans la phase α .

<i>ملخص</i>	I
ABSTRACT	II
RESUME	III
LISTES DES TABLEAUX	VI
LISTES DES FIGURES	VII
INTRODUCTION GENERALE	1
CHAPITRE I NOTIONS THEORIQUES	3
I-1. INTRODUCTION	3
I-2. THEOREME DE BLOCH	3
I-3. ÉQUATION DE SCHRÖDINGER.....	4
I-4. APPROXIMATION DE BORN-OPPENHEIMER	5
I-5. APPROXIMATION DES ELECTRONS LIBRES “HARTREE“	6
I-6. APPROXIMATION DE HARTREE-FOCK	7
I-7. LA THEORIE DE LA FONCTIONNELLE DE LA DENSITE	8
I-7-1. Introduction.....	8
I-7-2. La théorie de la fonctionnelle de la densité.....	8
I-7-3. Les équations de Kohn et Sham	9
I-7-4. L'approximation de la densité locale (LDA).....	12
I-7-5. L'approximation du gradient généralisé (GGA).....	13
I-7-6. La résolution des équations de Kohn-Sham	13
I-7-7. Procédure de calcul dans la théorie de la fonctionnelle de la densité	14
I-7-8. Les systèmes à spin polarisés	15
RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES CHAPITRE I	17
CHAPITRE II LA METHODE LINEAIRE DES ONDES PLANES AUGMENTEES	18
II-1. INTRODUCTION	18
II-2. LA METHODE DES ONDES PLANES AUGMENTEES (APW).....	18
II-3. LA METHODE DES ONDES PLANES AUGMENTEES ET LINEARISEES (FP-LAPW)	21
II-4. PRINCIPE DE LA METHODE FP – LAPW	22
II-5. LE ROLE DES ENERGIES DE LINEARISATION E_L	23
II-6. DETERMINATION DES FONCTIONS DE BASE	23
II-6-1. Les fonctions radiales non relativistes.....	24
II-6-2. Les fonctions radiales relativistes	25
II-6-3. Détermination des coefficients A_{lm} et B_{lm}	31
II-7. REPRESENTATION DE LA DENSITE DE CHARGE ET DU POTENTIEL.....	32
II-7-1. La construction des étoiles (Stars).....	33

<i>II-7-2. La construction des harmoniques du réseau</i>	35
<i>II-8. LE POTENTIEL COULOMBIEN</i>	35
<i>II-9. LE POTENTIEL D'ÉCHANGE ET DE CORRELATION</i>	37
<i>II-10. LE CODE WIEN2K</i>	39
<i>REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES CHAPITRE II</i>	43
CHAPITRE III RESULTATS ET DISCUSSIONS	44
III-1. DETAILLE DE CALCULE	44
III-2. LES PROPRIETES STRUCTURALES ET ELASTIQUES	46
<i>III-2-1. Les propriétés structurales</i>	46
III-2.1.1 Les structure cristallines α , β et γ	46
III-2.1.2 Paramétré de maille et équation d'état	48
III-2.1.3 Pression de transition structurale	51
<i>III-2-2. Les propriétés élastiques</i>	52
III-3. LES PROPRIETES OPTOELECTRONIQUES	55
<i>III-3-1. Les propriétés électroniques</i>	55
III-3.1.1 Structure de bandes	55
III-3--2 Densité d'états	56
III-3-2. Les propriétés optiques	58
<i>REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES CHAPITRE III</i>	60
CONCLUSION GENERALE	61

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 présentent des propriétés extrêmement intéressantes, c'est le cas par exemple des composés de type $A^I B^{II} C^V$ ($A^I = \text{Li, Na, Cu, Ag}$), $B^{II} = \text{Mg, Zn}$ et $C^V = \text{N, P, As, Sb et Bi}$, généralement connus sous le nom de les composés de **Nowotny-Juza** qui appartient à la classe des composés tétraédrique remplis (FTC). Ces matériaux sont très importants dans la recherche technologique à cause de leurs applications dans le domaine l'optoélectronique, les batteries lithium ion rechargeable et aussi les applications thermoélectriques. L'exploitation théorique des propriétés structurales et électroniques de la matière se fait à l'heure actuelle à l'aide d'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 la différente méthode 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).

Ce mémoire a pour but est prédire les propriétés structurales, élastiques, électroniques et optiques de composé ternaire Nowotny-JuzaLiZnNdans les trois phases (, ,). Pour cela nous avons effectué des calculs ab-initio avec 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). L'énergie d'échange et de corrélation a été traitée à l'aide de l'approximation de gradient généralisée (GGA) et l'approximation de la densité localisée (LDA).

Le travail de 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.

Enfin, nous résumons l'essentiel de cette étude dans une conclusion générale.

Chapitre I

Notions Théoriques

I-1. Introduction

L'origine physique de la différence entre isolant, conducteur et semi-conducteur peut être donnée à l'aide de la théorie des bandes d'énergie qui permet d'expliquer le comportement électrique de certains matériaux. La compréhension des propriétés électroniques d'un matériau à l'état solide est étroitement liée à l'étude du comportement des électrons dans ce matériau. L'étape principale est de déterminer l'état des électrons à l'équilibre statique dans le cristal à l'aide de la mécanique quantique.

Les simulations quantiques et empiriques permettent aujourd'hui d'explorer les propriétés structurales, électroniques, magnétiques, optiques et dynamiques de la matière. En parallèle avec les avancées des expériences pour la croissance des nanostructures et agrégats de nature métallique et magnétique dans toutes sortes de milieux, les études théoriques à base de la théorie de la fonctionnelle de la densité DFT (Density Functional Theory) [1,2], développée en 1964 par Hohenberg et Kohn [3] (dites aussi les méthodes ab-initio), et les méthodes empiriques connaissent un développement considérable dans le but de reproduire et comprendre la formation des structures compliquées de la matière.

I-2. Théorème de Bloch

Dans un réseau cristallin périodique, le potentiel cristallin des électrons est une fonction périodique de même période que le cristal :

$$V(\vec{r}) = V(\vec{r} + \vec{T}) \quad (0.1)$$

où \vec{T} représente le vecteur de translation du réseau cristallin.

La périodicité du potentiel cristallin entraîne une propriété fondamentale de la fonction d'onde des électrons donnée par le théorème de Bloch : Les fonctions d'onde stationnaires d'un électron dans un cristal périodique sont des fonctions de Bloch de la forme :

$$\phi_k(\vec{r}) = \mu_k(\vec{r}) e^{i\vec{k}\vec{r}} \quad (0.2)$$

où

$$\mu_k(\vec{r}) = \mu_k(\vec{r} + \vec{T}) \quad (0.3)$$

est périodique avec la période du cristal et \vec{k} est le vecteur d'onde.

Le théorème de Bloch montre que la fonction d'onde d'un électron est une onde plane d'amplitude variable mais périodique $\mu_k(\vec{r})$. L'indice k indique que la fonction $\mu_k(\vec{r})$ dépend du vecteur d'onde \vec{k} . Le problème des bandes d'énergie est donc simplifié, il suffit de trouver les fonctions propres de l'électron dans la maille élémentaire, ensuite utiliser le théorème de Bloch pour les déterminer dans les autres mailles du cristal.

I-3. Équation de Schrödinger

Les solides sont constitués par une association de particules élémentaires : Les ions et les électrons. Le problème théorique fondamental de la physique des solides est de comprendre l'organisation intime de ces particules à l'origine de leur propriétés. Mais, dans ce cas, la mécanique classique s'avère être insuffisante et il faut faire appel à la mécanique quantique dont la base est la résolution de l'équation de Schrödinger :

$$1. \quad H\Psi(r_i, R_\alpha) = E\Psi(r_i, R_\alpha) \quad (0.4)$$

où :

H : l'hamiltonien exacte de N corps,

Ψ : la fonction d'onde en fonction des coordonnées de tous les ions et les électrons,

r_i : le vecteur de position de l'électron i ,

R_α : le vecteur de position de l'ion α et

E : l'énergie du système

Le problème général peut être posé sous la forme d'une équation du mouvement de toutes les particules présentes dans le cristal. L'hamiltonien exact du cristal (non relativiste) résulte de la présence des forces électrostatiques d'interaction : Répulsion ou attraction suivant la charge des particules (ions, électron) :

$$H_{\text{total}} = T_n + V_{nn} + V_{ne} + V_{ee} + T_e \quad (0-5)$$

T_n est l'énergie cinétique des noyaux, V_{nn} l'énergie potentielle d'interaction entre les noyaux, V_{ne} l'énergie potentielle d'attraction noyaux-électron, V_{ee} l'énergie potentielle de répulsion entre les électrons et T_e l'énergie cinétique des électrons.

On peut écrire :

$$H = \sum_i \frac{p_i^2}{2m} = \sum_\alpha \frac{P_\alpha^2}{2M_\alpha} + \frac{1}{2} \sum_{i,j} \frac{e^2}{|r_i - r_j|} + \frac{1}{2} \sum_{\alpha,\beta} \frac{Z_\alpha Z_\beta e^2}{|R_\alpha - R_\beta|} - \sum_{i,\alpha} \frac{Z_\alpha e^2}{|r_i - R_\alpha|} \quad (0.6)$$

p_i : la quantité de mouvement de l'électron i .

P_α : la quantité de mouvement de l'ion α .

m : la masse de l'électron.

M_α : la masse de l'ion α .

Z_α : la charge de l'ion α .

La sommation sur i et j s'effectue sur tous les électrons et la sommation sur α et β s'effectue sur tous les ions. La solution de cette équation avec H conduit à la résolution d'un problème à N corps.

I-4. Approximation de Born-Oppenheimer

Les diverses méthodes de calcul de la structure de bandes électroniques des matériaux à l'état solide mises au point au cours des dernières décennies reposent sur un certain nombre d'approximations. Selon Born et Oppenheimer [4], on commence par négliger le mouvement des noyaux par rapport à celui des électrons et l'on ne prend en compte que celui des électrons dans le réseau rigide périodique des potentiels nucléaires. On néglige ainsi l'énergie cinétique T_n des noyaux et l'énergie potentielle noyaux-noyaux V_{nn} devient une constante qu'on peut choisir comme la nouvelle origine des énergies.

$$H_{\text{total}} = T_e + V_{ne} + V_{ee} \quad (0.7)$$

L'approximation de Born-Oppenheimer est qualifiée d'adiabatique car elle consiste à séparer le problème électronique de celui des vibrations du réseau. On pourra toujours introduire ultérieurement T_{net} et V_{nn} pour aborder le problème des vibrations du réseau (phonons) mais en supposant qu'il n'y a pas d'échange d'énergie entre le système électronique d'une part et les modes de vibration d'autre part.

Cela permet d'écrire la fonction d'onde Ψ comme le produit de deux fonctions, ϕ_i pour les électrons et ψ pour les ions. Dans cette approximation l'équation de Schrödinger électronique s'écrit :

$$\left[\sum_i \frac{p_i^2}{2m} + \frac{1}{2} \sum_{i,j} \frac{e^2}{|r_i - r_j|} - \sum_{i,\alpha} \frac{Z_\alpha e^2}{|r_i - R_\alpha|} \right] \phi_n = E_n \phi_n, \quad (0.8)$$

où R_α sont seulement des paramètres (ne sont pas des variables).

Depuis la formulation quantique dans les années 1920, deux approximations ont été utilisées pour étudier les propriétés des atomes, molécules et solides : la théorie de Hartree-Fock (**HF**) et la théorie de la fonctionnelle de la densité (**DFT**) [3]. La théorie de **HF** est beaucoup plus utilisée par la communauté de la chimie quantique, tandis que la **DFT** est la théorie dominante dans les calculs des solides.

On va commencer par décrire les approximations de Hartree et de Hartree-Fock.

I-5. Approximation des électrons libres "Hartree"

L'approximation de Hartree [5] consiste à chercher les fonctions propres de H sous la forme approchée :

$$\phi[r_i] = \varphi_1(r_1)\varphi_2(r_2)\cdots\varphi_n(r_n) \quad (0.9)$$

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_{ee} 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 a été introduite pour prendre en compte le spin des électrons pour la résolution de l'équation de Schrödinger.

on minimise l'énergie du système dans l'équation (1-7) par rapport à la variation des fonctions ϕ_i , ce qui donne une équation de Schrödinger effective pour chaque ϕ_i .

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 + e^2 \sum_{j \neq i} \int \frac{|\phi_j(r)|^2}{|r_i - r|} dr - e^2 \sum_{\alpha} \frac{Z_{\alpha}}{|r_i - R_{\alpha}|} \right] \phi_i(r_i) = \varepsilon \phi_i(r_i) \quad (0.10)$$

- Le premier terme représente l'énergie cinétique,
- Le deuxième terme représente le potentiel Coulombien généré par tous les autres électrons,
- Le troisième est le potentiel d'attraction Coulombien généré par les ions.

Pour améliorer l'approximation de Hartree il faut incorporer le spin dans la fonction d'onde ; ce qui est l'approximation de Hartree-Fock.

I-6. Approximation de Hartree-Fock

L'approximation de Hartree-Fock [6,7] a été introduite pour prendre en compte le spin des électrons pour la résolution de l'équation de Schrödinger et la fonction d'onde est un déterminant de Slater [8] formé par les fonctions mono-électroniques ϕ_i . Dans ce cas la fonction d'onde est antisymétrique par rapport à l'inter-change des particules :

$$\varphi(\{r_i\}) = \frac{1}{\sqrt{n!}} = \begin{pmatrix} \phi_1(r_1) & \phi_1(r_2) & \cdots & \phi_1(r_n) \\ \phi_2(r_1) & \phi_2(r_2) & \cdots & \vdots \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \phi_n(r_1) & \cdots & \cdots & \phi_n(r_n) \end{pmatrix} \quad (0.11)$$

Après la minimisation de l'énergie par rapport à la variation des ϕ_i l'Hamiltonien prend la relation suivante:

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 + e^2 \sum_j \int \frac{|\phi_j(r_j)|^2}{|r_i - r_j|} dr_j - e^2 \sum_{\alpha} \frac{Z_{\alpha}}{|r_i - r_{\alpha}|} \right] \cdot \phi_i(r_i) - e^2 \sum_{\alpha} \int \frac{\phi_j^*(r_i) \phi_j(r_i) \phi_i(r_i)}{|r_i - r_j|} dr_j = \varepsilon \phi_i(r_i) \quad (0.12)$$

Les trois premiers termes sont les mêmes que dans l'approximation de Hartree, le quatrième terme est le résultat direct de la fonction d'onde antisymétrique et aussi de l'interaction coulombienne dans l'Hamiltonien, qui s'appelle le terme d'échange.

I-7. La théorie de la fonctionnelle de la densité

I-7-1. Introduction

Dans la théorie de la fonctionnelle de la densité, les propriétés de l'état fondamental sont exprimées en fonction de la densité électronique $\rho(r)$ ou de la densité de spin $\rho_\sigma(r)$. Thomas [9] et Fermi [10] sont les premiers à avoir proposé une théorie qui va dans ce sens mais elle s'est avérée défailante sur de nombreux points. Plus tard, Hohenberg, Kohn et Sham ont repris cette idée et propose une théorie plus élaborée. Avant de voir cela, nous allons tout d'abord introduire sommairement les notions de base de la fonctionnelle

I-7-2. La théorie de la fonctionnelle de la densité

La théorie de la fonctionnelle de la densité DFT [1,2] montre que l'énergie de l'état fondamentale d'un système d'électrons en interaction dans un potentiel externe est une fonctionnelle d'une densité électronique tridimensionnelle [11].

$$E = E[\rho] \quad (0.13)$$

Elle repose sur deux théorèmes fondamentaux, démontrés par Hohenberg et Kohn [3]. Le premier théorème établit la densité d'électrons $\rho(r)$, pour l'état fondamental non dégénéré d'un système à N électrons est suffisante pour déterminer le potentiel externe

$u_{ext}(r)$ dû aux noyaux à une constante additive près.

$$E[\rho] = F[\rho] + \int u_{ext}(r) \rho(r) dr \quad (0.14)$$

où $F(\rho)$ est une fonctionnelle universelle de ρ (c'est à dire indépendante de u_{ext})

Deuxièmement, Hohenberg et Kohn montrent que la vraie densité de l'état fondamentale n'est autre que celle qui minimise l'énergie $E[\rho]$ et que toutes les autres propriétés sont également une fonctionnelle de cette densité.

$$E[\rho_0] = \min E[\rho] \quad (0.15)$$

ρ_0 : est la densité de l'état fondamental

Seul le principe variationnel de Ritz pour l'état fondamental [12] est employé, où parmi toutes les densités possibles, il s'agit ensuite de trouver celle qui donne l'énergie totale la plus petite, autrement dit il faut minimiser la fonctionnelle sur l'ensemble des densités $\rho(r)$ possibles.

$$\begin{cases} E[\rho_0] \leq E[\rho] \\ E[\rho_0] = \min E[\rho] \end{cases} \quad (0.16)$$

Ces deux théorèmes établissent la validité de la **DFT**. En démontrant l'existence (théorème 1) et la propriété variationnelle (théorème 2) de la fonctionnelle énergie, la prolongation aux systèmes de spin polarisé est également réalisable, où il existe la possibilité de:

$$\rho_{\uparrow}(r) = \rho_{\downarrow}(r) \quad (0.17)$$

Ce qui apparaît notamment en présence d'un champ magnétique, dans ce cas E et les autres propriétés de l'état fondamental deviennent des fonctionnelles des deux densités :

$$E = E[\rho_{\uparrow}(r), \rho_{\downarrow}(r)] \quad (0.18)$$

Mais, les théorèmes de Hohenberg et Kohn ne nous disent pas comment calculer E_0 à partir de ρ ou comment trouver ρ sans trouver Ψ en premier. Ainsi, il n'y a pas à présent de procédure rigoureuse pour tirer précisément E_0 de ρ et une approximation doit être faite.

I-7-3. Les équations de Kohn et Sham

Dans la plupart des cas, l'expression de F est représentée comme:

$$F[\rho] = T[\rho] + V_{e-e}[\rho] \quad (0.19)$$

T est l'énergie cinétique.

V_{e-e} Provient de l'interaction électron-électron.

