

الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية
وزارة التعليم العالي و البحث العلمي

BADJIMOKHTARUNIVERSITY
UNIVERSITÉ BADJI MOKHTAR



جامعة باجي مختار - عنابة

Faculté des Sciences
Département de Physique

Année 2018

THESE

Présentée en vue de l'obtention du diplôme de
DOCTORAT

Thème:

Etude ab-initio des propriétés structurales, électroniques, optiques et thermodynamiques des alliages ternaires à base de baryum et de calcium $Ca_{1-x}Ba_xS$, $Ca_{1-x}Ba_xSe$ et $Ca_{1-x}Ba_xTe$

*Option : Matière Condensé
Par*

Bochra AMIMOUR

Directeur de thèse: Menouba SLIMANI Prof. Université Badji Mokhtar Annaba
Co-Directeur de thèse: Hocine MERADJI Prof. Université Badji Mokhtar Annaba

Devant le jury:

Président: Sebti GHEMID Prof. Université Badji Mokhtar Annaba
Examineurs: Rahima BOULECHFAR MCA. Université Skikda
Saïd LAKEL Prof. Université Biskra
Sabiha A. KORBA Prof. Université Badji Mokhtar Annaba

Remerciements

Ce travail a été effectué au laboratoire de physique des rayonnements (LPR), faculté des sciences, Département de physique, Université de Badji Mokhtar ANNABA.

J'adresse ma profonde gratitude à Monsieur Hocine MERADJI, Professeur à l'université d'Annaba et directeur du laboratoire de m'avoir bien accueilli au sein de son laboratoire et d'avoir accepté de diriger ce travail. Je le remercie pour ses conseils et ses qualités humaines, ses discussions scientifiques et fructueuses et qui n'a cessé de m'encourager tout le long de la préparation de cette thèse.

J'exprime mes profonds remerciements particulièrement à mon encadreur Madame Menouba SLIMANI, Professeur à l'Université d'Annaba qui m'a guidé tout le long de ce travail, avec beaucoup d'attention, de disponibilité et de bonne humeur. Travailler avec elle fut réellement un plaisir, ses discussions de qualité et ses nombreux conseils avisés pour la rédaction de ce mémoire, ont permis de rendre ce manuscrit aussi didactique que possible.

J'adresse mes sincères remerciements à Mr Sebti GUEMID, professeur à l'université Badji Mokhtar de Annaba pour l'honneur qu'il m'a fait d'accepter la présidence du jury de thèse.

Je tiens à remercier les membres du jury, Monsieur Saïd LAKEL, Professeur à l'université de Biskra, Mme Rahima BOULECHFAR, Maître de Conférences classe A à l'Université de Skikda, Mme Sabiha A. KORBA professeur à l'université d'Annaba, qui ont accepté de juger et examiner ce travail.

J'adresse un vif remerciement à Monsieur Drici Abdelaziz et Monsieur AMARA Abdelaziz Professeurs à l'université Badji Mokhtar et responsables du laboratoire d'étude et de recherche des états condensés «LEREC» pour leurs soutiens et leurs encouragements.

Mes sincères remerciements à tous les membres du laboratoire LPR chercheurs et thésards, avec qui j'ai passé de bons moments. Je les remercie aussi pour leur gentillesse et pour l'ambiance agréable qu'ils savent créer.

Enfin, je présente mes remerciements et reconnaissances à mes parents et mon mari pour leur soutien et leur encouragement et surtout de m'avoir permis de réaliser tout mes rêves. Je remercie aussi mes amies, Rchida, Naima, Souhyla, Meryem, Loubna Karima et Hamza, qui m'ont beaucoup soutenu et qui m'ont ramené leur rayon de soleil dans les moments difficiles, et merci à toutes les personnes qui ont participé de près ou de loin à la réalisation de ce travail.

Dédicace

*Toutes les lettres ne sauraient trouver les mots qu'il faut.
Tous les mots ne sauraient exprimer la gratitude, l'amour,
le respect, la reconnaissance, aussi, c'est tout simplement
que, je dédie ce travail*

A mes chers parents

*Je vous remercie pour tout le soutien et l'amour que vous
me portez depuis mon enfance et j'espère que votre
bénédictioin m'accompagne toujours.*

A mon très cher mari,

*Que sans son aide, ses conseils et ses encouragements
ce travail n'aurait vu le jour*

À mes chers et adorable frères et sœurs.

À mes chères nièces et neveu.

À ma grandé mère.

À mes amis de toujours.

À tous ceux qui me sont chers et proches

A mes professeurs,

*Qui m'ont aidé à améliorer mes connaissances en me donnant
informations et conseils.*

*A toutes les personnes qui ont contribué de près ou de loin à la
réalisation de ce travail.*

Abstract

Ab-initio calculations have been used to investigate the structural, electronic, optical and thermal properties of $\text{Ba}_{1-x}\text{Ca}_x\text{S}$, $\text{Ba}_{1-x}\text{Ca}_x\text{Se}$ and $\text{Ba}_{1-x}\text{Ca}_x\text{Te}$ ternary alloys using the full potential-linearized augmented plane wave method (FP-LAPW) within the density functional theory (DFT). In this approach the Wu-Cohen generalized gradient approximation (WC-GGA) and the Perdew-Burke-Ernzerhof generalized gradient approximation (PBE-GGA) were used for the exchange-correlation potential. For band structure calculations, in addition to *PBE-GGA* approximation, both *Engel-Vosko (EV-GGA)* generalized gradient approximation and recently proposed modified *Becke-Johnson (mBJ)* potential approximations have been employed. The composition effect on lattice constant, bulk modulus and band gap was analyzed. Deviation of the lattice constant from Vegard's law and the bulk modulus from linear concentration dependence (LCD) were observed. The microscopic origins of the gap bowing were explained by using the approach of Zunger and co-workers. Thermal effects on some macroscopic properties were investigated using the quasi-harmonic Debye model. On the other hand, the thermodynamic stability of these alloys was studied by calculating the excess enthalpy of mixing, ΔH_m as well as the phase diagram. It was shown that these alloys are stable at high temperature.

Keywords

First-principles calculations , band structures , optical properties, thermal properties

Résumé

Nous avons étudié les propriétés structurales, électroniques, thermiques et thermodynamiques des alliages ternaires $Ba_{1-x}Ca_xS$, $Ba_{1-x}Ca_xSe$ et $Ba_{1-x}Ca_xTe$ dans la structure NaCl en utilisant la méthode des ondes planes augmentées (FP-LAPW) basée sur la théorie de la fonctionnelle de la densité DFT. Pour calculer les propriétés structurales, nous avons pris comme terme de potentiel d'échange et de corrélation les trois approximations du gradient généralisé, la PBE-GGA, LDA et la WC-GGA. D'autre part, pour calculer les propriétés électroniques de nos alliages, en plus de l'approximation EV-GGA, nous avons employé l'approximation du potentiel modifié de Becke et Johnson mBJ proposée par Tran et Blaha.

Des propriétés thermiques ont été investies en utilisant le modèle quasi-harmonique de Debye. D'un autre côté, la stabilité thermodynamique de ces alliages a été étudiée par l'enthalpie de mélange ΔH_m , ainsi que le diagramme de phase qui montre la stabilité de ces alliages à haute température.

Mots clés

Calculs des premiers principes, structures de bande, propriétés optiques, propriétés thermiques

ملخص

بواسطة طريقة الأمواج المستوية خطيا FP-LAPW و التي تركز على نظرية الكثافة الدالية DFT قمنا بحساب الخصائص البنيوية, الالكترونية, الحرارية و الترموديناميكية للمركبات الثلاثية $Ba_{1-x}Ca_xS$, $Ba_{1-x}Ca_xTe$, $Ba_{1-x}Ca_xSe$, و من أجل حساب كمون التبادل و الارتباط استعملنا تقريب الكثافة المحلية LDA، و تقريب التدرج المعمم PBE-GGA و WC-GGA عن طريق هذه النظرية, قمنا باستعمال تقريب التدرج المعمم PBE-GGA فيما يخص حساب الخصائص الالكترونية, فبالإضافة إلى تقريب التدرج المعمم المطور من قبل Engel و (EV- Vosko (GGA) استعملنا طريقة الكمون المعدل mBJ المقترحة حديثاً.

ل التوافقي شبه النموذج على يعتمد) الذي GIBBS البرنامج (استعملنا الحرارية الخصائص لدراسة من كل بحساب دراسته تمت المركبات الترموديناميكي لهذه الاستقرار فان أخرى جهة من و Debye المركبات هذه أن استنتجنا خلالهما من و التجريبي الأطوار مخطط و ΔH_m للخليط الحراري المحتوى مرتفعة حرارة درجات عند مستقرة تكون الثلاثية.

الكلمات المفتاحية
حسابات المبادئ الأولى، بنيات الاشرطة ، الخصائص البصرية ، الخصائص الحرارية

Sommaire

Sommaire

Introduction générale	1
Chapitre I. La théorie de la fonctionnelle de la densité(DFT)	6
I.1. Introduction	7
I.2. Equation de Schrödinger	7
I.3. Approximation de Born-Oppenheimer	8
I.4.. Approximation de Hartree-Fock	8
I.5. Théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)	9
I.5.1. Fondement théorique	9
I.5.2. Théorèmes de Hohenberg et Khon	10
I.5.3. Equations de Khon et Sham	10
I.5.4. l'énergie d'échange-corrélation	11
I.5.4.1. Approximation de la densité locale (LDA)	13
I.5.4.2. Approximation du gradient généralisé (GGA)	14
I.5.4.2.1. Approximation WC-GGA	15
I.5.4.2.2. Approximation EV-GGA	15
I.5. 4.2.3. Approximation mBJ	16
I.5.5. Résolution numérique des équations de Kohn-Sham	16
Références	19
Chapitre II : La méthode des ondes planes augmentées et linéarisées (FP-LAPW)	20
II.1. Introduction	21
II.2. La méthode des ondes planes augmentées linéarisées (FP-LAPW)	21
II.2.1. La méthode APW	21
II.2.2. Principe de la méthode FP-LAPW	22
II.2.3. Les rôles des énergies de linéarisation E_I	24
II.2.4. Construction des fonctions radiales	24
II.2.4.1 Les fonctions radiales non relativistes	25
II. 2.4.2. Les fonctions radiales relativistes	27
II.2.5. Détermination des coefficients A_{lm} et B_{lm}	31

II.2.6. Détermination des potentiels	33
II.2.6.1. La résolution de l'équation de poisson	33
II.2.6.2. Potentiel d'échange et de corrélation	34
II.2.7. Les équations variationnelles	35
II.2.7.1. La contribution interstitielle	37
II.2.7.2. Les termes sphériques	39
II.2.7.3. Les éléments de matrice non-sphériques	39
II.2.8. Amélioration de la méthode FP-LAPW	41
II. 2.8.1 Les fenêtres d'énergie multiple	42
II.2.8.2.. Le développement en orbitales locales	43
II.2.9. Densité de charge de valence	43
II.3 Le code Wien2k	45
Références	48
Chapitre III:Les chalcogénures de calcium et de barium	50
III.1. Introduction	51
III.2. Détails de calcul	51
III.3. Propriétés structurales	52
III. 4. Propriétés électroniques	59
III.5. Propriétés optiques	67
III.5.1. Rappel théorique	67
III.5.2. Résultats et discussions	68
III.5.2.1. Partie réelle de la fonction diélectrique et indice de réfraction	69
III.5.2.2. La partie imaginaire de la fonction diélectrique	69
III.6. Propriétés thermiques	77
III.6.1. Formalisme du modèle quasi harmonique de Debye	77
III.6.2. Effet de la température et de la pression	79
III.6.2.1. Paramètre du réseau et module de compressibilité	79
III.6.2.2. Capacité calorifique à volume constante C_V et à pression constante C_P	84
III.6.2.3. Température de Debye θ_D	84
III.6.2.4. Le coefficient de dilatation thermique α	91
III.6.2.5.L'entropie du système	91

Références	96
Chapitre IV Etude des alliages ternaires	99
IV.1. Introduction	100
IV.2. Les propriétés structurales	100
IV. 3. Propriétés électroniques	107
IV. 4. Propriétés thermiques	116
a- Paramètre de réseau et le module de compressibilité	116
b - La capacité calorifique à volume constante C_V	120
c - Température de Debye θ_D	120
d - L'entropie du système S	120
IV.5. Propriétés thermodynamiques	122
Reference:	125
Conclusion générale	127

Liste des tableaux

Tableaux	Titre	Pages
Chapitre III		
Tableau III.1	Paramètre du réseau a_0 et module de compressibilité B_0 du composé CaS	54
Tableau III.2	Paramètre du réseau a_0 et module de compressibilité B_0 du composé BaS	54
Tableau III.3	Paramètre du réseau a_0 et module de compressibilité B_0 du composé CaSe	55
Tableau III.4	Paramètre du réseau a_0 et module de compressibilité B_0 du composé BaSe	55
Tableau III.5	Paramètre du réseau a_0 et module de compressibilité B_0 du composé CaTe	56
Tableau III.6	Paramètre du réseau a_0 et module de compressibilité B_0 du composé BaTe	56
Tableau III.7	Gap énergétique du composé CaS.	60
Tableau III.8	Gap énergétique du composé BaS.	60
Tableau III.9	Gap énergétique du composé CaSe.	61
Tableau III.10	Gap énergétique du composé BaSe	61
Tableau III.11	Gap énergétique du composé CaTe.	62
Tableau III.12	Gap énergétique du composé BaTe.	62
Tableau III.13	valeurs statiques de l'indice de réfraction $n(0)$ et de la partie réelle de la fonction diélectrique $\epsilon_1(0)$, comparées à d'autres travaux théoriques et expérimentaux	70
Chapitre IV		
Tableau IV.1	Paramètre du réseau (a) calculés pour les alliages $Ba_{1-x}Ca_xS$, $Ba_{1-x}Ca_xSe$ et $Ba_{1-x}Ca_xTe$ pour différentes concentrations x .	103
Tableau IV.2	Module de compressibilité (B) calculés pour les alliages $Ba_{1-x}Ca_xS$, $Ba_{1-x}Ca_xSe$ et $Ba_{1-x}Ca_xTe$ pour différentes concentrations x	104
Tableau IV.3	Gaps énergétiques des alliages $Ba_{1-x}Ca_xS$, $Ba_{1-x}Ca_xSe$ et $Ba_{1-x}Ca_xTe$ à différentes concentrations.	110
Tableau IV.4	Paramètres du désordre b (bowing) des alliages $Ba_{1-x}Ca_xS$,	115

	Ba _{1-x} Ca _x Se et Ba _{1-x} Ca _x Te calculés par la méthode de Zunger et par un ajustement quadratique	
--	--	--

Liste des figures

Figure	Titre	Pages
Chapitre I		
Figure I.1	Diagramme de la théorie de la fonctionnelle de la densité	18
Chapitre II		
Figure II.1	Potentiel «Muffin-Tin»	22
Figure II.2	Calcul du potentiel d'échange et de corrélation	36
Figure II.3	Calcul de VPW	38
Figure II.4	Calcul de la contribution non-sphérique à l'hamiltonien	41
Figure II.5	Exemple de fenêtres avec un état semi-cœur.	42
Figure II.6	Le code Wien2K	47
Chapitre III		
Figure III.1	Variation de l'énergie totale en fonction du volume des composés BaS BaSe et BaTe.	57
Figure III.2	Variation de l'énergie totale en fonction du volume des composés CaS CaSe, et CaTe	58
Figure III.3	Structures de bandes du composé CaS ,CaSe et CaTe en utilisant l'approximation EV-GGA	63
Figure III.4	Structures de bandes du composé CaS ,CaSe et CaTe en utilisant l'approximations mBJ	64
Figure III.5	Structures de bandes du composé BaS ,BaSe et BaTe en utilisant l'approximations EV-GGA ,	65
Figure III.6	Structures de bandes du composé BaS ,BaSe et BaTe en utilisant l'approximations mBJ	66
Figure III.7	Variation de la partie réelle de la fonction diélectrique en fonction de l'énergie pour les composés CaX.	71
Figure III.8	: Variation de la partie réelle de la fonction diélectrique en fonction de l'énergie pour les composés BaX.	72
Figure III.9	: Variation de l'indice de réfraction en fonction de l'énergie pour les composés CaX	73
Figure III.10	: Variation de l'indice de réfraction en fonction de l'énergie pour les composés BaX.	74
Figure III.11	Variation de la partie imaginaire de la fonction diélectrique en fonction de l'énergie pour les composés CaS, CaSe, CaTe	75
Figure III.12	Variation de la partie imaginaire de la fonction diélectrique en fonction de l'énergie pour les composés BaS, BaSe, BaTe	76
Figure III.13	Variation du paramètre de réseau avec la température à	80

	différentes pressions pour BaS, BaSe et BaTe.	
Figure III.14	Variation du paramètre de réseau avec la température à différentes pressions pour CaS, CaSe et CaTe.	81
Figure III.15	Variation du module de compressibilité en fonction de la température à différentes pressions pour BaS, BaSe et BaTe.	82
Figure III.16	Variation du module de compressibilité en fonction de la température à différentes pressions pour CaS, CaSe et CaTe	83
Figure III.17	Variation de la capacité calorifique à volume constant C_V en fonction de la température à différentes pressions pour BaS, BaSe et BaTe	85
Figure III.18	Variation de la capacité calorifique à volume constante C_V en fonction de la température à différentes pressions pour CaS, CaSe et CaTe	86
Figure III.19	Variation de la capacité calorifique à pression constant C_P en fonction de la température à différentes pressions pour les composés BaX.	87
Figure III.20	Variation de la capacité calorifique à pression constant C_P en fonction de la température à différentes pressions les composés CaX.	98
Figure III.21	Variation de la température de Debye θ_D en fonction de la température à différentes pressions pour les composés BaX.	89
Figure III.22	Variation de la température de Debye θ_D en fonction de la température à différentes pressions pour les composés CaX.	90
Figure III.23	Variation du coefficient de dilatation α en fonction de la température à différentes pressions pour BaS, BaSe et BaTe	92
Figure III.24	Variation du coefficient de dilatation α en fonction de la température à différentes pressions pour CaS, CaSe et CaTe	93
Figure III.25	Variation de l'entropie S en fonction de la température à différentes pressions pour BaS, BaSe et BaTe	94
Figure III.26	Variation de l'entropie S en fonction de la température à différentes pressions pour CaS, CaSe et CaTe	95
Chapitre IV		
Figure IV.1	Variation de l'énergie totale en fonction du volume de l'alliage $Ba_{0.5}Ca_{0.5}Se$ en utilisant la WC-GGA	105
Figure IV.2	Variation du paramètre du réseau en fonction de la concentration pour $Ba_{1-x}Ca_xS$, $Ba_{1-x}Ca_xSe$, $Ba_{1-x}Ca_xTe$ (ligne continue), comparée avec celle obtenue par la loi de Végard (ligne pointillée)	106
Figure IV.3	Variation du u module de compressibilité en fonction de la concentration pour $Ba_{1-x}Ca_xS$, $Ba_{1-x}Ca_xSe$, $Ba_{1-x}Ca_xTe$ (ligne continue), comparée avec celle obtenue par la loi de Végard (ligne pointillée)	107

Figure IV.4	Structure de bandes de l'alliage $Ba_{0.5}Ca_{0.5}S$ en utilisant les approximations EV-GGA et mBJ.	111
Figure IV.5	Structure de bandes de l'alliage $Ba_{0.5}Ca_{0.5}Se$ en utilisant les approximations EV-GGA et mBJ.	112
Figure IV.6	Structure de bandes de l'alliage $Ba_{0.5}Ca_{0.5}Te$ en utilisant les approximations l'EV-GGA et mBJ.	113
Figure IV.7	Variation du gap énergétique des trois alliages en fonction de la concentration x en utilisant les approximations EV-GGA et mBJ.	114
Figure IV.8	Variation du paramètre de réseau avec la température à différentes pressions pour les alliages $Ba_{0.5}Ca_{0.5}S$, $Ba_{0.5}Ca_{0.5}Se$, $Ba_{0.5}Ca_{0.5}Te$.	118
Figure IV.9	Variation du module de compressibilité avec la température à différentes pressions pour les alliages $Ba_{0.5}Ca_{0.5}S$, $Ba_{0.5}Ca_{0.5}Se$, $Ba_{0.5}Ca_{0.5}Te$	119
Figure IV.10	Variation de la capacité calorifique à volume constante C_V en fonction de la température pour les alliages $Ba_{0.5}Ca_{0.5}S$, $Ba_{0.5}Ca_{0.5}Se$, $Ba_{0.5}Ca_{0.5}Te$	120
Figure IV.11	Variation de la température de Debye en fonction de la composition pour les alliages $Ba_{1-x}Ca_xS$, $Ba_{1-x}Ca_xSe$ et $Ba_{1-x}Ca_xTe$.	121
Figure IV.12	Variation de l'entropie en fonction de la composition pour les alliages $Ba_{1-x}Ca_xS$, $Ba_{1-x}Ca_xSe$ et $Ba_{1-x}Ca_xTe$.	121
Figure IV.13	Diagramme de phase T-x des alliages $Ba_{0.5}Ca_{0.5}S$, $Ba_{0.5}Ca_{0.5}Se$ et $Ba_{0.5}Ca_{0.5}Te$.	124

Introduction générale

Introduction générale

Actuellement le progrès technologique et industriel dépend fortement de l'avancement des matériaux. La conception des matériaux par ordinateur est devenue actuellement le moyen le plus efficace dans la recherche des sciences des matériaux. Ceci reflète les développements récents dans la théorie électronique pour l'explication de plusieurs résultats expérimentaux et la prédiction des propriétés physiques des matériaux qui n'ont pas encore été conçus. En plus la technologie des semi-conducteurs a donné la possibilité de mettre en œuvre des matériaux artificiels, tels que les super-réseaux, puits quantiques, couches minces fabriquées par plusieurs techniques de la croissance des couches cristallines. Actuellement on peut fabriquer des matériaux avec des nouvelles propriétés qui ne se trouvent pas dans la nature. Il s'agit de décrire les matériaux par des modèles théoriques qui peuvent expliquer les observations expérimentales, et surtout d'effectuer des simulations ou «des expériences virtuelles» qui peuvent prédire le comportement des matériaux là où l'expérience réelle fait défaut, ou qu'elle soit très coûteuse et parfois difficilement réalisable. Ainsi, l'intérêt de la modélisation et la simulation est d'étudier les diverses possibilités qui se présentent, et d'orienter l'industrie vers les meilleurs choix avec un coût minimum. La connaissance de toutes les propriétés d'un matériau donné est étroitement liée à la détermination de son énergie totale.

La première différence que l'on peut constater entre les matériaux c'est la nature de leurs liaisons (covalentes, ioniques, métalliques,..). Les premières approches ont alors évidemment cherché à modéliser cette dernière à l'échelle atomique. Ceci a donné naissance à un grand nombre d'approches classiques empiriques, semi-empiriques ou ab-initio. Cependant, si le but est de déterminer les propriétés électroniques et optiques, le cristal ne doit pas être décrit par un simple système d'atomes, mais il s'avère indispensable de tenir compte des électrons, et ainsi de traiter un système d'ions et d'électrons en interaction. Toute la difficulté réside dans le fait qu'un tel système ne peut être décrit par les lois de Newton classiques, mais il est régi par la mécanique quantique, autrement dit par l'équation de Schrödinger.

Les premières méthodes «quantiques» développées dans ce but, sont celles de Hartree et de Hartree-Fock. Moyennant certaines approximations, on transforme la fameuse équation de Schrödinger en un système d'équations que l'on peut résoudre numériquement. Ces méthodes souffrent cependant de deux inconvénients: elles nécessitent un calcul énorme pour un solide, et surtout, elles omettent la corrélation électronique, qui est la principale caractéristique du comportement quantique des électrons. Ces problèmes ont pu être contournés avec

l'avènement de la théorie de la fonctionnelle de densité « DFT » qui est basé sur les deux théorèmes de Hehoneyberg et Kohn (1964) [1], où l'équation de Schrödinger est remplacé par une autre équivalente mais ayant pour seule variable la densité électronique.

L'approximation de la densité locale LDA [2], avec ses extensions relativement récentes GGA [3] et EV-GGA [4], a apporté la solution qui permet aux méthodes quantiques, dites aussi méthodes du premier-principe, de se développer et d'arriver à un stade très élaboré. Il est possible actuellement de calculer l'énergie totale, la structure de bandes et toutes les propriétés qui en découlent, avec une précision très satisfaisante. Dans la pratique, pour déterminer l'énergie totale dans le cadre de la DFT, il est nécessaire de passer par la résolution auto-cohérente et d'une forme approximative du potentiel d'échange-corrélation d'un système d'équations, dites équations de Kohn et Sham [5]. La procédure nécessite le choix d'un potentiel ionique et d'une base de fonctions d'onde et une forme approximative du potentiel d'échange-corrélation qui serviront à développer les fonctions propres de l'Hamiltonien lors de la résolution du système d'équations.

Parmi les méthodes *ab-initio* les plus connues est les plus utilisables, on cite la méthode des ondes planes augmentées linearisées (FP-LAPW) utilisée pour le calcul des propriétés physiques des matériaux. Elle est restée de loin la plus utilisée et la plus efficace pendant plusieurs années. D'ailleurs, son avantage réside dans le fait qu'elle peut traiter un grand nombre d'atomes. Ce dernier atteint actuellement une dizaine de centaines et pourrait atteindre une centaine de milliers dans les prochaines années. Contrairement aux méthodes empiriques ou semi-empiriques qui utilisent des valeurs expérimentales pour ajuster les paramètres de départ, la méthode des ondes planes augmentées linearisées (FP-LAPW) dans le cadre de la DFT, n'utilise que les propriétés intrinsèques des matériaux.

Cette méthode est utilisée dans notre cas, pour étudier les composés MX (M = Ca, Ba et X = S, Se, Te). Au cours des dernières années, de nombreuses recherches ont été menées sur les chalcogénures II-VI, à savoir chalcogénures de calcium [5-11] et chalcogénures de baryum [12-16].

Ces matériaux ont connu un intérêt croissant dans la recherche en tant que semi-conducteurs à larges gaps énergétiques. Ils sont d'un grand intérêt technologique pour des applications électroniques et optiques et ils ont aussi des applications dans le domaine des dispositifs luminescents [6-8] et les détecteurs infrarouges [9-11].

Ces matériaux cristallisent dans la structure de type NaCl [12-15] et dans les conditions normales, sous haute pression, ils adoptent la structure CsCl [16]. Des études théoriques et expérimentales sur ces matériaux ont été effectuées par plusieurs groupes de recherches

concernant la structure cristalline, les propriétés électroniques, les propriétés élastiques et les propriétés optiques [17-20], Récemment, des études des propriétés électroniques optiques de ces matériaux ont été effectuée par la méthode FP-LAPW [21, 22] et FP-LMTO [23]. Notre étude a été également étendue à l'étude des alliages de ces composés.

Les alliages semi-conducteurs, qui sont des solutions solides formés de deux ou plusieurs matériaux, ont des applications technologiques importantes, particulièrement dans la fabrication des dispositifs électroniques et optoélectroniques. Une des manières les plus faciles de changer artificiellement les propriétés électroniques et optiques des semi-conducteurs est en formant leurs alliages. Il est possible de combiner deux composés différents ayant différents gaps optiques et différentes rigidités afin d'obtenir un nouveau matériau ayant des propriétés intermédiaires.

L'objectif de ce travail est d'aboutir à une meilleure compréhension des propriétés structurales, électroniques, optiques, thermiques et thermodynamiques des chalcogénures de calcium et de baryum ainsi que leurs alliages, en utilisant la méthode des ondes planes augmentées et linéarisées (FP-LAPW).

Le manuscrit est structuré autour de quatre chapitres, une introduction générale et une conclusion.

Le premier chapitre, décrit le cadre théorique dans lequel a été effectué ce travail. Les principes fondateurs de la théorie de la fonctionnelle de densité y sont exposés, en soulignant la partie la plus ambiguë de cette dernière, le terme d'énergie d'échange et de corrélation.

Dans le deuxième chapitre nous présentons le formalisme de la méthode des ondes planes augmentées linearisées (FP-LAPW) utilisée dans cette étude, ainsi qu'une description de l'algorithme du code de calcul WIEN2K.

La partie résultats de notre travail est composée de deux chapitres, l'étude des composées binaires et ternaires, avec leurs interprétations ainsi qu'une comparaison avec certains travaux théoriques et expérimentaux disponibles dans la littérature.

Nous terminerons ce manuscrit par une synthèse globale des résultats obtenus, donnée sous forme de conclusion générale.

Références

- [1] P. Hohenberg, W. Kohn, Phys. Rev. B 136,864 (1964).
- [2] D. M. Ceperley , B. J. Alder, Phys. Rev. Lett. 45, 566 (1980).
- [3] J. P. Perdew, S. Burke et M. Ernzerhof, Phys. Lett. 77, 3865 (1996).
- [4] E. Engel, S. H. Vosko Phys. Rev. B47, 20 (1993).
- [5] W. Kohn, L. J. Sham, Phys. Rev. A 1133, 140 (1965).
- [6] R. Pandey and S. Sivaraman, J. Phys. Chem. Solids 211 (1991).
- [7] Y. Nakanishi, T. Ito, Y. Hatanaka and G. Shimaoka Appl. Surf. Sci 66, 515 (1992).
- [8] V. S. Stepanyuk, A. Szasz, O. V. Farberovich, A. grigorenko, A. V. Kozlov and V. V. Mikhailin, Phys. Stat. Sol. (b) 155, 215 (1989).
- [9] Y. Nakanishi, T. Ito, Y. Hatanaka, and G. Shimaoka, Appl. Surf. Sci. 66, 515 (1992).
- [10] S. Asano, N. Yamashita, and Y. Nakao, Phys. Status Solidi B 89, 663 (1978)
- [11] R. Pandey and S. Sivaraman, J. Phys. Chem. Solids 52, 211 (1991).
- [12] M. Dadsetani, A. Pourghazi, Phys. Rev. B 73, 195102 (2006).
- [13] P. Bhardwaj, S. Singh, N. K. Gaur, Matter. Rev. Bull. 44, 1366 (2009).
- [14] L. lu, J.J. Tan, O. Jia, X. Chen, Physica B 399, 66 (2007).
- [15] J. C. Phillips, Rev. Mod. Phys. 42 317 (1970).
- [16] H. Luo, R. G. Green and A. L. Ruoff Phys. Rev. B 49 15341(1994).
- [17] M. Dadsetani, H. Doosti, Comput. Mat. Sci. 45, 315 (2009).
- [18] Z. Charifi, H. Baaziz, F. El haj Hassan, N. Bouarissa, J. Phys: Condens.Matter 17, 4083 (2005).
- [19] R. Khenata, M. Sahnoun, H. Baltache, M. Rérat, D. Rached, M. Driz, B. Bouhafs, Physica B 371, 12, 19 (2006).
- [20] F. Marinelli, H. Dupin and A. Lichanot, J. Phys. Chem. Solids 61 1707 (2000).
- [21] M. Dadsetani, H. Doosti, Comput. Mat. Sci. 45, 315 (2009).
- S. Bin Omran, F. El Haj Hassan and R. Khenata, Phys. Scr. 92, 105701 (2017).
- [23] M. Ameri1, K. Boudia, A. Rabhi, S. Benaissa, Y. Al-Douri, A. Rais, D. Hachemane Materials Sciences and Applications, 3, 861-871, (2012).

Chapitre I
La théorie de la
fonctionnelle
de la densité DFT

I.1. Introduction

Dans la branche de la matière condensée, la résolution des problèmes quantiques des systèmes physiques de différentes natures est réalisée sur la base d'une application des concepts de la mécanique quantique et d'un certain nombre d'approximations simplificatrices de manière à permettre une description microscopiques des propriétés et des phénomènes de l'état fondamental des systèmes physiques en question, à travers leurs mouvements électroniques. Les méthodes traditionnelles dans la théorie de la structure de la matière, en particulier la théorie de Hartree-Fock et les méthodes dérivées de ce formalisme, se fondent sur une fonction d'onde multiélectronique. Mais dans ce cas on est confronté au nombre important de variables soit $3N$ variables (ou N est le nombre total de particules du système), ce qui rend le traitement de ce type de problème une tâche quasiment impossible. L'objectif principal de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) est de remplacer la fonction d'onde multiélectronique par la densité électronique en tant que quantité de base pour les calculs; il s'agit donc d'une reformulation du problème quantique à N corps en un problème monocorps avec pour paramètre la densité électronique.

I.2. Equation de Schrödinger

Les solides sont constitués par une association de particules élémentaires: les ions (noyaux) lourds de charge positive et les électrons légers de charge négative. Le problème théorique fondamental de la physique du solide est de comprendre l'organisation intime de ces particules à l'origine de leurs 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:

$$H \Psi = E \Psi \tag{I.1}$$

Où H est l'hamiltonien qui incorpore tous les termes d'énergie, aussi bien ceux apportés par les noyaux (énergie cinétique et potentielle) que ceux apportés par les électrons.

Ψ est la fonction d'onde du système, fonction des coordonnées des noyaux, des électrons et contient toute l'information du système, E est l'énergie totale. Les valeurs propres de H sont les valeurs observables de cette énergie et les fonctions d'onde correspondantes sont les vecteurs propres associés.

$$H_{\text{total}} = T_n + T_e + V_{n-n} + V_{n-e} + V_{e-e} \quad (\text{I.2})$$

Les électrons et les noyaux forment un système à N corps très complexe, ce qui rend la résolution de l'équation de Schrödinger extrêmement difficile (impossible). Avec l'introduction de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT), il est possible de décrire ce système à partir de données fondamentales, le paramètre du réseau et le numéro atomique des éléments. Différentes méthodes ont été développées, basées sur ce formalisme de la DFT. Certaines ont eu un grand succès et sont désormais moins utilisées, d'autres sont aujourd'hui très employées mais il est important de noter qu'il n'existe pas de méthode universelle qui peut traiter tous les éléments quel que soit le système.

I.3. Approximation de Born-Oppenheimer

Selon Born et Oppenheimer [1], on commence par négliger le mouvement des noyaux par rapport à celui des électrons. Elle est justifiée par le fait que les noyaux sont plus lourds que les électrons, alors les électrons se déplacent donc plus rapidement que les noyaux atomiques, on néglige ainsi l'énergie cinétique T_n des noyaux et l'énergie potentielle noyaux-noyaux V_{n-n} . devient une constante qu'on peut choisir comme la nouvelle origine des énergies. L'hamiltonien total (I.2) peut alors être remplacé par l'hamiltonien électronique suivant [2]:

$$H_{\text{total}} = T_n + V_{ne} + V_{ee} \quad (\text{I.3})$$

L'équation de Schrödinger est donc réécrite de la façon suivante :

$$H_{\text{él}}\Psi = E_{\text{él}}\Psi \quad (\text{I.4})$$

Bien que le problème soit grandement simplifié, la résolution exacte de (I.4) est toujours impossible. A ce niveau; il existe plusieurs méthodes de résolution de l'équation dont les premières sont celle de Hatree et Hatree-Fock basées sur l'hypothèse des électrons libres interagissant avec les noyaux et tous les autres électrons du système. Ces méthodes sont plus utilisées en chimie quantique pour traiter les atomes et les molécules, mais pour les solides, elles sont moins précises. Cependant il existe une méthode moderne et certainement plus puissante qui est la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT).

I.4. Approximation de Hartree-Fock

L'approximation d'Hartree base sur l'hypothèse d'électron libres, c'est-à-dire qu'il considère que chaque électron évolue dans le champ crée par les autres électrons. Cela se traduit par un produit de fonctions d'onde comme une fonction totale du système :

$$\Psi = \Psi_1(r_1). \Psi_2(r_2) \dots \Psi_N(r_N) \quad (\text{I.5})$$

Cette équation ne prend pas en compte le principe d'exclusion de Pauli. L'approximation de Hartree-Fock a été introduite pour résoudre ce problème en tenant compte du spin des électrons dans la résolution de l'équation de Schrödinger. Il s'agit d'une fonction d'onde multiélectronique exprimée comme un déterminant de Slater contenant N fonctions d'onde mono-électroniques pour tenir compte du principe d'exclusion de Pauli.

Cette méthode prend en considération l'échange électronique, mais elle ignore la corrélation existant entre le mouvement d'un électron et les mouvements des autres, car l'électron est placé dans un champ moyen. D'autres méthodes ont apparues pour améliorer cette approximation mais d'après leurs résultats, ils sont applicables beaucoup plus en chimie quantique [3], tandis qu'en solide, elles sont moins précises. Les méthodes utilisant la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) s'avèrent bien plus adaptées.

I.5. Théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)

I.5.1. Fondement théorique

Les méthodes ab-initio cherchent à prédire les propriétés des matériaux, par la résolution des équations de la mécanique quantique, sans utiliser de variables ajustables. Parmi les méthodes ab-initio, la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) est une formulation du problème quantique à N corps en un problème portant uniquement sur la densité électronique. Le concept fondamental de la DFT est que l'énergie d'un système électronique peut être exprimée en fonction de sa densité. C'est en fait une idée ancienne datant principalement des travaux de Thomas [4] et Fermi [5]. Aujourd'hui, la DFT constitue l'une des méthodes les plus utilisées pour les calculs quantiques de la structure électronique du solide, car la réduction du problème qu'elle apporte permet de rendre accessible au calcul l'état fondamental d'un système comportant un nombre important d'électrons. Notons qu'il est attractif d'utiliser la densité électronique car elle ne dépend que des 3 coordonnées spatiales ou à la limite si l'on considère deux populations de spins (\uparrow et \downarrow) pour décrire les systèmes magnétiques.

Notons cependant que la DFT a réellement été établie avec les théorèmes fondamentaux exacts de Hohenberg et Kohn en 1964 [6] qui relient l'énergie de l'état fondamental et sa densité de façon unique.

I.5.2. Théorèmes de Hohenberg et Kohn

Le formalisme de la théorie de la densité DFT est basé sur les deux théorèmes de Hohenberg et Kohn [6].

Premièrement: Hohenberg et Kohn ont montré que l'énergie totale d'un gaz d'électrons en présence d'un potentiel extérieur est une fonctionnelle unique de la densité électronique $\rho(r)$:

$$E = E[\rho(r)] \quad (\text{I.6})$$

Deuxièmement: Hohenberg et Kohn montrent que la valeur minimale de cette fonctionnelle est l'énergie exacte de l'état fondamentale, et que la densité qui conduit à cette énergie est la densité exacte de l'état fondamental. Les autres propriétés de l'état fondamental sont aussi fonctionnelles de cette densité.

$$E(\rho_0) = \min E(\rho) \quad (\text{I.7})$$

ρ_0 la densité de l'état fondamental.

La fonctionnelle de l'énergie totale de l'état fondamental s'écrit comme suit:

$$E[\rho(r)] = F[\rho(r)] + \int V_{\text{ext}}(r) \rho(r) dr$$

(I.8)

Où $V_{\text{ext}}(r)$ représente le potentiel externe agissant sur les particules et $F[\rho(r)]$ représente la fonctionnelle universelle de Hohenberg et Kohn, avec:

$$F[\rho(r)] = \langle \psi | T | V | \psi \rangle \quad (\text{I.9})$$

La fonctionnelle $F[\rho]$ est universel pour n'importe quel système à plusieurs électrons. Si la fonctionnelle $F[\rho]$ est connue, alors, il sera relativement facile d'utiliser le principe variationnel pour déterminer l'énergie totale et la densité électronique de l'état fondamental pour un potentiel extérieur donné. Malheureusement, le théorème de Hohenberg et Kohn ne donne aucune indication sur la forme de $F[\rho]$.

I.5.3. Les équations de Kohn et Sham

Kohn et Sham [7] ont utilisé des fonctions d'onde à un électron pour exprimer la densité de charge, et ils ont utilisé un principe variationnel pour déterminer l'état fondamental du système.

Ils ont montré que la vraie densité est donnée par la solution auto-cohérente de l'ensemble des équations à une particule de type Schrödinger, encore appelées équations de Kohn et Sham, elles sont données par:

$$\left\{ -\frac{1}{2} \nabla^2 + V_{KS}(r) \right\} \varphi_i(r) = \varepsilon_i \varphi_i(r) \quad (\text{I.10})$$

$$\rho(r) = \sum_{occup} |\varphi_i(r)|^2 \quad (\text{I.11})$$

$$V_{KS} = V_{ext}(r) + V_H(r) + V_{XC}(r) \quad (\text{I.12})$$

Où

Les φ_i sont les états à une particule.

$V_H(r) = \int \rho(r') \frac{1}{|r-r'|} dr'$: est le potentiel de Hartree des électrons.

