



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

Département: Sciences de la Matière

Domaine : Sciences de la Matière

Filière : Physique

Option : Physique de la Matière condensée

Thème

**Etude ab-initio des propriétés structurales,
électroniques et élastiques du composé binaire ScAs**

Présenté par :

FERHAT Zarfa & BEKHOUCHE Oumaima

Devant le jury :

CHAOUCHE YASSINE	MCB	Université Larbi Tébessi	Président
EL-HASSASNA AMIRA	MCB	Université Larbi Tébessi	Encadreur
BELGHIT HANA	MAA	Université Larbi Tébessi	Examineur

Date de Soutenance 28/06/2020

Note:..... Mention:.....

Remerciements

Tout d'abord, nous remercions Dieu, de nous avoir donné la santé, la patience et le courage pour finir ce travail.

*Nous tenons à exprimer nos profonds remerciements à notre encadreuse madame **EL-HASSASNA AMIRA**, maitre de conférences à l'université de Tébessa, qui nous a fourni le sujet de ce mémoire et nous a guidé avec ses précieux conseils et suggestions, et pour la confiance qu'elle nous a témoigné tout en long de ce travail.*

*Nous tenons à exprimer notre gratitude aussi monsieur **CHAOUCHE YASSINE**, maitre de conférences à l'université de Tébessa qui nous fait l'honneur de présider le Jury de notre mémoire.*

*On adresse aussi notre remerciement, le plus élogieux à madame **BELGHITHANA**, maitre Assistante "A" à l'université de Tébessa, de bien vouloir accepter de faire partie du Jury et d'examiner notre travail.*

En fin, on voudra remercier nos familles et surtout nos parents pour leur soutien moral et financier tout au long de ces années d'études, que ce travail rend hommage à leur affection.

Dédicaces

C'est avec un cœur ouvert et immense joie, que Je dédie Ce mémoire à:

*A la lumière de mes jours, la source de mes efforts, la flamme de mon cœur, ma vie et mon bonheur,
à toi ma chère mère Khadija*

*A Ma grande tante LaLa, Je te remercie pour tout le soutien et l'amour que tu me porte depuis
mon enfance, qui Dieu te procure bonne santé et longue vie*

*A ma Tante Mahmiya et son mari, pour leurs sacrifices consentis et leurs profondes affections, ils
m'ont toujours guidé sur la voie du succès. ET A l'homme qui m'a donné le droit de dire Mon père,
et ma tante Fadila, pour leur grand amour.*

A mon grand frère Yassine, son épouse et leurs enfants, Amir et Youssef.

Et mon frère Mohamed, son épouse et leurs enfants Assoumii et la petite Princesse Sedra

Sans oublier mon frère Bilal et sa fiancée.

Et Boudiaf,

*Pour leur soutien moral et encouragements qui étaient toujours à mes côtés durant ces années
d'études*

A mon petit frère Abd Errahmane, Je te souhaite un avenir plein de joie et de réussite

*Une spéciale dédicace A ma deuxième famille, Mon oncle Chawki et ma tante Nassima et bien sur
Mes belles sœurs Oumaima, Rayène, et mon petit frère Islam. Pour leur profond amour et soutien.*

A mes amies Et à tous ceux qui m'aiment.

Zarfa.

Dédicaces

Je dédie du fond de mon cœur ce mémoire.

A Ma très chère mère Nassima

Quoi que je fasse ou que je dise, je ne saurais point te remercier comme il se doit. Ton affection me couvre, ta bienveillance me guide et ta présence à mes côtés a toujours été ma source de force pour affronter les différents obstacles.

A Mon très cher père

Tu as toujours été à mes côtés pour me soutenir et m'encourager.

Que ce travail traduit ma gratitude et mon affection.

A mon mari Wahid

Je n'oublie pas tes sacrifices, ton soutien moral et matériel, ta gentillesse sans égal, ton profond-attachement m'ont permis de réussir mes études

Une spéciale dédicace à ma mère Zahia et mon père Taher qui ont contribué de près ou de loin pour que ce mémoire soit possible, je vous dis merci.

A mes très chers frères

Isslem, Haythem, Ilyes, Haider, Soleil, Wassa et Yassine

A mes belles sœurs Rayén, Chaymouta, Marwa et Nahed et leurs enfants

Zarfouchti je t'aime

Puisse Dieu vous donner santé, bonheur courage et surtout réussite

Oumaima

ملخص

لقد استخدمنا في هذا العمل طريقة الامواج المستوية المتزايدة خطيا (FP-LAPW)، في إطار نظرية دالة الكثافة (DFT) ، المدمجة في برنامج wien2k ، باستخدام التقريبيين تقريب الكثافة المحلية (LDA) وتقريب التدرج المعمم (WC-GGA) الذي طوره Wu-Cohen ، لأجل دراسة الخصائص البنيوية والإلكترونية والمرونية للمركب الثنائي ScAs بالإضافة إلى التقريبات اعلاه، تم استخدام تقريب-Backe Johnson (mBJ) لحساب الخصائص الإلكترونية.

تم تحديد الخصائص البنيوية من دراسة ثابت الشبكة البلورية، والنتائج التي تم الحصول عليها عن طريق ثابت الشبكة البلورية، معامل الانضغاط ومشتقه تتوافق بشكل جيد مع النتائج النظرية المتاحة.

من خلال تحديد بنية عصابة الطاقة وكثافة الحالة (DOS) تبين أن للمركب ScAs طابع شبه معدني.

دراسة الخصائص المرونية لهذا المركب اعطت نتائج مقبولة و معقولة مع النتائج النظرية المتاحة المرونة.

Abstract

In this work we have used the full potential linearized augmented plane wave method (FP-LAPW) based on density functional theory (DFT), implemented in the wien2k code, using the local density approximation (LDA) and the generalized gradient approximation (WC-GGA) developed by Wu-Cohen, to study the structural, electronic and elastic properties of the binary compound ScAs. In addition, the Becke-Johnson approximation (mBJ) was used to calculate the electronic properties.

The structural properties are determined from the lattice parameter, the obtained results from this parameter; bulk modulus and its derivative are in good agreement with the theoretical results available.

The band structure and the density of state (DOS) show that binary compound ScAs has the character of a semi-metal.

The studies of elastic properties are in agreement with those available in the literature.

Résumé

Dans ce travail nous avons utilisé la méthode linéaire des ondes planes augmentées (FP-LAPW), dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT), implémentée dans le code wien2k, en utilisant les deux approximations l'approximation de la densité locale (LDA) et l'approximation du gradient généralisée (WC-GGA) développée par Wu-Cohen, pour étudié les propriétés structurales, électroniques et élastiques du composé binaire ScAs. En outre, l'approximation de Backe-Johnson (mBJ) a été utilisée pour calculer les propriétés électroniques.

Les propriétés structurales sont déterminées à partir du paramètre de réseau, les résultats obtenus du paramètre de maille et du module de compressibilité et sa dérivée sont en bon accord avec les résultats théoriques disponibles.

Les structures de bandes et la densité d'états DOS montrent que le composé ScAs a le caractère d'un semi métal.

L'étude des propriétés élastiques nous a mené à de bons résultats qui sont en accord avec ceux disponibles dans la littérature.

Tables des matières

Table des figures

Liste des tableaux

Liste des symboles

Introduction générale 1

Références..... 3

Chapitre I :

Propriétés physiques des matériaux

I. Propriétés physiques des matériaux

I.1. les propriétés structurales..... 5

I.1.1. la structure cubique du Zinc blende..... 5

I.1.2. la structure chlorure de sodium..... 5

I.1.3. la structure chlorure de césium..... 6

I.2. les propriétés électronique..... 7

I.2.1. bande d'énergie..... 7

I.2.2. Première zone de Brillouin..... 8

I.2.2.1. les points de la haute symétrie..... 9

I.2.2.2. les figure de haute symétrie..... 9

I.3. les propriétés élastiques..... 10

I.3. les constants élastiques..... 10

Références..... 12

Chapitre II :

La théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT).

II. La théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT).

II.1. l'équation de Schrödinger..... 14

II.2. L'approximation de Born-Oppenheimer. 15

II.3. L'approximation de Hartree. 16

II.4. L'approximation de Hartree-Fock.	17
II.5. La Théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT).	17
II.5.1. Les Théories de Hohenbeng et Khon.	18
II.5.2. Les équations de Khon et Sham.	18
II.5.2.1. L'approximation de la densité locale (LDA).	20
II.5.2.2. L'approximation de gradient (GGA).	19
II.6. La résolution des équations de Khon et Sham.....	20
Références.....	22

Chapitre III :

La méthode des ondes planes augmentées linéairisés (FP-LAPW)

III. La méthode des ondes planes augmentées linéairisés (FP-LAPW)	
III.1.La potentiel Muffin-Tin.....	24
III.2.La méthode des ondes planes augmentées (APW).....	24
III.3.La méthode linéaire des ondes planes augmentées (FP-LAPW).....	26
III.4.Les énergies des linéarisations E_l	27
III.5.Détermination des fonctions de base.....	28
III.5.1.Les fonctions radiales non relativistes.....	28
III.5.2Les fonctions radiales relativistes.....	30
III.5.3.Les coefficients A_{lm} et B_{lm}	34
III.6.Représentation de la densité de charge et potentiel.....	35
III.6.1.La potentiel d'échange et corrélation.....	36
III.6.2.La potentiel Colombien.....	36
III.7.La structure de code Wien2k.....	36
III.7.1.L'initialisation	37
III.7.2.le cycle auto cohérent SCF.....	37
III.7.3.Le calcul des propriétés.....	37
Références.....	40

Chapitre IV :**Résultats et discussion**

IV .1. Détails de Calcul.....	42
IV.2. Les propriétés structurales.....	44
IV.3. Les propriétés électroniques.....	46
IV.3.1. La structure de bande.....	46
IV.3.2. La densité d'état totale et partielle.....	48
IV.4. les propriétés élastiques.....	50
Références.....	52

Table des Figures

figure	Titre	Page
Chapitre I		
Figure. I.1	Structure cubique du Zinc blende (ZnS)	5
Figure I.2	Structure chlorure de sodium (NaCl)	6
Figure. I.3	Structure chlorure de césium (CsCl)	7
Figure. I.4	Structure de bande d'énergies des matériaux : (a) isolant, (b) : semi-conducteur, (c) : conducteur	8
Figure. I.5	Le gap d'énergie	8
Figure. I.6	Zone de Brillouin	10
Chapitre II		
Figure. II.1	Le cycle des calculs self-consistent pour les résolutions des équations de Khon-Sham	21
Chapitre III		
Figure.III.1	Représentation du potentiel Muffin-Tin	24
Figure.III.2	Les programmes du calcul auto cohérent de code Wien2k	39
Chapitre IV		
Figure IV.1	La variation de l'énergie totale en fonction de N_{kpt} pour le composé ScAs	43
Figure. IV.2	La variation de l'énergie totale en fonction de paramètre R_{MT} k_{max} pour le composé ScAs	43
Figure. IV.3	La variation de l'énergie totale en fonction de volume pour le composé ScAs avec L'approximation LDA	45
Figure. IV.4	La variation de l'énergie totale en fonction de volume pour le composé ScAs avec L'approximation WC-GGA	45
Figure. IV.5	La structure de bande du composé ScAs avec L'approximation LDA et mBJ	47
Figure. IV.6	La structure de bande du composé ScAs avec L'approximation WC-GGA et mBJ	47
Figure. IV.7	La densité d'états partielle totale du ScAs par WC-GGA et mBJ	48
Figure. IV.8	La densité d'états partielle totale du ScAs par WC-GGA et mBJ	48
Figure. IV.9	La densité d'états partielle du ScAs par LDA et mBJ	49
Figure. IV.10	La densité d'états partielle du ScAs par WC-GGA et mBJ	49

Liste des Tableaux

Tableau	Titre	Page
Chapitre III		
III.1	Le paramètre du réseau a_0 et le module de compressibilité B et et pour sa dérivée B' pour le composé ScAs	46
III.1	Les constants élastiques (en GPa) du compsé ScAs	51

Liste des symboles

\hbar	Constante de Planck réduite (appelée aussi constante de Dirac).
H	L'Hamiltonien de système.
Ψ	La fonction d'onde de système.
E_{tot}	L'énergie totale de système.
m_k	La masse de noyau k .
Z_k	La charge de noyau k .
m_i	La masse de l'électron i .
r_i	Le vecteur de position de l'électron.
r_k	Le vecteur de position de noyau.
H_i	L'Hamiltonien de chaque électron.
$U_i(r_i)$	Potentiel produit par le noyau.
$V_i(r_i)$	Potentiel moyen produit par autres électrons.
Ψ_{el}	Fonction d'onde électronique.
$V_{ext}(r)$	Potentiel externe unique.
T	La somme des énergies cinétique de tous les électrons effectifs.
$V_{eff}(r)$	Le potentiel effectif.
$V_c(r)$	Le potentiel coulombien.
$V_{xc}(r)$	Le potentiel d'échange et corrélation.
$\varepsilon_{xc}(r)$	La densité d'énergie d'échange et corrélation.
$E_{xc}^{LDA}[\rho(r)]$	Energie de XC, LDA du système.
E_{XC}^{GGA}	Energie de XC, GGA du système.
R_{MT}	Le rayon de la sphère MT.
Ω	Le volume de la cellule élémentaire.
C_G, A_{lm}	Les coefficients du développement.
Y_{lm}	Les harmoniques sphériques.
E_l	L'énergie linéarisation.
$V(r)$	Le potentiel Muffin –Tin.
c	La vitesse de la lumière.
p	L'impulsion.
m	La masse des électrons.
σ	La matrice de Pauli.

k	Le numéro quantique relativiste donné par l et j .
χ_k	L'opérateur de spin.
χ_s	L'opérateur de spin non relativiste (Spin-haut, Spin-bas).
k	Le vecteur d'onde.
k_n	Un vecteur du réseau réciproque.
V_0	Le volume d'équilibre.
B'	Le dérivé du module de rigidité.

