

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE
UNIVERSITE MOHAMED BOUDIAF - M'SILA

FACULTE : Sciences

DEPARTEMENT : Physique

N° :/2018.....



DOMAINE : Sciences de la matière

FILIERE : Physique

OPTION : PHYSIQUE APPLIQUEE

Mémoire présenté pour l'obtention
Du diplôme de Master Académique

Par : ALLAL Manal

Intitulé

**Etude des propriétés physiques fondamentales
du semi-conducteur $ZnSnP_2$**

Soutenu le 25 /06 /2018 devant le jury composé de:

Charifi Zoulikha	U.M'sila	Président
Baaziz Hakim	U.M'sila	Promoteur
Boufareche Karim	U.M'sila	Examineur
Tiouiri Hadda	U.M'sila	Examineur

Année universitaire : 2017/2018

Dédicaces

Je commence mon dédicace pour remercier ALLAH, Parce qu'il ma guidé dans ma

Carrière et ma donnée une forte volonté pour terminer mes études.

Je dédie ce modeste travail en signe de reconnaissance et de respect A : Mon Père Laid et

Ma mère Saliha car ils m'ont donné la confiance, le courage et toutes les

Possibilités pour terminer mes études universitaires.

A mes chers frères Ali et Abd Rahman, qui m'ont toujours favorables

A Ma chère sœur Asma.

A tous mes amis et j'espère que je n'ai oublié personne

A Tous mes voisins.

A Mes oncles et mes tantes et toute la famille chacun par son nom.

Et à tous qui me connaissent.

Remerciements

Je tiens à remercier ALLAH qui ma donné la force de faire ce modeste travail.

Je suis très heureuse de témoigner de ma profonde estime à mon encadreur M. «BAAZIZ Hakim» je lui suis très reconnaissante de m'avoir fait bénéficier de ses compétences scientifiques, ses avis et d'avoir proposé et dirigé ce travail. Je tiens à lui exprimer mon grand respect et mon admiration pour sa générosité et je le remercie de m'avoir orienté pour la réalisation de ce travail.

J'exprime ma profonde reconnaissance à Mme «CHARIFI Zoulikha » qui je bénéficiais de sa connaissance scientifique approfondis.

Je remercie vivement « Charifi Zoulikha » , « Boufareche Karim », « Tiouiri Hadda » et « Baaziz Hakim » maître de conférences à l'Université de M'sila d'avoir accepter de juger ce travail et de faire partie du jury.

Un grand merci à « GHELLAB Turkia » pour ses aides techniques, son savoir scientifique de qualité, ses avis, sa gentillesse, sa disponibilité et sa patience.

J'adresse mes sincères remerciements à « BOUFERACHE Karim » et Mme « MOKHITARI Djihad » qui m'a donné ses avis, ses orientations et son conseil sur cet œuvre.

Je tiens à exprimer tous mes respects à mes parents et mes sœurs qui m'ont toujours encouragé.

Mes remerciements vont également à tous les professeurs du département de physique.

Je me saurais aussi oublier mes amis et mes collègues, ainsi tous ceux qui ont participé de loin ou de près pour L'élaboration de ce mémoire.

Sommaire :

Introduction générale	1
Chapitre I : Théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)	
I-1. Introduction	5
I-2. Équation de Schrödinger	6
I-3. Approximation de Born- Oppenheimer	7
I-4. Approximation de Hartree – Fock	7
I-5. Théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)	11
I-5.1.Approximation de Thomas-Fermi	11
I-5.2. Les théorèmes de Hohenberg et Kohn	13
I-5.3. Les équations de Kohn- Sham	14
I-5.4.Solution de l'équation de Kohn-Sham	15
I-6. Les différents types de fonctionnelles d'échange-corrélation	16
I-6.1. L'approximation de la densité locale (LDA)	16
I.6.2. L'approximation du gradient généralisé (GGA)	17
I.6.3. L'approximation mBJ	18
I.7. L'auto-cohérence dans les calculs	20
Références	22
Chapitre II : la méthode des ondes planes augmentées linéarisées (FP-LAPW)	
II.1. Introduction	24
II-2.La méthode LAPW	24
II-3.La méthode des ondes planes augmentées APW	24
II-4.La méthode des ondes planes augmentées linéarisées (FP-LAPW)	27
II-5. Les rôles des énergies de linéarisation E_l	28
II-6.Constructions des fonctions radiales	28
II.6.1. Les fonctions radiales non relativistes	29
II.6.2.Les fonctions radiales relativistes	30
II-7. Amélioration de la méthode FP-LAPW	32
II-7.1.Les fenêtres d'énergie multiples	32
II-7.2. Le développement en orbitales locales	33

II-7.3.Méthode (LAPW+LO)	33
II-7.4.La méthode APW+lo	34
II-8.Description et utilisation du WIEN2k	35
II-8.1.Description générale du code de simulation WIEN2k	35
II-8.2.L'algorithmme du WIEN2k	36
Références	40
Chapitre III : Résultats et discussions	
III-1.Introduction	42
III-2.Détails de calcul	42
III-3.La structure cristalline de composé ZnSnP ₂	43
III-4.LesPropriétés Structurales	45
III-4.1.Détermination des paramètres structuraux	45
III-5.Les Propriétés électroniques du composé ZnSnP ₂	47
III.-5.1.La structure de bande d'énergie	48
III-5.2.Gap énergétique	50
III-5.3.La densité d'états électronique	50
III-6.Les propriétés élastiques	52
III-6.1. Rappelle d'élasticité	53
III-6.2. Les Constantes élastiques	56
III-6.3. Calcul de la température de Debye	59
III-7.Les propriétés thermodynamique	60
III.7.1. Modèle de Debye	60
III.7.2 Loi de Dulong et Petit	61
III-7.3 Formalisme du Modèle Quasi Harmonique de Debye	61
III-7.4. Effet de la température et de la pression	64
III.7.4. 1.Volume de réseau et le module de compressibilité	64
III-7.4.2. Coefficient de dilatation thermique α	67
III-7.4.3. La capacité calorifique à volume constant C_v et à pression constante C_p	68
III-7.4.4. L'entropie du système S	70
III-7.4.5. La température de Debye θ_D	70
Références	74
Conclusion générale	76

Liste des Tableaux :

N°	Titre	page
Tableau(III.1)	Notre choix de différents paramètres inclus dans le calculé pour le composé ZnSnP2.	43
Tableau(III.2)	Le paramètre du réseau a (Å), le module de compressibilité B (GPa), et sa dérivées B' , ainsi que l'énergie minimale E (Ry).	47
Tableau(III.3)	Les valeurs des gaps énergétique pour les composé ZnSnP2 par approximation GGA et mBJ.	50
Tableau(III.4)	Les constantes élastiques C_{11} , C_{12} , C_{13} , C_{33} , C_{44} , C_{66} en GPa et les deux facteurs d'anisotropies A_1 et A_2 de composé ZnSnP2.	57
Tableau(III.5)	Modules d'élasticité B_V , B_R , B_H , G_V , G_R , G_H , E_V , E_R , E_H , σ_V , σ_R , σ_H Pour ZnSnP2 en utilisant GGA.	58
Tableau(III.6)	Vitesse du son longitudinale, transversale et moyenne ($v_l, v_t ; v_m$ en m/s) et température de Debye (θ_D en k) pour ZnSnP2 en utilisant GGA.	60
Tableau(III.7)	Paramètres thermiques à 0 et 400 K : coefficient de dilatation thermique α ; contribution vibrationnelle au volume et à la pression des capacités calorifiques constantes. (C_V et C_P en $\text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$) ; module de compressibilité B en GPa ; température de Debye (θ_D) et l'entropie S ($\text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$)	73

Liste des Figures

N ^o	Titre	Page
Figure(I.1)	L'organigramme du calcul self consistant de la théorie de la fonctionnelle de la densité.	21
Figure(II.1)	Schéma de la répartition de la maille élémentaire en sphères atomiques et en région interstitielle.	25
Figure(II.2)	Les fenêtres d'énergie multiples.	33
Figure(II.3)	L'organigramme des programmes du code Wien2K.	39
Figure(III.1)	La structure cristalline de ZnSnP ₂ .	44
Figure(III.2)	La variation de l'énergie en fonction du volume du ZnSnP ₂ calculée par GGA.	46
Figure(III.3)	La variation de l'énergie en fonction du volume du ZnSnP ₂ calculée par LDA.	46
Figure(III.4)	La première zone de Brillouin de structure tétragonale.	48
Figure(III.5)	La structure de bandes de ZnSnP ₂ dans l'approximation GGA.	49
Figure(III.6)	La structure de bandes de ZnSnP ₂ dans l'approximation mBJ.	49
Figure(III.7)	La densité d'états électronique du ZnSnP ₂ calculée par GGA.	51
Figure(III.8)	La densité d'états électronique du ZnSnP ₂ calculée par mBJ.	51
Figure(III.9)	Variation du volume de réseau en fonction de la température à différentes pression pour ZnSnP ₂ .	65
Figure(III.10)	Variation du module de compressibilité en fonction de la température et de la pression pour ZnSnP ₂ avec GGA.	66
Figure(III.11)	Variation du coefficient de la dilatation thermique en fonction de la température à différentes pressions pour ZnSnP ₂ avec GGA.	67
Figure(III.12)	Variation de la capacité calorifique à pression constant en	69

	fonction de la température à différentes pressions pour $ZnSnP_2$.	
Figure(III.13)	Variation de la capacité calorifique à pression constant en fonction de la température à différentes pressions pour $ZnSnP_2$.	69
Figure(III.14)	Variation de l'entropie en fonction de la température à différentes pressions pour $ZnSnP_2$ avec GGA.	70
Figure(III.15)	Variation de la température de Debye en fonction la température et la pression pour $ZnSnP_2$.	72

Introduction générale :

Le progrès rapide du monde est lié à l'utilisation correcte des matériaux dans les différentes filières de vie, donc il est nécessaire de créer un champ spécialisé à l'étude par la caractérisation et la modélisation de ces matériaux, c'est la physique du solide.

La physique du solide est considérée comme une branche riche et diverse et une partie indissociable du développement technologique et industriel. L'étude des propriétés des matériaux est le premier important but de la physique du solide. Il existe un grand nombre de matériaux avec des propriétés et des comportements divers selon la nature et les conditions où il existe.

Ces dernières années, plusieurs recherches sont orientées vers l'utilisation des matériaux ternaires du groupe II-IV-V₂ qui se cristallisent dans la structure chalcopyrite, ces composés ont attiré l'attention des physiciens en raison de leurs larges applications technologiques (les cellules solaires, diodes électroluminescentes, détecteurs [1]).

Actuellement des recherches ont été effectuées dans plusieurs domaines d'application, tel que la technologie des semi-conducteurs : domaine de l'optique non linéaire [2], et les applications optiques de conversion de fréquence dans le domaine des lasers [3].

Parmi ces composés chalcopyrites, on trouve le ternaire ZnSnP₂ [Zinc-Etain-Phosphore], dont l'énergie de sa bande interdite est $E_g=1.68$ eV [4].

Les semi-conducteurs ternaires de type chalcopyrite (II-IV-V₂) se cristallisent dans le système cristallin tétragonal, avec un groupe d'espace (I42d). Généralement les chalcopyrites ABX₂ sont composés d'un mélange entre deux structures Zinc-Blende introduit un changement de groupe de symétrie du (F-43m) au (I42d) caractérisant ainsi une structure quadratique chalcopyrite pour ces types de cristaux. En doublant son cube unité le long de l'axe z qui devient l'axe c de la structure chalcopyrite. Dans les cristaux chalcopyrites les plus réels, le rapport c/a est approximativement égal à 2. Pour une structure idéale chalcopyrite $c=2a$ [5]. La coordination tétraédrique implique que la liaison covalente est la principale avec sp³ obligations hybrides répandue, bien qu'il y ait un certain caractère ionique parce que les atomes sont différents.

Les avantages de la structure chalcopyrite : Parmi les nombreux des chalcopyrites on trouve :

- 1- Les chalcopyrites sont fabriqués en couches minces, soit de type p soit de type n, ce qui permet une production à faible coût d'une variété de composants en homo, et hétérojonction.
- 2- Ce sont généralement des semi-conducteurs à gap direct, et ils ont une énergie de gap située dans l'intervalle optimal pour la conversion de l'énergie solaire en énergie électrique

on peut dire que l'importance de ces matériaux réside dans leurs applications optoélectroniques, en particulier dans le visible, et l'infrarouge par l'intermédiaire des cellules solaires, les diodes électroluminescentes, ou les détecteurs infrarouges.

Les inconvénients : Notamment leur faible bandes interdites qui limite la tension de circuit ouvert V_{oc} et par conséquent le rendement de la cellule. Le procédé de leurs élaborations en couche mince est couteux par rapport aux autres matériaux.

Un matériau peut être classifié selon ses caractéristiques soit physiques, mécaniques ou chimiques...etc. Pour l'étude des propriétés d'un matériau, on distingue deux types de méthodes, le premier est la méthode **empirique** (expérimentale), c'est un outil ancien valable consiste à tester par des expériences la validité d'une hypothèse pour lui confirmer ou infirmer, l'expérience permet d'obtenir des données nouvelles, qualitatives ou quantitatives.

La deuxième méthode **ab-initio**, elles consistent à étudier les résultats sans réaliser de l'expérience réellement mais par des dispositifs (l'ordinateur) et avec des codes spéciaux.

La troisième méthode **semi-empirique** qui nécessite à la fois des résultats expérimentaux et des données fondamentales.

Dans ce travail on a réalisé nos résultats par la deuxième méthode **ab-initio** avec le code **Wien2k**, qui est reposé sur la résolution de l'équation de Schrödinger dans le cadre de la DFT à partir de la méthode des ondes planes augmentées linéarisées (**FP-LAPW**) implémentée dans le code wien2k.

La théorie de la fonctionnelle de la densité (**DFT**) est une des méthodes quantiques les plus couramment employées dans les domaines de la physique du solide et de la chimie quantique pour la détermination des grandeurs physiques et quantiques d'un système (et particulièrement les systèmes contenant un grand nombre des électrons), telles que sa structure électronique, son énergie d'ionisation...etc. C'est une méthode dite de premier principe. En effet, elle repose sur les fondements de la mécanique quantique et ne fait intervenir qu'un nombre limité de données d'entrées. Pour un système donné à plusieurs corps, elle permet de résoudre l'équation de Schrödinger sans l'introduction de paramètres ajustés par l'expérience [6].

Ce mémoire a pour but d'étudier les propriétés structurales, électroniques, élastiques et thermodynamiques du composé $ZnSnP_2$.

Ce travail est subdivisé en trois chapitres. Dans le premier chapitre, on présente un rappel sur les fondements de la fonctionnelle de la densité (DFT), et l'approximation de la densité local (LDA), la densité du gradient généralisé (GGA) et mBJ. Dans le deuxième

chapitre, nous rappelons le principe de la méthode des ondes planes augmentées linéarisées (FP-LAPW) qui est implémentée dans le code de calculs ab-initio WIEN2k qui nous ont permis d'étudier les propriétés structurales, électroniques, élastiques et thermodynamique de notre composé. Dans le troisième chapitre, nous présentons les résultats principaux obtenus telles que les propriétés structurales (paramètre du réseau, module de compressibilité et sa dérivé), les propriétés électroniques (structure de bandes, densité d'états électronique), élastiques et thermodynamiques du composé ZnSnP_2 .

Finalement, on termine par une conclusion générale qui regroupe tous les principaux résultats de ce travail.

Références :

- [1] L. L.Kazmerski, Nuovo Cimento, D2, 2013 (1983).
- [2] B.F. Levine, Phys. Rev. B 7, 2600, and references therein (1973).
- [3] F. K. Hopkius, Laser Focus World 31, 87 (1995).
- [4] St-Jean P, Seryogin G A and Francoeur. Phys. Lett. 96 231913, (2010).
- [5] David L. Jones, « The Leaching of Chalcopyrite», Thèse de doctorat, University of British Columbia, Vancouver 8, Canada, (1974).
- [6] S.Lardjane.Etude des propriétés structurales ,électronique et magnétiques du semi-conducteur magnétique dilué : ZnO dopé au cobalt.Autre.,Thèse doctorat,Université de Technologie de belfort-Montbeliard ;Telemcen,(2013).

Chapitre I

La théorie de la fonctionnelle de la densité(DFT)

I-1.Introduction :

De multiples propriétés physiques sont reliées à des énergies totales ou à des différences entre ces dernières. Par exemple, la constante de maille à l'équilibre dans un cristal est celle qui minimise l'énergie totale. Les surfaces et les défauts dans un solide adoptent des structures minimisant l'énergie totale. Si ces énergies peuvent être déterminées, toutes ces propriétés physiques qui y sont reliées pourront être obtenues par des logiciels informatiques exécutées sur l'ordinateur. Les méthodes de calcul de l'énergie totale sont actuellement utilisées avec succès pour prédire les constantes de mailles à l'équilibre, la résistance à la compression uniforme (bulk modulus), les phonons, les températures et les pressions de transition de phases.

Ainsi la caractérisation de ces propriétés pour décrire un solide est une conséquence directe des fonctions d'ondes, états quantiques et niveaux d'énergie que peuvent occuper les électrons d'un solide. L'étude quantique d'un système soumis à un potentiel indépendant du temps est basée sur la résolution de l'équation de Schrödinger indépendante du temps, associée à l'ensemble des particules qui constituent le solide [1].

La Théorie de la fonctionnelle de la densité (Density Functional Theory, DFT) [2] est une méthode de calcul de structure électronique dans laquelle la densité électronique $\rho(\vec{r})$ occupe la place centrale, au lieu de la fonction d'onde à N corps $(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N)$ comme c'est le cas pour la méthode Hartree-Fock. Elle trouve ses origines dans le modèle développé par Thomas et Fermi à la fin des années 1920 mais ce n'est qu'au milieu des années 1960 que les contributions de Hohenberg et Kohn [2] d'une part et Kohn et Sham [3] d'autre part permettent d'établir le formalisme théorique sur lequel repose la méthode actuelle. Il s'agit d'une théorie exacte dans son principe qui permet de calculer toutes les propriétés de l'état fondamental de l'énergie. Alors que la fonction d'onde multiélectronique dépend de $3N$ variables, la densité est seulement fonction des trois variables, ce qui réduit considérablement le temps de calculs et permet d'étudier des systèmes de grandes tailles hors de portée des autres méthodes basées sur la fonction d'onde.

Nous allons exposer brièvement les fondements de la DFT. Nous détaillerons ensuite les différents niveaux d'approximations qui interviennent dans sa mise en œuvre pratique. Enfin, nous présenterons brièvement son implémentation dans un code d'ondes planes en insistant sur les paramètres contrôlant la précision des résultats.

I-2. Équation de Schrödinger :

Les propriétés physiques d'un système solide, illustré par l'image des électrons légers en mouvement autour de noyaux lourds, dépendent du comportement de sa structure électronique. La mécanique quantique fournit le cadre idéal à cette étude .une description complète d'un système quantique a N électrons requiert le calcul de la fonction d'onde correspondant : $\psi(r_1, r_2, \dots, r_n)$ (le spin est omis ici pour raison de simplicité).

Les propriétés physiques d'un système solide, illustré par l'image des électrons légers en mouvement autour de noyaux lourds, dépendent du comportement de sa structure électronique. La mécanique quantique fournit le cadre idéal à cette étude .Une description complète d'un système quantique a N électrons requiert le calcul de principe ceci peut être obtenu à partir de l'équation de Schrödinger indépendante du temps :

$$H\psi = E\psi \quad (\text{I.1})$$

E : est l'énergie totale de système.

Ψ : est la fonction d'onde Independent de temps.

H : est l'opérateur Hamiltonien du système défini par :

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

- Énergie cinétique des N noyaux de masse M_n :

$$T_n = -\frac{\hbar^2}{2} \sum_i \frac{\nabla_{R_i}^2}{M_n} \quad (\text{I.3})$$

- Énergie cinétique des M électrons de masse m_e :

$$T_e = -\frac{\hbar^2}{2} \sum_i \frac{\nabla_{r_i}^2}{m_e} \quad (\text{I.4})$$

- Interaction coulombienne attractive noyau-électron :

$$V_{n-e} = -\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{i,j} \frac{e^2 Z_i}{|\vec{R}_i - \vec{r}_j|} \quad (\text{I.5})$$

- Interaction coulombienne répulsive électron-électron :

$$V_{e-e} = \frac{1}{8\pi\epsilon_0} \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} \quad (\text{I.6})$$

- Interaction coulombienne répulsive noyau-noyau :

$$V_{n-n} = \frac{1}{8\pi\epsilon_0} \sum_{i \neq j} \frac{e^2 Z_i Z_j}{|\vec{R}_i - \vec{R}_j|} \quad (\text{I.7})$$

Soit :

$$H = -\frac{\hbar^2}{2} \sum_i \frac{\nabla_{\vec{R}_i}^2}{M_n} - \frac{\hbar^2}{2} \sum_i \frac{\nabla_{\vec{r}_i}^2}{m_e} + \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{i,j} \frac{e^2 Z_i}{|\vec{R}_i - \vec{r}_j|} + \frac{1}{8\pi\epsilon_0} \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} + \frac{1}{8\pi\epsilon_0} \sum_{i \neq j} \frac{e^2 Z_i Z_j}{|\vec{R}_i - \vec{R}_j|} \quad (\text{I.8})$$

En pratique le potentiel subi par chaque électron est imposé par le mouvement, non seulement des plus proches voisins mais également par l'ensemble des autres électrons du système réel .Ceci nécessiterait la solution d'une équation de Schrödinger [4], avec 10^{23} équation et le recours à des approximations s'impose.