$V_{XC}(r) = \frac{\partial E_{xc}[\rho(r)]}{\partial \rho(r)}$: est le potentiel encore inconnu d'échange et de corrélation.

L'équation (I.12) peut être vue comme une équation de Schrödinger à une particule où le potentiel externe a été remplacé par le potentiel effectif défini en (I.12).

La résolution doit être auto cohérente puisque le potentiel effectif V_{KS} dépend de ρ et donc des fonctions d'onde. L'énergie totale peut ensuite se déduire directement de la solution des équations de Kohn-Sham à l'aide de l'expression algébrique suivante:

$$E(\rho) = \sum_{ioccup} \varepsilon_i - \int \frac{\rho(r)\rho(r')}{|r-r'|} dr dr' + E_{XC}(\rho) - \int V_{XC}(r)\rho(r) dr \quad (\text{I.13})$$

I.5.4. L'énergie d'échange et corrélation

Les approximations de Hohenberg, Kohn et Sham ont facilité la résolution du problème électronique dans le formalisme de la DFT en résolvant le système des équations de Kohn et Sham d'une manière self-consistance. Il ne reste donc qu'essayer de construire une fonctionnelle expressive pour l'énergie d'échange et corrélation $E_{xc}[\rho(\vec{r})]$ ou celle du potentiel associé $V_{xc}[\rho(\vec{r})]$.

Kohen et Sham ont rassemblé dans leur approche toutes les ignorances au sujet du problème multiélectronique dans le terme de l'énergie d'échange et corrélation E_{xc} et ils ont essayé de mettre cette contribution inconnue à l'énergie électronique du système fictif aussi petite que possible. En réalité, E_{xc} est beaucoup plus petite que E_{ne} , T_0 et E_H ; trois énergies qui déterminent de façon générale les propriétés des systèmes électroniques. Malgré ça, $E_{xc}[\rho]$ est encore une contribution importante tant que l'énergie de liaison de nombreux systèmes est d'environ la même grandeur que lui, de sorte qu'une description précise de l'échange-corrélation est essentielle pour la prédiction des propriétés de liaison [8].

Dans l'énergie d'échange et corrélation, on distingue trois types d'effets qui résultent des interactions entre les électrons: l'échange, la corrélation dynamique et la corrélation non dynamique.

L'effet d'échange (appelé aussi la corrélation de Fermi) résulte de l'antisymétrie de la fonction d'onde totale vis-à-vis de l'échange des coordonnées électroniques. Ce qui correspond au principe d'exclusion de Pauli: deux électrons de même spin ne peuvent pas se retrouver au même endroit. Cet effet est indépendant de la charge de l'électron et il est pris en considération dans l'approximation d'Hartree-Fock où la fonction d'onde est représentée par le déterminant antisymétrique de Slater.

L'effet de corrélation désigne la corrélation entre les mouvements électroniques. Il résulte de la répulsion inter-électronique coulombienne en $\frac{1}{r-r'}$ (c'est pour cela qu'on l'appelle aussi la corrélation de Coulomb). Comme nous le savons très bien, la répulsion électrostatique empêche les électrons de se rapprocher les uns des autres. Il correspond essentiellement à des effets de corrélation pour les électrons de cœur. Contrairement à l'effet d'échange, cet effet est dû à la charge de l'électron mais il est indépendant du spin. Cet effet est absent dans la théorie de Hartree-Fock.

Le troisième effet provient du fait que les fonctions d'onde électroniques sont formulées en termes de particules indépendantes. Il s'agit de la correction de «*self-interaction*», qui doit conduire à un comptage correct du nombre de paires d'électron.

On rappelle que l'énergie d'échange et corrélation contient aussi la différence d'énergie cinétique entre le système fictif non interactif et le système réel.

Enfin plusieurs approximations ont été proposées pour mieux traiter les effets d'échange et de corrélation inclus dans $E_{xc}[\rho(r)]$. Il en existe deux types : l'approximation de la densité locale LDA et l'approximation du gradient généralisé GGA ainsi que les méthodes dérivées qui se fondent sur une approche non locale

I.5.4.1. Approximation de la densité locale (LDA)

L'approche de la densité locale est fondée sur le modèle du gaz homogène d'électrons. Pour approximer la fonctionnelle de la densité $E_{xc}(\rho)$, Kohn et Sham proposaient dès 1965 l'approximation de la densité locale (LDA) [9] qui suppose que la

densité électronique varie suffisamment lentement à l'intérieur du système pour qu'on puisse écrire la fonctionnelle d'échange-corrélation sous la forme:

$$E_{XC}^{LDA}(\rho) = \int \varepsilon_{XC}^{hom}(\rho = \rho(r)) \rho(r) dr \quad (I.14)$$

où $\varepsilon_{XC}^{hom}(\rho)$ est l'énergie d'échange et de corrélation par électron appartenant à un gaz d'électrons de densité uniforme ρ . En d'autres termes, on postule qu'autour de chaque point r , on peut remplacer le système réel par un gaz homogène d'électrons de densité $\rho(r)$.

La fonction $\varepsilon_{XC}^{hom}(\rho)$ peut être décomposée en une contribution d'échange $\varepsilon_x(\rho)$ et de corrélation $\varepsilon_c(\rho)$:

$$\varepsilon_{XC}(\rho(r)) = \varepsilon_x(\rho(r)) + \varepsilon_c(\rho(r)) \quad (I.15)$$

Le terme d'échange d'un tel gaz a été déterminé exactement par la technique Monte-Carlo par Ceperley *et al* [10] qui ont tabulé le terme d'échange-corrélation $\varepsilon_{XC}^{hom}(\rho)$ en fonction du rayon de Wigner-Seitz:

$$r_s = \left(\frac{3}{4\pi\rho} \right)^{\frac{1}{3}} \quad (I.16)$$

Il existe de nombreux travaux de paramétrisation de $\varepsilon_{XC}^{hom}(\rho)$ comme par exemple ceux de Perdew et Zunger [11].

L'approximation LDA peut être reformulée de manière plus générale en prenant en compte le spin de l'électron dans l'expression de la fonctionnelle, on parle alors de l'approximation LSDA (local spin density approximation). Cette approche fut initialement proposée par Slater [9] et permet de résoudre certains problèmes liés à une approche LDA, notamment le traitement de systèmes soumis à des champs magnétiques et les systèmes où les effets

relativistes deviennent importants. L'énergie d'échange et de corrélation E_{XC} devient une fonctionnelle des deux densités de spin haut et bas:

$$E_{XC}^{LSDA}(\rho\uparrow, \rho\downarrow) = \int \rho(r) \varepsilon_{XC}(\rho\uparrow(r), \rho\downarrow(r)) dr \quad (I.17)$$

avec:

$$\varepsilon_{XC} = \varepsilon_{XC}^{homo}(\rho(r)) \quad (I.18)$$

Le terme ε_{XC} est évalué à partir de calculs précis (Monte Carlo quantique) et par des procédures de paramétrisation.

Bien qu'étant une approche assez simple conceptuellement, l'approximation LDA permet néanmoins d'obtenir de bons résultats. LDA s'est révélé appropriée aux calculs des atomes libres et des molécules servant la branche de la chimie quantique. L'application de LDA à ces cas électronique et moléculaire a révélé une sous estimation de 0.5 % des énergies de leurs états fondamentaux et de 5 % des distances à l'équilibre des molécules traitées. Pour le cas des solides, une bonne description des solides métalliques est offerte par l'approximation LDA, avec une sous estimation de leurs paramètres de réseau de 2 %, de leurs énergies cohésives de 25 % et de leurs bandes d'énergie de quelques pourcents. Néanmoins, les conditions d'homogénéité des densités sont difficiles à satisfaire pour d'autres types de solides.

I.5.4.2. Approximation du gradient généralisé (GGA)

L'approche LDA se fondait sur le modèle du gaz d'électrons et supposait donc une densité électronique uniforme. Cependant les systèmes atomiques ou moléculaires sont le plus souvent très différents d'un gaz d'électrons homogènes et de manière plus générale, on peut considérer que tous les systèmes réels sont inhomogènes c'est-à-dire que la densité électronique possède une variation spatiale. Les méthodes dites GGA (Generalized gradient approximation) [12-17], parfois aussi appelées méthodes non locales, ont été développées de manière à prendre en compte cette variation de la densité exprimant les énergies d'échange et de corrélation en fonction de la densité mais également de son gradient. De manière générale, l'énergie d'échange-corrélation est définie dans l'approximation GGA comme:

$$E_{XC}^{GGA} = \int f(\rho(r), \nabla\rho(r)) dr \quad (I.19)$$

où f est une fonction de la densité locale et du gradient locale. La difficulté réside dès lors dans la recherche d'expressions analytiques de f .

De nombreuses fonctionnelles ont été développées depuis, tant pour l'échange que pour la corrélation. Parmi les plus connues et les plus utilisées on peut citer les fonctionnelles d'échange de Becke (B88) [14] et de Perdew et Wang (PW91) [15]. Pour la corrélation, on dispose, entre autres, des fonctionnelles de Perdew (P86) [17], de Lee, Yang et Parr (LYP) [18] et de Perdew et Wang (PW91) [15].

L'utilisation de la GGA a augmenté la précision des calculs en comparaison avec ceux réalisés par la LDA, en particulier pour l'énergie de liaison des molécules. Comme nous le verrons par la suite, nos calculs sont effectués par les dérivés de la GGA : PBE-GGA, WC-GGA, EV-GGA et mBJ-GGA. Nous allons en parler brièvement dans ce qui suit.

I.5.4.2.1. L'approximation WC-GGA

Malgré la remarquable amélioration qu'a donné la PBE-GGA, l'approche qu'apparaissait récemment appelé WC-GGA (approximation GGA développée par Z. Wu et R. E. Cohen) [19] a présenté de meilleurs résultats notamment pour les propriétés structurales. Wu et Cohen ont proposé une nouvelle approximation GGA de la fonctionnelle d'énergie d'échange, utilisée en combinaison avec l'approximation PBE de la fonctionnelle d'énergie de corrélation [20]. Elle a apporté une amélioration significative par rapport à la LDA et la PBE-GGA notamment pour les paramètres de maille et le module de compressibilité des solides. L'approximation WC-GGA a des caractéristiques intéressantes principalement parce que c'est une approximation GGA.

I.5.4.2.2. L'approximation EV-GGA

Les deux approximations LDA et GGA ainsi que les dérivés de cette dernière : la PBE-GGA et la WC-GGA sous-estiment la valeur du gap énergétique. Cela est dû essentiellement au terme de corrélation qui est jugé trop simple. Engel et Vosko [21] ont essayé de résoudre ce problème. Ils ont montré que la GGA ne s'améliore pas par l'expansion du second ordre du gradient généralisé due dans la plupart du temps à l'annulation des erreurs locales, d'où la correction apportée au terme de corrélation, en mixant le second ordre du gradient généralisé avec le terme exacte de corrélation de Hartree-Fock. Cette nouvelle forme

dite EV-GGA s'avère meilleure pour le calcul de l'énergie du gap, mais malheureusement elle demeure pauvre si on s'intéresse aux calculs de l'énergie fondamentale.

I.5.4.2.3. Approximation du potentiel modifié mBJ-GGA

Les approximations LDA et GGA et ses dérivées ont donné de bons résultats pour les propriétés de l'état fondamental. Concernant la structure électronique, elles ont présenté une bonne évaluation qualitative, mais elles ont échoué de présenter une détermination quantitative des propriétés de l'état excité comme c'est le cas pour la bande interdite (le gap énergétique). En effet, ces approches sous-estiment le gap de plusieurs semi-conducteurs et isolants. Pour avoir de meilleurs résultats pour les calculs du gap, Tran et Blaha [22] ont proposé récemment l'utilisation d'une version modifiée de la fonctionnelle de Becke et Johnson [23] (d'où on l'appelle modified Becke-Johnson mBJ) dans la DFT.

En conclusion, l'approximation mBJ fait élargir le gap énergétique, et donc s'approche bien de l'expérience [24], contrairement aux approximations LDA et les GGA qui donnent des gaps étroits. Les gaps obtenus par la mBJ couvrent un intervalle de différents systèmes qui s'étend des semi-conducteurs à petits gaps jusqu'aux isolants à larges gaps (ex. le gap de Ne qui vaut 22 eV) [22]. On note que le potentiel modifié de Becke et Johnson (BJ) est un potentiel d'échange qui prend en considération l'échange des trous. Le potentiel d'échange BJ a été implémenté, d'une manière auto-cohérente, dans le code WIEN2K [24, 25] accompagné du potentiel de corrélation qui sera calculé depuis une des versions de la GGA.

I.5.5. Résolution numérique des équations de Kohn et Sham

La résolution des équations de Kohn et Sham nécessite le choix d'une base pour les fonctions d'onde que l'on peut prendre comme une combinaison linéaire d'orbitales appelées orbitales de Kohn-Sham (KS) écrites sous la forme :

$$\Psi_i(\vec{r}) = \sum C_{ij} \phi_j(\vec{r}) \quad (\text{I.20})$$

Où les $\phi_j(\vec{r})$ sont les fonctions de base et les C_{ij} sont les coefficients de développement.

Où $\phi_\alpha(r)$ sont les fonctions de base et $C_{i\alpha}$ les coefficients de développement.

La résolution des équations de Kohn et Sham revient à déterminer les coefficients C_{ij} pour les orbitales occupées qui minimisent l'énergie totale. La résolution des équations de KS pour

les points de symétrie dans la première zone de Brillouin permet de simplifier les calculs. La résolution des équations de Kohn et Sham se fait alors d'une manière itérative en utilisant un cycle d'itérations auto-cohérent illustré par l'organigramme de la figure I.1. On commence par injecter la densité de charge initiale ρ_{in} pour diagonaliser l'équation séculaire:

$$(H - \varepsilon_i S) C_i = 0 \quad (\text{I.21})$$

Où H est l'hamiltonien de Kohn et Sham et S la matrice de recouvrement.

Après le calcul des coefficients, on utilise les valeurs propres à une particule pour éliminer le terme fonctionnel de l'énergie cinétique $T(\rho)$. On peut alors écrire l'énergie totale comme suit:

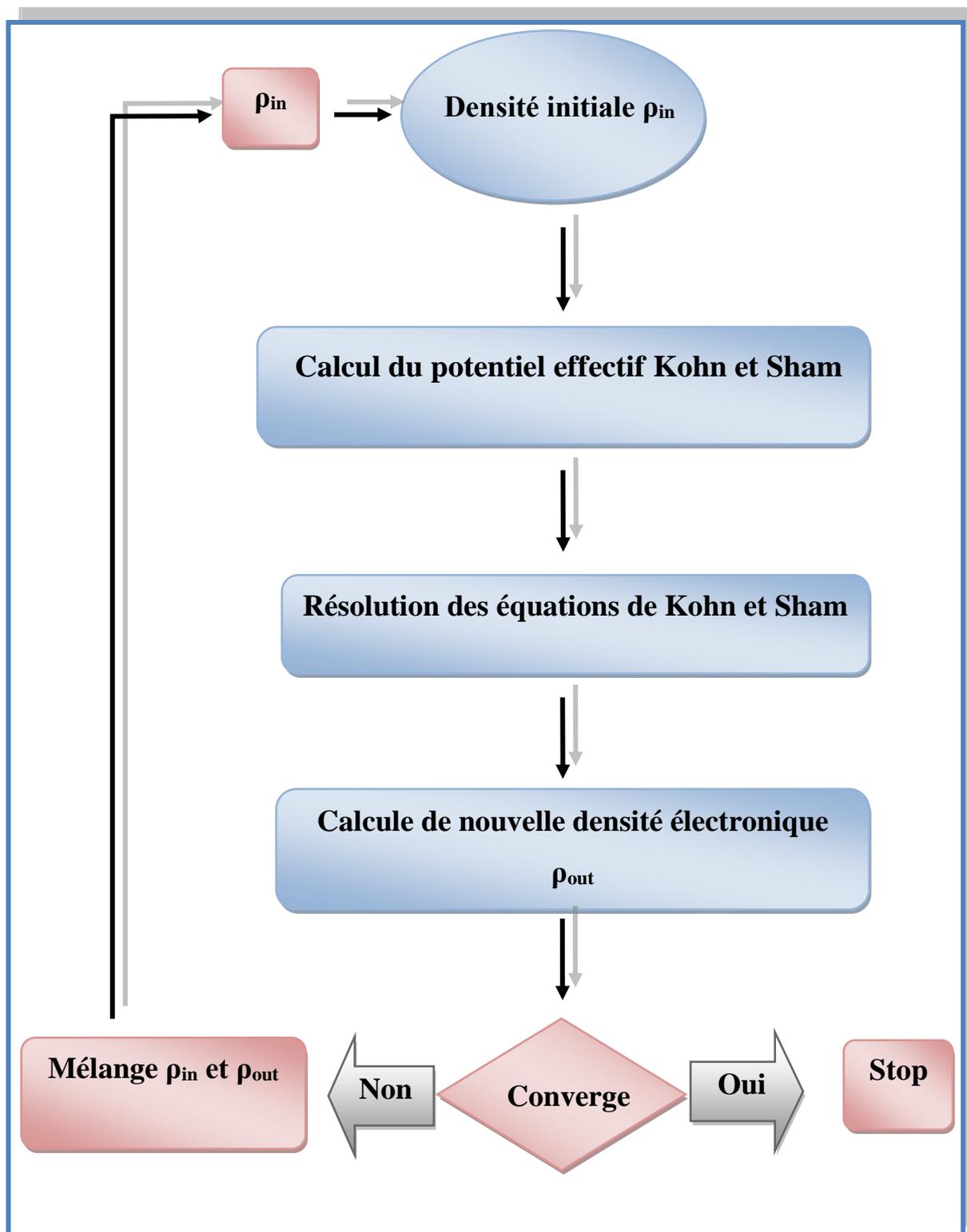
$$E(\rho) = E_{NN}(\rho) + E_{XC}(\rho) + \sum_{occ} \varepsilon_i - \int \rho(r) dr \left(V_{XC}(r) + \frac{1}{2} V_H(r) \right) \quad (\text{I.22})$$

Ensuite, une nouvelle densité de charge ρ_{out} est calculée en utilisant l'expression (I.11).

Si les calculs ne convergent pas, on mélange les deux densités de charge ρ_{in} et ρ_{out} de la manière suivante:

$$\rho_{in}^{i+1} = (1 - \alpha) \rho_{in}^i + \alpha \rho_{out}^i \quad (\text{I.23})$$

i représente la $i^{\text{ème}}$ itération et α un paramètre de mixage. La procédure est poursuivie jusqu'à ce que la convergence soit atteinte.

**Figure I.1:** Diagramme de la théorie de la fonctionnelle de la densité

Références

- [1] M. Born, R. Oppenheimer, *Ann. Physik.*, 84, 457, (1927).
- [2] E.Schrödinger,*Ann.phys*,79,489,(1926);E.Schrodinger,*Ann.Phys.*,79,361,(1926).
- [3] Szabo, A. Ostlund, N. S. *Modern Quantum Chemistry*. Mineola, New York.Dover Publishing. (1996).
- [4] Thomas, L.H.*proc.Camb.Phil.Soc*.23, 542 (1927)
- [5] Fermi, E.Z. *Phys.* 48, 73 (1928).
- [6] P. Hohenberg and W. Kohn, *Phys. Rev.* 136, B864 (1964).
- [7] W. Kohn and L.J. Sham, *Phys.Rev.* 140, A1133 (1965).
- [8] Wolfram Koch, Max C. Holthausen, *A Chemist's Guide to DFT*. Second Edition (Wiley-VCH Verlag, Germany 2001).
- [9] J.C. Slater, *Phys.Rev.* 81, 385 (1951).
- [10] D.M. Ceperley and B.J.Alder, *Phys.Rev.Lett.* 45, 566 (1980)
- [11] J.P.Perdew and A. Zunger , *Phys.Rev. B* 23, 5048 (1981).
- [12] J.P. Perdew, *Phys.Rev. B* 33, 8822 (1986).
- [13] J.P. Perdew, *Phys.Rev. B* 34, 7406 (1986).
- [14] A.P. Becke, *Phys.Rev. A* 38, 3098 (1988).
- [15] J.P. Perdew, Y. Wang, *Phys.Rev. B* 33, 8800 (1986).
- [16] J.P. Perdew, J.A. Chevary, S.H. Vosko, K.A. Jackson, M.R.Pederson, D. J. Singh, and C. Fiolhais, *Phys.Rev. B* 46, 6671 (1992).
- [17] J.P. Perdew, S. Burke and M. Ernzerhof, *Phys.Rev.Lett.* 77, 3865 (1996).
- [18] C. Lee, W. Yang and R.G. Parr, *Phys. Rev. B* 37, 785 (1988).
- [19] Z. Wu and R. E. Cohen, *Phys. Rev. B* 73, 235116 (2006).
- [20] J.P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.* 77, 3865 (1996).
- [21] E. Engel, S. H. Vosko, *Phys. Rev. B* 47, 13164 (1993).
- [22] F. Tran, P. Blaha. *Phys. Rev. Lett.* 102, 226401-226404 (2009).
- [23] A.D. Becke , E.R. Johnson. *J. Chem. Phys*; 124; 221101-221104 (2006).
- [24] F. Tran, P. Blaha and K. Schwarz, *J. Phys. Condens. Mater* 19, 196208 (2007).
- [25] P. Blaha, K. Schwarz, G. K. H. Madsen, D. Kvasnicka and J. Luitz, Vienna University of Technology, Austria, (2008).

Chapitre II

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

II.1. Introduction

La théorie de la fonctionnelle de la densité est une approche puissante pour le traitement du problème à plusieurs corps. Cependant, il est important de faire le choix convenable d'une base de fonctions d'onde pour la résolution des équations de Khon-Sham.

Il existe plusieurs méthodes qui permettent de résoudre l'équation de Schrödinger. Ces méthodes diffèrent par la forme du potentiel et par les fonctions d'onde prises comme base. Parmi elle les méthodes basées sur une combinaison linéaire d'orbitales atomiques (LCAO) [1, 2] qui permettent de traiter les métaux de transition, les méthodes des ondes planes orthogonalisées (OPW) et leurs dérivées [2, 3] applicables aux bandes de conduction de caractère « *s-p* » des métaux simples, les méthodes cellulaires du type ondes planes augmentées (APW) [4] et les méthodes linéarisées mises au point par Andersen [5]: Ondes planes augmentées linéarisées (LAPW) et orbitales «*muffin-tin*» linéarisées (LMTO), permettent de gagner plusieurs ordres de grandeur dans les temps de calcul.

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

La méthode LAPW (linearized augmented plane wave), développée par Andersen [6], est fondamentalement une amélioration de la méthode dite des ondes planes augmentées (APW) élaborée par Slater [7, 8]. (Les détails peuvent être trouvés dans le livre de Loucks [9]).

Une nouvelle technique pour résoudre l'équation de poisson [10] à été ajoutée à la méthode LAPW, qui assure la continuité du potentiel à la surface de la sphère «Muffin-Tin», développe le potentiel sous la forme suivante:

$$V(r) = \begin{cases} \sum_{lm} V_{lm}(r) Y_{lm}(r) & \text{à l'intérieur de la sphère} \\ \sum_{\mathbf{k}} V_{\mathbf{k}} e^{i\mathbf{k}r} & \text{à l'extérieur de la sphère} \end{cases} \quad (\text{II.1})$$

Ce qui est à l'origine du nom de la méthode FP-LAPW «Full-potential LAPW».

Ainsi, avant de décrire la méthode FP-LAPW, nous rappellerons les bases de la méthode APW.

II.2.1. La méthode APW

Slater expose la méthode APW (Augmented plane wave) dans son article. Au voisinage d'un noyau atomique, le potentiel et les fonctions d'onde sont de la forme «Muffin-Tin» (MT)

présentant une symétrie sphérique à l'intérieur de la sphère MT de rayon R_{α} . Entre les atomes le potentiel et les fonctions d'onde peuvent être considérées comme étant lisses. En conséquence, les fonctions d'onde du cristal sont développées dans des bases différentes selon la région considérée: solutions radiales de l'équation de Schrödinger à l'intérieur de la sphère MT et ondes planes dans la région interstitielle (Figure II.1).

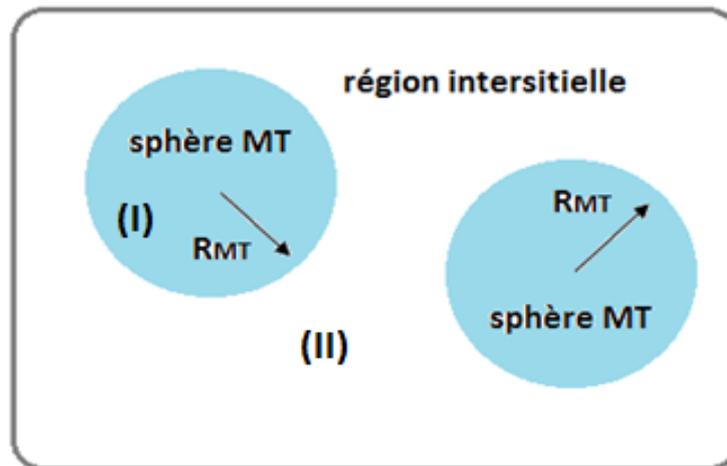


Figure II.1: Potentiel «Muffin-Tin»

II.2.2. Principe de la méthode FP-LAPW

Dans la méthode FP-LAPW, les fonctions de base dans les sphères MT sont des combinaisons linéaires des fonctions radiales $U_l(r)Y_{lm}(r)$ et de leurs dérivées $\dot{U}_l Y_{lm}(r)$ par rapport à l'énergie. Les fonctions U_l sont définies comme dans la méthode APW et la fonction $\dot{U}_l(r)Y_{lm}(r)$ doit satisfaire la condition suivante:

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

Dans le cas non relativiste, ces fonctions radiales U_l et \dot{U}_l assurent, à la surface de la sphère MT, la continuité avec les ondes planes de l'extérieur. Alors, les fonctions d'onde ainsi augmentées deviennent les fonctions de base (LAPW s) de la méthode FP-LAPW:

$$\phi(\mathbf{r}) = \begin{cases} \frac{1}{\Omega^{1/2}} \sum_{\mathbf{G}} C_{\mathbf{G}} e^{i(\mathbf{G}+\mathbf{K})\mathbf{r}} & r > R_{\alpha} \\ \sum_{lm} \left[A_{lm} U_l(r) + B_{lm} \dot{U}_l(r) \right] Y_{lm}(r) & r < R_{\alpha} \end{cases} \quad (\text{II.3})$$

Où les coefficients B_{lm} correspondent à la fonction \dot{U}_l et sont de même nature que les coefficients A_{lm} . Les fonctions LAPW s sont des ondes planes uniquement dans les zones interstitielles comme dans la méthode APW. A l'intérieur des sphères, les fonctions LAPW s sont mieux adaptées que les fonctions APW s. En effet, si E_1 diffère un peu de l'énergie de bande E , une combinaison linéaire reproduira mieux la fonction radiale que les fonctions APW s, par conséquent, la fonction U_l peut être développée en fonction de sa dérivée \dot{U}_l et de l'énergie E_1 .

$$U_l(E, r) = U_l(E_1, r) + (E - E_1) \dot{U}_l(E, r) + 0((E - E_1)^2) \quad (\text{II.4})$$

Où $0((E - E_1)^2)$ représente l'erreur quadratique énergétique.

La méthode FP-LAPW assure ainsi la continuité de la fonction d'onde à la surface de la sphère MT. Mais, avec cette procédure, les calculs perdent en précision, par rapport à la méthode APW qui reproduit, elle les fonctions d'onde très correctement, tandis que la méthode FP-LAPW entraîne une erreur sur les fonctions d'onde de l'ordre $(E - E_1)^2$ et une autre sur l'énergie de bandes de l'ordre $(E - E_1)^4$ malgré cet ordre d'erreur, les fonctions LAPW s forment une bonne base qui permet, avec un seul E_1 , d'obtenir toutes les bandes de valence dans une grande région d'énergie. Lorsque cela n'est pas possible, on peut généralement diviser en deux parties la fenêtre énergétique, ce qui est une grande simplification par rapport à la méthode APW. En générale, si U_l est égale à zéro à la surface de la sphère, sa dérivée \dot{U}_l sera différente de zéro. Par conséquent, le problème de la continuité à la surface de la sphère MT ne se posera pas dans la méthode FP-LAPW.

Takeda et Kubler [11] ont proposé une généralisation de la méthode LAPW dans laquelle N fonctions radiales et leurs $(N-1)$ dérivées sont utilisées. Chaque fonction radiale possédant son propre paramètre E_{li} de sorte que l'erreur liée à la linéarisation soit évitée. On retrouve la méthode FP-LAPW standard pour $N=2$ et E_{l1} proche de E_{l2} , tandis que pour $N>2$ les erreurs

peuvent être diminuées. Malheureusement, l'utilisation de dérivées d'ordre élevé pour assurer la convergence nécessite un temps de calcul beaucoup plus grand que la méthode FP-LAPW standard. Singh [12] a modifié cette approche en ajoutant des orbitales locales à la base sans augmenter l'énergie de cutoff des ondes planes.

II.2.3. Les rôles des énergies de linéarisation (E_l)

Les fonctions U_l et \dot{U}_l sont orthogonales à n'importe quel état de cœur strictement limité à la sphère MT. Mais cette condition n'est satisfaite que dans le cas où il n'y a pas d'états de cœur avec le même l , et par conséquent, on prend le risque de confondre les états de semi-cœur avec les états de valence. Ce problème n'est pas traité par la méthode APW, alors que la non orthogonalité de quelques états de cœur dans la méthode FP-LAPW exige un choix délicat de E_l . Dans ce cas, on ne peut pas effectuer le calcul sans modifier E_l .

La solution idéale dans de tels cas est d'utiliser un développement en orbitales locales. Cependant, cette option n'est pas disponible dans tous les programmes, et dans ce cas, on doit choisir un rayon de la sphère le plus grand possible.

Finalement, il faut remarquer que les divers E_l devraient être définis indépendamment les uns des autres. Les bandes d'énergie ont des orbitales différentes. Pour un calcul précis de la structure électronique, E_l doit être choisi le plus proche possible de l'énergie de la bande si la bande a le même l .

II.2.4. Construction des fonctions radiales

Les fonctions de base de la méthode FP-LAPW sont des ondes planes dans la zone interstitielle. Elles sont développées sous la forme de fonctions radiales numériques à l'intérieur des sphères MT à condition que les fonctions de base et leurs dérivées soient continues à la surface de la sphère MT. Ainsi la construction des fonctions de base de la méthode FP-LAPW revient à déterminer :

- Les fonctions radiales $U_l(r)$ et leurs dérivées par rapport à l'énergie $\dot{U}_l(r)$.
- Les coefficients a_{lm} et b_{lm} qui satisfont aux conditions aux limites.

Les conditions aux limites fournissent un moyen simple pour la détermination du cutoff du moment angulaire l_{max} et pour la représentation du cutoff G_{max} des ondes planes dans la sphère de MT pour un rayon R_α . Une stratégie raisonnable consiste à choisir ces cutoff, tels que $R_\alpha G_{max} = l_{max}$, ce qui est réalisé en pratique puisque la convergence des calculs de FP-LAPW est assurée pour $R_\alpha G_{max}$ compris entre 7 et 9.

II.2.4.1. Les fonctions radiales non relativistes

Dans le cas non relativiste, 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 .

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

(II.5)

Où $V(r)$ est la composante sphérique du potentiel dans la sphère MT pour $l = 0$. La condition aux limites $rU_l(0) = 0$ ayant été appliquée.

La dérivée par rapport à l'énergie E_l est:

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

(II.6)

Les solutions radiales doivent être normalisées dans la sphère MT.

$$\int_0^{R_\alpha} r^2 U_l^2(r) dr = 1$$

(II.7)

U_l est une solution homogène de l'équation inhomogène (II.6) de la forme $h_l \dot{U}_l - E_l \dot{U}_l = U_l$

On utilisant la condition de normalisation (II.7), il apparaît immédiatement que la fonction U_l et sa dérivée sont orthogonales:

$$\int_0^{R_\alpha} r^2 U_1(r) \dot{U}_1(r) dr = 0$$

(II.8)

La fonction \dot{U}_1 est normalisée .

$$N_1 \equiv \int_0^{R_\alpha} r^2 \dot{U}_1^2(r) dr \quad (II.9)$$

Cette condition de normalisation dans la méthode FP-LAPW peut être remplacée par l'équation suivante:

$$R_\alpha^2 \left[U_1'(R_\alpha) \dot{U}_1(R_\alpha) - U_1(R_\alpha) \dot{U}_1'(R_\alpha) \right] = 1 \quad (II.10)$$

Avec,

$$U_1'(E, r) \equiv (\partial U_1(E, r) / \partial r) \text{ et } \dot{U}_1(E, r) \equiv (\partial U_1(E, r) / \partial E).$$

Cette équation sert à déterminer numériquement les fonctions $U_1(r)$ et $\dot{U}_1(r)$ avec cette normalisation on peut développer U_1 sous la forme:

$$U_1(E + \delta) = U_1(E) + \delta \dot{U}_1(E) + \dots \quad (II.11)$$

Avec ce choix, la norme de $\dot{U}_1(r)$, soit $\left(\left\| \dot{U}_1 \right\| \right)$, indique l'ordre de grandeur de l'énergie E_1 . En particulier, les erreurs sur l'énergie de linéarisation sont acceptables selon Andersen [12] quand:

$$\left\| \dot{U}_1 \right\| |E_1 - E| \leq 1$$

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

- Diviser le domaine d'énergie en fenêtre, et traiter chaque fenêtre séparément avec une énergie E_1 appartenant à chaque état.
- Utiliser un développement sous la forme d'orbitales locales (méthode quadratique).

- Réduire la taille des sphères, ce qui revient à réduire la norme du dérivé de $U_1(r)$.

Les deux premières options sont les plus utilisées et seront exposées dans la suite. La dernière n'est pas disponible dans tous les programmes et elle n'a été appliquée, à notre connaissance, que par Goedecker [13].

II.2.4.2. Les fonctions radiales relativistes

Les corrections relativistes sont importantes uniquement lorsque la vitesse de l'électron est du même ordre de grandeur que la vitesse de la lumière. Dans la méthode FP-LAPW, les effets relativistes sont pris en compte à l'intérieur de la sphère MT et sont négligés dans la région interstitielle. En effet, la vitesse de l'électron est limitée par le cutoff dans l'espace des k [14].

La modification relativiste consiste à remplacer (II.6) et (II.7) par les équations de Dirac correspondantes et leurs dérivées par rapport à l'énergie. Koellin et Harmon [14] (voir aussi Rosicky [15], Wood et Boring [16], Takeda [17], Macdonald et al [18]) ont présenté une technique pour résoudre ces équations de Dirac avec un potentiel sphérique dans lesquelles l'effet de spin-orbite est initialement négligé, mais peut être inséré ultérieurement.

L'hamiltonien de Dirac est donné par:

$$H_D = C\alpha p + (\beta - 1)mc^2 + V(r) \quad (\text{II.12})$$

Avec les deux matrices α et β

$$\alpha = \begin{bmatrix} 0 & \sigma \\ \sigma & 0 \end{bmatrix} ; \quad \beta = \begin{bmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{bmatrix} \quad (\text{II.13})$$

Si ψ sont les vecteurs propres de H_D , ils s'écrivent à l'aide des deux fonctions Φ et χ :

$$\psi = \begin{bmatrix} \Phi \\ \chi \end{bmatrix} \quad (\text{II.14})$$

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

L'équation de Schrödinger conduit à:

$$c(\sigma p)\chi = (\varepsilon - V)\Phi \quad (\text{II.15})$$

$$c(\sigma p)\Phi = (\varepsilon - V + 2mc^2)\chi \quad (\text{II.16})$$

A partir de ces deux équations, il vient

$$\frac{1}{2m}(\sigma p)\left(1 + \frac{\varepsilon - V}{2mc^2}\right)^{-1}(\sigma p)\Phi + V\Phi = \varepsilon\Phi \quad (\text{II.17})$$

En utilisant l'approximation

$$\left(1 + \frac{\varepsilon - V}{2mc^2}\right)^{-1} \approx 1 - \frac{\varepsilon - V}{2mc^2} \quad (\text{II.18})$$

Avec

$$pV = Vp - i\hbar\nabla V \quad (\text{II.19})$$

On obtient l'équation différentielle vérifiée par Φ

$$\left[\left(1 - \frac{\varepsilon - V}{2mc^2}\right)\frac{p^2}{2m} - V\right]\Phi - \frac{\hbar^2}{4m^2c^2}(\nabla V\nabla\Phi) + \frac{\hbar^2}{4m^2c^2}(\sigma[\nabla V, p]\Phi) = \varepsilon\Phi \quad (\text{II.20})$$

Dans le cas où le potentiel possède une symétrie sphérique, l'équation devient:

$$\left[\frac{p^2}{2m} + V - \frac{p^4}{8m^3c^2} - \frac{\hbar^2}{4m^2c^2}\frac{dV}{dr}\frac{\partial}{\partial r} + \frac{1}{2m^2c^2}\frac{1}{r}\frac{dV}{dr}(\vec{L}\cdot\vec{S})\right]\Phi = \varepsilon\Phi \quad (\text{II.21})$$

Les deux premiers termes correspondent à l'équation de Schrödinger non relativiste, le troisième et le quatrième proviennent respectivement de la correction de masse et de Darwin. 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 MT devient:

$$\Psi_{\kappa\mu} = \begin{bmatrix} g_{\kappa}\chi_{\kappa\mu} \\ -if_{\kappa}\sigma_r\chi_{\kappa\mu} \end{bmatrix} \quad (\text{II.22})$$

et les fonctions f_{κ} et g_{κ} vérifient les équations radiales suivantes:

$$\frac{df_{\kappa}}{dr} \equiv f'_{\kappa} = \frac{1}{c}(V - E)g_{\kappa} + \left(\frac{\kappa - 1}{r}\right)f_{\kappa} \quad (\text{II.23})$$

$$\frac{dg_{\kappa}}{dr} \equiv g'_{\kappa} = -\frac{(\kappa+1)}{r}g_{\kappa} + 2Mcf_{\kappa} \quad (\text{II.24})$$

où

$$M \equiv m + \frac{1}{2c^2}(E - V) \quad (\text{II.25})$$

k , est le numéro quantique relativiste donné par l et j .

$\chi_{\kappa\mu}$, l'opérateur de spin, m et c , la masse et la vitesse de la lumière.

Le traitement des deux équations couplées (II.23) et (II.24) donne:

$$\left(\frac{-1}{2M}\right) \left[g''_{\kappa} + \frac{2}{r}g'_{\kappa} - \frac{l(l+1)}{r^2}g_{\kappa} \right] - V'g'_{\kappa}/4M^4c^2 + Vg_{\kappa} - \frac{\kappa+1}{r}V'g'_{\kappa}/4M^4c^2 = Eg_{\kappa} \quad (\text{II.26})$$

Le dernier terme qui représente le couplage spin-orbite et qui dépend de la valeur de k ($k=l$ ou $k=-(l+1)$) est négligeable dans un premier temps et sera pris en compte par la suite.

Ainsi, Koelling et Harmon [14] (voir aussi Rosicky [15], Wood et Boring [16], Takeda [17], Macdonald et al [18]) ont présenté une technique pour résoudre ces équations avec un potentiel sphérique et une nouvelle fonction:

$$\phi_{\kappa} \equiv \frac{1}{2Mc}g'_{\kappa} \quad (\text{II.27})$$

Qui donne, compte tenu de l'équation (II.24)

$$f_{\kappa} = \phi_{\kappa} + \frac{1}{2Mc}(\kappa+1)g_{\kappa} \quad (\text{II.28})$$

A partir de l'équation (II.26), on négligeant le dernier terme et en remplaçant g'_{κ} par sa valeur, on obtient l'expression :

$$\phi'_1 = -\frac{2}{r}\phi_1 + \left[\frac{l(l+1)}{2Mc} + \frac{1}{c}(V - E) \right] g_1 \quad (\text{II.29})$$

Dans la quelle on a remplacé l'indice k par l . Les équations (II.27) et (II.28) forment un système d'équations couplées. On peut le résoudre de la même façon que pour l'équation radiale standard de Dirac.