Introduction générale

Lors des dernières années, les composés III-V classique tels que : Ga, As, P,..., intervient dans de nombreux contextes technologiques comme l'électronique ...etc., mais vu que ces domaines nécessitent du jour à l'autre de nouveaux matériaux pour remplacer ceux qui se sont épuisés à cause de leurs utilisation abusée, cela avait poussé à chercher de nouveaux matériaux comme les métaux de transition (Sc, Y, La...etc.), et espéré avoir de nouvelles propriétés.

Les matériaux à base de scandium III-V ont un grand intérêt expérimental et théorique [1-2], à cause de leur propriétés physiques telles que structurales, électroniques, sans oublier les propriétés des phonons et leurs applications étendues en électronique et optoélectronique.

Les méthodes ab-initio, ont été devenues les plus utilisées, elles forment un outil puissant pour la prédiction et l'étude des propriétés des matériaux, et cela sous l'effet des différentes conditions où l'expérience devient impossible ou dangereuse. Parmi les méthodes ab-initio, on trouve la méthode linéaire des ondes planes augmentées (FP-LAPW). Elle reste la méthode la plus précise actuellement pour le calcul de la structure électronique des solides dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de densité (DFT).

L'objectif de ce travail est l'étude des propriétés structurales (paramètre du réseau, module de compressibilité), électroniques (structure de bande, densité d'états DOS), élastiques (C_{11} , C_{12} et C_{44}), du composé binaires ScAs qui se cristallise dans plusieurs structure parmi ces structures : NaCl (B1), CsCl (B2) et la structure zinc blend (B3), mais la structure la plus stable de ce composé est la structure NaCl [3]. Cette simulation a été effectuée par le code Wien 2k qui se compose de plusieurs programmes indépendants pour effectuer des calculs des propriétés.

Le travail que nous présentons dans ce manuscrit comprend quatre chapitres :

Dans le premier chapitre nous présentons quelques propriétés physiques de matériaux.

Le deuxième chapitre, présente les concepts de base de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT).

Le troisième chapitre se focalise sur le formalisme de la méthode linéaire des ondes planes augmentées à potentiel total (FP-LAPW) et se termine par une brève étude de la littérature sur le code Wien 2k.

Dans le dernier chapitre nous exposons les résultats concernant les propriétés structurale, électronique et élastique du composé étudié ScAs.

Finalement, Nous terminons et résumons l'essentiel de cette étude par une conclusion générale.

Référence:

[1]: A. Tebboune, D. Rached, A. Benzair, N. Sekkal, A.H. Belbachir, Phys. Status Solidi (b) 243 2788 (2006).

[2]: A. Maachou, B. Amrani, M. Driz, Physica B 388 .384 (2007).

[3] :W.R.L. Lambrecht, Phys. Rev. B 62 .13538 (2000).

Chapitre I

Propriétés physiques des matériaux

I. Propriétés physiques des matériaux :

I.1. Les propriétés structurales:

Les matériaux binaires sont connus sous plusieurs formes cristallines. À partir de point de vue cristallographique on trouve :

I.1.1. Structure cubique du Zinc blende (ZnS):

La Structure cubique du Zinc blende ou la phase B3 peut être vue comme :

- Deux structures CFC décalées l'une par rapport à l'autre d'un quart de diagonale du cube, cette dernière est obtenue en plaçant les atomes de Zn et de S sur le réseau du diamant de telle sorte que chaque atome possède quatre atomes de l'autre espèce comme plus proches voisins figure (I.1).
- Son groupe d'espace est **F-43m** du numéro 216.
- Les positions des atomes sont [1-2]:

$$Zn: (0, 0, 0); \left(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0\right); \left(\frac{1}{2}, 0, \frac{1}{2}\right); \left(0, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}\right)$$

$$S: \left(\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{4}\right); \left(\frac{1}{4}, \frac{3}{4}, \frac{3}{4}\right); \left(\frac{3}{4}, \frac{1}{4}, \frac{3}{4}\right); \left(\frac{3}{4}, \frac{3}{4}, \frac{1}{4}\right)$$

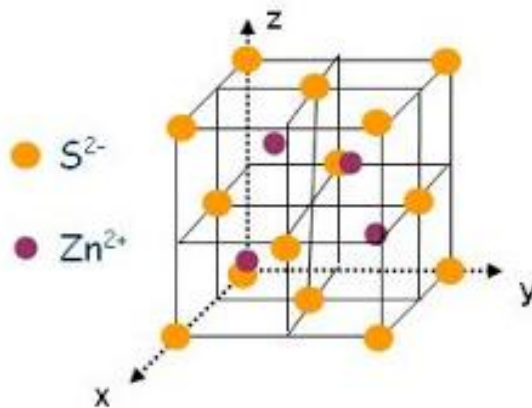


Figure (I.1) : Structure cubique de zinc blende (ZnS) [3].

I.1.2. Structure chlorure de sodium (NaCl):

La structure NaCl ou la phase B1, présentée sur la figure (I.2), est constituée de :

- D'un nombre égal d'un ion de chlorure et d'ions de sodium (chaque ion possède six ions de l'autre espèce comme plus proche voisins).
- Les ions placés alternativement sur les points d'un réseau cubique simple.
- Le réseau de bravais de cette structure est cubique à face centrée (CFC) dont la base comporte un atome de (Na) et un atome de (Cl) séparés par une demi diagonale du cube [1-2].
- Dans chaque cube élémentaire on retrouve quatre fois cette base.
- Son groupe d'espace est $f m-3m$ de numéro 225.
- Les atomes ayant les positions suivantes :

$$\text{Cl: } (0, 0, 0); \left(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0\right); \left(\frac{1}{2}, 0, \frac{1}{2}\right); \left(0, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}\right).$$

$$\text{Na: } \left(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}\right); \left(0, 0, \frac{1}{2}\right); \left(0, \frac{1}{2}, 0\right); \left(0, \frac{1}{2}, 0\right); \left(\frac{1}{2}, 0, 0\right).$$

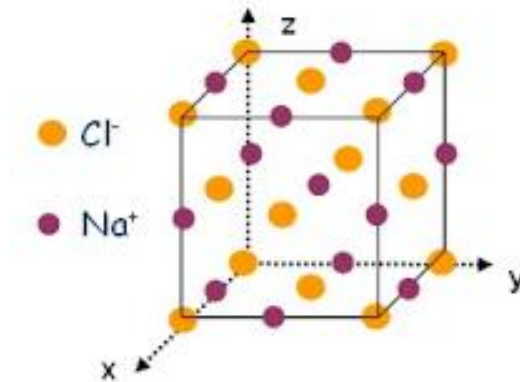


Figure (I.2) : Structure chlorure de sodium (NaCl) [3].

I.1.3. Structure chlorure de césium (CsCl):

La structure chlorure de césium (CsCl) est la phase B2 présentée sur la figure (I.3), dans cette structure :

- La maille primitive contient une seule molécule.
- Chaque atome est le centre d'un cube d'atome de l'espèce opposée.
- Son groupe d'espace est $P m-3 m$ de numéro 221[1-2].
- Les atomes étant placés aux positions :

$$(0, 0, 0) \text{ et } \left(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}\right).$$

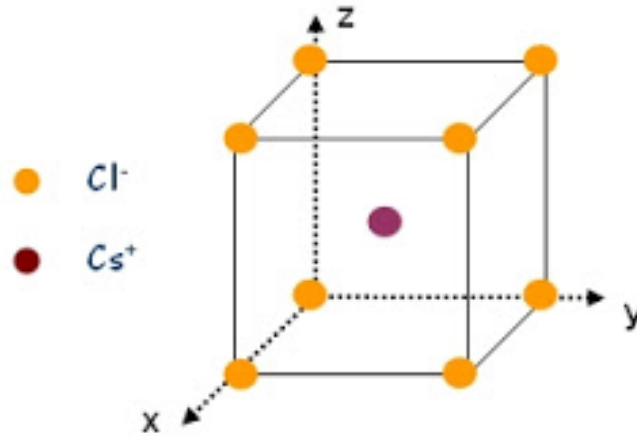


Figure (I.3) : Structure chlorure de Césium (CsCl) [3].

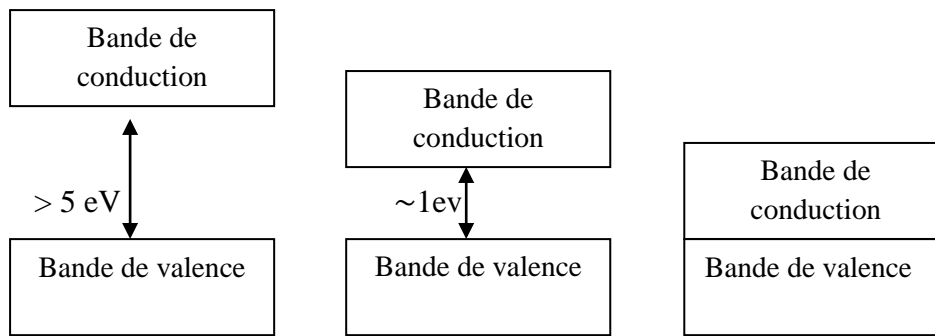
I.2. Les propriétés électroniques:

I.2.1. Bande d'énergies:

L'étude quantique de l'énergie de l'électron dans l'atome avec l'utilisation des paramètres périodiques «réseau périodique» et aussi la fonction du block, nous donne la répartition des états de l'énergie disponible de l'électron sous forme de bandes d'énergies continues appelées bande de conduction B_c et de bande de valence B_v qui sont séparées par une bande interdite de largeur E_g dans quelques matériaux.

- La bande de valence : est une bande qui correspond à la bande d'énergie la plus élevée entièrement remplie par les électrons, qui ne peuvent pas participer aux phénomènes de conduction électrique.
- La bande de conduction: cette bande située ci-dessus de la bande de valence, elle peut être vide ou partiellement remplie par les électrons, qui sont les électrons participants à la conduction électrique.
- La bande interdite : cette bande est vide (on ne trouve pas d'électrons dans cette bande), elle représente l'énergie qu'il faut offrir à l'électron pour qu'il passe de la bande de valence à la bande de conduction.

A partir de la largeur de la bande interdite on peut distinguer trois types de matériaux : les matériaux conducteurs, les matériaux isolant et les matériaux semi-conducteurs, figure (I.4).



(a) : isolant (b) : semi-conducteur (c) conducteur

Figure(I.4) : structure de bandes d'énergie des matériaux : (a) : isolant, (b) : semi-conducteur et (c): conducteur.

On a deux types fondamentaux des semi-conducteurs figure (I.5):

- Semi-conducteurs à gap direct, où le maximum de la bande de valence et le minimum de la bande de conduction correspondent à la même valeur de vecteur d'onde (\vec{k}).
- Semi-conducteur à un gap indirect, le maximum de la bande de valence et le minimum de la bande de conduction correspondent à différentes valeurs de vecteur d'onde (\vec{k}).

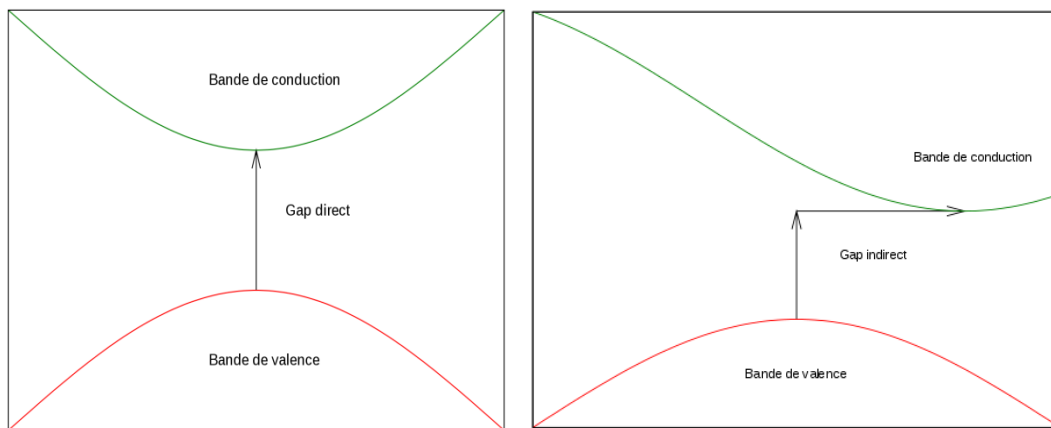


Figure (I.5):gap d'énergie.

I.2.2. Première zone de Brillouin:

La première zone de Brillouin pour les structures cubiques possède la forme d'un octaèdre tronqué figure(I.6).

I.2.2.1. Les points de haute symétrie:

- **Γ**: Ce point est le centre de la première zone de Brillouin avec les coordonnées $k_{\Gamma}(0, 0, 0)$.
- **X**: Ce point est le centre d'une face carrée de l'octaèdre qui appartient à l'un des axes k_x, k_y, k_z avec l'une des faces carrées, alors :

$$K_x = \frac{2\pi}{a}(\pm 1, 0, 0)$$

$$K_y = \frac{2\pi}{a}(0, \pm 1, 0)$$

$$K_z = \frac{2\pi}{a}(0, 0, \pm 1)$$

- **L**: Ce point est le centre d'une face hexagonale de l'octaèdre avec les coordonnées :

$$K_l = \frac{2\pi}{a}(1, 1, 1).$$

- **W**: Ce point se trouve sur l'un des sommets des faces carrées avec les coordonnées suivantes :

$$K_w = \frac{2\pi}{a}\left(0, \frac{1}{2}, 0\right).$$

- **Z**: Ce point est situé sur la ligne qui joint le centre d'une face carrée à l'un des coins de l'octaèdre avec les coordonnées :

$$K_z = \frac{2\pi}{a}\left(1, \frac{1}{2}, 1\right).$$

I.2.2.2. Les lignes de haute symétrie:

Δ : Cette ligne représente la direction $\langle 1.0.0 \rangle$, elle relie le centre Γ au point X.

Σ : C'est un point appartenant au plan de symétrie $K_x = K_y$ ou $K_y = K_z$ ou $K_x = K_z$.

Λ : Cette ligne est la direction $\langle 1.0.0 \rangle$. Elle relie le centre de la zone (Γ) au centre d'une face hexagonale qui est le point L de l'octaèdre.