I-3. L'approximation adiabatique de Born-Oppenheimer :

L'approche de Born-Oppenheimer [5], est fondée sur le fait que suppose que les électrons dont la masse est beaucoup plus faible que celles des noyaux déplacent plus rapidement que ces dernière ,En d'autres termes ils s'adaptent presque instantanément aux position des noyaux ,leur comportement n'est pas pratiquement modifié par le faible déplacement .Donc, nous pouvons éliminer le terme T_n , et nous considérons que V_{n-n} est constant .Ce qui permet de mettre:

$$H = T_e + V_{e-e} - V_{e-n} \quad (\text{I.9})$$

alors

$$H = -\frac{\hbar^2}{2} \sum_i \frac{\nabla_{\vec{r}_i}^2}{m_e} + \frac{1}{8\pi\epsilon_0} \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} - \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{i,j} \frac{e^2 Z_i}{|\vec{R}_i - \vec{r}_j|} \quad (\text{I.10})$$

On a donc réduit la complexité du problème. Mais la solution de l'équation (I.10) reste toujours difficile .Il faut faire d'autres approximations pour résoudre ce problème

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

La difficulté à décrire les électrons en interaction nous oblige à passer par des approximations pour résoudre ce problème. En1928, **Hartree** [6] fut le premier à proposer une approximation qui consiste à supposer que chaque électron se déplace de façon indépendante dans le champ moyen crée par les autres électrons et les noyaux .Donc cette

approximation ramène le problème à N corps en interaction à celui d'un problème d'électrons indépendants.

Supposons que nous pouvons trouver un champ qui crée à l'emplacement de l'électron i un champ identique à celui produit par tous les autres électrons et désignons par Ω_i l'énergie potentielle de l'électron dans ce champs. Il est évident que cette énergie ne dépend que des coordonnées de l'électron i considéré. $\Omega_i = \Omega(\vec{r}_i)$.

L'énergie d'interaction de toutes ces paires d'électrons du cristal peut être mise sous la forme d'une somme des termes Ω_i :

$$V_{e-e} = \frac{1}{2} \sum_{i,j,i \neq j}^N \frac{1}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} = \sum_{i=1}^N \Omega(\vec{r}_i) \quad (\text{I.11})$$

L'énergie potentielle $\Omega(\vec{r}_i)$ d'un électron i dépend non seulement des mouvements de tous les autres électrons, mais indirectement de son propre mouvement. On peut déduire que le champ $\Omega(\vec{r}_i)$ non seulement détermine le mouvement de l'électron (i) ; mais il est à son tour une fonction.

L'Hamiltonien peut être écrit comme une somme des hamiltoniens chacune décrit le comportement d'un seul électron :

$$H_e = \sum_{i=1}^N H_i = \sum_{i=1}^N \left(\frac{-\nabla_i^2}{2} + \Omega_i(\vec{r}_i) + V_i(\vec{r}_i) \right) \quad (\text{I.12})$$

Dans (I.12) le potentiel $V_i(\vec{r}_i)$ des électrons-noyaux. Dans l'approximation de Hartree on considère que les autres électrons forment une distribution de charge négative $\rho(\vec{r}')$ c'est -à-dire que l'électron se déplace dans un potentiel électrostatique moyen $V_H(\vec{r})$ provenant de l'ensemble des électrons voisins, le potentiel résultant est exprimé par le terme direct, ce dernier effet est plus délicat à prendre en compte [7] :

$$V_i(\vec{r}_i) = - \sum_{\alpha=1}^n \frac{Z_{\alpha}}{|\vec{r}_i - \vec{R}_{\alpha}|} \quad (\text{I.13})$$

$V_i(\vec{r}_i)$: Le potentiel qui subit l'électron i dans le champ de tous les noyaux α .

$$\Omega_i(\vec{r}_i) = V_H(\vec{r}_i) = -\int d\vec{r}' \rho(\vec{r}') \frac{1}{|\vec{r}_i - \vec{r}'|} \quad (\text{I.14})$$

$V_H(\vec{r}_i)$: C'est le potentiel de Hartree.

Enfin on exprime le potentiel effectif comme la somme de ces deux contributions :

$$V_{eff} = V_H(\vec{r}_i) + V_i(\vec{r}_i) \quad (\text{I.15})$$

On introduisant le potentiel effectif dans l'équation de Schrödinger. On trouve :

$$\frac{-\nabla_i^2}{2} \psi_i(\vec{r}_i) + V_{eff}(\vec{r}_i) \psi_i(\vec{r}_i) = E_i \psi_i(\vec{r}_i) \quad (\text{I.16})$$

Les fonctions propres résultantes de la solution permettent de calculer une nouvelle densité électronique :

$$\rho(\vec{r}) = \sum_i \psi_i^*(\vec{r}) \psi_i(\vec{r}) \quad (\text{I.17})$$

La fonction d'onde du système électronique entier, quant à elle, à la forme d'un produit de fonctions d'ondes de chacun des électrons, et l'énergie de ce système est égale à la somme des énergies de tous les électrons, soit :

$$\psi_e = \prod_i \psi_i \quad (\text{I.18})$$

$$E_e = \sum_i E_i \quad (\text{I.19})$$

Chaque fonction d'onde d'une particule est alors solution de l'équation de Schrödinger à un électron :

$$H_i \psi_i = E_i \psi_i \quad (\text{I.20})$$

L'équation (I.18) est bien une solution de l'équation (I.16) mais ne respecte pas le principe de **Pauli**. L'approximation de «Hartree-Fock » [6,7] a été introduite pour prendre en compte le spin des électrons pour la résolution de l'équation de Schrödinger. La différence entre l'énergie du système multiélectronique réel, et l'énergie obtenue dans l'approximation de Hartree comme étant celle représentant le reste des interactions électroniques. L'une de ces

interactions qui manque dans le modèle de Hartree est l'échange et la corrélation. L'échange est d'origine purement quantique. C'est cet effet qui exprime l'antisymétrie de la fonction d'onde par rapport à l'échange des coordonnées de n'importe quels deux électrons menant à décrire le système à N corps (électrons) par l'égalité :

$$\psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \vec{r}_3, \dots, \vec{r}_i, \dots, \vec{r}_j, \dots, \vec{r}_N) = -\psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \vec{r}_3, \dots, \vec{r}_j, \dots, \vec{r}_i, \dots, \vec{r}_N) \quad (\text{I.21})$$

Où $\psi = (\vec{r}_1, \vec{r}_2, \vec{r}_3, \dots, \vec{r}_i, \dots, \vec{r}_j, \dots, \vec{r}_N)$ est la fonction d'onde du système à N corps résultant de la combinaison linéaire de fonctions mono-électroniques.

Le principe d'exclusion de Pauli est la cause directe de cette antisymétrie. La conséquence essentielle est que le mouvement des paires d'électrons de même spin est corrélé [8]. On peut montrer l'antisymétrie de la fonction d'onde par une séparation spatiale entre les électrons de même spin d'un système à N électrons et cette fonction d'onde décrite par une combinaison linéaire de fonction mono-électroniques avec en plus la prise en compte de l'antisymétrie de l'ensemble. Ceci ne peut être obtenu avec un produit de fonctions comme celui donné dans l'équation (I.16). Une généralisation permettant d'incorporer l'antisymétrie est assurée en remplaçant la fonction d'onde de Hartree par un déterminant de Slater [9].

$$\psi_{\text{HF}}(\vec{r}_1 \vec{\sigma}_1, \vec{r}_2 \vec{\sigma}_2, \dots, \vec{r}_N \vec{\sigma}_N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{bmatrix} \psi_1(\vec{r}_1, \vec{\sigma}_1) & \psi_1(\vec{r}_2, \vec{\sigma}_2) & \cdots & \psi_1(\vec{r}_N, \vec{\sigma}_N) \\ \psi_2(\vec{r}_1, \vec{\sigma}_1) & \psi_2(\vec{r}_2, \vec{\sigma}_2) & \cdots & \psi_2(\vec{r}_N, \vec{\sigma}_N) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \psi_N(\vec{r}_1, \vec{\sigma}_1) & \psi_N(\vec{r}_2, \vec{\sigma}_2) & \cdots & \psi_N(\vec{r}_N, \vec{\sigma}_N) \end{bmatrix} \quad (\text{I.22})$$

Où N est le nombre d'électrons, S (le spin) représenté par $\vec{\sigma}_i$ et ψ_i est la fonction d'onde mono-électronique qui dépend des coordonnées spatiales \vec{r}_i du spin des électrons $\vec{\sigma}_i$.

Ceci nous permet de résoudre l'équation de Hartree-Fock :

$$\frac{-\nabla^2}{2} \psi_i(\vec{r}) + V_i(\vec{r}) \psi_i(\vec{r}) + V_H \psi(\vec{r}) - \sum_j \int \frac{d\vec{r}'}{|\vec{r} - \vec{r}'|} \psi_j^*(\vec{r}') \psi_i(\vec{r}') \psi_j(\vec{r}) = E_i \psi_i(\vec{r}) \quad (\text{I.23})$$

Les équations de Hartree-Fock (I.23) diffèrent de celles de Hartree (I.16) par le terme d'échange :

$$V_x = \sum_j \int \frac{d\vec{r}'}{|\vec{r} - \vec{r}'|} \psi_j^*(\vec{r}') \psi_i(\vec{r}') \psi_j(\vec{r}) \quad (\text{I.24})$$

Cette approximation conduit à de bons résultats, notamment en physique moléculaire, elle ne peut donc traiter que des systèmes avec peu d'électrons comme des petites molécules. Elle ne tient pas compte des effets de corrélations électroniques, et pour le traitement des systèmes étendus comme les solides restent difficile à appliquer [10].

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

Le principe fondamental de cette théorie (la DFT) c'est que toutes les propriétés physico-chimiques d'un système physique à plusieurs particules en interaction peuvent être considérées comme une fonctionnelle de la densité de l'état fondamental $\rho_0(r)$. Du point de vue historique, l'origine de la DFT revient au modèle théorique développé par Thomas et Fermi [11, 12] à la fin des années 1920, mais ce n'est qu'au milieu des années 1960 que les contributions de Hohenberg et Kohn [2] d'une part et Kohn et Sham [3] d'autre part permettent d'établir le formalisme théorique sur lequel repose la DFT moderne que l'on utilise aujourd'hui. Le modèle de Thomas-Fermi est intéressant dans le sens où il constitue le premier pas vers une théorie où le calcul compliqué de la fonction d'onde dépendant de $3N$ coordonnées spatiales est remplacé par celui d'une fonction plus simple qui est la densité électronique dépendant uniquement de 3 coordonnées. C'est dans cet esprit qu'en 1964, Hohenberg et Kohn [2] ont formulé et démontré deux théorèmes qui ont mis dans un cadre mathématique les idées précédentes. Ces deux théorèmes sont les piliers de la DFT telle qu'elle est admise aujourd'hui.

I-5.1. Approximation de Thomas-Fermi :

La Théorie de la fonctionnelle de la densité tire ses origines du modèle de Thomas-Fermi. Peu de temps après la formulation des lois de la mécanique quantique Thomas et Fermi (1927) [12, 11] avaient déjà essayé d'exprimer l'énergie totale en fonction de la densité. Ils ont utilisé l'expression locale de l'énergie cinétique et l'énergie d'échange et de corrélation du gaz d'électrons homogène pour construire les mêmes quantités pour le système inhomogène de la façon suivante :

$$E_\alpha = \int E_\alpha [\rho(r)] dr \quad (I.25)$$

Où $E_\alpha[\rho(r)]$ représente la densité d'énergie correspondante à la portion α pour le gaz homogène d'électrons, cette méthode repose sur un modèle statistique afin que d'approximer la distribution électronique autour d'un atome. La base mathématique utilisée était de postuler que les électrons sont distribués d'une manière uniforme dans l'espace des phases, dans chaque volume $V = l^3$ on a un certain nombre fixe des électrons N et nous supposons que les électrons de chaque cellule sont des fermions indépendants à la température 0K [12].

Pour chaque élément volumique d^3r il est possible de remplir une sphère d'espace de mouvement jusqu'au rayon de Fermi p_f [13] :

$$V = \frac{4}{3} \pi p_f^3 (r) \quad (I.26)$$

Le nombre d'électrons en coordonnées spatiales dans cet espace des phases donne :

$$n(r) = \frac{8}{3l^3} \pi p_f^3 \quad (I.27)$$

D'après la distribution de Fermi-Dirac donnant la densité de charge sous la forme suivante :

$$\rho = \frac{1}{3\pi^2} \left(\frac{2m}{\hbar^2} \right)^{\frac{3}{2}} E_f^{\frac{3}{2}} \quad (I.28)$$

Avec E_f est l'énergie de Fermi. Par contre l'énergie cinétique du gaz homogène est donnée par la formule suivante :

$$T = \frac{3}{5} \rho E_f \quad (I.29)$$

Ça veut dire que la densité de l'énergie cinétique est donnée comme ce suit :

$$E[\rho] = \frac{3}{5} * \frac{\hbar}{2m} (3\pi^2)^{\frac{5}{3}} \rho^{\frac{5}{3}} \quad (I.30)$$

Donc l'énergie cinétique est écrite sous la forme :

$$T_{TF} = C_K \int \rho(r)^{\frac{5}{3}} dr \quad (I.31)$$

Avec $C_K = 3(3\pi^2)^{2/3}/10 = 2.871$ u.a, c'est-à-dire que le système inhomogène est considéré localement comme étant un système homogène, c'est la même approximation utilisée dans la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT). Le point faible de cette démarche réside cependant dans l'expression de l'énergie cinétique en l'absence d'orbitales et ne lui permet pas d'atteindre une précision satisfaisante.

Un peu plus tard, **Dirac** [14] a proposé que les effets d'échange soient pris en compte en incorporant un terme correspondant à la densité d'énergie d'échange dans un gaz homogène d'électrons. Toutes ces approximation auparavant ont contribué au développement de la théorie de la fonctionnelle.

I-5.2. Les théorèmes de Hohenberg et Kohn :

La DFT a réellement été établie avec les théorèmes fondamentaux exacts de **Hohenberg** et **Kohn** en 1964 [2] qui relie l'énergie de l'état fondamental et sa densité de façon unique. Les deux théorèmes sont comme suit :

Théorème 01 :

L'énergie totale de l'état fondamental E est une fonctionnelle unique de la densité des particules $\rho(\vec{r})$ pour un potentiel externe $v_{ext}(\vec{r})$ donnée.

Ce théorème signifie qu'il suffit de connaître seulement la densité électronique pour déterminer toutes les fonctions d'onde. En conséquence, l'énergie totale E d'un système d'électrons en interaction dans un potentiel extérieur est représentée comme une fonctionnelle de la densité électronique de l'état fondamental ρ_0 comme suit :

$$E = \langle \varphi | H | \varphi \rangle = F[\rho] + \int V_{ext}(\vec{r})\rho(\vec{r})dr \quad (I.32)$$

$$F[\rho] = \langle \varphi | U + T | \varphi \rangle \quad (I.33)$$

T et U sont respectivement l'énergie cinétique et l'interaction inter-particules qui ne dépendent pas du potentiel extérieur.

On fait appel à l'approximation de Hartree, on trouve :

$$F[\rho] = \iint \frac{\rho(\vec{r})\rho(\vec{r}')}{|\underline{\vec{r}} - \underline{\vec{r}}'|} d\vec{r}d\vec{r}' + G[\rho] \quad (I.34)$$

$G[P]$ Représente l'énergie cinétique plus la différence entre l'énergie d'interaction vraie et celle donnée par le terme d'interaction de Hartree. Les fonctionnelles de la densité électronique $F(P)$ et $G[P]$ sont valables quel que soit la forme du potentiel extérieur et le nombre d'électrons.

Théorème 02 :

La fonctionnelle de l'énergie totale de tout système à plusieurs particules possède un minimum qui correspond à l'état fondamental. La densité de particules de l'état fondamental vérifie :

$$E(\rho_0) = \text{Min}E(\rho) \quad (\text{I.35})$$

Hohenberg et **Kohn** ont montré que la vraie densité de l'état fondamental c'est celle qui minimise l'énergie $E[\rho]$ et toutes les autres propriétés sont aussi une fonctionnelle de cette densité. L'énergie de l'état fondamental d'un système électronique dans un potentiel extérieur est déterminée par la méthode variationnelle.

I-5.3. Les équations de Kohn-Sham :

Ces équations ont pour objectif la détermination des fonctions d'ondes électroniques ψ_i qui minimisent l'énergie totale. Les fonctions d'ondes sont déterminées à partir d'une équation similaire à l'équation de Schrödinger d'une manière auto-cohérente.

L'équation est donnée par [3] :

$$\left[\frac{-\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V_{ion}(\vec{r}) + V_H(\vec{r}) + V_{XC}(\vec{r}) \right] \psi_i(\vec{r}) = \varepsilon_i \psi_i(\vec{r}) \quad (\text{I.36})$$

$\psi_i(\vec{r})$: La fonction d'onde de l'électron i .

$V_{ion}(\vec{r})$: Représente le potentiel ionique.

$V_H(\vec{r})$: Représente le terme de Hartree donné par :

$$V_H(\vec{r}) = \int \frac{\rho(\vec{r}_1)\rho(\vec{r}_2)}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|} d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 \quad (\text{I.37})$$

Le potentiel d'échange-corrélation est obtenu à partir de la dérivée de l'énergie d'échange-corrélation E_{XC} par rapport à la densité :

$$V_{XC}(\vec{r}) = \frac{\partial E_{XC}[\rho(\vec{r})]}{\partial \rho(\vec{r})} \quad (\text{I.38})$$

Donc les équations de Kohn-Sham (K-S) peuvent s'écrire sous la forme :

$$H\psi_i(\vec{r}) = \left\{ \frac{-\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V_{eff} \right\} \psi_i(\vec{r}) = \varepsilon_i \psi_i(\vec{r}) \quad (\text{I.39})$$

Où chaque électron subi l'effet du potentiel effectif créé par tous les noyaux et les autres électrons, ce potentiel est donné par :

$$V_{eff} = V_{ext}(\vec{r}) + \int \frac{1}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} \rho(\vec{r}_j) d\vec{r}_j + V_{XC}(\vec{r}) \quad (\text{I.40})$$

I.5.4. Solution de l'équation de Kohn-Sham

La résolution de l'équation de Schrödinger dans le cadre de l'approche de Kohn-Sham est ramenée à la résolution d'équations de la forme suivante [15] :

$$\left\{ \frac{-\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V_{ext}(\vec{r}) + \int \frac{1}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} \rho(\vec{r}_j) d\vec{r}_j + V_{XC}(\vec{r}) \right\} \psi_i(\vec{r}) = \varepsilon_i \psi_i(\vec{r}) \quad (\text{I.41})$$

Les différentes méthodes ab-initio de calcul de la structure électronique sont fondées sur la DFT et peuvent être classifiées selon les représentations utilisées pour la densité, le potentiel, et les orbitales de Kohn-Sham. Ces dernières sont décrites par :

$$\psi_i(\vec{k}, \vec{r}) = \sum_j C_{ij} \phi_j(\vec{k}, \vec{r}) \quad (\text{I.42})$$

$\phi_j(\vec{k}, \vec{r})$: Sont les fonctions de base.

C_{ij} : Les coefficients de développement.

Les solutions des équations (K-S) reviennent à déterminer les coefficients C_{ij} pour les orbitales occupés qui minimisent l'énergie totale. Si les bases sont données, la matrice

Hamiltonienne H et de chevauchement S sont construites, L'équation séculaire est définie comme suit :

$$(H - \phi \varepsilon_i S) C_i = 0 \quad (\text{I.43})$$

Où

$$H_{ij} = \int dV \phi_i H \phi_j \quad (\text{I.44})$$

$$S_{ij} = \int dV \phi_i \phi_j \quad (\text{I.45})$$

H : représente la matrice Hamiltonienne.

S : la matrice de recouvrement.

Le terme d'échange-corrélation a son origine dans l'interaction électron-électron, et sa connaissance est nécessaire pour l'étude du système électronique. Il faut cependant noter que $E_{XC}[\rho(\vec{r})]$ n'est connu qu'approximativement [16].

I-6. Les différents types de fonctionnelles d'échange-corrélation :

Les équations de Kohn-Sham a permis de mettre en évidence le fait que la seule fonctionnelle de la densité de menant inconnue au sein de ce formalisme correspond à la fonctionnelle d'échange-corrélation $E_{XC}[\rho(\vec{r})]$. Afin de résoudre les équations de Kohn-Sham diverses fonctionnelle d'échange-corrélation ont de ce fait envisagées.

I-6.1. Approximation de la densité locale (LDA) :

L'approximation de la densité locale (Local Density Approximation LDA) [17] considère le potentiel d'échange et corrélation comme une quantité locale, définie en un point \vec{r} , dépendant faiblement des variations de la densité autour de ce point \vec{r} [17,18]. Ainsi, en un point r auquel correspond une densité $\rho(\vec{r})$, il sera associé un potentiel d'échange et corrélation comparable à celui d'un gaz homogène d'électrons de même densité $\rho(\vec{r})$. L'énergie d'échange et corrélation $E_{XC}^{LDA}[\rho(\vec{r})]$ s'exprime alors de la manière suivante :

$$E_{XC}^{LDA}[\rho(\vec{r})] = \int \rho(\vec{r}) \varepsilon_{XC}^{LDA}[\rho(\vec{r})] d^3\vec{r} \quad (\text{I.46})$$

Où $E_{XC}^{LDA}[\rho(\vec{r})]$ désigne l'énergie d'échange-corrélation pour un gaz homogène d'électrons, de Densité ρ . Le potentiel d'échange-corrélation lui correspondant est :

$$V_{XC}^{LDA}(\vec{r}) = \frac{\delta(\rho(\vec{r}) \varepsilon_{XC}^{LDA}[\rho(\vec{r})])}{\delta\rho(\vec{r})} \quad (I.47)$$

Enfin, le terme $E_{XC}^{LDA}[\rho(\vec{r})]$ de la relation (I.46) peut être approximé par une somme de deux contributions (cas linéaire), l'une correspondant au terme d'échange, l'autre au terme de corrélation :

$$\varepsilon_{XC}[\rho(\vec{r})] = \varepsilon_X[\rho(\vec{r})] + \varepsilon_C[\rho(\vec{r})] \quad (I.48)$$

Où le terme d'échange, terme dit « d'échange de Dirac » et donné par :

$$\varepsilon_X[\rho(\vec{r})] = \frac{3}{4} \left(\frac{3}{\pi} \rho(\vec{r}) \right)^{\frac{1}{3}} \quad (I.49)$$

La partie corrélation $\varepsilon_C[\rho(\vec{r})]$, quant à elle, ne peut pas exprimée de manière exacte.