L'équation (II.22) devient:

$$\Psi_{\kappa\mu} \equiv \begin{bmatrix} \tilde{\Phi} \\ \tilde{\chi} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} g_1 \chi_{\kappa\mu} \\ -i \left(-\phi_1 + \frac{(\kappa+1)}{2Mc r} g_1 \right) \sigma_r \chi_{\kappa\mu} \end{bmatrix} \quad (\text{II.30})$$

et l'équation (II.30) écrite avec les nombres quantiques lm :

$$\Psi_{lms} = \begin{bmatrix} \tilde{\Phi} \\ \tilde{\chi} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} g_1 Y_{lm} \chi_s \\ \frac{i}{2Mc} \sigma_r \left(-g_1' + \frac{1}{r} g_1 \sigma \cdot L \right) Y_{lm} \chi_s \end{bmatrix} \quad (\text{II.31})$$

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

Pour faciliter la résolution des équations séculaires relativistes (II.28) (II.29) Louks [4] définit les fonctions suivantes:

$$P_1 = r g_1 \quad \text{et} \quad Q_1 = r c \phi_1 \quad (\text{II.32})$$

Alors

$$P_1' = 2MQ_1 + \frac{1}{r} P_1 \quad (\text{II.33})$$

$$Q_1' = -\frac{1}{r} Q_1 + \left[\frac{l(l+1)}{2Mr^2} + (V - E) \right] P_1 \quad (\text{II.34})$$

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

$$\lim_{r \rightarrow 0} \frac{Q}{P} = c \frac{[l(l+1) + 1 - (2Z/c)^2]^{1/2} - 1}{2Z/c} \quad (\text{II.35})$$

Le terme de spin-orbite $(v'/4M^2C^2)(k+1)P$ est alors ajouté à l'équation (II.34). La dérivée par rapport à l'énergie conduit à des équations semblables à celles du cas non relativiste, soit:

$$\dot{P}_1 = 2(\dot{M}Q_1 + M\dot{Q}_1) + \frac{1}{r} \dot{P}_1 \quad (\text{II.36})$$

$$\dot{Q}_1 = -\frac{1}{r} \dot{Q}_1 + \left[\frac{l(l+1)}{2Mr^2} + (V - E) \right] \dot{P}_1 - \left[\frac{l(l+1)\dot{M}}{2M^2r^2} + 1 \right] P_1 \quad (\text{II.37})$$

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. Ainsi, la quantité U^2 est remplacée dans l'équation (II.11) par $g_l^2 + f_l^2$. 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 les effets de spin-orbite sont pris en compte, l'équation séculaire de l'hamiltonien s'écrit à l'aide des fonctions de base initiales sous la forme:

$$\langle lms | H | l'm's' \rangle = \epsilon_{lms} \langle lms | l'm's' \rangle + \delta_{\mu'} \int d^3r \frac{g_l^2}{(2Mc)^2} \left(\frac{1}{r} V' \right) (\chi_s^+ Y_{lm}^* \sigma \cdot L Y_{l'm'} \chi_{s'}) \quad (\text{II.38})$$

Où la matrice de recouvrement est:

$$\langle lms | l'm's' \rangle = \delta_{\mu'} (4\pi \delta_{mm'} \delta_{ss'} N_l - S_l \int d^3r \chi_s^+ Y_{lm}^* \sigma \cdot L Y_{l'm'} \chi_{s'}) \quad (\text{II.39})$$

Avec

$$N_l \equiv \int dr r^2 \left\{ g_l^2 + \frac{1}{(2Mc)^2} \left[g_l'^2 + \frac{1(1+1)}{r^2} g_l^2 \right] \right\} \quad (\text{II.40})$$

et

$$S_l \equiv \int dr r^2 \left(\frac{1}{2Mc} \right)^2 \left(2g_l g_l' + \frac{1}{r^2} g_l^2 \right) \quad (\text{II.41})$$

Le deuxième terme dans les équations (II.38) et (II.40) 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 dû utiliser une expression semblable tout en gardant toutefois le signe des spins (spin-haut et spin-bas).

II.2.5. Détermination des coefficients A_{lm} et B_{lm}

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

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

$$\phi(\mathbf{k}_n) = \Omega^{-1/2} \exp i\mathbf{k}_n \mathbf{r} \quad (\text{II.42})$$

Avec $\mathbf{k}_n \equiv \mathbf{k} + \mathbf{k}_n$

Et s'écrivent sous la forme d'une combinaison linéaire de solutions sphériques dans les sphères MT.

$$\phi(\mathbf{k}_n) = \sum \left[A_{lm} U_l(E_1) + B_{lm} \dot{U}_l(E_1) \right] Y_{lm}(r) \quad (\text{II.43})$$

Dans cette équation, Ω est le volume de la cellule, \mathbf{k} le vecteur d'onde, et \mathbf{k}_n un vecteur du réseau réciproque.

A l'opposé du formalisme de la méthode APW standard, dans laquelle l'énergie E_1 est constante, la méthode FP-LAPW permet de choisir des valeurs différentes du paramètre E_1 suivant la valeur du moment angulaire.

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

$$\phi(\mathbf{k}_n, \mathbf{R}_\alpha) = 4\pi\Omega^{-1/2} \sum_{lm} i^l j_l(\mathbf{k}_n, \mathbf{R}_\alpha) Y_{lm}^*(\mathbf{k}_n) Y_{lm}(\mathbf{R}_\alpha) \quad (\text{II.44})$$

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

$$A_{lm}(\mathbf{k}_n) = 4\pi R_\alpha^2 \Omega^{-1/2} i^l Y_{lm}^*(\mathbf{k}_n) a_l(\mathbf{k}_n) \quad (\text{II.45})$$

$$a_l(\mathbf{k}_n) = \frac{\dot{U}_l(d/dr) j_l(\mathbf{k}_n R_\alpha) - (d\dot{U}_l/dr) j_l(\mathbf{k}_n R_\alpha)}{R_\alpha^2 \left[(dU_l/dr) \dot{U}_l - U_l (d\dot{U}_l/dr) \right]}$$

$$B_{lm}(\mathbf{k}_n) = 4\pi R_\alpha^2 \Omega^{-1/2} i^l Y_{lm}(\mathbf{k}_n) b_l(\mathbf{k}_n) \quad (\text{II.46})$$

$$b_l(\mathbf{k}_n) = \frac{(dU_l/dr) j_l(\mathbf{k}_n R_\alpha) - U_l (d/dr) j_l(\mathbf{k}_n R_\alpha)}{R_\alpha^2 \left[(dU_l/dr) \dot{U}_l - U_l (d\dot{U}_l/dr) \right]}$$

Et compte tenu de l'équation (II.10) et (II.46) devient:

$$\begin{aligned}
A_{lm}(k_n) &= 4\pi R_\alpha^2 \Omega^{-1/2} i^l Y_{lm}^*(k_n) a_l(k_n) \\
a_l(k_n) &= \left[\dot{U}_l j_l'(n) - \dot{U}_l' j_l(n) \right] \\
B_{lm}(k_n) &= 4\pi R_\alpha^2 \Omega^{-1/2} i^l Y_{lm}(k_n) b_l(k_n) \\
b_l(k_n) &= \left[U_l' j_l(n) - U_l j_l'(n) \right]
\end{aligned} \tag{II.47}$$

Où $j_l(k_n R_\alpha)$ est remplacé par $i_l(n)$.

Cette procédure dans la méthode FP-LAPW a ainsi éliminé le problème de l'asymptote qui apparaissait dans la méthode APW.

II.2.6. Détermination des potentiels

II.2.6.1. La résolution de l'équation de poisson

Le potentiel utilisé dans les équations de KS comprend le terme d'échange et de corrélation, et le terme coulombien $V_C(r)$. Le terme coulombien est la somme du potentiel de Hartree ($V_H(r)$) et du potentiel nucléaire.

$V_C(r)$ est déterminé par l'équation de Poisson à partir de la densité de charge (électronique et nucléaire):

$$\nabla^2 V_c(r) = 4\pi\rho(r) \tag{II.48}$$

L'intégration de cette équation est seulement possible dans l'espace réciproque.

La méthode de résolution dite de la «pseudo-charge» due à Hamann [19] et Weinert [20] est basée sur deux observations:

- La densité de charge est continue et varie lentement dans la région interstitielle et beaucoup plus rapidement dans les sphères.
- Le potentiel coulombien dans la région interstitielle dépend à la fois de la charge interstitielle et du multipole de la charge à l'intérieur de la sphère.

Dans la région interstitielle, la densité de la charge est développée en série de Fourier

$$\rho(r) = \sum_G \rho(G) e^{iG \cdot r} \tag{II.49}$$

Et les ondes planes $e^{iG \cdot r}$ sont calculées à partir de la fonction de Bessel j_l

$$\int_0^R r^{l+2} j_l(Gr) dr = \begin{cases} \frac{R^{l+3} j_l(GR)}{Gr} & G \neq 0 \\ \frac{R^3}{3} \delta_{l,0} & G = 0 \end{cases} \quad (\text{II.50a})$$

$$e^{iG \cdot r} = 4\pi e^{iG \cdot r_\alpha} \sum_{lm} i^l j_l(|g||r - r_\alpha|) Y_{lm}^*(G) Y_{lm}(r - r_\alpha) \quad (\text{II.50b})$$

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

$$V_c(G) = \frac{4\pi\rho(G)}{G^2} \quad (\text{II.51})$$

Le potentiel interstitiel V_{PW} a été trouvé directement par intégration de (II.50b).

$$V_{PW} = \sum_{lm} V_{lm}^{PW}(r) Y_{lm}(r) = \sum_v V_v^{PW}(r) K_v(r) \quad (\text{II.52})$$

Soit

$$K_v(r) = \sum_m C_{vm} Y_{lm}(r) \quad (\text{II.53})$$

Donc

$$V_v^{PW}(r) = \sum_{lm} C_{vm} V_{lm}^{PW}(r) \quad (\text{II.54})$$

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

$$V_v(r) = V_{lm}^{PW}(r) \left[\frac{r}{R} \right]^l + \frac{4\pi}{2l+1} \left\{ \frac{1}{r^{l+1}} \int_0^r dr' r'^{l+2} \rho_v(r') + r^l \int_r^R dr' r'^{l-1} \rho_v(r') - \frac{r^l}{R^{2l+1}} \int_0^{Rr} dr' r'^{l+2} \rho_v(r') \right\} \quad (\text{II.55})$$

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

II.2.6.2. Potentiel d'échange et de corrélation

Dans l'approximation de la densité locale (LDA), le potentiel d'échange et de corrélation est linéaire contrairement au potentiel coulombien. Il doit donc être calculé dans l'espace réel où il est heureusement diagonal. La procédure est illustrée par le diagramme de la figure II.2. La représentation de la charge interstitielle dans l'espace réel est obtenue directement à partir de la transformation de Fourier [21, 22].

Matteiss [23] a utilisé la forme de Wigner [24] pour obtenir le potentiel interstitiel d'échange et de corrélation suivant:

$$V_{xc} = -\rho^{1/3} \left[0.984 + \frac{0.943656 + 8.8963\rho^{1/3}}{(1 + 12.57\rho^{1/3})^2} \right] \quad (\text{II.56})$$

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

II.2.7. Les équations variationnelles

La méthode variationnelle [25] utilise la solution la plus générale des orbitales de KS:

$$\psi = \sum_{\mathbf{G}} C_{\mathbf{G}} \phi_{\mathbf{G}}(\mathbf{k}_{\mathbf{G}}) \quad (\text{II.57})$$

Ces fonctions de base satisfont à la fois les conditions aux limites des cellules et les conditions de liaison à la surface des sphères de MT.

L'équation:

$$\mathbf{H}_{\mathbf{G}\mathbf{G}'} = E \mathbf{S}_{\mathbf{G}\mathbf{G}'} \quad (\text{II.58})$$

Revient à résoudre un simple déterminant séculaire dont les éléments de matrice $\mathbf{S}_{\mathbf{G}\mathbf{G}'}$ et $\mathbf{H}_{\mathbf{G}\mathbf{G}'}$ (Recouvrement et hamiltonien) sont:

$$\mathbf{S}_{\mathbf{G}\mathbf{G}'} = \langle \phi_{\mathbf{G}} | \phi_{\mathbf{G}'} \rangle \quad (\text{II.59})$$

$$\mathbf{H}_{\mathbf{G}\mathbf{G}'} = \langle \phi_{\mathbf{G}} | \mathbf{H} | \phi_{\mathbf{G}'} \rangle \quad (\text{II.60})$$

Où:

$$\mathbf{S}_{\mathbf{G}\mathbf{G}'} = \frac{1}{\Omega} \int_{\Omega} d^3r e^{i(\mathbf{G}'-\mathbf{G})\cdot\mathbf{r}} \Theta(\mathbf{r}) + \sum_{\alpha} \mathbf{S}_{\alpha}(\mathbf{G}, \mathbf{G}') \quad (\text{II.61})$$

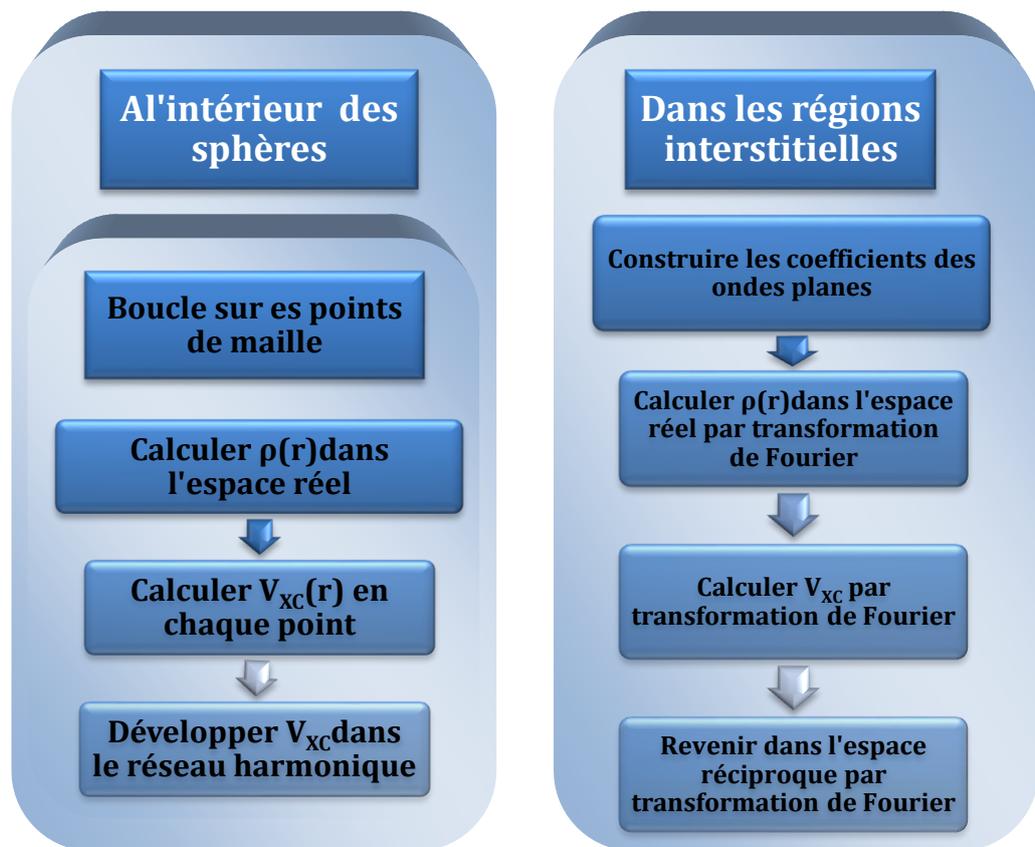


Figure II.2: Calcul du potentiel d'échange et de corrélation

$$H_{GG'} = \frac{1}{\Omega} \int_{\Omega} d^3r \Theta(r) e^{-i(G+k).r} [T + V_{PW}] e^{i(G'+k).r} + \sum_{\alpha} [H_{\alpha}(G, G') + V_{\alpha}^{NS}(G, G')] \quad (\text{II.62})$$

Dans l'expression de $S_{GG'}$ les régions interstitielles sont prises en compte par le premier terme et la région à l'intérieur des sphères par le second de symétrie sphérique.

Dans l'expression de $H_{GG'}$ le premier terme représente les régions interstitielles où T est l'opérateur énergie cinétique et $\Theta(r)$ une fonction échelon dont la transformée de Fourier est égale à zéro à l'intérieur de des sphères et à un dans les zones interstitielles. Le second est la somme de l'hamiltonien H et d'un potentiel non sphérique V_{NS} .

Les fonctions de base dans la méthode FP-LAPW se transforment comme des ondes planes. Il est donc facile d'exploiter la symétrie d'inversion en choisissant l'origine de la maille primitive confondue avec le centre d'inversion. Avec ce choix, H et S deviennent des matrices symétriques réelles.

II.2.7.1. La contribution interstitielle

Le recouvrement dans l'espace interstitiel est représenté par $\delta_{GG'}$. V_{PW} est un potentiel local (diagonal dans l'espace réel), alors que la matrice T est diagonale dans l'espace des moments. En l'absence de la fonction échelon, $\Theta(r)$, le calcul de la contribution interstitielle serait immédiat. Ainsi l'opérateur $\Theta(r)$ joue un rôle essentiel dans le calcul de la composante interstitielle.

Initialement, puisque $\Theta(r)$ est diagonale dans l'espace réel, cet opérateur peut être multiplié par une autre fonction constante $f(r) = \Omega^{-1}$. L'élément de matrice résulte, dans ce cas, d'une intégration sur une partie du volume interstitiel. Cependant, cette multiplication pose le problème de la convergence en raison du grand nombre de points dans chaque maille. Ainsi, il est indispensable de multiplier $\Theta(r)$ par une bonne fonction $f(r)$ définie par un développement en séries de Fourier avec $G=G_{max}$:

$$\frac{1}{\Omega} \int_{\Omega} d^3r f(r) \Theta(r) = \sum_{G \leq G_{max}} f(G) \Theta(-G) = \frac{1}{\Omega} \int_{\Omega} d^3r f(r) \tilde{\Theta}(r) \quad (\text{II.63})$$

Tel que $\tilde{\Theta}(r) = \Theta(r)$ pour tout $G \leq G_{max}$ (le facteur Ω^{-1} dépend de la normalisation de la transformée de Fourier)

Alors, un choix satisfaisant de la fonction $\tilde{\Theta}$ sera utilisé systématiquement à la place de Θ , consiste à construire $\tilde{\Theta}$ de façon à ce qu'elle soit analytique à G_{max} .

$$\tilde{\Theta}(G) = \begin{cases} \delta_{G,0} - \sum_{\alpha} \frac{4\pi R_{\delta}^3 j_1(GR_{\alpha})}{\Omega GR_{\alpha}} e^{-G \cdot r} & G \leq G_{\max} \\ 0 & G \geq G_{\max} \end{cases} \quad (\text{II.64})$$

La valeur de G_{\max} est deux fois la valeur du cutoff utilisée pour le calcul des fonctions de base. Ainsi, le recouvrement s'exprime par:

$$\frac{1}{\Omega} \int_{\Omega} d^3r e^{i(G'-G) \cdot r} \Theta(r) = \tilde{\Theta}(G - G') \quad (\text{II.65})$$

On peut également utiliser une procédure analogue pour le calcul de l'hamiltonien.

$$\frac{1}{\Omega} \int_{\Omega} d^3r e^{i(G'-G) \cdot r} V_{PW} \Theta(r) = \tilde{V}_{PW}(G - G') \quad (\text{II.66})$$

Où \tilde{V}_{PW} est évalué dans l'espace des moments :

$$\tilde{V}_{PW}(G) = \sum_{G'} V_{PW}(G') \Theta(G - G') \quad (\text{II.67})$$

Puisque \tilde{V}_{PW} doit être calculé avec la même valeur du cutoff (G_{\max}) que celle prise pour $\tilde{\Theta}$, l'argument $(G-G')$ de Θ dans l'équation (II.43) devra être de $2G_{\max}$. V_{PW} peut être évalué directement à partir des équations (II.64) et (II.67) à $2G_{\max}$.

La procédure pour calculer V_{PW} dans l'espace réel consiste, en pratique, à choisir une fonction $\tilde{\Theta}$ définie de la même façon que pour Θ , mais avec un cutoff plus grand ($2G_{\max}$) Figure (II.3).

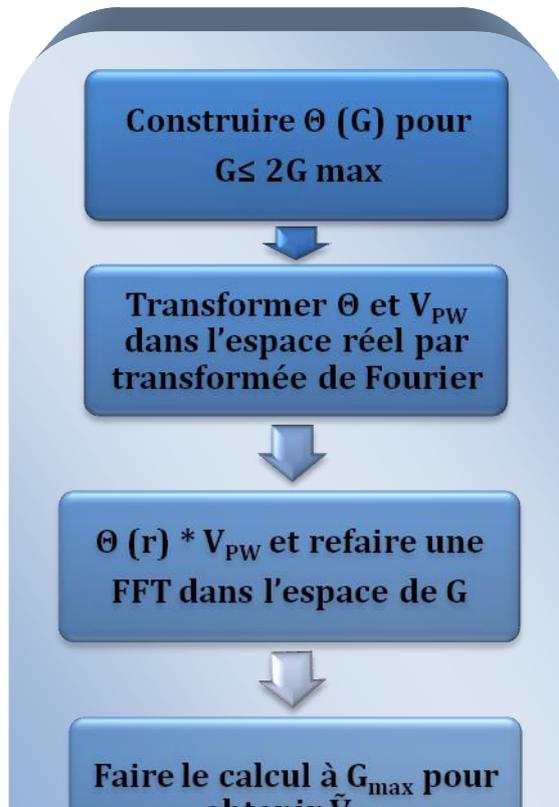


Figure II.3: Calcul de V_{PW}

Le terme interstitiel représente la contribution de l'énergie cinétique à $H_{G,G'}$ qui est donnée en fonction de $\tilde{\Theta}$ par les relations :

$$\frac{1}{\Omega} \int_{\Omega} d^3r \Theta(r) e^{-i(G+k).r} (-\nabla^2) e^{i(G'+k).r} = (k+G')^2 \Theta(G-G') = (k+G')^2 \tilde{\Theta}(G-G') \quad (\text{II.68})$$

La dernière égalité provient de $G, G' \leq G_{\max}$ dans $H_{G,G'}$. En pratique, il est plus commode de remplacer $(k+G')(k+G)$ par $(k+G)^2$ pour avoir une forme hermitienne équivalente.

II.2.7.2. Les termes sphériques

Les termes sphériques, $S_{\alpha}(G,G')$ et $H_{\alpha}(G,G')$ peuvent être évalués directement en utilisant les coefficients $a_{lm}(G)$ et $b_{lm}(G)$ avec les définitions de U_1 et \dot{U}_1 vues précédemment. De cette façon, l'intégration des termes cinétique et potentiel a été évitée. On utilise les conditions d'orthogonalité et de normalisation (II.7) (II.8):

$$S_{\alpha}(G,G') = \sum_{lm} \left[a_{lm}^{\alpha*}(G) a_{lm}^{\alpha}(G') + b_{lm}^{\alpha*}(G) b_{lm}^{\alpha}(G') \left\| \dot{U}_1^{\alpha} \right\|^2 \right] \quad (\text{II.69})$$

De même, on utilise (II.5)

$$H_{\alpha}(G,G') = \sum_{lm} \left\{ \left[a_{lm}^{\alpha*}(G) a_{lm}^{\alpha}(G') + b_{lm}^{\alpha*}(G) b_{lm}^{\alpha}(G') \left\| \dot{U}_1^{\alpha} \right\|^2 \right] E_1^{\alpha} \right. \\ \left. + (1/2) \left[a_{lm}^{\alpha*}(G) b_{lm}^{\alpha}(G') + b_{lm}^{\alpha*}(G) a_{lm}^{\alpha}(G') \right] \right\} \quad (\text{II.70})$$

II.2.7.3. Les éléments de matrice non-sphériques

Les composantes non sphériques sont écrites sous forme de trois intégrales relatives à des fonctions radiales:

$$\mathbf{I}_{ll',v\alpha}^{UU} = \int_0^{R_\alpha} d\mathbf{r} r^2 U_l(\mathbf{r}) V_v(\mathbf{r}) U_{l'}(\mathbf{r}) \quad (\text{II.71})$$

$$\mathbf{I}_{ll',v\alpha}^{U\dot{U}} = \int_0^{R_\alpha} d\mathbf{r} r^2 U_l(\mathbf{r}) V_v(\mathbf{r}) \dot{U}_{l'}(\mathbf{r}) \quad (\text{II.72})$$

$$\mathbf{I}_{ll',v\alpha}^{\dot{U}\dot{U}} = \int_0^{R_\alpha} d\mathbf{r} r^2 \dot{U}_l(\mathbf{r}) V_v(\mathbf{r}) \dot{U}_{l'}(\mathbf{r}) \quad (\text{II.73})$$

Où le calcul pour les termes symétriques [(II.73) et (II.74)] est effectué uniquement pour $l' \leq l$. La forme séculaire relativiste de l'intégrale se présente sous la même forme, mais elle exige l'utilisation des deux composantes des fonctions radiales g_l et f_l .

Par exemple,

$$\mathbf{I}_{ll',v\alpha}^{UU} = \int_0^{R_\alpha} d\mathbf{r} r^2 [g_l(\mathbf{r})g_{l'}(\mathbf{r}) + f_l(\mathbf{r})f_{l'}(\mathbf{r})] V_v(\mathbf{r}) \quad (\text{II.74})$$

Dans ce cas, les éléments de matrice sont,

$$\begin{aligned} V_\alpha^{\text{NS}}(G, G') = & \sum_{lm'l'm'} \sum_v [a_{lm}^*(G) a_{l'm'}(G') \mathbf{I}_{ll',v\alpha}^{UU} + \\ & a_{lm}^*(G) b_{l'm'}(G') \mathbf{I}_{ll',v\alpha}^{U\dot{U}} + b_{lm}^*(G) a_{l'm'}(G') \mathbf{I}_{ll',v\alpha}^{\dot{U}U} + \\ & b_{lm}^*(G) b_{l'm'}(G') \mathbf{I}_{ll',v\alpha}^{\dot{U}\dot{U}}] \int d^2\omega Y_{lm}^*(\mathbf{r}) Y_{l'm'}(\mathbf{r}) K_{v,\alpha}(\mathbf{r}) \end{aligned} \quad (\text{II.75})$$

Avec les coefficients $K_{v,\alpha}(\mathbf{r})$ donnés par :

$$K_{v,\alpha}(\mathbf{r} - \mathbf{R}_\alpha) = \sum_m C_{v,m}^\alpha Y_{lm}(\mathbf{r} - \mathbf{R}_\alpha) \quad (\text{II.76})$$

Soit

$$\int d^2\omega Y_{lm}^*(\mathbf{r})Y_{l'm'}(\mathbf{r}) = C_{v,m-m'}^\alpha G_{ll'mm'(m-m')} \quad (\text{II.77})$$

Où les coefficients $G_{ll'mm'm'}$ ont pour expression :

$$G_{ll'mm'm'} = \int d^2r Y_{lm}^*(\mathbf{r})Y_{l'm'}(\mathbf{r})Y_{l''m''}(\mathbf{r}) \quad (\text{II.78})$$

Ces coefficients sont différents de zéro, seulement si $m=m'+m''$ et si l, l' et l'' vérifient l'intégralité $l-l'' \leq l \leq l'+l''$.

En outre, il est important de choisir soigneusement le cutoff du moment angulaire pour les fonctions augmentées. La meilleure solution pour le développement du potentiel est de choisir la plus petite valeur possible du cutoff de l'énergie cinétique (figure II.4).

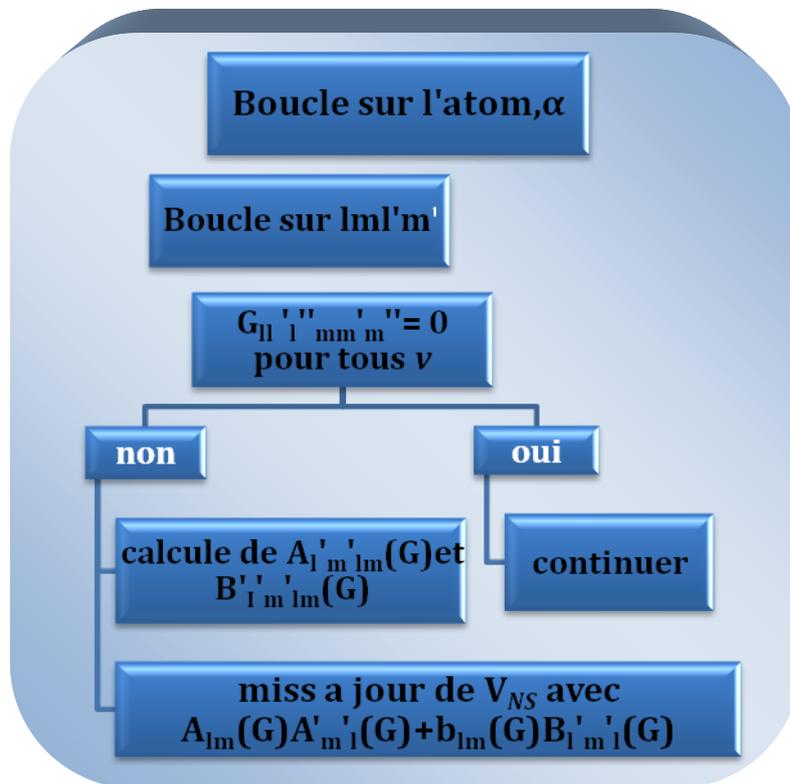


Figure II.4: Calcul de la contribution non-sphérique à l'hamiltonien.

II.2.8. Amélioration de la méthode FP-LAPW

Le but de la méthode FP-LAPW est d'obtenir des énergies de bande précises au voisinage des énergies de linéarisation E_l [6]. Dans la plupart des matériaux, il suffit de choisir les énergies

E_l au voisinage du centre des bandes. Cependant, ce n'est pas toujours possible et il existe de nombreux matériaux pour lesquels le choix d'une seule valeur de E_l n'est pas suffisant pour calculer toutes les bandes d'énergie : par exemple, les matériaux avec des orbitales 4f [22, 23] et les éléments des métaux de transition [28 - 30]. C'est le problème fondamental de l'état de semi-cœur qui est un état intermédiaire entre l'état de valence et l'état de cœur.

Il existe deux moyens pour traiter cette situation:

- L'usage des fenêtres d'énergie multiple
- L'utilisation d'un développement en orbitales locales

II.2.8.1. Les fenêtres d'énergie multiple

La technique la plus utilisée pour traiter le problème du semi-cœur est celle qui consiste à diviser le spectre énergétique en fenêtre dont chacune correspond à une énergie E_l [27], [23] cette procédure de traitement est illustrée dans la figure (II.5).

Dans ce traitement par le moyen de fenêtres, une séparation est faite entre l'état de valence et celui de semi-cœur où un ensemble de E_l est choisi pour chaque fenêtre pour traiter les états correspondants. Ceci revient à effectuer deux calculs par la méthode LAPW, indépendants, mais toujours avec le même potentiel.

La méthode FP-LAPW est basée sur le fait que les fonctions U_l et \dot{U}_l sont orthogonales à n'importe quel état propre du cœur et, en particulier, à ceux situés à la surface de la sphère. Cependant, les états de semi-cœur satisfont souvent à cette condition, sauf s'il y a la présence de bandes « fantômes » entre l'état de semi-cœur et celui de valence.

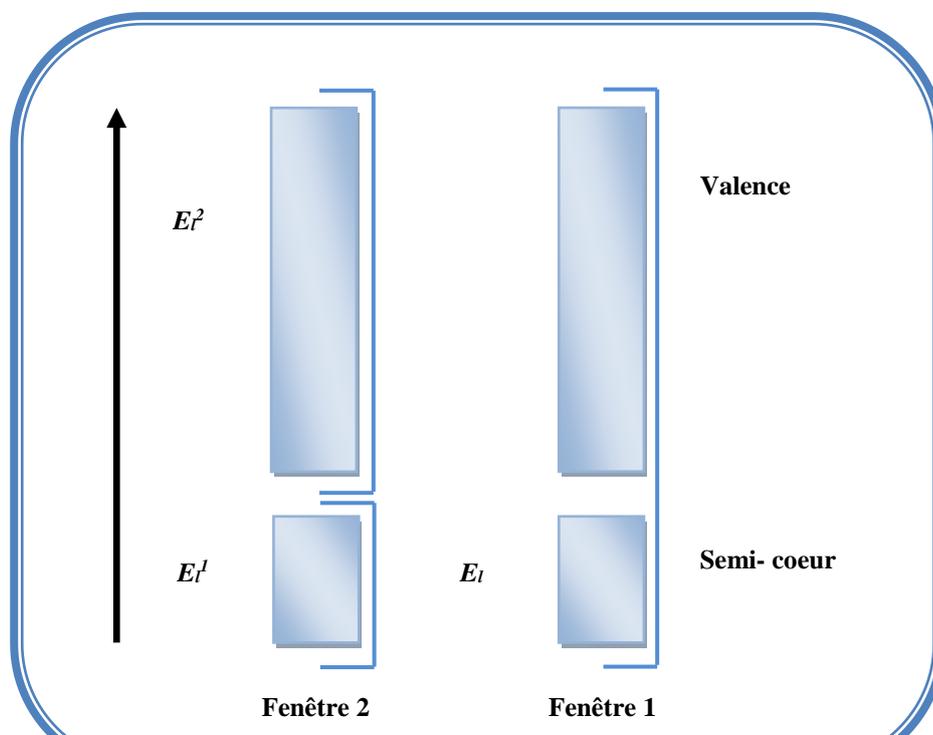


Figure II.5: Exemple de fenêtres avec un état semi-cœur.

II.2.8.2. Le développement en orbitales locales

Le développement de la méthode LAPW consiste en une modification des orbitales locales de sa base afin d'éviter l'utilisation de plusieurs fenêtres. L'idée principale est de traiter toutes les bandes avec une seule fenêtre d'énergie en particulierisant l'état de semi-cœur.

Plusieurs propositions ont été faites par Takeda [11], Smrcka [31], Petru [32] et Schanghnessy [33]. Récemment Singh [34] a proposé une combinaison linéaire de deux fonctions radiales correspondant à deux énergies différentes et de la dérivée par rapport à l'énergie de l'une de ces fonctions.

$$\phi_{lm} = \left[A_{lm} U_1(r, E_{1,l}) + B_{lm} \dot{U}_1(r, E_{1,l}) + C_{lm} U_1(r, E_{2,l}) \right] Y_{lm}(r) \quad (\text{II.79})$$

Où les coefficients C_{lm} sont de la même nature que les coefficients A_{lm} et B_{lm} précédemment définis. Par ailleurs, cette modification diminue l'erreur commise dans le calcul des bandes de conduction et de valence.

II.2.9. Densité de charge de valence

La fonction d'onde d'un électron de valence dans un cristal n'est pas une entité observable, mais elle permet d'obtenir la valeur de grandeurs physiques observables. La fonction d'onde obtenue à partir de la résolution de l'équation de Schrödinger est utilisée pour calculer la densité de charge électronique d'un matériau. Le carré de son module représente la probabilité de trouver l'électron dans un volume donné.

$$\sum_{nk} |\psi_{n,k}(r)|^2 d\Omega \quad (\text{II.80})$$

Ce concept de probabilité de présence de l'électron a été envisagé pour la première fois dans l'étude de la molécule d'hydrogène : On a constaté que la distribution de charge des électrons dépend en grande partie de l'état considéré. De ce fait, l'orbitale liante dans les molécules présente toujours une densité de charge électronique maximale au centre de la liaison entre les deux atomes. Par contre, l'orbitale antiliante se caractérise par un maximum de la densité de charge entre les noyaux.

La densité de charge totale est obtenue par une sommation sur toutes les orbitales occupées:

$$\rho(r) = 2e \sum_{n,k} |\psi_{n,k}(r)|^2 \quad (\text{II.81})$$

Où $\psi_{n,k}$ est la fonction d'onde de l'électron de valence, n l'indice de la bande et k le vecteur d'onde.

La densité de charge est calculée dans différentes directions et plans cristallographiques. Dans le cas des matériaux $A^N B^{N-8}$ qui cristallisent généralement dans une structure de type zinc blende, la densité de charge est mieux représentée:

- Soit, suivant la direction $\langle 111 \rangle$ (profil) où la densité de charge totale $\rho_n(r)$ est représentée en fonction de la distance x . c'est suivant cette direction que nous pouvons observer le mieux le comportement de la densité de charge dans la région de la liaison entre les deux atomes.

La densité de charge de valence calculée par la méthode LAPW présente deux composantes [35]:

1. La densité de charge interstitielle, développée en ondes planes, donnée par:

$$\rho(r) = \sum_{kj} W(k, j) \sum_{GG'} \phi_{G',k,j}^* \phi_{G,k,j} e^{i(G-G').r} \quad (\text{II.82})$$

Où le vecteur r est limité aux régions interstitielles, les $\phi_{G,k,j}$ étant les coefficients du vecteur propre de la j^{ime} bande et $W(k, j)$ représentant le poids associé au point k .

2. Une densité de charge située dans la sphère, donnée par:

$$\begin{aligned}
\rho(\mathbf{r}) = \sum_v \rho_v(\mathbf{r}) \mathbf{K}_v(\mathbf{r}) = \sum_{kj} \mathbf{W}(\mathbf{k}, j) \sum_{Glm} \sum_{G'l'm'} \left\{ a_{lm}^*(G) a_{l'm'}(G') U_l(\mathbf{r}) U_{l'}(\mathbf{r}) \right. \\
+ b_{lm}^*(G) a_{l'm'}(G') \dot{U}_l(\mathbf{r}) U_{l'}(\mathbf{r}) + a_{lm}^*(G) b_{l'm'}(G') U_l(\mathbf{r}) \dot{U}_{l'}(\mathbf{r}) \\
\left. + b_{lm}^*(G) b_{l'm'}(G') \dot{U}_l(\mathbf{r}) \dot{U}_{l'}(\mathbf{r}) \right\} Y_{lm}^*(\mathbf{r}) Y_{l'm'}(\mathbf{r})
\end{aligned} \quad (\text{II.83})$$

Avec,

$$A_{lm} = \sum_G C_G a_{lm}(G) \quad \text{et} \quad B_{lm} = \sum_G C_G b_{lm}(G)$$

La sommation sur k doit être faite dans toute la zone de Brillouin. La densité de charge dans les sphères est déterminée dans les mailles radiales à l'aide des coefficients harmoniques du réseau. Les densités de charge à l'intérieur des sphères sont construites à partir des vecteurs propres des bandes de la première zone de Brillouin.

II.3. Le code Wien2K.

Le code Wien2K est une implémentation de la méthode FP-LAPW. Ce programme a été conçu par Blaha et ses collaborateurs [36]. Ses applications sont nombreuses, telles que le gradient du champ électrique [37, 38], les systèmes supraconducteurs à haute température [39], les minéraux [40], les surfaces des métaux de transition [41], les oxydes non ferromagnétiques [42] et les molécules [43].

Le code Wien2K est constitué de plusieurs programmes indépendants liés par le C-SHELL SCRIPT. Le rôle des différents programmes est montré sur la figure (II.6). Le calcul se fait en trois étapes:

1.Initialisation: pour déterminer les propriétés d'un matériau donné, il faut générer les données de départ qui se trouvent dans le fichier case.struct. Ce dernier contient le paramètre du réseau, la structure cristalline, les rayons muffin-tin, les opérations de symétrie...etc. Cette étape est faite pour la préparation du cycle SCF. Ces éléments sont générés par une série de petits programmes:

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

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

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

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

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

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

LAPW0: génère le potentiel à partir de la densité.

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

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

LCORE: calcule les états de cœur et les densités.

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

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

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

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

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

OPTIC: calcule les propriétés optiques.