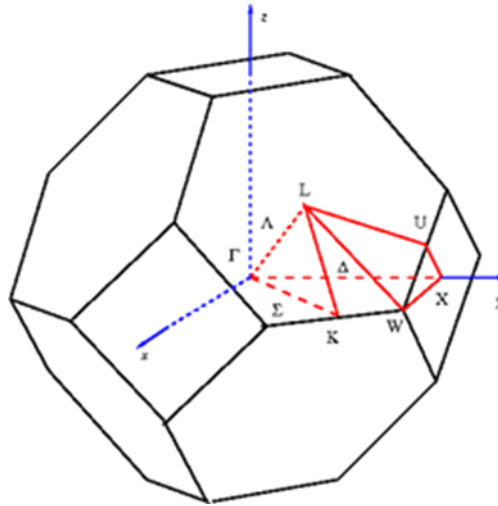


Figure (I.6): Zone de Brillouin [4-5].

I.3. Les propriétés élastiques:

Lorsqu'on met un matériau sous une contrainte, on remarque une déformation de manière linéaire par rapport à cette contrainte pourvu que la déformation produite soit faible. Lorsque la contrainte est supprimée, le matériau revient dans son état standard. Ce comportement observé pour tous les matériaux est dit élastique.

I.3.1. Les constants élastiques:

La théorie macroscopique des propriétés élastiques des matériaux a été décrite en détail dans la notion tensorielle par Nye [6]. Les rigidités élastiques $[C]$ et les tenseurs de conformité $[S]$ sont définies par la loi de Hooke

$$[X] = [C][e] \quad (\text{I.1})$$

Et

$$[e] = [S][X] \quad (\text{I.2})$$

Où :

$[X]$: Les contraintes de la déformation élastique.

$[e]$: Les tenseurs de la déformation élastiques.

$[C]$ et $[S]$ sont la rigidité et la conformité de tenseurs respectivement.

Dans les cristaux de symétrie cubique, il y a seulement trois constantes indépendantes de rigidité : c_{11} , c_{12} et c_{44} , d'où le tenseur de rigidité $[C]$ prend la forme suivante :

$$[C] = \begin{bmatrix} c_{11} & c_{12} & c_{12} & 0 & 0 & 0 \\ c_{12} & c_{11} & c_{12} & 0 & 0 & 0 \\ c_{12} & c_{12} & c_{11} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & c_{44} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & c_{44} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & c_{44} \end{bmatrix} \quad (\text{I.3})$$

Les conditions de stabilités sont :

$$c_{11} - c_{12} \geq 0 \quad (\text{I.4})$$

$$c_{11} + 2c_{12} \geq 0 \quad (\text{I.5})$$

$$c_{44} \geq 0 \quad (\text{I.6})$$

Références:

- [1] : S. Kittel, physique de l'état solide, édition Dunod, Paris (1998).
- [2]: S. Boucenna, mémoire de Magister, Université Ferhat Abbas Sétif (2010).
- [3] : http://cmcp.uca.ma/solide_cristallin/solide_ionique.htm.
- [4]: J. Pierre Colinge, F. Van de Wiele, physique des dispositifs semi-conducteurs De Boeck. Wesmael, Université Paris, Bruxelles (1996).
- [5]: N. W. Ashcroft, N. David Meriem, physique des solides, édition originale Saundetrs College Publishing (1976).
- [6]: J. M. Nye, Physical properties of crystals, Clarendon, Oxford (1972).

Chapitre II

La Théorie de la Fonctionnelle de la densité (DFT)

II. La Théorie de la Fonctionnelle de la Densité (DFT) :

II.1. L'équation de Schrödinger :

Toutes les informations que l'on peut obtenir sur un système constitué d'un ensemble de particules où ils existent des interactions entre les charges, sont trouvées dans la résolution de l'équation de Schrödinger qui s'écrit sous la forme suivante :

$$H\Psi = E\Psi \quad (\text{II.1})$$

L'opérateur Hamiltonien s'écrit sous la forme:

$$H = T_e + T_n + V_{e-n} + V_{e-e} + V_{n-n} \quad (\text{II.2})$$

Où:

$$T_e = -\frac{\hbar^2}{2} \sum \frac{\nabla_i^2}{m_i}$$

$$T_n = -\frac{\hbar^2}{2} \sum \frac{\nabla_k^2}{m_k}$$

$$V_{e-n} = \frac{1}{2} \sum_{i,j} \frac{e^2}{|r_i - r_j|}$$

$$V_{e-e} = -\sum_{i,k} \frac{Z_k e^2}{|r_i - r_k|}$$

$$V_{n-n} = \frac{1}{2} \sum_{k,l} \frac{e^2 Z_k Z_l}{|r_k - r_l|}$$

i et j : coordonnées des électrons.

k et l : coordonnées des noyaux.

m_k : la masse des noyaux considéré.

m_i : la masse des électrons.

r_i et r_k sont respectivement les distances entre noyau et électron.

La résolution de l'équation de Schrödinger est impossible pour les solides donc, il faut faire des approximations.

Un premier niveau d'approximation peut être atteint en considérant la différence de masse entre les électrons et les noyaux.

II.2. L'approximation de Born-Oppenheimer :

En 1927 Max Born et Born-Oppenheimer [1], ont proposé une approximation pour simplifier la résolution de l'équation de Schrödinger.

Cette dernière se base sur le fait que la masse d'un noyau est plus lourde que celle de l'électron, donc les électrons se déplacent beaucoup plus rapides que les noyaux. C'est-à-dire, on peut supposer que l'énergie cinétique des noyaux est égale à zéro et son énergie potentielle est constante.

Alors l'Hamiltonien réduit à :

$$H = T_e + V_{n-e} + V_{e-e} \quad (\text{II.3})$$

L'Hamiltonien ne contient alors que des contributions de types mono-électronique (T_e et V_{n-e}) et bi-électronique (V_{e-e}).

Où:

T_e : L'opérateur de l'énergie cinétique ($p^2/2m$).

V_{e-e} : Le potentiel d'interaction entre les électrons (potentiel de coulombe).

V_{e-n} : L'interaction entre électron – noyau.

L'équation de Schrödinger s'écrit :

$$\left[\frac{-\hbar^2}{2} \sum \frac{\nabla_i^2}{m_i} + \frac{1}{2} \sum_{i,j} \frac{e^2}{|r_i - r_j|} - \sum_{\alpha,\beta} \frac{Z_\alpha e^2}{|r_i - R_\alpha|} \right] \Psi_n = E_n \Psi_n \quad (\text{II.4})$$

R_α : Ne sont pas des variables.

La présence des interactions électron-électron, c'est à dire la dépendance des mouvements des électrons, rend cette approximation insuffisante pour résoudre l'équation de Schrödinger.

II.3 L'approximation de Hartree:

Cette approximation introduite par Hartree en 1928[3], réduit le problème d'électrons en interaction à un system d'électrons.

La fonction d'onde d'électrons Ψ_e sera écrite sous forme d'un produit des fonctions individuelles Ψ_i de toutes les particules constituant le système. :

$$\Psi_e(\vec{r}_i) = \prod_i^{N_e} \Psi_i(\vec{r}_i) \quad (\text{II.5})$$

$$H_e \Psi_e = E_e \Psi_e \quad (\text{II.6})$$

Où:

H_e : L'Hamiltonien mono-électronique

$$E_e = \sum_{i=1}^N \varepsilon_i \quad (\text{II.7})$$

ε_i : Les énergies proposent de l'électron (i)

E_e : L'énergietotale du système.

Alors l'Hamiltonien de chaque électron est :

$$H_i = \frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 + U_i(r_i) + V_i(r_i) \quad (\text{II.8})$$

Où:

$$U_i(r_i) = \iiint \frac{q^2 \rho_i(r')}{|r - r'|} d^3 r' \quad (\text{II.9})$$

$$\rho_i(r') = \sum_{i \neq j} |\Psi_j(r')| \quad (\text{II.10})$$

$U_i(r_i)$: Le potentiel produit par les noyaux.

$V_i(r_i)$: Le potentiel des noyaux produit par les autres électrons.

Donc le produit qui est écrit dans l'équation (II.6), mène en équation effective de Schrödinger, appelées équation de Hartree, pour chaque Ψ_i :

$$\left[\frac{-\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 - \sum_{i,j} \frac{e^2 Z_k}{|r_i - r_k|} + e^2 \sum_{i \neq j} \frac{|\Psi_j(r)|}{|r_i - r|} d_r \right] \Psi_i(r) = \varepsilon \Psi_i(r) \quad (\text{II.11})$$

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

Le principe d'exclusion de Pauli [2] n'est pas pris en compte dans cette fonction, pour cela il faut incorporer le spin ce qui est l'approximation de Hartree-Fock.

II.4. L'approximation de Hartree-Fock :

La méthode de Hartree-Fock [4] permet de donner une solution approximative de l'équation de Schrödinger à un système composé des électrons et des noyaux.

La fonction d'onde est alors écrite comme un déterminant de Slater [5], qui prend en compte l'asymétrie de la fonction d'onde:

$$\Psi_i(r) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \Psi_1(r_1) & \Psi_1(r_2) & \dots & \Psi_N(r_2) \\ \Psi_2(r_1) & \Psi_2(r_2) & \dots & \Psi_N(r_2) \\ \Psi_3(r_1) & \Psi_3(r_2) & \dots & \Psi_N(r_2) \end{vmatrix} \quad (\text{II.12})$$

Où : $\frac{1}{\sqrt{N!}}$ est la constante de normalisation.

Alors l'équation de Hartree-Fock s'écrit sous la forme suivante :

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 + e^2 \sum_{i,k} \int \frac{|\Psi_j(r)|^2}{|r_i - r_j|} dr - e^2 \sum_{i \neq j} \frac{Z_k e^2}{|r_i - R_k|} \right] \Psi_i(r_i) - e^2 \sum_{\alpha} \frac{\Psi_j^*(r_i) \Psi_j(r_i) \Psi_i(r_{\alpha})}{|r_i - r_j|} dr_i = \varepsilon \Psi_i(r_i) \quad (\text{II.13})$$

Malgré le dernier terme qui est le terme d'échange, cette approximation ignore la corrélation qui existe entre les électrons. L'inclusion de cette corrélation est faite par la théorie de la fonctionnelle de la densité.

II.5. La théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) :

L'idée originale de cette méthode est due aux travaux de Thomas [6] et Fermi [7], où elle exprime toutes les limites de l'énergie totale (énergie cinétique, électrostatique) en terme de densité d'électrons. Cette théorie dépend de la conversion d'un système à comportement uniforme avec densité fixe.

La densité d'électrons a commencé à être utilisée comme variable de base pour écrire les propriétés d'un système depuis la découverte de la structure électronique de

la matière, mais elle n'a été prouvée qu'après les deux théories de base de Hohenberg et khon en 1964[8], puis khon et Sham en 1965[9], ce qui expliquent clairement la méthodologie d'application de la DFT.

II.5.1. Les théories de Hohenberg et kohn :

Les théories de Hohenberg et khon se rapportent aux systèmes d'électrons (fermions) dans un champ externe $V_{ext}(r)$ tel que celui produit par les noyaux .Ces deux théories sont:

- Le premier théorème de Hohenberg et khon prouve que pour tout système de particules en interaction, l'énergie totale de l'état fondamental E est une fonctionnelle unique de la densité de particules $\rho(r)$; avec un potentiel extérieur donné, alors la fonctionnelle de l'énergie totale de l'état fondamental s'écrit sous la forme: $E = E[\rho(r)]$.
- Le deuxième théorème de Hohenberg et Kohn découle du fait que, la fonctionnelle de l'énergie totale de tout système à plusieurs particules possède un minimum $E(\rho_0) = \min E(\rho)$ qui correspond à l'état fondamental et à la densité de particules de l'état fondamental.

II.5.2. Les équations de Kohn et Sham :

Les équations de Khon et Sham fournissant un moyen pratique de calculer la densité électronique et l'énergie totale d'un groupe d'électrons en interaction entre eux dans un potentiel externe.

Kohn et Sham ont montré que la densité d'état de l'état fondamental d'un groupe composé de N électrons en interaction peut être calculée avec la présence d'un potentiel externe. Ils ont permet de faire de la DFT une méthode d'application pour calculer l'énergie de l'état fondamental d'un système électronique basé sur l'idée suivante :

Le gaz électronique peut être exprimé en termes de particules impliquées dans la réaction, et définis comme une fonction d'onde à une seule particule.

Dans l'état fondamental les particules ont la même densité et de la même valeur énergétique $E(\rho)$ d'un vrai gaz électronique.

$$H_{KS} \Psi_i = [T_e(r) + V_{eff}(r)] \Psi_i = E_i \Psi_i \quad (II.14)$$

$$V_{eff}(r) = V_{ext}(r) + V_H(r) + V_{xc}(r) \quad (II.15)$$

$$V_H(r) = e^2 \int \frac{\rho(r')}{|r-r'|} dr'^3 \quad (II.16)$$

$$V_{xc}(r) = \frac{6E_{xc} \rho(r)}{6\rho(r)} \quad (II.17)$$

Où:

$V_{xc}(r)$: Le potentiel d'échange et corrélation des électrons

$V_H(r)$: Le potentiel de Hartree qui permet de calculer l'énergie d'interaction entre les électrons

$T_e(r)$: L'énergie cinétique du système

$V_{eff}(r)$: Le potentiel effectif

Les théories de Hohenberg et kohn, ainsi que l'évolution qui a conduit aux équations de Kohn et Sham mono-particules sont très strictes et sont obtenues sans recourir à des approximations. Cependant le terme d'échange et de corrélation qui apparait dans les équations rend toute solution précise impossible, car sa forme analytique est inconnue.

II.5.2.1. L'approximation de la densité locale (LDA) :

Cette approximation définie comme une base toutes les fonctionnelles d'échange et de corrélation, qui considère que la densité électronique de l'objet étudié est localement similaire à la densité du gaz d'électron homogène.