Pour cela, des paramétrisations de fonctionnelles d'échange-corrélation ont été développées par Wigner [19], Vosko-Wilk-Nussair [20], Perdew-Zunger [21] à l'aide de calculs Monté-carlo quantiques variationnels (Variational Quantum Monté-Carlo VQMC) effectué par Ceperley et Alder [22].

I-6.2.Approximations de gradient généralisé (GGA) :

Dans le cadre de la GGA [23], la contribution de chaque unité de volume à l'énergie d'échange-corrélation du système ne dépend pas seulement de la densité locale au sein de ce volume, mais également de la densité au sein des autres volumes voisins. L'énergie d'échange-corrélation sera donc exprimée en fonction de la densité électronique mais aussi du gradient de celle-ci :

$$E_{XC}^{GGA}[\rho(\vec{r})] = \int f_{XC}^{GGA}[\rho(\vec{r}), \vec{\nabla}\rho(\vec{r})] d^3\vec{r} \quad (I.50)$$

Où f est une fonctionnelle de la densité locale et son gradient dépendante de la densité électronique et de son gradient.

L'approximation GGA donne des meilleurs résultats pour les énergies totales, les énergies de cohésion, les volumes à l'équilibre et les modules de compressibilité que la LDA. Toutefois, les largeurs de bandes pour les isolants et les semi-conducteurs restent trop faibles.

I-6.3. L'approximation mBJ :

La structure électronique des solides périodiques peut être calculée en utilisant les équations de Kohn et Sham données par :

$$\left(-\frac{1}{2}\nabla^2 + v_{eff,\sigma}^{k-s}(r) \right) \psi_{i,\sigma}(r) = \varepsilon_{i,\sigma} \psi_{i,\sigma}(r) \quad (I.51)$$

Où $\psi_{i,\sigma}$: sont les fonctions d'onde mono électronique.

U Le potentiel effectif de Kohn et Sham s'écrit comme suit :

$$V_{eff,\sigma}^{KS} = V_{ext} + V_H + V_{XC,\sigma} \quad (I.52)$$

$V_{eff,\sigma}^{KS}$: est la somme du potentiel externe de Hartree et le terme d'échange-corrélation. Dans ceci, les deux premiers termes sont calculés précisément tandis que le terme d'échange-corrélation nécessite des approximations.

Les fonctionnelles approximatives les plus généralement utilisées pour les solides sont l'approximation de la densité locale (LDA) et l'approximation de gradient généralisée (GGA). Bien que LDA et GGA sont des approximations fiables pour le calcul de nombreuses propriétés des solides liées à l'énergie de l'état fondamental, comme les constantes élastiques, La stabilité des différentes structures, le volume théorique et le module de compressibilité, elles ne sont pas toujours suffisantes pour une description correcte de diverses propriétés. Telles que la structure de bandes pour beaucoup de semi-conducteurs et isolants.

Récemment, Tran et Blaha ont proposé une approximation alternative pour améliorer le calcul du gap énergétique en modifiant le potentiel de **Becke-Johnson**. La fonctionnelle de **Tran et Blaha** [24] notée (mBJ) est une version modifiée de la fonctionnelle de **Becke** et **Johnson**. Cette dernière a prouvé rapidement son efficacité par rapport aux modes de calculs le plus souvent utilisés tel que LDA [3] ou PBE (la version du GGA pour les solides) [7].

La forme de la version modifiée de la fonctionnelle de Becke et Johnson [25] est comme suit :

$$v_{X;\sigma}^{mbJ}(r) = cv_{X;\sigma}^{BR}(r) + (3c - 2) \frac{1}{\pi} \sqrt{\frac{5}{12}} \sqrt{\frac{2t_{\sigma}(r)}{\rho_{\sigma}(r)}} \quad (\text{I.53})$$

avec :

$$\rho_{\sigma}(r) = \sum_{i=1}^{N_{\sigma}} |\psi_{i,\sigma}|^2 \text{ La densité électronique.}$$

$$t_{\sigma}(r) = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{N_{\sigma}} |\psi_{i,\sigma}^* \nabla \psi_{i,\sigma}|^2 \text{ La densité d'énergie cinétique.}$$

$$v_{X,\sigma}^{BR}(r) = -\frac{1}{b_{\sigma}(r)} \left[1 - e^{X_{\sigma}(r)} - \frac{1}{2} X_{\sigma}(r) e^{-X_{\sigma}(r)} \right]: \text{ Le potentiel de Becke-Roussel}$$

Le potentiel de Becke-Roussel est introduit pour minimiser le potentiel coulombien.

$X_{\sigma}(r)$ déterminé par une équation non linéaire impliquant ρ_{σ} , $\nabla \rho_{\sigma}$, $\nabla^2 \rho_{\sigma}$ et t_{σ}

La fonction b_{σ} est donnée par :

$$b_{\sigma} = \left[\frac{X_{\sigma}^3 e^{-X_{\sigma}}}{(8\pi\rho_{\sigma})} \right]^{\frac{1}{3}} \quad (\text{I.54})$$

Le potentiel de Becke-Roussel proposé ici est à peu près équivalent au potentiel de Slater utilisé dans Beck et Johnson [25]. La modification principale se trouve au niveau de l'apparition du paramètre c dans la formule de la fonctionnelle. Notons que si on prend $c=1$ on retombe sur la fonctionnelle de Becke et Johnson [25]. Ce paramètre a été choisi pour dépendre linéairement de la racine carrée de la moyenne $\frac{|\vec{\nabla}\rho(r)|}{\rho(r)}$.

La forme proposée pour c est la suivante :

$$c = \alpha + \beta \left(\left(\frac{1}{V_{\text{cell}}} \int \frac{|\vec{\nabla}\rho(r')|}{\rho(r')} d^3r' \right) \right)^{\frac{1}{2}} \quad (\text{I.55})$$

α et β Sont deux paramètres libre, V_{cell} le volume de la cellule unitaire du système.

$\alpha = -0.012$ et $\beta = 1.023 \text{ bohr}^{1/2}$

I-7.L'auto-cohérence dans les calculs :

La résolution des équations de Kohn-Sham pour les points de haute symétrie dans la première zone de Brillouin permet de simplifier les calculs. La résolution de ces équations se fait alors d'une manière itérative en utilisant un cycle d'itération auto-cohérent illustré par l'organigramme de la figure(1). On commence par une densité d'essai ρ_{in} pour la première itération. Typiquement on utilise une superposition des densités atomiques puis on calcule la matrice de (K-S), et en résolvant les équations pour les coefficients d'expansion pour obtenir les orbitales de (K-S), à cette étape, en calculant la nouvelle densité ρ_{out} . Si la densité ou l'énergie a beaucoup changé (critère de convergence), on retourne à la première étape, et en mélangeant les deux densités de charge ρ_{in} et ρ_{out} de la manière suivante :

$$\rho_{in}^{i+1} = (1-\alpha)\rho_{in}^i + \alpha\rho_{out}^i \quad (I.56)$$

i : représente l'i^{ème} itération.

α : Un paramètre de mélange (mixage).

Ainsi la procédure itérative peut être poursuivie jusqu'à ce que la convergence soit réalisée [8]. On peut représenter cette procédure par le schéma ci-dessous.

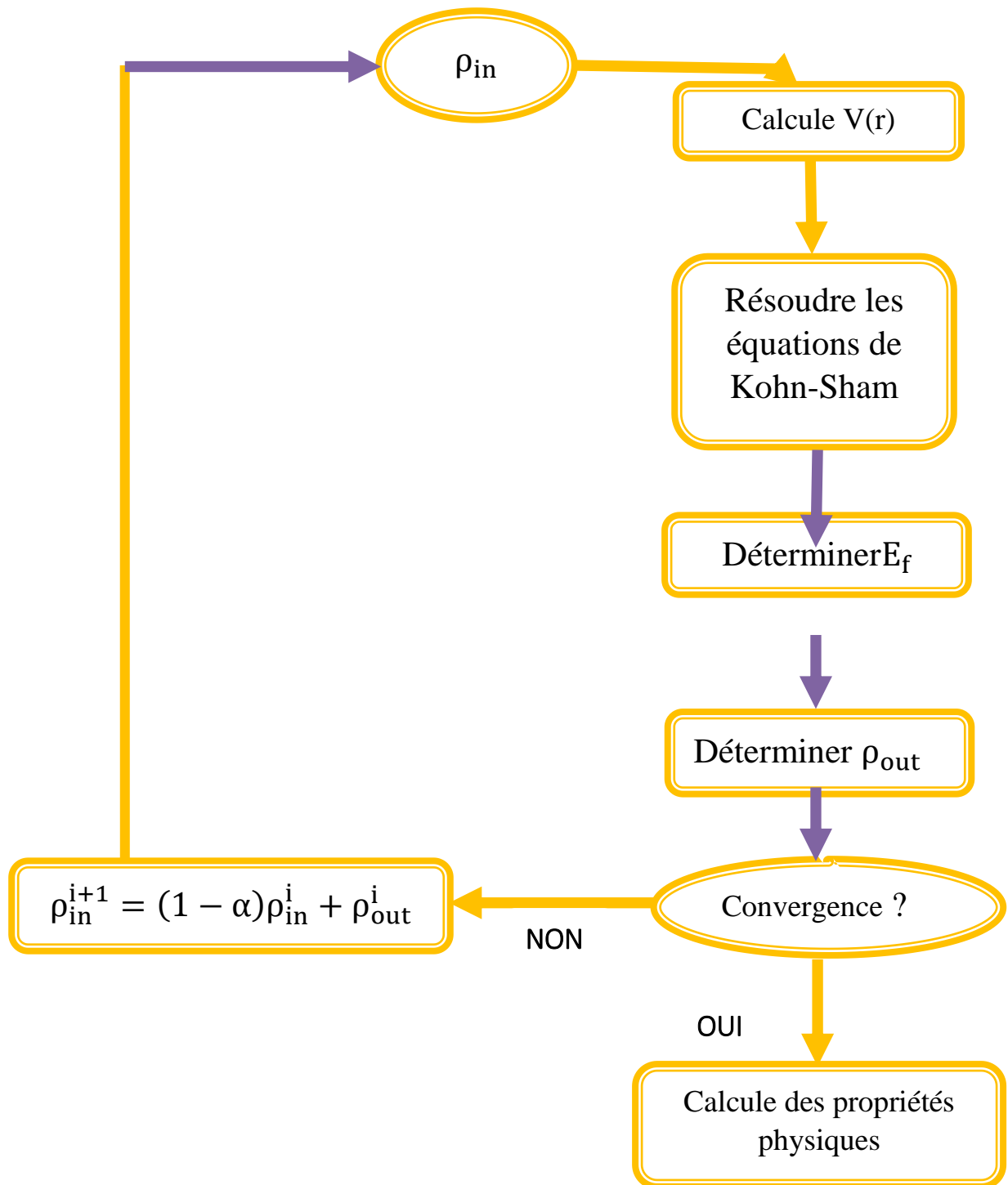


Figure (I.1) : L'organigramme du calcul self consistant de la théorie de la fonctionnelle de la densité.

Référence :

- [1] A. Schrodinger, Ann Physik, vol. 79, p. 361, (1926).
- [2] P. Hohenberg et W.Kohn, Phys.Rev.B864 ,136(1964).
- [3] W. Kohn et L.J.Sham, Phys.Rev.A1133, 140(1965).
- [4] C.Kittel, Introduction à la physique de solide .5^{ème} édition Dunod (1996).
- [5] M.Born, J.R .Oppenheimer, Ann.Phys.87 ,457(1927).
- [6] D. R. Hartree, Proc. Camb .Philos.Soc.24, 89 (1928).
- [7] V. Fock, Z.Phys .61, 126(1930); ibid62, 795 (1930).
- [8] C.Chauvin, Thèse de Doctorat, université de grenoble (2005).
- [9] J.C.Slater, Phys.Rev.81 ,385(1951).
- [10] N.Richard,CEA /DAM-DirectionIlede France(2002).
- [11] L. H. Thomas, Proc. Cambridge Philos. Soc., 23:542 (1928).
- [12] E. Fermi, Z. Phys. 48, 73 (1928).
- [13] Norman H. March, Electron Density Theory of Atoms and Molecules, Elsevier Science & Technology Books, 339 p, (1997).
- [14] P. A. M. Dirac. Proc. Cambridge Philos. Soc., 26, 376 (1930).
- [15] S.Cottenier, Density Functional Theory and the Family of (L) APW methods: a step-by-step introduction (Institut voor Kern-en Stralingsfysica, K.U Leuven, Belgium), (2002).
- [16] R. M. Dreizler ,J. da Provincia, Density Functional Methods in Physics, (Plenum, New-York) (1985),
- [17] A. D. Becke, Phys. Rev. A 38, 3098(1988).
- [18] J. P. Perdew, J. A. Chevary, S. H. Vosko, K. A. Jackson, M. R. Peederson, D. J. Singh et C. Fiolhais, Phys. Rev. B 46, 6671, (1992).
- [19] E. P. Wigner, Trans. R. Faraday Soc., 34, 678 (1938).
- [20] S. H. Vosko, L. Wilk et M. Nussair, Can. J. Phys. 58, 1200 (1980).

[21] J. P. Perdew et A. Zunger, Phys. Rev. B 23, 5048 (1981).

[22]D. M. Ceperley, B. J. Alder, "Ground state of the electron gas by a stochastic method", Phys Rev. Lett., 45, 566-569 (1980).

[23]J.PPerdew,J.A. C hervay, S.H.Vosko, K.A. Jackson, M.R. Pederson, D.J. Singh, et C.Fiolhias, Phys. Rev. B 46 6671(1992).

[24] F. Tran et P.Blaha, phys Rev.lett 102. 226401(2009).

[25] A. D. Becke et E. R. Johson, J. chem. Phys.124. 221101(2006).

Chapitre II

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

I-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 fonction d'onde pour la résolution des équations de kohn-Sham. Il existe plusieurs méthodes qui permettent de résoudre l'équation de Schrödinger. Ces méthodes diffèrent par la forme utilisée du potentiel et par les fonctions d'onde prises comme base. Parmi elles on trouve les méthodes basées sur une combinaison linéaire d'orbitales atomique (LCAO) [1,2], qui permettent de traiter les métaux de transition .Les méthodes des ondes orthogonalisées (OPW) et leurs dérivées [2 ,3] sont applicables aux bandes de conduction de caractère « s-p » des métaux simples. Les méthodes cellulaires du type ondes planes augmentées (APW) [4]. 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 LAPW :

La méthode LAPW (Linearized Augmented Plane Wave) développée par Andersen [5] constitue l'une des bases les plus précises pour le calcul des solides cristallins. Elle correspond à une amélioration de la méthode dite des ondes planes augmentées (Augmented Plane Wave (APW)), élaborée par Slater [2] [6]. Dans cette méthode une construction d'une base appropriée pour la description du réseau cristallin, l'espace réel est partagé en différentes régions selon la forme prise par le potentiel. Dans chacune de ces régions, une base de fonctions d'onde optimale est choisie.

II-3.La méthode des ondes planes augmentées APW :

L'élaboration de la méthode APW est basée sur l'observation de *Slater* [6] que :

- A proximité des noyaux, le potentiel et les fonctions d'ondes sont similaire à ceux d'un atome ; ils varient fortement mais selon une symétrie sphérique.
- Entre les atomes, le potentiel et les fonctions d'onde sont lisses.

Par conséquent, l'espace peut être divisé en deux régions : (1) des sphères appelées (**muffin-tin**) englobant les atomes et (2) **une région interstitielle** délimitant l'espace résiduel non occupé par les sphères (Figure II.1), dans lesquelles deux catégories appropriées de base sont utilisées :

- 1- Des fonctions radiales multipliées par des harmoniques sphériques dans les sphères atomiques (muffin-Tin).
- 2- Des ondes planes pour la région interstitielle.

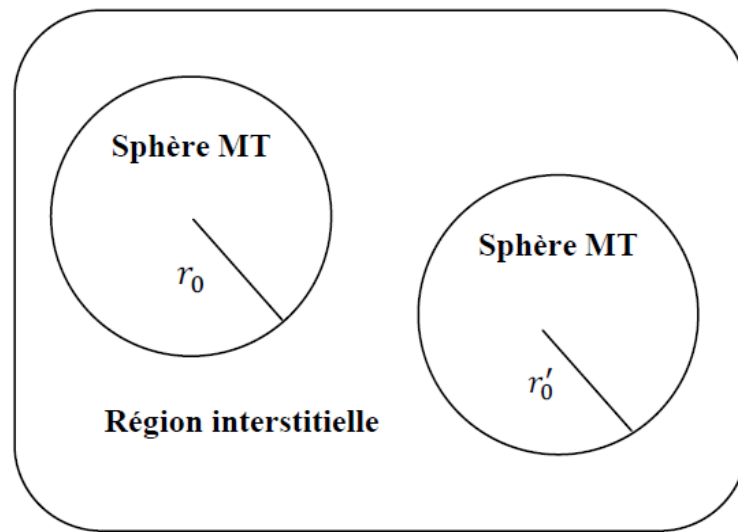


Figure .II.1: Schéma de la répartition de la maille élémentaire en sphères atomiques et en région interstitielle.

La fonction d'onde $\phi(\vec{r})$ est alors de la forme :

$$\phi(\vec{r}) = \begin{cases} \sum_{lm} A_{lm} U_l(r) Y_{lm}(r) & r < r_0 \\ \frac{1}{\sqrt{\Omega}} \sum_{\vec{G}} C_{\vec{G}} e^{i(\vec{K}+\vec{G})\vec{r}} & r > r_0 \end{cases} \quad (\text{II. 1})$$

Avec :

R_{α} : Rayon de la sphère MT

Ω : Volume de la maille unitaire.

Y_{lm} : Les harmoniques sphériques.

$C_{\vec{G}}, A_{lm}$: Coefficients de développement.

$U_1(r)$ La solution régulière de l'équation de **Schrödinger** pour la partie radiale donnée par :

$$\left(-\frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} + V(r) - E_l \right) rU_1(r) = 0 \quad (\text{II.2})$$

$V(r)$: Représente le potentiel Muffin-Tin, c'est la composante sphérique du potentiel dans la sphère et E_l est l'énergie de linéarisation.

Les fonctions radiales définies par cette équation sont orthogonales à tout état propre du cœur, mais cette orthogonalité disparaît en limite de sphère [5] comme le montre l'équation de **Schrödinger** suivante :

$$(E_1 - E_2) rU_1 U_2 = U_2 \frac{d^2 rU_1}{d^2 r} - U_1 \frac{d^2 rU_2}{d^2 r} \quad (\text{II.3})$$

U_1, U_2 : sont les solutions radiales pour ces énergies E_1 et E_2 respectivement.

Le recouvrement étant construit en utilisant l'équation (II.4) et en l'intégrant par parties. **Slater** justifie le choix particulier de ces fonctions en notant que les ondes planes sont des solutions de l'équation de **Schrödinger** lorsque le potentiel est constant, tandis que les fonctions radiales sont des solutions dans le cas d'un potentiel sphérique, lorsque E_l est une valeur propre. Cette approximation est très bonne pour les matériaux à structure cubique à faces centrées, et de moins en moins bonne lorsque la symétrie du matériau diminue.

L'origine est prise au centre de la sphère, les coefficients A_{lm} sont déterminés une fois donnés les coefficients C_G des ondes planes et les paramètres d'énergie E_1 , ces deux derniers étant des coefficients variationnels dans la méthode APW. On impose la continuité de la fonction d'onde à la limite de la sphère Muffin-Tin. Pour ce faire on développe l'onde plane en fonction des fonctions de Bessel sphériques, et on obtient :

$$A_{lm} = \frac{4\pi i^l}{\sqrt{\Omega} U_l(r_1)} \sum_G C_G J_l(|K+G|r_0) Y_{lm}^*(K+G) \quad (\text{II.4})$$

J_l : La fonction de Bessel d'ordre l .

C_G : Sont les coefficients des ondes planes existantes dans la région interstitielle.

II-4. La méthode FP-LAPW :

Ici, 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 par rapport à l'énergie $\dot{U}_l(r)Y_{lm}(r)$. Les fonctions $U_l(r)$ sont définies comme dans la méthode APW (Equation (II.2)), et la fonction $\dot{U}_l(r)Y_{lm}(r)$ doit satisfaire la condition suivante :

$$\left(-\frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} + V(r) - E_l \right) r \dot{U}_l(r) = r U_l(r) \quad (\text{II.5})$$

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 (LAPWs) de la méthode FP-LAPW :

$$\phi(\vec{r}) = \begin{cases} \sum_{lm} [A_{lm} U_l(r) + B_{lm} \dot{U}_l(r)] Y_{lm}(r) & r < R_{MT} \\ \frac{1}{\sqrt{\Omega}} \sum_G C_G e^{i(\vec{K}+\vec{G})\vec{r}} & r > R_{MT} \end{cases} \quad (\text{II.6})$$

Où les coefficients B_{lm} correspondent à la fonction \dot{U}_l et sont de même nature que les coefficients A_{lm} . Les fonctions (FP-LAPW) sont des ondes planes uniquement dans les zones interstitielles comme dans la méthode APW. Les fonctions radiales peuvent être développées au voisinage de E_l comme suit :

$$U_l(E, r) = U_l(E_l, r) + (E - E_l) \dot{U}_l(E_l, r) + O((E - E_l)^2) \quad (\text{II.7})$$

Où : $(E - E_l)^2$ est l'erreur quadratique en énergie.

La méthode FP-LAPW assure ainsi la continuité de la fonction d'onde à la surface de la sphère MT. Mais, avec une erreur sur les fonctions d'onde de l'ordre de $(E - E_l)^2$ et une autre sur les énergies de bandes de l'ordre de $(E - E_l)^4$. Nous pouvons obtenir toutes les bandes de valence dans une grande région d'énergie E_l par une seule diagonalisation. Dans le cas de l'impossibilité, on divise la fenêtre énergétique en deux parties.

II-5. Les rôles des énergies de linéarisation (E_1) :

Pour obtenir de bons résultats, il faut que le choix du paramètre d'énergie E_1 soit au centre de la bande du spectre d'énergie, car comme on a déjà vu, les erreurs trouvées dans la fonction d'onde, ainsi que dans les énergies de bandes sont de l'ordre de $O(E - E_1)^2$ et $O(E - E_1)^4$ respectivement. Dans le cas où le paramètre d'énergie E_1 est égal à la valeur propre E , la méthode LAPW est réduite à la méthode APW. On peut optimiser le choix de ce paramètre E_1 , en calculant l'énergie totale du système pour plusieurs valeurs de E_1 et en sélectionnant le paramètre qui donne l'énergie la plus basse [7].

