

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

FACULTE : DES SCIENCES  
DEPARTEMENT DE PHYSIQUE  
N°: PhMat 20/2019



DOMAINE : Sciences de la matière  
FILIERE : Physique  
OPTION : Physique des Matériaux

Mémoire présenté pour l'obtention  
Du diplôme de Master Académique

Par: ZANAT Soulaf

**THEME**

**Contribution à l'étude des propriétés structurales et  
thermodynamiques des composés LiZnP, LiZnAs et  
LiZnSb.**

Soutenu le 02/07 /2019 devant le jury composé de:

<b>Dr. N. BAADJI</b>	<b>MCA Université de M'sila</b>	<b>Président</b>
<b>Dr. D. ALLALI</b>	<b>MCB Université de M'sila</b>	<b>Rapporteur</b>
<b>Dr. M.A. GHEBOULI</b>	<b>MCB Université de M'sila</b>	<b>Examineur</b>

**Année universitaire : 2018/2019**

## **Remerciements**

*Tout d'abord je remercie Dieu tout puissant de m'avoir donnée la force, la volonté, et le privilège d'étudier et de suivre le chemin de la science, ensuite je remercie Monsieur Allali Djamel, de m'avoir encadrée et pour ses conseils, je le remercie également pour la liberté et la confiance qu'elle m'a toujours accordée.*

*Merci également à tous les professeurs du département de physique, pour qui j'ai un grand respect ainsi que tous les membres du jury.*

*En fin je remercie chaleureusement ma famille et en particulier mes parents, pour l'encouragement constant et leur aide morale sans retenue tout au long de mes études.*

## *Dédicace*

*Je dédie ce travail à :*

*Ma mère et mon père (ALLAH yahfadhom).*

*Mes chers frères.*

*Toute ma famille.*

*Mes amis et collègues.*

*A tous qui m'ont aidé de près ou de loin.*

# Nomenclature

Abréviations les plus couramment utilisées :

**DFT** : Théorie de la fonctionnelle de la densité (*Density Functional Theory*)

**LDA** : Approximation de la densité locale (*Local Density Approximation*)

**LSDA** : Approximation de la densité de spin locale (*Local Spin Density Approximation*)

**GGA** : Approximation du gradient généralisé (*Generalized Gradient Approximation*)

**APW** : Onde plane augmentée (*Augmented Plane Wave*)

**LAPW** : Ondes planes augmentées linéarisées (linearised augmented plane wave)

**FP-(L) APW+lo**: full potential – (Linearized) Augmented Plane Wave plus local orbitals

**SCF**: Self Consistent Field

**EOS**: Equation d'état (*Equation of state*)

**$B_0$**  :Module de compressibilité (*Bulk modulus*)

**$B'$**  :Dérivée par rapport à la pression du module de compressibilité

**$E_{xc}$**  :Energie d'échange-corrélation (*Exchange-Correlation energy*)

**Liste des figures**

<b>Figure 1.1:</b> Schéma des calculs self consistant de la Théorie Fonctionnelle de la Densité.	17
<b>Figure 2.1:</b> Schéma de la division de la maille unité en sphères atomiques (région des sphères muffin-tin) et en région interstitielle (région <i>I</i> ) pour le cas de deux atomes.	21
<b>Figure 2.2:</b> Organigramme du code Wien2k.	26
<b>Figure 3.1:</b> la maille conventionnelle du composé LiZnP.	33
<b>Figure 3.2:</b> Variation de l'énergie totale en fonction du volume de la maille primitive obtenue en utilisant la GGA et la LDA pour LiZnP.	35
<b>Figure 3.3:</b> Variation de l'énergie totale en fonction du volume de la maille primitive obtenue en utilisant la GGA et la LDA pour LiZnAs.	36
<b>Figure 3.4:</b> Variation de l'énergie totale en fonction du volume de la maille primitive obtenue en utilisant la GGA et la LDA pour LiZnSb.	37
<b>Figure 3.5:</b> La dépendance du paramètre de réseau des composés LiZnP, LiZnAs et LiZnSb de la pression en utilisant la GGA.	40
<b>Figure 3.6:</b> La dépendance du paramètre de réseau des composés LiZnP, LiZnAs et LiZnSb de la pression en utilisant la LDA.	40
<b>Figure 4.1:</b> Effet de la température et de pression sur le paramètre de maille pour LiZnP.	46
<b>Figure 4.2:</b> Effet de la température et de pression sur le paramètre de maille pour LiZnAs.	47
<b>Figure 4.3:</b> Effet de la température et de pression sur le paramètre de maille pour LiZnSb.	47
<b>Figure 4.4:</b> Effet de la température et de pression sur le module de compressibilité B pour LiZnP.	48
<b>Figure 4.5:</b> Effet de la température et de pression sur le module de compressibilité B pour LiZnAs.	49
<b>Figure 4.6:</b> Effet de la température et de pression sur le module de compressibilité B pour LiZnSb.	49
<b>Figure 4.7:</b> Variation du coefficient de dilatation thermique de LiZnP en fonction de la température à différentes pressions ; 0, 10, 20, 30 GPa.	51

<b>Figure 4.8:</b> Variation du coefficient de dilatation thermique de LiZnAs en fonction de la température à différentes pressions ; 0, 10, 20, 30 GPa.	51
<b>Figure 4.9:</b> Variation du coefficient de dilatation thermique de LiZnSb en fonction de la température à différentes pressions ; 0, 10, 20, 30 GPa.	52
<b>Figure 4.10:</b> Variation de la capacité calorifique à volume constante ( $C_V$ ) de LiZnP en fonction de la température à différentes pressions ; 0, 10, 20, 30 GPa.	53
<b>Figure 4.11:</b> Variation de la capacité calorifique à volume constante ( $C_V$ ) de LiZnAs en fonction de la température à différentes pressions ; 0, 10, 20, 30 GPa.	54
<b>Figure 4.12:</b> Variation de la capacité calorifique à volume constante ( $C_V$ ) de LiZnSb en fonction de la température à différentes pressions ; 0, 10, 20, 30 GPa.	54
<b>Figure 4.13:</b> Variation de la capacité calorifique à pression constante ( $C_P$ ) de LiZnP en fonction de la température à différentes pressions ; 0, 10, 20, 30 GPa.	55
<b>Figure 4.14:</b> Variation de la capacité calorifique à pression constante ( $C_P$ ) de LiZnAs en fonction de la température à différentes pressions ; 0, 10, 20, 30 GPa.	56
<b>Figure 4.15:</b> Variation de la capacité calorifique à pression constante ( $C_P$ ) de LiZnSb en fonction de la température à différentes pressions ; 0, 10, 20, 30 GPa.	56
<b>Figure 4.16:</b> Variation de la température de Debye de LiZnP en fonction de la température à différentes pressions ; 0, 10, 20, 30GPa.	57
<b>Figure 4.17:</b> Variation de la température de Debye de LiZnAs en fonction de la température à différentes pressions ; 0, 10, 20, 30GPa.	58
<b>Figure 4.18:</b> Variation de la température de Debye de LiZnSb en fonction de la température à différentes pressions ; 0, 10, 20, 30GPa.	58