On écrit:

$$E_{xc}^{LDA} = \int dr^3 \rho(r) \varepsilon_{xc}[\rho(r)] \quad (II.18)$$

Dans le cas des matériaux magnétique le spin est inséré, donc LDA est étendue au LSDA (l'approximation de la densité de spin local) [10], où l'énergie d'échange et de corrélation E_{xc} devient une fonctionnelle des deux densités des spins haut et bas.

$$E_{xc}^{LDA}(\rho\uparrow, \rho\downarrow) = \int \rho(r) \varepsilon_{xc}(\rho\uparrow(r), \rho\downarrow(r)) d^3r \quad (\text{II.19})$$

$$\varepsilon_{xc}(r) = \varepsilon_{xc}[\rho(r)] \quad (\text{II.20})$$

E_{xc} : La densité d'énergie d'échange et de corrélation.

II.5.2.2. L'approximation du gradient généralisé (GGA) :

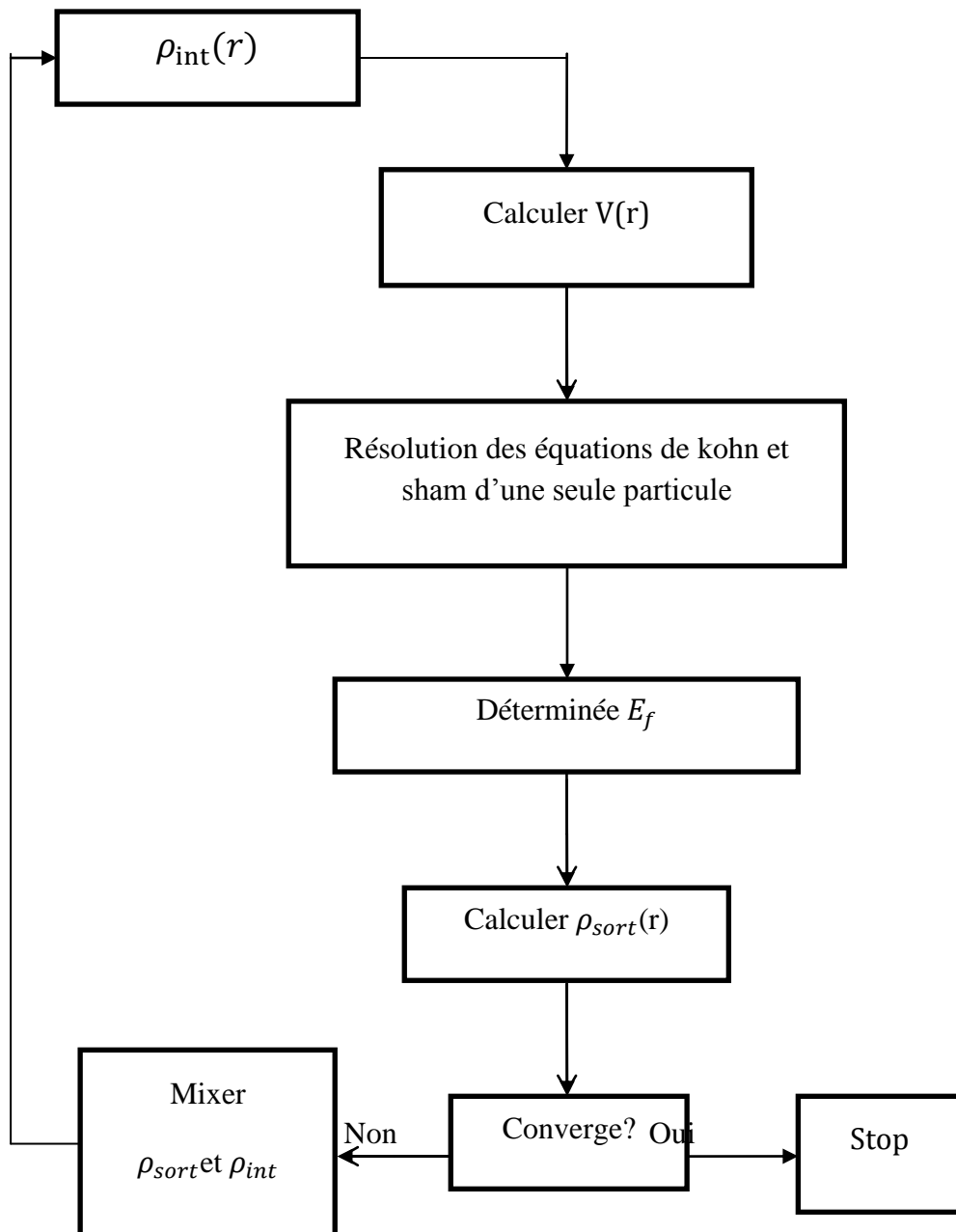
Les difficultés rencontrées avec LDA nécessitent la recherche d'une autre approximation, cette approximation est celle du gradient généralisé (GGA) [11]. Où le terme d'échange et de corrélation dépend à la fois de la densité et de son gradient :

$$E_{xc}^{GGA}(\rho) = \int \rho(r) \varepsilon_{xc}[\rho(r), |\nabla\rho(r)|] d^3r \quad (\text{II.21})$$

II.6. La résolution des équations de Khon et Sham:

Les équations de Khon-Sham sont résolues de manière interactive en utilisant le cycle d'itérations auto-cohérent, montré dans la figure(I.1).

On commence par saisir la densité de la charge initial $\rho_{int}(r)$, ensuit la nouvelle densité de charge $\rho_{sort}(r)$ qui est construite avec les valeurs propres de l'équation séculaire en utilisant la densité de charge total $\rho(r)$ et calculer le potentiel pour résoudre les équations de Khon-Sham et déterminer E_f et calculer $\rho_{sort}(r)$.



Figure(II.1):Le cycle des calculs self-consistent pour la résolution des équations de kohn-Sham.

Références :

- [1]:M.Born.J.R.Oppenheimer.Ann.phys. 87. 457(1927).
- [2]:W. Pauli. Phys. Rev 58,719(1940).
- [3]:D. R. Hartree, Proc. Comb.Phil.Soc. 24. 89(1928).
- [4]:V.Fock , Z. Phys. 61.126,795 (1930).
- [5]:J.C. Slater, Phys. Rev 81,385(1951).
- [6]:L.H. Thomas, Proc. Cambridge Philos.Soc23, P 542 (1928).
- [7]:E.fermi.Z.Phys,48 3 (1928).
- [8]:P.Hohenberg,W. Khon , Phys.Rev.B136,846(1964).
- [9]:W. Khon and L. J. Sham, Phys. RevA140, P1133(1965).
- [10]:J.P. Perdew.Y. Wang, Phys, Rev. B 45 13244(1992).
- [11] :A. Boumaza, thèse de doctorat .Univ. Annaba . Algerien (2014).

Chapitre III

La méthode linéaire des ondes planes augmentées (FP-LAPW)

III. La méthode linéaire des ondes planes augmentées FP- LAPW :

III.1. Le potentiel muffin-tin :

Le but de cette approximation est d'obtenir une solution de l'équation Schrödinger, cette dernière se fait dans la région sphérique en coordonnées sphériques, et dans la région interstitielle, l'équation admet des ondes planes comme solution. En conséquence, cette approximation donne un outil efficace et simple au même temps.

Donc, on divise le cristal en deux régions, comme le montre la figure (III.1):

Une sphère S de rayon R_{MT} centrée sur le noyau de chaque atome appelée « sphère muffin tin », et l'espace restant à l'extérieur de ces sphères appelé la région interstitielle.

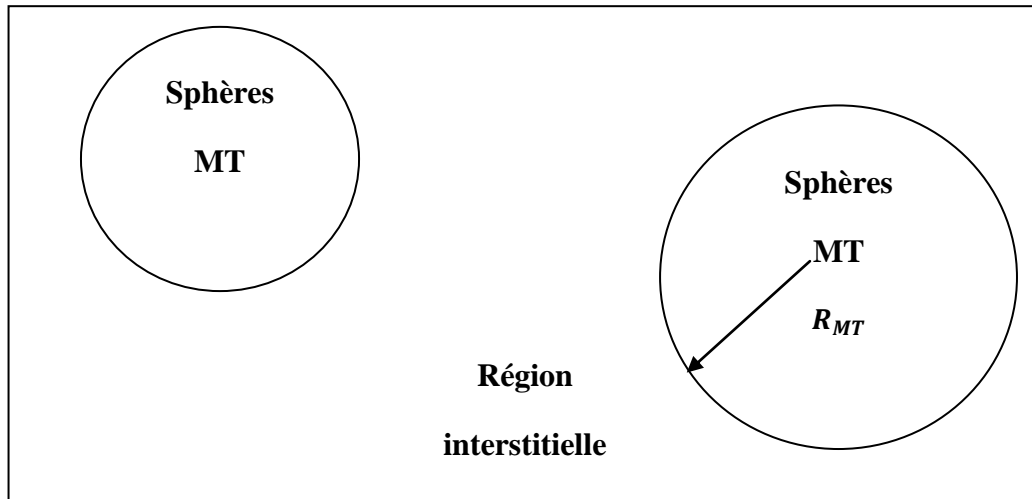


Figure (III.1): Représentation du potentiel « Muffin-tin ».

III.2. La méthode des ondes planes augmentées (APW) :

En 1973, Slater [1] a exposé la méthode des ondes planes augmentées APW [2], qui est basée sur l'approximation Muffin-tin.

Le potentiel « muffin-tin » s'écrit comme suit:

$$V(r) = \begin{cases} v(r) & r > R_{MT} \\ C^{cte} & r < R_{MT} \end{cases} \quad (III.1)$$

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

Des solutions radiales de l'équation de Schrödinger à l'intérieur de la sphère MT et des ondes planes dans la région interstitielle.

Dans ce cas la fonction d'onde $\phi(r)$ s'écrit sous la forme:

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

Où:

R_{MT} : Le rayon de la sphère MT.

Ω : Le volume de la cellule élémentaire.

C_G et lm : Les coefficients de développement en ondes planes et en harmonique sphérique Y_{lm} respectivement.

K : Le vecteur d'onde de zone de Brillouin irréductible.

G : Le vecteur de l'espace réciproque.

Y_{lm} : Les harmoniques sphériques.

$\{lm\}$: L'index du moment angulaire.

Notons que l'origine des coordonnées sphériques est prise au centre des sphères, puisque le potentiel possède la symétrie sphérique.

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

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

Où:

$V(r)$: Le potentiel Muffin-tin.

E_l : L'énergie de linéarisation.

Les fonctions radiales définies par l'équation précédente, sont orthogonales à tous états propres du cœur mais cette orthogonalité disparaît à la limite des sphères.

Les coefficients doivent être développés en fonction des coefficients C_G des ondes planes existantes dans la région interstitielle.

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

J_l : Les fonctions de Bessel à l'ordre l .

III.3. La méthode linéaire des ondes planes augmentées (FP-LAPW) :

La méthode linéaire des ondes planes augmentées (FP- LAPW) [3], développée par l'équipe de Schwartz [4], pour résoudre les problèmes rencontrés dans la méthode APW en modifiant les fonctions de base.

A l'intérieur des sphères, Anderson [5] a utilisé des combinaisons linéaires des fonctions radiales U_l et leurs dérivées par rapport à l'énergie.

Les fonctions U_l et les fonctions des ondes planes sont définies comme dans la méthode APW, ainsi la nouvelle base (LAPW) s'écrit:

$$\phi(r) = \begin{cases} \frac{1}{\sqrt{\Omega}} \sum_G C_G e^{i(G+K)r} & r < R_{MT} \\ \sum_{lm} [A_{lm} U_l(r) + B_{lm} U'_l] Y_{lm}(r) & r > R_{MT} \end{cases} \quad (\text{III.5})$$

Les fonctions radiales doivent satisfaire l'équation suivante:

$$\left\{ \frac{-d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} + v(r) - E_l \right\} r U'_l(r) = r U_l(r) \quad (\text{III.6})$$

Les coefficients B_{lm} correspondent à la fonction U_l , ils sont de même nature que A_{lm} .

Si E_l diffère un peu de l'énergie de bande, une combinaison linéaire produira mieux la fonction radiale

Alors on peut écrire la fonction U_l en fonction de sa dérivée U'_l et de l'énergie E_l .

$$U_l(r) = U_l(\varepsilon_1, r) + (\varepsilon_1, E_l) r U'_l(r) + 0 ((\varepsilon - E_l)^2) \quad (\text{III.7})$$

Où:

$0((\varepsilon - E_l)^2)$: Représente l'erreur quadratique énergétique.

Cette procédure est moins bonne que celle de la méthode des APW. Les erreurs introduites dans le calcul de la forme des fonctions d'onde et de l'énergie de bande sont de l'ordre de $(\varepsilon - E_l)^2$, $(\varepsilon - E_l)^4$ respectivement.

La méthode LAPW est une modification de la méthode APW pour résoudre les problèmes rencontrés dans cette dernière, parmi ces problèmes on cite:

- Les expressions des coefficients A_{lm} contiennent le terme V ou d'animateur, il est donc possible de trouver des valeurs de l'énergie ε à la surface de la sphère MT pour lesquelles la fonction V s'annule, dans ce cas les fonctions radiales et les ondes planes surtout découplées c'est ce qu'on appelle « le problème d'asymptote ».
- Le manque de liberté vibrationnelle: les APW sont des solutions de l'équation de Schrödinger seulement pour $E = \varepsilon_l$.
- Dans la méthode LAPW l'énergie des bandes aux points K est obtenue par une simple diagonalisation.

En remarque que cette approximation est très bonne pour les matériaux qui ont la structure cubique à faces centrées, et de moins en moins satisfaisante avec la diminution de symétrie du matériau [4].

III.4. Les énergies de linéarisation E_l :

Le choix de l'énergie de linéarisation E_l n'est pas toujours facile, si E_l est égal à l'énergie de la bande. La méthode LAPW est réduite à la méthode APW et les erreurs trouvées dans la fonction d'onde sont de l'ordre de $(\varepsilon - E_l)^2$, ainsi que dans les énergies de bande sont de l'ordre de $(\varepsilon - E_l)^4$.

Alors pour obtenir de bons résultats, il faut que le choix du paramètre d'énergie E_l soit au centre de la bande.