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

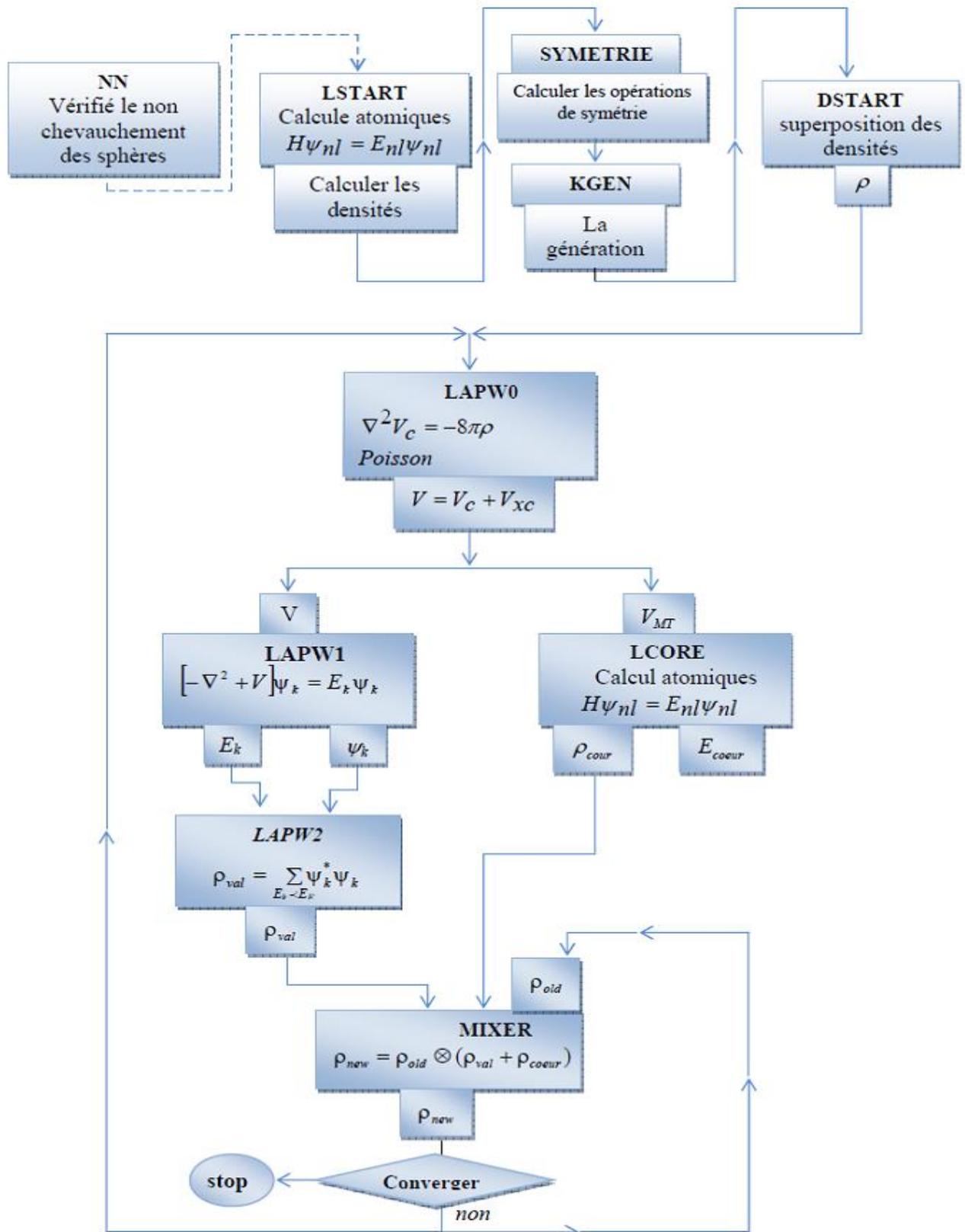


Figure II.6: Le code Wien2K

Références

- [1] F. Bloch, *Z. Phys.* **52**, 555(1928).
- [2] J.C. Slater, « *Quantum Theory of Molecules and Solids* », V2, Ch. 8 (1965).
- [3] C. Herring, *Phys. Rev.* **57**, 1169 (1940).
- [4] J.C. Slater, *Phys. Rev.* **51**, 846 (1937).
- [5] O.K. Andersen, *Phys. Rev. B* **12**, 3060 (1975).
- [6] O. K. Andersen, *Phys. Rev. B* **12**, 3060 (1975).
- [7] J. C. Slater, *Phys. Rev.* **51**, 846 (1937).
- [8] J. C. Slater, *Advances in Quantum Chemistry* **1**, 35 (1964).
- [9] T. L. Loucks, « *The augmented Plane Wave Method* », Benjamin, New York (1967).
- [10] E. Wimmer, H. Krakauer, M. Weinert and A. J. Freeman, *Phys. Rev B* **24**, 864 (1981).
- [11] T. Takeda and J. Kubler, *J.Phys.* **F 5**, 661 (1979).
- [12] D. Singh, *Phys. Rev. B* **43**, 6388 (1991).
- [13] S. Goedecker, *Phys. Rev. B* **47**, 9881 (1993).
- [14] D. D. Koelling and B. N. Harmon, *J. Phys. C* **10**, 3107 (1977).
- [15] F. Rosicky, P. Weinberg and F. Mark, *J.Phys.* **B 9**, 2971 (1976).
- [16] J. H. Wood and A. M. Boring, *Phys. Rev. B* **18**, 2701 (1978).
- [17] T. Takeda, *J. Phys. F* **9**, 815 (1979).
- [18] A. H. Macdonald, W.E. Pickett and D. D. Koelling, *J. Phys. C* **13**, 2675 (1980).
- [19] D. R. Hamann, *Phys. Rev. Lett.* **42**, 662 (1979).
- [20] M. Weinert, *J. Math. Phys.* **22**, 2433 (1981).
- [21] R. C. Singleton, *IEEE Trans. Audio Electroacoust.* **AU-17**, 93 (1969).
- [22] A. D. McLaren, *Math. Comp.* **17**, 361 (1963).
- [23] L. F. Mattheiss and D. R. Hamann, *Phys. Rev. B* **33**, 823 (1986).
- [24] E. Wigner, *Phys. Rev.* **46**, 1002 (1934).
- [25] W. Kohn, *Phys. Rev.* **74**, 1763 (1948).
- [26] D. J. Singh, *Phys. Rev. B* **44**, 7451 (1991)
- [27] S. Goedecker and K. Maschke, *Phys. Rev. B* **42**, 8858 (1990).
- [28] D. J. Singh and H. Krakauer, *Phys. Rev. B* **43**, 1441 (1991).
- [29] P. Blaha, D.J. Singh, P.L. Sorantin and K. Schwarz, *Phys. Rev. B* **46**, 1321 (1992).
- [30] D. J. Singh, K. Schwarz and P. Blaha, *Phys. Rev. B* **46**, 5849 (1992).
- [31] L. Smrcka, *Czech. J. Phys. B* **34**, 694 (1984).
- [32] J. Petru and L. Smrcka, *Czech. J. Phys. B* **35**, 62 (1985).

- [33] D. J. Shaughnessy, G.R. Evans and M.I. Drby, J. Phys. F 14, 1671 (1987).
- [34] D. J. Singh, Phys. Rev. B 43, 6388 (1991).
- [35] D. J. Singh, «*Planewaves, pseudopotentials and the LAPW method*» Kluwer Academic, Washinton (1994).
- [36] P. Blaha, K. Schwarz and J. Luitz, WIEN97, Vienna University of Technology, 1997. [Improved and updated Unix version of the original copyrighted WIEN code, which was published by P. Blaha, K. Schwarz, P. I. Sorantin and S. B. Trickey, Comput. Phys. Commun, 59, 399 (1990).
- [37] W. A. Harrison and S.Ciraci, Phys. Rev. B 10, 1516 (1974).
- [38] S. P. Kowalsczyk, L. Ley, F. R. Mc Feely and D. A. Shirley, J.Chem **61**, 2850 (1974).
- [39] D. R. Penn, Phys. Rev. 128, 2093 (1962).
- [40] P. J. Stiles, Sol. Stat. Com. 11, 1063 (1972).
- [41] D. Shifert, Phys. Rev. B 10, 3316 (1974).
- [42] K. Unger and H. Neuman, Phys. Stat.Sol. B 64, 117 (1974).
- [43] C. A. Coulson, L. B. Redeï and D. Stocker, Proc. R. Soc. London 270, 352 (1962).

Chapitre III
Les chalcogénures
de calcium et de
barium

III.1. Introduction

Dans ce chapitre, les principales propriétés des composés binaires CaX et BaX ($\text{X} = \text{S}, \text{Se}, \text{Te}$) vont être présentées. Ces matériaux ont été étudiés dans la structure NaCl en utilisant la méthode des ondes planes augmentées et linéarisées (FP-LAPW) [1] implémentée dans le code Wien2k [2]. Nous nous sommes d'abord intéressés au calcul de leurs propriétés structurales à savoir le paramètre du réseau à l'équilibre, le module de compressibilité et sa dérivée. Concernant les propriétés électroniques, les structures de bandes ont été calculées pour chaque composé ainsi que les propriétés optiques et en dernière étape on a effectué une étude théorique des propriétés thermiques de ces matériaux.

III.2. Détails de calcul

Nos calculs ont été réalisés en utilisant la méthode des ondes planes augmentées et linéarisées (FP-LAPW) implémentée dans le code Wien2k, c'est une méthode ab-initio basée sur le formalisme de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) [3]. Notre travail consiste à calculer les propriétés structurales, électroniques, optiques et thermiques des chalcogénures de calcium et de baryum. Pour le traitement du potentiel d'échange et de corrélation, on a utilisé trois approximations, l'approximation de la densité locale (LDA) [4], l'approximation du gradient généralisé GGA développée par Perdew et *al* [5] et celle du gradient généralisé développée par Wu-Cohen (WC-GGA) [6]. Cependant pour les propriétés électroniques, en plus des approximations citées, on a également utilisée celle d'Engel Vosko (EV-GGA) [7] et la récente approximation proposée par Becke et Johnson (mBJ: modified Becke-Johnson) [8]. Cette approche a été développée dans le but d'améliorer les valeurs des gaps énergétiques qui sont souvent sous-estimées par les approximations déjà connues.

Dans le cadre de la méthode des ondes planes augmentées et linéarisées (FP-LAPW), l'espace est divisé en deux régions: une région constituée de sphères qui ne se chevauchent pas entourant les sites atomiques (sphères muffin-tin), de rayons R_{MT} et une région interstitielle située entre les sphères. Les fonctions d'ondes de Kohn et Sham sont développées en termes d'harmoniques sphériques à l'intérieur des sphères muffin tin pour une valeur maximale de $l_{\text{max}}=10$ et en série de Fourier dans la région interstitielle, dont les fonctions d'ondes sont étendues en ondes planes avec une coupure (cutoff) $R_{\text{MT}} \cdot K_{\text{max}} = 8$. Les rayons Muffin-Tin (R_{MT}) ont été pris égaux à 2.0 u.a pour les atomes Ca, Ba, S, Se et Te respectivement. On considère que les calculs auto cohérents (self-consistent) ont convergé lorsque l'énergie totale

est stable à 0,1 mRy. Le nombre de points spéciaux utilisé dans nos calculs a été déterminé par des tests de convergence, ces tests ont été effectués par le calcul de la variation de l'énergie totale du système en fonction du nombre de points k .

III.3. Propriétés structurales

La première étape importante dans un calcul ab-initio est la détermination des propriétés structurales d'un matériau à étudier. La connaissance de ces informations nous permet d'accéder par la suite à d'autres propriétés physiques (électroniques, thermiques, optiques,). Les paramètres structurales à savoir le pas du réseau (a_0), le module de compressibilité B et sa dérivée B' , sont déterminés par ajustement de l'énergie totale à l'aide de l'équation d'état de Murnaghan [9].

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

Avec E_0 , B_0 et V_0 sont respectivement l'énergie totale, le module de compressibilité et le volume d'équilibre. Le module de compressibilité est évalué au minimum de la courbe $E(V)$ par la relation (III.2):

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

Le paramètre du réseau à l'équilibre est donné par le minimum de la courbe $E(V)$.

La variation de l'énergie totale en fonction du volume pour les composés binaires CaS, CaSe, CaTe, BaS, BaSe et BaTe en utilisant l'approximation WC-GGA est représentée sur les figures (III.1) et (III.2).

Les résultats numériques obtenus pour le paramètre du réseau, le module de compressibilité sont illustrés dans les tableaux (III.1 - III.6). Ces tableaux contiennent également des données expérimentales et théoriques relatives à ces composés.

Par comparaison des résultats trouvés, nous notons que l'approximation LDA sous-estime les paramètres du réseau par rapport à ceux trouvés expérimentalement. Cette sous-estimation est de l'ordre 1.80%, 1.78%, 2.02%, 1.98%, 2.02% et 2.15% pour les composés binaires BaS, BaSe, BaTe, CaS, CaSe, et CaTe respectivement. Cependant en utilisant la PBE-GGA, les valeurs des paramètres du réseau sont surestimées, ces surestimations sont de l'ordre de

0.71%, 0.92%, 0.89%, 0.54%, 0.79% et 0.75% pour ces mêmes composés par rapport à ceux obtenus expérimentalement. Ce comportement est bien connu pour ces deux approximations, la LDA sous-estime le paramètre du réseau par rapport à l'expérience et la PBE-GGA le sur-estime, par contre les valeurs calculées du paramètre du réseau à partir de la WC-GGA sont légèrement différentes de celles déterminées expérimentalement, Globalement, nos résultats sont en très bon accord avec les mesures expérimentales et les résultats théoriques obtenus par d'autres travaux utilisant des différentes méthodes DFT.

En ce qui concerne le module de compressibilité, on observe un comportement inverse au paramètre du réseau par rapport aux approximations utilisées, il est surestimé par l'approximation LDA et sous-estimé par l'approximation PBE-GGA. Ces surestimations par rapport à l'expérience sont de l'ordre 29.43%, 1.58%, 19.35%, 25.83%, 12.96% et 5.55% pour les composés BaS, BaSe, BaTe, CaS, CaSe, et CaTe respectivement, tandis que les sous estimations par rapport à ces mêmes valeurs expérimentales pour ces mêmes composés sont d'environ de 3.5%, 17.8%, 4.31%, 10.49%, 5.92% et 9.85% respectivement. Nous remarquons une bonne concordance de nos résultats avec la WC-GGA et les autres travaux théoriques.

CaS		Paramètre du réseau a_0 (Å°)	B_0 (GPa)
Nos calculs	LDA	5.576	67.466
	GGA	5.720	57.286
	WC-GGA	5.643	61.689
Exp [10]		5.689	64
Autres calculs	LDA	5.564 [11]	67.40 [11]
		5.570 [12]	68.36 [12]
	GGA	5.720 [13]	57.42 [11]
		5.722 [14]	56.60 [12]
		5.856 [15]	
	WC-GGA	5.650 [12]	61.70 [12]

Tableau III.1: Paramètre du réseau a_0 et module de compressibilité B_0 du composé CaS.

BaS		Paramètre du réseau a_0 (Å°)	B_0 (GPa)
Nos calculs	LDA	6.274	51.023
	GGA	6.435	40.803
	WC-GGA	6.335	45.722
Exp [16]		6.389	39.42
Autres calculs	LDA	6.286 [17]	48.45 [17]
		6.41 [15]	
	GGA	6.446 [17]	40.28 [17]

Tableau III.2: Paramètre du réseau a_0 et module de compressibilité B_0 du composé BaS.

CaSe		Paramètre du réseau a_0 (Å°)	B_0 (GPa)
Nos calculs	LDA	5.797	57.61
	GGA	5.964	47.98
	WC-GGA	5.876	51.60
Exp [10]		5.917	51
Autres calculs	LDA	5.798 [14]	57.451 [14]
		5.790 [11]	57.21 [11]
	GGA	5.968 [18]	52.28 [18]
		5.964 [14]	47.958 [14]
		5.968 [11]	48.75 [11]

Tableau III.3: Paramètre du réseau a_0 et module de compressibilité B_0 du composé CaSe.

BaSe		Paramètre du réseau a_0 (Å°)	B_0 (GPa)
Nos calculs	LDA	6.482	44.11
	GGA	6.661	35.69
	WC-GGA	5.552	39.61
Exp [19]		6.60	43.42
Autres calculs	LDA	6.477 [20]	44.38 [20]
		6.477 [21]	
	GGA	6.677 [20]	32.82 [20]
		6.640 [21]	

Tableau III.4: Paramètre du réseau a_0 et module de compressibilité B_0 du composé BaSe.

CaTe		Paramètre du réseau a_0 (Å°)	B_0 (GPa)
Nos calculs	LDA	6.211	44.12
	GGA	6.396	37.68
	WC-GGA	6.299	40.47
Exp[10]		6.348	41.8
Autres calculs	LDA	6.213[14]	43.824[14]
		6.208 [11]	44.03 [11]
	GGA	6.396[14]	38.724 [14]
		6.396 [11]	39.60 [11]

Tableau III.5: Paramètre du réseau a_0 et module de compressibilité B_0 du composé CaTe.

BaTe		Paramètre du réseau a_0 (Å°)	B_0 (GPa)
Nos calculs	LDA	6.865	35.09
	GGA	7.070	28.13
	WC-GGA	6.943	40.47
Exp		7.007 [16]	29.40 [22]
Autres calculs	LDA	6.920 [23]	35.68 [23]
		6.869 [24]	35.30[24]
	GGA	7.121 [23]	28.70 [23]
		7.066 [24]	28.53 [24]

Tableau III.6: Paramètre du réseau a_0 et module de compressibilité B_0 du Composé BaTe.

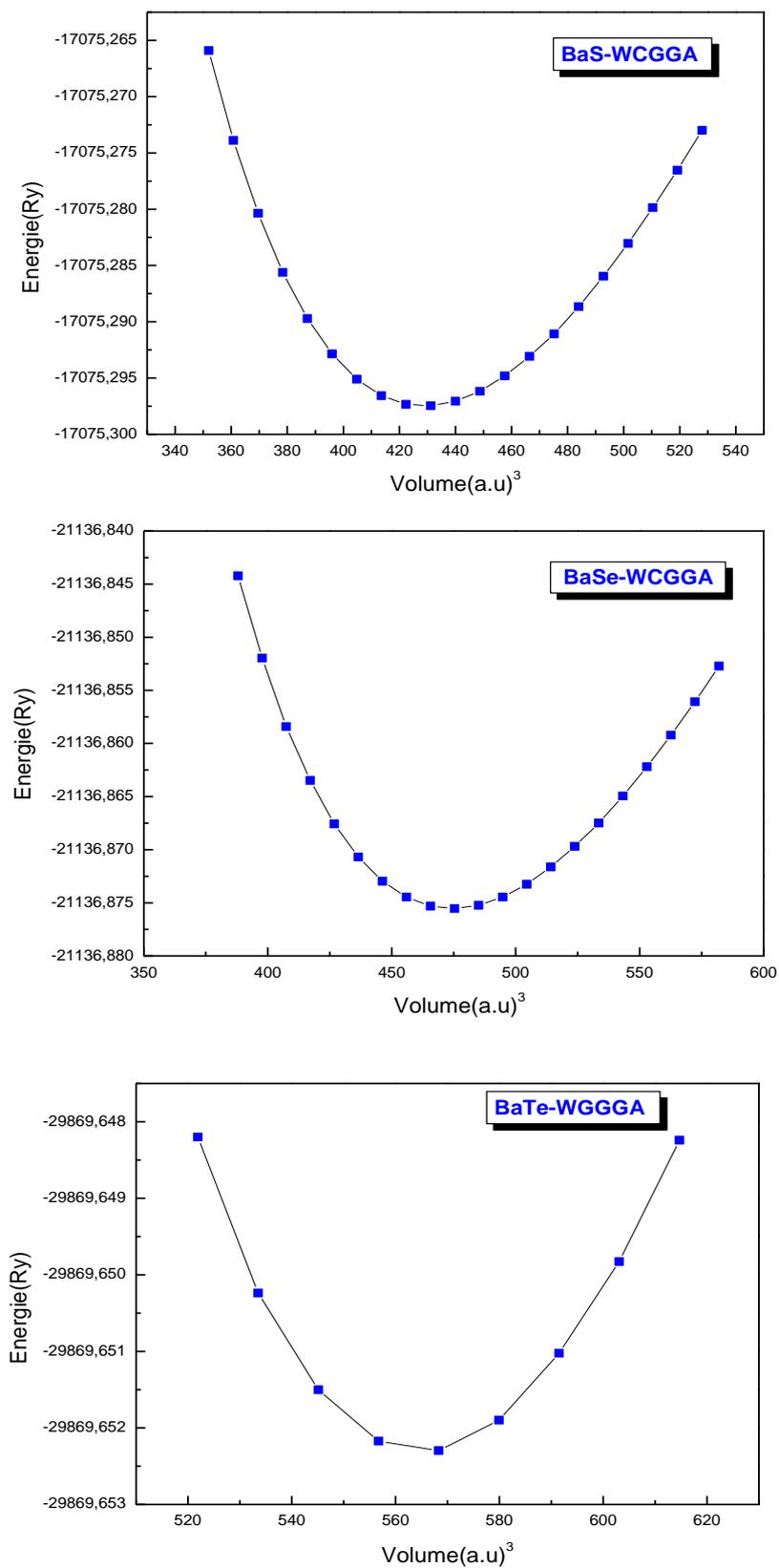


Figure III.1: Variation de l'énergie totale en fonction du volume des composés BaS, BaSe et BaTe.

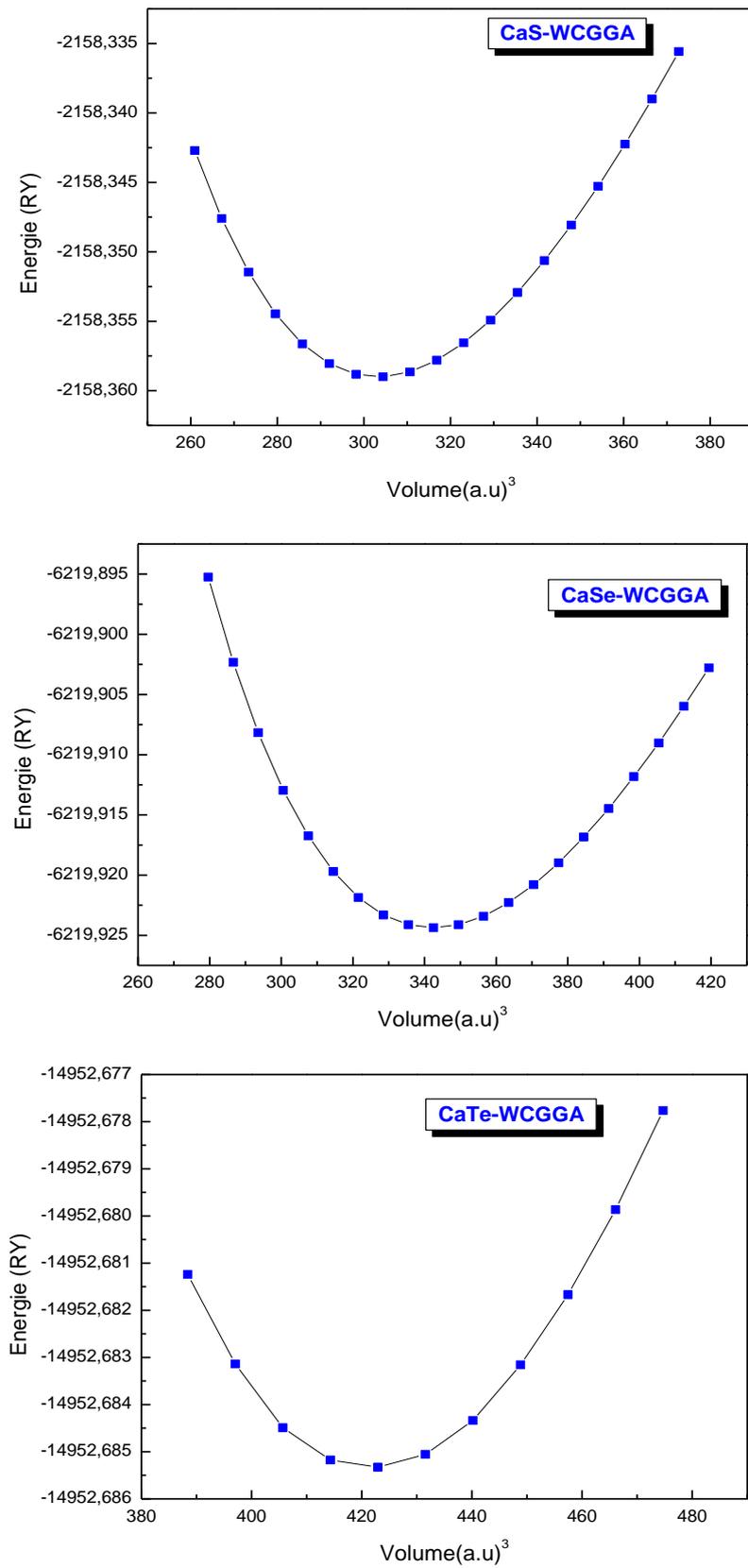


Figure III.2: Variation de l'énergie totale en fonction du volume des composés CaS, CaSe et CaTe.

III. 4. Propriétés électroniques

Dans cette partie relative à l'étude de la structure électronique des composés binaires, nous nous sommes intéressés au calcul des structures de bandes afin de déterminer les gaps énergétiques de ces matériaux et ainsi déterminer les domaines de leurs applications. Les structures de bandes ont été calculées avec le paramètre cristallin optimisé dans nos calculs des propriétés structurales en utilisant les approximations PBE-GGA, EV-GGA, WC-GGA et la mBJ dans le but d'améliorer les valeurs des gaps énergétiques et les rapprocher à celles de l'expérimental.

Les figures (III.3- III.6) représentent les structures de bandes des composés binaires calculées le long des différentes directions de haute symétrie dans la zone de Brillouin. D'après ces figures on constate que le sommet de la bande de valence et le minimum de la bande de conduction se situent au point Γ et X respectivement, donc ces composés possèdent un gap indirect dans la direction $\Gamma \rightarrow X$. Les profils des courbes sont similaires pour toutes les approximations, ils se différencient dans les valeurs des gaps énergétiques. Les résultats obtenus pour les gaps énergétiques sont donnés dans les tableaux (III.7 - III.12). Ces résultats sont comparés avec ceux obtenus expérimentalement et théoriquement.

D'après ces résultats, on remarque que les gaps énergétiques obtenus en utilisant les approximations PBE-GGA, WC-GGA et EV-GGA sont sous-estimés par rapport aux résultats expérimentaux [25, 26], par contre, ceux calculés par l'approche mBJ donne de meilleurs gaps comparativement aux autres fonctionnelles DFT. Donc cette approximation est une méthode très efficace dans le calcul des gaps énergétiques, qui ont toujours posé problème du à la sous-estimation de ces derniers par rapport à l'expérience. Cette approche peut être utilisée pour une large gamme de semi-conducteurs, ainsi la défaillance des méthodes DFT aux calculs des gaps a été exclue désormais, nous pouvons calculer des gaps qui concordent avec ceux de l'expérience.

CaS		Gap énergétique (eV)
Nos calculs	WC-GGA	2.184
	GGA	2.402
	EV-GGA	3.126
	mBJ	3.298
Exp[27]		4.134
Autres calculs	WC-GGA	2.1[12]
	GGA	2.390 [11], 2.403 [13]
		2.405 [14]
	EV-GGA	3.18[11], 3.175 [13]
3.176 [14]		

Tableau III.7: Gap énergétique du composé CaS.

BaS		Gap énergétique (eV)
Nos calculs	WC-GGA	2.038
	GGA	2.235
	EV-GGA	3.002
	mBJ	3.289
Exp[28]		3.88
Autre calculs	GGA	2.1 [18], 2.25 [20]
		2.26[23], 2.23[29]
		2.165 [30], 2.330 [31]
	EV-GGA	3.07 [23]
		3.00[29]
mBJ	3.356 [32]	

Tableau III.8: Gap énergétique du composé BaS.

CaSe		Gap énergétique (eV)
Nos calculs	WC-GGA	1.904
	GGA	2.109
	EV-GGA	2.771
	mBJ	2.848
Exp[31]		3.85
	GGA	2.105[14] 2.101[13] 2.10[11]
	EV-GGA	2.185[14] 2.796[13] 2.81[11]

Tableau III.9: Gap énergétique du composé CaSe.

BaSe		Gap énergétique (eV)
Nos calculs	WC-GGA	1.834
	GGA	2.025
	EV-GGA	2.727
	mBJ	2.872
Exp[33]		3.85
	GGA	2.04[23], 2.12 [20] 2.01 [30], 2.081[31]
	mBJ	2.950 [32]

Tableau III.10: Gap énergétique du composé BaSe.

CaTe		Gap énergétique (eV)
Nos calculs	WC-GGA	1.291
	GGA	1.517
	EV-GGA	2.102
	mBJ	2.145
Exp		/
	GGA	1.578 [14]
		1.57 [11]
	EV-GGA	2.227 [14]
		2.23 [11]

Tableau III.11: Gap énergétique du composé CaTe.

BaTe		Gap énergétique (eV)
Nos calculs	WC-GGA	1.455
	GGA	1.607
	EV-GGA	2.306
	mBJ	2.357
Exp[33]		3.08
	GGA	1.68 [23]
		1.762 [30]
		1.607 [31]
	EV-GGA	2.36 [23]
		2.35[29]
	mBJ	2.357 [34]

Tableau III.12:Gap énergétique du composé BaTe.

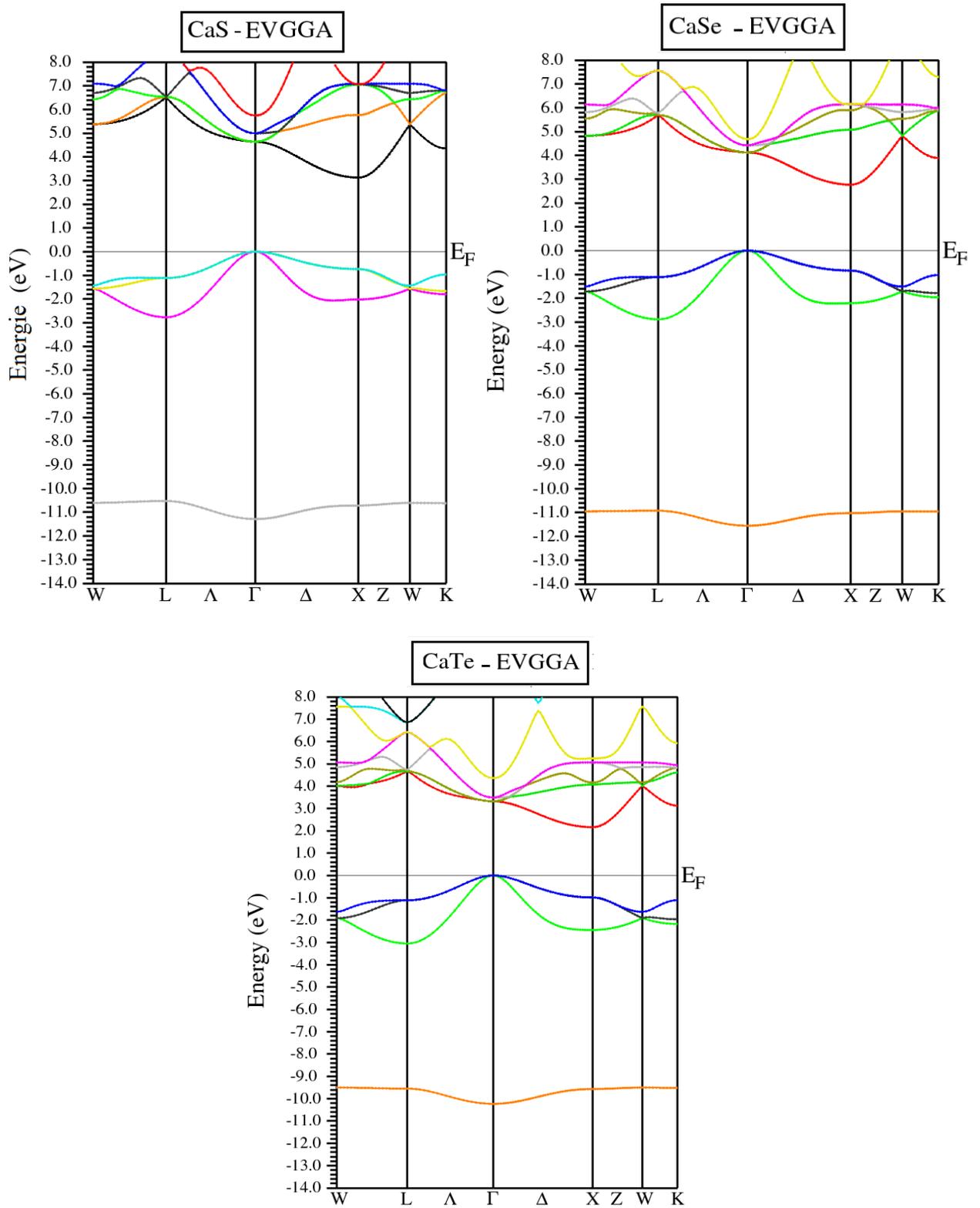


Figure III.3: Structures de bandes des composés CaS, CaSe et CaTe en utilisant l'approximation EV-GGA.

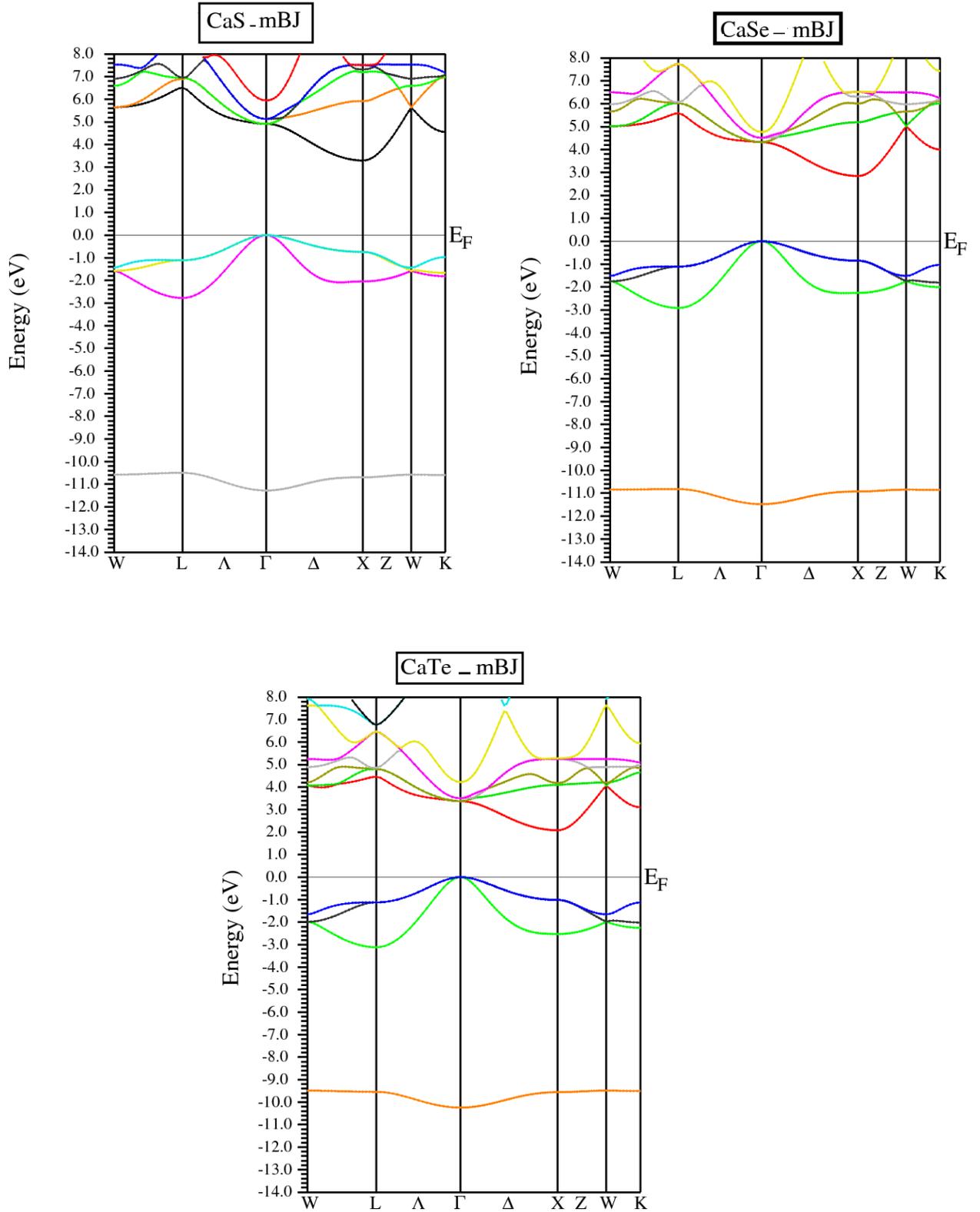


Figure III.4: Structures de bandes des composés CaS, CaSe et CaTe en utilisant l'approximation mBJ.

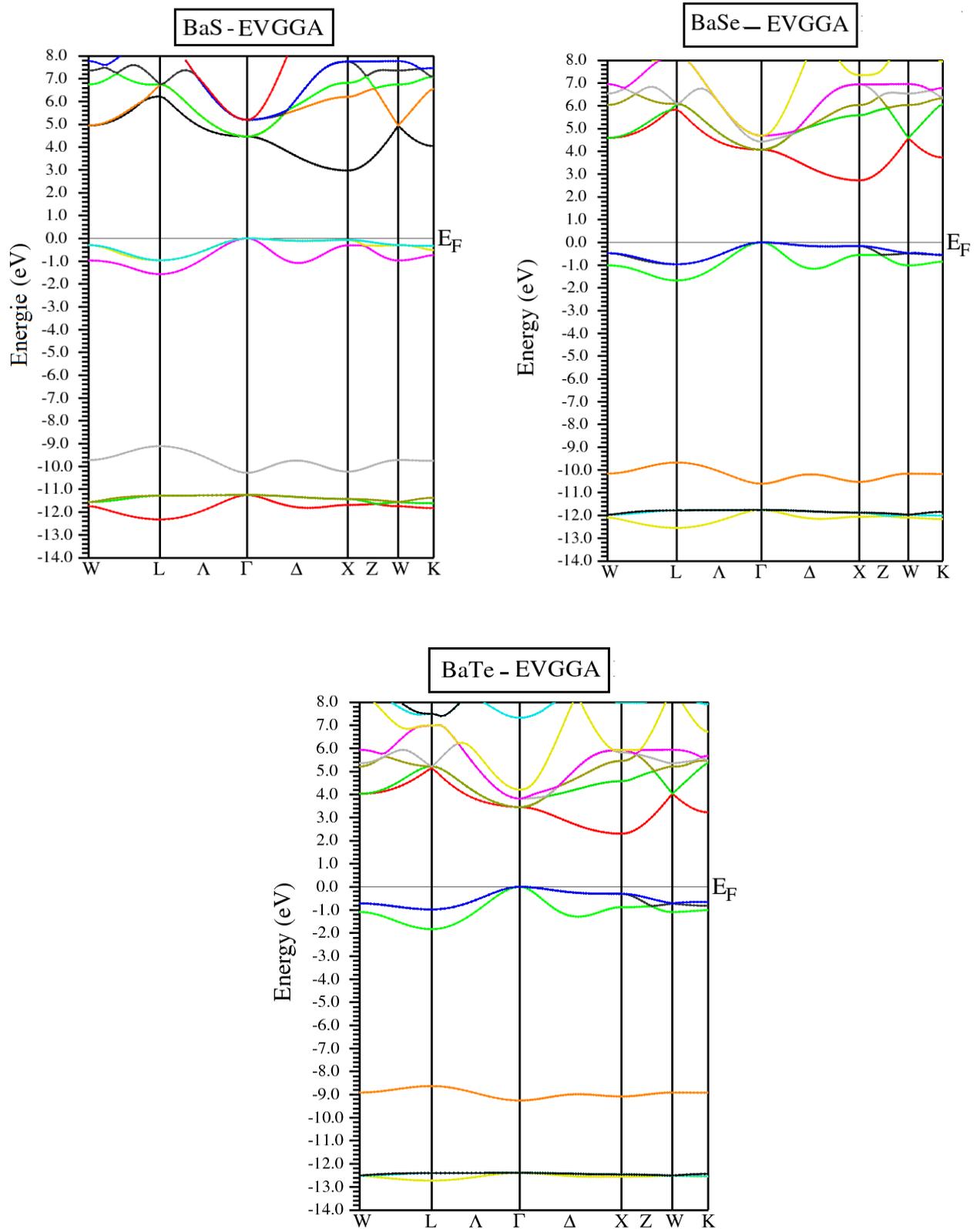


Figure III.5: Structures de bandes du composé BaS, BaSe et BaTe en utilisant l'approximation EV-GGA.