## Liste des tableaux

<b>Tableau 3.1:</b> Les paramètres de calcul pour les composés LiZnX (X=P, As et Sb).	32
<b>Tableau 3.2:</b> Les paramètres du réseau ( $\alpha_0$ , en unité Angstrom), le module de compressibilité ( $B_0$ , en unité GPa) et sa dérivé $B'$ pour les composé LiZnP, LiZnAs et LiZnSb.	38
<b>Tableau 3.3:</b> Les coefficients de pression linéaires et quadratiques des paramètres de réseau pour les composés LiZnP, LiZnAs et LiZnSb en utilisant la LDA et la GGA.	39

## **Table des matières**

Remerciements.

Dédicaces.

Nomenclature

Liste des figures.

Liste des tableaux

### **Introduction générale**

1.1 Introduction. 02

1.2 Objectif de la mémoire. 03

1.3 La structure de la mémoire. 04

Bibliographies. 05

### **Première partie : Cadre théorique**

#### **Chapitre 1 : Théorie de la fonctionnelle de densité (DFT)**

1.1 Introduction. 08

1.2 Equation de Schrödinger d'un cristal. 09

1.3 Approximation de Born-Oppenheimer. 10

1.4 L'approximation de Hartree et Hartree-Fock. 11

1.5 La théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT). 12

1.6 L'approximation de la densité locale (LDA). 14

1.7 L'approximation du gradient généralisé (GGA). 15

1.8 Solution de l'équation de Kohn et Sham. 15

Bibliographies. 18

#### **Chapitre 2 : La méthode des ondes planes augmentées linéarisées (FP-LAPW)**

2.1 Introduction. 20

2.2 La méthode des ondes planes augmentées (APW) 20

2.3 La méthode LAPW. 22

2.3.1 La méthode LAPW régulière 22

2.3.2 La méthode LAPW avec orbitales locales (LAPW + LO) 23

2.4 La méthode APW+lo 24

2.4.1 L'ensemble pur de la base APW+lo 24

2.4.2 APW+lo avec les Orbitales Locales (APW+lo+LO) 24

2.5 Présentation du code Wien2k 25

2.6 Approximations disponibles dans le code Wien2k	27
Bibliographies	28
<b>Deuxième partie : Résultats et discussion</b>	
<b>Chapitre 3 : Propriétés structurales</b>	
3.1 Les détails des calculs.	31
3.2 Structure cristalline.	33
3.3 Les propriétés structurales des composés LiZnP, LiZnAs et LiZnSb.	34
3.4 La dépendance du paramètre de réseau de la pression.	39
Bibliographies.	41
<b>Chapitre 4 : Propriétés thermodynamiques</b>	
4.1 Les propriétés thermodynamiques.	43
4.2 Le modèle quasi-harmonique de Debye.	43
4.3 Etude des propriétés thermodynamiques.	45
4.3.1 Paramètre de maille sous température et pression.	46
4.3.2 Module de compressibilité.	48
4.3.3 Coefficient de dilatation thermique.	50
4.3.4 La capacité calorifique.	52
4.3.4.1 La capacité calorifique à volume constant $C_V$ .	52
4.3.4.2 La capacité calorifique à pression constante $C_P$ .	55
4.3.5 Température de Debye.	57
Bibliographies.	59
<b>Conclusion générale</b>	
Conclusion générale.	61
1. Propriété structurales.	61
2. Propriétés thermodynamiques.	61

# INTRODUCTION GÉNÉRALE

## **1.1.Introduction**

La science des matériaux est bien connue pour être l'une des sciences les plus interdisciplinaires. Les travaux de recherches réalisés dans ce domaine ont mené à beaucoup de découvertes passionnantes, de nouveaux matériaux et des nouvelles applications. La recherche de nouveaux matériaux solides aux propriétés physique et chimiques spécifiques (propriétés structurales, électroniques, mécaniques et thermodynamiques, etc...) est un enjeu majeur de l'industrie actuelle et ce quels que soient les domaines d'applications considérés (micro-électronique, énergie, etc...). Ces propriétés trouvent leur origine dans le comportement des électrons présents au sein de tels systèmes.

Les propriétés physiques d'un solide sont étroitement liées au comportement des électrons qui le constituent. Le principal but de la théorie de la matière condensée est de résoudre le problème de la structure électronique des solides. La théorie de la structure électronique est utile à la fois pour comprendre et interpréter les résultats expérimentaux et pour servir comme moyen de prédiction.

Diverses méthodes théoriques ont été élaborées par des physiciens et chimistes théoriciens permettant le calcul des structures électroniques des matériaux. Citons d'abord les méthodes semi-empiriques qui nécessitent des données expérimentales pour déterminer les nombreux paramètres ajustables. Mentionnons également les méthodes ab-initio (méthodes de premiers principes), basées sur la théorie de la mécanique quantiques, qui n'ont besoin que des constantes atomiques pour déterminer la structure électronique du solide, telles que la méthode Hartree [1], Hartree-Fock [2] et la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT : *Density functional theory*) [3,4]. Les méthodes ab initio sont devenues aujourd'hui un outil indispensable pour prédire et déterminer les différentes propriétés des matériaux. Diverses méthodes de calcul des propriétés de matériaux solides ont été développées dans le cadre de la DFT ces dernières années. Parmi ces méthodes, les plus connues et les plus utilisables, on cite ✓ la méthode des ondes planes augmentées linéarisées avec potentiel complet (FP-(L) APW+lo (*Full Potential – (Linearized) Augmented Plane Wave Plus Local Orbitals*)). Cette Méthode est restée de loin la plus utilisée et la plus efficace pendant plusieurs années. Son avantage réside dans le fait qu'elle peut traiter un grand nombre d'atomes.