On peut optimiser le choix de ce paramètre E_l en calculant l'énergie totale du système pour plusieurs valeurs de E_l et en sélectionnant le paramètre qui donne la plus basse énergie.

Les fonctions $U_l Y_{lm}$ et $U'_l Y_{lm}$ sont orthogonales, mais cette condition n'est satisfaite que dans le cas où il n'y a pas d'états de cœur avec le même moment angulaire, donc LAPW dépend du choix de E_l .

Le chevauchement entre les états du cœur et les fonctions de base LAPW conduit à l'apparition de ce qu'on appelle les bandes fantômes dans le spectre d'énergie. La solution de ce problème consiste à augmenter les rayons des sphères Muffin-tin.

III.5. Détermination des fonctions de base :

Les fonctions de base de la méthode LAPW sont des ondes planes dans la zone interstitielle et des fonctions radiales et leurs dérivées à l'intérieur des sphères MT.

La construction des fonctions de base de cette méthode revient à déterminer:

- Les fonctions radiales $U_l(r)$ et leurs dérivées par rapport à l'énergie.
- Les coefficients A_{lm} et B_{lm}

On remarque qu'il y a deux types de fonction:

- Fonctions radiales non relativistes.
- Fonctions radiales relativistes.

III.5.1. Les fonctions radiales non relativistes :

Dans ce cas les fonctions radiales $U_l(r)$ sont des solutions de l'équation de Schrödinger avec un potentiel sphérique et pour une énergie de linéarisation E_l .

$$\left\{ -\frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} + V(r) - E_l \right\} r U_l(r) = 0 \quad (\text{III.8})$$

Avec:

$V(r)$: est la composante sphérique du potentiel dans la sphère MT pour $l=0$.

En appliquant la condition aux limites $U_l(r) = 0$, la dérivée par rapport à l'énergie E_l est:

$$\left\{ -\frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} + V(r) - E_l \right\} r U'_l(r) = r U_l(r) \quad (\text{III.9})$$

Les solutions radiales doivent être normalisées la sphère MT

$$\int_0^{R_a} r^2 U_1^2(r) dr = 1 \quad (\text{III.10})$$

U_l : Une solution homogène de l'équation inhomogène (III.9)

$$h U'_l - E U'_l = U_l \quad (\text{III.11})$$

En utilisant la condition de normalisation (III.11) il apparait que la fonction et sa dérivée sont orthogonales:

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

La fonction U_l' est normalisée :

$$N_l = \int_0^{R_\alpha} [r U_l'(r)]^2 dr = 1 \quad (\text{III.13})$$

La fonction de normalisation peut être remplacée par l'équation suivant:

$$R_\alpha^2 [\dot{U}_l(R_\alpha) U_l'(R_\alpha) - U_l(R_\alpha) U_l'(R_\alpha)] = 1 \quad (\text{III.14})$$

Ou

$$U_l'(E, r) = \left\{ \frac{\partial U_l(E, r)}{\partial r} \right\} \quad (\text{III.15})$$

$$U_l(E, r) = \left\{ \frac{\partial U_l(E, r)}{\partial E} \right\} \quad (\text{III.16})$$

Cette équation sert à déterminer numériquement les fonctions $U_l(r)$ et $U_l'(r)$ avec cette normalisation on peut développer U_l sous la forme:

$$U_l(E + \delta) = U_l(r) + \delta U_l'(E) + \dots \quad (\text{III.17})$$

Avec ce choix la norme de $U_l'(r)$, soit $\|U_l'(r)\|$ indiqué l'ordre de grandeur de l'énergie E_l et E_n acceptable selon Anderson quand:

$$\|U_l'(r)\| |E_l - E| \leq 1 \quad (\text{III.18})$$

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

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

Les deux premières options sont les plus utilisées.

III.5.2 Les fonctions radiales relativistes :

Dans la méthode FP-LAPW, Les effets relativistes sont pris en compte à l'intérieure de la sphère MT et sont négligés dans la région interstitielle [6], puisque les corrections relativiste sont importantes uniquement lorsque la vitesse de l'électron et du même ordre de grandeur que la vitesse de la lumière. Les effets relativistes sont pris en compte à l'intérieur. Dans la région interstitielle la vitesse de l'électron est limitée par le cut-off dans l'espace de K [7]. par conséquent les fonctions radiales sont les composantes de l'Hamiltonien correspondant:

$$H_D = c\alpha p + (\beta - 1)mc^2 + V(r) \quad (\text{III.19})$$

Où :

c: La vitesse de lumière.

p: L'impulsion.

m: La masse des électrons.

α et β : Deux matrices données par :

$$\alpha = \begin{pmatrix} 0 & \sigma \\ \sigma & 0 \end{pmatrix} ; \quad \beta = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix} \quad (\text{III.20})$$

Ou

σ : La matrice de Pauli.

ψ : Les vecteurs propres de H_D , ils s'écrivent à l'aide des deux fonctions \emptyset et χ :

$$\psi = \begin{pmatrix} \emptyset \\ \chi \end{pmatrix} \quad (\text{III.21})$$

\emptyset : Appelée la grande composante de la fonction d'onde et χ la petite.

L'équation de Schrödinger conduit à:

$$c(\sigma p)\chi = (\varepsilon - V)\emptyset \quad (\text{III.22})$$

$$C(\sigma p)\emptyset = (\varepsilon - V + 2mc^2)\chi \quad (\text{III.23})$$

A partir de ces deux équations on obtient:

$$\frac{1}{2m}(\sigma\rho)\left(1+\frac{\varepsilon-V}{2mV^2}\right)^{-1}(\sigma\rho)\phi + V\phi = \varepsilon\phi \quad (\text{III.24})$$

En utilisant l'approximation:

$$\left(1+\frac{\varepsilon-V}{2mV^2}\right)^{-1} \approx 1 - \frac{\varepsilon-V}{2mc^2} \quad (\text{III.25})$$

Avec

$$pV = Vp - i\hbar\nabla V \quad (\text{III.26})$$

On obtient l'équation différentielle vérifiée par ϕ :

$$\left[\left(1 - \frac{\varepsilon-V}{2mc^2}\right)\frac{p^2}{2m} - V\right]\phi - \frac{\hbar^2}{2m^2c^2}(\nabla V\nabla\phi) + \frac{\hbar^2}{4m^4c^2}(\sigma[\nabla V, p]\phi) = \varepsilon\phi \quad (\text{III.27})$$

Lorsque le potentiel une symétrie sphérique l'équation devient:

$$\left[\frac{p^2}{2m} + V - \frac{p^4}{8m^4c^2} - \frac{\hbar^2}{4m^2c^2}\frac{dV}{dr}\frac{\partial}{\partial r} + \frac{1}{2m^2c^2}\frac{1}{r}\frac{dV}{dr}(\vec{L}\cdot\vec{S})\right]\phi = \varepsilon\phi \quad (\text{III.28})$$

Les deux premiers termes correspondent à l'équation de Schrödinger non relativiste et les deux dernières proviennent respectivement de la correction de masse de Darwin [6]. Le dernier terme il correspond au couplage spin orbite, et à cause de ce dernier terme, ψ_n n'est pas plus une fonction propre.

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

$$\psi_{nk} = \begin{bmatrix} g_k x_{nk} \\ -f_k \sigma_r x_{k\mu} \end{bmatrix} \quad (\text{III.29})$$

Et les fonctions f_k et g_k vérifient les équations radiales suivantes:

$$\frac{df_k}{dr} = f'_k = \frac{1}{c}(V - E)g_k + \left(\frac{k+l}{r}\right)f_k \quad (\text{III.30})$$

$$\frac{dg_k}{dr} = g'_k = -\left(\frac{k+l}{r}\right)g_k + 2Mc f_k \quad (\text{III.31})$$

Ou:

$$M = m + \frac{1}{2c^2}(E - V) \quad (\text{III.32})$$

k: Le numéro quadratique relativiste donné par l, j et $x_{k\mu}$ est L'opérateur de spin.

m et C : La masse et la vitesse de la lumière.

Le traitement des deux équations couplées (III.30) et (III.31) donne:

$$\left(\frac{-1}{2M}\right) \left[g_k'' + \frac{2}{r} g_k' - \frac{l(l+1)}{r} g_k \right] - \frac{V' g_k'}{4M^2 c^2} + V g_k - \frac{k+1}{r} \frac{V' g_k'}{4M^4 c^2} = E g_k \quad (\text{III.33})$$

Le dernier terme qui représente le couplage spin-orbite et qui dépend de la valeur de k (k=1). ou (k= -(l+1)) est négligeable 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 harmonie [8].

Dans cette technique on utilise une nouvelle fonction:

$$\phi_k = \frac{1}{2Mc} g_k' \quad (\text{III.34})$$

qui donne, compte tenu de l'équation (III.31)

$$f_k = \phi_k + \frac{1}{2Mc r} (k+1) g_k' \quad (\text{III.35})$$

On négligeant le dernier terme dans l'équation (III.33) et en remplaçant g_k' par sa valeur, on obtient l'expression:

$$\phi_l' = -\frac{2}{r} \phi_r' + \left[\frac{l(l+1)}{2Mc r^2} + \frac{1}{c} (V - E) \right] g_l \quad (\text{III.36})$$

Dans laquelle on remplace l'indice par l. Les équations (III.34) et (III.35) forment un système d'équations couplées dont la résolution est la même que celle utilisée pour l'équation radiale standard de Dirac.

Donc l'équation (III.29) devient:

$$\psi_{k\mu} = \begin{bmatrix} \tilde{\varphi} \\ \tilde{\chi} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} g_l \chi_{\mu k} \\ -i \left(-\phi_l + \frac{k+1}{2Mc r} g_l \right) \sigma_r \chi_{\mu k} \end{bmatrix} \quad (\text{III.37})$$

Et l'équation (III.27) s'écrit avec le nombre quantiques l, m:

$$\psi_{lms} = \begin{bmatrix} g_l Y_{lm} \chi_s \\ -\frac{i}{2mc} \sigma_r \left(-g_l' + \frac{1}{r} g_l \sigma_L \right) Y_{lm} \chi_s \end{bmatrix} \quad (\text{III.38})$$

Ou

χ_s : L'opérateur de spin non relativiste (spin-haut, spin-bas).

Pour faciliter la résolution des équations séculaires relativistes (III.35) et (III.36) Louks [9] définit les fonctions suivantes:

$$\begin{cases} p_1 = r g_l \\ Q_1 = r c \phi \end{cases} \quad (\text{III.39})$$

Alors

$$P_l' = 2MQ - \frac{1}{r} P_l \quad (\text{III.40})$$

$$Q_l' = \frac{1}{r} Q_l \left[\frac{l(l+1)}{2Mr^2} + (V - E) \right] P_1 \quad (\text{III.41})$$

Ces équations peuvent être résolues numériquement de la même façon que celle utilisée pour l'équation de Schrödinger non relativiste à l'aide de la condition à limites suivantes:

$$\lim_{r \rightarrow 0} \frac{Q}{P} = c \frac{[l(l+1) + (2Z/c)^2]^{1/2} - 1}{(2Z/c)} \quad (\text{III.42})$$

Le terme de spin-orbite:

$$\left(\frac{V'}{4M^2 c^2} \right) (k + l)p \quad \text{Est alors ajouté à l'équation (III.41).}$$

La dérivée par rapport à l'énergie conduit à des équations semblables à celles du cas non relativiste:

$$p_l' = 2[MQ_l + MQ_l] + \frac{1}{r} p_l' \quad (\text{III.43})$$

$$Q_l' = \frac{-1}{r} Q_l' + \left[\frac{l(l+1)}{2Mr^2} + (V - E_l) \right] p_l' - \left[\frac{l(l+1)M'}{2M^2 r^2} + 1 \right] p_1 \quad (\text{III.44})$$

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 de l'élément de matrice.

Cependant, à la surface de la sphère, la composante f_l disparaît et il ne reste plus que la composante g_l et sa dérivée.

Dans le cas où on tient compte des effets spin orbite :

$$\langle lms|H|l'm's'\rangle = \varepsilon_{lms}\langle lms|l'm's'\rangle + \varepsilon_{\mu'} \int d^3r \frac{g_l^2}{(2Mc)^2} \left(\frac{1}{r} V'\right) (\chi_s^+ Y_{lm}^* \sigma \cdot L Y_{l'm'} \chi_{s'}) \quad (\text{III.45})$$

$$N_l = \int dr r^2 \left\{ g_l^2 + \frac{1}{(2Mc)^2} \left[g_l' + \frac{l(l+1)}{r^2} g_l^2 \right] \right\} \quad (\text{III.46})$$

$$s_l = \int dr r^2 \frac{1}{(2Mc)^2} \left[2g_l g_l' + \frac{1}{r^2} g_l^2 \right] \quad (\text{III.47})$$

Le deuxième terme dans les équations (III.45) et (III.46) provient de l'interaction spin-orbite.