De nombreux travaux ont eu pour but de rechercher des expressions pour $T[\rho]$ et $V_{e-e}[\rho]$. Kohn et Sham [13] ont utilisé des fonctions d'onde à un électron pour exprimer la densité de charge. Leur idée de base est de représenter un système de N électrons en interaction dans un potentiel extérieur $V(r)$ par un système auxiliaire de N électrons sans interaction se déplaçant dans un potentiel effectif $V_{eff}(r)$.

Pour cela le terme d'énergie potentielle est:

$$V_{e-e} = \frac{1}{2} \int \frac{\rho(r)\rho(r')}{|r-r'|} d^3r d^3r' + E_{ncl}[\rho] = J[\rho] + E_{ncl}[\rho] \quad (0.20)$$

où $J[\rho]$ est l'interaction coulombienne classique (potentiel de Hartree) entre les deux distributions de charge et $E_{ncl}[\rho]$ contient toutes les parties non classiques d'interaction électron-électron.

Alors l'énergie électronique totale d'un système à N électrons peut être écrite:

$$E[\rho] = \underbrace{T[\rho]}_{\text{inconnu}} + \underbrace{J[\rho]}_{\text{connu}} + \underbrace{E_{ncl}[\rho]}_{\text{inconnu}} + \underbrace{\int V_{ext}(r)\rho(r)dr}_{\text{connu}} \quad (0.21)$$

Le problème pour trouver la fonctionnelle $T[\rho]$ est toujours présent. Kohn et Sham, afin de contourner la difficulté à écrire ce terme, ont fait apparaître la formule de cette fonctionnelle comme suit:

$$(0.22)$$

Le premier terme est l'énergie cinétique de N électrons non interagissant dans l'état fondamentale non dégénéré.

Le second terme contient la différence entre l'énergie cinétique du système non interagissant ($T_s[\rho]$) par rapport au système interagissant. On peut alors écrire l'énergie comme suit:

$$\begin{aligned} E[\rho] &= T_s[\rho] + J[\rho] + \int V_{ext}(r)\rho(r)dr + E_{ncl}[\rho] + T_c[\rho] \\ &= T_s[\rho] + J[\rho] + \int V_{ext}(r)\rho(r)dr + E_{xc}(\rho) \end{aligned} \quad (0.23)$$

avec :

$$E_{xc}[\rho] = E_{ncl}[\rho] + T_c[\rho] \quad (0-24)$$

$E_{xc}[\rho]$, c'est ce qu'on appelle l'énergie d'échange et corrélation qui comprend la déviation de l'énergie cinétique et la contribution d'échange du terme non classique du potentiel d'interaction électron-électron soit:

$$E_{xc}[\rho] = T[\rho] - T_s[\rho] + V_{e-e} - J[\rho] \quad (0-25)$$

Déterminer l'état fondamentale du système en appliquant le principe variationnel revient alors à résoudre, de manière auto-cohérente, un système d'équations aux valeurs propres appelées équations de Kohn-Sham:

$$\underbrace{\left\{ -\frac{\nabla^2}{2} + J(r) + V_{ext}(r) + V_{xc}(r) \right\}}_{H_{KS}} \phi_i(r) = \varepsilon_i \phi_i(r) \quad (0-26)$$

Ainsi V_{xc} est le potentiel d'échange corrélation donné par:

$$V_{xc}(r) = \frac{\delta E_{xc}[\rho(r)]}{\delta \rho(r)} \quad (0-27)$$

La somme des trois termes $J + V_{ext} + V_{xc}$ constitue un potentiel effectif V_{eff} qu'on peut qualifier de local, car il ne dépend que de r . Et on écrit:

$$H_{KS} = -\frac{\nabla^2}{2} + V_{eff}(r) \quad (0-28)$$

On retrouve des équations dont la forme est similaire aux équations d'Hartree-Fock. Toutefois, la signification est entièrement différente puisque les équations de Kohn-Sham se basent sur une description du système non plus sur des fonctions d'onde mais sur des fonctionnelles de la densité. En **DFT**, seules l'énergie totale et la densité de charge ont une signification. Les valeurs propres ε_i et les orbitales Kohn-Sham ϕ_i ne sont que des intermédiaires de calcul.

La densité électronique s'écrit comme étant la somme des densités des particules libres sur l'ensemble des orbitales occupées:

$$\rho(r) = \sum_{i=1}^{N_{occ}} |\phi_i(r)|^2 \quad (0-29)$$

On ne décrit plus le système grâce aux paquets d'ondes mais grâce à la densité (on considère qu'il existe donc un homéomorphisme entre les bases d'orbitales et la densité). Ainsi les applications pratiques de la DFT deviennent possibles avec les travaux de Kohn-Sham qui donnent en 1965 un ensemble d'équations mono électroniques (Equ :1-17) à partir desquelles on peut, en principe, obtenir la densité électronique et ensuite l'énergie totale (problème à plusieurs particules, ramené à un problème à un corps).

Les équations de Kohn-Sham ne sont pas directement utilisables car la dépendance explicite de la forme analytique de la fonctionnelle d'échange et de corrélation par rapport à la densité électronique E_{xc} n'est pas connue. Ce terme semble beaucoup plus complexe à traiter.

A ce stade il est donc nécessaire d'introduire une expression pour E_x . C'est pourquoi dans la pratique on doit donc se reposer sur un certain nombre d'approximations [14]

I-7-4. L'approximation de la densité locale (LDA)

L'expression la plus simple de l'énergie d'échange et de corrélation est celle provenant de l'approximation de la densité locale (LDA, Local density approximation) [15,16] dans laquelle un gaz homogène d'électrons est pris en compte. L'énergie d'échange et de corrélation exacte par particule peut être déterminée; ce qui revient à négliger les effets de variations de la densité. En d'autres termes, elle repose sur l'hypothèse que les termes d'échange et de corrélation ne dépendent que de la valeur de $\rho(r)$

L'énergie d'échange et de corrélation s'exprime alors de la manière suivante:

$$E_{xc}^{LDA} = \int d^3r \rho(r) \varepsilon_{xc}[\rho(r)] \quad (0-30)$$

ε_{xc} est l'énergie d'échange et de corrélation par particule d'un gaz d'électrons uniforme, qui a été paramétrisée pour différentes valeurs de la densité électronique [17,18]. Cette approximation est élargie plus tard à une version qui permet de prendre en compte les systèmes à spin

polarisé c'est l'approximation de la densité locale de spin (LSDA) ou l'énergie d'échange et corrélation devient:

$$E_{xc}^{LSDA}[\rho_{\uparrow}, \rho_{\downarrow}] = \int \rho(r) \varepsilon_{xc}[\rho_{\uparrow}(r), \rho_{\downarrow}(r)] d^3r \quad (0-31)$$

Avec :

$$\varepsilon_{xc} = \varepsilon_{xc}^{\text{hom0}}[\rho(r)] \quad (0-32)$$

De plus cette fonctionnelle d'échange et corrélation est purement locale et peut se scinder en une somme sur l'énergie d'échange ε_x et sur l'énergie de corrélation ε_c .

$$\varepsilon_{xc}[\rho] = \varepsilon_x[\rho] + \varepsilon_c[\rho] \quad (0-33)$$

I-7-5. L'approximation du gradient généralisé (GGA)

La LDA est faible pour un gaz électronique uniforme, une tentative pour l'améliorer est de considérer que l'énergie d'échange et de corrélation dépend à la fois de la densité et de son gradient:

$$E_{xc}^{GGA} = \int f[\rho(r), \nabla\rho] dr \quad (0-34)$$

représenté l'approximation du gradient généralise GGA [19].

I-7-6 La résolution des équations de Kohn-Sham

Nous notons que les méthodes de calcul basées sur la DFT sont classifiées selon les représentations utilisées pour la densité, le potentiel et les orbitales Kohn-Sham.

Le choix de la base dans laquelle on développe ces derniers est fait pour réduire le coût des calculs en gardant suffisamment la précision:

$$\phi_i(r) = \sum C_{i\alpha} \Phi_{\alpha}(r) \quad (0-35)$$

Φ_{α} sont les fonctions de base, $C_{i\alpha}$ les coefficients du développement. Comme l'énergie totale est variationnelle dans la DFT, la solution self-consistent des équations de Kohn Sham revient

à déterminer les $C_{i\alpha}$ pour les orbitales occupées qui minimisent l'énergie totale. Pour le faire, l'énergie peut être réécrite en utilisant les valeurs propres à une particule pour éliminer la fonctionnelle inconnue T_s :

$$E[\rho] = \sum_{occ} \varepsilon_i + E_{xc}[\rho] - \int \rho(r) \left(V_{xc}(r) + \frac{1}{2} J(r) \right) d^3r + E_{in}[\rho] \quad (0-36)$$

où la somme est fait sur toutes les orbitales occupées.

L'optimisation des coefficients $C_{i\alpha}$ et la détermination de la densité de charge self-consistent se font séparément.

Dans le schéma (figure 1-1), pour résoudre les équations a une particule pour une densité de charge fixe on doit déterminer tout d'abord les $C_{i\alpha}$ d'une manière répétitive. Il sert donc à utiliser les techniques standard de matrices. Spécialement si les bases sont données, la matrice hamiltonienne et de chevauchement, H et S Sont construites, et soit l'équation séculaire:

$$(H - \varepsilon_i S) C_i = 0 \quad (0-37)$$

résolue à chaque point k dans la partie irréductible de la zone de Brillouin.

I-7-7 .Procédure de calcul dans la théorie de la fonctionnelle de la densité

La résolution des équations de Kohn et Sham pour les points de symétrie dans la 1^{ère} zone de Brillouin permet de simplifier les calculs. Le procédé utilisé pour trouver les solutions aux équations de Kohn-Sham (1-18) est un processus itératif en utilisant la méthode de calcul de Broyden [20] sur la variable k par un cycle auto cohérent scf (self consistent Field) illustré par l'organigramme de la figure (1-1)

On commence par injecter la densité de charge initiale ρ_{in} pour diagonaliser l'équation séculaire qui permet de déterminer le potentiel V_{eff} .

$$V_{eff} = \frac{\delta v_{ext}}{\delta \rho(r)} + \frac{\delta J}{\delta \rho(r)} + \frac{\delta E_x}{\delta \rho(r)} \quad (0-38)$$

Ensuite, la nouvelle densité de charge initiale 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 occupées.

Le processus est repris jusqu'à convergence de la densité c'est à dire que les fonctions propres φ_i et les vecteurs propres ε_i soient pratiquement inchangés par rapport au cycle précédent. Si les calculs ne concordent pas, on mélange les deux densités de charge ρ_{in} et ρ_{out} de la manière suivante:

$$\rho_{in}^{i+1} = (1 - \alpha) \rho_{in}^i + \rho_{out}^i \quad (0-39)$$

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

I-7-8. Les systèmes à spin polarisés

Le choix le plus simple pour les systèmes à spin polarisés, est de réécrire la densité de charge électronique par la somme des deux densités de spin haut et bas:

$$\rho(r) = \rho_{\uparrow}(r) + \rho_{\downarrow}(r) \quad (0-40)$$

On peut définir l'énergie totale par les deux densités de spin:

$$E = E[\rho_{\uparrow}, \rho_{\downarrow}] \quad (0-41)$$

On peut évidemment reformuler les termes T_s et E_x dans l'équation (1-22) comme fonctionnelles des deux densités de spin, par contre le terme coulombien reste une fonctionnelle de la densité totale. En appliquant le principe variationnel, nous réécrivons maintenant les équations de Kohn-Sham comme:

$$\{T_S + V_{ei}(r) + J(r) + V_{xc,\sigma}(r)\} \phi_{i\sigma}(r) = \varepsilon_{i\sigma} \phi_{i\sigma}(r) \quad (0-42)$$

σ l'indice de spin, et l'équation (1-27) devient:

$$\rho_{\sigma}(r) = \sum_{occ} \phi_{i\sigma}^*(r) \phi_{i\sigma}(r) \quad (0-43)$$

Nous écrivons le potentiel d'échange et corrélation comme:

$$V_{xc,\sigma}[\rho] = \frac{dE_{xc}[\rho_{\uparrow}, \rho_{\downarrow}]}{d\sigma} \quad (0-44)$$

Nous avons maintenant l'énergie totale pour ce type de système:

$$E[\rho] = E_{in}[\rho] + \sum_{occ} \varepsilon_i + E_{xc}[\rho_{\uparrow}, \rho_{\downarrow}] - \frac{1}{2} \int \rho(r) J(r) d^3r - \int [\rho_{\uparrow}(r) V_{xc\uparrow}(r) + \rho_{\downarrow}(r) V_{xc\downarrow}(r)] d^3r \quad (0-45)$$

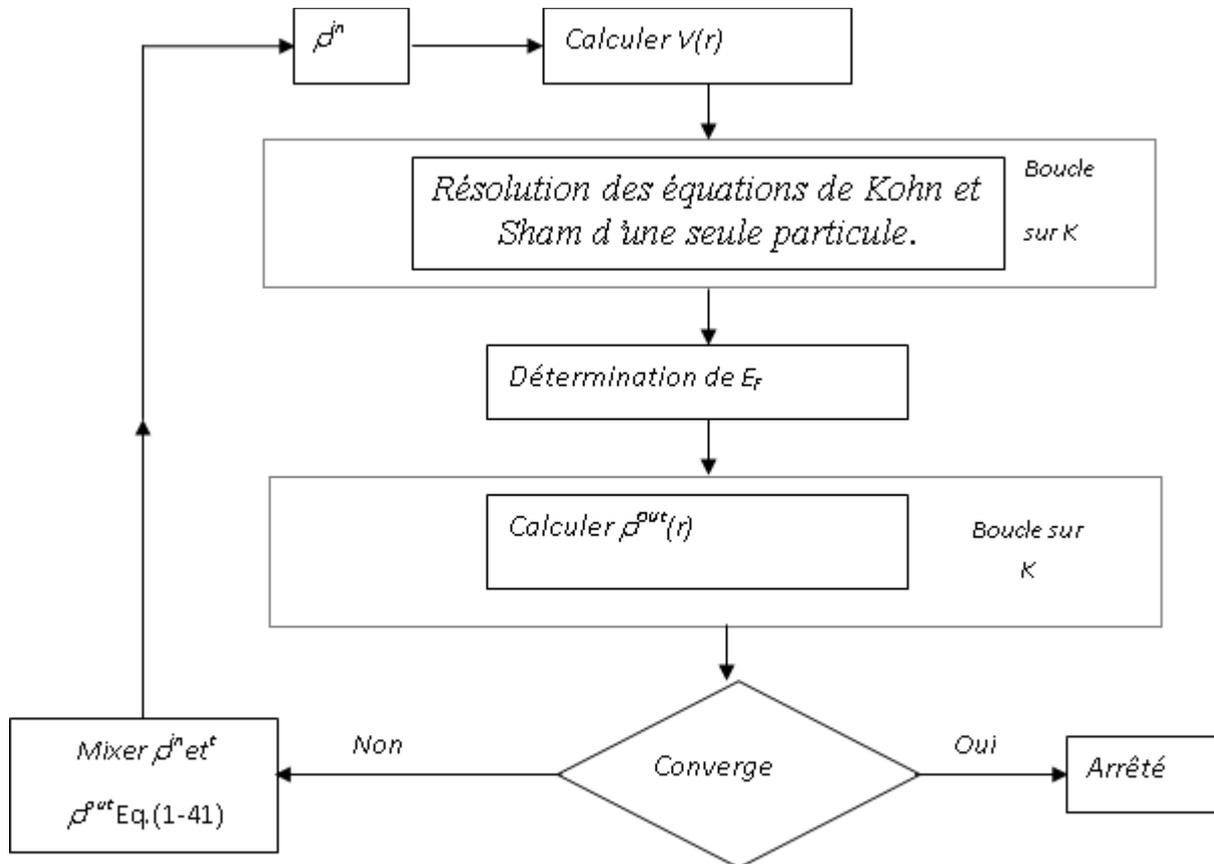


Figure 1.1 : Diagramme de résolution des équations de Kohn-Sham.

Références bibliographiques chapitre I

- [1] D Singh, plane waves, pseudo potentials and the LAPW method (1994).
- [2] W. Kohn, Rev. Mod. Phys., 71, 1253 (1999)
- [3] P. Hohenberg and W. Kohn, Phys. Rev. 136, B864 (1964)
- [4] M. Born, J.R. Oppenheimer, Ann. Physique. 87, 457 (1927)
- [5] D.R. Hartree, Proc. Cambridge Philos. Soc. 24, 89 (1928)
- [6] J. L. Farvacque, cours de Théorie Electronique des solides 1^{ère} partie, USTL, déc. 96.
- [7] J. Hafner, Acta Mater. 48 71-92 (2000).
- [8] J. C. Slater, Phys. Rev 81, 385 (1951).
- [9] Thomas, L.H. Proc. Camb. Phil. Soc. 23, 542 (1927)
- [10] Fermi, E.Z. Phys. 48, 73 (1928)
- [11] R.G. Parr, R.A. Donnelly, M. Levy, W.E. Palke, J. Chem. Phys, 68, 381 (1978.)
- [12] R.G. Parr, W. Yang, Density Functional Theory of Atoms and Molecules, 1989, Oxford University press New York.
- [13] W. Kohn and L.J. Sham, Phys. Rev. 140, A1133 (1965)
- [14] chapitre 1 thèse de Yann Pouillon
- [15] J.C. Slater, Phys. Rev. 81, 385 (1951)
- [16] R.M. Dreizler and J. Província, Density Functional Theory in Physics, Plenum, New York (1985).
- [17] D.M. Ceperley and B.J. Alder, Phys. Rev. Lett. 45, 566 (1980).
- [18] J.P. Perdew and A. Zunger, Phys. Rev. B23, 5048 (1981)
- [19] J. P. Perdew, S. Burke and M. Ernzerhof, Phys. Rev. Lett. 77, 3865 (1996).
- [20] C.G. Broyden. Math. Comp, 19, 577 (1965)

Chapitre II

La Méthode Linéaire Des Ondes Planes Augmentées

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 ; précisément les propriétés électroniques, ainsi que la prédiction des nouveaux matériaux non encore conçus. C'est la raison pour laquelle les spécialistes ont développé ces dernières décennies des méthodes de calcul très puissantes.