Les composés tétraédrique saturés LiZnX (X= P, As, Sb) de structure cubique antifluorine appartiennent à une classe des matériaux de forme générale de type  $A^I B^{II} C^V$  (A= Li, Na, Cu, Ag ; B= Mg, Zn, Cd et C= N, P, As, Sb et Bi) où les chiffres romains indiquent la

colonne appropriée du tableau périodique, groupe d'espace  $F\bar{4}3m$ . Il a été trouvé que ses composés constituent une intéressante famille des semi-conducteurs [5-7], Ces composés sont reliés à la famille des composés binaires  $D^{III}C^V$ , puisque leur structure est déterminée à partir de la transmutation de  $D^{III}$  par leur isovalent  $A^I+B^{II}$ , dans ce cas le groupe  $B^{II}C^V$  formera le même réseau cristallin que celui de zinc-blende.

Leur structure cristalline peut être décrite comme suite : les atomes  $(0,0,0)a$ ,  $(1/4, 1/4, 1/4)a$  sont occupés par les atomes de B et C, respectivement, et les atomes de A peuvent occuper soit le site  $(1/2, 1/2, 1/2)a$  et forme la phase  $\alpha$ , soit le site  $(3/4, 3/4, 3/4)a$  qui représente la phase  $\beta$ [8]. Sur la base des calculs de l'énergie totale, on a constaté que la phase  $\alpha$  est plus stable que la phase  $\beta$ [9].

Les composés  $LiZnX$  ont fait l'objet de nombreuses études théoriques et expérimentales. Différentes techniques expérimentales ont été utilisées pour étudier la croissance, la structure cristalline, les propriétés électriques, la bande de gap optique [5-8,14-21] et les propriétés vibratoires [13-23] de ces composés. Les techniques de premier principe ont été utilisées pour étudier la structure des bandes électroniques [5,6,8,11], et les constantes élastiques à pression nulle [9]. Cependant, aucune étude (à notre connaissance) n'a été rapportée sur l'effet de la pression sur ces propriétés.

## **1.2.Objectif de la mémoire**

Le présent travail est une partie d'un grand effort visant à comprendre les propriétés chimiques et physiques des composés  $LiZnX$ . Les calculs précis de premiers principes basés sur la théorie fonctionnelle de la densité (DFT) sont les outils les plus utilisés pour étudier leurs propriétés en détail.

Les objectifs principaux du travail de recherche mené au cours de la préparation de cette mémoire de master, réalisé au sein de l'Université M'sila, sous la direction du monsieur Allali Djamel, sont :

- (i) L'amélioration des données existantes concernant les propriétés structurales des matériaux  $LiZnX$  ( $X = P, As$  et  $Sb$ ).
- (ii) les effets de la pression hydrostatique sur les propriétés structurales et les effets de la température et la pression sur le paramètre du réseau cristallin ( $a$ ), le module de compressibilité ( $B$ ), le coefficient d'expansion thermique ( $\alpha$ ), les capacités calorifiques ( $C_V$ ) et ( $C_P$ ) et la température de Débye ( $\theta_D$ ).

Les paramètres structurels, incluant le paramètre du réseau ( $a$ ), le module compressibilité ( $B$ ) et sa dérivée par rapport à la pression ( $B'$ ), des composés considérés sont calculés en utilisant la LDA [4] et la GGA08 [24] pour modéliser le potentiel d'échange-corrélation. Les évolutions du paramètre du réseau cristallin ( $a$ ), le module de compressibilité ( $B$ ), le coefficient d'expansion thermique ( $\alpha$ ), les capacités calorifiques ( $C_V$  et  $C_P$ ) et la température de Débye  $\theta_D$  en fonction de la température dans la plage 0-1700K et la pression dans la plage 0-30 GPa sont calculées en utilisant le modèle quasi harmonique de Debye implémenté dans le programme GIBBS [25]. Les résultats de la présente étude sont comparés avec les données expérimentales et théoriques disponibles dans la littérature scientifique pour tester la fiabilité de nos résultats.

### **1.3.La structure de la mémoire**

Cette mémoire, en plus de l'introduction générale et de la conclusion, contient quatre chapitres :

- Le premier chapitre consacré au formalisme de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) où nous avons exposé les notions de base et les différentes approximations utilisées dans cette théorie.
- Le deuxième chapitre représente le principe de la méthode des ondes planes augmentées linéarisées avec potentiel complet (FP-LAPW), dans le cadre de la DFT, implémentée dans le code Wien2k.
- Le troisième chapitre comprend l'étude des propriétés structurales des composés LiZnP, LiZnAs et LiZnSb.
- Le quatrième chapitre consacré à l'étude des propriétés thermodynamique des composés mentionnés dans le chapitre précédent, nous avons employé le modèle quasi-harmonique de Debye implémenté dans le code GIBBS.

**Bibliographie**

- [1] D.R. Hartree, Proc. Combridge Philos. Soc. 24 (1928) 89.
- [2] V. Fock, Z. Phys. 61 (1930) 126 ; 62 (1930) 795.
- [3] P. Blaha, K. Schwarz, G.K.H. Madsen, D. Kvasnicka, J. Luitz, WIEN2k, *an Augmented Plane Wave + Local Orbitals Program for Calculating Crystal Properties*, Karlheinz Schwarz, Techn. University at Wien, Austria, ISBN 3 9501031.1.2 (2001)
- [4] J.P. Perdew, Y. Wang. Phys. Rev. B.45 (1992) 13244.
- [5] D. M. Wood, A. Zunger, R. de Grood, Phys. Rev. B31 (1985) 2570.
- [6] A. E. Carlsson, A. Zunger, D. M. Wood, Phys. Rev. B32 (1985) 1386.
- [7] R. Bacewicz, T. F. Ciszek, Appl. Phys. Lett.52 (1988) 1150.
- [8] Su-Huai Wei, A. Zunger, Phys. Rev. Lett.56 (1986) 528.
- [9] F. Kalarasse, B. Bennacer, J. Phys. Chem. Solids 67 (2006) 846.
- [10] H. -P. Li, Z. -F. Hou, M. -C. Huang, Z. -Z. Zhu, Chiese Phys. Lett.20 (2003) 114.
- [11] L. H. Yu, K. L. Yao, Z. L. Liu, Physica B 353 (2004) 278.
- [12] L. H. Yu, K. L. Yao, Z. L. Liu, Solid State Commun.135 (2005) 124.
- [13] D. M. Wood, W. H. Strohmayer, Phys. Rev. B 71 (2005) 193201.
- [14] K. Kuriyama, F. Nakamura, Phys. Rev. B36 (1987) 4439.
- [15] K. Kuriyama, T. Katoh, Phys. Rev. B 37 (1988) R7140.
- [16] K. Kuriyama, T. Kato, T. Tanaka, Phys. Rev. B 49 (1994) 4511.
- [17] K. Kuriyama, T. Kato, K. Kawada, Phys. Rev. B 49 (1994) 11452.
- [18] K. Kuriyama, T. Kato, T. Kato, H. Matsuno, J. Cryst. Growth 166 (1996) 63.
- [19] K. Kuriyama, K. Kushida, R. Taguchi, Solid State Commun.108 (1998)29.
- [20] K. Kuriyama, R. Taguchi, K. Kushida, K. Ushiyama, J. Cryst. Growth 198–199 (1999) 802 (LiZnN growth, and gap).
- [21] K. Kuriyama, K. Nagasawa, K. Kushida, J. Cryst. Growth 237 (2002) 2019.
- [22] K. Kuriyama, Y. Takahashi, K. Tomizawa, Phys. Rev. B 47 (1993) 13861.
- [23] K. Kuriyama, T. Ishikawa, K. Kushida, Phys. Rev. B 72 (2005) 233201.
- [24] J.P. Perdew, A. Ruzsinszky, G.I. Csonka, O.A. Vydrov, G.E. Scuseria, L.A. Constantin, X. Zhou, K. Burke, Phys. Rev. Lett.100 (2008) 136406.
- [25] M.A. Blanco, E. Francisco, V. Luaña, Comput. Phys. Commun. 158 (2004) 57.