La condition d'orthogonalité des fonctions augmentées $U_1(r)Y_{lm}(r)$ et $\dot{U}_1(r)Y_{lm}(r)$ aux états du cœur n'est satisfaite que si ces états du cœur ont le même paramètre d'énergie E_1 , donc la méthode LAPW dépend du choix de E_1 . Le chevauchement entre les états du cœur et les bases LAPW conduit à l'apparition de faux états du cœur, c'est ce qu'on appelle les bandes fantômes [8].

II-6. Constructions des fonctions radiales :

Dans la méthode (FP-LAPW) les fonctions de base sont des fonctions radiales à l'intérieur des sphères, avec la condition que les fonctions $U_1(r)$ et leurs dérivées $\dot{U}_1(r)$ sont continues à la limite de la sphère, et dans la région interstitielle sont des ondes planes. Ainsi, la construction des fonctions de base consiste à déterminer:

- 1- les fonctions radiales $U_1(r)$ et leurs dérivées $\dot{U}_1(r)$.
- 2- les coefficients A_{lm} et B_{lm} qui satisfont aux conditions aux limites.

La condition aux limites permet de déterminer les moments angulaires de coupure l_{\max} de la représentation des sphères dans les termes du coefficient des ondes planes G_{\max} .

II-6.1. 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 .

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

Où $V(r)$ est la composante sphérique du potentiel dans la sphère MT pour $l = 0$. La condition aux limites $r\dot{U}_l(r) = 0$ ayant été appliquée. La dérivée par rapport à l'énergie E_l est :

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

Les solutions radiales doivent être normalisées dans la sphère MT.

$$\int_0^{R_s} r^2 U_l^2 dr = 1 \quad (\text{II.10})$$

Avec le choix de la norme $\|U_l\|$ permet l'indication de rang pour lequel la linéarisation de l'énergie sera une bonne approximation. En particulier, les erreurs sur l'énergie de linéarisation sont acceptables selon Anderson.

$$\|\dot{U}_l\| \cdot |E_l - E| \leq 1 \quad (\text{II.11})$$

Où E_l est le paramètre d'énergie et E l'énergie des bandes.

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

1- on divise les rangs d'énergie dans les fenêtres, et chacune de ces fenêtres est traitée séparément.

2- On utilise un développement sous la forme d'orbitales locales (ceci est effectivement la méthode quadratique).

3- On réduit la taille de la sphère. Donc, on réduit la norme de la dérivée.

Dans la suite, on va exposer les deux premières méthodes, la troisième option a été appliquée par **Goedecker** [9].

II-6.2. Les fonctions radiales relativistes :

Pour les éléments lourds qui ont un nombre atomique élevé, on tient compte de l'effet relativiste qui concerne seulement les fonctions radiales dans les sphères (MT). Pour introduire cet effet, il faut remplacer les équations (II. 8) et (II.9) par les équations de Dirac et leurs dérivées par rapport à l'énergie. Dans le but de résoudre ces équations, **Koelling** et Harman [10] trouvaient une technique qui néglige l'effet spin-orbit (**Roskey** [11], **Wood** et **Boring** [12] **Tekeda** [13], **Macdonald** et Al [14]). Les solutions de l'équation de *Dirac* sont :

$$\psi_{kv} = \begin{bmatrix} g_k \chi_{kv} \\ -if_k \sigma_r \chi_{kv} \end{bmatrix} \quad (\text{II.12})$$

k : le nombre quantique relativiste.

χ_{kv} : C'est le spin-orbit à deux composants et les coordonnées radiales a été supprimé.

Koelling et Harmon [10] utilisent une nouvelle fonction :

$$\phi_k = \frac{1}{2MC} g'_k \quad (\text{II.13})$$

avec :

$$M = m + \frac{1}{2C^2} (E - V) \quad (\text{II.14})$$

g'_k : est la dérivée radiale de g_k .

m : est la masse.

C : est la vitesse de la lumière dans le vide.

La solution en fonction des nombres quantiques habituelle l_m [15] s'écrit comme suit :

$$\phi_{lms} = \left[\frac{i}{2MC} \sigma_r \begin{pmatrix} g_l Y_{lm} x_s \\ -g_l' + \frac{1}{r} g_l \sigma \end{pmatrix} Y_{lm} x_s \right] \quad (\text{II.15})$$

Où χ_s : C'est le spin orbite non relativiste.

Définissant $P_l = r g_l$ et $Q_l = r C \phi_l$, l'équation séculaire relativiste devient

$$P_l' = 2MQ + \frac{1}{2} p_l \quad (\text{II.16})$$

$$Q_l' = -\frac{1}{2} Q + \left[\frac{l(l+1)}{2Mr^2} + (V - E_l) \right] P_l \quad (\text{II.17})$$

Cette dernière équation peut être résolue numériquement comme dans le cas de l'équation de Schrödinger non relativiste en utilisant la méthode prédicateur-correcteur par exemple, en donnant les conditions aux limites.

$$\lim_{r \rightarrow 0} \frac{Q}{P} = C \frac{1}{(2Z/C)} \left(\left[l(l+1) + 1 - (2Z/C)^2 - 1 \right] \right) \quad (\text{II.18})$$

Le terme spin-orbite peut être inclus en additionnant le terme

$-\left(\frac{V'}{4M^2C^2}\right) (k+1)P$ (au membre droit de l'équation (II.14)). La dérivée par rapport à l'énergie est similaire au cas non relativiste [16].

$$\dot{P}_l' = 2 \left(\dot{M} Q_l + M \dot{Q}_l \right) + \frac{1}{r} \dot{P}_l \quad (\text{II.19})$$

Et les composantes g_l et f_l peuvent être déterminées en utilisant les définitions de P_l , Q_l et ϕ_l .

$$\dot{Q}_l = -\frac{1}{r} \dot{Q}_l \left[\frac{l(l+1)}{2Mr^2} + (V - E_l) \right] \dot{P}_l - \left[\frac{l(l+1)\dot{M}}{2M^2r^2} + 1 \right] P_l \quad (\text{II.20})$$

Les deux composantes sont utilisées dans la construction de la densité de charge ou l'évaluation des éléments de matrice (pour les composantes non sphériques de

l'Hamiltonien, par exemple). Ainsi la quantité U_1^2 est remplacée dans l'équation (II.10) de normalisation par le terme $g^2 + f^2$ [16].

II-7. Amélioration de la méthode FP-LAPW :

La méthode FP-LAPW donne généralement des énergies de bande précises au voisinage des énergies de linéarisation E_1 [5] et dans la plupart des matériaux, il suffit de choisir ces énergies au voisinage du centre des bandes. Cependant, ce n'est pas toujours possible et dans certains cas le choix d'une seule valeur de E_1 ne suffit pas pour le calcul de toutes les bandes d'énergie. On rencontre ce genre de problème par exemple avec les matériaux à orbitales 4f [7,8], et les éléments des métaux de transition [17,18,19]. C'est le problème fondamental de l'état dit de semi-cœur : Un état intermédiaire entre l'état de valence et l'état de cœur.

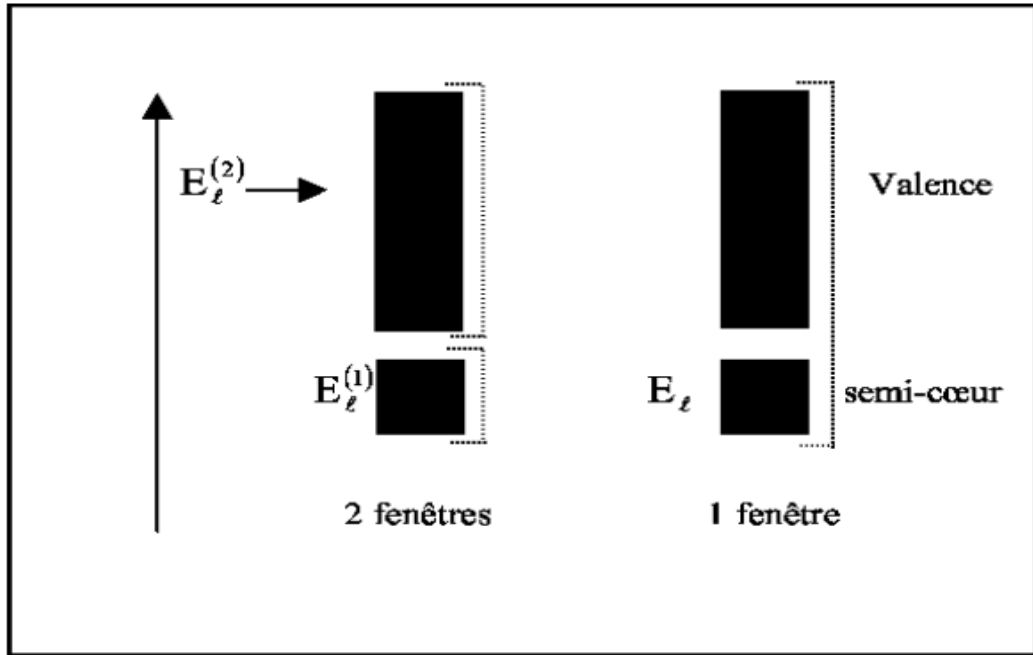
Il existe deux moyens pour traiter cette situation :

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

II-7.1. Les fenêtres d'énergies multiples :

Parmi les méthodes utilisées pour traiter le problème du semi-cœur est celle qui consiste à diviser le spectre énergétique en fenêtres dont chacune correspond à une énergie E_1 [18] (Figure (II.2)). La séparation est faite entre l'état de valence et celui de semi-cœur où un ensemble de E_1 est choisi pour chaque fenêtre pour traiter les états correspondants. Ceci revient à effectuer deux calculs par la méthode FP-LAPW, indépendants, mais toujours avec le même potentiel.

La méthode FP-LAPW est basée sur le fait que les fonctions $U_1(r)$ et $\dot{U}_1(r)$ 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.2) : Les fenêtres d'énergie multiples.

II-7.2. Le développement en orbitales locales :

Le développement de la méthode LAPW en orbitales locales consiste à modifier les orbitales de sa base pour éviter l'utilisation de plusieurs fenêtres. L'idée principale de cette méthode est le traitement de tous les états énergétiques avec une seule fenêtre d'énergie. **Tekeda** [20], **Perta** [21], **smrka** [22], **Shaughnessy** [23] et **Sngni** a proposé une combinaison linéaire de deux fonction radiales correspondant à deux énergies différentes et de la dérivée par rapport à l'énergie de l'une de ces fonctions.

$$\phi(r) = \begin{cases} 0 & r > R_\alpha \\ [A_{lm}U_l(r, E_l) + B_{lm}U_l(r, E_l) + C_{lm}U_l(r, E_l)]Y_{lm}(r) & r < R_\alpha \end{cases} \quad (\text{II. 8})$$

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-7.3.Méthode (LAPW+LO) :

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 (nombre quantique secondaire), 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 avec la méthode APW, alors que le non orthogonalité de quelques états de cœur dans la méthode 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 toujours possible. On doit donc choisir un grand rayon de sphère (en général, la convergence des calculs est assurée pour

$$(7 \leq R_\alpha G_{MAX} \leq 9).$$

Notons 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 . Ceci introduit donc une nouvelle méthode, la méthode LAPW+LO, qui correspond à l'utilisation d'une troisième classe de fonctions de base, les orbitales locales (LO). Cette méthode permet de traiter l'ensemble des bandes à partir d'une fenêtre d'énergie unique. Outre le traitement des états de semi-cœur, les orbitales locales (LO) peuvent être aussi utilisées pour améliorer la base vis-à-vis des bandes de conduction [24].

II-7.4. La méthode APW+lo :

Avec la méthode APW, la difficulté était la dépendance de la base par rapport à l'énergie. Cette difficulté est partiellement supprimée avec la méthode LAPW+LO dans la mesure où une base de plus grande taille est utilisée, au prix d'un temps de calcul plus long. Selon la méthode APW+lo développée par Sjöstedt et al, la base utilisée devient indépendante de l'énergie. Une base APW standard est utilisée, mais en considérant maintenant U_l pour une énergie E_l fixée de manière à conserver l'avantage apporté par la linéarisation du problème aux valeurs propres. Il a été démontré précédemment qu'une base d'énergies fixes ne fournit pas une description adéquate des fonctions propres. Ainsi, afin de s'assurer une flexibilité variationnelle au niveau des fonctions de base radiales, on ajoute des orbitales locales notées ici « lo » (et non plus « LO » comme dans la méthode LAPW+LO). La différence entre ces deux types d'orbitales réside dans le fait que les coefficients A_{lm} et B_{lm} ne dépendent plus de k , et sont désormais déterminés par la condition que les orbitales « lo »

Sont normalisées et nulles en limite de sphère. Ainsi, tout comme les orbitales APW, les orbitales «lo» sont continues en limite de sphère et leurs dérivées premières sont discontinues. Avec cette nouvelle méthode, la taille de la base est considérablement réduite (environ 50%) conduisant à un gain spectaculaire en temps de calcul [25].

II-8.Description et utilisation du WIEN2k :

II-8.1.Description générale du code de simulation WIEN2k :

Le code de simulation WIEN2K a été développé à l'institut de Chimie des Matériaux à l'université Technique de Vienne et publié par **Blaha .P, Schwarz .K, Sorintin. P** et **TrickeyS. B** [26]. Dans les années qui suivirent, ce code a été continuellement révisé et a subi plusieurs mises à jour. Des versions du code WIEN original ont été développées (appelées, selon l'année de leur parution, WIEN93, WIEN95 et WIEN97). Nous avons utilisé la version WIEN2k (année 2000) qui a subi une amélioration notable, particulièrement en termes de vitesse, d'universalité (multiplateformes), et de convivialité (interface utilisateur) [26].

Le package WIEN2k est écrit en FORTRAN90 et fonctionne sous un système d'exploitation UNIX (LINUX dans notre cas, qui est la version d'UNIX disponible sur les ordinateurs personnels PC à microprocesseurs Intel). Il est constitué de plusieurs programmes indépendants qui exécutent des calculs de structure électronique dans les corps solides en se basant sur la théorie de la fonctionnelle de densité (DFT). Plusieurs propriétés des matériaux peuvent être calculées avec ce code, parmi lesquelles :

- les bandes d'énergie, la densité des états et le surface de Fermi,
- la densité d'électrons, la densité de spins, et les facteurs de structure aux rayons X,
- l'énergie totale, les forces atomiques, les géométries d'équilibre, les optimisations de structure,
- les gradients de champ électrique, les décalages isométriques, les champs hyperfins,
- la polarisation des spins (structures Ferro-, antiferromagnétique ou autres), le couplage spin-orbite,

- les spectres d'émission et d'absorption aux rayons X,
- les propriétés optiques.

II-8.2.L'algorithme du WIEN2k :

Le déroulement et l'utilisation des différents programmes du WIEN2k sont illustrés dans le diagramme suivant (Figure II.3). La première étape de calcul est l'initialisation qui consiste à exécuter une série de petits programmes auxiliaires qui vont produire des entrées pour les programmes principaux. On commence dans un sous-répertoire correspondant à notre cas (de matériau étudié) et on définit la structure dans cas.struct. On peut effectuer l'initialisation par la commande de ligne `init_lapw`, qui exécute la suite de sous-programmes suivants :

- **NN** : est un sous-programme qui énumère les distances entre plus proches voisins jusqu'à une limite spécifiée (définie par un facteur de distance f , d'habitude pris égal à 2) et qui donc aide à déterminer la valeur du rayon de la sphère atomique. En outre, il permet un contrôle additionnel très utile du fichier de structure cas.struct (équivalence des atomes). Le fichier de sortie de ce sous-programme est appelé cas.outputnn.
- **SGROUP** : détermine le groupe spatial (space group) de la structure qui est définie dans le fichier cas.struct, et rend en sortie le fichier cas.struct-sgroup.
- **SYMMETRY** : est un programme qui énumère les opérations de symétrie du groupe spatial de notre structure à partir des informations contenues dans le fichier cas.struct (type de réseau, positions atomiques, etc.), et détermine le groupe ponctuel des différents emplacements atomiques, et les matrices des opérations de rotation correspondantes.
- **LSTART** : produit des densités électroniques des atomes libres et détermine comment les différentes orbitales seront traitées dans les calculs de structure de bande (c'est à-dire on choisit la méthode 5 (LSDA, Perdew et Wang 92), 13,14(deux GGA Perdew et al 96, et Perdew et al 92, respectivement)). De plus ce sous-programme demande l'énergie de coupure (cut-off) qui sépare les états du cœur de ceux de valence, habituellement prise égale $-6,0$ Ry [26].

- **KGEN** : génère une maille de points K dans la partie irréductible de la première zone de Brillouin (Z.B.). On spécifie le nombre des points K dans toute la 1^{ère} Z.B.
- **DSTART** : produit une densité initiale pour le cycle SCF (cycle auto-cohérent ou 'self-consistent') par une superposition de densités atomiques produites dans le sous-programme LSTART.

L'initialisation du calcul ayant ainsi créé toutes les entrées pour le cycle SCF, le processus est alors lancé et itéré jusqu'à la convergence de la solution. Ce cycle, qui peut être invoqué par la commande de ligne `run_lapw`, est constitué de cinq sous-programmes [26] :

- ✓ **LAPW0** (POTENTIEL) : est un sous-programme qui calcule le potentiel comme la somme du potentiel de Coulomb V_{Cet} du potentiel d'échange et corrélation V ; il utilise la densité d'électrons totale comme input. LAPW0 divise l'espace en une sphère MT (muffin-tin) et une région interstitielle, et calcule le potentiel d'échange et corrélation numériquement sur une grille (grid) [26].
- ✓ **LAPW1** (BANDES) : est un sous-programme qui trouve l'hamiltonien, la matrice de chevauchement, les valeurs propres et les vecteurs propres (ces sorties sont enregistrées dans le fichier `cas.vector`) par une méthode de diagonalisation ; cette dernière consomme la plus grande partie du temps de calcul [26].
- ✓ **LAPW2** : utilise le fichier `cas.vector` ; il calcule l'énergie de Fermi, l'expansion des densités d'électron de valence constituées des densités d'électrons à l'intérieur de chaque sphère MT (exprimée par des harmoniques sphériques) et dans la région interstitielle (exprimée par une série de Fourier).
- ✓ **LCORE** : calcul les états du cœur de la partie sphérique du potentiel [26].
- ✓ **MIXER** : est un sous-programme dans lequel les densités d'électron du cœur, des états de semi-cœur (l'essentiel de leur charge est confiné à l'intérieur de la sphère atomique mais quelques pourcents sont en dehors de cette sphère), et des états de valence sont ajoutés pour produire la nouvelle densité totale [26] qui sera utilisée à l'itération suivante.

Habituellement, le processeur dépense une petite partie seulement de son temps dans l'exécution des sous-programmes LAPW0, LCORE et MIXER ; la majorité du temps d'exécution est passé dans les sous-programmes LAPW1 et LAPW2 [26].

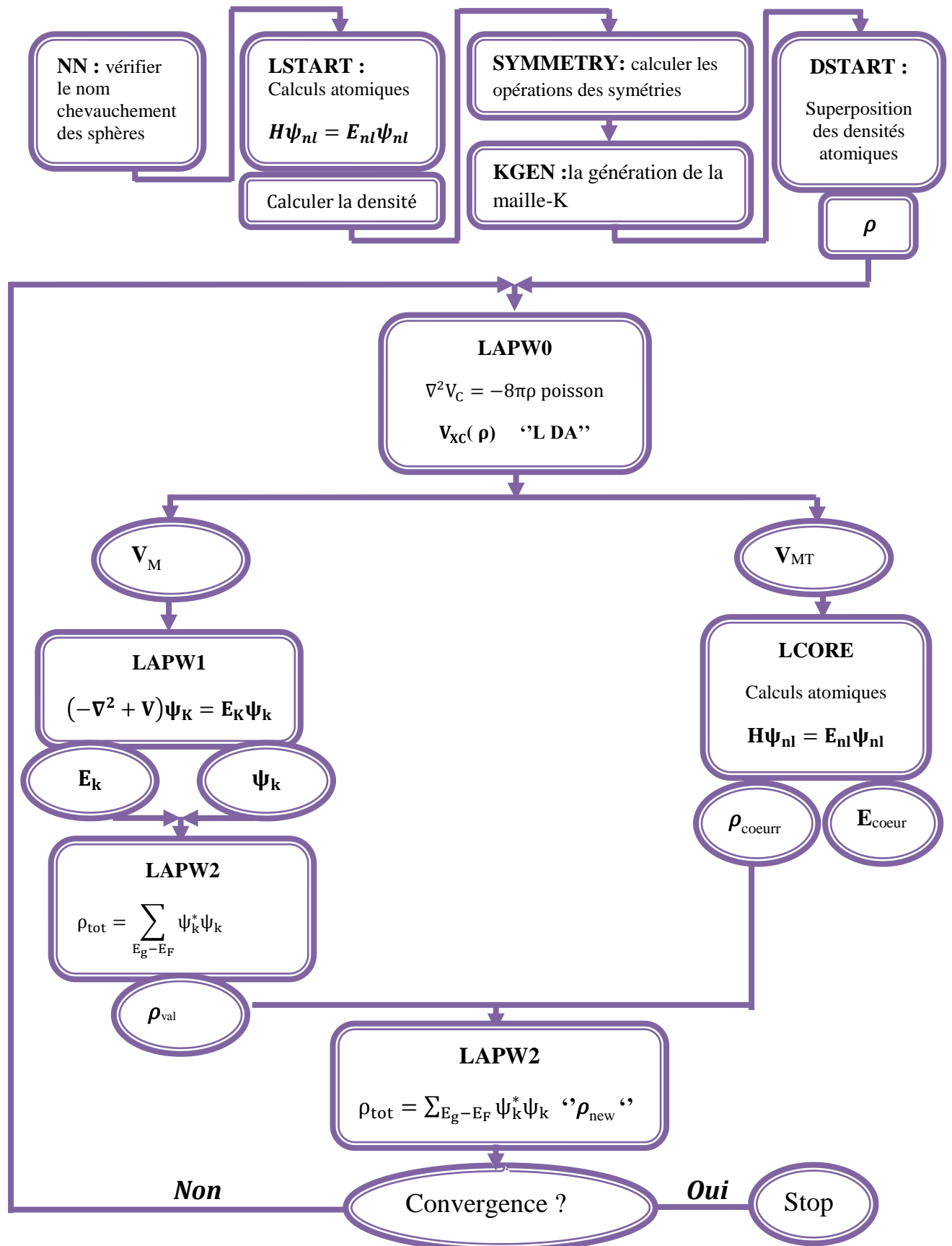


Figure (II.3) : L'organigramme des programmes du code Wien2K.