A l'heure actuelle, on dispose d'un grand nombre de méthodes conçus soit selon les propriétés électroniques des matériaux (métal, semi-métal, semi conducteur et isolant), soit selon la cristallinité et l'ordre (cristal ou amorphe). Néanmoins ces modèles rentrent dans la classification des méthodes et qui est subdivisée en trois groupes:

- Les méthodes empiriques.
- Les méthodes semi empiriques.
- Les méthodes du premier principe (ab-initio).

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

L'hypothèse de base de la méthode des ondes planes augmentées (APW)[1,2,3] qui a été proposé par Slater [4,5], consiste à présenter le potentiel cristallin selon l'approximation muffin-tin. Elle est basée sur les considérations suivantes :

A proximité d'un noyau atomique, le potentiel et la fonction d'onde se comportent de façon semblable à celle d'un atome isolé.

Dans la zone interstitielle entre les sphères, le potentiel et les fonctions d'onde ont des variations lisses.

En conséquence, l'espace est divisé en deux régions : des sphères qui ne se chevauchent pas centrées sur les différents sites atomiques et la zone interstitielle entre les sphères. Donc la forme de la fonction d'onde est adaptée à chaque région. A l'intérieur de la sphère, c'est la solution de l'équation radiale de Schrödinger, tandis que dans la région interstitielle, elle se comporte comme une onde plane.

Ajouter la figure

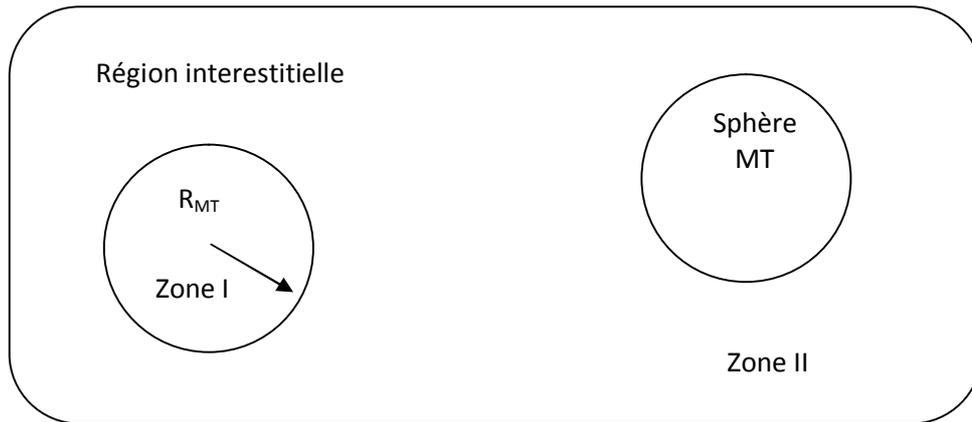


Figure 2.1 : Construction des différentes régions du cristal dans la méthode APW.

La fonction d'onde est présentée comme suit :

$$\phi(r) = \begin{cases} \frac{1}{\Omega^{1/2}} \sum_G C_G e^{i(G+K)r} & r \in I \\ \sum_{lm} A_{lm} U_l(r) Y_{lm}(r) & r \in S \end{cases} \quad (0-46)$$

Avec :

Ω est le volume de la maille unitaire.

C_G et A_{lm} sont les coefficients du développement.

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

$$\left\{ -\frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} + V(r) - E_l \right\} r U_l(r) = 0 \quad (0-47)$$

Où $V(r)$ est la composante sphérique du potentiel dans la sphère, E_l est l'énergie de linéarisation.

Les fonctions radiales définies par (2-2) sont orthogonales à chaque état propre du cœur. Cette orthogonalité disparaît aux limites de la sphère [6] comme le montre l'équation de Schrödinger suivante :

$$(E_2 - E_1)rU_1U_2 = U_2 \frac{d^2rU_1}{dr^2} - U_1 \frac{d^2rU_2}{dr^2} \quad (0-48)$$

Où U_1 et U_2 sont les solutions radiales pour les différentes énergies E_1 et E_2 . Le recouvrement étant construit en utilisant l'équation (2-3) et en l'intégrant par parties.

Dans cette méthode, Slater a introduit l'approximation muffin-tin pour la description du potentiel cristallin. Il a présenté les fonctions de base selon un choix particulier lié au potentiel muffin-tin en montrant que les ondes planes sont les solutions de l'équation de Schrödinger lorsque le potentiel est constant. Tandis que les fonctions radiales sont les solutions dans le cas d'un potentiel sphérique. L'introduction de l'approximation muffin-tin dans la méthode APW a donné des résultats satisfaisants en particulier pour les matériaux possédant la structure cubique à faces centrées, et de moins en moins satisfaisante avec la diminution de symétrie du matériau.

La forme de la fonction d'onde donnée par l'expression (2-1), a montré que la fonction $\phi(r)$ et l'énergie cinétique peuvent subir une discontinuité aux limites des sphères. Pour éliminer ce problème, les coefficients A_{lm} doivent être définis en fonction des coefficients des ondes planes existant dans la région interstitielle. Ainsi, après quelques calculs algébriques, nous trouvons que:

$$A_{lm} = \frac{4\pi i^l}{\Omega^{1/2}U_l(R_\alpha)} \sum_G C_G J_l(|\vec{K} + \vec{G}|R_\alpha) Y_{lm}^*(\vec{K} + \vec{G}) \quad (0-49)$$

$J_l(x)$ est la fonction sphérique de Bessel donnée selon la demi-intégrale $J_{l+\frac{1}{2}}(x)$:

$$J_l(x) = \sqrt{\frac{\pi}{2x}} j_{l+\frac{1}{2}}(x) \quad (0-50)$$

R_α est le rayon de la sphère dont l'origine est prise au centre. Les coefficients A_{lm} sont déterminés en fonction de ceux des ondes planes C_G et les paramètres de l'énergie E_l qui sont appelés les coefficients variationnels de la méthode APW.

Lorsque E_L est pris comme un paramètre fixe au lieu d'être variationnel, c'est-à-dire, l'énergie E_L doit être égale l'énergie de bande ε . Les (APWs) sont utilisées seulement comme des bases, ce qui implique la résolution de l'équation séculaire (1-36).

Parmi les problèmes que rencontre la méthode APW, celle qui est liée à la fonction $U_l(R_\alpha)$. Cette dernière apparaît dans l'expression de A_{lm} . Cependant, il existe des valeurs du paramètre de l'énergie E_l pour lesquelles la valeur de $U_l(R_\alpha)$ peut devenir nulle à la limite de la sphère MT, provoquant une coupure entre les ondes planes et les fonctions radiales près de l'asymptote. C'est pour cette raison que les calculs deviennent plus compliqués. Ce caractère particulier des fonctions d'ondes est connu sous le nom "de problème de l'asymptote".

Pour surmonter ce problème de nombreuses modifications ont été apportées à la méthode APW. La plus significative est celle de Andersen et Koelling [6, 7], elle consiste à présenter la fonction d'onde $\varphi(r)$ à l'intérieur des sphères par une combinaison linéaire des fonctions radiales $U_l(r)$ et de leurs dérivées par rapport à l'énergie $U(r)$, donnant ainsi naissance à la méthode LAPW.

II-3. La méthode des ondes planes augmentées et linéarisées (FP-LAPW)

La méthode linéaire des ondes planes augmentées FP-LAPW (Full potentiel Linear Augmented Plane Wave) [8] dérive de la méthode APW ; mais cette dernière a rencontré quelques difficultés. Parmi ces problèmes on trouve :

* Le manque de liberté variationnelle : dans le cas où le paramètre ε_l est pris fixe plutôt que variationnel les APW sont des solutions de l'équation de Schrödinger seulement pour $E = \varepsilon_l$, ceci signifie que les énergies en un point donné (\vec{k}) ne peuvent pas être obtenues par une simple diagonalisation de l'hamiltonien.

* Dans la relation (2-4) les coefficients A_{lm} contiennent le terme U au dénominateur. Il est donc possible de trouver des valeurs de l'énergie ε à la surface de la sphère MT pour lesquelles la fonction U s'annule, dans ce cas les fonctions radiales et les ondes planes seront découplées. C'est ce qu'on appelle le problème de l'asymptote.

* L'utilisation d'un potentiel du cristal est une tâche très difficile, puisque les bandes ont des caractères d'orbitales très différents dans les sphères, donc elles leur correspondent des

potentiels effectifs différents, ceci diffère de la moyenne sphérique utilisée dans la détermination des fonctions radiales.

II-4. Principe de la méthode FP – LAPW

En 1975 Anderson a proposé la méthode LAPW[9] pour résoudre les problèmes rencontrés dans la méthode APW en modifiant les fonctions de la base. A l'intérieur des sphères il a utilisé des combinaisons linéaires des fonctions radiales U_l et leurs dérivées \dot{U}_l par rapport à l'énergie.

Les fonctions U_l et les fonctions d'onde plane sont définies comme dans la méthode APW, ainsi la nouvelle base (LAPW) s'écrit:

$$\phi(r) = \begin{cases} \frac{1}{\sqrt{\Omega}} \sum_G C_G \exp[i(K+G)r] & \in I \\ \sum_{lm} [A_{lm} U_l(r) + B_{lm}(r)] Y_{lm}(r) & \in S. \end{cases} \quad (0-51)$$

Les fonctions radiales satisfont l'équation :

$$\frac{1}{r^2} \frac{d}{dr} \left[r^2 \frac{dU_l}{dr} \right] + \left[\varepsilon - \frac{l(l+1)}{r^2} - V(r) \right] U_l(\varepsilon, r) = 0 \quad (0-52)$$

tandis que leurs dérivées satisfont l'équation suivante :

$$\left\{ \frac{1}{r^2} \frac{d}{dr} + \frac{l(l+1)}{r^2} + V(r) - E_l \right\} r \dot{U}_l(r) = r U_l(r) \quad (0-53)$$

Les coefficients **Erreur ! Des objets ne peuvent pas être créés à partir des codes de champs de mise en forme.** correspondent à la fonction \dot{U}_l , ils sont de même nature que A_{lm} .

Si E_l diffère un petit peu de l'énergie de bande E , une combinaison linéaire peut représenter mieux la fonction radiale, alors on peut écrire :

$$U(r) = U_l(\varepsilon_l, r) + (\varepsilon - E_l) r \dot{U}_l(r) + O((\varepsilon - E_l)^2) \quad (0-54)$$

Malgré que la méthode FP-LAPW assure la continuité de la fonction d'onde à la surface de sphère MT, elle perd un peu la précision des calculs, par rapport à la méthode APW qui

reproduit les fonctions d'ondes très correctement. Les erreurs commises sur les fonctions d'onde et l'énergie de bande sont respectivement de l'ordre de $(\varepsilon - E_l)^2$ et de $(\varepsilon - E_l)^4$.

II-5. Le rôle des énergies de linéarisation E_l

Avant de détailler la méthode **LAPW**, on doit parler du rôle des énergies de linéarisation E_l . La méthode **LAPW** dérive de la méthode **APW** et se réduit à elle essentiellement lorsque E_l est égale à l'énergie de bande ε , en plus les erreurs sur la fonction d'onde comme on la déjà vu sont de l'ordre de $(\varepsilon - E_l)^2$ et sur les énergies de bande sont de l'ordre de $(\varepsilon - E_l)^4$. Ceci indique le meilleur choix de paramètre E_l doit être au centre de la bande où on veut obtenir de bons résultats. On peut optimiser le choix de ce paramètre E_l , en calculant l'énergie totale du système pour plusieurs valeurs de E_l , et on sélectionne le paramètre qui donne l'énergie la plus basse. Malheureusement, cette condition n'est pas toujours satisfaite, dans certains cas la présence des états du cœur étendus appelés les états semi-cœur pose un problème et les calculs vont échouer (particulièrement pour les métaux alcalins, les terres rares, les premiers métaux de transition et les actinides).

Cependant, les fonctions augmentées $U_l(r)Y_{lm}(r)$ et $\dot{U}_l(r)Y_{lm}(r)$ sont orthogonales s'il n'existe pas des états du cœur avec le même moment angulaire

II-6. Détermination des fonctions de base

Les fonctions de base de la méthode **FP-LAPW** sont des fonctions radiales à l'intérieur des sphères **MT** et leurs dérivées avec un paramètre d'énergie E_l fixe et des ondes planes dans la région interstitielle. Ainsi, les étapes nécessaires pour la construction des fonctions de base de cette méthode sont :

- 1) La détermination des fonctions radiales $U_{lm}(r)$ et $\dot{U}_{lm}(r)$.
- 2) La détermination des coefficients A_{lm} et B_{lm} .

Remarquons aussi qu'il y a deux types de fonctions radiales, les fonctions radiales non relativistes et les fonctions radiales relativistes.

II-6-1. Les fonctions radiales non relativistes

Dans le cas non relativistes, les fonctions radiales sont des solutions de l'équation radiale de Schrödinger dans un potentiel sphérique et une énergie de linéarisation E_l , si on utilise les unités atomique on aura :

$$\left\{ -\frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} + V(r) - E_l \right\} rU_l(r) = 0 \quad (0-55)$$

où : $V(r)$ est la partie radiales du potentiel dans la sphère muffin-tin pour $l = 0$

En appliquant la condition aux limites $rU_l(0) = 0$ la dérivée de l'équation (2-10) par rapport à l'énergie E_l est :

$$\left\{ -\frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} + V(r) - E_l \right\} r\dot{U}_l(r) = rU_l(r) \quad (0-56)$$

Il est impératif que les solutions radiales soient normalisées à l'intérieur des sphères muffin- tins

$$\int_0^{R_a} [rU_l(r)]^2 dr = 1 \quad (0-57)$$

U_l est une solution de l'équation inhomogène (2-11) de la forme :

$$h_l \dot{U}_l - E U_l = U_l \quad (0-58)$$

en utilisant la condition de normalisation (2-13) il est bien clair la fonction et sa dérivée sont orthogonales.

$$\int_0^{R_a} r^2 \dot{U}_l(r) U_l(r) dr = 0 \quad (0-59)$$

La fonction $\dot{U}_l(r)$ est normalisée.

$$\int_0^{R_a} [r\dot{U}_l(r)]^2 dr = 1 \quad (0-60)$$

Cette équation peut être remplacée par :

$$R_\alpha^2 [U_l'(R_\alpha)\dot{U}_l(R_\alpha) - U_l(R_\alpha)\dot{U}_l'(R_\alpha)] = 1 \quad (0-61)$$

Avec :

$$U_l'(E, r) \equiv \left(\frac{\partial U_l(E, r)}{\partial r} \right) \quad \text{et} \quad \dot{U}_l(E, r) \equiv \left(\frac{\partial U_l(E, r)}{\partial E} \right) \quad (0-62)$$

Cette équation sert à déterminer les fonctions $U_l(r)$ et $\dot{U}_l(r)$ numériquement et la fonction U_l peut être développée sous la forme :

$$U_l(E + \delta) = U_l(E) + \delta \dot{U}_l(E) + \dots \quad (0-63)$$

Avec ce choix, la norme de \dot{U}_l soit $\|\dot{U}_l\|$, indique l'ordre de grandeur de l'énergie E_l , en particulier, les erreurs sur l'énergie de linéarisation sont acceptables selon Andersen

Quand :

$$\|\dot{U}_l\| |E_l - E| \leq 1$$

Si un tel choix n'est pas disponible, plusieurs options sont disponibles :

- 1- diviser la série d'énergie en plusieurs fenêtres, et traiter chaque fenêtre séparément avec une énergie E_l appartenant à chaque état.
- 2- utiliser un développement sous la forme d'orbitales locales (méthode quadratique).
- 3- réduire la taille des sphères, ce qui revient à réduire la norme de la dérivée de $U_l(r)$.

Les deux premières options sont les plus utilisées.

2-6-2. Les fonctions radiales relativistes

Dans la méthode **FP-LAPW** les effets relativistes sont pris en compte à l'intérieur de la sphère muffin-tin et sont négligés dans la région interstitielle [10], 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 interstitielles la vitesse de l'électron est limitée par le cuttoff dans l'espace des k [8]. Donc on peut dire que les modifications sont

introduites seulement dans les sphères muffin-tin, et par conséquent les fonctions radiales et les composantes de l'Hamiltonien correspondant.

La modification relativiste consiste à remplacer les équations (2-11) et (2-12) par les équations de Dirac et leurs dérivées par rapport à l'énergie.

L'hamiltonien de Dirac est donné par :

$$H_D = c\alpha p + (\beta - 1)mc^2 + V(r) \quad (0-64)$$

où:

c : est la vitesse de la lumière

p : est l'impulsion

m : est la masse de l'électron,

α et β : sont deux matrices données par :

$$\alpha = \begin{pmatrix} 0 & \sigma \\ \sigma & 0 \end{pmatrix} ; \beta = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix} \quad (0-65)$$

où σ est la matrice de spin de Pauli

On considère les ψ 's comme solution de l'équation de Dirac, alors elles sont des vecteurs propres de H_D , on peut les écrire à l'aide des deux fonctions Φ et χ :

$$\psi = \begin{pmatrix} \Phi \\ \chi \end{pmatrix}$$

où Φ est la petite composante de la fonction d'onde et χ la grande.

L'équation de Schrödinger

$$H_D \psi = \varepsilon \psi$$

Conduit à :

$$c(\sigma p)\chi = (\varepsilon - V)\Phi \quad (0-66)$$

$$c(\sigma p)\Phi = (\varepsilon - V + 2mc^2)\chi \quad (0-67)$$

A partir de ces deux équations, on obtient :

$$\frac{1}{2m}(\sigma p)\left(1 + \frac{\varepsilon - V}{2mc^2}\right)^{-1}(\sigma p)\Phi + V\Phi = \varepsilon\Phi \quad (0-68)$$

En utilisant l'approximation :

$$\left(1 + \frac{\varepsilon - V}{2mc^2}\right)^{-1} \cong 1 - \frac{\varepsilon - V}{2mc^2} \quad (0-69)$$

avec :

$$pV = Vp - i\hbar\nabla V \quad (0-70)$$

et

$$(\sigma\nabla V)(\sigma p) = (\sigma\nabla p) + i\sigma[\nabla, p] \quad (0-71)$$

On obtient l'équation différentielle vérifiée par Φ :

$$\left[\left(1 - \frac{\varepsilon - V}{2mc^2}\right)\frac{p^2}{2m} - V\right]\Phi - \frac{\hbar^2}{4m^2c^2}(\nabla V\nabla\Phi) + \frac{\hbar^2}{4m^2c^2}(\sigma[\nabla V, p])\Phi = \varepsilon\Phi \quad (0-72)$$

Dans le cas où le potentiel possède une symétrie sphérique, l'équation (4-21) devient :

$$\left[\frac{p^2}{2m} + V - \frac{p^4}{8m^3c^2} - \frac{\hbar^2}{4m^2c^2}\frac{dV}{dr}\frac{\partial}{\partial r} + \frac{1}{2m^2c^2}\frac{1}{r}\frac{dV}{dr}(\vec{L}\vec{s})\right]\Phi = \varepsilon\Phi \quad (0-73)$$

Les deux premiers termes correspondent à l'équation de Schrödinger non relativiste, le troisième et le quatrième proviennent de la correction de masse et celle de Darwin [10] respectivement. Quant au dernier terme, il correspond au couplage spin-orbite. A cause de ce dernier terme, ψ n'est plus une fonction propre du moment de spin.