III.5.3. Les coefficients A_{lm} et B_{lm} :

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

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

$$\phi(K_n) = \frac{1}{\Omega^{1/2}} e^{(ik_n \cdot r)} \quad (\text{III.48})$$

Où: $K_n = k + K_n$

Ω : Le volume de la cellule élémentaire

k : Le vecteur d'onde

k_n : Le vecteur du réseau réciproque.

$$\phi(K_n) = \sum_{lm} [A_{lm} U_{lm}(E_l) + B_{lm} U'(E_l)] \cdot Y_{lm}(r) \quad (\text{III.49})$$

Les conditions aux limites à la surface de la sphère MT permet d'utiliser un développement en ondes planes de Rayleigh [7].

$$\phi(K_n, R_a) = \frac{4\pi}{\Omega^2} \sum_{lm} i^l j(K_n; R_a) Y_{lm}^*(K_n) Y_{lm}(R_a) \quad (\text{III.50})$$

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

$$\phi(K_n; R_a) \cdot A_{lm}(K_n) = \frac{4\pi}{\Omega^2} R_a^2 i^l Y_{lm}^*(K_n) a_1 \quad (\text{III.51})$$

Où:

$$a_1 = \frac{U_l' \left(\frac{d}{dr} \right) j_l(k_n R_a) - \left(\frac{dU_l'}{dr} \right) j_l(k_n R_a)}{R_a^2 \left[\left(\frac{dU_l}{dr} \right) U_l' - U_l \left(\frac{dU_l'}{dr} \right) \right]} \quad (\text{III.52})$$

Et

$$B_{lm}(K_n) = \frac{4\pi}{\Omega^2} R_l^2 i^l Y_{lm}^*(k_n) b_l(k_n) \quad (\text{III.53})$$

Où:

$$b_1 = \frac{\left(\frac{dU_l}{dr} \right) j_l(k_n R_a) - U_l \left(\frac{d}{dr} \right) j_l(k_n R_a)}{R_a^2 \left[\left(\frac{dU_l}{dr} \right) U_l' - U_l \left(\frac{dU_l'}{dr} \right) \right]} \quad (\text{III.54})$$

Et compte tenu de l'équation (III.17). Les équations deviennent (III.51), (III.52), (III.53):

$$A_{lm}(k_n) = \frac{4\pi}{\Omega^2} R_l^2 i^l Y_{lm}^*(k_n) a_l(k_n) \quad (\text{III.55})$$

$$a_1(k_n) = [U_l' j_l'(n) - U_l' j_l(n)] \quad (\text{III.56})$$

$$B_{lm}(K_n) = \frac{4\pi}{\Omega^2} R_l^2 i^l Y_{lm}^*(k_n) B_l(k_n) \quad (\text{III.57})$$

et (III.54) devienne

$$b_1(k_n) = [U_l' j_l(n) - U_l j_l'(n)] \quad (\text{III.58})$$

III.6. Représentation de la densité de charge et du potentiel :

Dans la méthode LAPW le potentiel est à tous électrons, et pour résoudre les équations de Kohn et Sham [10]. Il faut faire un choix précis pour le potentiel effectif qui comprend le terme colombien $V_H(r)$ et le terme d'échange et de corrélation.

$$V(r) = \begin{cases} \sum_k V_k e^{ikr} \\ \sum_{lm}^k V_{lm}(r) Y_{lm}(r) \end{cases} \quad (\text{III.59})$$

Cette forme assure la continuité du potentiel à la surface de la sphère muffin-tin.

Afin de simplifier la synthèse de la densité de charge et réduire la matrice Hamiltonien ; l'utilisation des symétries du réseau est nécessaire. Dans la méthode LAPW, on ne 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.

III.6.1. Le potentiel d'échange et de corrélation :

On peut déterminer le potentiel d'échange et corrélation en utilisant les deux approximations de la densité locale LDA et du gradient généralisé GGA, ce potentiel est linéaire contrairement au potentiel Colombien. Alors il doit être illustré dans l'espace réel ou il est diagonal.

A chaque point de la maille le potentiel d'échange et de corrélation est calculé, en utilisant la transformation de la Fourier rapide (FFT) [11], pour obtenir la représentation de la charge interstitielle et par la suite pour transformer V_{xc} de l'espace réel à la représentation d'onde plane.

La même procédure est appliquée avec des valeurs différentes de ρ est un potentiel à symétrie sphérique à l'intérieur des sphères.

III.6.2. Le potentiel coulombien :

La somme du potentiel de Hartree et du potentiel nucléaire, le terme coulombien $V_c(r)$ est déterminée par l'équation de Poisson à partir de la densité de charge:

$$\nabla^2 V_c(r) = 4\pi(r) \quad (\text{III.60})$$

La résolution de cette équation se fait avec la méthode dite de pseudo charge [12] basée sur deux observations suivantes:

- ✓ La densité de charge est continue, elle varie rapidement dans les sphères et sa variation dans la région interstitielle est lente.
- ✓ Le potentiel coulombien dans la région interstitielle dépend à la fois de la charge interstitielle et des multiples de la charge à l'intérieur de la sphère.

III.7. La structure du code WIEN 2K :

La méthode FP-LAPW est introduite dans le code Wien2k qui est développé à l'institut de chimie de l'Université technique de Vienne par Blaha [13] et ces Collaborations.

Ce programme permet d'étudier les propriétés des cristaux, il se compose de plusieurs programmes indépendants pour effectuer des calculs des structures électroniques et structurales. Le calcul se fait en trois étapes:

III.7.1. L'initialisation :

- ✓ La création du fichier (case. struct) qui contient le paramètre du réseau, les rayons MT et la structure cristalline.
- ✓ **NN**: un sous-programme permettant de calculer les distances entre les plus proches voisins et les positions équivalentes ainsi que la détermination de rayon des sphères atomiques.
- ✓ **LSTART**: produit des densités électroniques des atomes libres et déterminer comment les différentes orbitales seront traitées dans les calculs de structure de bande.
- ✓ **SYMMETRY**: il génère les opérations de la symétrie du groupe spatial, déterminer le groupe produit des sites atomiques individuels et déterminer les matrices de rotation locale.
- ✓ **KGEN**: il génère des points spéciaux dans la partie irréductible de la première zone de Brillouin.
- ✓ **DSTART**: il génère une densité de départ pour le cycle SCF par la superposition des densités atomiques générées dans LSTART.

III.7.2. Le cycle auto-cohérent SCF :

Les étapes de l'initialisation sont établies pour la préparation du cycle auto-cohérent qui se fait avec un scripte des programmes comme suit.

- ✓ **LAPW0**: calcul le potentiel total à partir de la densité générée par LSTART.
- ✓ **LAPW1**: calcul les bandes de valence, les valeurs propres et les vecteurs propres.
- ✓ **LAPW2**: calcule les densités de valences.
- ✓ **LCORE**: calcule états du cœur et les densités.
- ✓ **MIXER**: mélange la densité d'entrée et de sortie et vérifier le critère de convergence.

III.7.3. Le calcul des propriétés :

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

- ✓ **OPTIMISE**: ce programme détermine l'énergie totale en fonction du volume pour trouver le paramètre de réseau et le module de compressibilité.

- ✓ **LAPW5**: ce programme génère la densité de charge.
- ✓ **TETRA**: ce programme détermine la densité d'état total et partielle.
- ✓ **SPAGHETTI**: ce programme calcule la structure des bandes.
- ✓ **-OPTIC**: calcul des propriétés optiques.

Référence :

- [1]: J. C. Slater, Phys.51 846 (1937).
- [2]: Im, Tsidilkoviski, band sturcture of sein –coreduction 1935(1982)
- [3]: D. Singh, planes waves, pseudo-potentials and the LAPW method, (Klumar Academic Publishers (1994).
- [4]:G.K.H.Madersen,P. Blaha, K. Schwartz, EsjöstedtL. Nordstrom, phys. Rev. BCond. Matter Mater .Phys.64.19.1951341-1951349(2001).
- [5]:O. K. Anderson,Phys,rev,B12 3060(1975).
- [6]: P. Novak. “Calculation of spin-orbit coupling”, Institute of physics, Cukrovanick 10, 16253 praha6, GzechRe publique.
- [7]:S. Ouendadj, thèse de doctorat Univ. Annaba. Algérie (2010).
- [8]:D.D. koelling and G.O.Arbman,J.Phys.5,2041,(1975)
- [9]: T. louks, The Augmented plane ware méthode (Benjami, New York)(1967)
- [10]: W. Kohn, L. J. Sham, Phy. Rev. B140, 1133 (1965).
- [11]:R.C.S ingelton,IEEETrans,Audo Electroacoust.AU.17,(1969
- [12]:F. Elhaj Hassan, thèse de doctorat Univ, Metz France (2000)
- [13]: P. Balaha, k. Schwartz,G. K. H. Madsen, D. Kvasncka, J. Luittz.WIEN2K,Anaugmented plane Wave local, orbitals program for calculating crystal properties ,Karlheinz.

Chapitre IV

Résultats et discussions

IV. Résultats et discussions :

IV.1. Détails de calcul :

Nos calculs ab-initio sont exécutés avec la méthode linéaire des ondes planes augmentées (FP-LAPW) [1] et cela afin de résoudre les équations de Kohn-Sham. Cette méthode est basée sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) [2], cette dernière est implémentée dans le code Wien2k [3]. Le potentiel d'échange et de corrélation est traité par les deux approximations, l'approximation de la densité locale (LDA) [4] et l'approximation du gradient généralisé (WC-GGA) développée par Wu-Cohen [5] pour étudier les propriétés structurales, électroniques et élastique du composé ScAs. Une nouvelle approximation développée par Tran et Blaha notée mBJ (modified Becke-Johnson), a été utilisée pour améliorer les valeurs de gap.

Les densités électroniques, les fonctions de bases et les potentiels sont développés en combinaisons des harmoniques sphériques à l'intérieure de la sphère Muffin-tin jusqu'à $l_{\max}=10$ et en série de Fourier dans la région interstitielle. Tandis que la densité de charge est développée en série de Fourier jusqu'à $G_{\max}=12 \text{ (Ry)}^{1/2}$.

Le composé binaire étudié ScAs se cristallise dans la structure chlorure de sodium (NaCl), les configurations électroniques des atomes sont les suivantes :

As³³: [Ar] 3d¹⁰ 4s² 4p³.

Sc²¹: [Ar] 3d¹ 4s².

Les rayons Muffin-tin sont choisis de telle sorte que les sphères ne chevauchent pas, ils sont: 2, 2.15 Bohr pour Sc et As respectivement.

Pour obtenir des bons résultats on a vérifié la convergence de nos calculs, premièrement on a calculé la variation de l'énergie totale du composé en fonction du nombre de points (hkpt) figure (IV.1), on remarque que la valeur hkpt=56 donne une bonne convergence dans la zone irréductible de Brillouin qui correspond à (11×11×11) dans la zone de Brillouin.

Ensuite, on a calculé l'énergie totale en fonction du paramètre $R_{\text{MT}}K_{\max}$ (R_{MT} est le plus petit des rayons Muffin-Tin et K_{\max} est le vecteur d'onde de coupure des

ondes planes qui contrôle la taille des bases) figure(VI.2). D'après cette figure on remarque que la valeur $R_{MT} K_{max} = 8$ donne une bonne convergence.

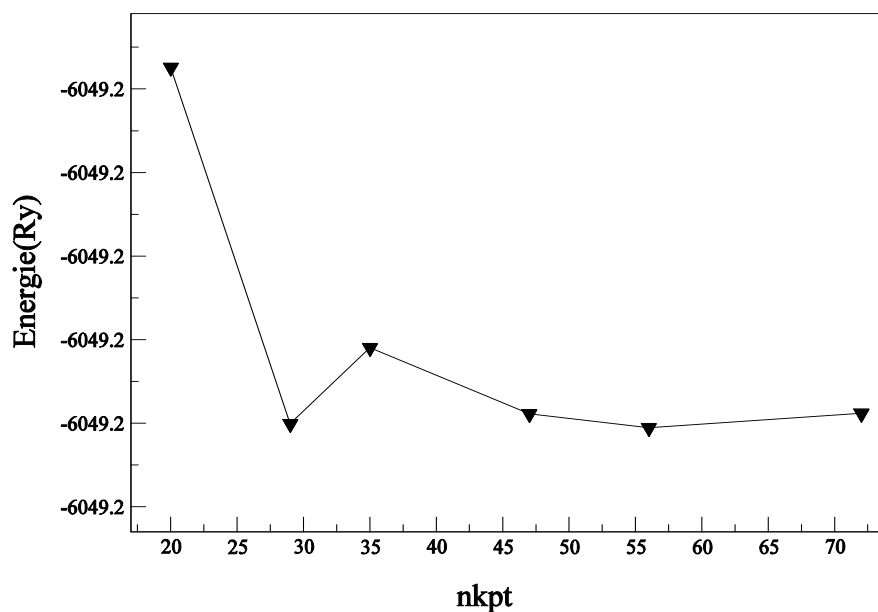


Figure (IV.1): La variation de l'énergie totale en fonction de nkpt pour le composé ScAs.

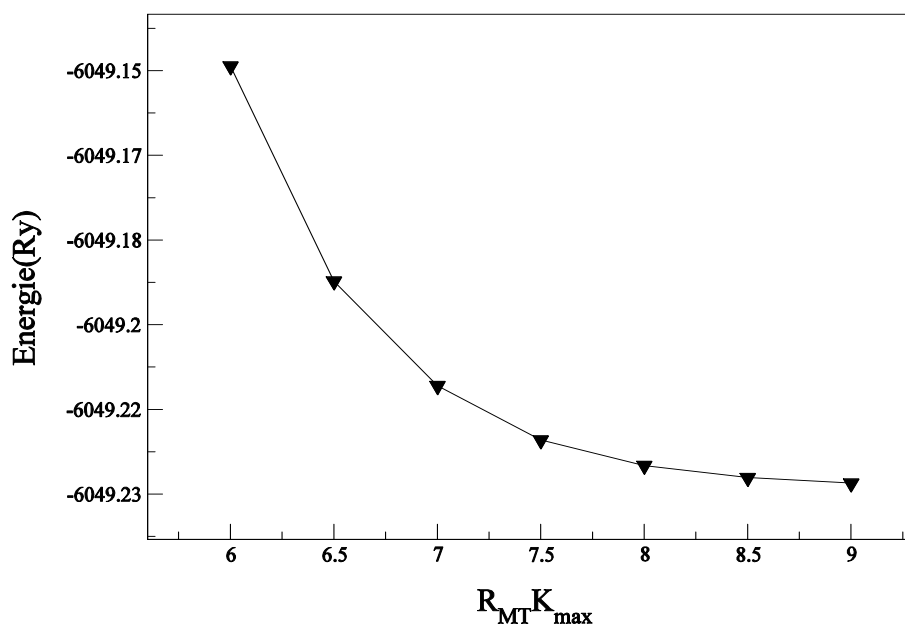


Figure (IV.2): La variation de l'énergie totale en fonction de paramètre $R_{MT} K_{max}$ pour le composé ScAs.