Références :

- [1] F.Block, Z.Phys.52 ,555, (1928).
- [2] J. Slater, Quantum Theory of Molecules and solids,(1965).
- [3] C.Herring, Phys.Rev.57 ,1169(1940).
- [4] J.C.Slater,Phy.Rev.51,8460, (1937).
- [5] O. Andersen, Phys .Rev .B, vol. 12, p. 3060,(1975).
- [6] J. Slater, Adv .Quantum .Chem, vol. 1, p. 35,(1964).
- [7]D.J.Singh,Phys.Rev.B44,7451(1991).
- [8] S.Goedecker, K.Maschke, Phys. Rev.B42, 8858 (1990).
- [9] S. Goedecker, Phys. Rev. B 47, 9881 (1993).
- [10] D. Koelling, B.N. Harmon, J. Phys. C 10, 3107 (1977).
- [11] F. Rosicky, P.Weinberg and F. Mark, J. Phys. B 9, 2971 (1976).
- [12] J.H. Wood et A.M. Boring, Phys. Rev. B18, 2701 (1978).
- [13] T. Takeda, J. Phys. F 9, 815 (1979).
- [14] A.H. Macdonald, W.E. Pickett et D.D. Koelling, J. Phys. C 13, 2675 (1980).
- [15] A. Zupan, P. Blaha, K. Schwartz, et J. P. Perdew, Phys. Rev. B 58, 11266 (1998).
- [16] A.H. Macdonald, W.E. Pickett et D.D. Koelling, J. Phys. C 13, 2675 (1980).
- [17] D.J. Singh Krakauer, Phys. Rev. B 43, 1441 (1991).
- [18] P. Blaha, D.J. Singh, P.I. Sorantin et K. Schwarz, Phys. Rev. B 46, 1321 (1992).
- [19] D.J. Singh, K. Schwarz and P. Blaha, Phys. Rev. B 46, 5849 (1992).
- [20] T. Takeda et J. Kubler, J. Phys. F 5, 661 (1979).

- [21] L. Smrcka, Czech. J. Phys. B 34, 694 (1984).
- [22] G.R. Evans, M.I. Drby, J. Phys. F 14, 1671(1987).
- [23] D.J. Singh, Phys. Rev. B 43, 6388 (1991).
- [24] C.Chauvin, Thèse de Doctorat, université de Grenoble(2005).
- [25] Mireille.Lontsi Fomena, these doctoorat,université Bordeaux 1 ecole doctorale des sciences chimique(2008).
- [26] Blaha P., Schwarz K., Madsen G., Kvasnicka D., Luitz J., Wien2k, An Augmented Plan Wave Plus Local Orbitals Program for Calculating Crystal Properties, Techn. Universitat, Vienna, Austria,(2001).

Chapitre III

Résultats et discussion

III-1.Introduction :

Le but de notre travail est l'étude des propriétés structurales telles que (le paramètre du réseau, le module de compressibilité, et sa dérivées ...) et les propriétés électronique telles que (la structure de bande, la densité d'états), les propriétés élastique, et les propriétés thermodynamique pour le composé ZnSnP_2 .

Pour réaliser cette étude, nous avons utilisé le code WIEN2K basé sur la méthode des ondes planes augmentées linéarisées avec le potentiel total (FP-LAPW) dans le cadre de la fonctionnelle de la densité (DFT), le potentiel d'échange et de corrélation a été déterminé dans plusieurs approximations à savoir l'approximation LDA, GGA et l'approximation mBJ (modified **Becke-Johnson**).

III-2.Détails de calcul :

Dans la première partie de ce mémoire les calculs sont effectués à l'aide du code de calcul de structure électronique ab- initio WIEN2K [1].Ce dernier est une implémentation dans le cadre de la DFT de la méthode des ondes planes augmentées linéarisées avec un potentiel total (FP-LAPW).

Pour le potentiel d'échange-corrélation, nous avons utilisé les approximations suivantes :

- L'approximation de la densité locale (LDA : local Density Approximation) paramétrisée par **perdew** et **Wang** [2].
- L'approximation du gradient généralise (GGA : Generalized Gradient Approximation) paramétrisée par **perdew**, **Burke** et **Ernzerhof** [3].
- L'approximation mBJ (modified **Becke-Johnson**) [4].

Suivant la méthode LAPW, la cellule unitaire est divisée en deux régions :

- ✓ Les sphères qui ne se chevauchent pas et qui sont centrées sur chaque atome de R_{mt} .
- ✓ La région interstitielle (la région qui reste).

Les fonctions d'ondes, les densités électroniques, et le potentiel sont développées en combinaisons d'harmoniques sphériques autour des sites atomiques, c'est-à-dire dans des

sphères atomiques avec un moment angulaire $L_{\max}=10$, et en série de Fourier dans les régions interstitielles. Avec un cutoff (rayon de coupure) $R_{\text{MTmin}}*K_{\max}$ (ou R_{MTmin} est le plus petit rayon de la sphère atomique, K_{\max} et le cutoff du vecteur d'onde pour les ondes planes).

Pour étudier les différentes propriétés, la première étape consiste à préciser les meilleures valeurs des paramètres importants :

- Les rayons de Muffin-tin (R_{MT}), donnés en unités atomiques (u.a). Les valeurs de R_{MT} que nous avons utilisé pour ZnSnP_2 (tab.III.1) représentent un bon choix pour notre calcul. Ce choix est basé sur deux critères :
 1. Assurer l'intégration de la majorité des électrons de cœur dans la sphère (Muffin-tin).
 2. Eviter le chevauchement des sphères (Muffin-tin).
- Le paramètre de coupure $R_{\text{MTmin}}*K_{\max}$ et le nombre de points K. Les valeurs que nous avons utilisées pour ZnSnP_2 (tab.III.1) représentent un bon choix pour notre calcul. Ce choix est basé sur la convergence d'énergie

Sachant que la convergence de l'énergie totale par maille du cristal dépend du nombre de points K employés dans le calcul, l'échantillonnage de la zone de Brillouin a été fait avec soin en utilisant la technique des points spéciaux de **Monkhorst** et **Pack** [5,6].

Le composé	L'approximation	$R_{\text{MTmin}}*K_{\max}$	K points	$R_{\text{MT}}(\text{Zn})$	$R_{\text{MT}}(\text{Sn})$	$R_{\text{MT}}(\text{P})$
ZnSnP_2	GGA	9	1000	2.5	2.5	1.98
	LDA	9	800	2.5	2.5	1.9

Tableau(III.1) : Notre choix de différents paramètres inclus dans le calculé pour le composé ZnSnP_2 .

III-3.La structure cristalline du composé ZnSnP_2 :

Le composé ZnSnP_2 dispose d'une structure de type chalcopyrite se cristallise dans le système cristallin tétragonale, avec un groupe d'espace $I4_2d$. Le motif de la structure est constitué d'un atome Zn et d'un atome de Sn et d'un atome P se trouvent dans les positions suivantes :

Zn : (0, 0, 0), (0, 0.5, 0.25).

Sn : (0, 0, 0.5), (0, 0.5, 0.75)

P : (0.239 , 0.25 , 0.125) , (0.25 , 0.761 , 0.875),

(0.761 , 0.75 , 0.125) , (0.75 , 0.239 , 0.875)

La représentation schématique de cette structure est comme suit :

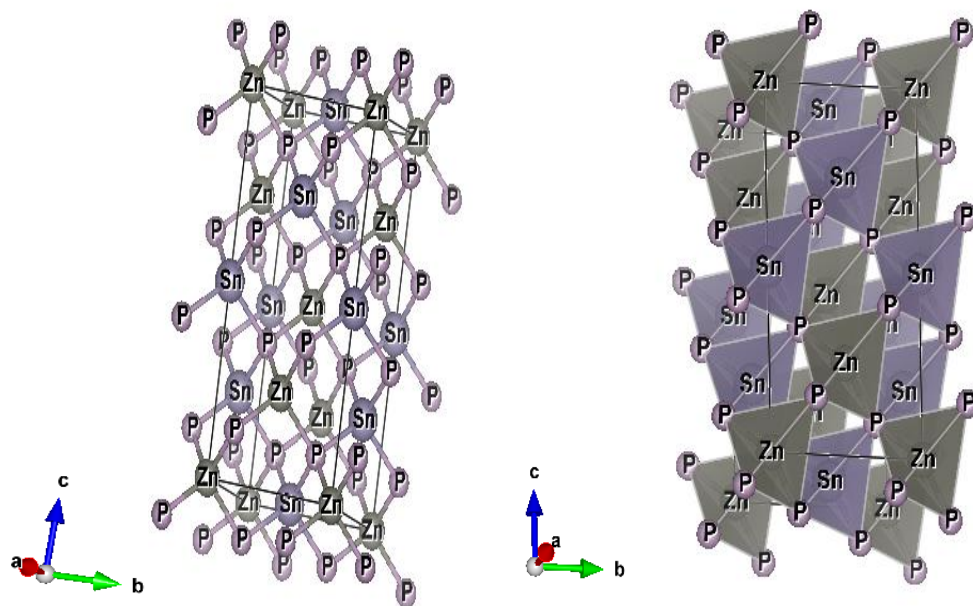


Figure (III.1) : La structure cristalline du ZnSnP_2 .

La configuration électronique de ces éléments est comme suit :

Zn : $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2$.

Sn : $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^6 4d^{10} 5s^2 5p^2$.

P : $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^3$.

III-4. Les Propriétés Structurales :

III-4.1. Détermination des paramètres structuraux :

La détermination des propriétés structurales est le premier pas important précédant l'obtention par calcul des propriétés physiques d'un matériau donné à partir de sa structure à l'échelle microscopique.

De nos jours, il est possible de calculer l'énergie totale des solides de façon assez précise moyennant certaines approximations telles de la densité locale (LDA) et du gradient généralisée (GGA). Nous avons effectué à l'aide du code WIEN2K un calcul self-consistent de l'énergie totale pour plusieurs valeurs du paramètre du réseau a prises au voisinage de la valeur expérimentale.

Les valeurs de l'énergie ainsi obtenue ont été ensuite interpolées par l'équation d'état de Murnaghan [7] donnée par :

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

Où B et B' sont respectivement le module compressibilité à l'équilibre et sa dérivée par rapport à la pression, et V₀ étant le volume à l'équilibre de la maille élémentaire. La constante du réseau a correspondant à l'état fondamental est déduite à partir du minimum de la courbe E_{tot}.

Le module de compressibilité est donné par la formule suivante :

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

B' : La dérivée du module de compressibilité :

$$B' = \frac{\partial B}{\partial P} \quad (\text{III.3})$$

Dans les figures (III.2 et III.3) ci-dessous nous représentons la variation de l'énergie totale en fonction du volume pour les éléments ZnSnP_2 dans les deux approximations GGA et LDA.

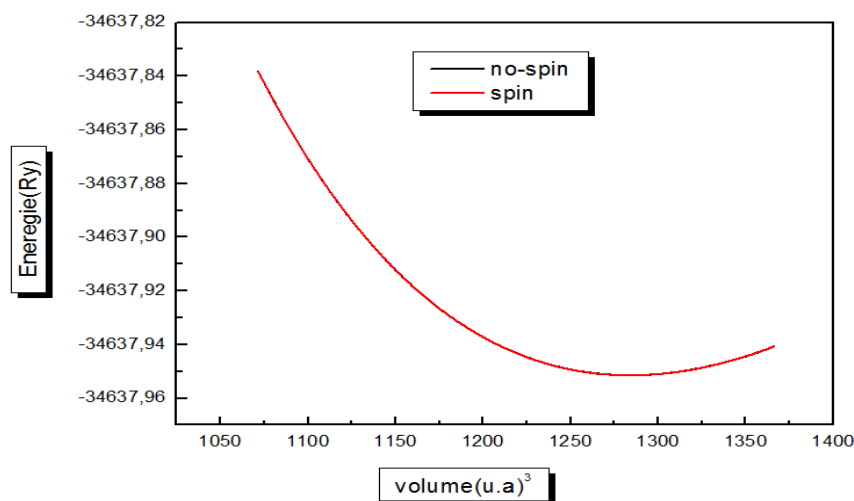


Figure (III.2) : La variation de l'énergie en fonction du volume du ZnSnP_2 calculée par GGA.

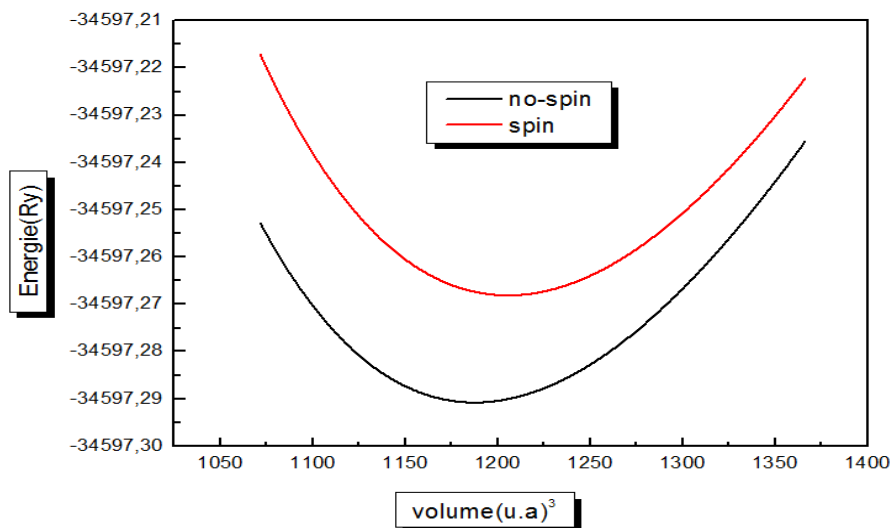


Figure (III.3) : La variation de l'énergie en fonction du volume du ZnSnP_2 calculée par LDA.

A partir de ces figures nous constatons que l'état le plus stable est l'état non spin polarisé.

Dans le tableau (III.2) .Nous avons rassemblé toutes les grandeurs à l'équilibre telles que le paramètre du réseau, module de compressibilité ainsi sa dérivée du composé ZnSnP_2 en

utilisant les deux approximations GGA et LDA nous avons aussi inclus dans le tableau les valeurs expérimentales quand celles-ci sont disponibles pour faciliter la comparaison.

Le composé	Les paramètres	GGA	LDA	résultat théorique	Erreur relative	
					GGA	LDA
ZnSnP ₂	a (Å)	5.752	5.651	5.651[8]	$\frac{\Delta a}{a} _{Thé} = 1.75$	$\frac{\Delta a}{a} _{Thé} = 0$
	c(Å)	11.474	11.291	11.302[8]	$\frac{\Delta c}{c} _{Thé} = 1.522$	$\frac{\Delta c}{c} _{Thé} = -1$
	C/a	1.994	1.998	2.000[8]		
	B(GPa)	67.269	61.012			
	B'	4.465	5.000			
	E _{min} (Ry)	-34637.95	-34597.29			

Tableau (III.2) : Le paramètre du réseau a (Å), le module de compressibilité B(GPa), et sa dérivées B', ainsi que l'énergie minimale E(Ry).

Nos calculs nous a permis de retirer les conclusions suivant :

- ✓ Les paramètres du réseau qui sont obtenu par l'approximation LDA sont en accord avec les résultats théoriques.
- ✓ Pour le module de compressibilité B, on a trouvé une petite différence entre nos résultats calculés par les deux approximations LDA et GGA.

III-5. Les Propriétés électroniques du composé ZnSnP₂ :

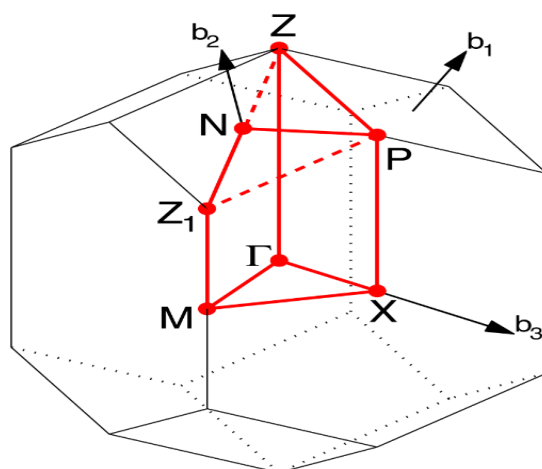
L'analyse des structures électroniques d'un composé permet de préciser son caractère isolant, conducteur ou semi-conducteur ainsi que la nature précise des liaisons entre les atomes constituant le solide. Cette analyse permet une bonne compréhension des différentes propriétés du matériau à l'échelle macroscopique. En effet, la plupart des propriétés physiques sont directement liées aux propriétés électronique. Pour caractériser la structure électronique d'un solide, nous disposons d'outils complémentaires que sont la densité de charge, la densité d'états électroniques (DOS) et la structure de bandes.

Dans cette partie on a étudié les propriétés électronique de composé ZnSnP₂. Le calcul des résultats obtenu par les deux approximations GGA avec l'approximation mBJ (modified **Becke Johnson**). Cette dernière est pour le but d'améliorer le gap énergétique.

III-5.1. La structure de bande d'énergie :

Les bandes d'énergies donnent les énergies possibles d'un électron en fonction du vecteur d'onde. Ces bandes sont donc représentées dans l'espace réciproque, et pour simplifier, seules les directions de plus hautes symétries dans la première zone de Brillouin sont traitées.

La première zone de Brillouin de la structure de ZnSnP_2 , est illustrée dans la figure Figure (III.4)



Figure(III.4) : La première zone de Brillouin de structure tétragonale.

- ✓ Figure (III.5) nous constatons que le minimum de la bande de conduction et le maximum de la bande de valence se trouve au même point (Γ - Γ), En conséquence, ZnSnP_2 sont caractérisés par un gap direct.
- ✓ Figure (III.6) nous constatons que le minimum de la bande de conduction Γ et le maximum de la bande Γ , En conséquence, ZnSnP_2 sont caractérisés par un gap direct.
- ✓ l'approximation mBJ sont mieux que la GGA.

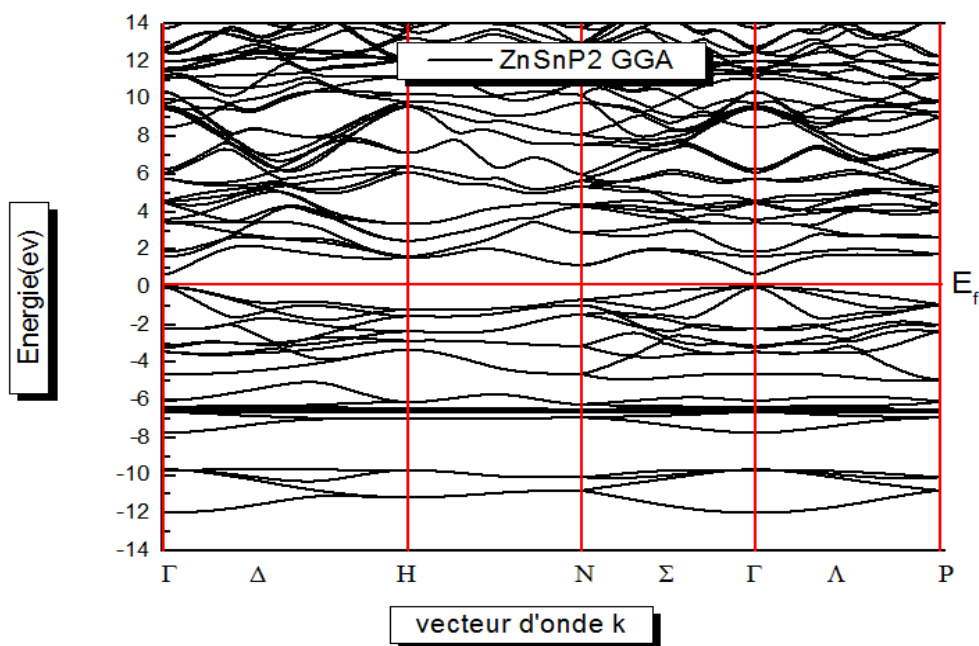


Figure (III.5) : La structure de bandes de ZnSnP₂ dans l'approximation GGA.

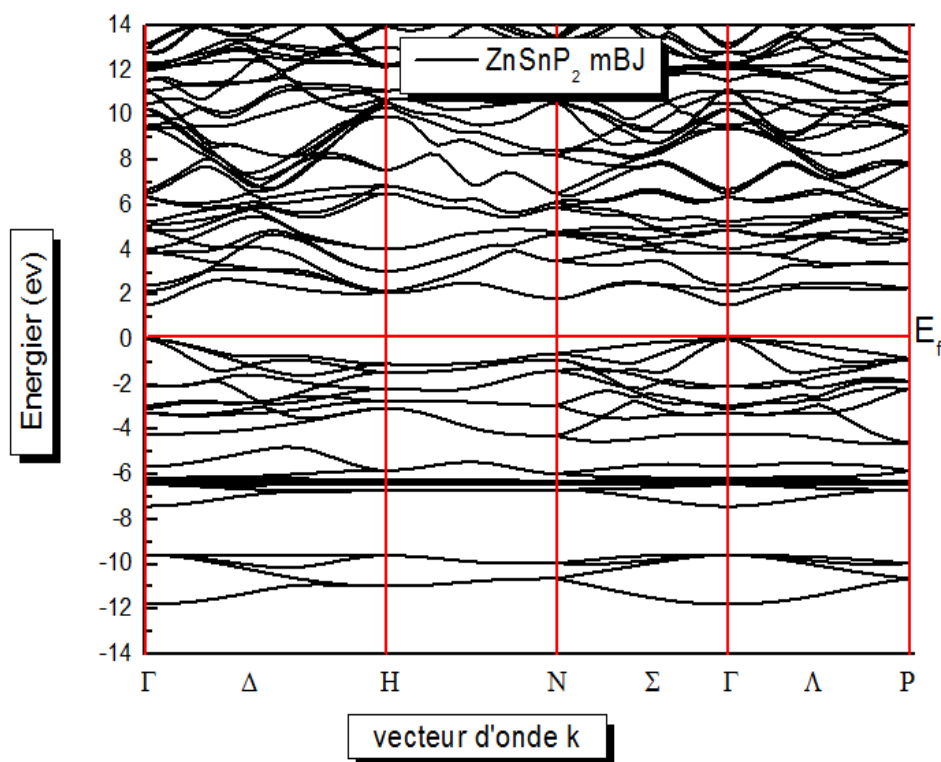


Figure (III.6) : La structure de bandes de ZnSnP₂ dans l'approximation mBJ.