La solution de l'équation de Dirac à l'intérieur de la sphère devient :

$$\Psi_{n\kappa} = \begin{bmatrix} g_\kappa \chi_{\kappa\mu} \\ -f_\kappa \sigma \chi_{\kappa\mu} \end{bmatrix} \quad (0-74)$$

et les fonctions f_κ et g_κ vérifient les équations radiales suivantes :

$$\frac{df_\kappa}{dr} = f'_\kappa = \frac{1}{c}(V-E)g_\kappa + \left(\frac{\kappa-1}{r}\right)f_\kappa \quad (0-75)$$

$$\frac{dg_\kappa}{dr} = g'_\kappa = -\left(\frac{\kappa+1}{r}\right)g_\kappa + 2Mc f_\kappa \quad (0-76)$$

où

$$M = m + \frac{1}{2c^2}(E-V) \quad (0-77)$$

κ , est le nombre relativiste donne par l et j , $\chi_{\kappa\mu}$ est l'opérateur de spin.

Le traitement des deux équations couplées (2-29) et (2-30) donne :

$$\begin{aligned} \left(\frac{-1}{2M}\right) \left[g''_\kappa + \frac{2}{r}g'_\kappa - \frac{l(l+1)}{r}g_\kappa \right] - V'g'_\kappa / 4M^4c^2 \\ + Vg_\kappa - \frac{\kappa+1}{r}V'g'_\kappa / 4M^4c^2 = Eg_\kappa \end{aligned} \quad (0-78)$$

Le dernier terme qui représente le couplage spin-orbite et qui dépend de la valeur de κ ($\kappa = l$ ou $\kappa = -(l+1)$) est négligé dans un premier temps et sera pris en compte par la suite .Pour résoudre ces équations pour un potentiel sphérique on utilise une technique présentée par koelling et Harmon, Takeda, Macdonald et al. [11] dans cette technique on utilise une nouvelle fonction :

$$\varphi_\kappa = \frac{1}{2Mc}g'_\kappa \quad (0-79)$$

qui donne, compte tenu de l'équations (2-30)

$$f_\kappa = \varphi_\kappa + \frac{1}{2Mc r}(\kappa+1)g'_\kappa \quad (0-80)$$

à partir de l'équation (2-32), en négligeant le dernier terme et en remplaçant g'_κ par sa valeur, on obtient l'expression :

$$\varphi'_l = -\frac{2}{r}\varphi'_l + \left[\frac{l(l+1)}{2Mc^2} + \frac{1}{c}(V-E) \right] g_l \quad (0-81)$$

dans laquelle on a remplacé l'indice κ par l . Les équations (2-33) et (2-34) forment un système d'équations couplées dont la résolution est la même que celle utilisée pour l'équation radiale standard de Dirac.

L'équation (2-33) devient :

$$\Psi_{\kappa\mu} = \begin{bmatrix} \tilde{\Phi} \\ \tilde{\chi} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} g_l \chi_{\kappa\mu} \\ -i(-\varphi'_l + \frac{\kappa+1}{2Mc} g_l) \sigma_r \chi_{\kappa\mu} \end{bmatrix} \quad (0-82)$$

et l'équation (2-36) écrite avec les nombres quantiques l_m :

$$\Psi_{lms} = \begin{bmatrix} \tilde{\Phi} \\ \tilde{\chi} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} g_l y_{lm} \chi_s \\ \frac{i}{2Mc} \sigma_r (-g'_l + \frac{1}{r} g_l \sigma L) y_{lm} \chi_s \end{bmatrix} \quad (0-83)$$

où χ_s est l'opérateur de spin non relativiste (spin-haut, spin-bas).

Pour faciliter la résolution des équations séculaires relativistes (4-29) et (4-30) looks [12]

définit les fonctions suivantes :

$$\begin{cases} P_l = r g_l \\ Q_l = r c \varphi_l \end{cases} \quad (0-84)$$

qui donne :

$$p'_l = 2MQ - \frac{1}{r} P_l \quad (0-85)$$

$$Q'_l = \frac{1}{r} Q_l + \left[\frac{l(l+1)}{2Mr^2} + (V-E) \right] P_l \quad (0-86)$$

Ces équations peuvent être résolues numériquement de la même façon que celle utilisée pour l'équation de Schrödinger non relativiste en utilisant la condition aux limites suivante :

$$\lim_{r \rightarrow 0} \frac{Q}{P} = c \frac{[l(l+1) + 1 - (2Z/c^2)]^{1/2} - 1}{(2Z/c)} \quad (0-87)$$

Le terme du spin-orbite

$$\left(\frac{V'}{4M^2 c^2} \right) (\kappa + 1) p$$

est alors ajouté à l'équation (2-40) la dérivée par rapport à l'énergie conduit à des équations similaires à celles du cas non relativiste :

$$\dot{P}'_l = 2(\dot{M}Q_l + M\dot{Q}_l) + \frac{1}{r}\dot{P}_l \quad (0-88)$$

$$\dot{Q}_l = \frac{-1}{r}\dot{Q}_l \left[\frac{l(l+1)}{2Mr^2} + (V - E_l) \right] \dot{P}_l - \left[\frac{l(l+1)\dot{M}}{2M^2 r^2} + 1 \right] P_l \quad (0-89)$$

On détermine les composantes g_l et f_l à partir des solutions de P_l et Q_l . Ces mêmes composantes vont être utilisées pour le calcul de la densité de charge et l de l'élément de matrice. Ainsi, la quantité U^2 est remplacée dans l'équation (2-12) par $g_l^2 + f_l^2$. Cependant, à la surface de la sphère, la composante f_l disparaît et il ne reste que la composante g_l et sa dérivée.

Dans le cas où on tient compte des effets spin-orbite, l'équation séculaire de l'hamiltonien s'écrit à l'aide des fonctions de base initiales sous la forme :

$$\begin{aligned} \langle lms | l'm's' | \rangle &= \varepsilon_{lms} \langle l_{ms} | l'm's' \rangle + \\ &+ \delta_{\mu} \int d^3r \frac{g_l^2}{(2Mc)^2} \left(\frac{1}{r} V' \right) (\chi_s + Y_{lm}^* \sigma \cdot L Y_{l'm'} \chi_{s'}) \end{aligned} \quad (0-90)$$

où la matrice de recouvrement est :

$$\langle lms | l'm's' \rangle = \delta_{\mu'} \left(4\pi \delta_{mm'} \delta_{ss'} N_l - S_l \int d^3r \chi_s + Y_{lm}^* \sigma \cdot L Y_{l'm'} \chi_{s'} \right) \quad (0-91)$$

$$N_l \equiv \int dr r^2 \left\{ g_l^2 + \frac{1}{(2Mc)^2} \left[g_l'^2 + \frac{l(l+1)}{r^2} g_l^2 \right] \right\} \quad (0-92)$$

et

$$S_l \equiv \int dr r^2 \frac{1}{(2Mc)^2} \left[2g_l g_l' + \frac{1}{r^2} g_l^2 \right] \quad (0-93)$$

En conclusion, le deuxième terme des équations (2-44) et (2-46) provient de l'interaction spin-orbite, et ces deux équations ont été obtenues à partir d'un potentiel à symétrie sphérique indépendant du spin. Si on avait choisi un potentiel dépendant du spin, on aurait du utiliser une expression semblable tout en gardant toutefois le signe des spins (spin-haut et spin-bas)

II-6-3. Détermination des coefficients A_{lm} et B_{lm}

On a vu dans la méthode LAPW, les fonctions de base sont construites de façon qu'elles soient continues aux limites des sphères muffin-tin et leurs premières dérivées le soient aussi. Ceci permet de déterminer les coefficients A_{lm} et B_{lm} pour chaque vecteur d'onde plane et pour chaque atome [8, 13].

Pour ce but on utilise :

La valeur et la dérivée radiale de la décomposition des moments angulaires des ondes planes. Les valeurs et les dérivées radiales des fonctions U_l et \dot{U}_l à $r = R_\alpha$ rayon de la sphère muffin-tin.

Les fonctions de base s'écrivent sous la forme :

- Dans la région interstitielle :

$$\varphi(k_n) = \frac{1}{\sqrt{\Omega}} \exp(ik_n \cdot r) \quad (0-94)$$

où :

Ω : est le volume de la cellule élémentaire.

k : est le vecteur d'onde.

K_n : est un vecteur du réseau réciproque.

avec : $k_n = k + K_n$.

- Dans la région sphérique :

$$\varphi(k_n) = \sum_{lm} [A_{lm} U_l(E_l) B_{lm} \dot{U}_l(E_l)] Y_{lm}(r) \quad (0-95)$$

La condition aux limites à la surface de la sphère muffin-tin permet d'utiliser un développement en ondes planes de Rayleigh [4].

$$\varphi(k_n, R_\alpha) = \frac{4\pi}{\sqrt{\Omega}} \sum_{lm} i^l j_l(K_n, R_\alpha) Y_{lm}^*(K_n) Y_{lm}(R_\alpha) \quad (0-96)$$

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

$$A_{lm}(k_n) = \frac{4\pi}{\sqrt{\Omega}} R_\alpha^2 i^l Y_{lm}^*(k_n) a_l(k_n) \quad (0-97)$$

$$a_l(k_n) = \frac{\dot{U}(d/dr)j_l(k_n R_\alpha) - (d\dot{U}_l/dr)j_l(k_n R_\alpha)}{R_\alpha^2 [(dU_l/dr)\dot{U}_l - U_l(d\dot{U}_l/dr)]} \quad (0-98)$$

$$B_{lm}(k_n) = \frac{4\pi}{\sqrt{\Omega}} R_\alpha^2 i^l Y_{lm}^*(k_n) b_l(k_n) \quad (0-99)$$

$$b_l(k_n) = \frac{(dU_l/dr)j_l(k_n R_\alpha) - U_l(d/dr)j_l(k_n R_\alpha)}{R_\alpha^2 [(dU_l/dr)\dot{U}_l - U_l(d\dot{U}_l/dr)]} \quad (0-100)$$

et compte tenu de l'équation (2-15), les équations (2-51, 2-52, 2-53, et 2-54) deviennent :

$$A_{lm}(k_n) = \frac{4\pi}{\sqrt{\Omega}} R_\alpha^2 i^l Y_{lm}^*(k_n) \cdot a_l(k_n) \quad (0-101)$$

$$a_l(k_n) = [\dot{U}_l j'_l(n) - \dot{U}'_{jl}(n)] \quad (0-102)$$

$$B_{lm}(k_n) = \frac{4\pi}{\sqrt{\Omega}} R_\alpha^2 i^l Y_{lm}^*(k_n) \cdot b_l(k_n) \quad (0-103)$$

$$b_l(k_n) = [U'_l j_l(n) - U_l j'_l(n)] \quad (0-104)$$

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

A l'opposé du formalisme de la méthode APW standard, dans laquelle l'énergie E_l est constante, la méthode LAPW a permis de choisir des valeurs différentes du paramètre E_l suivant la valeur du moment angulaire, elle a ainsi éliminé le problème de l'asymptote qui apparaît dans la méthode APW.

II-7. Représentation de la densité de charge et du potentiel

La résolution des équations de Kohn-Sham [14], nécessite un bon choix du potentiel effectif, qui contient le terme coulombien $V_c(r)$ et le terme d'échange et de corrélation. De plus dans la méthode LAPW le potentiel est à tout électron (Full-Potential) [15].

$$V(r) = \begin{cases} \sum_K V_K e^{iKr} \\ \sum_{lm} V_{lm}(r) Y_{lm}(r) \end{cases} \quad (0-105)$$

Cette forme assure la continuité du potentiel à la surface de la sphère muffin-tin. Afin de simplifier la construction de la densité de charge et réduire la matrice de l'Hamiltonien

ainsi le temps de calcul ; l'utilisation des symétries du réseau est nécessaire. Dans la méthode **LAPW** on considère que la densité de charge :

Possède la symétrie du site à l'intérieur des sphères ;

Possède la symétrie du groupe d'espace dans la région interstitielle.

La densité est une quantité réelle ;

La densité est identique à l'intérieur des atomes équivalents (atomes reliés par opération de symétrie).

Pratiquement on tient compte de ces considérations par l'utilisation des étoiles dans la région interstitielle et les harmoniques du réseau à l'intérieur des sphères.

II-7-1. La construction des étoiles (Stars)

L'ensemble des vecteurs non équivalents forme ce qu'on appelle l'étoile (Star) du vecteur d'onde en question [15].

Les étoiles sont données par :

$$\varphi_s = \frac{1}{N_{op}} \sum_R \exp[iRG(r - t_r)] = \frac{1}{m_s} \sum_m \phi_m \exp[iR_m G.r] \quad (0-106)$$

où :

R : sont les composantes de rotation des opérations du groupe spatial.

N_{op} : est le nombre des opérations du groupe d'espace.

m_s : est le nombre des ondes planes indépendantes dans l'étoile, et qui peut être inférieur à N_{op} .

ϕ_m : est le facteur de phase qui assure que chaque étoile a la symétrie totale du réseau.

On peut noter par la suite :

Une onde plane donnée se produit seulement dans une étoile à cause des propriétés du groupe.

Dans le cas d'un réseau à haute symétrie, les étoiles sont nombreuses, par rapport aux ondes planes.

Toutes les composantes de l'étoile ont le même $|G|$, mais l'inverse n'est pas toujours juste c'est-à-dire que toutes les ondes planes qui ont le même $|G|$ ne sont pas forcément tous de la même étoile.

Toute fonction qui possède la symétrie du réseau peut être développée en étoiles. En plus les étoiles sont aussi orthogonales :

$$\frac{1}{\Omega} \int \varphi_s^* \varphi_{s'} d^3r = \frac{1}{m_s} \delta_{ss'} \quad (0-107)$$

où Ω : est le volume de la cellule élémentaire.

La boîte qui contient toutes les ondes planes jusqu'à G_{\max} (le vecteur d'onde de coupure) et qui vérifie la condition $|G_i| \leq G_{\max}$ est construite dans l'espace réciproque. Après avoir examiné tous les G_i , on les classe dans des listes selon leur longueur (on note que les éléments de la même étoile ont la même longueur). Chaque liste est divisée en sous listes, chacune contient des ondes planes dont les vecteurs d'ondes ont la même longueur. Ensuite, chaque sous liste est divisée en listes des ondes planes reliées par la symétrie en appliquant les opérations du groupe sur les ondes planes. Ceci forme les étoiles ϕ_s . Les facteurs de phase sont construits en utilisant les opérations du groupe spatial.

Pour les réseaux possédant l'inversion, l'origine de la cellule élémentaire peut être choisie sur le site d'inversion, et dans ce cas, les phases sont choisies telles que les étoiles sont des fonctions réelles, par conséquent les coefficients de la densité et du potentiel sont aussi réels. Pour les réseaux qui n'ont pas d'inversion ceci est impossible, car l'étoile qui contient G ne contient pas $-G$, alors les coefficients de développement de l'étoile sont complexes.

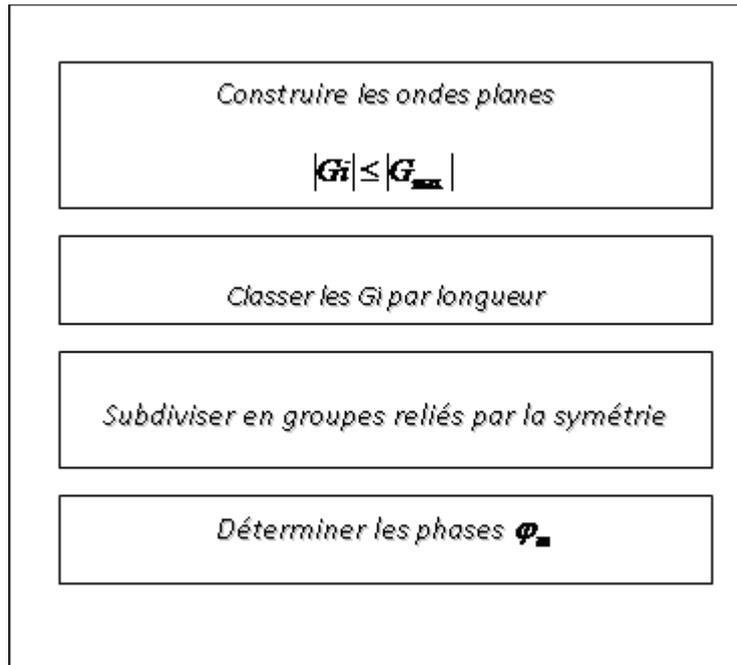


Figure 2.1: Construction des étoiles

II-7-2. La construction des harmoniques du réseau

Les harmoniques du réseau K_v sont de symétrie sphérique, elles sont utilisées à l'intérieur des sphères. Elles sont référencées au centre de la sphère **MT** car elles sont construites en exploitant la symétrie du site (l'opération qui conserve la position atomique). Elles sont données par :

$$K_{v,\alpha}(r - R_\alpha) = \sum_m C_{v,m}^\alpha Y_{lm}(r - R_\alpha) \quad (0-108)$$

R_α : est la position du centre de l'atome α .

Il faut que les harmoniques sphériques soient réelles et invariantes sous les opérations de rotation correspondantes au site considéré, afin de déterminer les coefficients $C_{v,m}^\alpha$, en plus il faut qu'elles soient orthogonales.