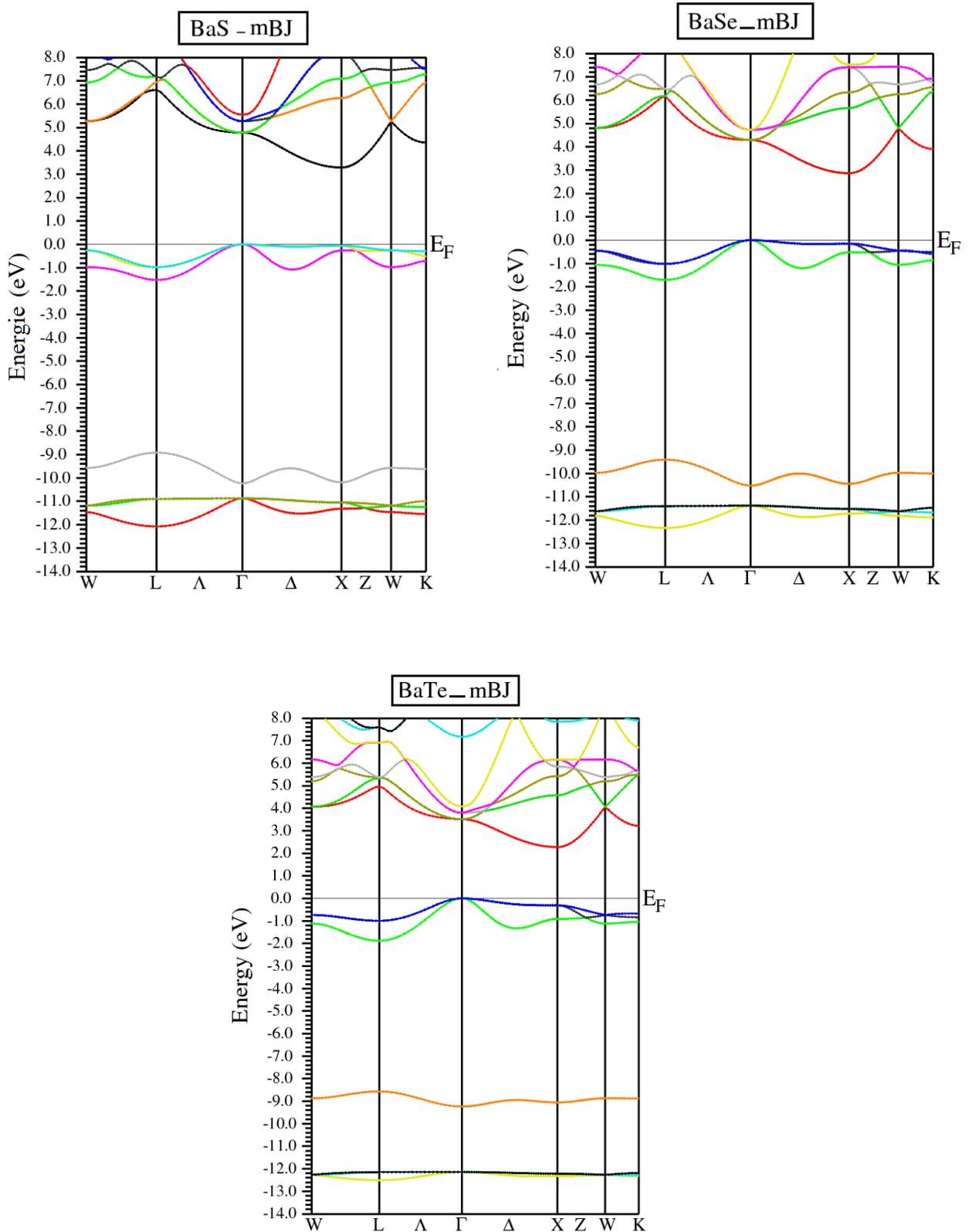


Figure III.6: Structures de bandes des composés BaS, BaSe et BaTe en utilisant l'approximation mBJ.

III.5. Propriétés optiques

III.5.1. Rappel théorique

Les propriétés optiques de la matière peuvent être décrites par la constante diélectrique [35-38]:

$$\varepsilon(\omega) = \varepsilon_1(\omega) + i\varepsilon_2(\omega) \quad (\text{III.3})$$

Celle ci est la réponse optique du milieu à un champ électrique incident. La partie imaginaire ε_2 traduit l'absorption du matériau tandis que ε_1 est liée à la polarisation du milieu.

ε_1 et ε_2 sont les parties réelle et imaginaire de ε . Les parties réelle et imaginaire ne sont pas indépendantes, elles sont liées entre elles par les relations de Kramers-Kronig [39, 40]:

$$\varepsilon_1(\omega) = 1 + \frac{2}{\pi} P \int_0^{\infty} \frac{\omega' \varepsilon_2(\omega')}{(\omega'^2 - \omega^2)} d\omega'$$

(III.4)

$$\varepsilon_2(\omega) = -\frac{2\omega}{\pi} P \int_0^{\infty} \frac{\varepsilon_1(\omega') - 1}{(\omega'^2 - \omega^2)} d\omega' \quad (\text{III.5})$$

où ω est la pulsation et P la partie principale de l'intégrale de Cauchy.

Les transitions optiques dans les matériaux sont déterminées à partir de la constante diélectrique, par conséquent il existe deux contributions à $\varepsilon(\omega)$, les transitions interbandes et intrabandes. La contribution des transitions intrabandes est importante uniquement pour les métaux. Les transitions interbandes peuvent être directes ou indirectes. On néglige les transitions indirectes qui sont dues à la dispersion des phonons et par conséquent elles ont une petite contribution à $\varepsilon(\omega)$.

Une autre grandeur importante dans la description des propriétés optiques d'un milieu est l'indice de réfraction, il est lié à la fonction diélectrique par la relation:

$$\varepsilon = N^2 = \varepsilon_1 + i\varepsilon_2 \quad (\text{III.6})$$

Où N est une fonction de ω

$$N(\omega) = n(\omega) + ik(\omega) \quad (\text{III.7})$$

Il est aussi possible d'écrire les parties réelle et imaginaire de la fonction diélectrique en fonction de l'indice de réfraction n et le coefficient d'extinction k comme suit:

$$\varepsilon_1(\omega) = n^2 - k^2 \quad (\text{III.8})$$

$$\varepsilon_2(\omega) = 2nk \quad (\text{III.9})$$

Les grandeurs optiques tel que l'indice de réfraction n , le coefficient d'extinction k et la réflectivité R sont déterminées en utilisant la fonction diélectrique par les relations suivantes [41, 42].

$$n(\omega) = \left\{ \frac{\sqrt{\varepsilon_1^2(\omega) + \varepsilon_2^2(\omega)} + \varepsilon_1(\omega)}{2} \right\}^{1/2} \quad (\text{III.10})$$

$$k(\omega) = \left\{ \frac{\sqrt{\varepsilon_1^2(\omega) + \varepsilon_2^2(\omega)} - \varepsilon_1(\omega)}{2} \right\}^{1/2} \quad (\text{III.11})$$

$$R(\omega) = \left| \frac{\sqrt{\varepsilon(\omega)} - 1}{\sqrt{\varepsilon(\omega)} + 1} \right|^2 = \frac{(n-1)^2 + k^2}{(n+1)^2 + k^2} \quad (\text{III.12})$$

III.5

.2. Résultats et discussions

Dans cette partie de notre travail, à savoir la détermination des propriétés optiques des composés BaX et CaX ($X = S, Se, Te$), nous avons utilisé le paramètre du réseau optimisé dans les calculs des propriétés structurales. Pour le traitement du potentiel d'échange et de corrélation, nous nous sommes contentés uniquement de l'utilisation de la PBE-GGA; du fait que les approximations donnent des résultats presque identiques. Afin d'identifier les transitions optiques possibles, nous avons augmenté le nombre de points spéciaux dans la première zone de Brillouin à 104. Les calculs ont été effectués dans une gamme d'énergie allant de (0 – 40) eV pour ε_1 et l'indice de réfraction et de (0 – 35) eV pour la partie imaginaire de la fonction diélectrique.

III.5.2.1. La partie réelle de la fonction diélectrique et indice de réfraction

La variation de la partie réelle ϵ_1 de la fonction diélectrique en fonction de l'énergie pour les composés binaires est représentée sur les figures (III.7 - III.8). Globalement, nous remarquons une ressemblance notable pour les spectres relatifs à ces matériaux.

D'après ces courbes, on observe que l'intensité maximale de ϵ_1 coïncide avec les transitions directes Γ (CaX) et X (BaX)

Cette même grandeur s'annule aux points d'énergie, 7.49 eV, 6.55 eV, 5.34 eV pour les composés CaS, CaSe et CaTe respectivement et pour BaS, BaSe et BaTe s'annule aux valeurs d'énergie suivantes: 6.76 eV, 6.30 eV et 5.58 eV respectivement. Il faut noter que la grandeur ϵ_1 reflète la dispersion et que son passage à la valeur zéro signifie l'inexistence de la diffusion.

Concernant la variation de l'indice de réfraction en fonction de l'énergie, celle-ci est illustrée sur les figures (III.9 - III.10). Globalement on constate que les profils des spectres sont similaires pour tous les composés. A partir de ces courbes, on voit clairement que l'indice de réfraction prend des valeurs maximales aux énergies 3.53 eV, 3.56 eV, 3.03 eV, 5.02 eV, 3.26 eV et 2.20 eV pour CaS, CaSe, CaTe, BaS, BaSe et BaTe respectivement.

Le tableau (III.13) contient les valeurs statiques de l'indice de réfraction $n(0)$ et de la partie réelle de la fonction diélectrique $\epsilon_1(0)$, comparées à d'autres travaux théoriques et expérimentaux. On constate que nos valeurs calculées sont proches de celles de l'expérience et concordent bien avec celles déterminées par d'autres méthodes théoriques.

III.5.2.2. La partie imaginaire de la fonction diélectrique

Les figures (III.11 - III.12) représentent l'évolution de la partie imaginaire de la fonction diélectrique calculée pour les composés binaires. D'après les figures, on voit clairement que les spectres de cette partie imaginaire de la fonction diélectrique pour les six composés sont semblables avec de petites différences dans les détails, on remarque aussi que les structures sur les spectres sont décalées vers les basses énergies allant de S à Te,

Nous pouvons noter aussi que l'absorption commence aux énergies 2.39, 2.11, 1.58, 1.19, 1.07 et 0.65 eV pour les matériaux CaS, CaSe, CaTe, BaS, BaSe et BaTe respectivement, cela est connu sous le nom de seuil d'absorption fondamental. Le pic principal qui reflète le maximum d'absorption est situé à 5.87, 5.53, 4.79 eV pour CaS, CaSe, CaTe et 6.60, 5.61, 5.02 eV pour les composés BaS, BaSe et BaTe.

	$\epsilon_1(0)$	$n(0)$
--	-----------------	--------

	Nos calculs	Expérience	Autres calculs	Nos calculs	Expérience	Autres calculs
				ca	CaS-GGA [7]	
CaS	5.25	4.24 [44]	4.30 [45] 5.38 [46]	2.29	2.07	/
CaSe	5.40	4.58 [44]	4.81 [45] 5.99 [46]	2.31	2.09	/
CaTe	6.56	-	7.05 [46]	2.56	2.17	/
BaS	5.11	4.26 [31]	5.01 [48]	2.26		2.36 [49]
BaSe	5.60	4.48 [31]	5.54 [48]	2.36	/	2.46 [49]
BaTe	6.32	4.71 [31]	6.48 [48]	2.51	/	2.62 [49]

Tableau III.13: valeurs statiques de l'indice de réfraction $n(0)$ et de la partie réelle de la fonction diélectrique $\epsilon_1(0)$, comparées à d'autres travaux théoriques et expérimentaux.

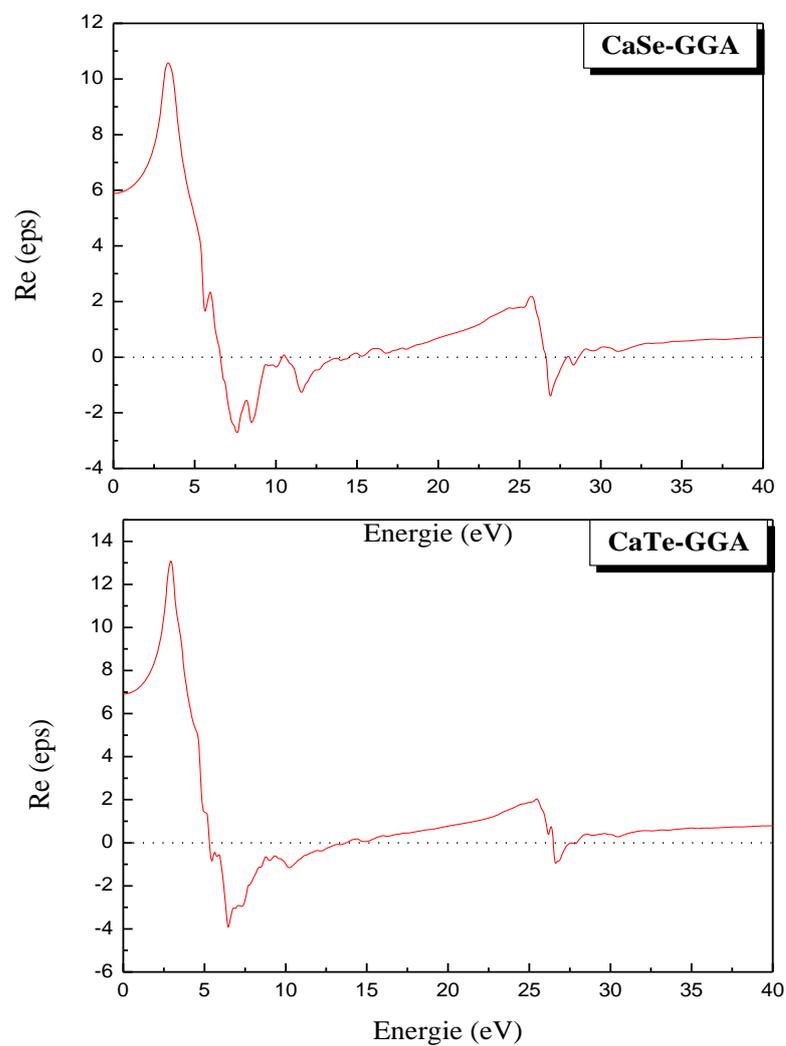


Figure III. 7: Variation de la partie réelle de la fonction diélectrique en fonction de l'énergie pour les composés CaX.

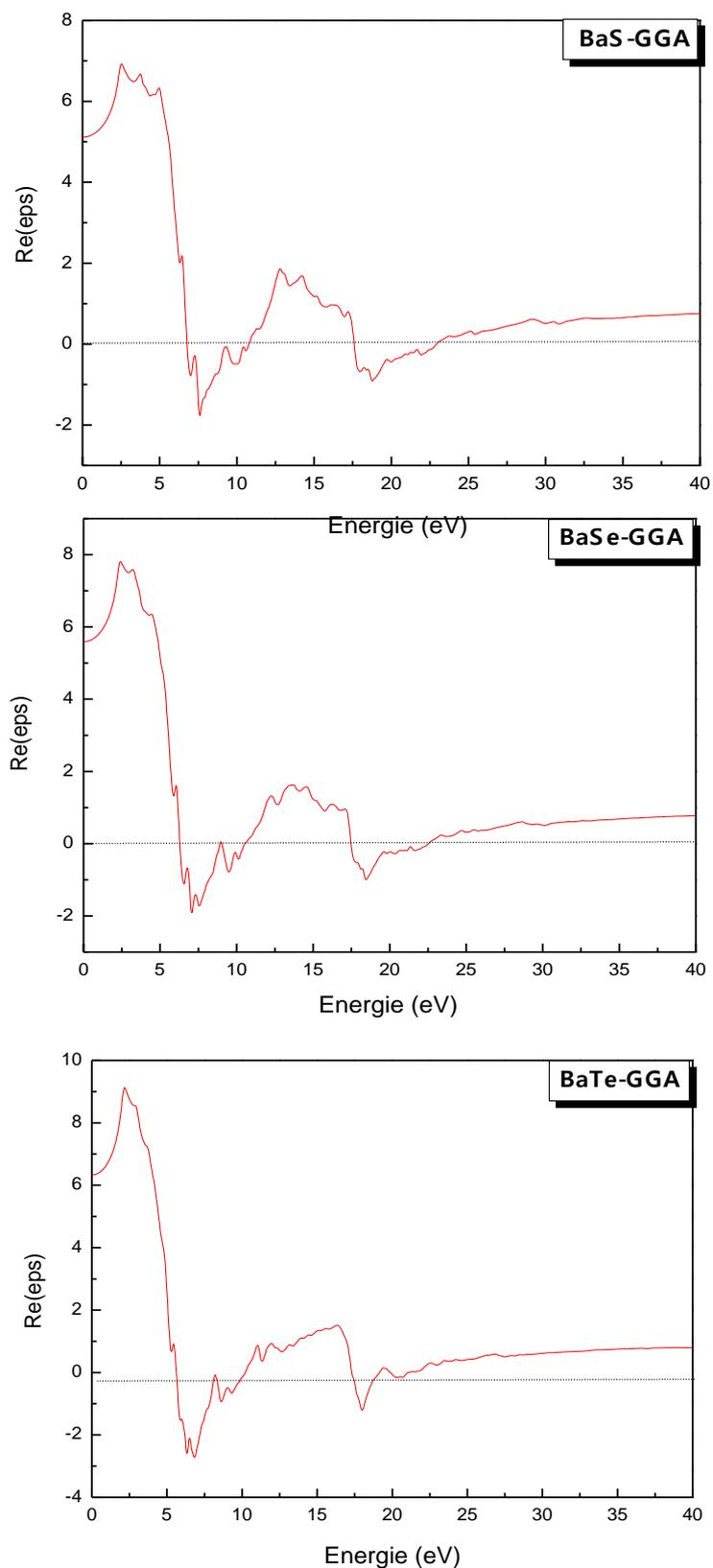


Figure III.8: Variation de la partie réelle de la fonction diélectrique en fonction de l'énergie pour les composés BaX.

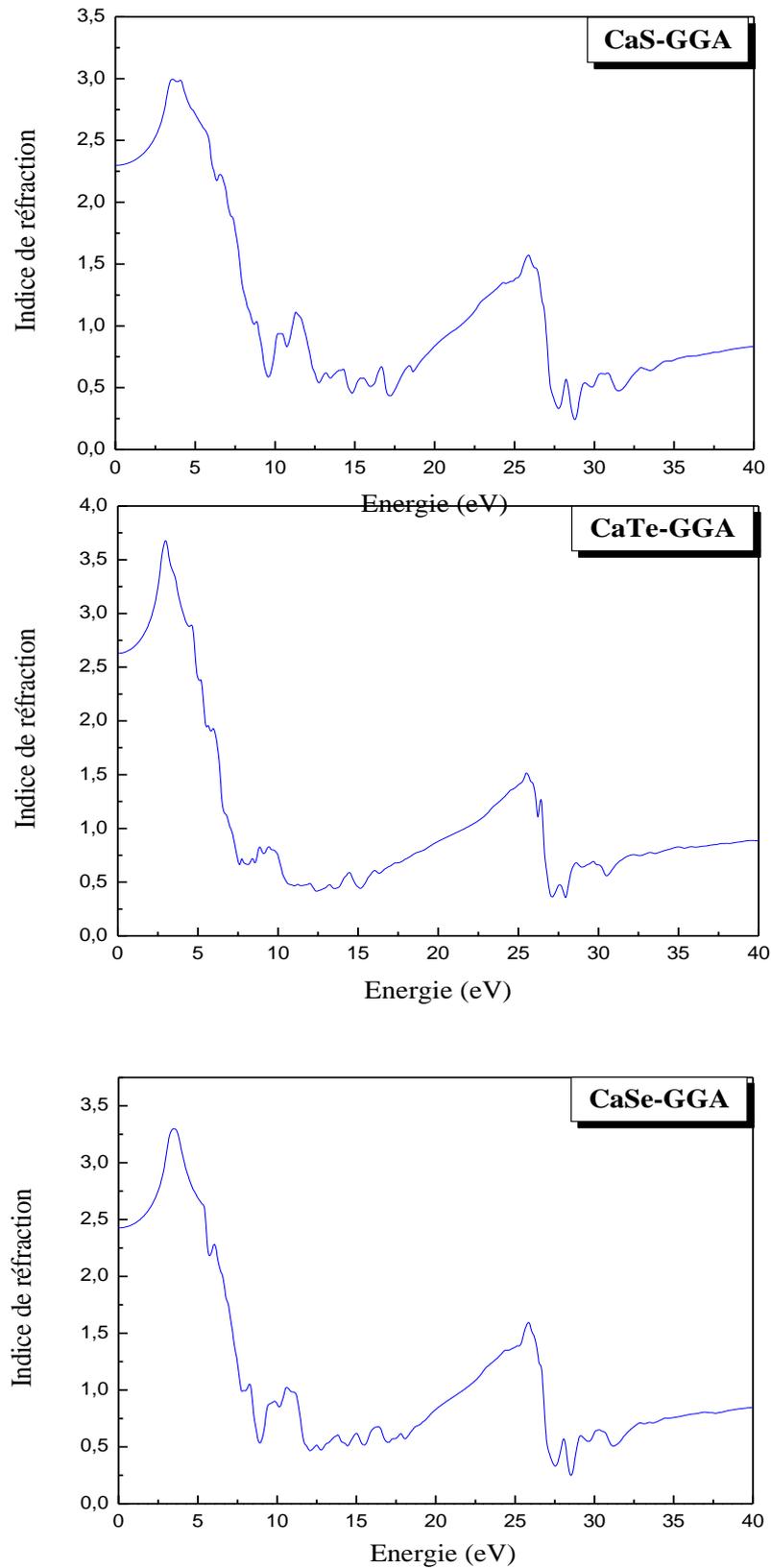


Figure III.9: Variation de l'indice de réfraction en fonction de l'énergie pour les composés CaX.

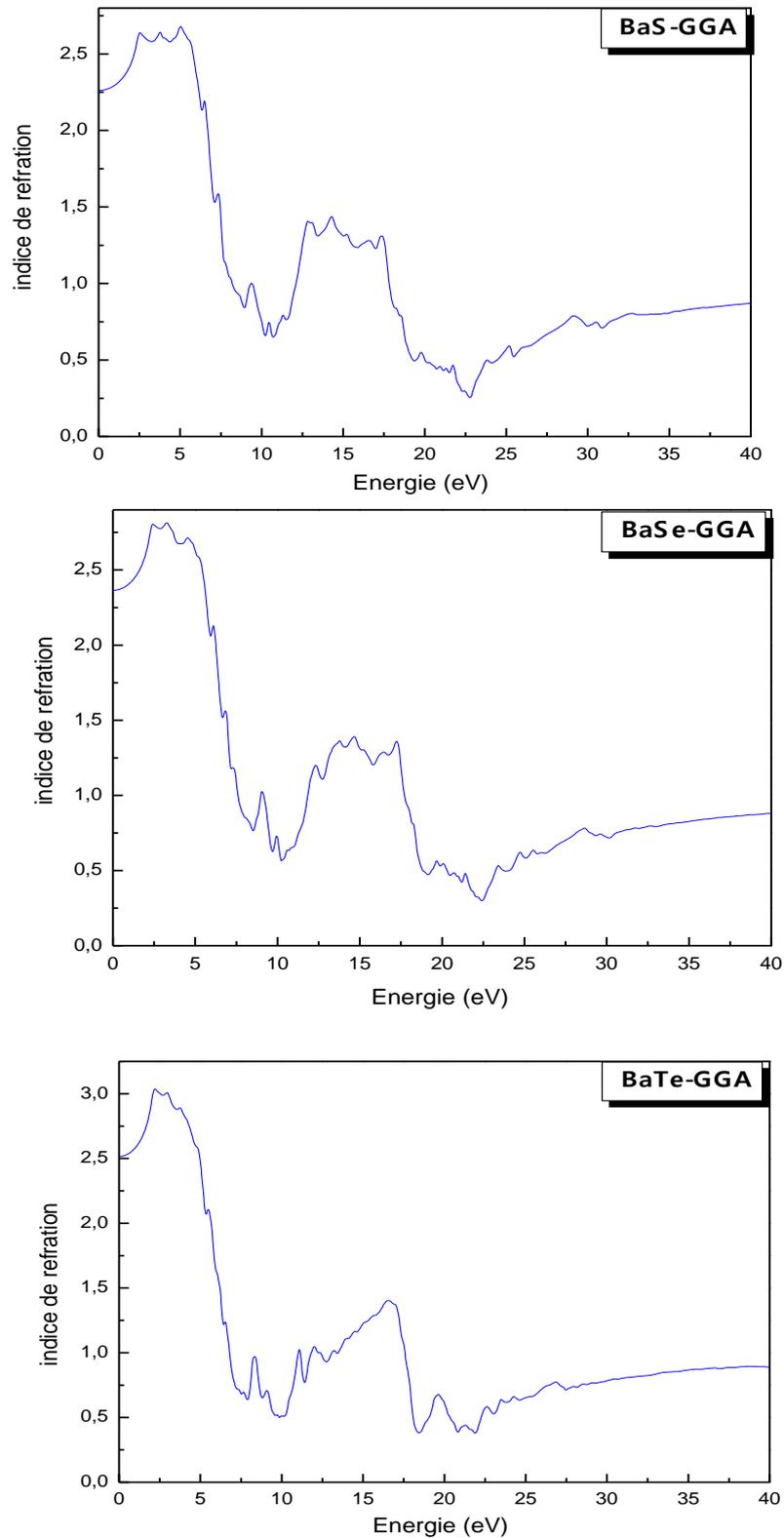


Figure III.10: Variation de l'indice de réfraction en fonction de l'énergie pour les composés BaX.

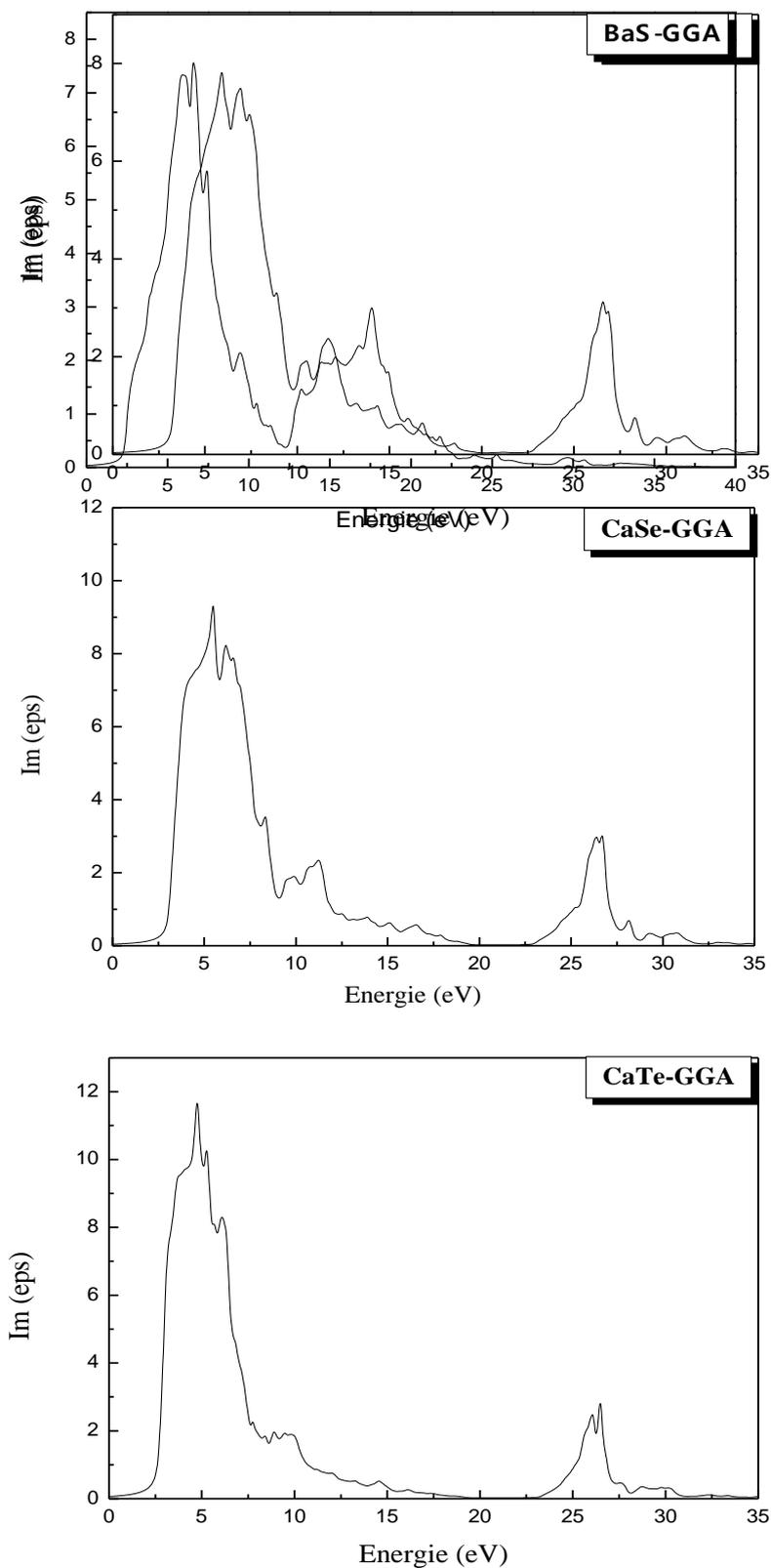


Figure III.11: Variation de la partie imaginaire de la fonction diélectrique en fonction de l'énergie pour les composés CaS, CaSe, CaTe.

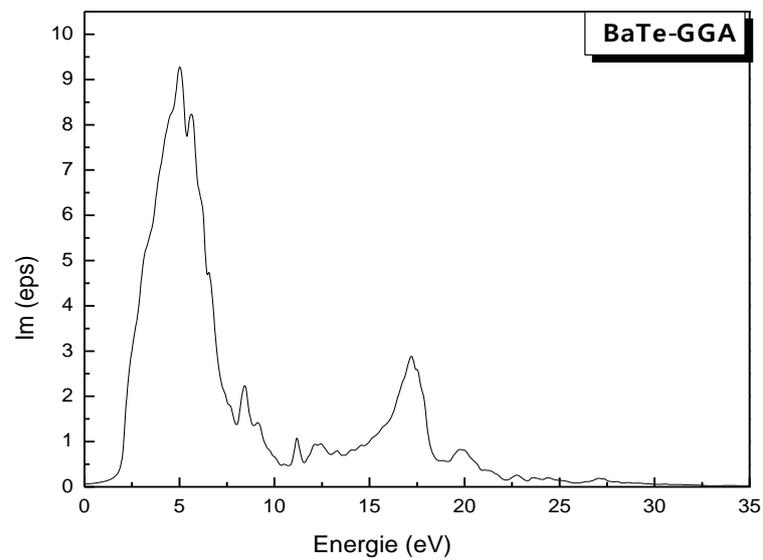


Figure III.12: Variation de la partie imaginaire de la fonction diélectrique en fonction de l'énergie pour les composés BaS, BaSe, BaTe.

III.6. Propriétés thermiques

III.6.1. Formalisme du modèle quasi harmonique de Debye

L'équation d'état (Equation Of State) et le potentiel chimique sont deux des propriétés thermodynamiques principales d'un solide. L'équation d'état (EOS) d'une phase cristalline donnée détermine son comportement vis-à-vis des changements des paramètres macroscopiques, notamment la pression (P) et la température (T). Des mesures expérimentales sont continuellement effectuées pour déterminer la EOS des nouveaux matériaux ou pour l'étendre aux rangs les plus larges de P et/ou de T.

Les résultats sont habituellement exprimés en termes de nombre réduit de paramètres en adaptant les données expérimentales pression-volume à une équation empirique. Le potentiel chimique μ (équivalent à la fonction molaire de Gibbs G_m) est la grandeur régissant la stabilité et la transition de la phase.

Du côté théorique, la détermination de l'EOS et du potentiel chimique par les méthodes du premier principe sont également deux des objectifs principaux de la physique et de la chimie des cristaux. Pour les obtenir, on doit faire attention au concept de l'état d'équilibre thermodynamique.

Selon la thermodynamique standard, si le système est tenu à une température fixe (T) et subit une pression hydrostatique (P) constante, l'état d'équilibre est celui qui réduit au minimum l'énergie de Gibbs (non equilibrium Gibbs energy) de cette phase. De ce fait, dans ce travail nous avons utilisé le programme Gibbs qui est basé sur le modèle quasi harmonique de Debye [50] pour déterminer les propriétés thermiques de nos matériaux.

$$G^*(V; P, T) = E(V) + PV + A_{vib}[\theta(V); T] \quad (\text{III.12})$$

Où $E(V)$ est l'énergie totale pour la cellule unitaire, PV correspond à la constante de pression hydrostatique, $\theta(V)$ est la température de Debye et A_{vib} est et le terme vibratoire qui peut être écrit en utilisant le modèle de Debye de la densité d'état des phonons comme suit [51, 52]:

$$A_{vib}(\theta; T) = nk_B T \left[\frac{9\theta}{8T} + 3l n(1 - e^{-(\theta/T)}) - D(\theta/T) \right] \quad (\text{III.13})$$

Où n le nombre d'atomes par unité, $D(\theta/T)$ représente de Debye et pour un solide isotrope, θ est exprimé comme suit [51].

$$\theta_D = \frac{\hbar}{k_B} [6\pi^2 V^{1/2} n]^{1/3} f(\sigma) \sqrt{\frac{B_S}{M}} \quad (\text{III. 14})$$

Où,

M : La masse moléculaire par cellule unitaire.

B_S : le module de compressibilité adiabatique. Dans le modèle de Debye, B_S est le module de compressibilité isotherme approximer par la compressibilité statique.

$$B_S \cong B(V) = V \frac{d^2 E(V)}{dV^2} \quad (\text{III. 15})$$

$f(\sigma)$ est donnée par la relation suivante:

$$f(\sigma) = \left\{ 3 \left[2 \left(\frac{21 + \sigma}{31 - 2\sigma} \right)^{3/2} + \left(\frac{11 + \sigma}{31 - \sigma} \right)^{3/2} \right]^{-1} \right\}^{1/3} \quad (\text{III. 16})$$

Le facteur de Poisson σ est égal à 0.25 [53]. Par conséquent, la fonction de Gibbs $G^*(V; P, T)$ peut être réduite au minimum par rapport au volume V .

$$\left[\frac{\partial G^*(V, P, T)}{\partial V} \right]_{P, T} = 0 \quad (\text{III. 17})$$

La capacité calorimétrique C_V et le coefficient de dilatation thermique α sont exprimés comme suit:

$$C_V = 3nk \left[4D \left(\frac{\theta}{T} - \frac{3\theta/T}{e^{\theta/T} - 1} \right) \right] \quad (\text{III. 18})$$

$$\alpha = \frac{\gamma C_V}{B_T V} \quad (\text{III. 19})$$

γ est le paramètre de Grüneisen, défini par:

$$\gamma = - \frac{d \ln \theta(V)}{d \ln V} \quad (\text{III. 20})$$

A partir du modèle de Debye quasi-harmonique, on peut calculer les propriétés thermiques en fonction de la température et de la pression pour les composés binaires en utilisant les valeurs $E - V$ comme des données d'entrée dans le programme Gibbs. Les valeurs de l'énergie E et du volume V ont été déterminées précédemment lors de l'optimisation des paramètres structuraux.

III.6.2. Effet de la température et de la pression

Les propriétés thermiques des composés binaires ont été déterminées dans la gamme de température allant de 0 à 900 K et l'effet de pression est étudié dans l'intervalle [0 - 6] GPa.

III.6.2.1. Paramètre du réseau et module de compressibilité

Les figures (III.13) et (III.14) représentent la variation du paramètre cristallin des composés binaires BaX et CaX ($X=S, Se, Te$) en fonction de la température à différentes pressions. Nous remarquons que le paramètre cristallin augmente avec la température pour une pression donnée, par contre ce paramètre diminue quand la pression augmente à une température donnée, cependant le taux de croissance du paramètre du réseau avec la température diminue avec la croissance de la pression. La température provoque l'expansion du matériau alors que la pression supprime cet effet.

La variation du module de compressibilité en fonction de la température à diverses pressions est présentée sur les figures (III.15) et (III.16). ce dernier varie presque linéairement avec la température à diverses pressions Il croît avec la pression à une température donnée et diminue avec la température. Ces résultats sont dus au fait que l'effet de l'augmentation de la pression sur le matériau est identique à la diminution de la température.

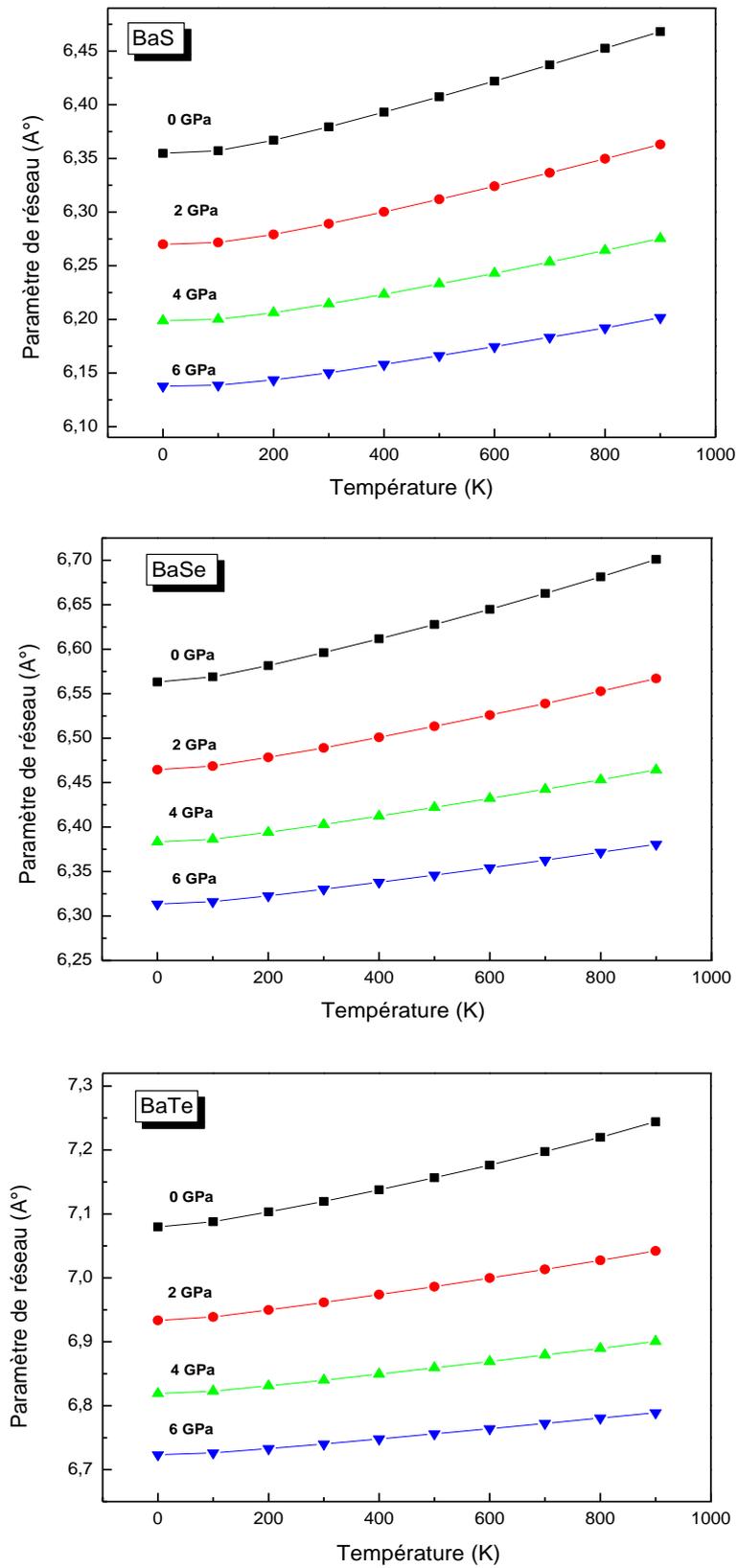


Figure III.13: Variation du paramètre du réseau avec la température à différentes pressions pour les composés BaS, BaSe et BaTe

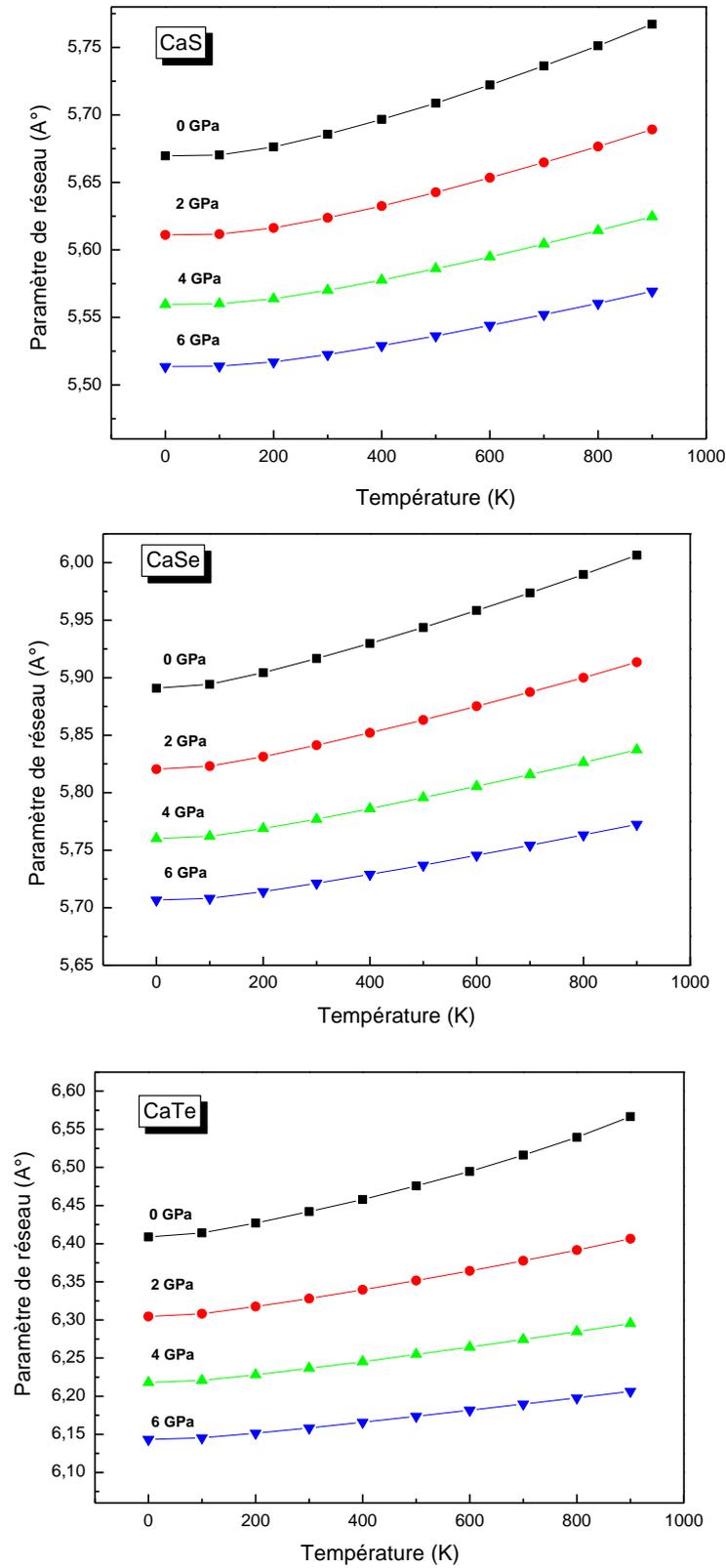


Figure III.14: Variation du paramètre du réseau avec la température à différentes pressions pour CaS, CaSe et CaTe.