III.2. Les propriétés structurales :

La première étape de calcul est la détermination des propriétés statiques d'équilibre, pour savoir le paramètre du réseau à l'équilibre (a_0), le module de compressibilité B et sa dérivée B' . On peut obtenir ces quantités par l'ajustement de l'énergie totale à l'aide de l'équation de Murnaghan [6] :

$$E_{Tot}(v) = \frac{B_v}{B'} \left[\left(\frac{V_0}{V} \right)^{B'} - 1 \right] + Cst \quad (IV.1)$$

Ou :

V_0 : Le volume d'équilibre statique de la maille primitive.

E_0 : L'énergie totale par maille primitive de l'état d'équilibre est donnée par le minimum de la courbe $E_{Tot}(v)$.

B : Module de compressibilité, déterminé à partir de la relation :

$$B = v \frac{\delta^2 E}{\delta v^2} \quad (IV.2)$$

Le volume est lié à la pression P , par la relation suivante :

$$V = V_0 \left[1 + \frac{B'P}{B'} \right]^{-\frac{1}{B'}} \quad (IV.3)$$

L'énergie totale a été calculée d'une façon auto-cohérente avec 56 points dans la zone de Brillouin et de $R_{MT} K_{max}=8$, en utilisant les deux approximations LDA et WC-GGA, figure (IV.3) et (IV.4) respectivement. Le paramètre du réseau à l'équilibre (a_0) est donné par le minimum de la courbe qui montre la variation de l'énergie en fonction du volume $E(V)$.

Nous résumons nos résultats calculés par les deux approximations LDA et WC-GGA dans le tableau (IV.1) et nous les comparons avec d'autres calculs disponible dans la littérature.

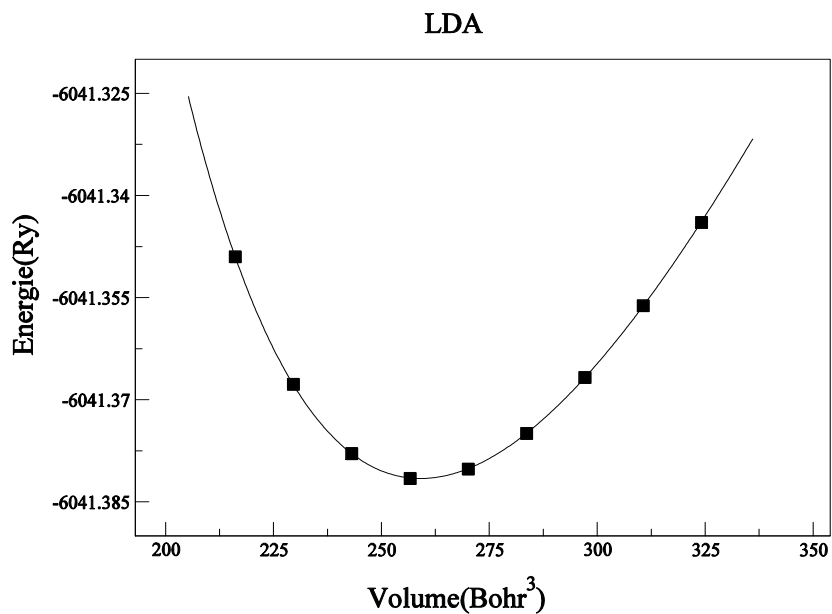


Figure (IV.3) : La variation de l'énergie totale en fonction du volume pour le composé ScAs avec l'approximation LDA.

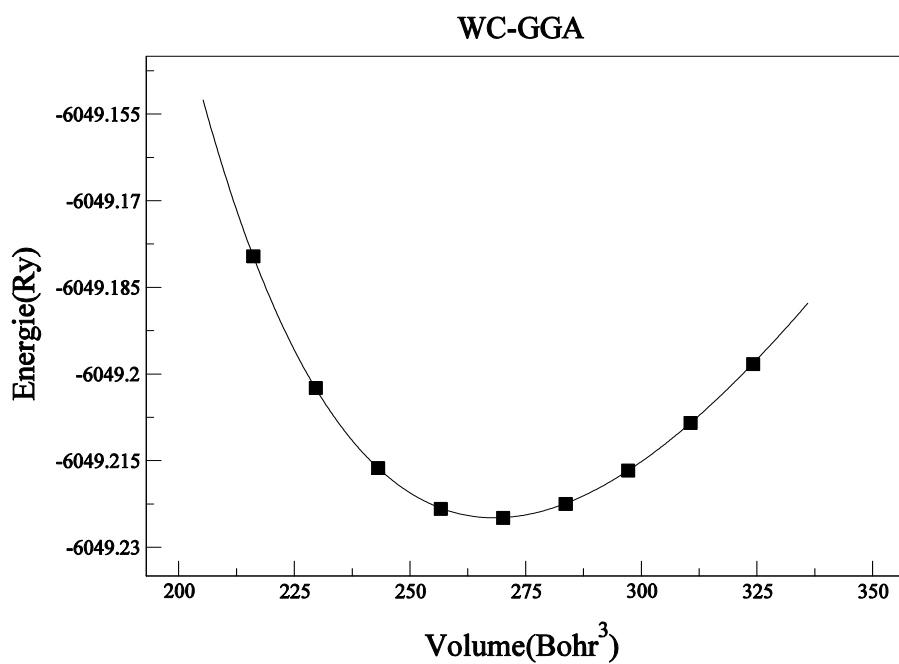


Figure (IV.4): La variation de l'énergie totale en fonction du volume pour le composé ScAs avec l'approximation WC-GGA.

Tableau (IV.1) : Le paramètre du réseau a_0 et le module de compressibilité B et sa dérivée B' pour le composé ScAs.

ScAs	a_0 (Å)	B (GPa)	B'
Notre calcul	/	/	/
(LDA)	5.355	97.847	4.078
(WC-GGA)	5.417	91.140	3.898
D'autres calculs	5.43 ^a	93.86 ^a	3.64 ^a
	5.472 ^b	102.975 ^b	2.945 ^b
	5.476 ^c	86 ^c	3.81 ^c

^a Référence [7], ^b Référence [8], ^c Référence [9],

En générale, on constate que nos résultats sont en bon accord avec les résultats théoriques disponibles, malgré l'absence des résultats expérimentaux pour ce composé. Le module de compressibilité (B) calculé avec l'approximation WC-GGA est plus petit que celui calculé avec l'approximation LDA.

IV.3. Les propriétés électroniques :

Le composé ScAs se cristallise dans la structure NaCl, le calcul des propriétés électroniques provient de leurs structures de bandes et leurs densités d'états pour ce composé.

IV.3.1. Structures de bandes :

Les structures de bandes ont été calculées selon les cinq lignes de haute symétrie incluant les points (W, L, T, X, k) dans la première zone de Brillouin.

Nos calculs ont été effectués en utilisant le paramètre du réseau à l'équilibre basant sur les approximations LDA, WC-GGA et mBJ. Les courbes de structures de bandes obtenues sont montrées sur les figures (IV.5) et (IV.6).

D'après les courbes des bandes d'énergie, nous remarquons que le composé binaire possède un gap négatif avec les deux approximations LDA et WC-GGA alors

on peut dire que ce composé est un semi métal. On observe aussi une nette amélioration du gap lorsque nous avons utilisé la modification de Becke et Johnson (mBJ), mais malgré cette amélioration le composé reste toujours un semi-métal à gap négatif.

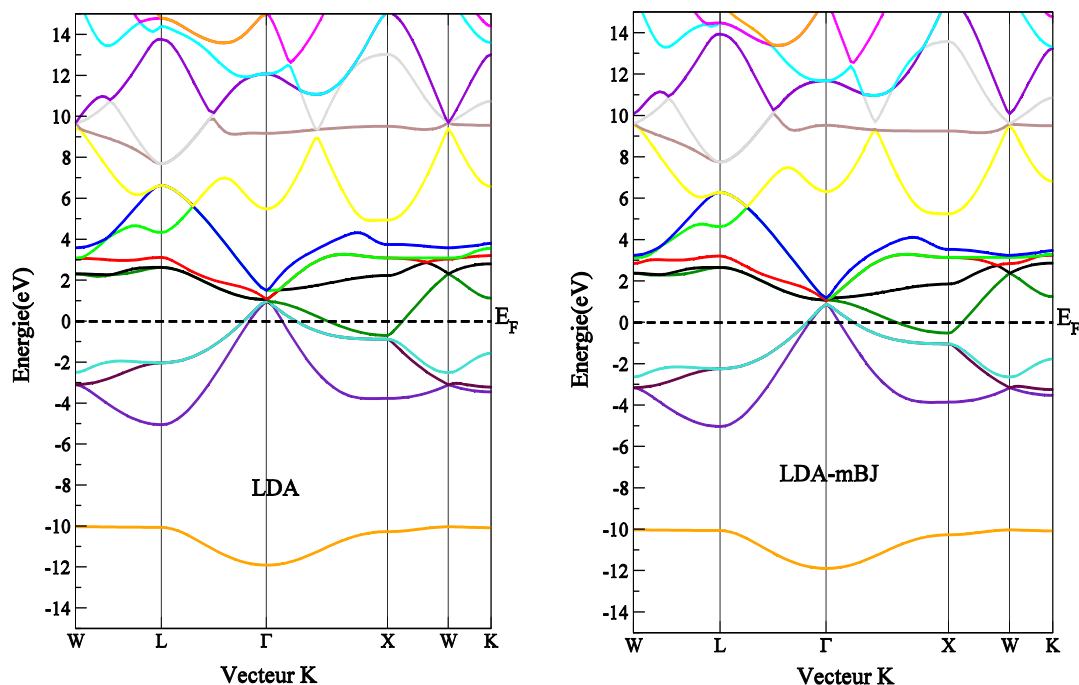


Figure (IV.5): La structure de bande du composé ScAs avec les approximations LDA et mBJ.

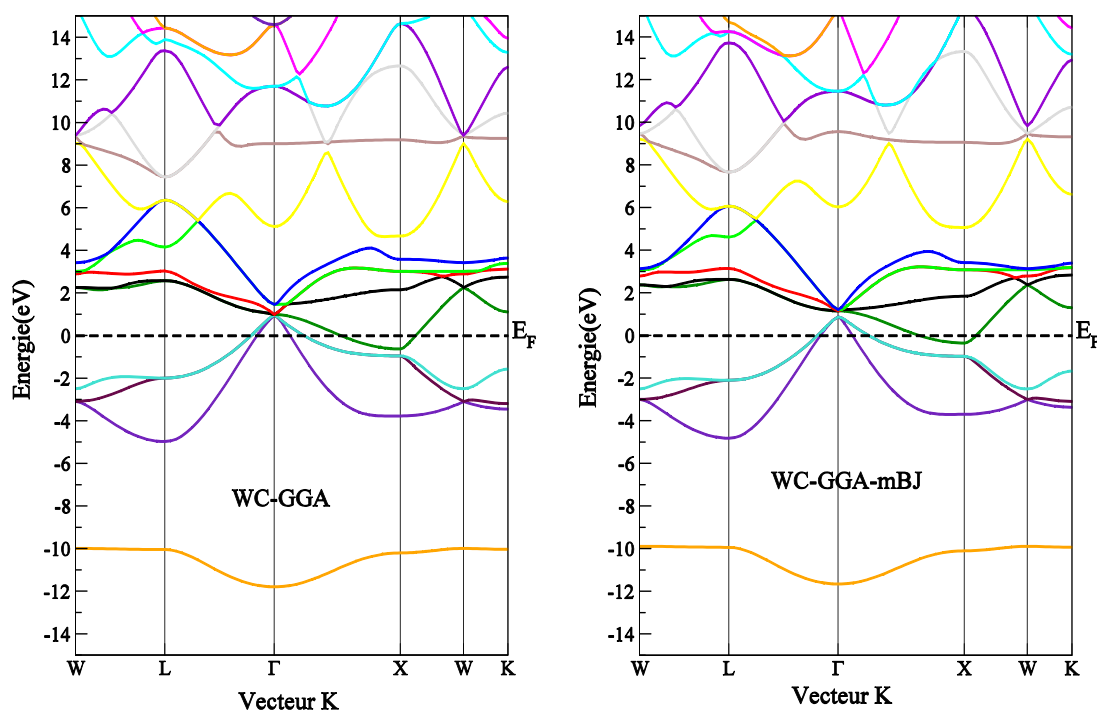


Figure (IV.6) : La structure de bande du composé ScAs avec les approximations WC-GGA et mBJ.

IV.3.2. La densité d'états totale et partielle :

Pour avoir plus de détails sur les structures de bandes nous avons calculé les densités totales et partielles du composé étudié, les résultats sont présentés respectivement par les figures (IV.7) jusqu'à (IV.10) avec les différentes approximations utilisées LDA, WC-GGA et mBJ. Notons que le niveau d'énergie de Fermi est pris comme origine des énergies située à 0 eV.

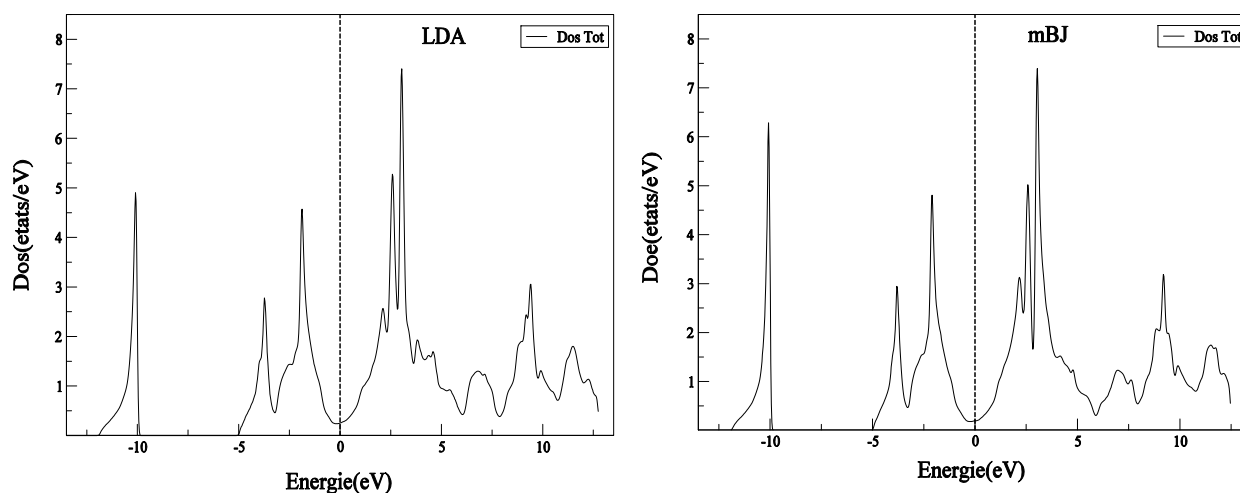


Figure (IV.7): La densité d'états totale du ScAs par LDA et mBJ.