II-8. Le potentiel coulombien

Le terme coulombien est la somme du potentiel de Hartree et du potentiel nucléaire, $V_c(r)$ est déterminé par l'équation de Poisson à partir de la densité de charge.

$$\nabla^2 V_c(r) = 4\pi\rho(r) \quad (0-109)$$

La résolution de cette équation se fait avec la méthode dite de Pseudo-charge [8] (la procédure est illustrée dans la figure (2.2)), basée sur deux observations :

- La densité de charge est continue, elle varie lentement dans la région interstitielle par contre sa variation est rapide dans la région sphérique.

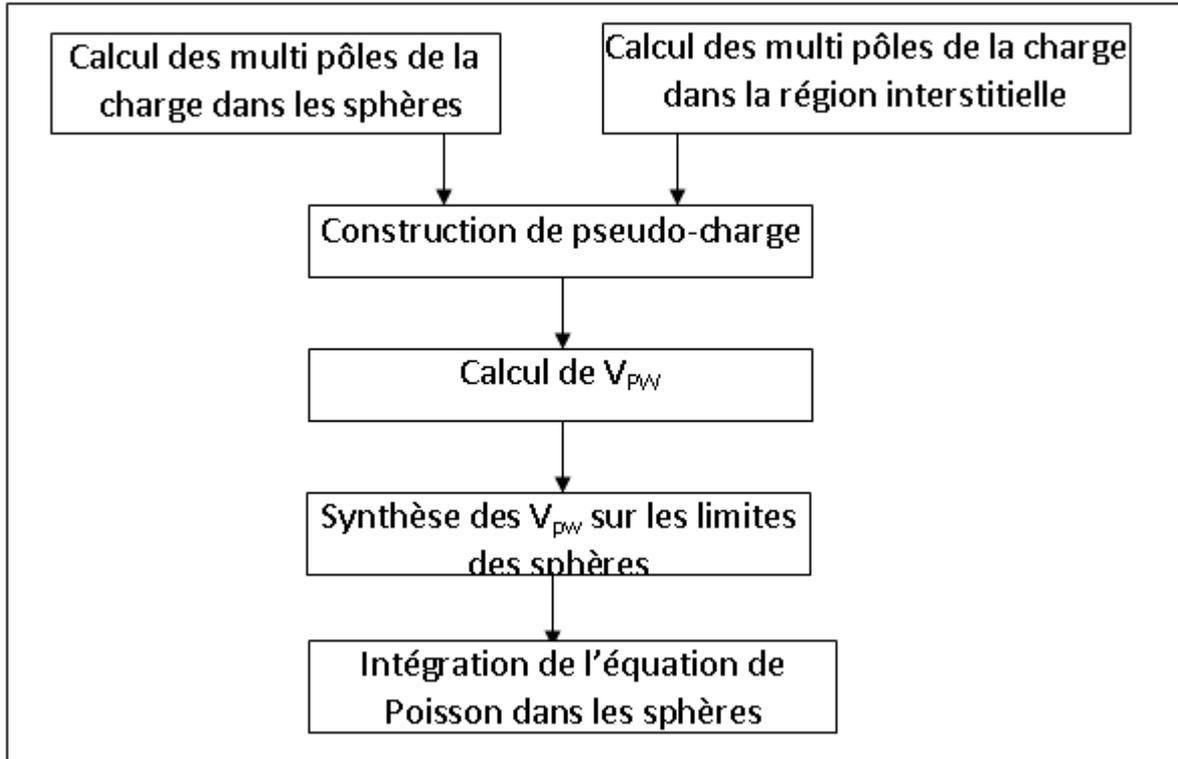


Figure 2.2 : La résolution de l'équation de Poisson par la méthode de pseudo-charge.

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

L'intégration de l'équation de Poisson se fait dans l'espace réciproque et la densité de charge dans la région interstitielle est développée en série de Fourier.

$$\rho(r) = \sum_G \rho(G) e^{iGr} \quad (0-110)$$

Les ondes planes sont exprimées en termes des fonctions de Bessel j_l

$$\int_0^R r^{l+2} j_l(Gr) dr = \begin{cases} \frac{R^{l+3} j_{l+1}(Gr)}{Gr} \\ \frac{R^3}{3} \delta_{l,0} \end{cases}, \quad G \neq 0 \quad \text{et} \quad 2cmG = 0 \quad (0-111)$$

$$e^{iGr} = 4\pi e^{iGr} \sum_{lm} i^l j_l(|G| \cdot |r - r_\alpha|) Y_{lm}^*(G) Y_{lm}(r - r_\alpha) \quad (0-112)$$

où r est la coordonnée radiale, r_α est la position de la sphère α et R_α est son rayon.

$$V_c(G) = \frac{4\pi\rho(G)}{G^2} \quad (0-113)$$

Le potentiel interstitiel V_{pw} est donnée par :

$$V_{pw} \sum_{lm} V_{lm}^{pw}(r) Y_{lm}(r) = \sum V_v^{pw}(r) K_v(r) \quad (0-114)$$

Soit :

$$K_v(r) = \sum_m C_{vm} Y_{lm}(r) \quad (0-115)$$

$K_v(r)$, sont les harmoniques sphériques symétriques (les harmoniques du réseau).

Donc :

$$V_v^{pw}(r) = \sum_{lm} C_{v,m} V_{lm}^{pw}(r) \quad (0-116)$$

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

$$V_r(r) = V_{lm}^{pw}(r) \left[\frac{r}{R} \right]^l + \frac{4\pi}{2l+1} \left\{ \frac{1}{r^l+1} \int_0^r dr' r'^{l+2} \rho_v(r') + r' \int_r^R dr' r'^{l-1} \rho_v \right\} \quad (0-117)$$

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

11-9. Le Potentiel d'échange et de corrélation

Le potentiel d'échange et de corrélation peut être résolu en utilisant l'approximation de la densité locale **LDA** et l'approximation du gradient généralisé **GGA**. Ce potentiel qui est différent du potentiel de Coulomb est calculé dans l'espace réel, où il est diagonal. Le problème donc consiste à transformer la densité de charge dans l'espace réel, pour calculer le potentiel d'échange et de corrélation V_{xc} , en le transformant par la suite dans la représentation LAPW (la procédure est illustrée dans la figure (2.3)). Dans le cas des matériaux magnétiques on généralise la procédure précédente avec l'introduction de spins polarisés. Cette dernière consiste à transformer les deux densités de spin haut (**up** ↑) et se spin bas (**down** ↓) à l'espace

réel, en calculant les deux composantes de V_{xc} , et en les transformant par la suite à la représentation LAPW.

La transformée de Fourier rapide FFT permet d'obtenir la représentation de l'espace réel de la charge interstitielle par laquelle on construit les coefficients des ondes planes en utilisant l'équation (2-6).

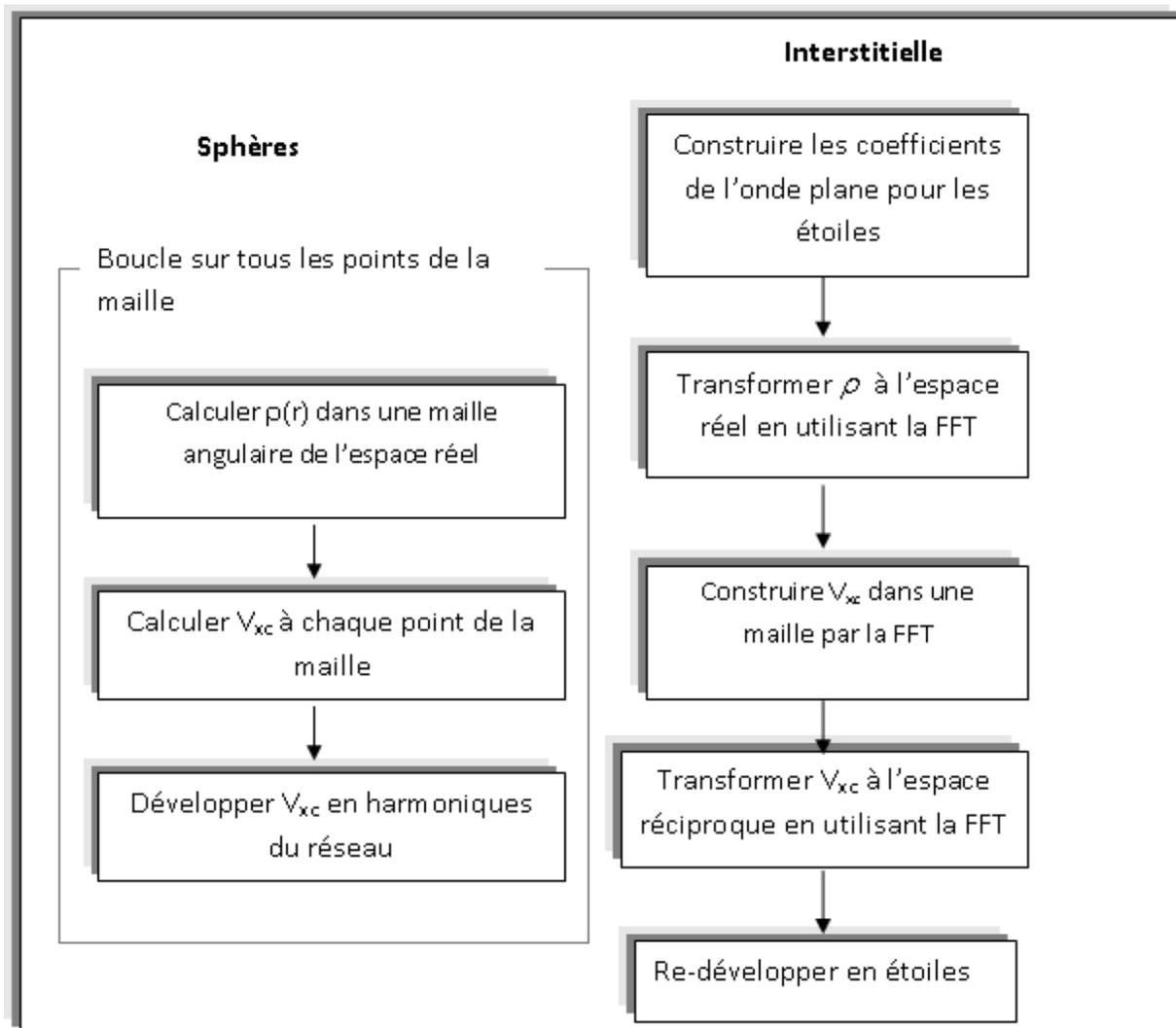


Figure 2.3 : Organigramme de calcul de potentiel d'échange et de corrélation.

Le potentiel d'échange et de corrélation est calculé à chaque point de la maille. La transformée de Fourier rapide est utilisée par la suite pour transformer V_{xc} de l'espace réel à la représentation d'onde plane, à partir de laquelle les coefficients des étoiles sont obtenues.

Une procédure similaire est utilisée à l'intérieur de la sphère, sauf que les transformations sont différentes à cause des différentes représentations de ρ . Puisque la

variation radiale est déjà sur la maille de l'espace réel, les transformations ne sont pas nécessaires pour ces coordonnées, et V_{xc} le potentiel d'échange et de corrélation peut être calculé séparément pour chaque valeur de la grille radiale. Ainsi, les transformations sont intervenues entre la représentation harmonique et la maille de l'espace réel.

La transformation directe (k_v dans l'espace réel) est faite en évaluant l'équation (4-59) à chaque point de la grille radiale. La transformation inverse pour obtenir la représentation harmonique du réseau de V_{xc} en utilisant un ajustement par la méthode des moindres carrés.

II-10. Le code WIEN2K

P. Blaha, K. Schwarz et leurs collaborations [16] ont développé le code wien qui est l'implémentation de la méthode FP.LAPW.

Ce programme permet de déterminer l'énergie totale, la densité électronique et la structure électronique de systèmes périodiques grâce à la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT).

Il est constitué de plusieurs programmes indépendants liés par le C-SHELL SCRIPT. Le calcul se fait en trois étapes :

L'initialisation du calcul: Pour déterminer les propriétés d'un matériau donné, il faut générer les données de départ, qui se trouve dans le fichier case.struct, cette étape est faite pour la préparation du cycle SCF; case.struct contient les paramètres de réseau, la structure cristalline, les rayons de muffin-tin, les opérations de symétrie... Ces éléments : sont générés par une série de petits programmes :

NN : donne les distances entre les plus proches voisins et aide à déterminer le rayon de la sphère muffin-tin, donc ce programme vérifie le non chevauchement des sphères.

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

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

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

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

Le cycle du calcul auto-cohérent (**SCF**). Ce cycle s'inscrit dans les étapes suivantes :

LAPW0 : génère le potentiel à partir d'une densité calculée par **DSTART**.

LAPW1 : calcule les bandes de valence, les valeurs propres et les vecteurs propres.

LAPW2 : calcule les densités de valence pour les vecteurs propres.

LCORE : calcule les états du coeur et les densités.

MIXER : mélange les densités d'entrées et de sorties. . (fait le mixage de la densité de charge calculée dans le cycle avec la densité de charge du cycle précédent) suivant la procédure de Pratt (le mixage direct) ou broyden-II [17].

Dans le cas des systèmes de spin polarisé les programmes **LAPW1**, **LAPW2** et **LCORE** seront exécutés une fois pour les spins (**up**), et une autre fois pour les spins (**down**).

Le calcul des propriétés: Le calcul des propriétés physiques se fait à l'aide des programmes :

OPTIMIZE : ce programme aide à trouver le volume d'équilibre (paramètre de réseau) ainsi que le module de compressibilité et sa dérivée, et cela se fait par l'équation d'état de murnaghan qui donne l'énergie totale en fonction du volume.

LAPW5 : ce programme donne la densité de charge ou le potentiel, dans un plan bien déterminé du cristal.

TETRA : ce programme calcule les densités d'états totales et partielles.

SPAGHETTI : ce programme utilise les valeurs propre générées par **LAPW1** pour construire la structure de bande.

LAPW3 : ce programme calcule les facteurs de structure des rayons X par une transformation de fourier de la densité de charge.

XSPEC : ce programme calcule les structures des spectres d'absorption et émission des rayons X, près du bord (near edge structure).

OPTIC: ce programme calcule les propriétés optiques.

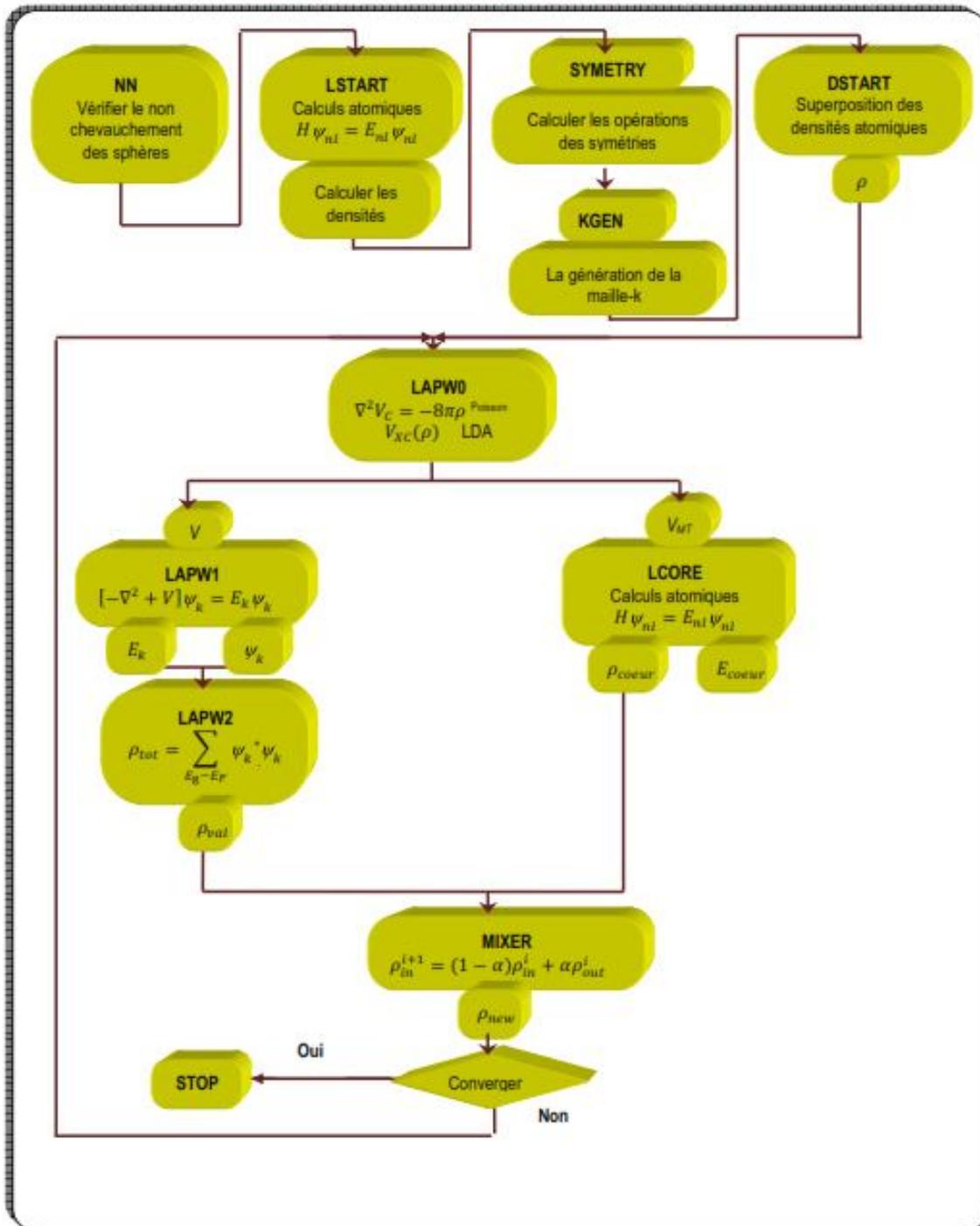


Figure 2.4 : La structure du programme du code Wien2K

La plus importante étape dans les calculs est celle de l'initialisation (l'étape 1), puisque au cours de laquelle se fait la préparation des autres calculs. Un bon résultat s'obtient avec un bon calcul, et un bon calcul nécessite un choix judicieux des paramètres du calcul. $R_{\text{mt}_{\text{min}}} \times K_{\text{max}}$, G_{max} , N_{kpt} Ces paramètres jouent un rôle important dans les calculs, notamment dans la précision et le temps de calcul.