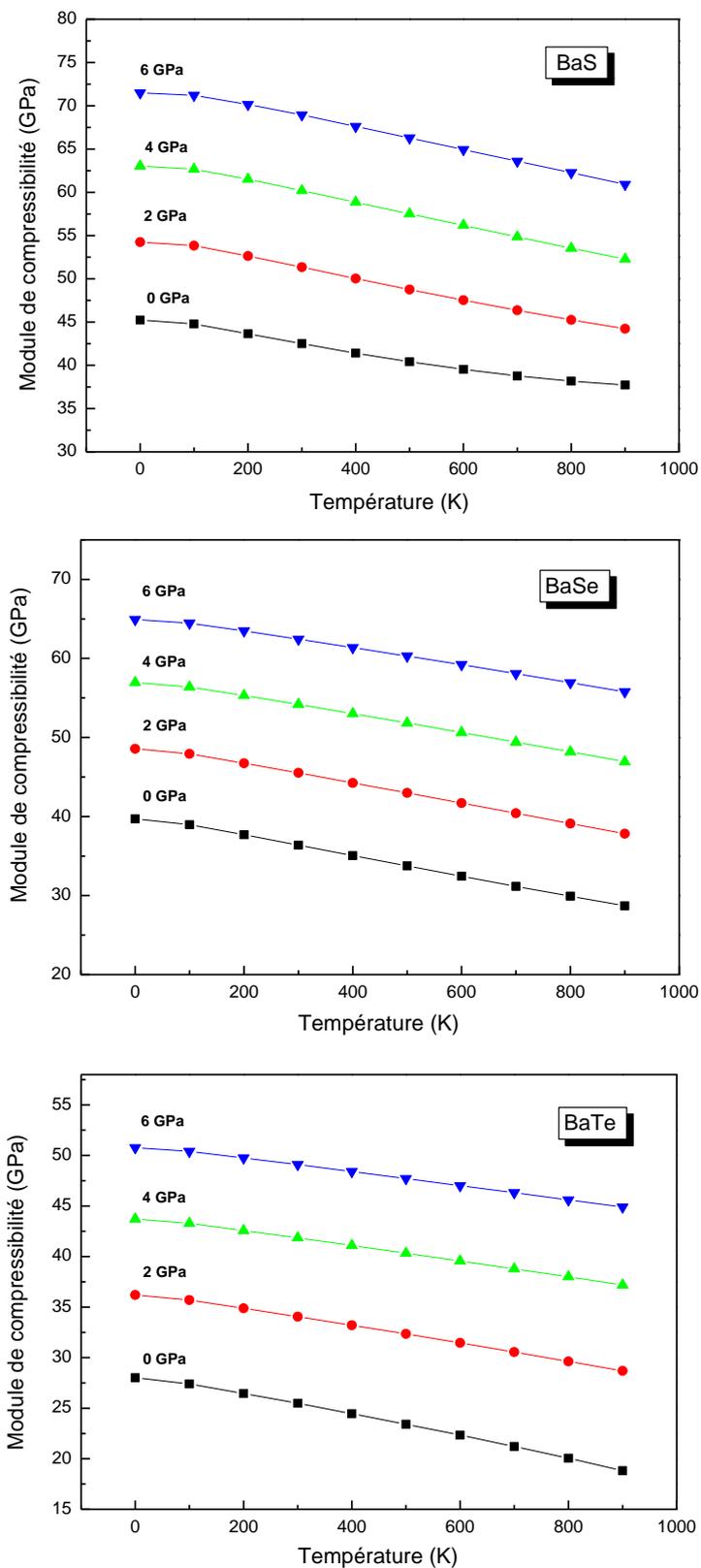


Figure III.15: Variation du module de compressibilité en fonction de la température à différentes pressions pour les composés BaS, BaSe et BaTe.

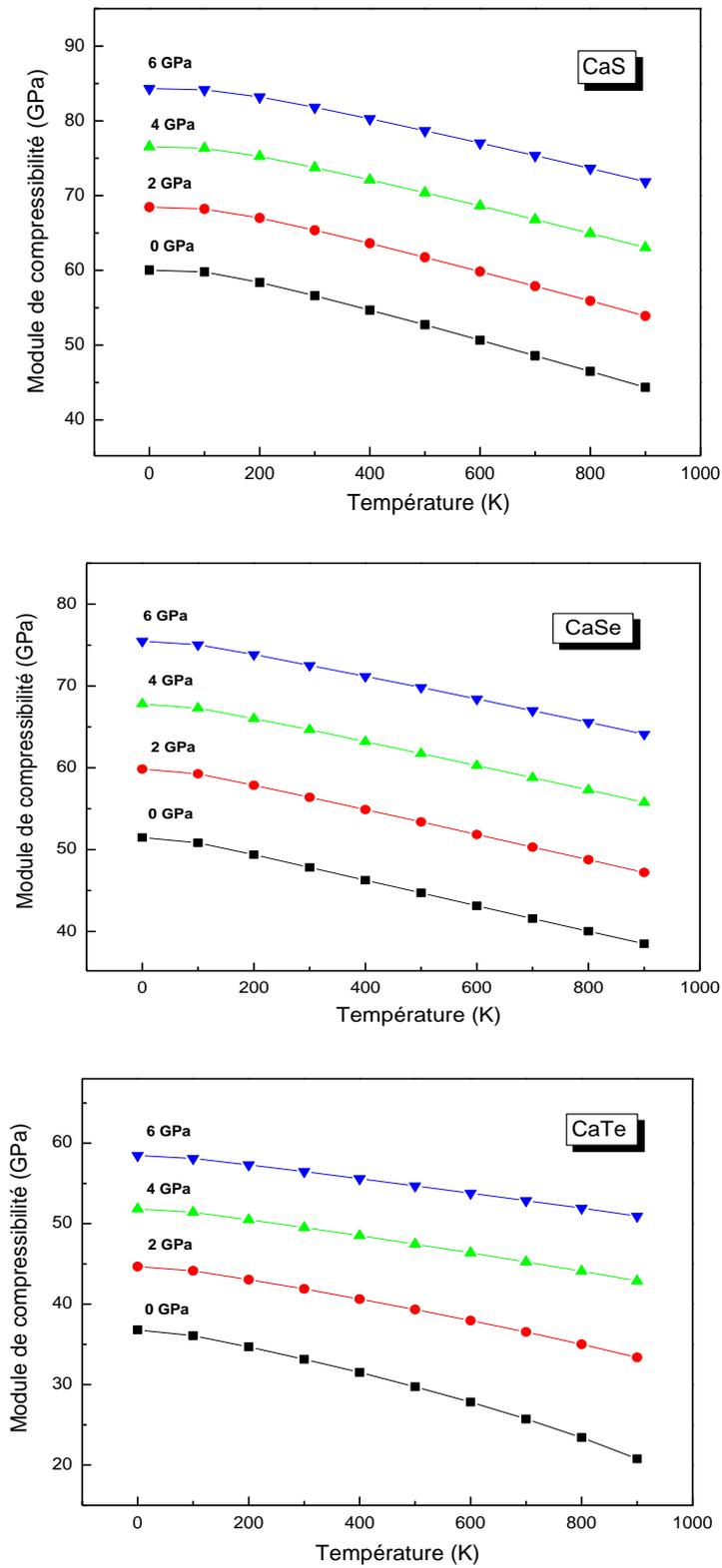


Figure III.16: Variation du module de compressibilité en fonction de la température à différentes pressions pour les composés les composés CaS, CaSe et CaTe

III.6.2.2. Capacité calorifique à volume constante C_V et à pression constante C_P

La connaissance de ce paramètre est nécessaire pour plusieurs applications. Elle est une des propriétés thermiques les plus importantes. L'évolution de la capacité calorifique à volume constant C_V avec la température à différentes pressions pour les composés binaires est illustrée sur les figures (III.17), (III.18). Lorsque la température augmente, les valeurs de la capacité calorifique augmentent rapidement aux faibles températures, puis cette évolution devient lente aux températures élevées. A haute température, la capacité calorifique C_V tend vers la limite de Dulong-Petit [54].

On a observé aussi qu'à une valeur de température donnée, la capacité calorifique diminue avec la croissance de la pression appliquée.

Les figures (III.19), (III.20) représentent la variation de la capacité calorifique à pression constante C_P en fonction de la température à différentes pressions pour les composés étudiés. Nous constatons que le comportement de la variation de C_P à des températures basses est similaire à celle de C_V lorsque la température augmente. Cependant, pour les hautes températures, C_P adopte un comportement différent de celui de C_V , elle continue à augmenter avec la croissance de la température et à une température donnée, la valeur de C_P décroît lorsque la pression augmente.

III.6.2.3. Température de Debye θ_D

La température de Debye θ_D est une propriété thermique essentielle pour plusieurs propriétés physiques, telles que les constantes élastiques, chaleur spécifique, etc...).

D'après les courbes de la variation de θ_D en fonction de la température à différentes pressions des matériaux binaires (figures (III.21) et (III.22)), nous avons noté que la température de Debye est presque constante de 0 à 100 K et elle diminue de façon linéaire avec l'augmentation de la température à partir de $T > 100$ K. Il est aussi clair que lorsque la température est constante, la température de Debye augmente avec la pression appliquée.

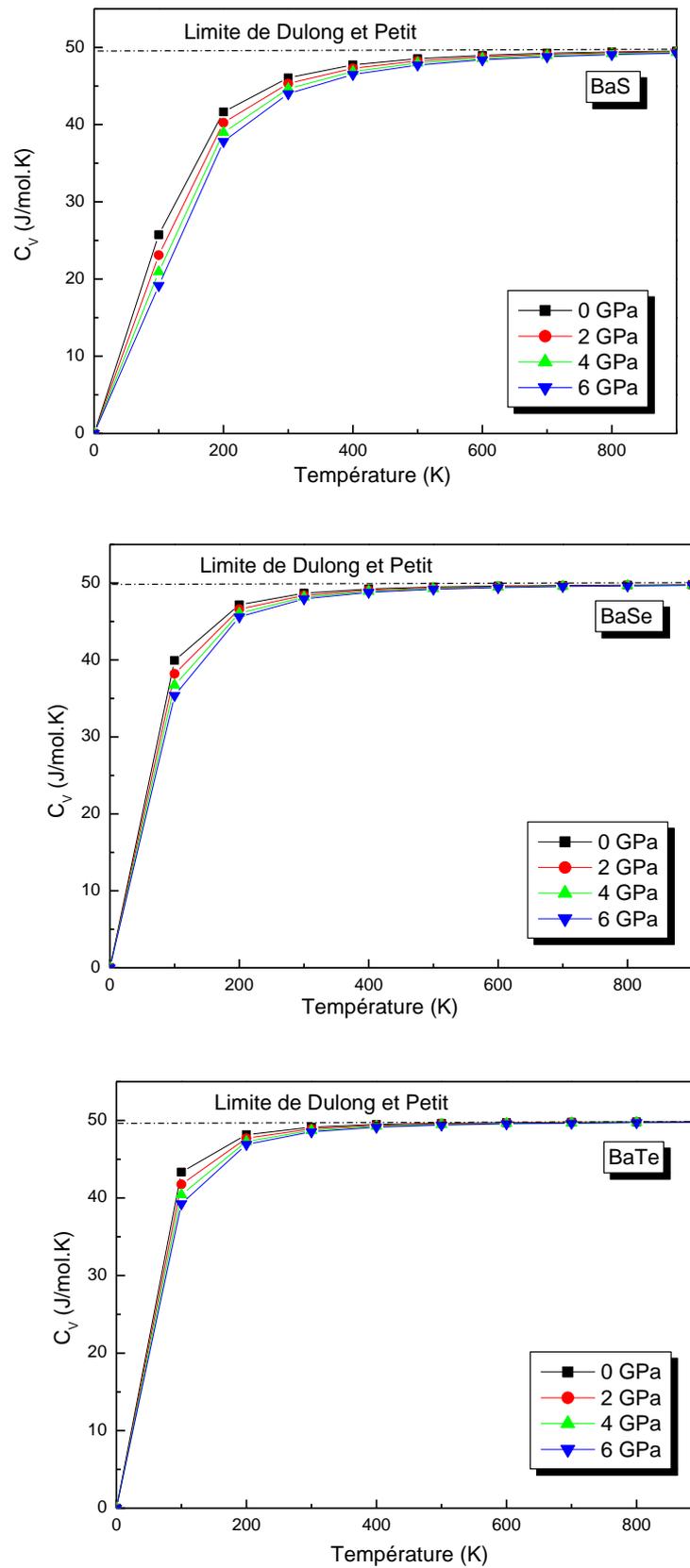


Figure III.17: Variation de la capacité calorifique à volume constant C_V en fonction de la température à différentes pressions pour BaS, BaSe et BaTe.

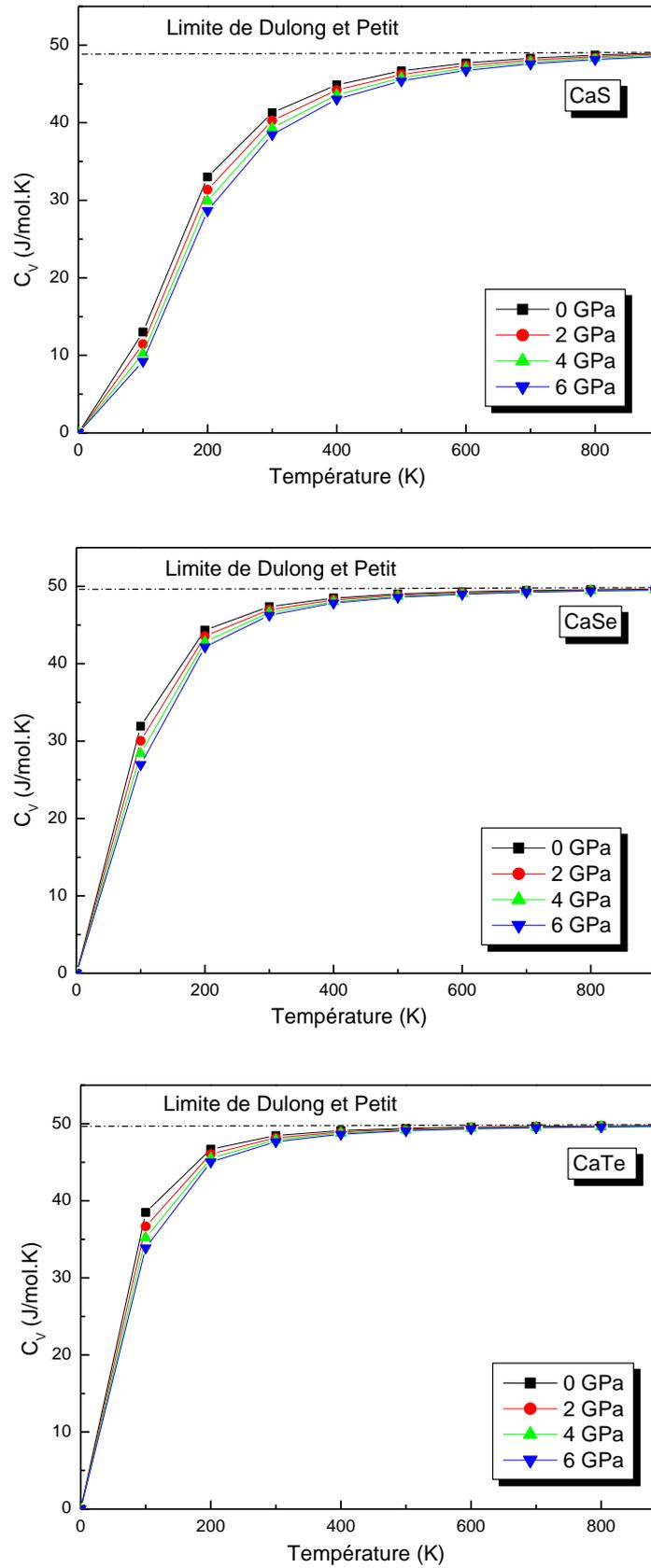


Figure III.18: Variation de la capacité calorifique à volume constant C_V en fonction de la température à différentes pressions pour CaS, CaSe et CaTe.

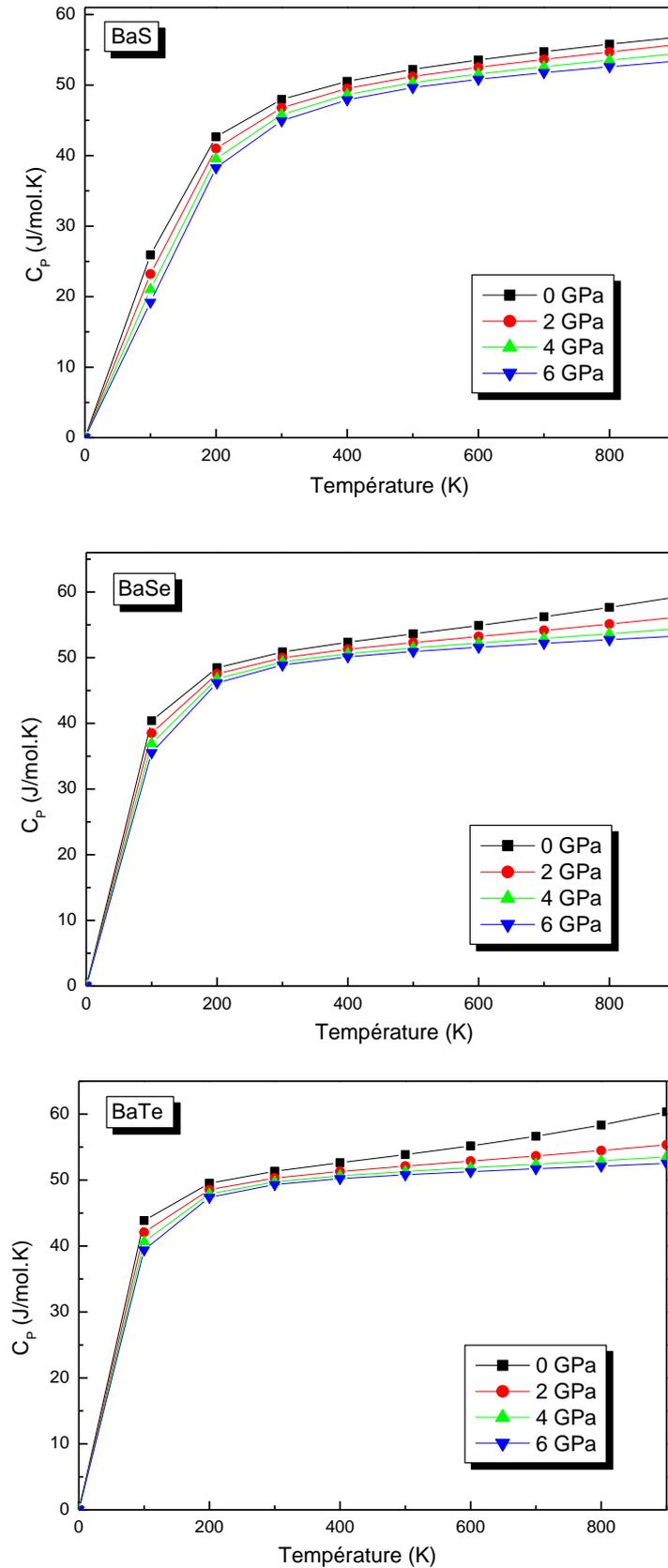


Figure III.19: Variation de la capacité calorifique à pression constant C_p en fonction de la température à différentes pressions pour les composés BaX.

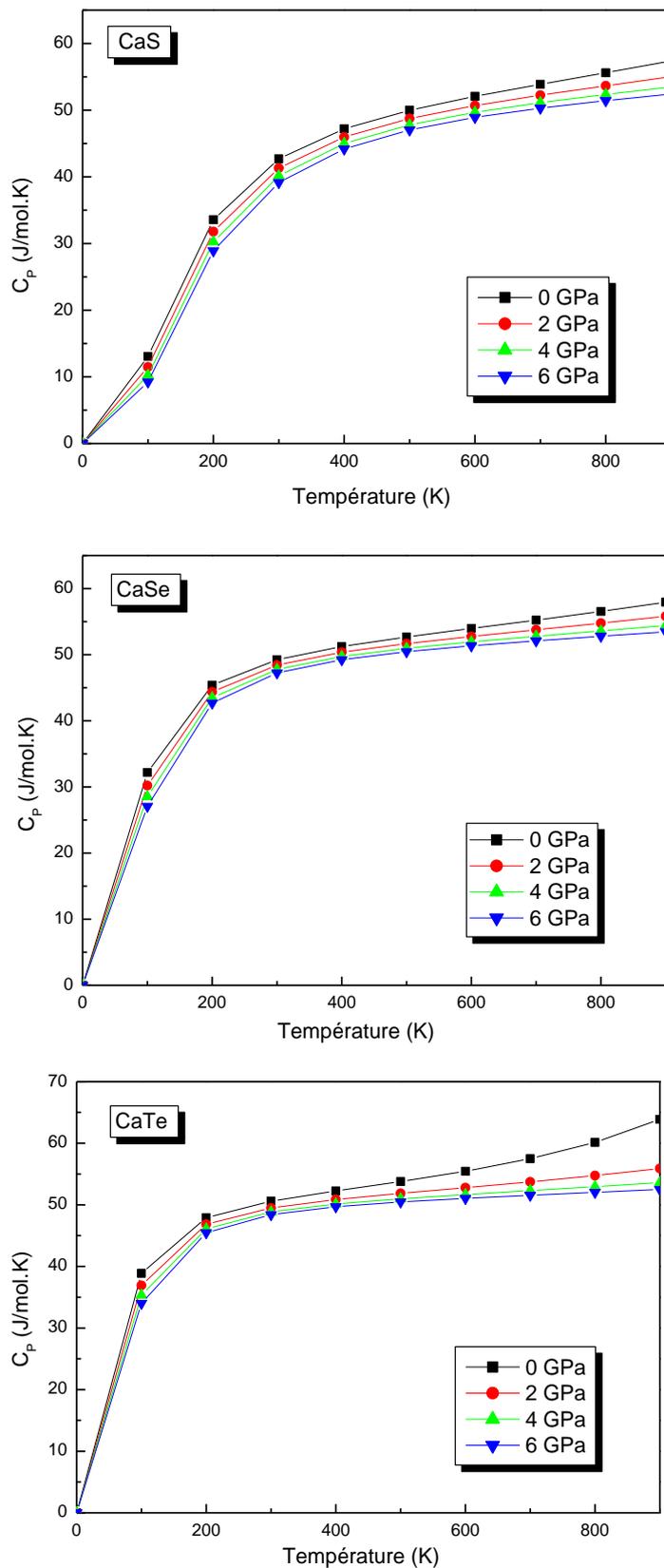


Figure III.20: Variation de la capacité calorifique à pression constant C_p en fonction de la température à différentes pressions pour les composés CaX.

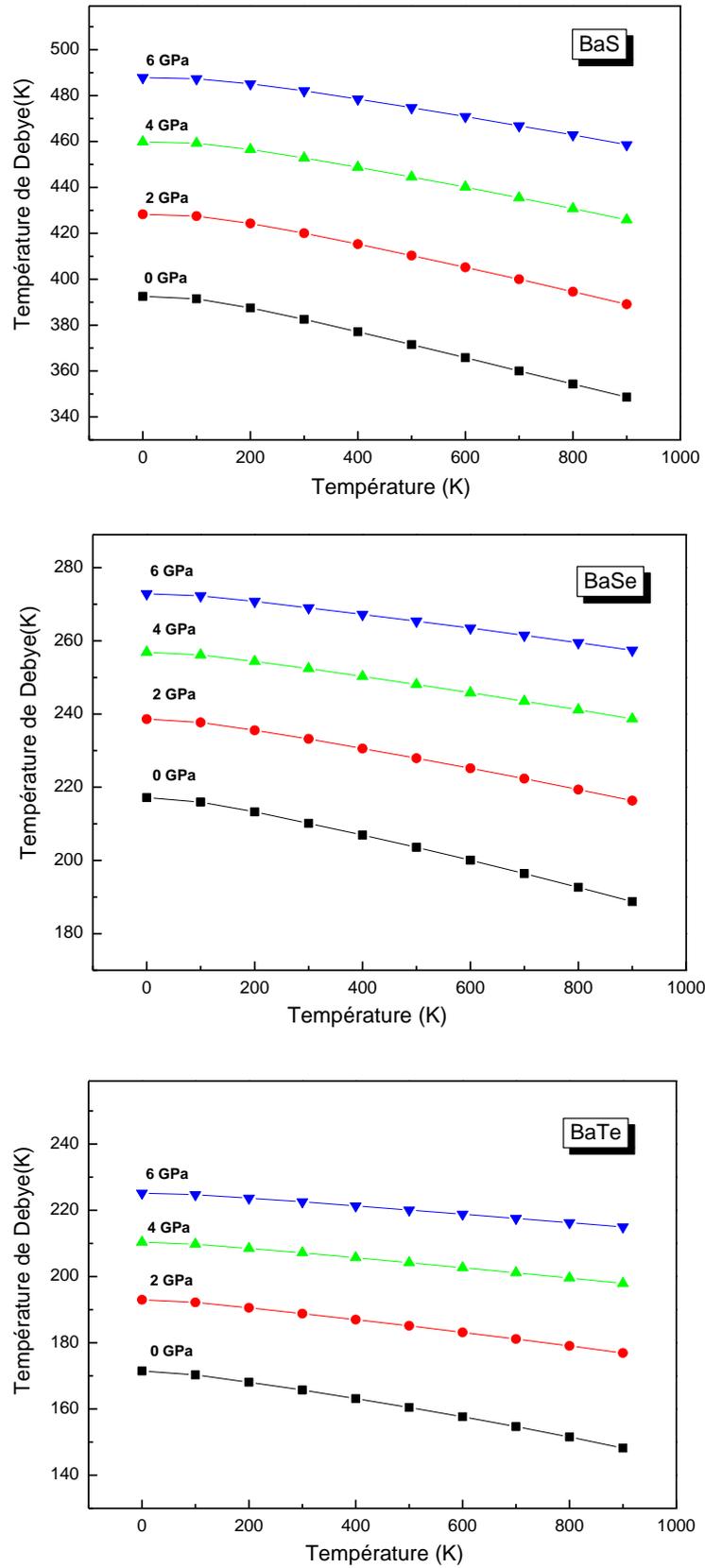


Figure III.21: Variation de la température de Debye θ_D en fonction de la température à différentes pressions pour les composés BaX.

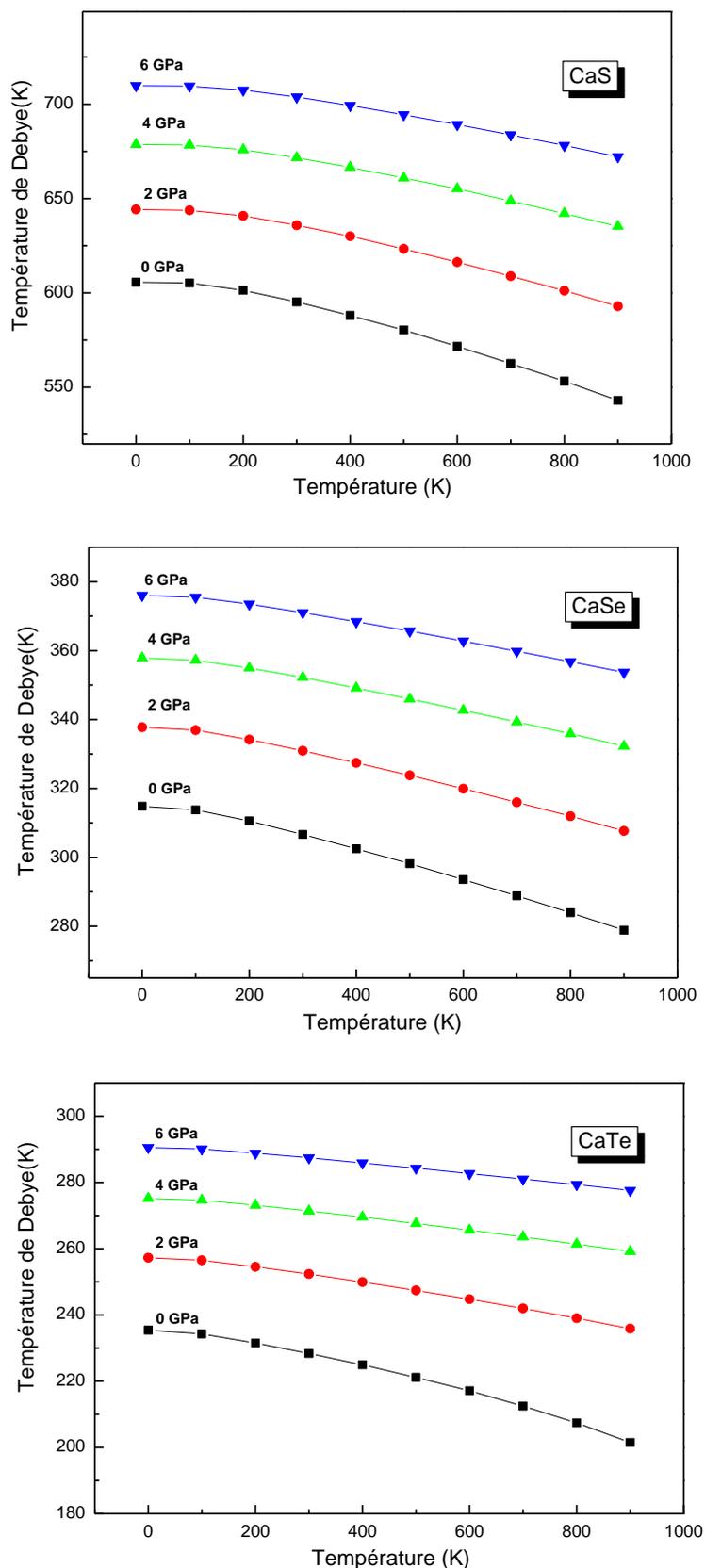


Figure III.22: Variation de la température de Debye θ_D en fonction de la température à différentes pressions pour les composés CaX.

III.6.2.4. Le coefficient de dilatation thermique α

Le coefficient de dilatation thermique reflète la dépendance entre la température et le volume. Les figures (III.23) et (III.24) montrent la variation du coefficient de dilatation thermique des composé binaires en fonction de la température à différentes pressions, Nous notons que pour les températures inférieure à 200 K, la croissance de α avec la température est rapide, au-delà de cette température, cette croissance devient faible et presque linéaire. En augmentant la pression, la dilatation thermique diminue et elle est importante pour une pression nulle ($P = 0$ GPa).

III.6.2.5. L'entropie du système

L'entropie peut être défini comme une mesure du désordre d'un système.. La dépendance de l'entropie du système en fonction de la température et de la pression, est illustrée sur les figures (III.25) et (III.26). Nous constatons que l'entropie croit presque linéairement avec l'augmentation de la température lorsque la pression est constante et décroît avec l'augmentation de pression.

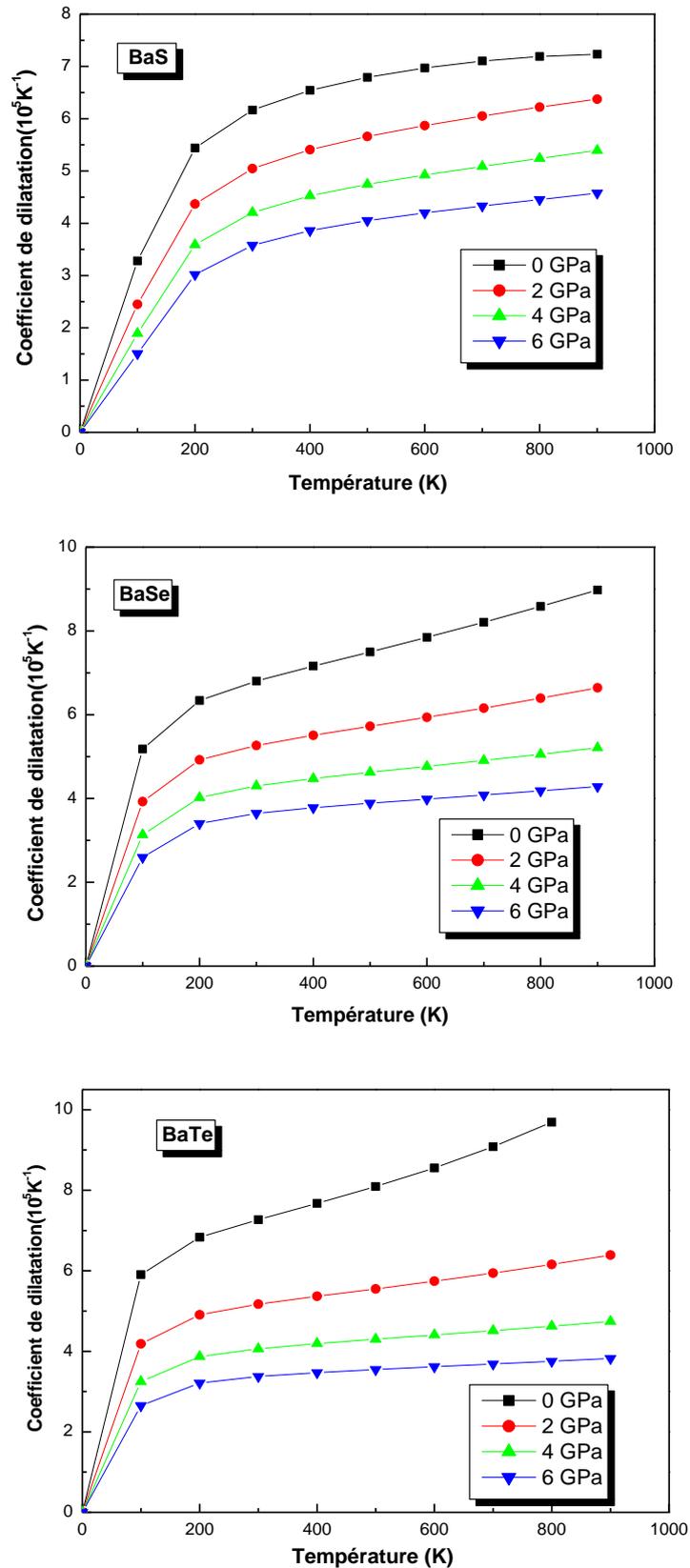


Figure III.23: Variation du coefficient de dilatation α en fonction de la température à différentes pressions pour les composés BaS, BaSe et BaTe.

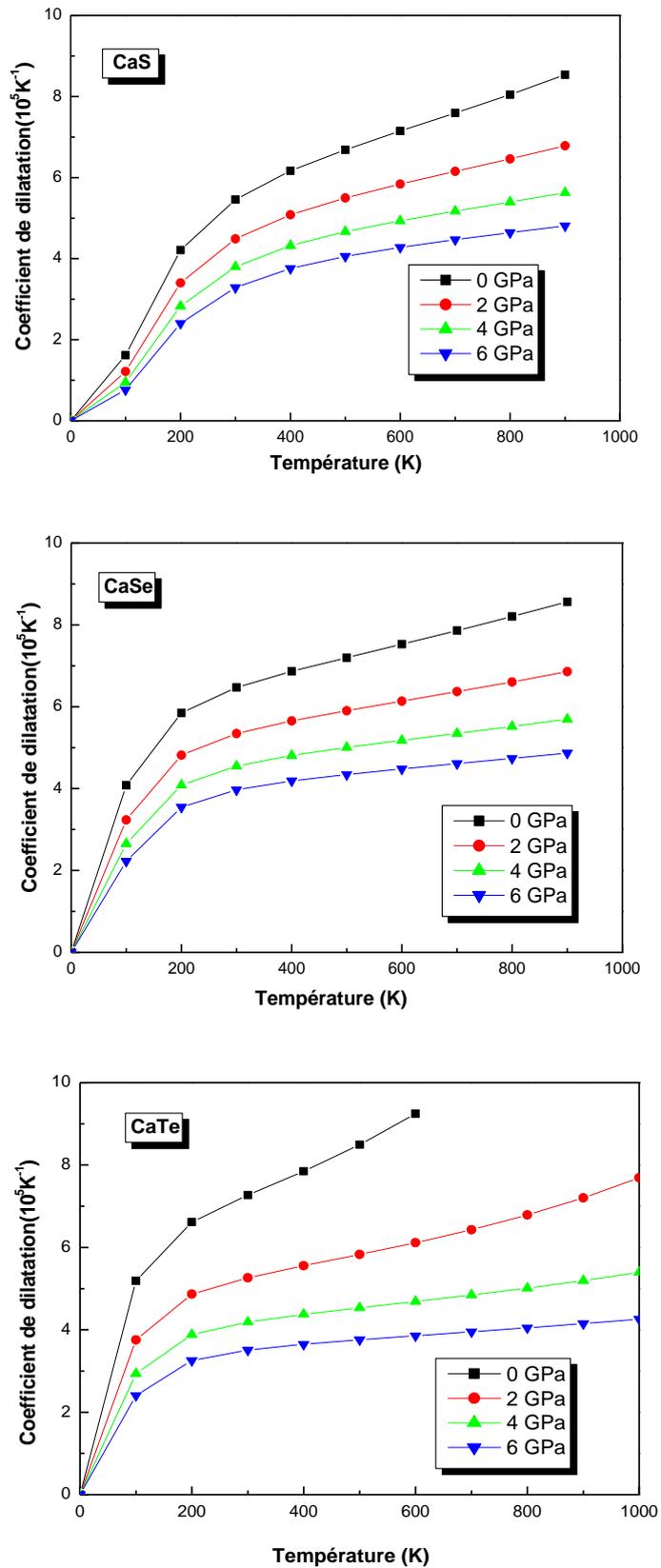


Figure III.24: Variation du coefficient de dilatation α en fonction de la température à différentes pressions pour les composés CaS, CaSe et CaTe.