# PREMIERE PARTIE

## CADRE THEORIQUE

# CHAPITRE 1

## THÉORIE DE LA FONCTIONNELLE DE LA DENSITÉ (DFT)

## 1.1. Introduction

La théorie quantique des solides a pour objet l'étude des propriétés physiques des solides à partir de leurs constituants microscopiques. Il s'agit de décrire et ou de prédire les propriétés d'un solide à partir de sa structure microscopique, et des interactions entre particules qui le composent. Pour comprendre le lien entre ces interactions au sein d'un solide et les propriétés observées qui en découlent, des expériences sont nécessaires. Il est aussi important de passer par une modélisation, c'est-à-dire à l'élaboration de théories qui permettent non seulement de mieux comprendre les propriétés de ces composés mais aussi de les prédire. Ainsi, on peut proposer et évaluer des structures de solides ayant une dureté et une inertie chimique proche du diamant ou supérieure. On peut aussi chercher les conditions dans lesquelles on peut avoir un semi-conducteur à gap direct qui correspondrait à une fréquence ou couleur bien choisie pour l'utiliser dans les lasers, les photo-détecteurs, ..., en simulant par exemple différentes compositions chimiques d'alliages.

On peut également rechercher des semi-conducteurs ayant des mobilités électroniques très élevées.....

Donc pour comprendre les différentes propriétés physiques, il est nécessaire d'étudier le milieu dans lequel se déplacent les électrons. Cette étude est reliée aux méthodes de calculs qui peuvent être subdivisées en trois groupes :

1. les méthodes empiriques, utilisant des données expérimentales pour trouver les valeurs des paramètres physiques d'un modèle.
2. Les méthodes semi-empiriques qui nécessitent les paramètres atomiques et les résultats expérimentaux pour prédire d'autres propriétés qui ne sont pas encore déterminées.
3. Les méthodes ab-initio (de premier principe), qui utilisent seulement les constantes atomiques comme paramètre d'entrée pour la résolution de l'équation de Schrödinger.

Contrairement aux méthodes dites empiriques et semi-empiriques, les calculs ab-initio ne nécessitent aucun type d'ajustement pour décrire l'énergie d'interaction entre les atomes considérés. Cela ne veut pas dire pour autant que ces méthodes soient rigoureusement exactes, elles reposent en effet sur un certain nombre d'approximations qui sont plus ou moins bien contrôlées selon les différents cas.

L'objectif commun à toute technique ab-initio est de résoudre l'équation de Schrödinger du système. Malheureusement, les électrons et les noyaux qui composent les matériaux constituent un système à plusieurs corps fortement interagissant et ceci rend la résolution de l'équation de Schrödinger extrêmement difficile.

## 1.2. Equation de Schrödinger d'un cristal

Les solides sont constitués par une association de particules élémentaires: les ions (noyaux) lourds de charge positive et les électrons légers de charge négative. Le problème général est d'essayer de calculer toutes les propriétés de ces particules (ions + électrons) à partir des lois de la mécanique quantique, à l'aide de l'équation de Schrödinger indépendante du temps [1,2]:

$$H \Psi = E \Psi \quad (1.1)$$

Tel que  $E$  est l'énergie de l'état fondamental du cristal décrit par la fonction d'onde  $\Psi$  du cristal.

$H$  est l'hamiltonien exact d'un cristal qui résulte de la présence des forces électrostatiques d'interaction: répulsion ou attraction suivant la charge des particules (ions, électrons).

$$H_{tot} = T_e + T_N + V_{e-e} + V_{N-N} + V_{e-N} \quad (1.2)$$

Dans laquelle les termes  $T_e$ ,  $T_N$ ,  $V_{e-e}$ ,  $V_{N-N}$  et  $V_{e-N}$  correspondent respectivement:

$$T_e = -\frac{\hbar^2}{2m} \sum_i \Delta_i \quad (\text{l'énergie cinétique des électrons}) \quad (1.3)$$

$$T_N = -\frac{\hbar^2}{2M} \sum_k \Delta_k \quad (\text{l'énergie cinétique des noyaux}) \quad (1.4)$$

$$V_{e-e} = \frac{1}{2} \sum_{i,j \neq i} U_{ij} = \frac{1}{2} \sum_{i,j \neq i} \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 |\vec{r}_i - \vec{r}_j|} \quad (\text{interaction répulsive (électron-électron)}) \quad (1.5)$$

$$V_{N-N} = \frac{1}{2} \sum_{k,l \neq k} U_{kl} = \frac{1}{2} \sum_{k,l \neq k} \frac{e^2 Z_k Z_l}{4\pi\epsilon_0 |\vec{R}_k - \vec{R}_l|} \quad (\text{interaction répulsive (noyaux-noyaux)}) \quad (1.6)$$

$$V_{e-N} = \sum_{i,k} U_{ik} = -\sum_{i,k} \frac{Z_k e^2}{4\pi\epsilon_0 |\vec{R}_k - \vec{r}_i|} \quad (\text{interaction attractive (noyaux-électron)}) \quad (1.7)$$

$e$  : la charge de l'électron.