$R_{\text{mt}_{\text{min}}} \times K_{\text{max}}$: le cut-off des fonctions d'ondes qui limite le nombre des vecteurs du réseau réciproque qui entre dans le développement des fonctions d'ondes de Kohn-Sham sur les fonctions de la base LAPW, donc il limite la taille de la matrice de l'hamiltonien, le nombre des fonctions de la base LAPW est proportionnel à $(K_{\text{max}})^3$ et le temps nécessaire pour résoudre l'équation séculaire est proportionnel à $(K_{\text{max}})^9$.

G_{max} : le cut-off dans l'espace réciproque qui limite le nombre d'ondes planes utilisées dans le développement de la densité de charge et le potentiel dans la région interstitielle.

l_{max} : Limite le nombre des harmoniques du réseau utilisé pour le développement de la densité de charge et le potentiel dans les sphères muffin-tin .

R_{mt} : le rayon de la sphère muffin-tin.

N_{kpt} : le nombre de point spéciaux (de haute symétrie) dans la zone irréductible de Brillouin utilisés pour l'intégration par la méthode des tétraèdres.

E_j : l'énergie de linéarisation.

Références bibliographiques chapitre II

- [1] C.Kittel, Physique de l'état Solide, 5ème édition, Dunot (1983).
- [2] J.C.Philips and L.Kleinman, Phys. Rev. Lett. 116, 287 (1959).
- [3] M. L Cohn and V. Heine, In Solid States Physics, Edited by H Ehrenreich, F. Seitz, and D. Turnbull (Academic, New York, 1970). Vol 24, p 38; and V. Heine and D. Weaire. Ibid, p 249.
- [4] R.W Shaw and W.A Harrison, Phys.Rev. 163, (1967)
- [5] H.L Skriver The LMTO Method (Spring – Verlag – Berlin) (1989).
- [6] Handbook of Mathematical Functions, edited by Abramowitz M.
- [7] L. David Price, and R Bernard. Cooper, Phys. Rev. B 39, 4945 (1989).
- [8] D. Singh, Planes waves, pseudo- potentiels and the LAPW method, (Kluwer Academic Publishers 1994).
- [9] O. K Anderson, Phys, Rev. B 12,3060 (1975)
- [10] P. Novak, "Calculation of spin- orbit coupling". Institute of Physics, Cukrovarnick 10, 16253 Praha 6, GzechRepublique.
- [11] Elhaj Hassan Fouad. Contribution à l'étude des propriétés électroniques et structurales des composés à base de Bore et de Cuivre, thèse de Doctorat, Metz 2000.
- [12] T . L. Loucks, Augmented Plane Wave Method (Benjamin, New York, 1967).
- [13] P. Blaha, K.Schwarz, G.K.H. Madsen, D. Kvasnicka, 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.
- [14] W.Kohn and L . J . Sham, Phys. Rev. A 140,1133 (1965)
- [15] Max Petersen, Frank Wagner, Lars Hufnagel, and Matthias Scheffler. Peter Blaha, and Karlheinz Schwarz, Computer Physics Communications 126, 294 (2000).
- [16] W.H.Press, B . P . Flannery, S.A.Teubolsky and W.T. Vetterling, Numerical Recipes Cambridge University Press, Cambridge) 1986.
- [17] D. Singh, H. Krakauer and C.S. Wang, Phys. Rev. B 34, 8391 (1986)



Chapitre III

Résultats et Discussions

Ce chapitre est divisé en trois parties, une partie est consacré aux détails de calcul utilisées pour investiguer les propriétés physiques de nos matériau et l'autre partie est consacré à étude de propriétés structurales et élastiques. Alors que, dans la troisième partie, on s'intéresse respectivement aux propriétés optiques et électroniques.

III-1. Détail de calcul

Dans ce travail, nous avons effectué des calculs ab-initio, afin d'étudier les propriétés structurales, élastiques et optoélectroniques de composé LiZnN. On a utilisé la méthode des ondes planes augmentées et linéarisées avec un potentiel total (FP-LAPW), dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) [1], implémentée dans la version la plus récente du code wien2k [2]. Le potentiel d'échange et de corrélation est traité dans le cadre de l'approximation de la densité locale (LDA) paramétrisée par Perdew et Wang [3] et l'approximation du gradient généralisé (GGA) tel que développée par Perdew, Burk et Ernzerhof [4].

Dans la méthode (FP-LAPW), 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 Muffin-tin avec un cutoff (rayon de coupure) jusqu'à $l_{max} = 12$ et en série de Fourier dans la région interstitielle avec un cutoff (rayon de coupure) $R_{mt} * K_{max} = R_{min} * K_{max}$ avec R_{max} est le plus petit rayon de la sphère 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 Li ($2s^1$), Zn ($3d^{10}4s^2$), N ($2s^22p^3$), sont traités comme des états de valence:

- La première étape de ce travail consiste à préciser les valeurs des paramètres importants, qui influent sur le temps et la précision du calcul.
- *Les rayons de muffin-tin donnés en unités atomiques (u.a) sont choisis de telle sorte que les sphères ne chevauchent pas. Ils sont 1.6 (Li), 2.0 pour (Zn) et 1.8 pour (N).
- 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} en fonction de paramètre de coupure $R_{MT}K_{max}$ et en fonction du nombre de points k dans les trois phases structurales α, β et γ pour le composé LiZnN.

Nous avons déterminé le nombre des k -points minimum et le seuil minimum pour le 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 de convergence de l'énergie totale E_{tot} de chaque structure étudiée, on a fixé en premier temps la valeur RK_{max} à 7 et on a fait varier le nombre des k -points de 20 à 1400 pour trouver la valeur qui donne une bonne convergence. L'étape suivante consistait à fixer le nombre des k -points nécessaire à chaque phase à la valeur trouvée précédemment, et on a varié la valeur de RK_{max} de 5 à 9 par pas de 0.5. Pour chacune de ces valeurs l'énergie totale E_{tot} est calculée. La figure (3.1) montre un exemple de ces tests

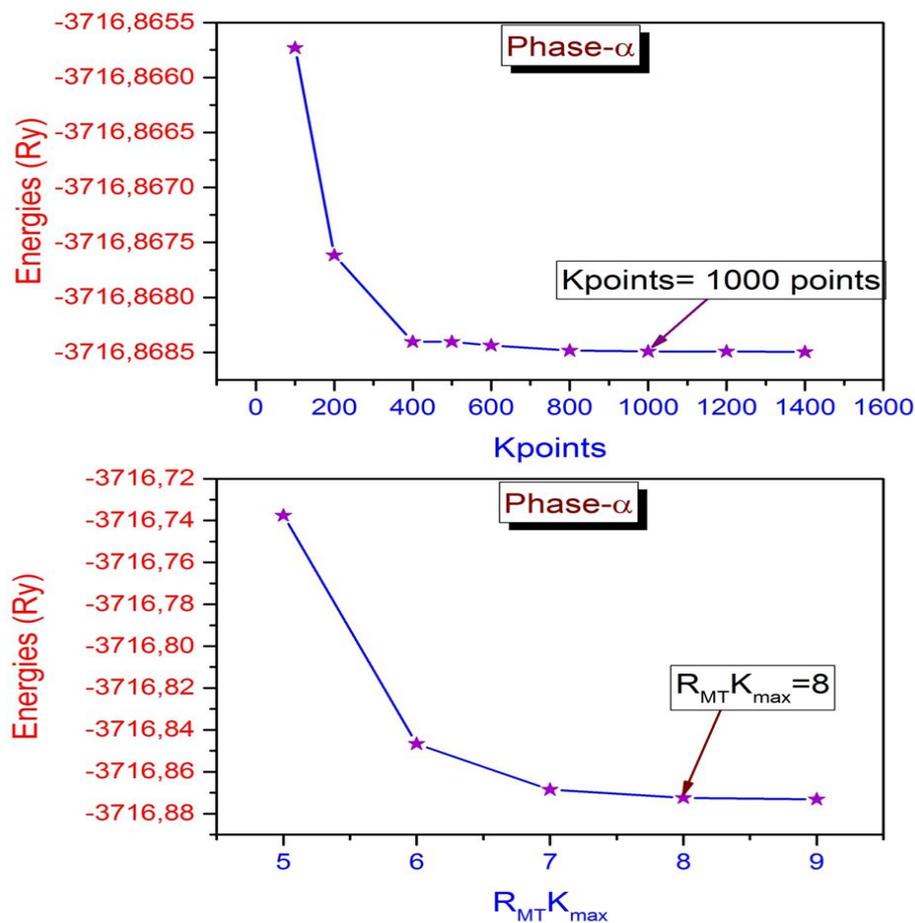


Figure 3.1: La variation de l'énergie totale en fonction du nombre de point d'intégration, N_{kpt} et RK_{max} pour le composé LiZnN().

effectués sur l'énergie totale du composé LiZnN dans la phase α . On remarque que la valeur 1000 points de k a donné une bonne convergence qui correspondante 24 points dans la zone irréductible de Brillouin la zone réduite de Brillouin.

La même chose pour le deuxième paramètre ($R_{K_{MAX}}$). Car la variation de l'énergie totale est négligeable en passant de 8 à 9, donc on trouve la valeur $R_{MT}K_{max} = 8$

III-2. Les propriétés structurales et élastiques

III-2-1. Les propriétés structurales

Les matériaux formés des métaux (métaux alcalins et ceux de transition) et des éléments des groupes IV, V et VI constituent des familles de matériaux caractérisées par des propriétés spécifiques qui leurs rendent très utiles pour des applications technologiques. Ces matériaux sont utilisés comme des photodétecteurs (par exemple, les systèmes Cs-K-Sb et Na-K-Sb) et dans les systèmes à base du lithium (ont trouvé leurs applications dans les batteries ion rechargeables).

Dans ces familles on trouve les composés tétraédriques remplis, qui sont des matériaux dont les sites interstitiels proches des anions et des cations sont partiellement ou entièrement remplis. Dans cette classe de matériaux, plusieurs sous-groupes doivent être distingués: les composés Nowotny-Juza $A^I B^{II} C^V$ ($A^I = \text{Li, Cu, Ag}$; $B^{II} = \text{Be, Mg, Zn, Cd}$ et $C^V = \text{N, P, As, Sb}$ et Bi) qui sont bien connus comme semi-conducteurs à large gap [5].

III-2.1.1 Les structures cristallines α , β et γ

Le composé étudié dans ce travail LiZnN figure (3.2) appartenant à la famille Nowotny-Juza, cette famille peut être dérivée du composé zinc-blende (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 [6] et les structures résultantes sont dénotées comme: phase- α , phase- β et phase- γ , ces trois phases sont présentées dans les figures (3.2) et (3.3).

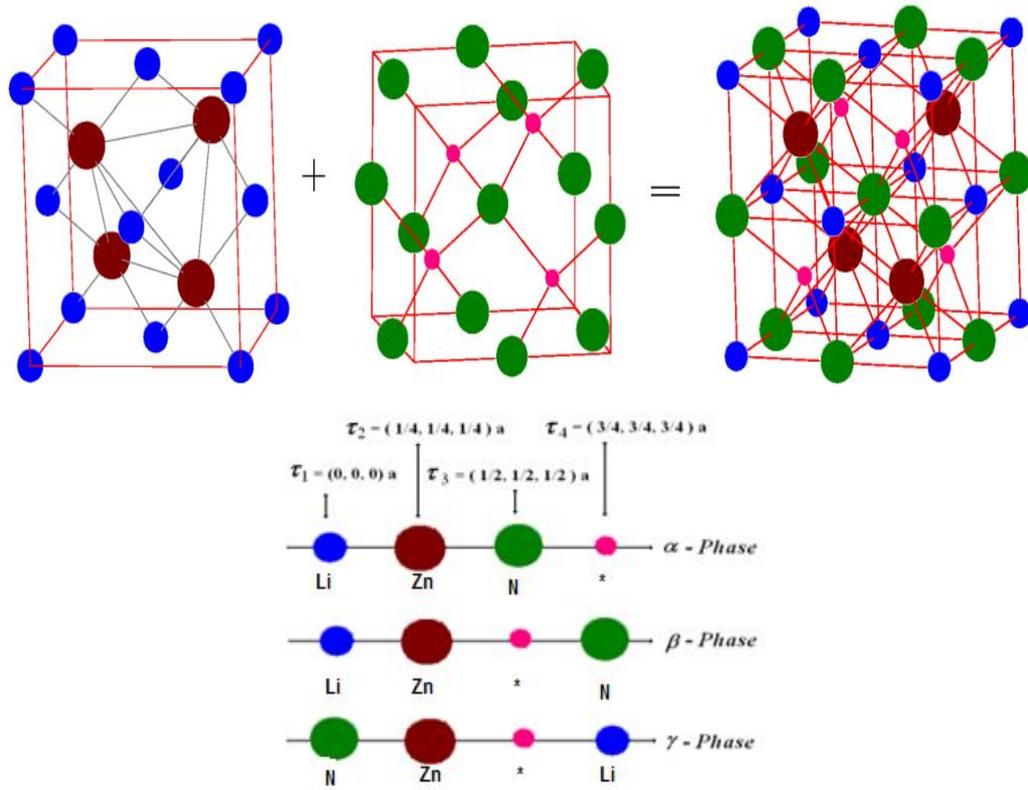


Figure 3.2: Les différentes phases structurales de LiZnN

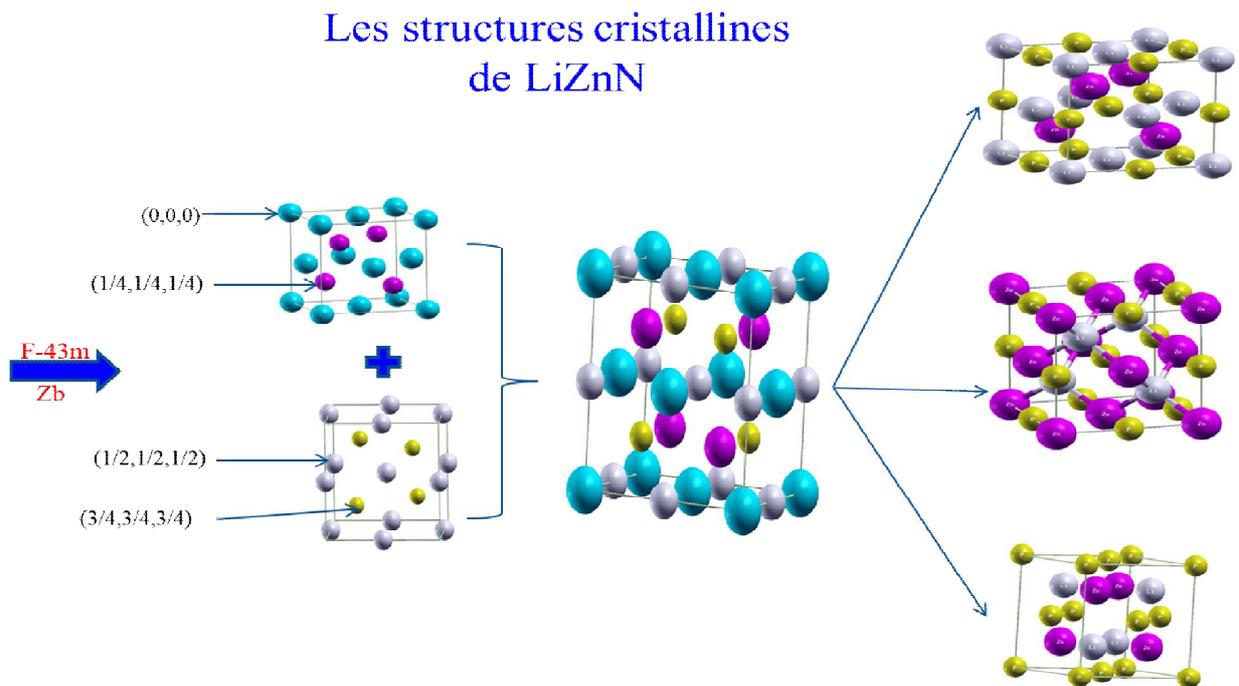


Figure 3.3: Les différentes structures cristallines de LiZnN

III-2.1.2. Paramétré de maille et équation d'état

L'étude des propriétés d'équilibre statique de composé LiZnN 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(3.3)est ajustée à l'aide de l'équation d'état de Murnaghan[7]donnée par la formule suivante :

$$E(V) = \frac{BV}{B'} \left[\frac{\left(\frac{V_0}{V}\right)^{B'} - 1}{B' - 1} \right] + cste \quad (0-118)$$

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 :

$$V = V_0 \left[1 + \frac{B'P}{B_0} \right]^{-1/B'} \quad (0-119)$$

Le paramètre du réseau à l'équilibre est obtenu à partir du minium de la courbe, tandis que le module de compressibilité est déterminé de la courbure de cette courbe (équation 3.3)

$$B = V \frac{\partial^2 E}{\partial V^2} \quad (0-120)$$

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

$$E(V) = E_0 + \frac{B_0}{B'(B'-1)} \left[V \left(\frac{V_0}{V}\right)^{B'} - V_0 \right] + \frac{B_0}{B'} (V - V_0) \quad (0-121)$$

Les figures(3.3)et (3.4)illustrentla variation de l'énergie totale en fonction du volume pour le composéLiZnN dans les trois types de structure β et γ .

Le paramètre du réseau à l'équilibre obtenu à l'aide de l'approximation **LDA** est 4.79\AA , 4.87\AA et 4.77\AA pour LiZnN(α), LiZnN(β) et LiZnN(γ) respectivement. Par contre, ce même paramètre vale 4.92\AA , 5.01\AA et 4.92\AA à l'aide de l'approximation **GGA** pour LiZnN(α), LiZnN(β) et LiZnN(γ).