III-5.2. Gap énergétique :

Le gap d'énergie c'est la différence entre le maximum de la bande de valence et le minimum de la bande de conduction .dans notre étude, nous avons trouvé que le maximum de la bande de valence est au point Γ , et le minimum de la bande de conduction se trouve au même point Γ .

	Approximation	ZnSnP ₂
Gap (eV)	GGA	$E_g=0.73628$
	mBJ-GGA	$E_g=1.60313$

Tableau. III.3 : Les valeurs des gaps énergétique pour le composé ZnSnP₂ calculée par les deux approximations GGA et mBJ.

- ✓ Les valeurs obtenues dans l'approximation mBJ sont mieux que la GGA, car l'énergie théorique est égal à $E_g=1.68$ [9].

III-5.3. La densité d'états électronique :

Pour avoir une idée générale sur l'origine de la structure électronique de bandes, nous avons calculé les densités d'états (DOS) totales du composé de laves en utilisant l'approximation GGA et mBJ.

Les figures (III.7-8) représentent la densité d'états total et partielle de ZnSnP₂ calculée par GGA et mBJ.

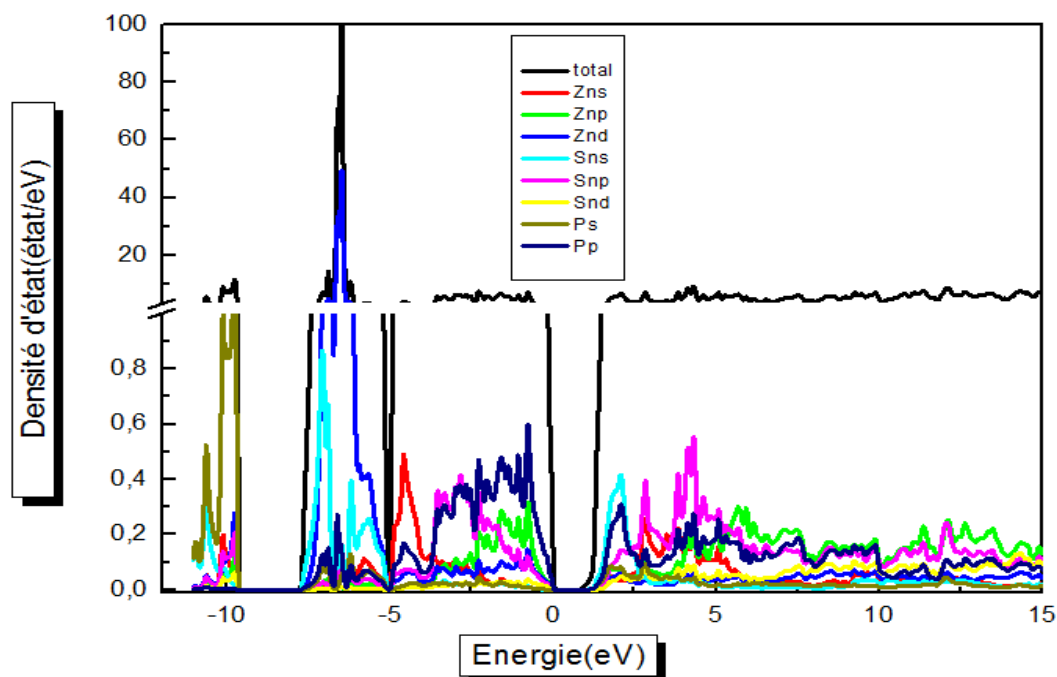


Figure (III.7) : La densité d'états électronique du ZnSnP₂ calculée par GGA.

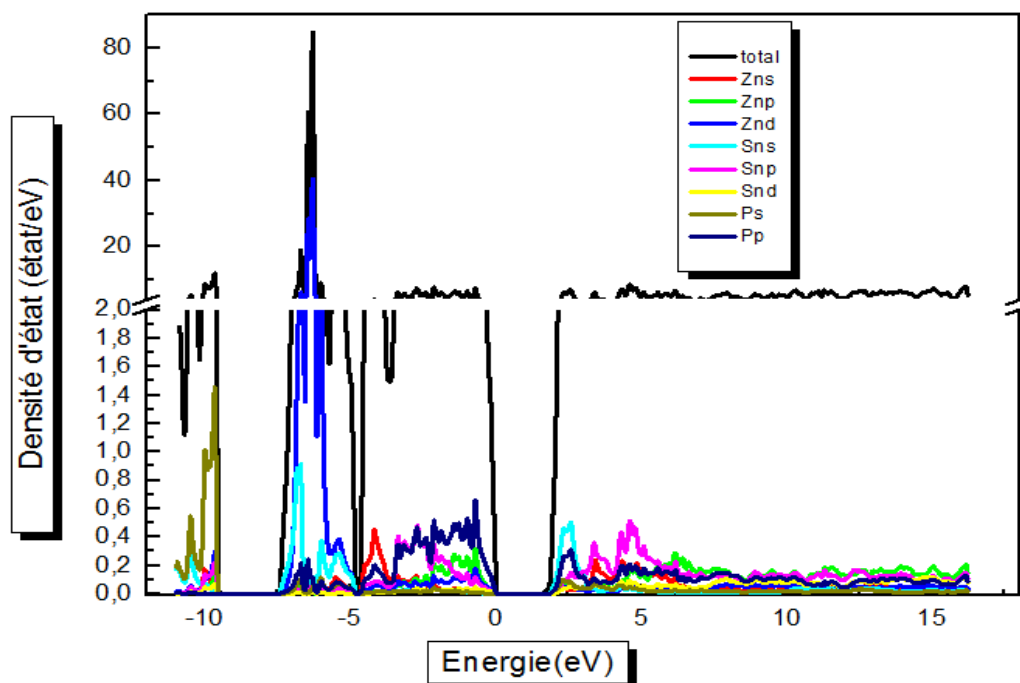


Figure (III.8) : La densité d'états électronique du ZnSnP₂ calculée par mBJ.

- ✓ Les caractéristiques de ceux-ci DOS sont tout à fait évident : on observe à base énergie entre -10 et -5 la courbe de **GGA** arrive à 100 et mBJ à 80.
- ✓ La partie entre (-10 eV et -8 eV), est dominé par la contribution de l'orbitale S de l'atome P.
- ✓ La partie entre (-8 eV et -5 eV) On remarque une contribution forte de l'orbitale d de l'atome Zn.
- ✓ La partie entre (-5 eV et 0 eV) On remarque une contribution de l'orbital p de l'atome P.
- ✓ La partie entre (5 eV et 15 eV) montre une intensité faible de l'orbitales s de l'atome P.

III-6. Les Propriétés élastiques :

L'élasticité d'un milieu est sa capacité de regagner sa forme initiale après la suppression de la contrainte appliquée. Elle permet de relier les déformations aux contraintes appliquées. Ces déformations doivent être réversibles et donc linéairement proportionnelles aux forces exercées [10].

De plus, il est très important d'étudier les propriétés nature des forces qui agissent dans les solides. Lorsqu'on exerce une contrainte sur le cristal, celui-ci se déforme, en modifiant les paramètres qui le décrivent, Ce sont les élastiques des matériaux, car ils permettent d'exprimer une relation entre le comportement mécanique et dynamique des cristaux, et de donner des informations importantes sur la déformation homogènes du cristal. dans la région proche de l'équilibre, le développement quadratique de l'énergie permet d'exprimer une relation linéaire entre la contrainte et la déformation : c'est la loi de Hooke.

Cette relation est définie grâce aux constantes élastiques [11].

Les constantes élastiques permettent aussi de définir la stabilité mécanique du cristal face aux déformations. En effet, pour que le point d'équilibre soit un point d'équilibre stable, il faut que la forme quadratique de l'énergie soit définie positive, ce qui impose des conditions aux constante élastique [12].

III-6.1.Rappel d'élasticité :

Une contrainte est définie comme un état de pression dans lequel se trouve un matériau lorsqu'on lui applique une ou plusieurs forces. Il s'agit d'une réaction distribuée dans la matière, par conséquent, les atomes se réorganisent pour compenser les forces extérieures [12].

On peut distinguer deux types de déformations, la déformation élastique qui est réversible et la déformation plastique qui ne l'est pas. On s'intéresse pour l'élasticité linéaire qui concerne les petites déformations proportionnelles à la sollicitation, dans cette gamme, l'allongement est proportionnel à la force dans le cas d'un étirement [13].

Les constantes élastiques se trouvent par le développement de Taylor de l'énergie totale $E(V, \delta)$ du système, avec des petites δ de réseau cristallin. Si nous considérons les vecteurs de réseau de Bravais d'une structure cristalline tétragonale comme une matrice (R), la distorsion du réseau (R') est donnée par le produit de (R) et $\delta_{xy} = \delta_{yx}$ la matrice de distorsion de symétrie $R' = R * Dt$. [13].

$$D = \begin{pmatrix} 1 + \delta_{xx} & \frac{\delta_{xy}}{2} & \frac{\delta_{xz}}{2} \\ \frac{\delta_{yx}}{2} & 1 + \delta_{yy} & \frac{\delta_{yz}}{2} \\ \frac{\delta_{zx}}{2} & \frac{\delta_{zy}}{2} & 1 + \delta_{zz} \end{pmatrix} \quad (\text{III. 4})$$

Pour réduire le nombre des indices on écrit :

$$zy \text{ et } (yz) \rightarrow 4, \quad xz \text{ et } (zx) \rightarrow 5, \quad xy \text{ et } (yx) \rightarrow 6$$

$$D = \begin{pmatrix} 1 + \delta_1 & \frac{\delta_6}{2} & \frac{\delta_5}{2} \\ \frac{\delta_6}{2} & 1 + \delta_2 & \frac{\delta_4}{2} \\ \frac{\delta_5}{2} & \frac{\delta_4}{2} & 1 + \delta_3 \end{pmatrix} \quad (\text{III. 5})$$

Nous exprimons l'énergie du système tendue au moyen d'un développement de Taylor en les paramètres de distorsion :

$$E(V, \delta) = E(V_0, 0) + V_0 \left(\sum_{i=1}^6 \tau_i \delta_i + \frac{1}{2} \sum_{i,j=1}^6 C_{ij} \delta_i \delta_j + 0(\delta)^3 \right) \quad (\text{III. 6})$$

Les termes linéaires disparaissent si la souche ne provoque pas de changements dans le volume du cristal. Dans le cas contraire, τ_i sont liés à la pression exercée sur le cristal C_{ij} sont constantes élastiques est V_0 le volume du système tétragonal sans contrainte et nous l'utilisons pour évaluer les constantes élastiques.

Pour obtenir des constants élastiques de structure Tétragonale on a utilisé la méthode de contrainte (énergie approche). Dans cette méthode, les constantes élastiques ont été calculées en appliquant aux petites déformations sur le réseau sans contrainte. Il y a six constantes élastiques indépendantes pour une symétrie tétragonale, appelées C_{11} , C_{12} , C_{13} , C_{33} , C_{44} et C_{66} . Puisque nous avons six constantes élastiques indépendantes, nous avons besoin de six contraintes différentes pour déterminer ces constantes élastiques. Les six distorsions sont décrites ci-dessous. Les trois premières distorsions sont écrites comme suit :

$$D_1 = \begin{pmatrix} 1 + \delta & 0 & 0 \\ 0 & 1 + \delta & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \quad (\text{III. 7})$$

$$D_2 = \begin{pmatrix} 1 + \delta & 0 & 0 \\ 0 & 1 + \delta & 0 \\ 0 & 0 & \frac{1}{(1 + \delta)^2} \end{pmatrix} \quad (\text{III. 8})$$

et

$$D_3 = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 + \delta \end{pmatrix} \quad (\text{III. 9})$$

Ces trois distorsions modifient le paramètre de maille dans les directions a, b et c. La symétrie du réseau contraint est donc toujours tétragonale, cependant le volume du réseau de distorsion change en utilisant D_1 et D_3 et l'énergie pour ces distorsions peut être obtenue comme :

$$E(V, \delta) = E(V_0, 0) + V_0((C_{11} - C_{12})\delta^2 + 0(\delta^3)) \quad (\text{III. 10})$$

$$E(V, \delta) = E(V_0, 0) + V_0((C_{zz})\delta^2 + 0(\delta^3)) \quad (\text{III. 11})$$

$$C_{zz} = C_{11} + C_{12} + 2C_{33} - 4C_{13} \quad (\text{III. 12})$$

et

$$E(V, \delta) = E(V_0, 0) + V_0\left(\frac{C_{33}}{2}\delta^2 + 0(\delta^3)\right) \quad (\text{III. 13})$$

Les troisièmes types de distorsions sont les distorsions orthorhombiques (D_4 et D_6) et monocliniques (D_5) et sont écrites [14]

$$D_4 = \begin{pmatrix} \left(\frac{1+\delta}{1-\delta}\right)^{\frac{1}{2}} & 0 & 0 \\ 0 & \left(\frac{1-\delta}{1+\delta}\right)^{\frac{1}{2}} & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \quad (\text{III. 14})$$

$$D_5 = \begin{pmatrix} 1 & 0 & \delta \\ 0 & 1 & \delta \\ \delta & \delta & 1 + \delta^2 \end{pmatrix} \quad (\text{III. 15})$$

et

$$D_6 = \begin{pmatrix} (1 + \delta^2)^{\frac{1}{2}} & \delta & 0 \\ \delta & (1 + \delta^2)^{\frac{1}{2}} & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \quad (\text{III. 16})$$

et l'énergie pour ces distorsions peut être obtenue comme :

$$E(V, \delta) = E(V_0, 0) + V_0((C_{11} - C_{12})\delta^2 + 0(\delta^4)) \quad (\text{III. 17})$$

$$E(V, \delta) = E(V_0, 0) + V_0(4(C_{44})\delta^2 + 0(\delta^4)) \quad (\text{III. 18})$$

et

$$E(V, \delta) = E(V_0, 0) + V_0(2(C_{66})\delta^2 + 0(\delta^4)) \quad (\text{III. 19})$$

Pour un système qui possède une structure cristalline tétragonale, L'anisotropie élastique en cisaillement peut être déterminée en calculant les deux facteurs d'anisotropies A_1 et A_2 définis comme suit [15] :

$$A_1 = 2C_{66} / (C_{11} - C_{12}) \quad (\text{III. 20})$$

et

$$A_2 = 4C_{44} / (C_{11} + C_{33} - 2C_{13}) \quad (\text{III. 21})$$

Respectivement

Les conditions mécaniques traditionnelles de stabilité dans les cristaux tétragonale sont exprimées en fonction des constantes élastiques comme suit (stabilité de Born [16]) :

$$\begin{aligned} C_{11} > 0, C_{33} > 0, C_{44} > 0, C_{66} > 0, C_{11} > |C_{12}|, \\ C_{11}C_{33} > C_{13}^2 \\ (C_{11} + C_{12})C_{33} > 2C_{13}^2 \end{aligned} \quad (\text{III. 22})$$

III.6.2 Les constants élastiques :

Le comportement d'un monocristal possédant la structure tétragonale peut être caractérisée complètement par six constantes indépendantes : C_{11} , C_{33} , C_{44} , C_{66} , C_{12} et C_{13} . Les deux premières constantes C_{11} et C_{33} représentent les résistances à la compression unidirectionnelle respectivement le long des directions principales [100] et [001] (i.e., suivant les axes principaux a et c), alors que C_{44} , C_{66} , C_{12} et C_{13} représentent les résistances aux contraintes de cisaillement. Les valeurs des six constantes élastiques calculées pour ZnSnP_2 données dans le tableau (III.4).

	C ₁₁	C ₁₂	C ₁₃	C ₃₃	C ₄₄	C ₆₆	A ₁	A ₂
ZnSnP ₂	95.5033	43.4567	51.1411	110.1232	100.0468	99.6176	3.8280	3.8723
Théorique	69[17]	52[17]	52[17]	69[17]	17[17]	17[17]		

Tableau(III.4) : Les constantes élastiques C₁₁, C₁₂, C₁₃, C₃₃, C₄₄, C₆₆ en GPa et les deux facteurs d'anisotropies A₁ et A₂ du composé ZnSnP₂.

- ✓ C_{11exp} > C_{11Thé}, C_{12exp} < C_{12Thé}, C_{13exp} ≈ C_{13Thé}, C_{33exp} > C_{33Thé}, C_{44exp} > C_{44Thé}, C_{66exp} > C_{66Thé}.
- ✓ C₃₃ est plus grand que C₁₁, révélant que la direction [100] (direction d'empilage) est facilement compressible par rapport à la direction [001]. Le composé est caractérisé par la facilité des déformations par cisaillement. Physiquement, C₄₄ représente la résistance à la déformation par rapport à une contrainte de cisaillement appliquée à travers le plan (100) dans la direction [010]. Pour calculer les modules d'élasticité isotropes (module de compressibilité B, module G, module de Young E et rapport de Poisson σ) de ZnSnP₂, nous avons employé la méthode d'homogénéisation de Voigt-Reuss-Hill [18-19-20]. Dans cette approche et pour les systèmes possédant la structure tétragonale, le module de compressibilité et le module de cisaillement sont définis en termes des constantes élastiques anisotropes par les expressions suivantes :

$$B_V = \frac{2C_{11} + 2C_{12} + 4C_{13} + C_{33}}{9} \quad (\text{III. 23})$$

$$B_R = \frac{(C_{11} + C_{12})C_{33} - 2C_{13}^2}{C_{11} + C_{12} - 4C_{13} + 2C_{33}} \quad (\text{III. 24})$$

$$G_V = \frac{4C_{11} + 2C_{33} - 4C_{13} - 2C_{12} + 12C_{44} + 6C_{66}}{30} \quad (\text{III. 25})$$

$$G_R = 15 \left(\frac{4C_{11} + 4C_{12} + 8C_{13} + 2C_{33}}{(C_{11} + C_{12})C_{33} - 2C_{13}^2} + \frac{6}{C_{11} - C_{12}} + \frac{6}{C_{44}} + \frac{3}{C_{66}} \right)^{-1} \quad (\text{III. 26})$$

$$G_H = \frac{1}{2}(G_V + G_R) \quad (\text{III. 27})$$

et
$$B_H = \frac{1}{2}(B_V + B_R) \quad (\text{III. 28})$$

Les modules de Young E et le rapport de Poisson σ sont calculés en fonction de B et G à partir des deux relations :

$$E = \frac{9BG}{(G+3B)} \quad (\text{III. 29})$$

et

$$\sigma = \frac{3B-2G}{2(3B+G)} = \frac{1}{2} \left(1 - \frac{E}{3B} \right) \quad (\text{III. 30})$$

	B _V	B _R	B _H	G _V	G _R	G _H	E _V	E _R	E _H	σ_V	σ_R	σ_H	$\frac{B_H}{G_H}$
ZnSnP ₂	65.845	65.130	65.487	70.301	46.433	58.367	155.545	112.551	134.995	0.106	0.211	0.156	1.122

Tableau(III.5) : Modules d'élasticité B_V, B_R, B_H, G_V, G_R, G_H, E_V, E_R, E_H, σ_V , σ_R , σ_H Pour ZnSnP₂ en utilisant GGA.

Pour déterminer si un matériau est fragile (cassable) ou malléable, **Pugh** [21] a proposé le

rapport $\frac{B_H}{G_H} = 1.75$ comme critère. Si $\frac{B_H}{G_H} > 1.75$ le matériau est malléable alors que si

$\frac{B_H}{G_H} < 1.75$ on dit que le matériau est fragile. Donc le matériau ZnSnP₂ fragile.

III-6.3. Calcul de la température de Debye :

La mesure de la conductivité thermique est utile pour prédire les transitions de phase [22]. Le coefficient de conductivité thermique est proportionnel à la chaleur spécifique, qui peut être calculée à partir de la température de Debye dans le modèle de Debye. La température de Debye est associée à de nombreuses propriétés physiques des solides, telles que la chaleur spécifique, les constantes élastiques et la température de fusion [23].

A basse température, les excitations vibratoires résultent uniquement des vibrations acoustiques. Par conséquent, nous pouvons calculer la température de Debye à partir des constantes élastiques plutôt que de la mesurer à partir de la chaleur spécifique à basse température.

La température de Debye θ_D peut être déterminée à partir de la vitesse sonore moyenne, v_m par :

$$\theta_D = \frac{h}{k_B} \left(\frac{3n}{4\pi} \left(\frac{N_a \rho}{M} \right) \right)^{\frac{1}{3}} v_m \quad (\text{III. 31})$$

Où h est la constante de Planck, k_B est la constante de Boltzmann, N_a est le nombre d'Avogadro, ρ est la densité de la molécule, M est le poids moléculaire, et n est le nombre d'atomes dans la

Molécule. La vitesse moyenne v_m dans les matériaux poly-cristallins est approximativement donnée par :

$$v_m = \left(\frac{1}{3} \left(\frac{2}{v_t^3} + \frac{1}{v_l^3} \right) \right)^{-\frac{1}{3}} \quad \text{Où } v_l \text{ et } v_t \text{ sont des vitesses élastiques longitudinales et transversales et}$$

peuvent être obtenues à partir de l'équation de Navier :

$$v_l = \left(\frac{3B_H + 4G_H}{3\rho} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (\text{III. 32})$$

et

$$v_t = \left(\frac{G_H}{\rho} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (\text{III.33})$$

Les valeurs de $\rho, v_l, v_t, v_m, \theta_D$ sont présentées dans le Tableau (III.6) calculées à pression nulles avec GGA. Il apparait à partir de ce Tableau que les ondes élastiques de compression (ondes longitudinales) se propagent plus vite que les ondes élastiques de cisaillement (ondes transversales). Nous constatons que la température de Debye calculée directement à partir de C_{ij} est supérieure à celle calculée à partir du code **Gibbs2**.

	v_t	v_l	v_m	θ_D
ZnSnP ₂	3681.91	5769.35	4046.52	419.27

Tableau (III.6) : Vitesse du son longitudinale, transversale et moyenne ($v_l, v_t ; v_m$ en m/s) et température de Debye (θ_D en k) pour ZnSnP₂ en utilisant GGA.