$m$  : la masse de l'électron.

$M$  : Masse du noyau.

$r_i, r_j$  : Définissent les positions des électrons ( $i$ ) et ( $j$ ), respectivement.

$R_k, R_l$  : Définissent les positions des noyaux ( $k$ ) et ( $l$ ), respectivement.

$Z_k, Z_l$  : Sont les nombres atomiques des noyaux ( $k$ ) et ( $l$ ), respectivement.

L'équation de Schrödinger (1.1) contient  $3(\mathbf{Z}+\mathbf{I})N$  variables;  $N$  étant le nombre d'atomes du cristal. Puisque on trouve dans  $1\text{cm}^3$  d'un solide cristallin près de  $5.10^{22}$  atomes, en posant  $\mathbf{Z} = \mathbf{14}$ , le nombre des variables sera égal à  $2.10^{24}$  [3]. Il est plus évident qu'on va

pas obtenir une solution générale à cette équation. Cela tient non seulement à des difficultés de calcul d'ordre technique, mais également à une impossibilité de le faire, car la mécanique quantique moderne ne dispose d'aucune méthode pour résoudre des problèmes concernant un grand nombre de particules. Pour trouver une solution de l'équation de Schrödinger d'un système de particules se trouvant en interaction, il est indispensable de réduire ce système à un système de particules indépendantes. Dans ce cas l'équation de Schrödinger peut être décomposée en un système d'équations, chaque équation ne décrivant que le mouvement d'une seule particule. Pour cela il faut faire des séries d'approximations.

### 1.3. L'approximation de Born-Oppenheimer

Du fait que les noyaux sont très lourds par rapport aux électrons, d'après Born et Oppenheimer [4], on peut négliger leurs mouvements par rapport à ceux des électrons et on ne prend en compte que ceux des électrons dans le réseau rigide périodique des potentiels nucléaires. On néglige ainsi l'énergie cinétique  $T_N$  des noyaux et l'énergie potentielle de l'interaction noyau-noyau  $V_{N-N}$  devient une constante qu'on peut choisir comme la nouvelle origine des énergies.

$$H_{tot} = H_e + V_{N-N} \quad (1.8)$$

$$H_e = T_e + V_{N-e} + V_{e-e} \quad (1.9)$$

$H_e$  est l'hamiltonien électronique, donc on obtient une équation très simple par rapport à l'originale. Et le problème est réduit à la recherche des valeurs et des fonctions propres pour les électrons, autrement dit résoudre l'équation:

$$H_e \varphi = E_e \varphi \quad (1.10)$$

Les fonctions propres ainsi obtenues conduisent directement à celles du système

$$\Psi_{sys}(r, R) = \chi(R) \varphi(r, R) \quad (1.11)$$

Où  $\chi(R)$  est la fonction d'onde des noyaux et  $\varphi(r, R)$  est la fonction d'onde des électrons avec les noyaux fixes dans la position  $R$ . La position des noyaux devient un paramètre et l'équation de Schrödinger est résolue pour un ensemble de positions fixes des noyaux.

L'énergie du système sera:

$$E_{sys} = E_{el} + V_{N-N} \quad (1.12)$$

On peut conclure que grâce à l'approximation de Born-Oppenheimer, le problème de résolution de l'équation de Schrödinger se réduit à celui du comportement des électrons, mais

qui reste encore très complexe en particulier dans le cas des systèmes ayant un grand nombre d'électrons. De nombreuses méthodes ont été développées pour résoudre l'équation de Schrödinger multiélectronique en décrivant par exemple la fonction d'onde comme un déterminant de Slater; c'est le cas de la méthode de Hartree-Fock. La DFT fournit une méthode alternative en considérant comme quantité de base pour la description du système la densité électronique.

#### 1.4. L'approximation de Hartree et Hartree-Fock

L'approximation de Hartree consiste à remplacer l'interaction de chaque électron de l'atome avec tous les autres par l'interaction avec un champ moyen créé par les noyaux et la totalité des autres électrons, c'est-à-dire que l'électron se déplace indépendamment dans un champ moyen créé par les autres électrons et noyaux [5]. Cela permet de remplacer le potentiel de type  $\frac{1}{r_{ij}}$  qui dépend des coordonnées de deux électrons par une expression

définissant l'interaction électronique qui dépend des coordonnées de chaque électron isolé.

Alors on peut écrire:

$$H = \sum_i H_i \quad (1.13)$$

$$\text{Avec: } H_i = -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta_i + U_i(r_i) + V_i(r_i) \quad (1.14)$$

Tel que:  $U_i(r_i) = -\sum_k \frac{Z_k e^2}{4\pi\epsilon_0 |r_i - R_k^0|}$  est l'énergie potentielle de l'électron ( $i$ ) dans le champ de tous les noyaux ( $k$ ).

$R_k^0$  est la position fixe des noyaux ( $k$ ).

$$V_i(r_i) = \frac{1}{2} \sum_j \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 |r_i - r_j|} \text{ est le champ effectif de Hartree.}$$

L'équation (1-14) s'écrit:

$$H_i = -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta_i + V(r) \quad (1.15)$$

Où  $V(r)$  est le potentiel moyen du cristal possédant la périodicité du réseau, il contient le potentiel périodique dus aux ions et les effets dus aux interactions de l'électron avec tous les autres électrons.