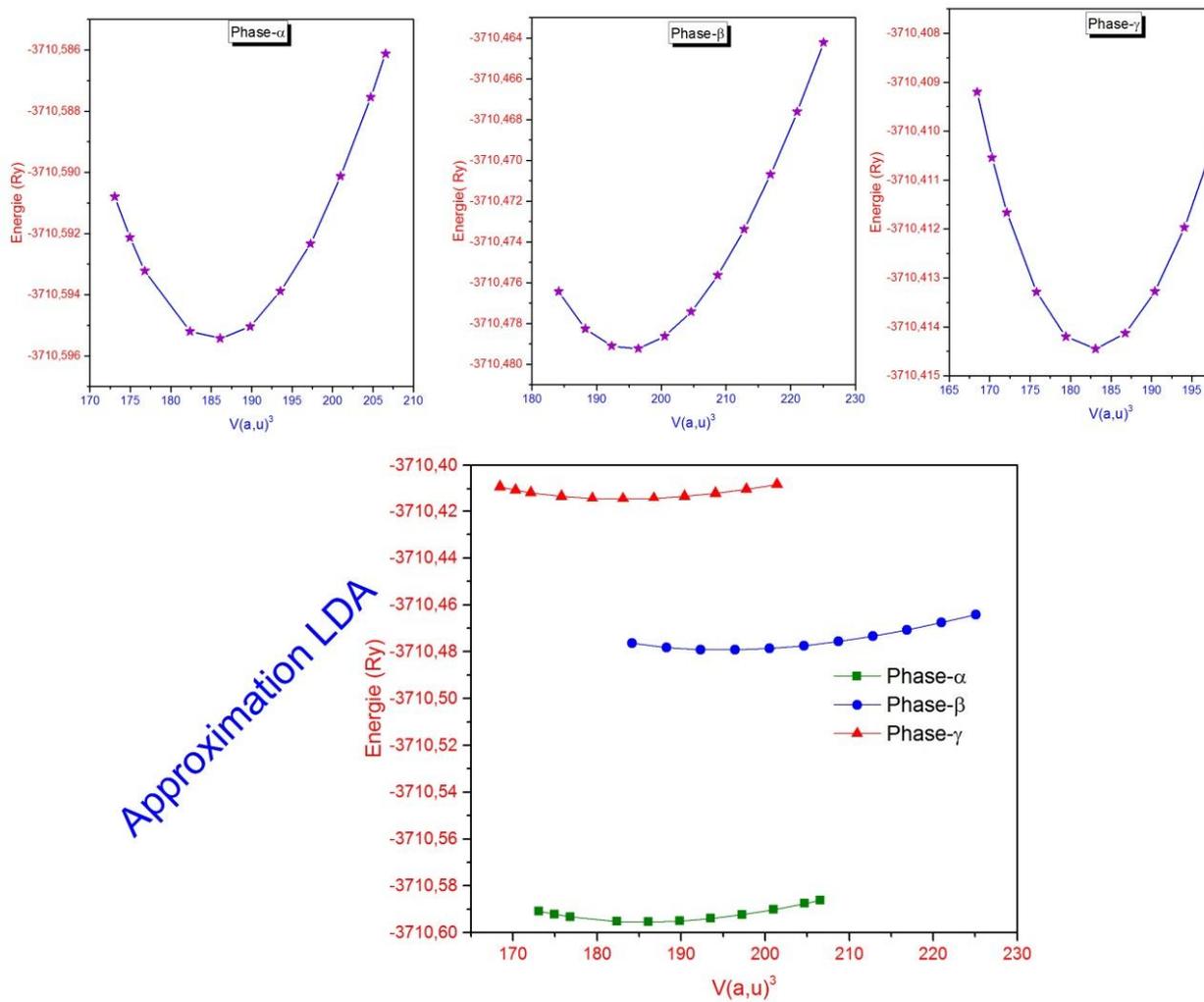


Figure (3.4) : Variation de l'énergie totale en fonction du volume pour le composé LiZnN dans les phases α , β et γ avec l'approximation LDA.

Le paramètre du réseau a_0 , le module de compressibilité B_0 et de sa dérivée B'_0 par rapport à la pression, pour le composé LiZnN dans les phases α , β et γ sont reportés dans le tableau (3.1).

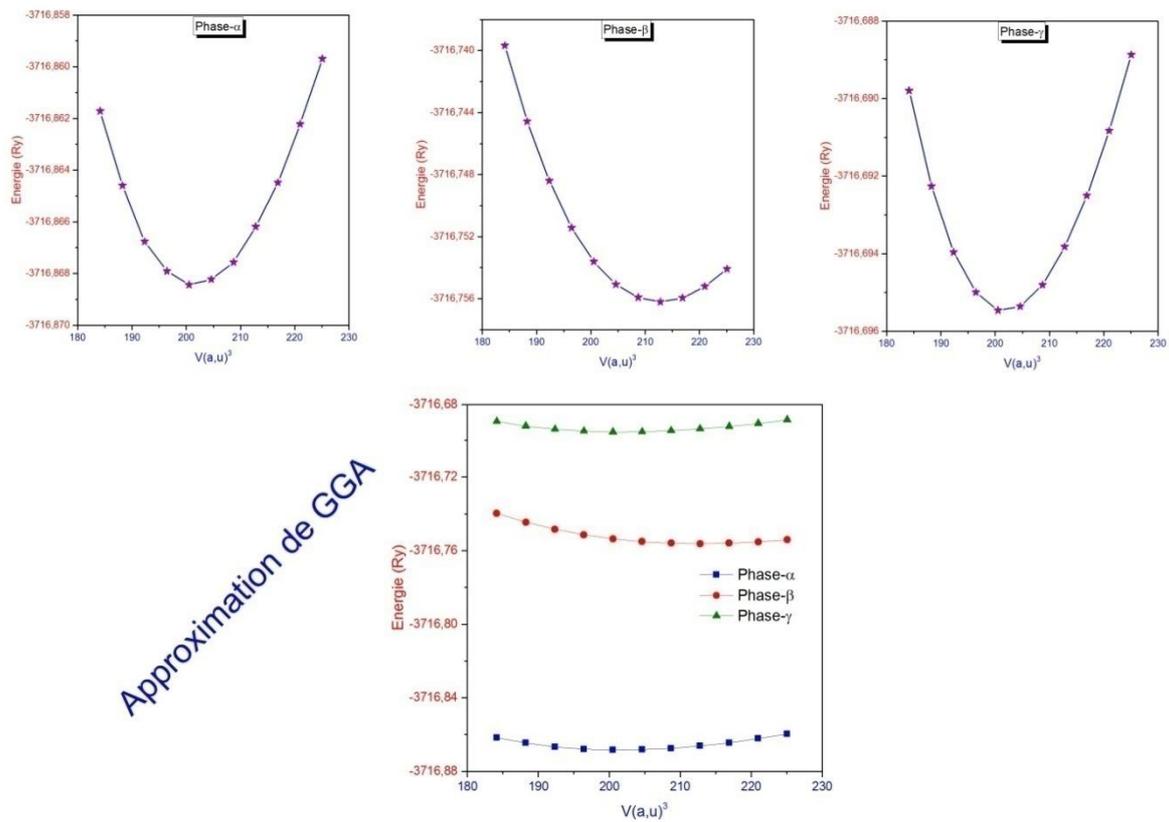


Figure (3.5) : Variation de l'énergie totale en fonction du volume pour le composé LiZnN dans les phases α , β et γ avec l'approximation GGA.

LiZnN	-----	Phase- α	Phase- β	Phase- γ
$a_0(\text{Å})$	LDA	4.79	4.87	4.77
	GGA	4.92	5.01	4.92
	Expt	4.87 ^a , 4.91 ^a	-	-
	Autre travaux	4.80 ^b , 4.7 ^c	-	-
$B(\text{GPa})$	LDA	185.6	125.3	120.5
	GGA	113.6	96.6	89.89
	Expt	-	-	-
	Autre travaux	141 ^b , 145 ^c	-	-
$B'(\text{GPa})$	LDA	4.7	4.7	4.9
	GGA	4.2	4.5	4.8
	Expt	-	-	-
	Autre travaux	4.2 ^b	-	-

^aRef [8], ^b Ref [5], ^cRef[9].

Tableaux 3.1: Le paramètre du réseau $a_0(\text{Å})$, le module de compressibilité $B_0(\text{GPa})$ et sa dérivée B'_0 pour le composé LiZnN 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. Cette sous-estimation est de l'ordre de 1.67% à 2.50% pour

LiZnN(α). Par contre l'approximation GGA surestime le paramètre du réseau dans la phase α . 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.

A partir des figures (3.2) et (3.3), nous pouvons observer que la phase- α est la phase la plus stable pour le composé LiZnN, ce qui est en bon accord avec les résultats de l'expérience.

III-2.1.3 Pression de transition structurale

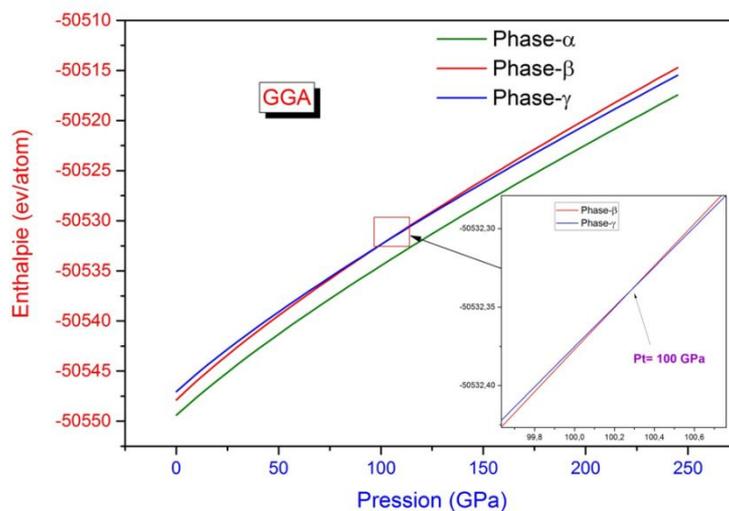
Pour déterminer la valeur de la pression de transition P_t , en calculant l'énergie libre de Gibbs G , pour les trois phases structurales α , β , γ

$$G = E_{tot} + PV - TS \quad (0-122)$$

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

$$H = E_{tot} + PV \quad (0-123)$$

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 mesurés par l'approximation GGA pour les trois phases α , β et γ . Nos résultats sont donnés la figure (3.6), à partir de cette figure nous pouvons conclure que la transition possible est de la phase- β à la phase- γ à la pression de 100 GPa.



Figure(3.6): La variation de l'enthalpie H en fonction de la pression pour le composé LiZnN avec l'approximation GGA dans les trois phases α , β et γ

III-2-2. Les propriétés élastiques

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 [10]. 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 LiZnN, ainsi que les matrices de compliances élastiques S_{ij} , les valeurs sont illustrées dans le Tableau (3.2).

LiZnN	C_{11}	C_{12}	C_{44}	S_{11}	S_{12}	S_{44}
Notre	318	60	120	0.00335	-0.0053	0.0833
travaille	323.7	57.3	114.9	-	-	-
Autretravaux ^b						
	B	G	E	ν	B/G	
Notre	146	122	289	0.17	1.19	
travaille	146.1	121	286	0.17	1.19	
Autretravaux ^b						

^aRef[5] Tableau 3.2: Les constantes élastiques et les propriétés mécaniques de la phase- α pour le LiZnN.

Pour les structures cubiques, les constantes élastiques doivent satisfaire aux critères de stabilité mécanique [11].

$$C_{11} > 0, C_{44} > 0, C_{11} > C_{12}, C_{11} + 2C_{12} > 0.$$

A partir du tableau (3.2), On remarque que les constantes élastiques C_{ij} de LiZnN 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} .

Les modules polycristalline de compressibilité (B) et de cisaillement (G) de composé LiZnN sont calculés à partir des approximations de Voigt-Reuss-Hill (VRH) [12,13]. Ils peuvent être écrits comme suit:

$$B_V = B_R = \frac{C_{11} + C_{12}}{3} \quad (0-124)$$

$$BG_V = \frac{C_{11} - C_{12} + 3C_{44}}{3} \quad (0-125)$$

$$G_R = \frac{5C_{44}(C_{11} - C_{12})}{4C_{44} - 3(C_{11} - C_{12})} \quad (0-126)$$

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[14]:

$$B_H = \frac{B_V + B_R}{2} \quad (0-127)$$

$$G_H = \frac{G_V + G_R}{2} \quad (0-128)$$

$$E = \frac{9B_H G_H}{3B_H + G_H} \quad (0-129)$$

$$\nu = \frac{3B_H - 2G_H}{2(3B_H + G_H)} \quad (0-130)$$

Les résultats des modules de compressibilité B_H , de cisaillement G_H et d'Young E , ainsi que du coefficient de Poisson ν de la phase- α LiZnN sont rassemblés dans le tableau (3.2).

- 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[15], 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 inférieur à 1,75 pour nos composé LiZnN, ce qui indique leur comportement fragile. D'autre part, Frabrtsevich[16] 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 (3.2), la valeur du coefficient de Poisson pour LiZnN est 0,17 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 directionalité 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 coefficient de Poisson calculé est 0,17 pour LiZnN.

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 peuvent être écrits comme:

$$\frac{1}{B} = S_{11} + 2S_{12}(l_1^2 + l_2^2 + l_3^2) \quad (0-131)$$

$$\frac{1}{E} = S_{11} - 2 \left(S_{11} - S_{12} - \frac{S_{44}}{2} \right) (l_1^2 l_2^2 + l_2^2 l_3^2 + l_1^2 l_3^2) \quad (0-132)$$

Avec:

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.

La figure (3.7) représente la surface 3D du module de compressibilité B_H , de

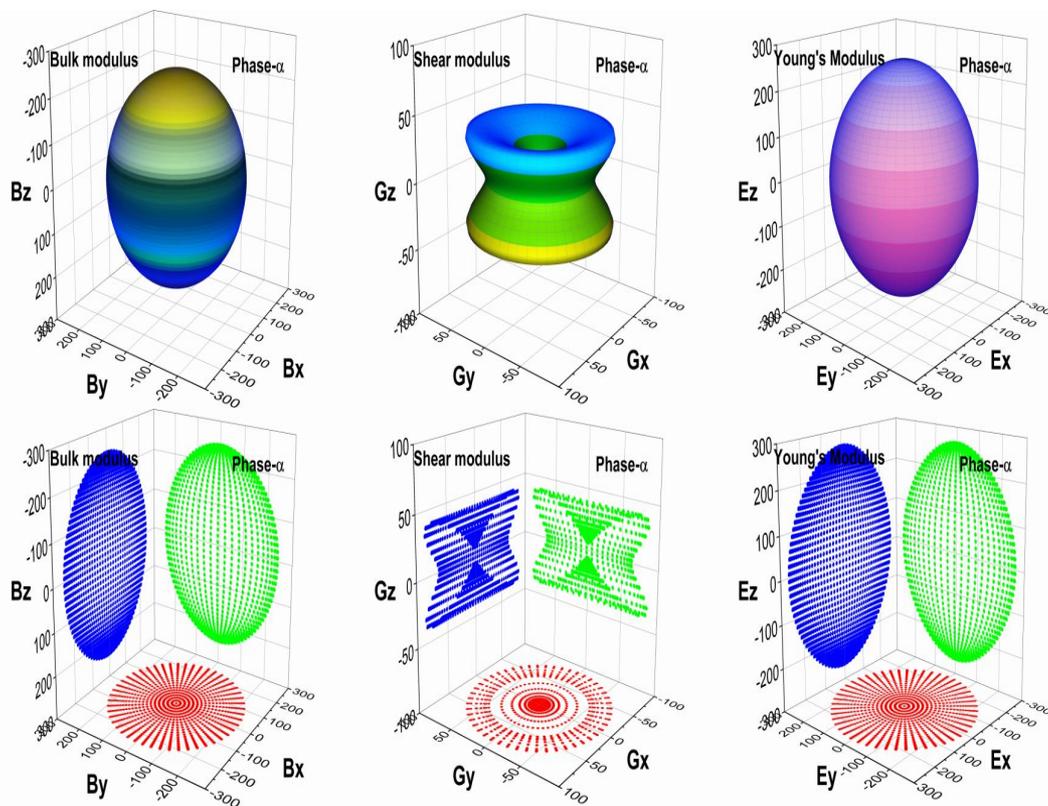


Figure 3.7: la surface 3D du module de compressibilité B_H , du cisaillement G_H et de Young E et leurs projections sur les 3 plans pour la phase- α de LiZnN

cisaillement G_H et de Young E pour le composant LiZnN. Pour mieux estimer la structure isotopique, la figure(3.7)à 3D doit être sphérique. L'écart par rapport à la forme sphérique représente le degré d'anisotropie. Figure (3.7) 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.

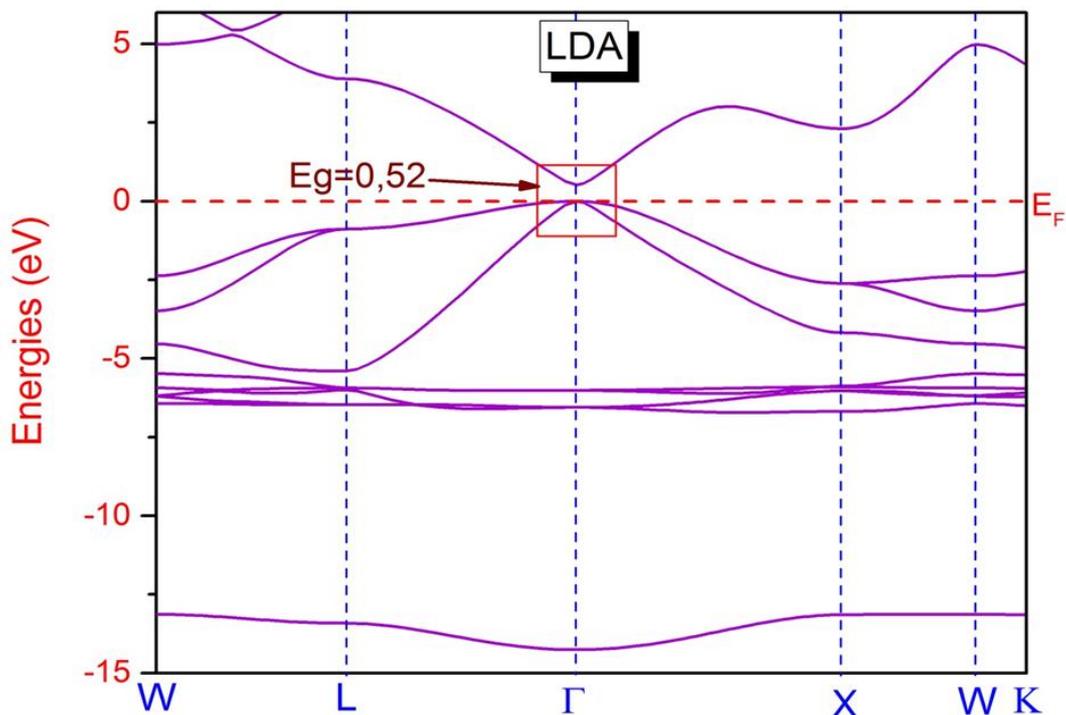
III-3. Les propriétés optoélectroniques

III-3-1. Les propriétés électroniques

III-3.1.1 Structure de bandes

On étudie la structure de bande dans la phase la plus stable. Elle a été calculée avec le paramètre de réseau d'équilibre. Elle est représentée suivant les direction de haute symétrie incluant les points W, L, Γ , X et K, en se limitant à une grille K de 111 points dans la 1/48 de la zone de Brillouin.