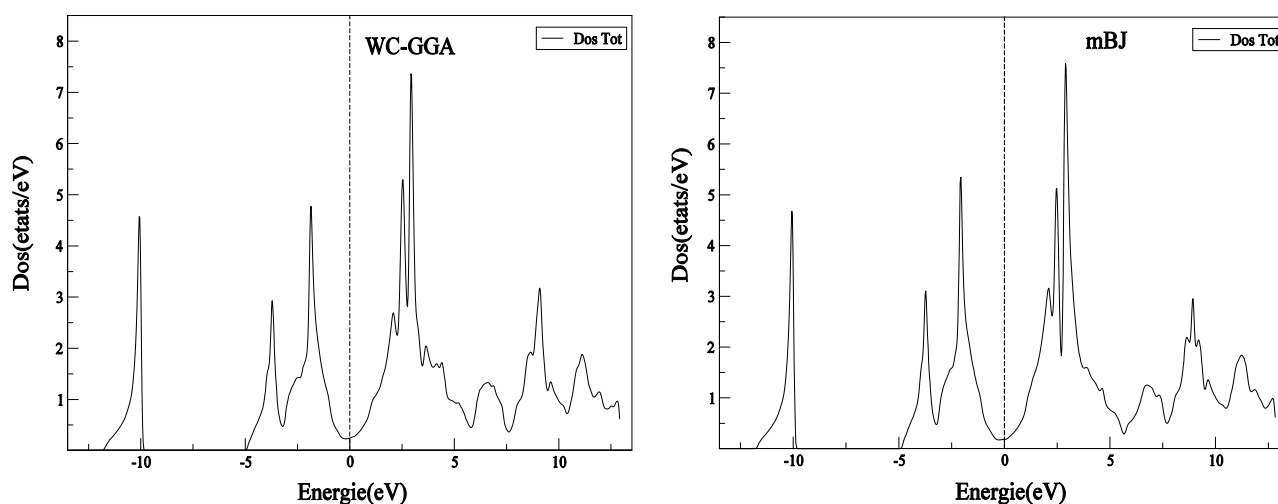


Figure (IV.8): La densité d'états totale du ScAs par WC- GGA et mBJ.

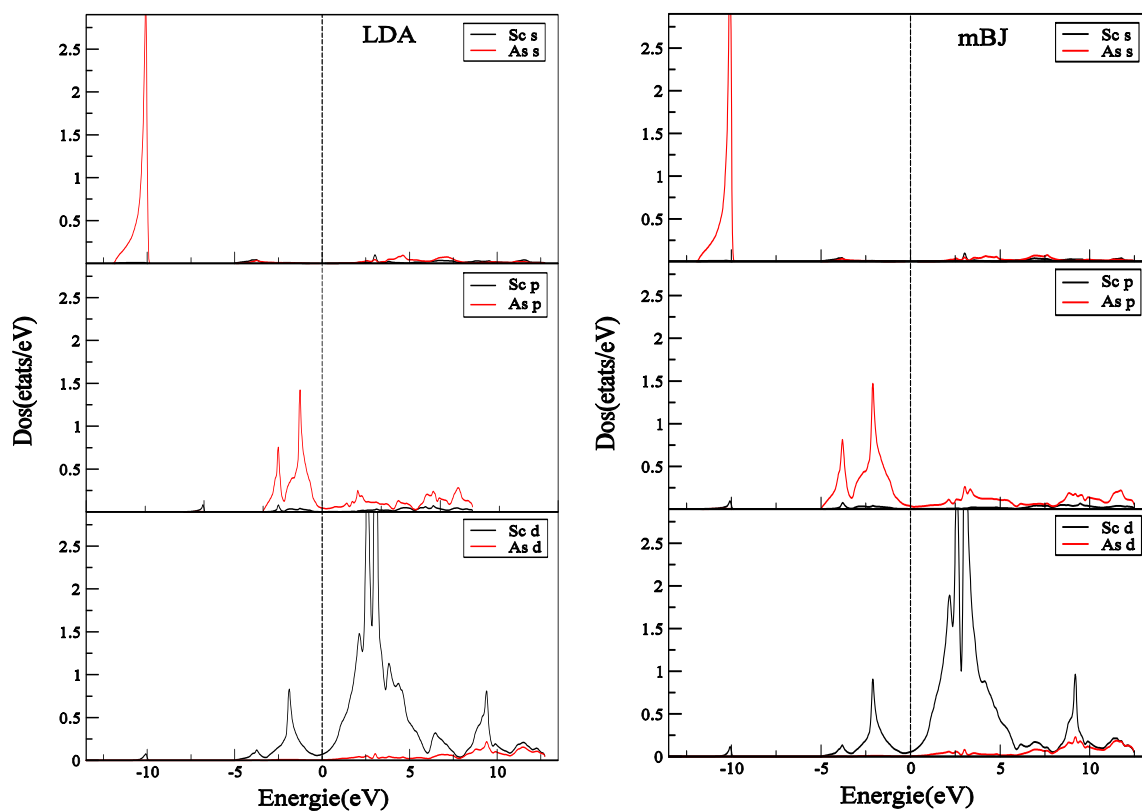


Figure (IV.9): La densité d'états partielle de ScAs par LDA et mBJ.

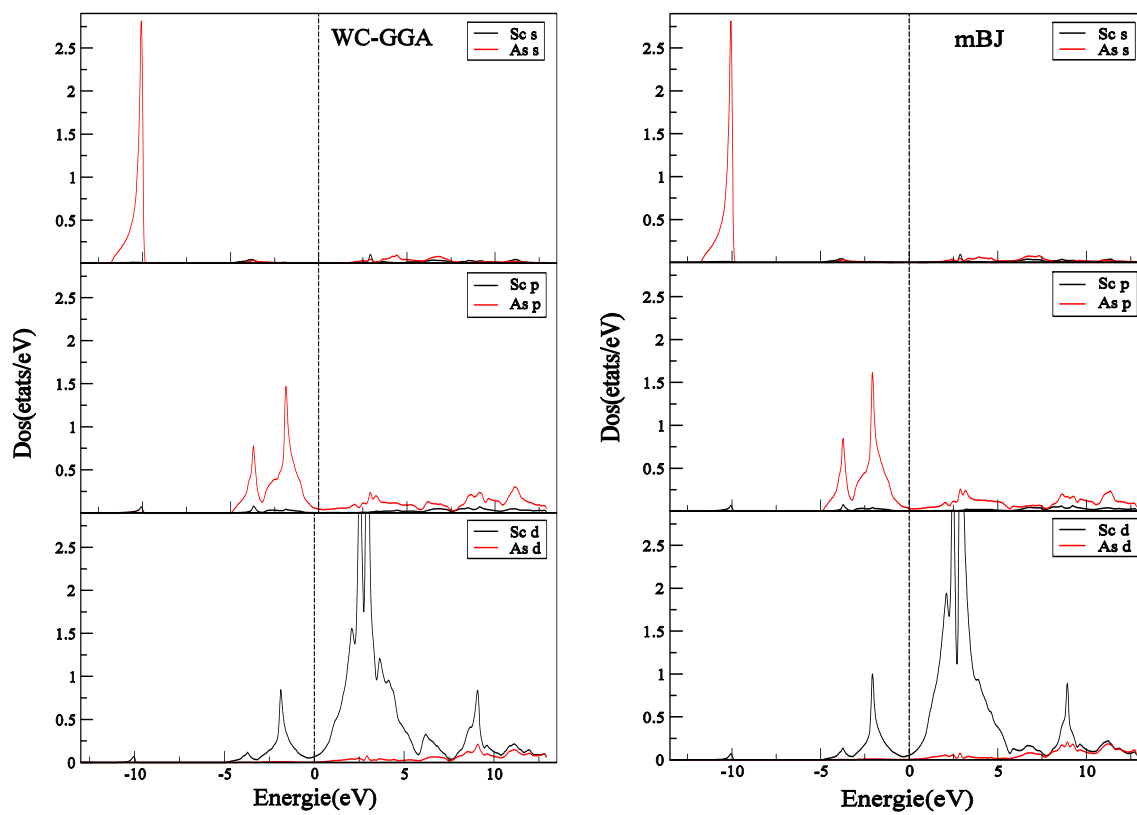


Figure (IV.10): La densité d'états partielle de ScAs par WC- GGA et mBJ.

On remarque que les figures des densités d'états totales et partielles sont presque similaires, et on observe clairement trois régions :

- ✓ La première région de valence autour de (-12 eV \rightarrow -10 eV) est dérivée des états s d'atome (As) avec une faible contribution des états p et d de l'atome de (Sc).
- ✓ La deuxième région de valence autour de (-5 eV \rightarrow 0 eV) correspond aux états p de l'atome de (As) avec une faible contribution des états d de l'atome de (Sc).
- ✓ La troisième région est la bande de conduction qui correspond aux états d de l'atome de (Sc) avec une faible mixture des états s, p et d de l'atome de (As).

IV.4. Les propriétés élastiques :

Pour calculer les constantes élastiques C_{11} , C_{12} et C_{44} , on a utilisé une déformation tétragonale à volume conservatif et une déformation rhomboédrique pour calculer la constante C_{44} .

Le module de compressibilité est lié aux constantes C_{11} , C_{12} selon l'équation :

$$B = \frac{C_{11} + 2C_{12}}{3}$$

Les résultats des constantes élastiques calculées avec les deux approximations LDA et WC-GGA sont montrés dans le tableau (IV.2) et comparés avec d'autres résultats théoriques disponibles dans la littérature.

D'après nos résultats on peut conclure que:

- ✓ Nos valeurs sont en bon accord avec les résultats des autres calculs.
- ✓ Les valeurs obtenues avec l'approximation WC-GGA sont inférieures de celles calculées avec l'approximation LDA.
- ✓ Le module de compressibilité calculé à partir des constantes élastiques du composé binaire est en bon accord avec le module de compressibilité calculé à partir du fit de l'équation de Murnaghan.
- ✓ Les constantes élastiques sont positives et satisfont les critères de stabilité mécanique des cristaux cubiques. $(C_{11}-C_{12})>0$; $(C_{11}+2C_{12})>0$; $C_{11}>0$; $C_{44}>0$.

✓ Le module de compressibilité satisfait la condition $C_{12} < B < C_{11}$.

Tableau (IV.2) : les constantes élastiques (en GPa) du composé binaires ScAs.

ScAs	C_{11}	C_{12}	C_{44}	B
Notre calcul				
LDA	235.043	31.685	43.923	99.471
WC-GGA	215.452	31.233	41.556	92.639
Autre calcul	207.06 ^a	19.66 ^a	18.14 ^a	82.126 ^a
	185 ^b	31 ^b	47 ^b	82.33 ^b

^a Référence [7], ^b Référence [10].

Alors on peut considérer notre composé ScAs comme un matériau stable.

Références :

- [1] :H.J.F Jansen and A.J.Freeman,Phys .Rev.B 30. 561 (1984).
- [2] :P.Hohenberg and W.Kohn ,Phys.Rev. B864. 136 (1964).
- [3] : P.Balaha,K.Shawartz,G.K.H.Maclsen.D.K.Vasnika, Luittz.WIEN2K
An augmented plane Wave plus local Or-btals Program for Calclating
Crustal Proprieties, Vienna University of Technology, Vienna, 2008.
- [4] :J.P.OERDEW, Y. WANG, Phy. Rev. B45. 13244(1992).
- [5] :Z. Wu and R. E. Cohen, Phy. Rov B73.5116 (2006).
- [6] : F. D. Murnaghan, Prog.Natl.Accd.Sci.USA.30. 247 (1944).
- [7] : M. Shoaib, G. Murtaza, R. Khenata,d, M. Farooq, Roshan Ali.
Computational Materials Science 79. 246 (2013).
- [8] : A. Tebboune, D. Rached, A. Benzair, N. Sekkal, A.H. Belbachir,
Phys. Stat. Solid(b) 243. 2788 (2006).
- [9] : S. Ug̃ur, F. Soyalp, Solid State Commun. 147. 198 (2008).
- [10] : S. Singh, P. Bhardwaj, Physica B 406.1621 (2011).

Conclusion générale:

Dans notre travail nous avons contribué à l'étude ab-initio des propriétés structurales, électroniques et élastiques du composé binaire ScAs qui se cristallise dans la structure NaCl.

Pour la réalisation de ce travail on a utilisé la méthode linéaire des ondes planes augmentées à potentiel total (FP-LAPW), implémentée dans le code wien2k et dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de densité (DFT), Le potentiel d'échange et de corrélation est traité par l'approximation de la densité locale (LDA) et l'approximation du gradient généralisé (WC-GGA) développée par Wu-Cohen.

En premier lieu, nous avons calculé le paramètre de maille, le module de compressibilité et sa dérivée par la variation de l'énergie totale en fonction du volume de la maille. Les résultats obtenus sont en bon accord avec d'autres résultats théoriques disponibles dans la littérature.

Par ailleurs, avec le paramètre du réseau calculé on a étudié les propriétés électroniques pour avoir les structures de bandes et les densités d'états totales et partielles à l'équilibre du matériau.

En second lieu, le calcul de la structure électronique du composé ScAs montre que ce composé a le caractère d'un semi-métal malgré l'utilisation de l'approximation mBJ.

En dernier lieu, on a calculé les constantes élastiques C_{11} , C_{12} , C_{44} et le module de compressibilité de ce composé binaire et on les a comparé avec d'autres résultats disponibles, à partir des constantes élastiques on a pu conclure que le composé étudié est stable.