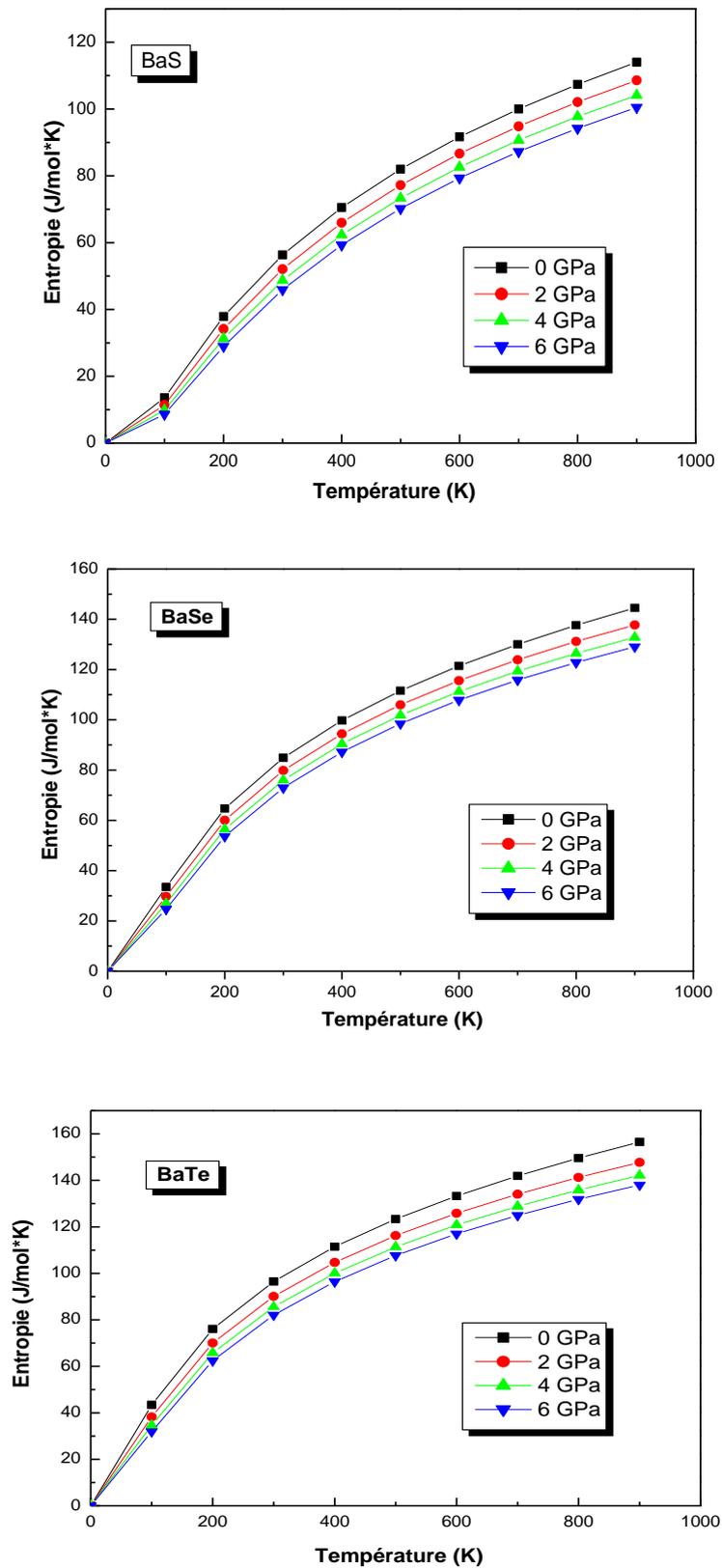


Figure III.25: Variation de l'entropie S en fonction de la température à différentes pressions pour BaS, BaSe et BaTe.

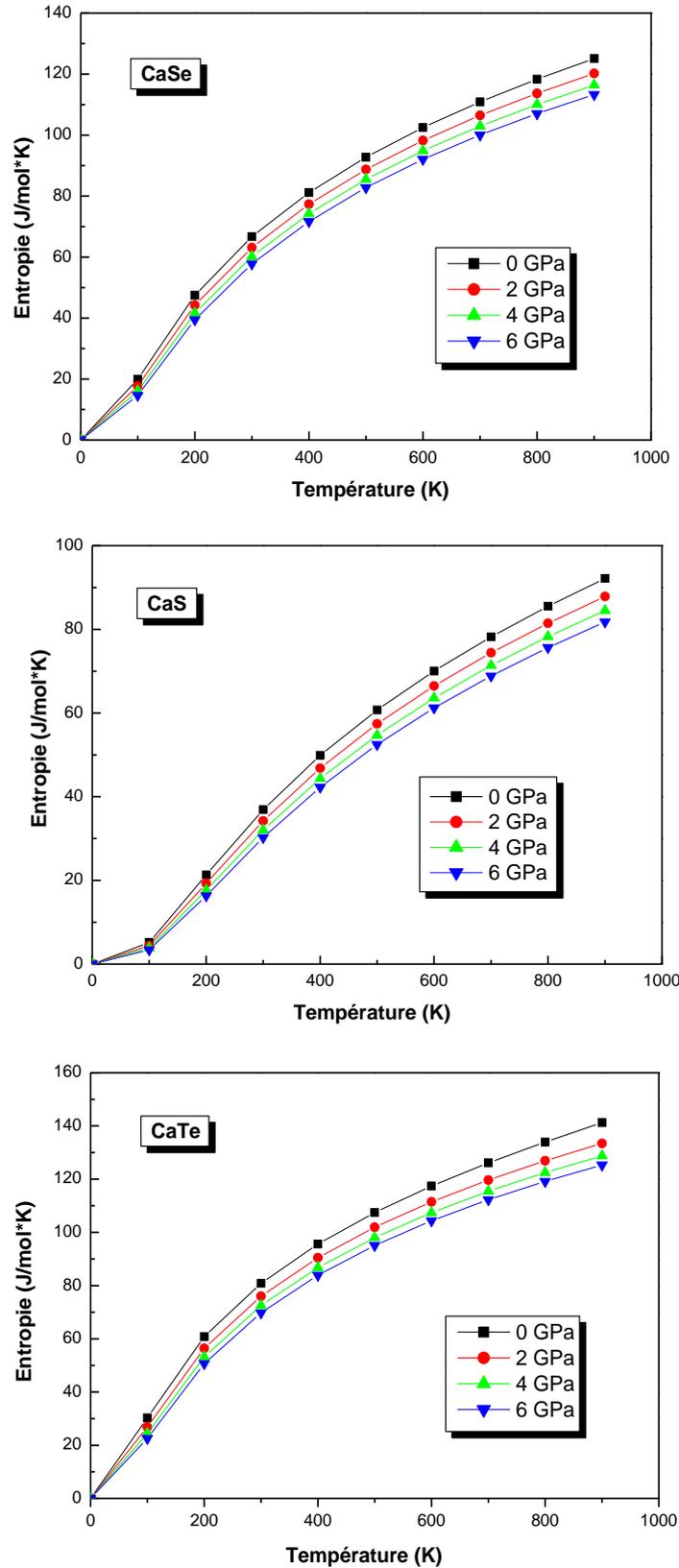


Figure III.26: Variation de l'entropie S en fonction de la température à différentes pressions pour CaS, CaSe et CaTe.

Références

- [1] O.K. Andersen, Phys. Rev. B 42. 3060. (1975) .
- [2] P. Blaha, K. Schwarz, G.K.H. Madsen, D. Kvasnicka, and J.Luitz, Vienna University of Technology, Vienna,(2008).
- [3] P. Hohenberg and W. Kohn, Phys. Rev. B 136, 864 (1964).
- [4] J.P.Perdew, Y.Wang, Phys. Rev. B 45, 13244 (1992).
- [5] J. P. Perdew, S. Burke and M. Ernzerhof, Phys. Rev. Lett. 7, 3865 (1996).
- [6] Wu Z, Cohen RE, Phys Rev B;73:235116-1_235116-6.(2006).
- [7] E. Engel and S. H. Vosko, Phys. Rev. B 47, 13164 (1993).
- [8] L. Vegard Z Physique 5. 7 (1921).
- [9] F. D. Murnaghan, Proc. Natl.Acad. Sci. USA 30, 5390 (1944).
- [10] H. Luo, R.G. Greene, K.G. Handehari, T. Li, A.L. Ruoff, Phys. Rev. B 50. 16232 (1994).
- [11] Z. Charifi, H. Baaziz, F. El Haj Hassan, N. Bouarissa, J. Phys.: Condens. Matter.17. 4083 (2005).
- [12] A. Shaukat, Y. Saeed, S. Nazir, N. Ikram, M. Tanveer, Phys. B Condens. Matter 404, 3964–3972 (2009).
- [13] M. Labidi, S. Ghemid, H. Meradji, S. Labidi, F. El Haj Hassan, F, Phys. Chem. Solids 73, 608–613 (2012).
- [14] M. Slimani, H. Meradji, C. Sifi, S. Labidi, S. Ghemid, E.B. Hannech, F. El Haj Hassan, J. Alloys Compd. 485.642 (2009) .
- [15] M. Ameri, K. Boudia, A .Rabhi, S. Benaissa, Y. Al-Douri, A. Rais1, D.Hachemane. Mater. Sci. Appl. 03, 861–871 (2012).
- [16] S.Yamaoka, O.Shimomuro, H.Nakazawa, O.Fukunaga, SolidState Commun.33.87 (1980).
- [17] F. ElHaj Hassan, H. Akbarzade, Comput. Mater. Sci. 38362–368 (2006).
- [18] R. Khenata, M. Sahnoun, H. Baltache, M. Rérat, D. Rached, M. Driz, B. Bouhafs, Physica B 371, 12-19 (2006).
- [19] G. Kalpana, B. Palanivel, M. Rajagopalan, Phys. Rev. B 50. 1231 (1994).
- [20] Z. Feng, H. Hu, S. Cui, W. Wang Phys. B Condens. Matter ,2107–2110(2009).
- [21] G.Q. Lin, H. Gong, P. Wu, Phys. Rev. B 71. 085203 (2005) [22] S.H. Wei, H. Krakauer, Phys. Rev. B 55.1200 (1985).

- [23] A. Bouhemadou , R. Khenata, F. Zegrar, M. Sahnoun, H. Baltache, A.H. Reshak *Comput. Mater.Sci.* 38.263–27 (2006).
- [24] B. Bahloul et al, *J. Phys. Chem. Solids* 75. 307–14 (2014).
- [25] I.B. Shameem.Banu, G. Kalpana, B. Palanivel, P. Shenbagaraman, M.ajagonalan, M. Yusuf, *Int. J. Mod. Phys. B* 12. 1709 (1998).
- [26] P. Dufek, P. Blaha, K. Schwarz, *Phys. Rev. B* 50 .7279 (1994).
- [27] Y. Kaneko, T. Koda, *J. Cryst. Growth* 86.72 (1998).
- [28] R.J. Zollweg, *Phys. Rev.* 111.113 (1958).
- [29] S. Drablia et al, *Comput. Mater. Sci.* 46, 376 – 382 (2009).
- [30] W. Gu et al, *Opt. Commun.* 282, 48–52 (2009).
- [31] A.Pourghazi, M. Dadsetani. *Physica B* 370,35–45 (2005).
- [32] S. Chelli Thèse de doctorat en sciences. Univ Annaba. Algérie (2015).
- [33] R. J. Zollweg, *Phys. Rev.* 111,113 (1958)
- [34] S. Chelli, H.Meradji, S. Amara Korba, S. Ghemid, F. & El Haj Hassan, *Int. J. Mod Phys B*, 28(04), 1450041(2014).
- [35] J.S. Tell, *Phys. Rev.* 104 1760.(1956).
- [36] L.D. Landau, E.M. Lifshitz, *Electrodynamics in Continuous Media*, Pergamon.Press, Oxford, (1960).
- [37] H.A. Kramers, *Collected Science Papers*, North Holland, Amsterdam,333, (1956).
- [38] R.De.L. Kronig, *J. Opt. Soc. Am.* 12, 547 (1926).
- [39] C. A. Draxl, R. Abt, ICTP lecture notes, unpublished, (1998).
- [40] P. Y. Yu, M. Cardona, *Fundamentals of Semiconductors, Physics and Materials Properties*. Berlin: Springer-Verlag.233 (1999).
- [41] A. Delin, A. O. Eriksson, R. Ahuja, B. Johansson, M. S. Brooks, T. Gasche, et al. *Phys. Rev. B* 54, 1673(1996).
- [42] M. Fox, *Optical Properties of Solids*. New York: Oxford University Press (2001).
- [43] M. Dressel, G. Gruner, *Electrodynamics of Solids: Optical Properties of Electrons in Matter*. UK: Cambridge University Press. (2002).
- [44] M.E. Lines, *Phys. Rev. B* 41, 3372 (1990).
- [45] F. Koostera, P.L.deBoeij, J.G Snijders, *Phys. Rev. B* 62, 7071 (2000).
- [46] M. Dadsetani, H. Doosti, *Comput. Mat. Sci.* 45, 315 (2009).
- [47] R. R. Reddy, Y. Nazeer.Aharnmed, P. Abdul Azeem, K. Rama Gopal, B. Sasikala. Devi and T. V. R. Rao *Defender, Science Journal*, Vol. 53, N0. 3, 239 (2003).[48] .W.Y. Ching, F. Ganand M.Z. Huang, *Phys. Rev. B* 52, 1596 (1995).

- [49] S. Drablia. Thèse de doctorat en sciences. Univ Annaba. Algérie (2009).
- [50].M.A. Blanco, E. Francisco, V. Luaña, *Comput. Phys. Commun.* 158,57 (2004) .
- [51] M.A. Blanco, A. Martí'n Penda 's, E. Francisco, J.M. Recio, R. Franco, *J. Mol. Struct.Theochem.* 368, 245 (1996).
- [52] M. Florez, J.M. Recio, E. Francisco, M.A. Blanco, A. Martí'n Penda 's, *Phys. Rev. B* 66 144112 (2002) .
- [53] J.P. Poirier, *Introduction to the Physics of the Earth's Interior*, Cambridge University Press, Oxford.39 (2000).
- [54] Petit, A. T. Dulong, *P. L. Ann. Chim.Phys.* 10.395, (1819).

Chapitre IV
Etude des alliages
ternaires

IV.1. Introduction

Les alliages semi-conducteurs sont d'un grand intérêt et suscitent de nombreuses recherches ces dernières années, ils sont d'une capitale importance dans les applications technologiques. Ces alliages, qui sont des solutions solides de deux ou plusieurs éléments semi-conducteurs ont d'importantes applications technologiques, notamment dans la fabrication des dispositifs électroniques et électro-optiques [1]. En fait, l'une des meilleures manières de changer artificiellement les propriétés électroniques et optiques des semi-conducteurs, est en formant leurs alliages; il est alors intéressant de combiner deux ou plusieurs composés différents avec différents gaps énergétiques et différentes rigidités afin d'obtenir un nouveau matériau avec des propriétés intermédiaires, en d'autres termes obtenir les propriétés désirées.

Dans cette partie de notre travail, nous présentons l'étude des propriétés structurales, électroniques et thermodynamiques des alliages ternaires $Ba_{1-x}Ca_xS$, $Ba_{1-x}Ca_xSe$ et $Ba_{1-x}Ca_xTe$. Ces alliages ont été étudiés dans la structure NaCl en utilisant la méthode FP-LAPW pour des compositions choisies ($x = 0.25$, $x = 0.5$ et $x = 0.75$). Les approximations PBE-GGA et WC-GGA ont été appliquée pour le calcul du potentiel d'échange et corrélation, Tandisque pour les propriétés électroniques on a adopté les approximations EV-GGA et la mBJ. Nous avons effectué les calculs avec les mêmes paramètres utilisés pour les composés binaires, tels que les rayons muffin-tin, $R_{TK_{max}}$, l_{max} , à l'exception du nombre de points spéciaux dans la zone réduite de Brillouin où 125 points spéciaux ont été choisis.

IV.2. Les propriétés structurales

Le calcul des propriétés structurales des alliages ternaires a été effectué en utilisant les approximations PBE-GGA et WC-GGA. La variation de l'énergie totale en fonction du volume pour ces alliages a été calculée pour différentes concentrations. Toutes les courbes sont ajustées à l'équation d'état de Murnaghan [2], afin de déterminer le paramètre du réseau (a_0) et le module de compressibilité (B) à l'équilibre. La figure (IV.1) représenté la variation de l'énergie totale en fonction du volume pour les trois alliages $Ba_{1-x}Ca_xS$, $Ba_{1-x}Ca_xSe$ et $Ba_{1-x}Ca_xTe$ pour une concentration $x = 0.5$ prise comme prototype en utilisant l'approximation WC-GGA. Les résultats obtenus sont illustrés dans les tableaux (IV.1) et (IV.2) et comparés à d'autres travaux expérimentaux et théoriques.

Compte tenu de la tendance générale de l'approximation PBE-GGA, qui stipule que celle-ci surestime généralement le paramètre de maille par rapport à l'expérience et sous-estime le

module de compressibilité, les paramètres du réseau sont en accord raisonnable avec ceux mesurés expérimentalement ainsi qu'avec ceux calculés à partir d'autres méthodes théoriques.

Généralement, dans le traitement des problèmes liés aux alliages, il est supposé que les atomes sont situés sur des sites idéals du réseau et les paramètres de maille des alliages devraient varier linéairement avec la composition x selon la loi de Végard. Cette loi stipule que le paramètre du réseau, pour un alliage $A_{1-x}B_xC$, à une concentration x s'écrit:

$$a(x) = (1-x) a_{AC} + x a_{BC} \quad (\text{IV.1})$$

Où a_{AC} et a_{BC} sont les paramètres cristallins des composés AB et BC respectivement.

La figure (IV.2) montre la variation du paramètre du réseau en fonction de x pour les trois alliages et comparée à celle obtenue par la loi de Végard [3].

D'après cette figure, nous constatons que les paramètres du réseau calculés pour différentes concentrations pour les alliages ont tendance à vérifier la loi de Végard, une faible déviation par rapport à cette loi est observée avec des paramètres de désordre "bowing" négatifs égaux à: -0.267, -0.246, -0.21 Å pour $Ba_{1-x}Ca_xS$, $Ba_{1-x}Ca_xSe$ et $Ba_{1-x}Ca_xTe$ respectivement. Cet écart à la linéarité pourrait être principalement dû à l'écart entre les constantes du réseau des composés binaires.

La figure (IV.3) illustre la dépendance en composition (x) du module de compressibilité. Cette variation est comparée à la loi de dépendance linéaire de la concentration (LCD) (Linear Concentration Dependence), une déviation remarquable a été observé de ce paramètre par rapport à la loi de dépendance linéaire de la concentration (LCD) pour les alliages $Ba_{1-x}Ca_xS$, $Ba_{1-x}Ca_xSe$ et $Ba_{1-x}Ca_xTe$ avec des facteurs de "bowing" égaux à 8.86 GPa, 3.71 GPa et 2.00 GPa respectivement, l'écart à la linéarité par rapport à la LCD est attribué à la différence des modules de compressibilité des composés binaires parents.

x		Constante du réseau a (Å°)			
		Nos calculs		Exp	Autres calculs
		PBE-GGA	WC-GGA		
Ba_{1-x}Ca_xS	0	6.435	6.335	6.389 [4]	6.446 [6]
	0.25	6.295	6.207		6.266 [7]
	0.5	6.137	6.055		6.120 [7]
	0.75	5.950	5.873		5.948 [7]
	1	5.720	5.643	5.689 [5]	5.720 [8] 5.722 [9]
Ba_{1-x}Ca_xSe	0	6.661	6.552	6.595 [10]	6.668 [6] 6.696 [11]
	0.25	6.527	6.424		
	0.5	6.371	6.275		
	0.75	6.187	6.098		
	1	5.964	5.876	5.917 [10]	5.964 [9]
Ba_{1-x}Ca_xTe	0	7.069	6.944	7.005 [12]	7.079 [6] 7.121 [11]
	0.25	6.935	6.818		
	0.5	6.783	6.674		
	0.75	6.606	6.504		
	1	6.396	6.298	6.350 [4]	6.396 [9]

Tableau IV.1: Paramètre du réseau (a) des alliages Ba_{1-x}Ca_xS, Ba_{1-x}Ca_xSe et Ba_{1-x}Ca_xTe pour différentes concentrations x .

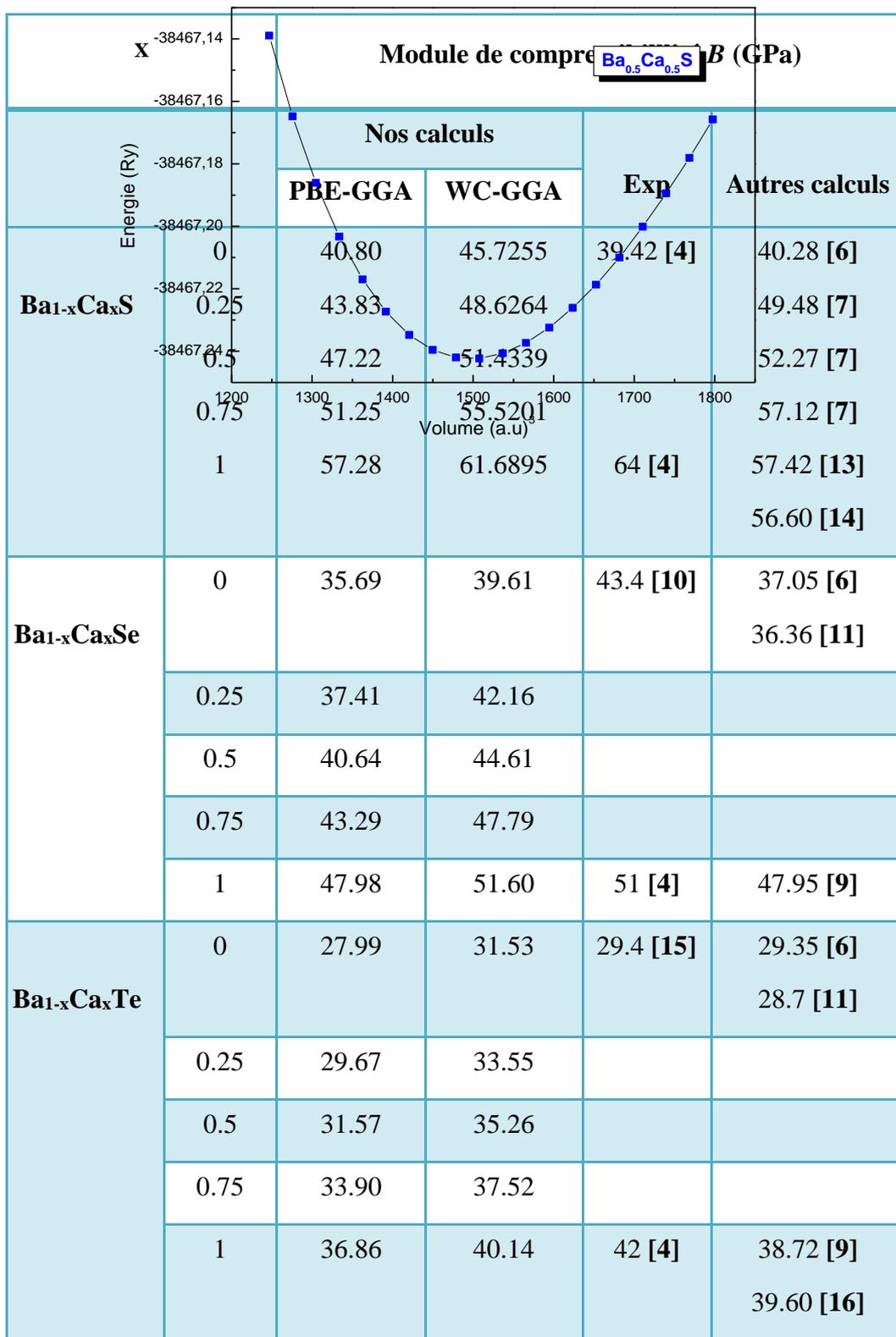


Tableau IV.2: Module de compressibilité (B) des alliages $Ba_{1-x}Ca_xS$, $Ba_{1-x}Ca_xSe$ et $Ba_{1-x}Ca_xTe$ pour différentes concentrations x .

Figure IV.1: Variation de l'énergie totale en fonction du volume des alliages $\text{Ba}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{Se}$, $\text{Ba}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{S}$ et $\text{Ba}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{Te}$ en utilisant la WC-GGA.

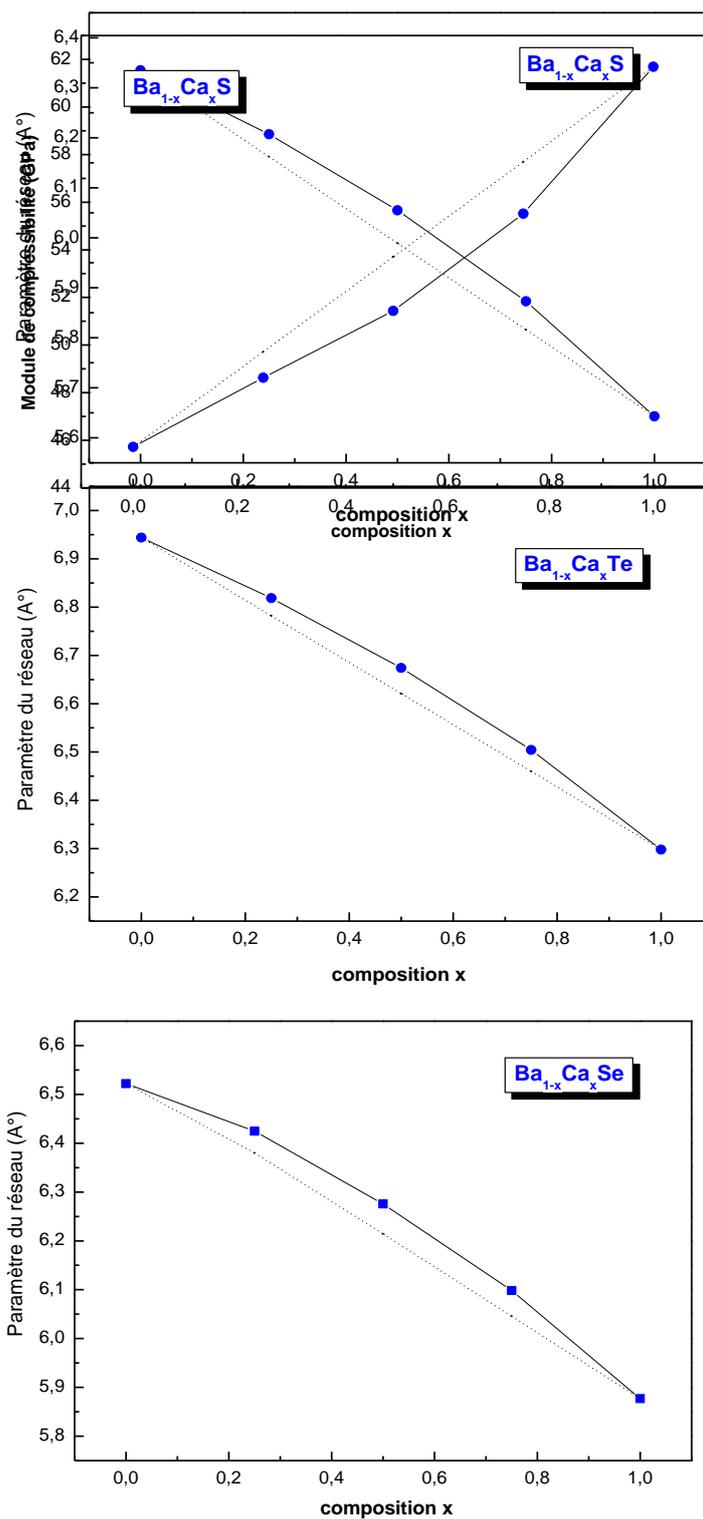


Figure IV.2: Variation du paramètre du réseau en fonction de la concentration pour $Ba_{1-x}Ca_xS$, $Ba_{1-x}Ca_xSe$ et $Ba_{1-x}Ca_xTe$ (ligne continue), comparée avec celle obtenue par la loi de Vegard (ligne pointillée).

Figure IV.3: Variation du module de compressibilité en fonction de la concentration pour $Ba_{1-x}Ca_xS$, $Ba_{1-x}Ca_xSe$ et $Ba_{1-x}Ca_xTe$ (ligne continue), comparée avec celle obtenue par la loi de la dépendance linéaire de la concentration (ligne pointillée).

IV. 3. Propriétés électroniques

Pour l'étude des propriétés électroniques de ces alliages, nous nous sommes intéressés à la détermination de leur structure de bande pour différentes concentrations de x calculées suivant les directions de haute symétrie dans la zone de Brillouin d'une maille cubique en utilisant les mêmes paramètres du réseau optimisé précédemment.

En plus de l'EV-GGA et pour corriger les gaps sous-estimés, l'approximation mBJ a été utilisée. Donc notre but est de déterminer les gaps énergétiques relatifs à chaque concentration. Les résultats obtenus sont illustrés dans le tableau (IV.3) où les données théoriques et expérimentales disponibles dans la littérature sont incluses pour la comparaison. D'après ce tableau, on voit clairement que les valeurs des gaps énergétiques calculées par l'approximation mBJ se rapprochent mieux à celles de l'expérience, comparativement à ceux calculés par l'EV-GGA, mais elle reste toujours insuffisante pour la reproduction des gaps expérimentaux.

La comparaison avec les autres travaux n'est faite que pour l'alliage $Ba_{1-x}Ca_xS$, ce dernier a été traité théoriquement par Ameri et al [7] qui a utilisé la méthode (FP-LMTO) avec l'approximation PBE-GGA. Nous constatons que les valeurs des gaps obtenues par Ameri (PBE-GGA) sont inférieures à nos valeurs obtenues par les deux approximations utilisées.

Les figures (IV.4 - IV.6) présentent les structures de bandes des alliages ternaires en utilisant les approximations EV-GGA et mBJ pour une concentration $x = 0.5$. A partir de ces figures on remarque que le maximum de la bande de valence et le minimum de la bande de conduction se situent au point Γ , donc ces alliages possèdent un gap direct dans la direction $\Gamma \rightarrow \Gamma$.

L'évolution des gaps énergétiques des alliages étudiés en fonction de la concentration est montrée sur la figure (IV.7). Nous constatons que les gaps énergétiques des alliages étudiés ne varient pas d'une manière linéaire, aussi bien pour l'EV-GGA que pour mBJ, c'est un comportement que nous retrouvons presque dans la majorité des alliages. Cette variation non linéaire produit ainsi un facteur de désordre où "bowing" qui est calculé en ajustant les courbes obtenues à une fonction quadratique, les résultats obéissent aux relations suivantes:

$$Ba_{1-x}Ca_xS \Rightarrow \begin{cases} E_g^{mBJ}(x) = 3.33238 - 0.94088x + 0.84824x^2, \\ E_g^{EV-GGA}(x) = 3.03877 - 0.75974x + 0.79359x^2, \end{cases} \quad (IV.2)$$

$$Ba_{1-x}Ca_xSe \Rightarrow \begin{cases} E_g^{mBJ}(x) = 2.904 - 0.720x + 0.618x^2, \\ E_g^{EV-GGA}(x) = 2.752 - 0.609x + 0.589x^2, \end{cases} \quad (IV.3)$$

$$Ba_{1-x}Ca_xTe \Rightarrow \begin{cases} E_g^{mBJ}(x) = 2.293 - 0.621x + 0.393x^2, \\ E_g^{EV-GGA}(x) = 2.314 - 0.477x + 0.310x^2, \end{cases} \quad (IV.4)$$

Les termes quadratiques dans ces équations sont les paramètres du désordre ou ‘bowing’ obtenus, ils sont illustrés dans le tableau (IV.4). L’écart entre les valeurs des paramètres du réseau des composés binaires parents et la différence des électronégativités des atomes constituant les alliages sont les principaux paramètres influant sur la nature et la valeur du gap énergétique [22, 23]. Pour cette raison et afin de déterminer les origines physiques du paramètre du désordre calculé précédemment par l’ajustement à une fonction quadratique, nous avons adopté l’approche de Zunger [24]. Dans cette approche, le paramètre de désordre b est décomposé en trois contributions différentes: La déformation du volume (b_{VD}), le transfert de charge (b_{CE}) et la relaxation structurale (b_{SR}).

$$b = b_{VD} + b_{CE} + b_{SR} \quad (IV.5)$$

Partant du fait que la dépendance en composition de ce paramètre est marginale, les auteurs ont limité leurs calculs pour la concentration $x = 0.5$. Le coefficient global du paramètre de désordre à $x = 0.5$ mesure le changement du gap selon la réaction :

Partant du fait que la dépendance en composition de ce paramètre est marginale, les auteurs ont limité leurs calculs pour la concentration $x = 0.5$. Le coefficient global du paramètre de désordre à $x = 0.5$ mesure le changement du gap selon la réaction :

X		Gaps énergétiques (eV)					
		Nos calculs		Exp	Autres calculs		
		EV-GG A	mBJ		PBE-GGA	EV-GGA	mBJ
Ba_{1-x}Ca_xS	0	3.002	3.289	3.88 [17] 3.9 [18]	2.084 [7] 2.23 [20]	3.00 [20]	3.35 [21]
	0.25	2.954	3.218		2.152 [7]		
	0.5	2.909	3.123		2.134 [7]		
	0.75	2.789	2.969		2.175 [7]		
	1	3.126	3.298	4.134 [19]	2.480 [7] 2.405 [9] 2.39 [13]	3.17 [6] 3.18 [9]	
Ba_{1-x}Ca_xSe	0	2.727	2.872	3.58 [17]	2.02 [20]	2.75 [20]	2.95 [21]
	0.25	2.676	2.817				
	0.5	2.633	2.736				
	0.75	2.538	2.610				
	1	2.771	2.848	3.85 [19]	2.105 [9]	2.815 [9]	
Ba_{1-x}Ca_xTe	0	2.306	2.357	3.08 [17]	1.65 [20]	2.35 [20]	2.35 [21]
	0.25	2.226	2.291				
	0.5	2.170	2.215				
	0.75	2.098	2.140				
	1	2.102	2.145		1.578 [9]	2.227 [9] 2.23 [13]	

Tableau IV.3: Gaps énergétiques des alliages Ba_{1-x}Ca_xS, Ba_{1-x}Ca_xSe et Ba_{1-x}Ca_xTe à différentes concentrations.

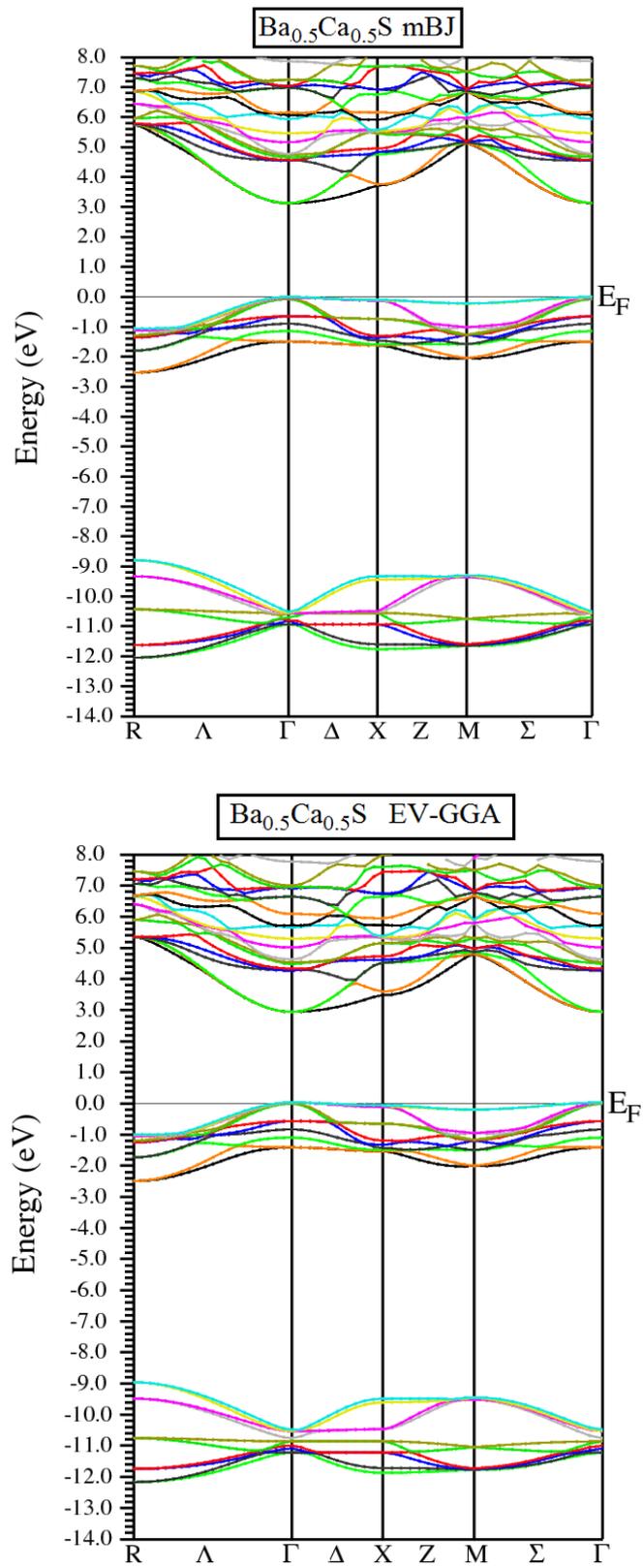


Figure IV.4: Structure de bandes de l'alliage $\text{Ba}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{S}$ en utilisant les approximations EV-GGA et mBJ.

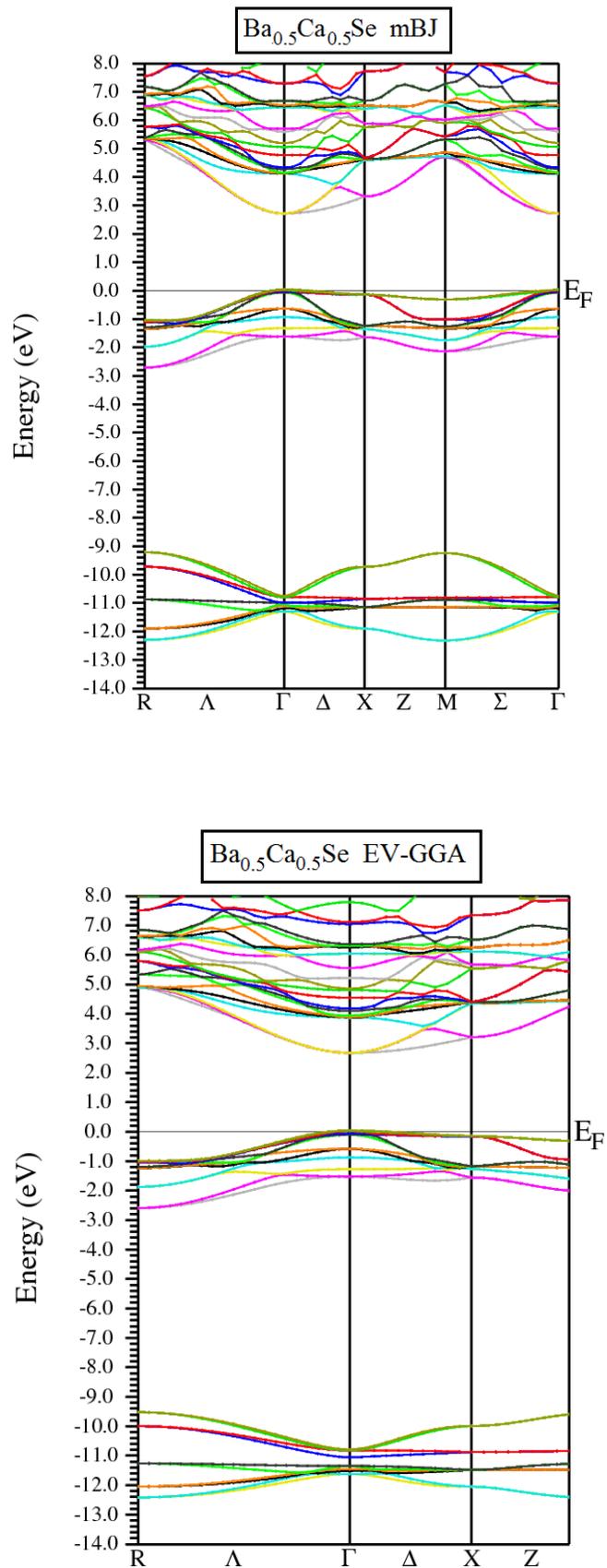


Figure IV.5: Structure de bandes de l'alliage $\text{Ba}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{Se}$ en utilisant les approximations EV-GGA et mBJ.