La fonction d'onde du système électronique a la forme d'un produit de fonction d'onde de chacun des électrons, et l'énergie de ce système électronique est égale à la somme des

énergies de tous les électrons.

$$\Phi_e(r_1, r_2, r_3, \dots, r_n) = \Phi_1(r_1)\Phi_2(r_2)\Phi_3(r_3)\dots\Phi_n(r_n) \tag{1.16}$$

$$E = E_e = E_1 + E_2 + E_3 + \dots + E_n \tag{1.17}$$

avec:  $H_i\Phi_i = E_i\Phi_i$  (1.18)

$$H_\varepsilon\Phi_\varepsilon = E_\varepsilon\Phi_\varepsilon \tag{1.19}$$

Le champ de Hartree permet de ramener l'équation multiple à un système d'équation d'un seul électron.

$$\left[ \frac{-1}{2} \frac{\hbar^2}{m} \Delta_i + U_i(r_i) + V_i(r_i) \right] \Phi_i(r) = \varepsilon_i \Phi_i(r) \tag{1.20}$$

Mais tant que l'électron est un fermion donc la fonction d'onde totale doit être antisymétrique par rapport à l'échange de deux particules quelconques qui est négligé par Hartree. Pour corriger ce défaut, Fock [6], a proposé d'appliquer le principe d'exclusion de Pauli, donc la fonction d'onde électronique s'écrit sous la forme d'un déterminant de Slater [6]

$$\Psi_e = \Psi(r_1, r_2, r_3, \dots, r_n) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \Psi_1(r_1) \Psi_1(r_2) \dots \Psi_1(r_n) \\ \Psi_2(r_1) \Psi_2(r_2) \dots \Psi_2(r_n) \\ \vdots \\ \Psi_n(r_1) \Psi_n(r_2) \dots \Psi_n(r_n) \end{vmatrix} \tag{1.21}$$

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

Le système d'équations (1.20) se résout de manière autocohérente dans la mesure où le potentiel dépend des fonctions d'onde. Cette approximation conduit à de bons résultats notamment en physique moléculaire, mais dans le cas des systèmes étendus comme les solides reste difficile.

### 1.5. Théorie de la Fonctionnelle de la Densité (DFT)

En 1920, Thomas et Fermi ont montré que l'énergie d'un gaz homogène d'électrons est une fonction de sa densité électronique [7,8]. L'idée de Hohenberg et Kohn en 1964 fut de généraliser cette approche à tout système électronique [9].

Le Formalisme de la théorie de la fonctionnelle de la densité (Density Functional theory (DFT)) est basé sur le théorème de Hohenberg et Kohn [9]. Ces derniers montrent que l'énergie totale  $E$  d'un système interagissant de spin non polarisé dans un potentiel externe

est une fonctionnelle unique de la densité d'électrons  $\rho(r)$

$$E = E(\rho) \quad (1.22)$$

$$\begin{aligned} E_{V_{ext}}[\rho] &= \langle \Psi | H | \Psi \rangle = \langle \Psi | \hat{T} + \hat{V}_{ee} + \hat{V}_{ext} | \Psi \rangle \\ &= \langle \Psi | \hat{T} + \hat{V}_{ee} | \Psi \rangle + \langle \Psi | \hat{V}_{ext} | \Psi \rangle \end{aligned}$$

$$E_{V_{ext}}[\rho] = F_{HK}[\rho] + \int \rho(\vec{r}) V_{ext}(\vec{r}) d\vec{r} \quad (1.23)$$

Et comme la valeur minimale de la fonctionnelle de l'énergie totale est l'énergie de l'état fondamental du système. Ils ont montré que la densité qui donne cette valeur minimale est la densité exacte de l'état fondamental d'une particule, et que les autres propriétés de l'état fondamental sont aussi fonctionnelles de cette densité.

$$E[\rho_0] = \text{Min } E[\rho] \quad (1.24)$$

Il reste à déterminer  $F_{HK}[\rho]$  Formellement:

$$F_{HK}[\rho(r)] = T[\rho(r)] + V_{ee}[\rho(r)] \quad (1.25)$$

Où:  $T[\rho(r)]$  est l'énergie cinétique du système électronique et  $V_{ee}[\rho(r)]$  est le terme d'interactions électrons-électrons. Comme les expressions de  $T$  et de  $V_{ee}$  n'étaient pas connues, Kohn et Sham [8] ont proposé les séparations suivantes:

$$\begin{aligned} T[\rho(r)] &= T_s[\rho(r)] + (T[\rho(r)] - T_s[\rho(r)]) \\ &= T_s[\rho(r)] + V_c[\rho(r)] \end{aligned} \quad (1.26)$$

$T_s[\rho(r)]$ : est l'énergie cinétique d'un gaz d'électrons sans interaction

$V_c[\rho(r)]$ : est l'énergie de corrélation qui est négligée dans l'approximation de Hartree-Fock

$$= V_H[\rho(r)] + V_x[\rho(r)] \quad (1.27)$$

$V_H[\rho(r)]$ : est la composante de Hartree de l'énergie

$V_x[\rho(r)]$ : est l'énergie de l'échange qui est négligée par Hartree

$$\begin{aligned} \text{Donc: } F_{HK}[\rho(r)] &= T_s[\rho(r)] + V_c[\rho(r)] + V_H[\rho(r)] + V_x[\rho(r)] \\ &= T_s[\rho(r)] + E_H[\rho(r)] + E_{xc}[\rho(r)] \end{aligned} \quad (1.28)$$

$$\text{tel que: } E_{xc}[\rho(r)] = V_x[\rho(r)] + V_c[\rho(r)] \quad (1.29)$$

Où on définit le terme d'échange et de corrélation

$$E_{xc}[\rho(r)] = \{V_{ee}[\rho(r)] - E_H[\rho(r)]\} + \{T[\rho(r)] - T_s[\rho(r)]\} \quad (1.30)$$

C'est un terme contenant les contributions d'échange et de corrélation à l'énergie, ainsi que la contribution provenant des interactions électroniques non prises en compte dans  $T_s$  et  $E_H$

On en déduit les équations de Kohn et Sham [10] qui permettent de résoudre le problème :

$$\left(-\frac{1}{2}\nabla_i^2 + V_{eff}(r)\right)\Phi_i(r) = \varepsilon_i\Phi_i(r) \quad (1.31)$$

$$\text{Tel que: } V_{eff}(r) = V_H[\rho(r)] + V_{xc}[\rho(r)] + V_{ext}[\rho(r)] \quad (1.32)$$

Où la densité électronique est donnée par la somme des orbitales occupées:

$$\rho(r) = \sum_{occup} \Phi_i^*(r)\Phi_i(r) \quad (1.33)$$

Où:

- Les  $\Phi_i$  sont les états d'une seule particule.

$$\bullet \quad V_H[\rho(r)] = \frac{1}{2} \int \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{\rho(r')}{|r-r'|} dr' \quad (\text{est le potentiel de Hartree des électrons}) \quad (1.34)$$

$$\bullet \quad V_{xc}[\rho(r)] = \frac{\delta E_{xc}[\rho(r)]}{\delta \rho(r)} \quad (\text{est le potentiel d'échange et de corrélation}) \quad (1.35)$$

L'équation (1.31) peut être vue comme une équation de Schrödinger d'une seule particule où le potentiel externe a été remplacé par le potentiel effectif défini en (1.32). Les fonctions d'ondes alors obtenues n'ont pas de signification physique. Le problème de départ revient donc à la résolution de N équations de ce type.