III-7. Propriétés thermodynamiques :

Les propriétés thermiques des matériaux sont la base de la physique du solide et des applications technologiques. Il devient nécessaire d'étudier les propriétés thermiques des matériaux afin d'étendre nos connaissances sur leur comportement spécifique lorsqu'ils subissent de fortes contraintes de pression ou de température. Dans notre étude, nous avons examiné l'effet de la pression et de la température sur les propriétés thermiques des matériaux semi-conducteurs.

III-7.1. Modèle de Debye :

L'effet de la pression est traité simplement, en ajoutant un terme (PV) dans la relation d'énergie et l'effet de la température nécessite l'utilisation d'un modèle thermique par l'insertion de la contribution thermique des degrés de liberté du cristal à l'énergie libre. Pour calculer les propriétés thermodynamiques des matériaux et restaurer les effets de la

température négligés par l'approximation de Born Oppenheimer, nous avons employé le modèle quasi-harmonique de Debye [24] qui est implémenté dans le programme **Gibbs2**.

Ce programme a été élaboré par Blanco et ses collègues [25,26]. La méthode du calcul utilisée dans Gibbs2 est bien décrite dans la référence [25]. Les seules données nécessaires pour faire le calcul avec ce code sont les résultats obtenus par les calculs ab-initio (l'énergie en fonction de volume $E(v)$).

III-7.2 Loi de Dulong et Petit :

La loi de Dulong et Petit stipule qu'à haute température, la capacité thermique molaire d'un solide tend vers une valeur constante et indépendante de la nature du solide, égale à $3R$ (en $J.K^{-1}.mol^{-1}$) où R est la constante des gaz parfaits. Elle est nommée d'après les physiciens français Louis Dulong et Alexis Thérèse Petit pour leurs travaux expérimentaux sur la chaleur spécifique en 1819.

III-7.3 Formalisme du Modèle Quasi Harmonique de Debye :

Étant donné l'énergie d'un solide (E) en fonction du volume moléculaire (V), le programme Gibbs2 utilise le modèle quasi-harmonique de Debye pour générer la température de Debye θ_D et obtenir la fonction de Gibbs hors-équilibre $G^*(V, P, T)$, la minimisation de G^* mène à l'équation d'état thermique (EOS) $V(P, T)$ et le potentiel chimique $G(P, T)$ de la phase correspondante.

D'autres propriétés macroscopiques sont également dérivées en fonction de P et T à partir des relations thermodynamiques classiques.

La fonction de Gibbs hors équilibre $G^*(V, P, T)$ est donnée sous la forme [25 ,26]

$$G^*(x, V; P, T) = E_{sta}(x, V) + PV + F_{vib}^*(x, V; T) + F_{el}^*(x, V; T) \quad (III.34)$$

Où $E_{sta}(x, V)$ est l'énergie statique (obtenue par le calcul ab-initio), PV correspond à la condition hydrostatique, $F_{vib}^*(x, V; T)$ et $F_{el}^*(x, V; T)$ sont les énergies libres vibrationnelles et électroniques hors-équilibre.

Selon la thermodynamique standard, si le système est tenu à une température fixe T et subit une pression hydrostatique constante P , l'état d'équilibre est celui qui réduit au minimum l'énergie de Gibbs hors équilibre de cette phase [27].

$$G^*(P, T) = \min_{x, V} G^*(x, V; P, T) \quad (\text{III.35})$$

Par conséquent, la fonction de Gibbs $G^*(V; P, T)$ peut être minimisée par rapport au volume V .

$$\frac{\partial G^*}{\partial V} = 0 = -P_{sta} + P - P_{th} \quad (\text{III.36})$$

Où $P_{sta} = \frac{\partial E_{sta}}{\partial V}$ est la pression statique ; $P_{th} = \frac{\partial F_{vib}^*}{\partial V}$ est la pression appliquée. La résolution de l'équation(III.33) donne l'équation d'état thermique(EOS).

L'énergie vibrationnelle F_{vib}^* est donnée dans l'approximation quasi-harmonique en termes de la densité d'états de phonons (ou la densité d'états vibrationnelles) $g(w)$:

$$F_{vib}^* = \int_0^{\infty} \left[\frac{w}{2} + k_B T \ln(1 - e^{-\frac{w}{k_B T}}) \right] g(w) \partial w \quad (\text{III.37})$$

$$F^*(x, V; T) = E_{sta}(x, V) + F_{vib}^*(x, V; T) \quad (\text{III.38})$$

Le modèle de Debye [28] représente une approche approximative du spectre des phonons fréquemment utilisée. IL ignore la nature corpusculaire discontinue du solide et le considère comme un milieu élastique isotrope et continu. Dans un tel milieu, c'est des ondes acoustiques qui se propagent et ne souffrent pas de dispersion. Les fréquences sont linéairement proportionnelles au vecteur d'onde. Les $3n$ branches de phonons sont alors remplacées par trois branches acoustiques avec la même relation $w = C_D k$. C_D : est la vitesse du son dans le solide considéré. Le nombre total des modes de vibrations doit être égal à $3n$ ce qui impose un vecteur d'onde limité k qui est le rayon d'une sphère qui contient exactement n vecteurs d'ondes. La densité d'états des phonons prend alors une forme quadratique :

$$g_{Debye}(\omega) = \begin{cases} 9n\omega^2 / \omega_D^3 & \text{si } \omega < \omega_D \\ 0 & \text{si } \omega \geq \omega_D \end{cases} \quad (\text{III.39})$$

ω_D est la fréquence de Debye, reliée directement à la température de Debye :

$$\theta_D = \frac{\omega_D}{k_B} = \frac{1}{k_B} \left(\frac{6\pi^2 n}{V} \right)^{\frac{1}{3}} v_0 \quad (\text{III.40})$$

Dans le modèle quasi-harmonique de Debye, θ_D est en fonction du volume, et le coefficient de Grüneisen :

$$\gamma = - \frac{\partial \ln \theta_D}{\partial \ln V} \quad (\text{III.41})$$

L'insertion de $g_{Debye}(\omega)$ dans les expressions quasi-harmoniques donne les propriétés

Thermodynamiques suivantes (l'énergie libre de Gibbs de Helmholtz (F), entropie (S), la capacité calorifique à volume constant (C_V) et le coefficient de dilatation thermique α sont exprimés :

$$F = E_{sta}(x, V) + \frac{9}{8} n K_B T \theta_D + 3n K_B T \ln \left(1 - e^{-\frac{\theta_D}{T}} \right) - n K_B T D \left(\frac{\theta_D}{T} \right) \quad (\text{III.42})$$

$$S = -3n K_B \ln \left(1 - e^{-\frac{\theta_D}{T}} \right) + 4n K_B D \left(\frac{\theta_D}{T} \right) \quad (\text{III.43})$$

$$C_V = 12n k_B D \left(\frac{\theta_D}{T} \right) - \frac{9n k_B \frac{\theta_D}{T}}{e^{\frac{\theta_D}{T}} - 1} \quad (\text{III.44})$$

$$\alpha = - \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P = \frac{\gamma C_V}{B_T V} \quad (\text{III.45})$$

Où B_T est le module de compressibilité isotherme et n est le nombre d'atomes par maille primitive, et D représente l'intégrale de Debye :

$$D(x) = \frac{3}{x^3} \int_0^x \frac{y^3 e^{-y}}{1 - e^{-y}} dy \quad (\text{III.46})$$

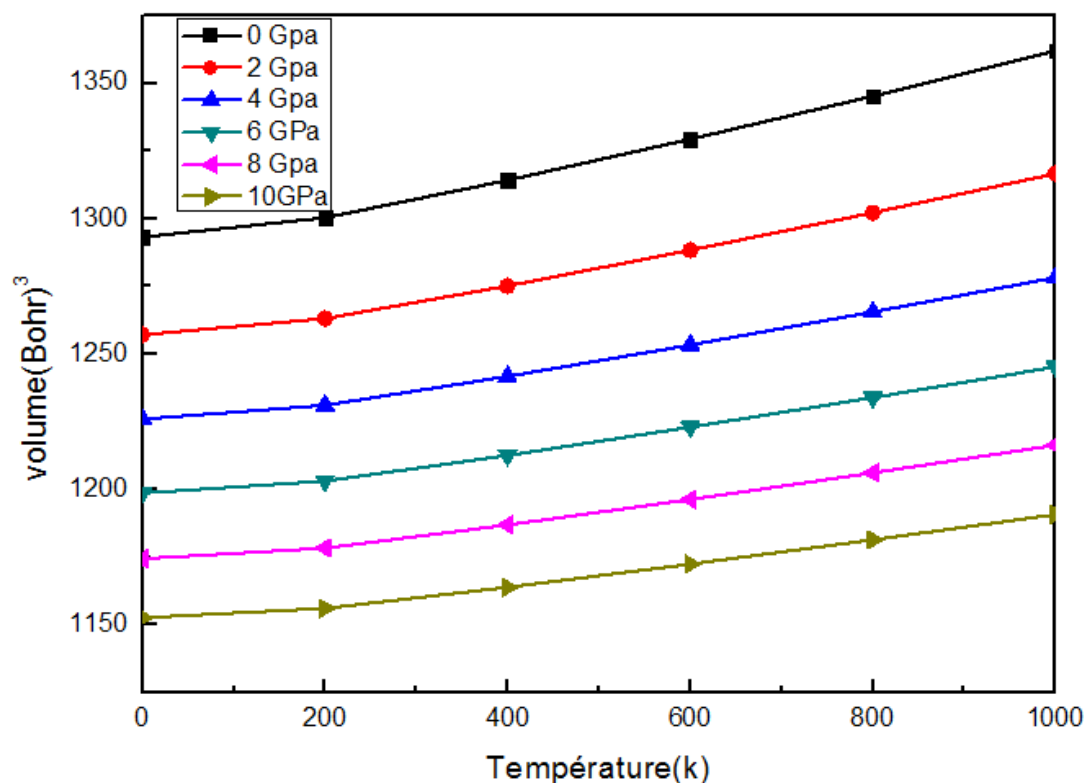
Le calcul des quantités thermiques en fonction de la pression et de la température des composés ZnSnP_2 à partir du modèle quasi harmonique de Debye utilisant les données $E(V)$ (énergie totale E et volume V) de la cellule primitive comme des données d'entrée dans le programme de Gibbs2. Ces valeurs E et V sont déterminées dans la partie précédente des propriétés structurales à l'état fondamental $T = 0$ et $P = 0$ dans le cadre de l'approximation GGA en utilisant le code Wien2k.

III-7.4. Effet de la température et de la pression :

Nous avons présenté nos résultats des paramètres thermiques en fonction de la pression et la température pour le composé ZnSnP_2 . Ces quantités thermiques sont déterminées dans la gamme de température 0 à 1000K et de pression 0 à 10 GPa.

III-7.4. 1. Volume de réseau et le module de compressibilité :

La variation du volume de réseau en fonction de la température à différentes pressions pour le composé ZnSnP_2 est illustrée dans la Figure (III.9). On remarque que le volume de réseau augmente légèrement quand la température augmente à une pression donnée. De l'autre côté, lorsque la pression augmente le volume décroît c.-à-d. le volume de réseau diminue à une température donnée et par conséquent le taux d'augmentation du volume de réseau avec la température diminue avec la croissance de pression, la température peut provoquer l'expansion et la pression peuvent supprimer cet effet. Les valeurs calculées du volume de réseau pour le composé ZnSnP_2 à $T=400$ K et $P=0$ GPa est égales à 1314.2919 (Bohr)³ respectivement.



Figure(III.9) : Variation du volume de réseau en fonction de la température à différentes pressions pour ZnSnP_2 .

Le module de compressibilité est une propriété qui définit la résistance au changement de volume lorsqu'il est comprimé. L'évolution du module de compressibilité en fonction de la température et la pression est exhibée dans la Figure (III.10). Dans la Figure (III.10) (a), le module de compressibilité diminue considérablement quand la température s'élève. Les effets de la température sur le module de compressibilité apparaissent à diverses valeurs de pression. Selon la Figure (III.10) (b), on voit que le module de compressibilité augmente linéairement avec la pression pour toute température étudiée. Les valeurs calculées du module de compressibilité à $T = 400 \text{ K}$ et $P = 0 \text{ GPa}$ pour le composé ZnSnP_2 est égale à 61.9382 GPa respectivement.

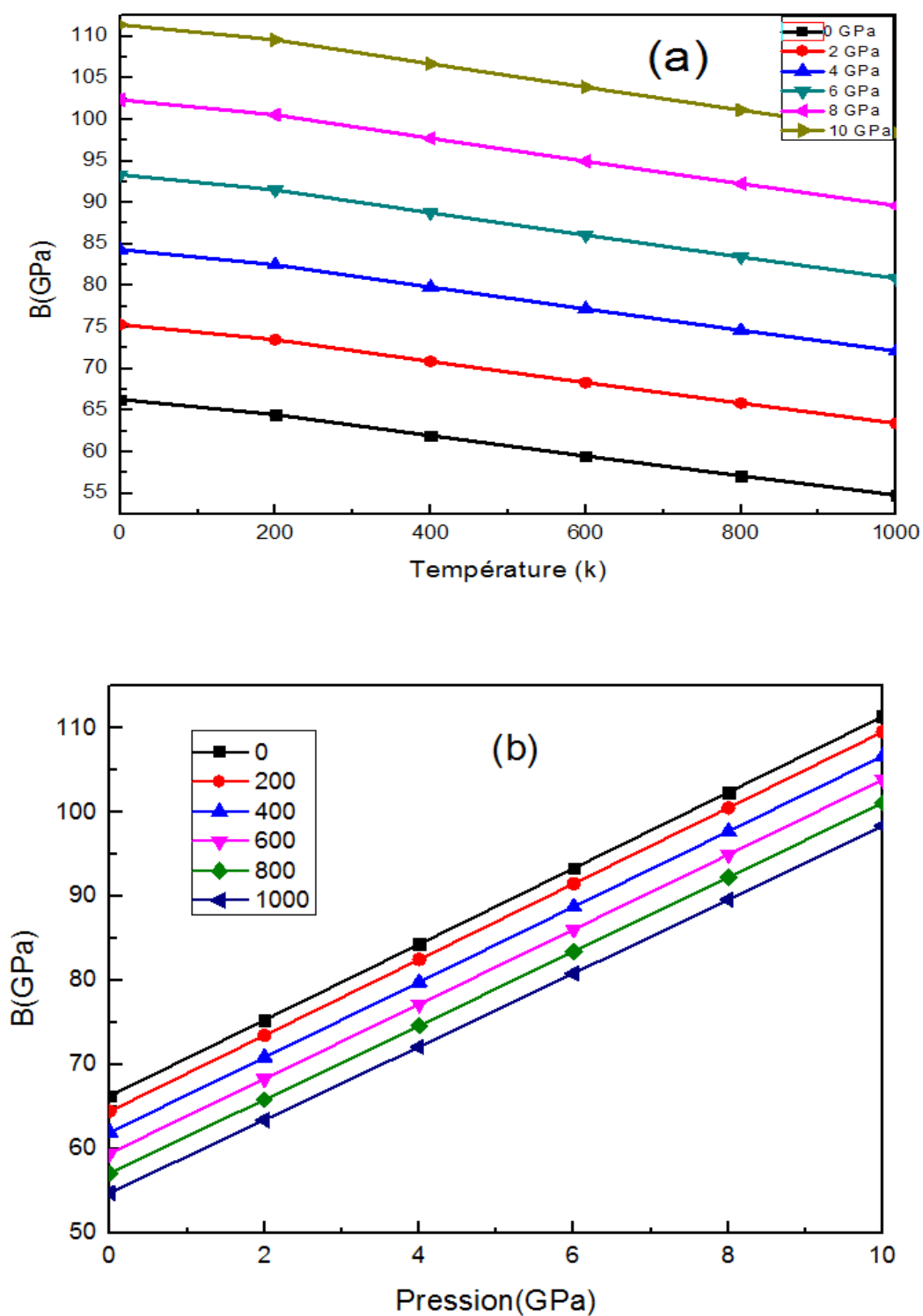


Figure (III.10) : Variation du module de compressibilité en fonction de la température et de la pression pour ZnSnP_2 avec GGA.

III-7.4.2. Coefficient de dilatation thermique α :

Le coefficient de dilatation thermique reflète la dépendance entre la température et le volume. La Figure (III.11) montre la variation du coefficient de dilatation thermique en fonction de la température à différentes pressions pour le composé ZnSnP_2 . D'après cette figure, nous avons noté qu'à une pression donnée la dilatation thermique augmente linéairement avec l'augmentation de la température jusqu'à la température 200 K. À partir de $T > 200$ K, la dilatation thermique augmente lentement avec la croissance de la température et devient presque linéaire, alors dans ce cas les hautes températures n'affectent pas la dilatation thermique. Nous avons observé aussi que la dilatation thermique est sensible à l'augmentation de la température pour $P = 0$ GPa. À une température donnée, le coefficient de dilatation thermique diminue avec l'augmentation de la pression. Les valeurs calculées du coefficient de dilatation thermique pour le composé ZnSnP_2 à $T = 400$ K et $P = 0$ GPa sont égales à $5.5783 \cdot 10^{-5} \text{ K}^{-1}$ respectivement.

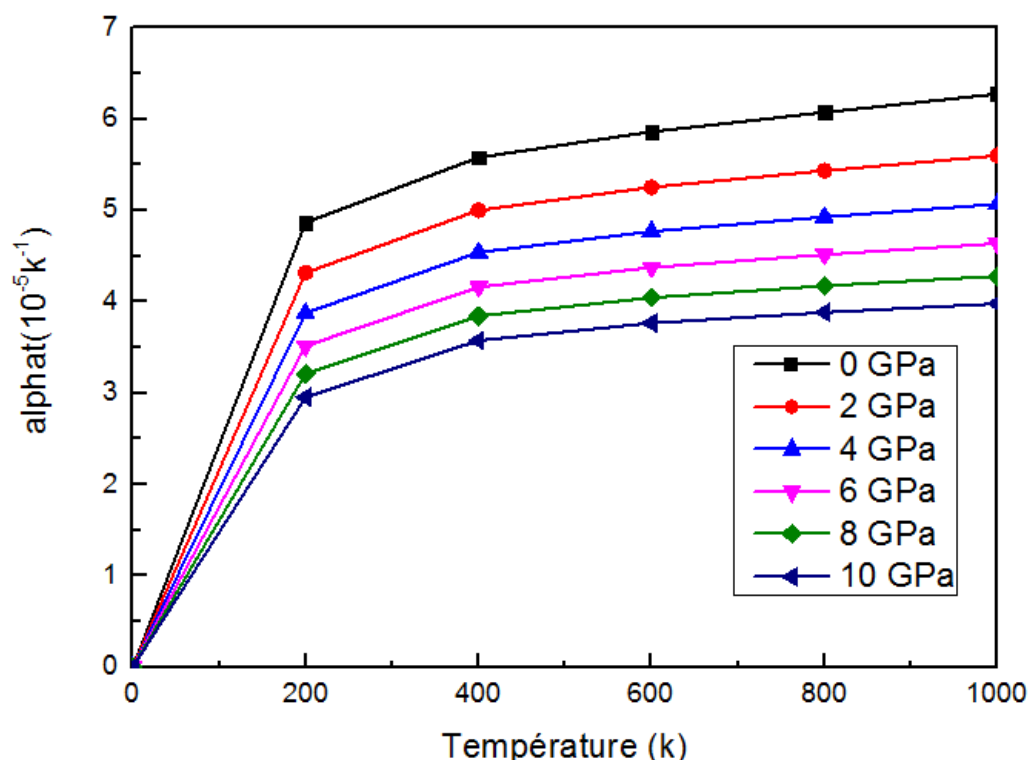


Figure (III.11) : Variation du coefficient de la dilatation thermique en fonction de la température à différentes pressions pour ZnSnP_2 avec GGA.

III-7.4.3. La capacité calorifique à volume constant C_V et à pression constante C_P :

La capacité calorifique d'une substance donne un aperçu essentiel de ses propriétés vibrationnelles. La connaissance de ce paramètre est obligatoire pour beaucoup d'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 le composé $ZnSnP_2$ est illustrée sur la Figure (III.12). Lorsque la température augmente, les valeurs de la capacité calorifique augmentent rapidement aux faibles températures, puis augmentent lentement aux températures élevées. À haute température, la capacité calorifique C_V est assez proche de la limite classique de Dulong et Petit. Nous avons observé aussi qu'à une valeur de température donnée, la capacité calorifique diminue presque linéairement avec la croissance de la pression appliquée. Les valeurs calculées de la capacité calorifique à volume constant C_V à $T = 400$ K et $P = 0$ GPa pour le composé $ZnSnP_2$ est égales à $96.3653 \text{ J mol}^{-1}\text{K}^{-1}$ respectivement

La variation de la capacité calorifique à pression constante C_P en fonction de la température pour $ZnSnP_2$ est illustrée dans la Figure (III.13). Cette variation de C_P pour le composé étudié présente des caractéristiques similaires. En augmentant la température, le comportement de variation des valeurs de C_P à plus basse température est similaire à celle de C_V . Cependant, dans le domaine des hautes températures il augmente avec l'augmentation de la température. À une température donnée, la valeur de C_P décroît en augmentant la pression. Les valeurs calculées de la capacité calorifique à pression constante C_P à $T = 400$ K et $P = 0$ GPa pour le composé $ZnSnP_2$ est égales à $100.8863 \text{ J mol}^{-1}\text{K}^{-1}$ respectivement.