La structure de bande de composé LiZnN dans la phase α pour différentes directions de haute symétrie dans la première zone de Brillouin avec les deux approximations LDA et GGA est illustrée sur la figures(3.8).



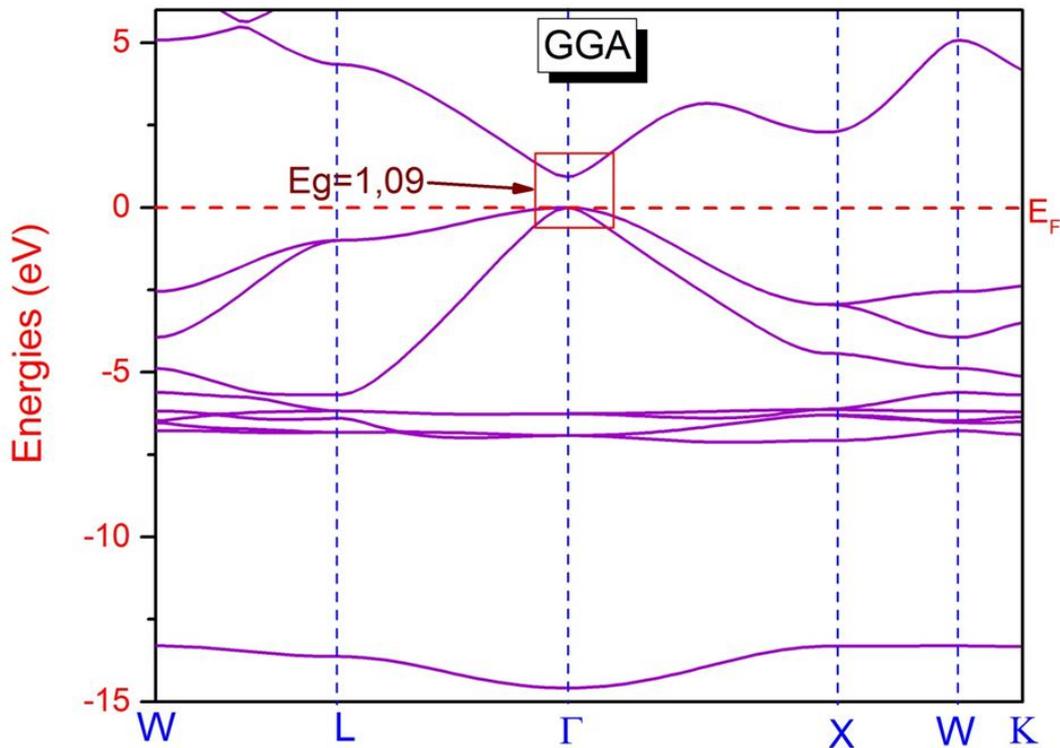


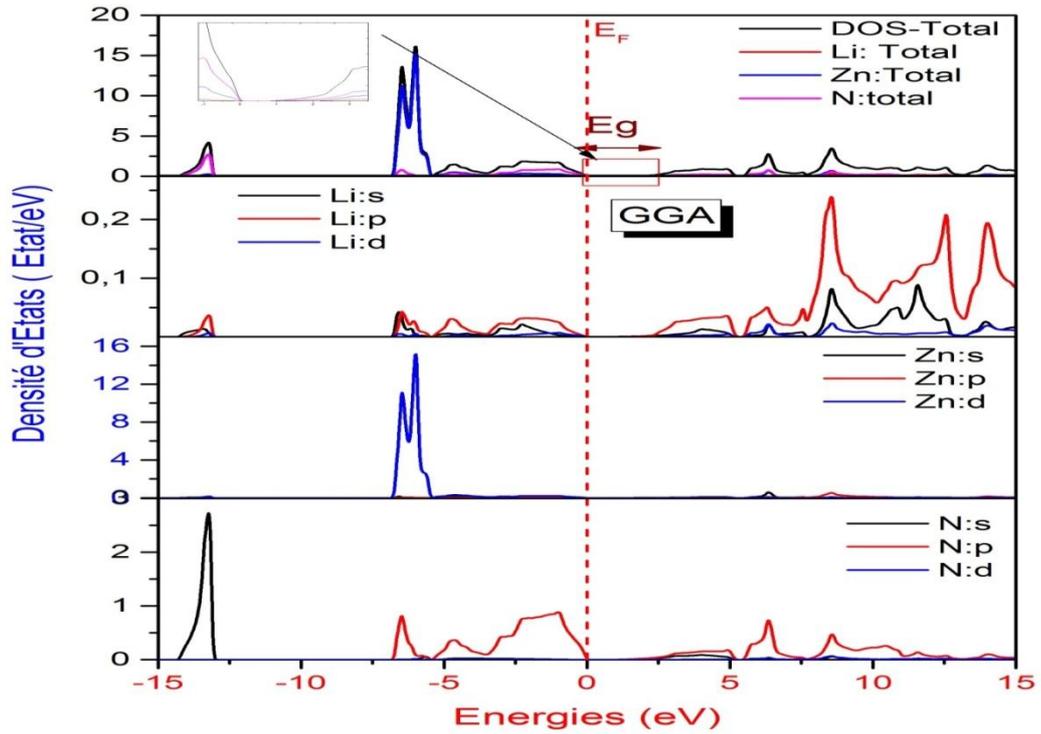
Figure 3.8: La structure des bandes avec les approximations LDA et GGA de LiZnN(α)

Notre composé présente un gap d'énergie direct. On peut également observer que la valeur du gap avec GGA est plus grande que celle obtenue avec LDA.

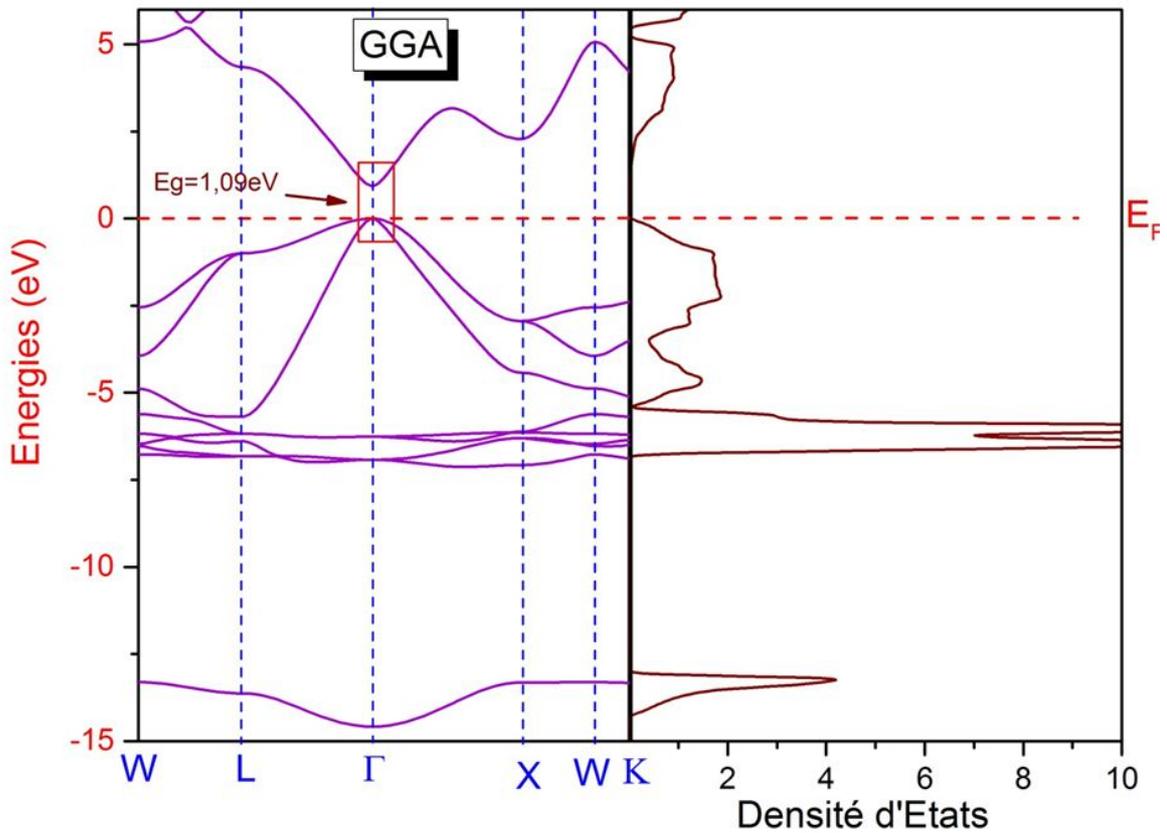
III-3--.2 Densité d'états

Afin d'obtenir un aperçu plus approfondi de la structure électronique, nous avons également montré à la figure (3. 9). La densité totale des états de composé LiZnN à l'aide de l'approximation GGA. A partir de cette figure on peut déduire que les bandes d'énergie peuvent être divisées en quatre régions:

- Une région profonde, comprise entre -12.5. et -14 eV dominée principalement par la contribution des états s_N .
- La seconde région située entre -5.5 eV et -6.5 eV est due essentiellement aux états d_{Zn} .
- la bande de valence supérieure située dans la région comprise entre le sommet de la bande de valence jusqu'à -6.1 eV pour constituer principalement d'états p_N avec petite contribution de les états s, p de Li.
- la bande de conduction est constituée de les états s, p de Li et p, d de N.



Figure(3.9): DOS total et partielle du composé LiZnN en utilisant l'approximation GGA.



Figure(3.10): La structure des bandes avec la densité d'état de LiZnN en utilisant l'approximation GGA

III-3-2. Les propriétés optiques

La description des propriétés optiques des matériaux est étroitement liée à la compréhension des phénomènes d'interaction d'une radiation lumineuse avec ces matériaux. En effet il est bien connu que quelques surfaces des corps solides sont fortement réfléchissantes, tandis que d'autres tendent à absorber les radiations incidentes.

Les propriétés optiques de la matière peuvent être décrites par la fonction diélectrique $\varepsilon(\omega)$ [17] donnée par:

$$\varepsilon(\omega) = \varepsilon_1(\omega) + i\varepsilon_2(\omega) \quad (0-133)$$

$\varepsilon_1(\omega)$ et $\varepsilon_2(\omega)$ sont la partie réelle et la partie imaginaire de la fonction diélectrique. On peut déduire l'indice de réfraction complexe à partir de l'indice de réfraction $n(\omega)$ et l'indice d'atténuation $k(\omega)$.

La variation de la partie réelle ε_1 de la fonction diélectrique en fonction de l'énergie pour le composé LiZnN est représentée sur la figure (3.10). La première structure au pic d'intensité élevée autour de 4.87 eV. La partie réelle de la fonction diélectrique s'annule aux énergies 8.2 eV puis le spectre devient négatif.

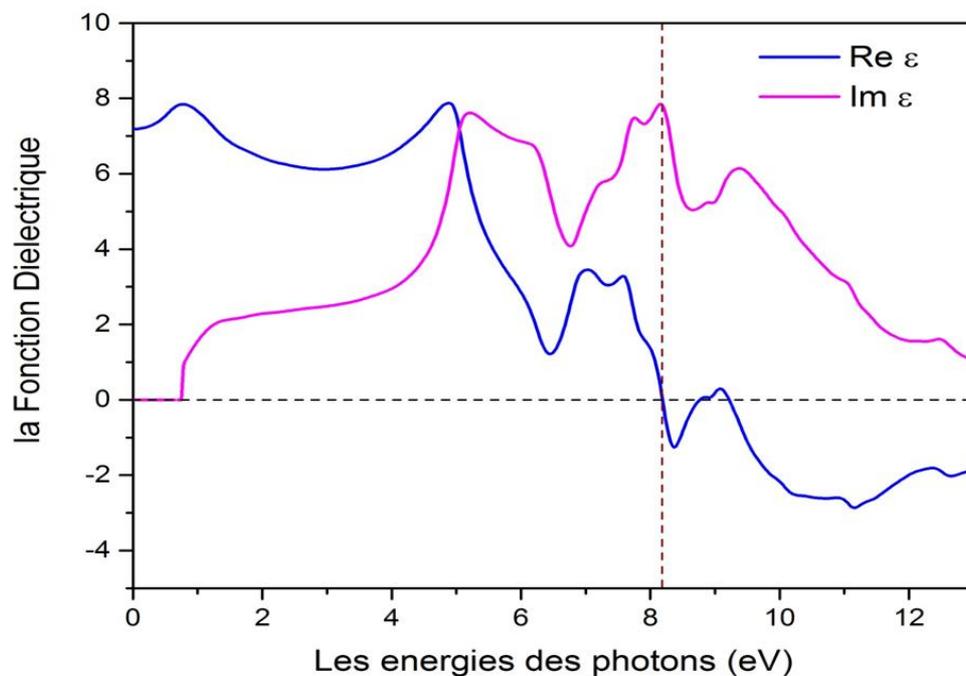


Figure 3.11: la partie réelle et la partie imaginaire de la fonction diélectrique pour le composé LiZnN dans la phase α .

La variation de la partie imaginaire de la fonction diélectrique ϵ_2 en fonction de l'énergie est illustrée sur la figure (3.10). 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 0.9 eV. Par identification avec la structure de bande, cette énergie correspond à l'énergie de gap, nous pouvons observer que il y a deux pics principaux apparaissent respectivement à 5.18 et 8.2 eV, la première provient des transitions $V_1, V_2, V_3 \rightarrow C_1$ et le second résulte de la transition de $V_1, V_2 \rightarrow C_2$ dans les points haut symétries L- Γ et W- Γ .

Références bibliographiques chapitre III

- [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. B 45, 13244 (1992).
- [4] J. P. Perdew, S. Burke, Ernzerhof, Phys. Rev. Lett. 77, 3865 (1996).
- [5] L. Kalarasse, A. Mellouki, B. Bennecer, F. Kalarasse, Journal of Physics and Chemistry of Solids 68 (2007) 2286–2292.
- [6] A. E. Carlsson, A. Zunger, and D. M. Wood, Phys. Rev. B 32 (1985) 1386.
- [7] Y. Nakanishi, T. Ito, Y. Hatanaka, G. Shiomaka, Appl. Surf. Sci. 66 (1992) 515.
- [8] K. Kuriyama, T. Kato, T. Tanaka, Phys. Rev. B 49 (1994) 4511.
- [9] A. Bouhmedou, R. Khenata, F. Zerarga, Solid State Commun. 141 (2007) 288..
- [10] Z. Wu and R. E. Cohen, Phys. Rev. B 73 (2006) 235116.
- [11] A. E. Carlsson, A. Zunger, and D. M. Wood, Phys. Rev. B 32 (1985) 1386.
- [12] L. Hedin and B. Lundqvist, J. Phys. C 4, (1971) 2064.
- [13] H. W. M. Rompa, M. F. H. Schuurmans, and F. Williams, Phys. Rev. Lett. 52 (1984) 675. pp. 87–89.
- [14] R. Bacewicz and T. F. Cizek, Appl. Phys. Lett. 52 (1988) 1150.
- [15] K. Kuriyama and T. Kato, Phys. Rev. B 37 (1988) 7140
- [16] D. M. Wood, W. H. Strohmayer, Phys. Rev. B 71 (2005) 193201
- [17] 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.

Conclusion générale

Le travail réalisé dans le cadre de préparation de ce mémoire porte sur l'étude des propriétés structurales, élastiques et optoélectronique de composé LiZnN appartenant à la famille Nowotny-Juza $A^I B^{II} C^V$.

Ces composé Nowotny-Juza sont des semi-conducteur ont un gap optique direct et indirect, ils sont intéressants dans les applications optoélectroniques et sous l'effet de la pression hydrostatique e composant subissent une transition structurales entre les trois phases , , .

L'objet de cette étude est de déterminer le gap de ce semi-conducteur .En utilisant la méthode linéaire des ondes planes augmentées à potentiel totale (FP-LAPW). Implanté dans le code Wien2k.

Dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) en utilisant l'approximation de la densité locale (LDA) et l'approximation du gradient généralisée (GGA).

Les calculs ont été effectués de la méthode suivant :

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 faire pour les trois phase , et la première cas s'est avéré la plus stable. La pression induit une transition de phase structurale de la phase à la phase , nous avons obtenu que les résultats obtenus à l'aide de l'approximation GGA sont plus proches des données expérimentales et théorique que celles obtenues à l'aide de la LDA.

Les résultats des modules de compressibilité B_H de cisaillement G_H et d'Young E, ainsi que le coefficient de Poisson ν de la phase- α LiZnN ont été calculés.

La partie suivante , les structures de bande pour le composant étudié sont calculées selon les lignes de haute symétrie dans la zone de Brillouin ainsi que les densités d'états totale et partielle. Le composant LiZnN a un gap direct d'energie $E=1.09$ eV.

Dans la dernière partie la partie réelle et la partie imaginaire de la fonction diélectrique pour le composé LiZnN ont été calculé dans la phase α .

Enfin, nous pouvons dire que ce travail n'est qu'un début dans l'investigation des propriétés structurales, élastiques et optoélectroniques de genre de matériaux.