Jusqu'ici la DFT est une méthode exacte, mais pour que la DFT et les équations de Kohn et Sham deviennent utilisables dans la pratique, on a besoin de proposer une formulation de  $E_{xc}[\rho(r)]$  et pour cela, on est obligé de passer par une approximation.

## 1.6. L'Approximation de la Densité locale (LDA)

Pour approximer la fonctionnelle de la densité  $E_{xc}[\rho(r)]$ , Kohn et Sham proposaient dès 1965 l'approximation de la densité locale (LDA) [11], qui traite un système inhomogène comme étant localement homogène, avec une énergie d'échange et de corrélation connue exactement:

$$E_{xc}^{LDA}[\rho(r)] = \int \rho(r) \varepsilon_{xc}^{hom}[\rho(r)] dr^3 \quad (1.36)$$

Où  $\varepsilon_{xc}^{hom}[\rho(r)]$  est l'énergie d'échange et de corrélation par particule d'un gaz électronique uniforme de densité  $\rho$  que l'on connaît sa forme.

$$V_{xc}^{LDA}(r) = \frac{\partial E_{xc}^{LDA}[\rho(r)]}{\partial \rho(r)} = \varepsilon_{xc}^{\text{hom}}[\rho(r)] + \rho(r) \frac{\partial \varepsilon_{xc}^{\text{hom}}[\rho(r)]}{\partial \rho(r)} \quad (1.37)$$

Dans le cas des matériaux magnétiques, le spin électronique fournit un degré de liberté supplémentaire et la LDA doit alors être étendue à l'Approximation de la Densité de Spin Locale (LSDA: Local Spin Density Approximation) où l'énergie d'échange et de corrélation  $E_{xc}$  devient une fonctionnelle des deux densités de spin haut et bas:

$$E_{xc}^{LSDA}[\rho \downarrow, \rho \uparrow] = \int \rho(r) \varepsilon_{xc}[\rho \uparrow(r), \rho \downarrow(r)] dr^3 \quad (1.38)$$

## 1.7. L'Approximation du Gradient Généralisé (GGA)

Malgré la simplicité de la LDA, elle a donné des résultats fiables dans plusieurs cas, mais ils y avaient des cas où elle était en contradiction avec l'expérience. Pour cette raison le gradient de la densité d'électron a été introduit conduisant à l'approximation du gradient généralisé (GGA: *generalized Gradient Approximations*) où l'énergie  $E_{xc}$  est en fonction de la densité d'électron et de son gradient:

$$E_{xc}^{GGA}[\rho(r)] = \int \rho(r) \varepsilon_{xc}^{\text{hom}}[\rho(r), \nabla \rho(r)] \int \rho(r) \varepsilon_{xc}^{\text{hom}}[\rho(r), \nabla \rho(r)] dr^3 \quad (1.39)$$

La GGA est donnée par différentes paramétrisations, parmi elles celles de Becke (B88) [12], Perdew et Wang (PW91) [13], Perdew, Burke et Ernzerhof (GGA-PBE) [14], Hammer et al. (RPBE) [15], Wu et Cohen (WC-2006) [16] et Perdew et al. (GGA-PBESol) [17]. De façon générale, la GGA améliore par rapport à la LDA un certain nombre de propriétés comme l'énergie totale ou l'énergie de cohésion. Dans le présent travail nous avons utilisé une des plus simples d'entre elles, proposée par Perdew et al. (GGA-PBESol) [17], qui donne des résultats tout à fait satisfaisants.

## 1.8. Solution de l'équation de Kohn et Sham

Après la détermination du terme d'échange et de corrélation, il nous reste maintenant de résoudre l'équation de Kohn et Sham:

$$H_{sp} \Phi_i(r) = \varepsilon_i \Phi_i(r) \quad (1.40)$$

Tel que:  $H_{sp} = \left( \frac{-\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \int \frac{\rho(r')}{|r-r'|} dr' + V_{xc} + V_{ext} \right)$  est l'hamiltonien de Kohn et Sham

pour une seule particule.

$$\left( \frac{-\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \int \frac{\rho(r')}{|r-r'|} dr' + V_{xc} + V_{ext} \right) \Phi_i(r) = \epsilon_i \Phi_i(r) \quad (1.41)$$

Les méthodes basées sur la DFT sont classées suivant les représentations utilisées pour la densité, le potentiel et les orbitales de Kohn et Sham. Plusieurs choix de la représentation sont faites pour minimiser le coût de calcul en terme du temps en maintenant suffisamment la précision.

Dans cette thèse nous avons choisi un type de représentation appelé (*Full Potential – (Linearized) Augmented Plane Wave plus local Orbitals* (FP-(L) APW+lo)) que nous allons voir en détail dans le chapitre qui suit. Dans la méthode FP-(L) APW+lo les orbitales de Kohn et Sham peuvent être écrites sous la forme:

$$\Phi_i(r) = \sum C_{i\alpha} \Phi_\alpha(r) \quad (1.42)$$

Où  $\Phi_\alpha(r)$  sont les fonctions de base et les  $C_{i\alpha}$  sont les coefficients de l'expansion (ou de développement). La solution de l'équation de Kohn et Sham est obtenue pour les coefficients  $C_{i\alpha}$  pour les orbitales occupées qui minimisent l'énergie totale. La résolution de l'équation de Kohn et Sham pour les points de symétrie dans la première zone de Brillouin permet de simplifier les calculs. Donc la résolution se fait d'une manière itérative en utilisant un cycle d'itérations auto-cohérent illustré par le schéma de la Figure 1.1 [18]. On commence par injecter la densité de charge initiale  $\rho_0$  pour diagonaliser l'équation séculaire:

$$(H - \epsilon_i S) = 0 \quad (1.43)$$

(tel que  $H$  représente la matrice hamiltonien et  $S$  la matrice de recouvrement). Ensuite, la nouvelle densité de charge  $\rho_{out}$  est construite avec les vecteurs propres de l'équation séculaire en utilisant la densité de charge totale qui peut être obtenue par une sommation sur toutes les orbitales occupées (1.44). Si les calculs ne concordent pas, on mélange les deux densités de charge  $\rho_{in}$  et  $\rho_{out}$  de la manière suivante:

$$\rho_{in}^{i+1} = (1 - \alpha) \rho_{in}^i + \alpha \rho_{out}^i \quad (1.44)$$

où l'indice  $i$  représente le nombre de l'itération ( $i$ ) et  $\alpha$  le paramètre de mélange (mixage). La procédure des itérations est poursuivie jusqu'à ce que la convergence soit atteinte.