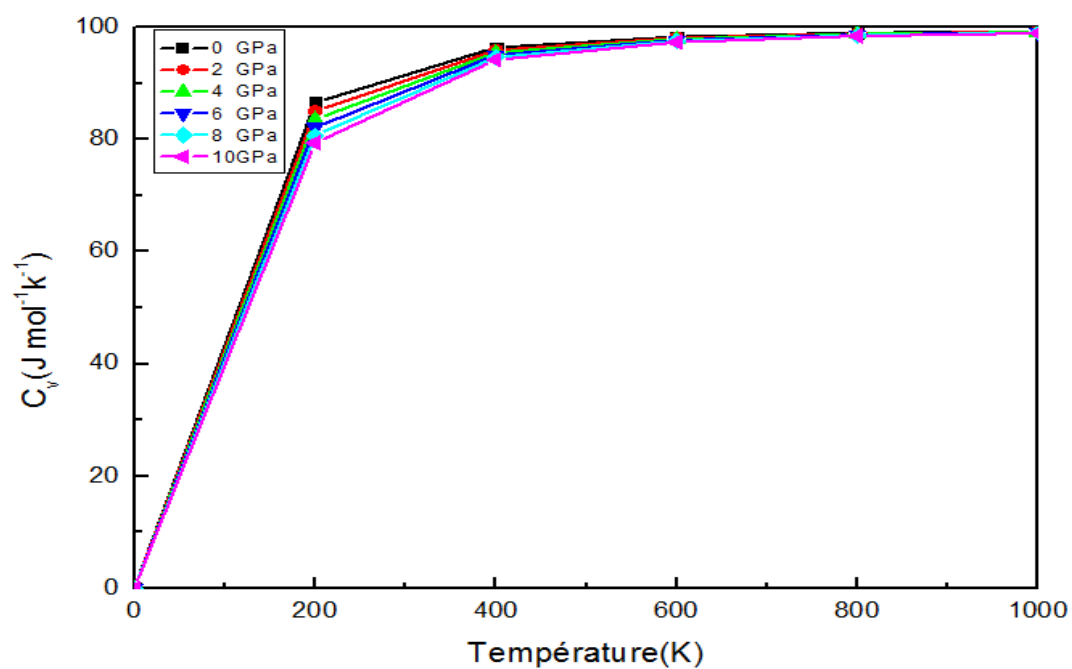


Figure (III.12) : Variation de la capacité calorifique à pression constante en fonction de la température à différentes pressions pour ZnSnP_2 .

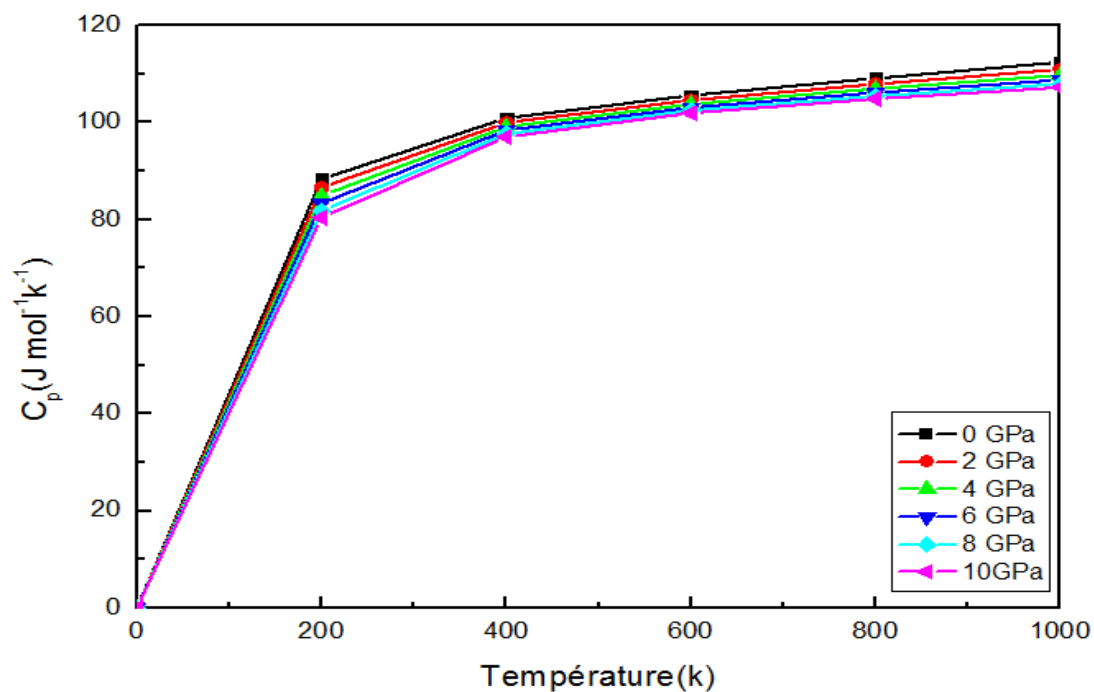


Figure (III.13) : Variation de la capacité calorifique à pression constante en fonction de la température à différentes pressions pour ZnSnP_2 .

III-7.4.3.L'entropie du système S :

Désigné par le symbole S sur une échelle microscopique, l'entropie peut être définie comme une mesure du désordre d'un système. Les résultats de calcul de l'entropie en fonction de la température à différentes pressions pour le composé ZnSnP_2 est illustré sur la figure (III.14). On remarque que l'entropie augmente presque linéairement avec l'augmentation de la température et diminue avec chaque valeur de pression donnée. Les valeurs calculées de l'entropie à $T=400$ K et $P=0$ GPa pour ZnSnP_2 est égal à 305.0482 J/mol*K, respectivement.

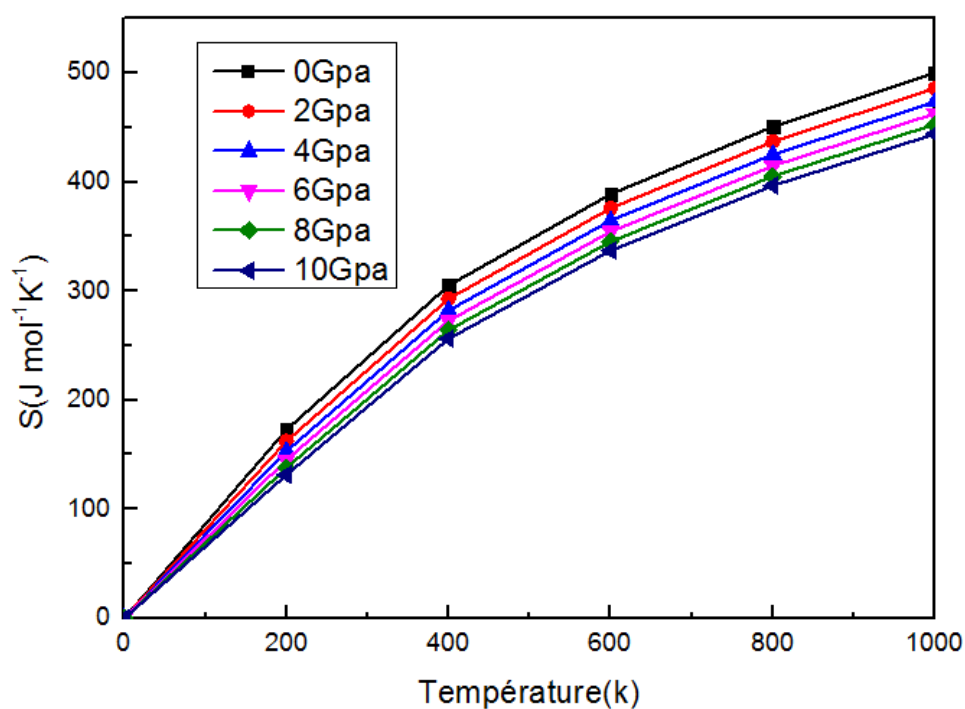


Figure (III.14) : Variation de l'entropie en fonction de la température à différentes pressions pour ZnSnP_2 avec GGA.

III-7.4.4. La température de Debye θ_D :

La température de Debye θ_D est une propriété thermique qui est étroitement liée avec beaucoup de propriétés physiques telles que des constantes élastiques, chaleur spécifique et la température de fusion. Nous avons noté dans la figure (III.15) que la température de Debye presque constante de 0 à 200 K et diminue de façon linéaire avec l'augmentation de température à partir de $T > 200$ K. Il est aussi démontré que lorsque la température est constante, la température de Debye augmente linéairement avec la pression appliquée. La figure (III.15) montre une augmentation linéaire de température de Debye avec l'augmentation de pression, et à une pression donnée, la température de Debye diminue avec l'augmentation de la température. Par conséquent la fréquence de vibration des particules change sous effets de pression et de température. Les valeurs calculées de la température de Debye à $T = 400$ K et $P = 0$ GPa pour ZnSnP_2 est égal à 334.75 K, respectivement.

Les paramètres thermiques à 0 et 400 K : le coefficient de dilatation thermique α ; la contribution vibrationnelle au volume et à la pression des capacités calorifiques constantes (C_v et C_p) ; le module de compressibilité B en GPa ; la température de Debye (Θ_D) ; et l'entropie S sont énumérés dans le Tableau (III.7).

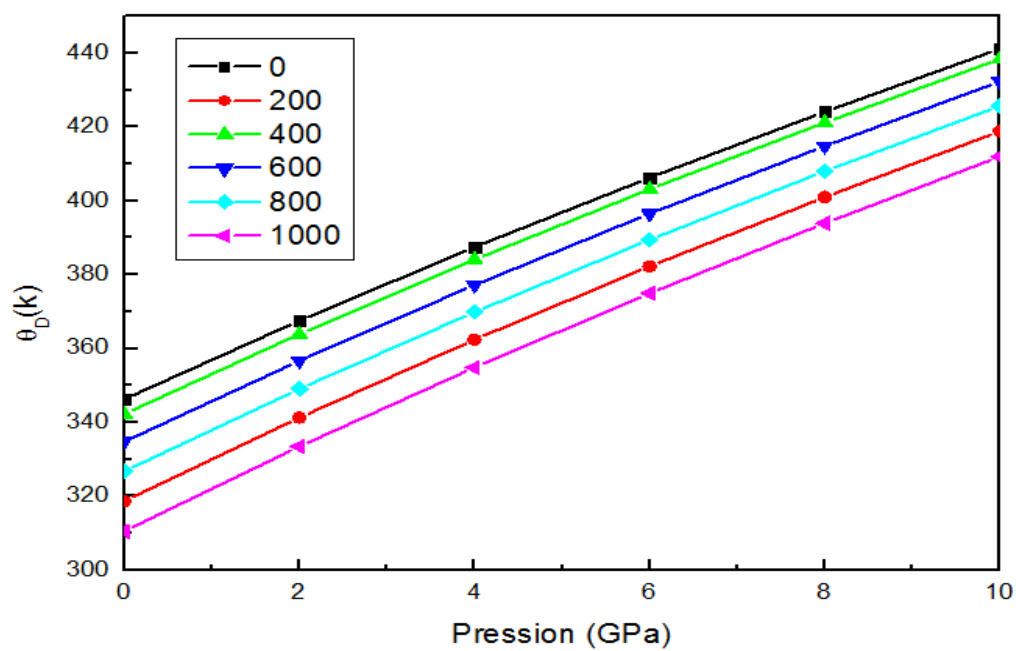
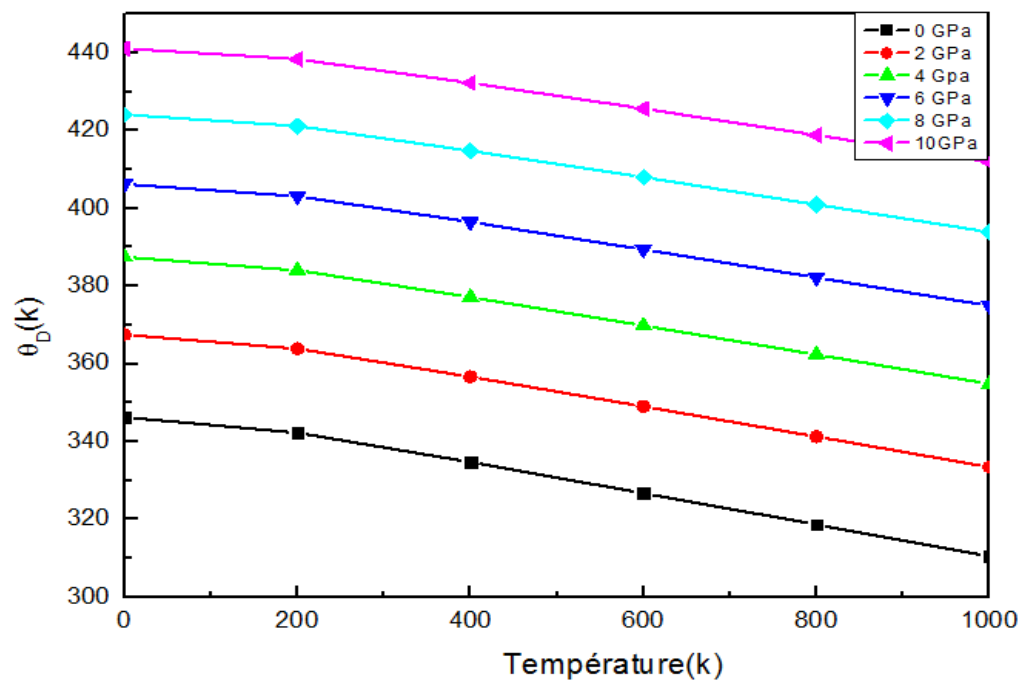


Figure (III-15) : Variation de la température de Debye en fonction la température et la pression pour ZnSnP₂.

	T	α	C_v	C_p	B	θ_D	S
ZnSnP ₂	0	0	0	0	63.86	336.67	0
	400	5.5783	96.3653	100.8863	61.9382	334.75	305.0482

Tableau (III.7) : Les Paramètres thermiques à 0 et 400 K : le coefficient de dilatation thermique α ; la contribution vibrationnelle au volume et à la pression des capacités calorifiques constantes (C_v et C_p en $J mol^{-1} K^{-1}$) ; module de compressibilité B en GPa ; température de Debye (θ_D) et l'entropie S ($J mol^{-1} K^{-1}$)

Références :

- [1] Blaha P., Schwarz K., Madsen G., Kvasnicka D., Luitz J., Wien2k, An Augmented Plane Wave Plus Local Orbitals Program for Calculating Crystal Properties, Techn(2001).
- [2] J. P. Perdew, Y. Wang, "Accurate et simple analytic representation of the electron-gas correlation energy", Phys. Rev. B 45, 13244-13249 (1992).
- [3] J. P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof, "Generalized Gradient Approximation Made Simple", Phys. Rev. Lett. 77, 3865-3868 (1996).
- [4] A. D. Becke et E. R. Johnson, J. chem. Phys.124. 221101(2006).
- [5] J. D. Pack et H. J. Monkhorst, Phys. Rev. B 16, 1748 (1977).
- [6] H. J. Monkhorst et J. D. Pack, Phys. Rev, B 13, 5188 (1976).
- [7] F. D. Murnaghan, Proc. Nat. Acad. Sci.USA 30, 244 (1944).
- [8] Vaipolin A A, Goryunova N A, Kleshchinskii L I, Loshakova G V and Osmanov E O Phys. Status Solidi B 29435(1968).
- [9] St-Jean P, Seryogin G A et Francoeur S. Phys. Lett. 96 231913(2010).
- [10]M.Benhamida,Thèse Doctorat, université de SETIF(2014).
- [11]H.Langueur, Thèse Doctorat, université de SETIF(2014).
- [12]N.W.Ashcoft,N. D.Mermin, solide State physics,Saunders College :philadelphia (1976).
- [13] S.S Fatima,thèse de doctorat , université de SETIF(2010).
- [14]Morteza.Jamal.A Package for calculating elastic tensore of tétragonal Phases by using seconde-order derivative with WIEN2K Package,User's guide,tétragonal-elast 13.2(Relaes 27.08.2013)
- [15] A. Al-Ghaferi, P. Müllner, H. Heinrich, G. Kostorz, J.M.K. Wiezorek, Acta Mater 54 881 (2006).

- [16] A.R. Oganov, J.P. Brodholt, G.D. Price, Ab-initio theory of thermo-elasticity and phase transitions in minerals, Energy Modelling in Minerals, EMU Notes in Mineralogy, vol. 4, Chap, p.83(2002).
- [17] A.S. Poplavnoi, Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Fiz. 29(8)5(1986).
- [18] W. Voigt, Lehrbuch der Kristallphysik. Leipzig: Teubner; (1928).
- [19] A. Reuss, Z. Angew. Math. Mech, 9, 49(1929).
- [20] R. Hill, Proc. Phys. Soc. A, 65, 349(1952).
- [21] S. F. Pugh, Phil. Mag. 45, 823, 823 (1954).
- [22] I.R. Shein, A.L. Ivanovskii, Solid State Commun. 151, 1165 (2011).
- [23] P. Ravindran, L. Fast, P.A. Korzhavyi and B. Johansson, J. Appl. Phys. 84, 4891 (1998).
- [24] M. A. Blanco, E. Francisco and V. Luaña, Comput. Phys. Commun 158, 57 (2004).
- [25] A. Otero-de-la-Roza, D. Abbasi-Pérez, and V. Luaña, Comput. Phys. Commun 182, 2232 (2011).
- [26] A. Otero-de-la-Roza, et V. Luaña, Comput. Phys. Commun 182, 1708 (2011).
- [27] A. A. Maradudin, E. W. Montroll, G. H. Weiss, I. P. Ipatova, Academic Press (1971).
- [28] L. A. Girifalco, Oxford University Press 62 (2000).

Conclusion :

Au cours de ce travail, nous avons étudié les propriétés structurales, électroniques, élastiques et thermodynamiques du composé ZnSnP_2 qui constitue le composé ternaire. Les calculs ont été effectués par la méthode ab-initio dite des ondes planes augmentées linéarisées (FP-LAPW) dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT).

Notre travail est réparti en quatre parties. La première partie concerne une étude détaillée des propriétés structurales, deuxième partie est consacrée aux propriétés électroniques, la troisième partie est une étude des propriétés élastiques et la dernière partie est une étude des propriétés thermodynamiques du composé ZnSnP_2 .

Nos résultats concernant les propriétés structurales telles que le paramètre du réseau et le module de compressibilité et l'énergie minimale obtenus par LDA sont en accord avec les valeurs théoriques.

L'étude des structures de bandes électroniques nous a permis de conclure que le gap est direct pour ZnSnP_2 . Les valeurs calculées des bandes interdites de ce composé en utilisant (GGA) et (mBJ) concordent bien avec les données théoriques.

Les propriétés thermodynamiques sont prédites par le modèle quasi harmonique de Debye dans la gamme de pression de 0 à 10 GPa et de température de 0 à 1000 K. Cette étude nous a permis d'avoir une idée globale sur l'effet de la température et de la pression sur certains paramètres macroscopiques comme le volume, le module de compressibilité B , les capacités calorifiques C_v et C_p , le coefficient de dilatation thermique α , l'entropie S et la température de Debye.

Si l'on compare les modules de compressibilité calculés à partir des C_{ij} ($B_V=65.848$, $B_R=65.130$, $B_H=65.487$) avec celui de même matériau, obtenus à partir des équations d'états EoS on peut constater un accord entre les valeurs de $B=67.269$ (61.012) en se basant sur la méthode GGA(LDA). Cette correspondance entre les valeurs de B calculées à partir des C_{ij} et celles calculées à partir des EOS donne une idée générale concernant la fiabilité de nos calculs des C_{ij} .

ملخص:

هذا العمل يتمثل في الدراسة النظرية للخصائص البنيوية والالكترونية والمرونية والترموديناميكية للعنصر $ZnSnP_2$, بطرق ab-initio المعتمدة على طريقة الأمواج المستوية المتزايدة خطيا (FP-LAPW) و التي تركز على نظرية الكثافة الدالية (DFT) استعملنا تقريب كثافة الموضع (LDA) و تقريب التدرج المعمم (GGA) لأجل حساب كمون التبادل – الارتباط (XC) قمنا بحساب الخواص البنيوية النتائج المحصل عليها متوافقة مع النتائج النظرية المتوفرة. و لدراسة الخصائص الالكترونية استخدمنا أيضا GGA- mBJ و لدراسة الخصائص الترموديناميكية استخدمنا **Gibbs2**.

الكلمات المفتاحية: تقريب المبدأ الأول ab-initio نظرية الكثافة الدالية DFT , طريقة الأمواج المستوية المتزايدة خطيا FP-LAPW | نصاب النواقل, Chalcopyrite.

Abstract :

This work relates to the theoretical study with ab-initio methods of the structural elastic, thermodynamic, and electronic properties of the $ZnSnP_2$. We have used the FP-LAPW based on density functional theory (DFT). We employed the local density approximation (LDA) and generalized gradient approximation (GGA) for the exchange-correlation (XC) potential to calculate structural proprieties. The results obtained are in agreement with the available theoretical data. Moreover, we used GGA and mBJ approximation to calculate the electronic properties; also we used **Gibbs2** to calculate the thermodynamic properties.

Keywords: ab-inition, DFT, FL-LAPW, Semi-Conductors, Chalcopyrite.

Résumé :

Le présent travail concerne l'étude théorique par des méthodes ab-initio des propriétés structurales, élastiques, thermodynamiques et électroniques de $ZnSnP_2$. On a utilisé la méthode (FP-LAPW) qui se base sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT). Nous avons utilisé l'approximation de la densité locale (LDA) et l'approximation du gradient généralise (GGA) pour le terme du potentiel d'échange et de corrélation (XC) afin de calculer les propriétés structurales. Les valeurs obtenues sont en accord avec les résultats théoriques. Aussi nous avons utilisé GGA, mBJ pour calculer les propriétés électroniques, nous avons aussi utilisé **Gibbs2** pour calculer les propriétés thermodynamiques.

Mots clés : ab-initio, DFT, FP-LAPW, Semi-Conducteur , Chalcopyrite.