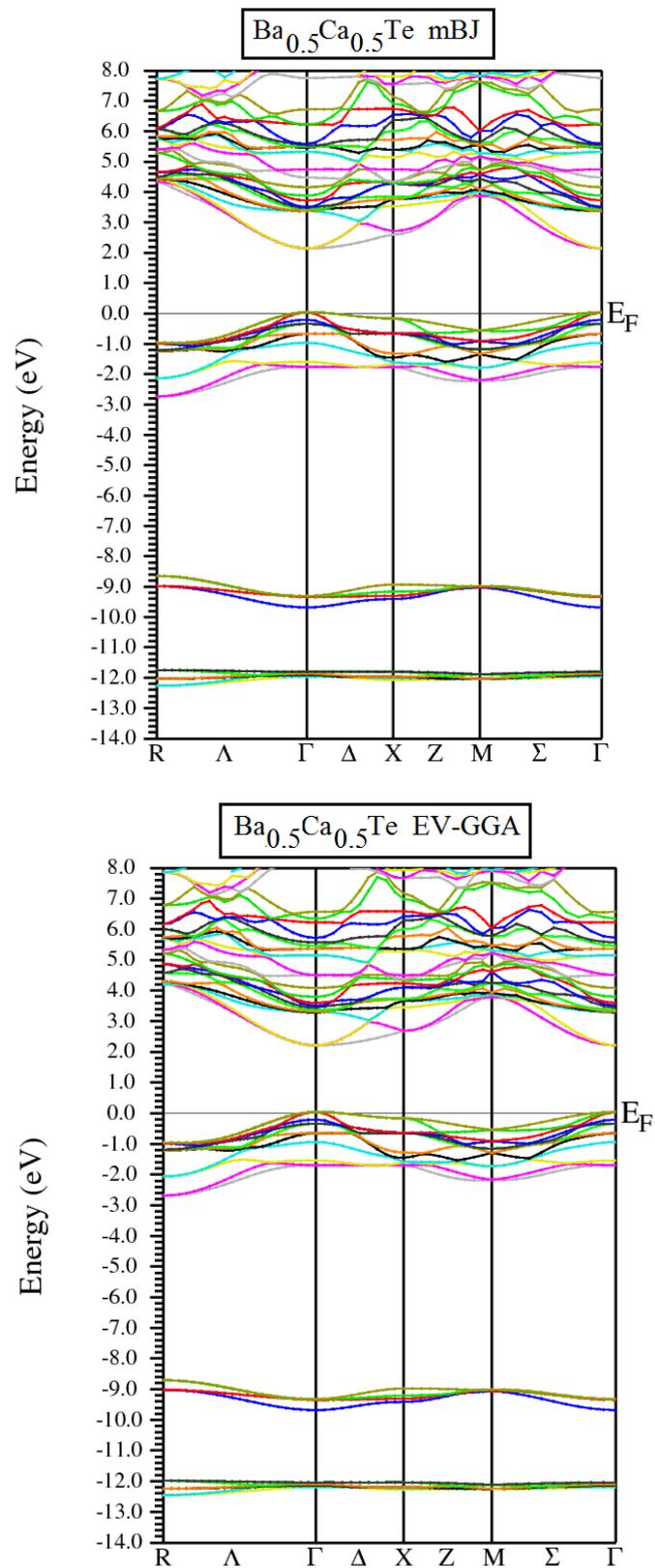


Figure IV.6: Structure de bandes de l'alliage $\text{Ba}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{Te}$ en utilisant les approximations l'EV-GGA et mBJ.

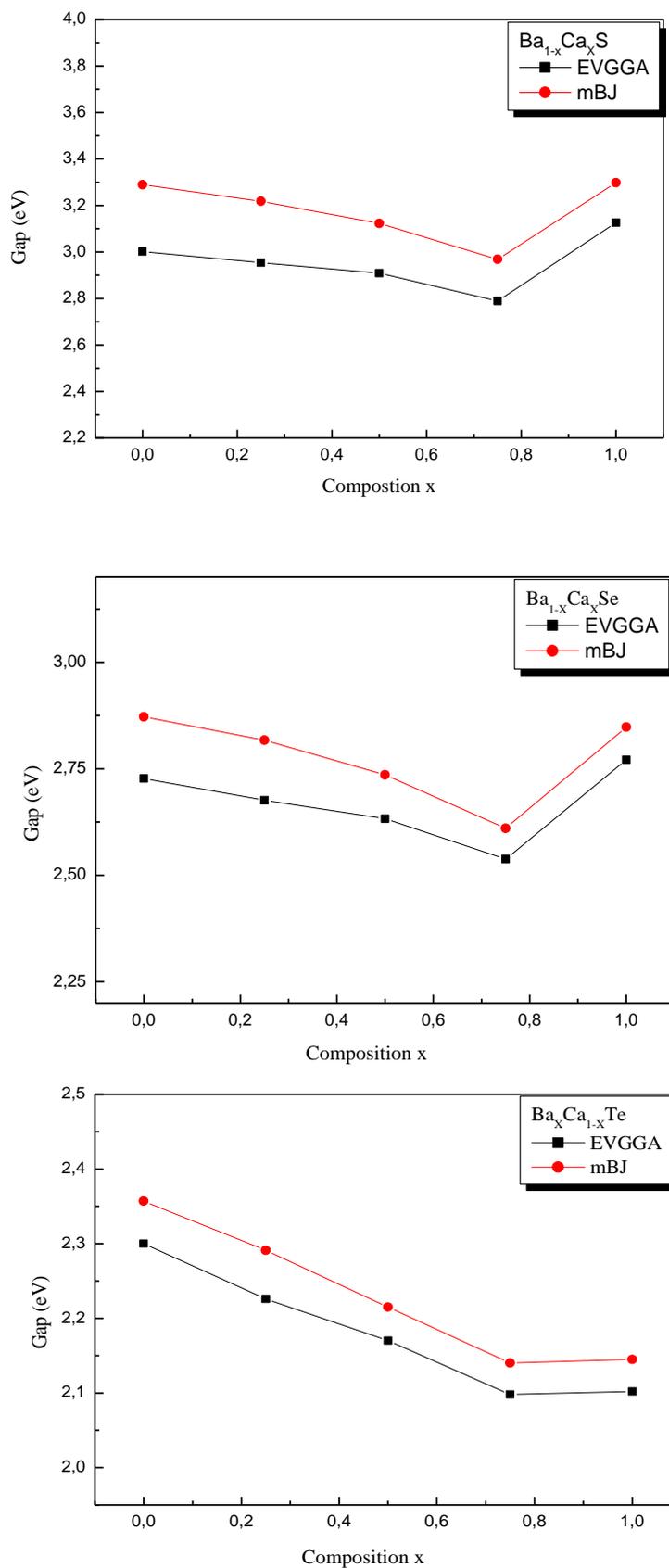
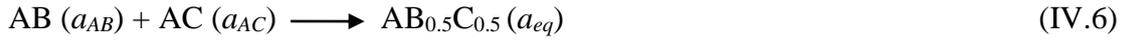


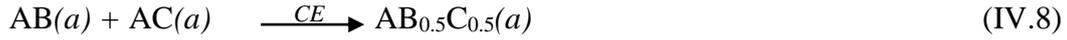
Figure IV.7: Variation du gap énergétique des trois alliages en fonction de la concentration x en utilisant les approximations EV-GGA et mBJ.

		<i>Approche de Zunger</i>		<i>Ajustement quadratique</i>	
		EV-GGA	mBJ	EV-GGA	mBJ
Ba_{1-x}Ca_xS	b_{VD}	0.364	0.360	-	-
	b_{CE}	0.656	0.839	-	-
	b_{SR}	-0.401	-0.517	-	-
	b	0.619	0.682	0.793	0.848
Ba_{1-x}Ca_xSe	b_{VD}	0.106	3.988	-	-
	b_{CE}	0.462	-3.200	-	-
	b_{SR}	-0.224	-0.292	-	-
	b	0.344	0.496	0.589	0.618
Ba_{1-x}Ca_xTe	b_{VD}	0.122	0.562	-	-
	b_{CE}	0.210	0.306	-	-
	b_{SR}	- 0.196	-0.724	-	-
	b	0.136	0.144	0.173	0.163

Tableau IV.4: Paramètres du désordre b (bowing) des alliages Ba_{1-x}Ca_xS, Ba_{1-x}Ca_xSe et Ba_{1-x}Ca_xTe calculés par la méthode de Zunger et par un ajustement quadratique.



Où a_{AB} et a_{AC} sont les paramètres du réseau des composés binaires AB et AC, respectivement et a_{eq} est le paramètre du réseau d'équilibre de l'alliage. La réaction (IV.6) est décomposée en trois étapes:



La première étape mesure l'effet de la déformation du volume (VD) sur le paramètre du désordre. Sa contribution correspondante b_{VD} représente la réponse relative de la structure de bande des composés binaires AB et AC à une pression hydrostatique, qui dans ce cas provient du changement de leurs paramètres du réseau individuels à celui de l'alliage $a = a(x)$ (Loi de Végard).

La seconde contribution b_{CE} reflète l'effet de transfert de charge entre les atomes à la valeur du paramètre du réseau $a(x)$.

La dernière contribution à la valeur du bowing b_{SR} mesure le changement dû à la relaxation structurale (SR), c'est-à-dire le passage de l'alliage non relaxé à celui relaxé.

$$b_{VD} = 2 [E_{BaS}(a_{BaS}) - E_{BaS}(a) + E_{CaS}(a_{CaS}) - E_{CaS}(a)] \quad (IV.10)$$

$$b_{CE} = 2[E_{BaS}(a) + E_{CaS}(a) - 2 E_{BaCaS}(a)] \quad (IV.11)$$

$$b_{SR} = 4[E_{BaCaS}(a) - E_{BaCaS}(a_{eq})] \quad (IV.12)$$

Où E est le gap énergétique calculé pour les composés binaires et les alliages aux paramètres du réseau indiqués dans les relations ci-dessus. Les gaps énergétiques figurant dans les équations (IV.10 - IV.12) sont déterminés séparément par un calcul de structure de bandes en utilisant les approximations, EV-GGA et mBJ. Les résultats obtenus pour les différentes contributions au paramètre de désordre total sont rassemblés dans le tableau (IV.4), qui

contient également les paramètres de désordre déterminés à partir de l'ajustement quadratique.

Nous constatons que le facteur du désordre (bowing) déterminé par l'ajustement quadratique est proche de celui calculé par l'approche de Zunger et que la contribution dominante dans l'expression de ce paramètre est celle du transfert de charge b_{CE} , elle est due à la différence d'électronégativité des atomes.

IV.4. Propriétés thermiques

L'effet de la température et de la pression sur différentes grandeurs physiques a été étudié pour les composés binaires où nous avons montré que ces deux paramètres ont un effet opposé. Dans cette partie, nous allons voir aussi l'effet de la composition sur certaines grandeurs thermiques relatives aux alliages $Ba_{1-x}Ca_xS$, $Ba_{1-x}Ca_xSe$ et $Ba_{1-x}Ca_xTe$. Le même comportement a été observé pour les trois alliages, pour cette raison, nous allons présenter uniquement l'étude à la concentration $x = 0.5$ qui est un prototype pour tous les autres.

Ces propriétés sont déterminées dans une gamme de température allant de 0 - 600 K et un intervalle de pression [0 - 6] GPa.

a- Paramètre de réseau et le module de compressibilité

La variation du paramètre du réseau en fonction de la température à plusieurs pressions est représentée sur la figure (IV.8). D'après ces courbes on observe que le paramètre du réseau croît avec la température et diminue avec l'augmentation de la pression, donc l'effet de la pression sur le paramètre du réseau est opposé à celui de la température. La pression provoque une compression du volume de la maille par contre la température provoque une dilatation de celle-ci.

Pour l'évolution du module de compressibilité en fonction de la température à différentes pressions, est donnée sur la figure (IV.9). Cette dernière montre que ce paramètre est presque constant pour la température $T < 100$ K, au delà de cette température ($T > 100$ K), le module de compressibilité diminue avec l'augmentation de la température. En effet, lorsque la température croît, le volume augmente ce qui entraîne une augmentation de la compressibilité. Celle-ci étant inversement proportionnelle au module de compressibilité, donc ce dernier diminue en fonction de la température. Par contre ce même paramètre croît avec la pression,

en appliquant une pression, le volume du matériau diminue ce qui entraîne une diminution de la compressibilité et par conséquent le module de compressibilité augmente.

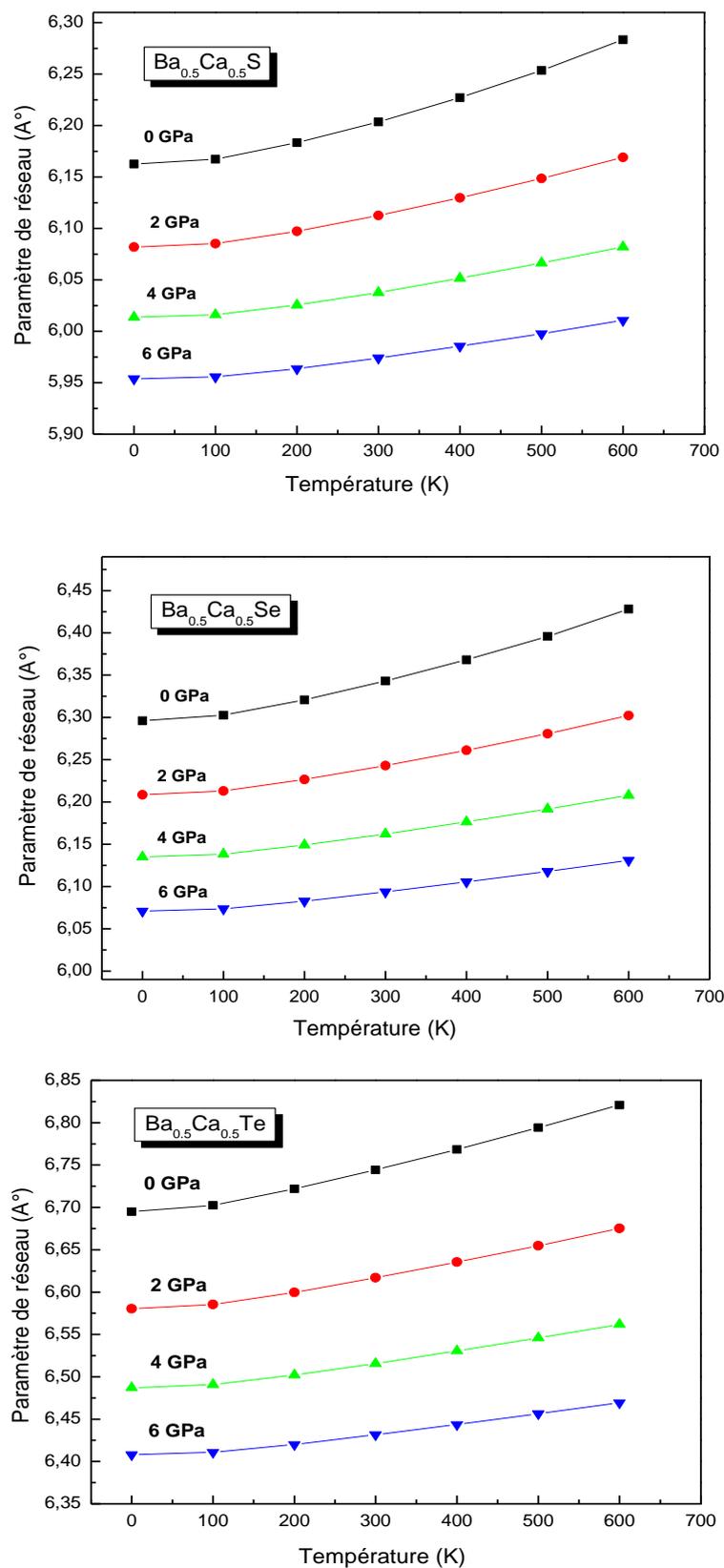


Figure IV.8: Variation du paramètre de réseau avec la température à différentes pressions pour les alliages $\text{Ba}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{S}$, $\text{Ba}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{Se}$, $\text{Ba}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{Te}$.

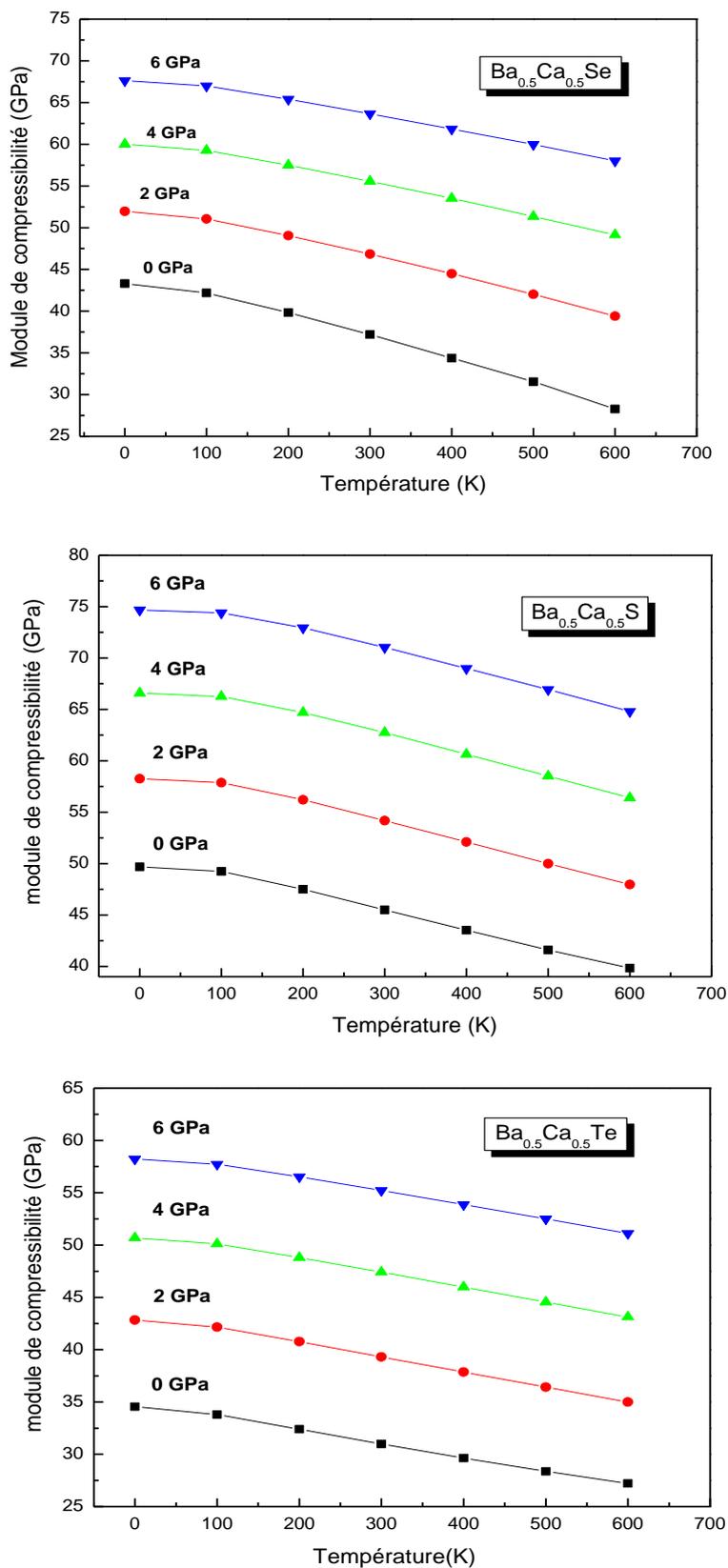


Figure IV.9: Variation du module de compressibilité avec la température à différentes pressions pour les alliages $Ba_{0.5}Ca_{0.5}S$, $Ba_{0.5}Ca_{0.5}Se$, $Ba_{0.5}Ca_{0.5}Te$

b - La capacité calorifique à volume constante C_V

La figure (IV.10) montre la variation de la capacité calorifique à volume constant C_V en fonction de la composition pour les alliages considérés, nous notons que lorsque la composition x augmente la valeur de C_V diminue.

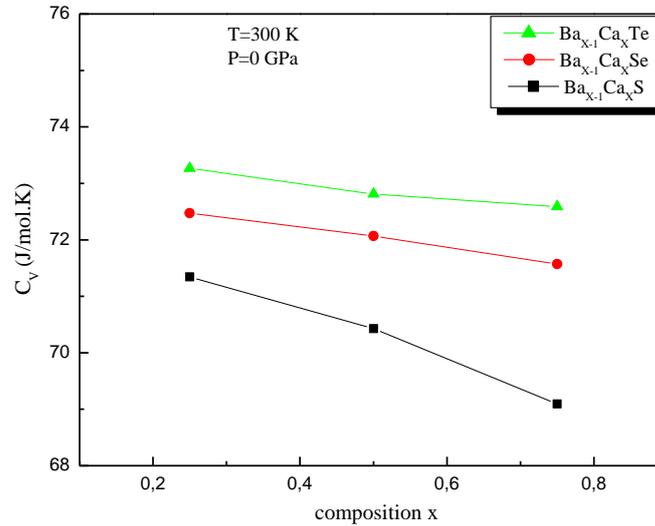


Figure IV.10: Variation de la capacité calorifique à volume constant en fonction de la composition pour les alliages $Ba_{1-x}Ca_xS$, $Ba_{1-x}Ca_xSe$ et $Ba_{1-x}Ca_xTe$.

c - Température de Debye θ_D

Les résultats relatifs à la variation de la température de Debye θ_D en fonction de la concentration sont représentées dans la figure (VI.11), nous constatons que pour les trois alliages θ_D croit avec la croissance de la composition x , ce résultat est prévisible étant donné que cette grandeur est en relation avec le module de compressibilité, car un matériau dur a une température de Debye élevée et par conséquent cette grandeur suit l'évolution du module de compressibilité relativement à la composition.

d - L'entropie du système S

La variation de l'entropie en fonction de la composition x est illustrée sur la figure (VI.12). Nous notons que l'entropie diminue avec l'augmentation de la concentration des éléments de substitution. On constate pour $T = 300$ K et $P = 0$ GPa,

$$S(Ba_{1-x}Ca_xTe) > S(Ba_{1-x}Ca_xSe) > S(Ba_{1-x}Ca_xS).$$

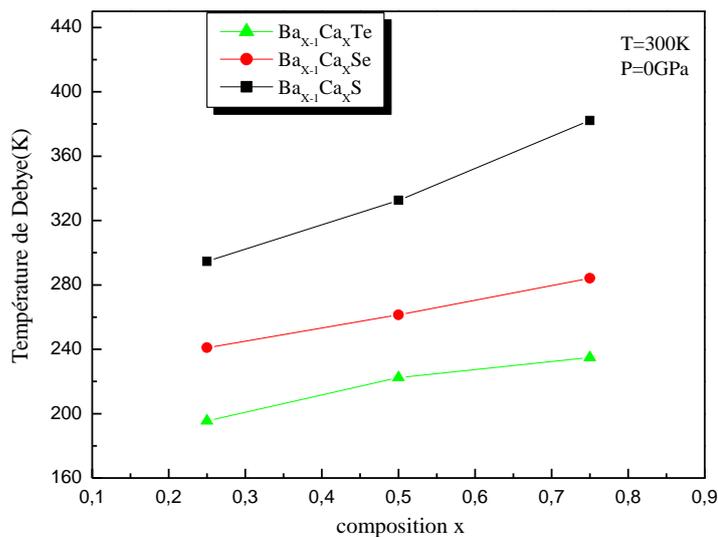


Figure IV.11: Variation de la température de Debye en fonction de la composition pour les alliages $Ba_{1-x}Ca_xS$, $Ba_{1-x}Ca_xSe$ et $Ba_{1-x}Ca_xTe$.

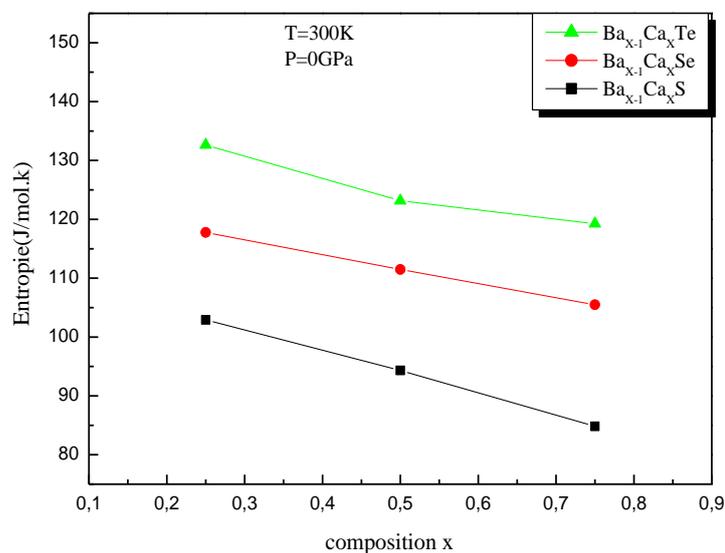


Figure IV.12: Variation de l'entropie en fonction de la composition pour les alliages $Ba_{1-x}Ca_xS$, $Ba_{1-x}Ca_xSe$ et $Ba_{1-x}Ca_xTe$.

IV.5. Propriétés thermodynamiques

Nous présentons dans cette partie une étude théorique rigoureuse sur les propriétés thermodynamiques des alliages ternaires étudiés. Les calculs ont été effectués par une approche ab initio. Nous avons calculé l'énergie libre de Gibbs des alliages $\Delta G_m(x, T)$, qui va nous permettre d'accéder au diagramme de phase et ainsi obtenir la température critique de stabilité de ces matériaux. Les détails de calcul sont donnés dans les références [26-28]. L'énergie de Gibbs pour un matériau étudié est donnée par:

$$\Delta G_m = \Delta H_m - T\Delta S_m \quad (\text{IV.13})$$

où

$$\Delta H_m = \Omega x(1-x) \quad (\text{VI.14})$$

$$\Delta S_m = -R[x \ln x + (1-x) \ln(1-x)] \quad (\text{VI.15})$$

ΔH_m et ΔS_m représentent l'enthalpie et l'entropie du mélange, respectivement, Ω est le paramètre d'interaction, ce dernier dépend du matériau, R est la constante des gaz parfaits et T, la température absolue. L'enthalpie de ces matériaux est obtenue à partir des énergies totales calculées pour ces alliages et les composés binaires parents qui les constituent.

Pour un alliage $A_{1-x}B_xC$, l'enthalpie ΔH_m est donnée par:

$$\Delta H_m = E_{A_{1-x}B_xC} - (1-x)E_{AC} - xE_{BC} \quad (\text{VI.16})$$

Où,

$E_{A_{1-x}B_xC}$ et E_{AC} E_{BC} sont respectivement les énergies des alliages et des composés binaires AC et BC. De l'expression (VI.14), $\Omega = \Delta H_m / x(1-x)$, et par conséquent nous pouvons calculer la valeur de Ω pour chaque concentration à partir des enthalpies calculées. En effectuant un ajustement linéaire de la courbe de $\Omega(x)$, les expressions du paramètre d'interaction Ω pour les alliages étudiés sont:

$$Ba_{1-x}Ca_xS \rightleftharpoons \Omega(x) = 6.56 + 10.43x \text{ (Kcal/mol)} \quad (\text{VI.17})$$

$$Ba_{1-x}Ca_xSe \rightleftharpoons \Omega(x) = 6.96 + 5.33x \text{ (Kcal/mol)} \quad (\text{VI.18})$$

$$Ba_{1-x}Ca_xTe \rightleftharpoons \Omega(x) = 5.56 + 4.31x \text{ (Kcal/mol)} \quad (\text{VI.19})$$

Les valeurs moyennes de $\Omega(x)$, obtenues à partir de ces équations pour les alliages $Ba_{1-x}Ca_xS$, $Ba_{1-x}Ca_xSe$ et $Ba_{1-x}Ca_xTe$ sont 11.775, 9.625 et 7.715 Kcal/mol, respectivement, ensuite, on calcule l'énergie libre du mélange ΔG_m pour différentes concentrations en utilisant les équations (III.23 - III.25), qui va nous permettre d'accéder au diagramme de phase T-x, qui montre les régions stables, métastables et instables des alliages. A une température inférieure à la température critique, T_c , On détermine la courbe binodale pour les températures vérifiant la relation $\partial(\Delta G_m)/\partial x = 0$. La courbe spinodale est obtenue pour les températures obéissant à $\partial^2(\Delta G_m)/\partial x^2 = 0$.

Les diagrammes de phase obtenus pour les trois alliages sont illustrés sur la Figure (IV.13). La température critique obtenues pour $Ba_{1-x}Ca_xS$, $Ba_{1-x}Ca_xSe$ et $Ba_{1-x}Ca_xTe$ sont 758, 1755 et 1943 K respectivement. La courbe spinodale dans le diagramme de phase marque la limite de solubilité à l'équilibre (gap de miscibilité). Pour les températures au-dessus de la courbe spinodale, un alliage homogène est prédit. La phase métastable existe pour des températures se trouvant entre les courbes spinodale et binodale.

Enfin, nos résultats révèlent que les alliages $Ba_{1-x}Ca_xSe$ et $Ba_{1-x}Ca_xTe$ sont stables à haute température, par contre l'alliage $Ba_{1-x}Ca_xS$ est stable à une température relativement basse.

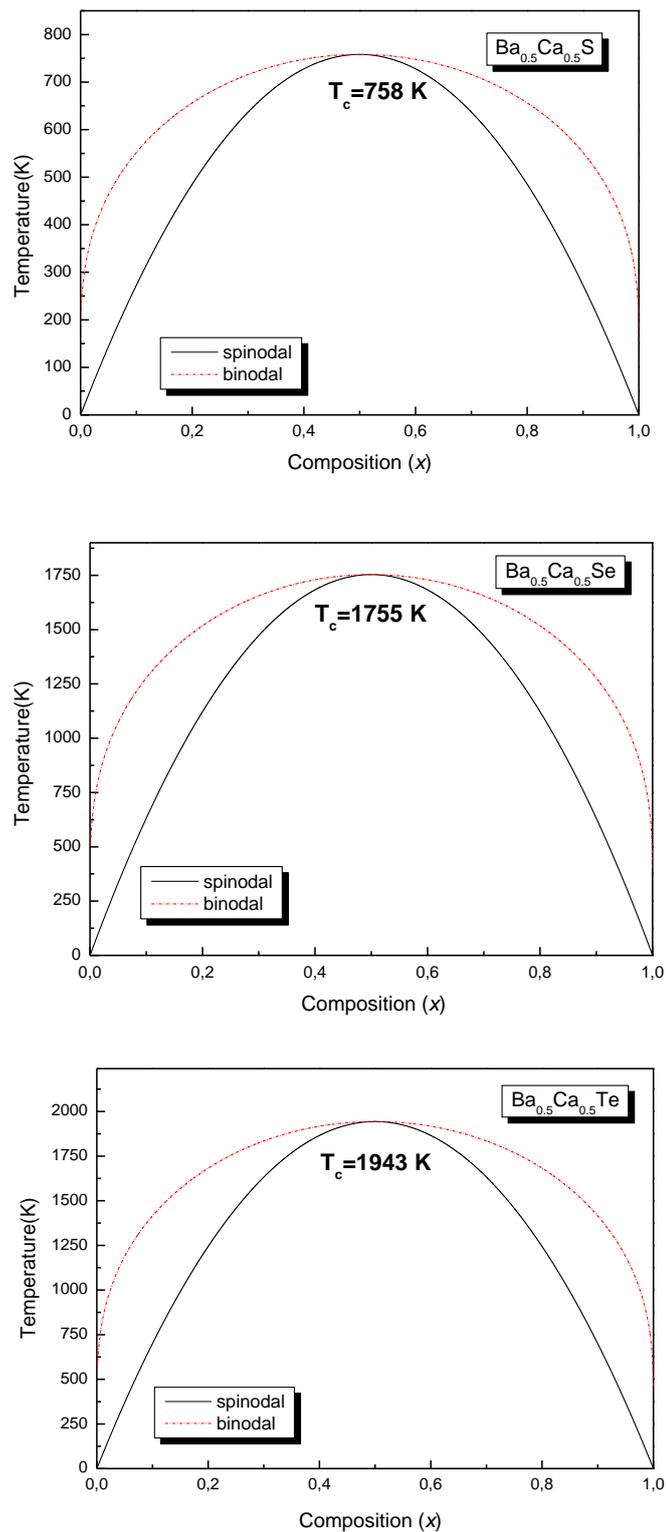


Figure IV.13: Diagramme de phase T-x des alliages $\text{Ba}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{S}$, $\text{Ba}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{Se}$ et $\text{Ba}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{Te}$.

Reference:

- [1] C. Jain, J. R. Willis, R. Bulloch, *Adv. Phys.* 39, 127 (1990).
- [2] F. D. Murnaghan, *Proc. Natl. Rev.* 140, A1133 (1965).
- [3] L. Vegard, *Z Phys.* 5, 17 (1921).
- [4] S. Yamaoka, O. Shimomuro, H. Nakazawa, O. Fukunaga, *Solid State Commun.* 33 87 (1980).
- [5] H. Luo, R. G. Greene, K. G. Handehari, T. Li, A. L. Ruoff, *Phys. Rev. B* 50,16232 (1994).
- [6] F. El Haj Hassan, H. Akbarzadeh *Comput. Mater. Sci.* 38,362–368 (2006).
- [7] M. Ameri, K. Boudia, A. Rabhi, S. Benaissa, Y. Al-Douri, A. Rais1, D. Hachemane. *Mater. Sci. Appl.* 03, 861–871 (2012).
- [8] M. Labidi, S. Ghemid, H. Meradji, S. Labidi, F. El Haj Hassan, F, *Phys. Chem. Solids* 73, 608 – 613 (2012).
- [9] M. Slimani, H. Meradji, C. Sifi, S. Labidi, S. Ghemid, E. B. Hannech, F. El Haj Hassan, J. *Alloys Compd.* 485,642 (2009).
- [10] S. H. Wei, H. Krakauer, *Phys. Rev. Lett.* 55, 1200 (1985).
- [11] A. Bouhemadou, R. Khenata, F. Zegrar, M. Sahnoun, H. Baltache, A. H. Reshak, *Comput. Mater. Sci.* 38, 263(2006).
- [12] T. A. Grzybowki, A. L. Ruoff, *Phys. Rev. Lett.* 53, 489 (1984).
- [13] Z. Charifi, H. Baaziz, F. El Haj Hassan, N. Bouarissa, *J. Phys: Condens. Matter.* 17, 4083 (2005).
- [14] A. Shaukat, Y. Saeed, S. Nazir, N. Ikram, M. Tanveer. *Phys. B Condens. Matter* 404, 3964 – 3972 (2009).
- [15] G. Q. Lin, H. Gong, P. Wu, *Phys. Rev. B* 71, 85203 (2005).
- [16] E. A. Strelsov, N. P. Osipovich, A. S. Lyakhov, L. S. Ivashkevich, *Electrodeposition of metal sulfide superlattices*, *Inorg. Mater.* 33, 442 (1997).
- [17] R. J. Zollweg, *Phys. Rev.* 111, 113 (1958).
- [18] G.A. Saum, E.B. Hensley, *Phys. Rev.* 111, 1019 (1959) 1019.
- [19] Y. Kaneko, T. Koda, *J. Cryst. Growth* 86 ,72 (1998).
- [20] S. Drablia et al. *Computational Materials Science* 46, 376 – 382 (2009).
- [21] S. Chelli Thèse de doctorat en sciences. Univ Annaba. Algérie (2015)
- [22] Y. Pouillon. Thèse Doctorat. Univ. Louis Pasteur. France (2002).
- [23] S. Cottenier. And K. U. Leuven DFT and the family of LAPW-methods (2004).

- [24] S. Cottenier, Density Functional Theory and the family of (L) APW-methods (Instituut voor Kern- en Stralingsfysica, K. U. Leuven, Belgium). ISBN. (2002).
- [25] Petit, A. T. Dulong, P. L. Ann. Chim.Phys. 10, 395 (1819).
- [26] R. A. Swalin, Thermodynamics of Solids, Wiley, New York, 1961.
- [27] L. G. Ferreira, S. H. Wei, J. E. Bernard, A. Zunger, Phys. Rev. B 40, 3197 (1999).
- [28] L. K. Teles, J. Furthmuller, L. M. R. Scolfaro, J. R. Leite, F. Bechstedt, Phys. Rev. B 62 2475 (2000).

Conclusion générale

Conclusion générale

Dans le cadre de la fonctionnelle de densité (DFT) nous avons mené notre travail en utilisant la méthode des ondes planes augmentées avec un potentiel total (FP-LAPW). Les effets d'échange-corrélation quant à eux étant traités dans le cadre des trois approximations les plus utilisées: L'approximation de la densité locale (LDA), l'approximation généralisée du gradient PBE-GGA et la WC-GGA.

Notre travail est réparti en deux sections: la première concerne une étude détaillée des propriétés structurales, électroniques, optiques et thermiques des composés binaires CaX et BaX ($\text{X} = \text{S}, \text{Se}$ et Te).

La seconde partie est consacrée à l'étude des alliages ternaires $\text{Ba}_{1-x}\text{Ca}_x\text{S}$, $\text{Ba}_{1-x}\text{Ca}_x\text{Se}$ et $\text{Ba}_{1-x}\text{Ca}_x\text{Te}$ avec la concentration $x = 0 - 1$

Les propriétés structurales à l'équilibre (paramètre du réseau, module de compressibilité et sa dérivée première) déterminées pour les composés binaires sont en bon accord avec celles calculées par l'expérience et par d'autres méthodes théoriques. Nous avons confirmé après la confrontation des résultats de notre étude avec ceux de l'expérience que l'approximation LDA sous estime le paramètre cristallin et surestime le module de compressibilité. Par contre l'approximation PBE-GGA surestime le paramètre cristallin et sous estime le module de compressibilité. Concernant l'approximation WC-GGA, un comportement inverse est observé par rapport à celui de l'approximation PBE-GGA.

L'étude des propriétés électroniques des matériaux BaX et CaX révèle la présence d'un gap fondamental suivant la direction $\Gamma \rightarrow \text{X}$. Les valeurs de ces derniers obtenues par l'approximation mBJ étaient très proches de l'expérience et ainsi meilleurs que celles déterminées par l'EV-GGA, malgré les bons résultats donnés par cette dernière.

Concernant les propriétés optiques de ces composés, plusieurs grandeurs ont été calculées. Nous avons décelé à partir des schémas de bandes les différentes transitions optiques responsables de l'apparition des différentes structures sur la courbe de la partie imaginaire de la constante diélectrique.

Dans une seconde étape, nous avons déterminé les propriétés thermiques des composés étudiés en utilisant le modèle quasi-harmonique de Debye, où nous avons montré les effets

thermiques sur certaines propriétés macroscopiques de ces composés comme le paramètre cristallin, le module de compressibilité, le coefficient de dilatation thermique α , la température de Debye, ainsi que les capacités calorifiques C_v et C_p , et l'Entropie S . Des résultats importants ont été obtenus montrant la validité de ce modèle.

La méthode FPLAPW s'avère être puissante pour prédire les propriétés structurales, électroniques, thermiques et thermodynamiques des alliages ternaires $Ba_{1-x}Ca_xS$, $Ba_{1-x}Ca_xSe$ et $Ba_{1-x}Ca_xTe$ avec des différentes concentrations $x = 0.25; 0.50; 0.75$. Les paramètres de maille trouvés varient presque linéairement avec la concentration montrant ainsi une concordance entre les prédictions de la DFT et la loi de Vegard. Ceci est à cause des faibles écarts existants entre les paramètres cristallins des composés binaires qui les constituent. Les modules de compressibilité ont présenté une remarquable déviation de la loi de la dépendance linéaire de la concentration (LCD).

Les matériaux étudiés sont trouvés être des semi-conducteurs à gap direct pour l'intervalle de x compris entre 0.25 et 0.75. L'évolution du gap en fonction de la concentration a montré un comportement non linéaire dû au désordre dans l'alliage et qui est traduit par le paramètre de désordre. L'origine physique de ce paramètre a été expliquée par l'approche de Zunger. Les calculs prédictifs des propriétés thermiques de nos alliages ont été effectués, nous avons déterminé ces propriétés en utilisant le même modèle adopté pour les composés binaires où nous avons montré les effets thermiques sur certaines propriétés macroscopiques de ces matériaux comme le paramètre cristallin, le module de compressibilité, la température de Debye Ainsi, pour les propriétés thermodynamique, le diagramme de phase $T - x$, a montré que les alliages $Ba_{1-x}Ca_xSe$ et $Ba_{1-x}Ca_xTe$ sont stable à haute température, par contre l'alliage $Ba_{1-x}Ca_xS$ est stable à faible température.