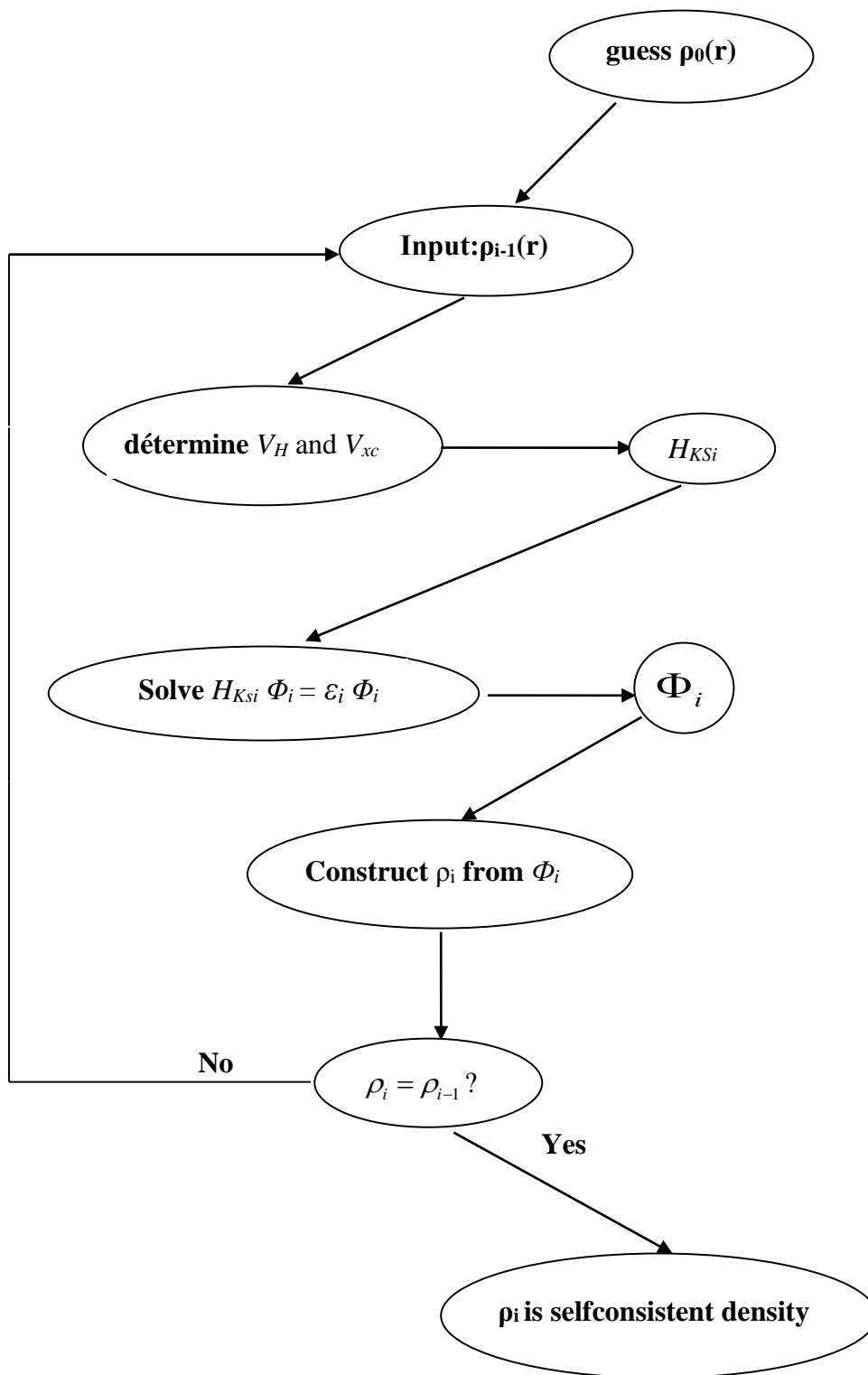


Figure1.1: Schéma des calculs self consistant de la Théorie Fonctionnelle de la Densité.

## Bibliographies

- [1] E. Schrödinger, Ann. Phys. 79 (1926) 361.
- [2] E. Schrödinger, Ann. Phys. 79 (1926) 489.
- [3] P. Kiréev, *la physique des semi-conducteur* (Edition Mir, Moscou (1979))
- [4] M. Born, J.R. Oppenheimer, Ann .Phys, 87 (1927) 457.
- [5] D.R. Hartree, Proc. Combridge Philos. Soc. 24 (1928) 89.
- [6] V. Fock, Z. Phys. 61 (1930) 126.
- [7] L.H. Thomas, Proc. Cambridge. Philos. Soc. 23 (1928) 542.
- [8] E. Fermi, Z. Phys 48 (1928) 73.
- [9] P. Hohenberg, W. Kohn, Phys. Rev. B 136 (1964) 864.
- [10] W. Kohn, L.J. Sham, Phys. Rev. A 140 (1965) 1133.
- [11] L.J. Sham, W. Kohn, Phys. Rev 145 (1966) 561.
- [12] A.D. Becke, Phys. Rev. A, 38 (1989) 3098.
- [13] J.P. Perdew, Y. Wang, Phys. Rev. B 45 (1992) 13244.
- [14] J.P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof, Phys. Rev. Lett. 77 (1996) 3865.
- [15] B. Hammer, L.B. Hansen, J.K. Norskov, *Phys. Rev. B* 59 (1999) 7413.
- [16] Z. Wu, R.E. Cohen, Phys. Rev. B 73 (2006) 235116.
- [17] J.P. Perdew, A. Ruzsinszky, G.I. Csonka, O.A. Vydrov, G.E. Scuseria, L.A. Constantin, X. Zhou, K. Burke, Phys. Rev. Lett. 100 (2008) 136406.
- [18] S. Cottenier, *Density Functional Theory and the family of (L)APW-methods: a step-by-step introduction*, 2002-2013 (2nd edition), ISBN 978-90-807215-1-7 (freely available at <http://www.wien2k.at/reg user/textbooks>).

# CHAPITRE 2

ONDES PLANES AUGMENTÉES

LINÉARISÉES

(FP-LAPW)

## 2.1 Introduction

Dans cette mémoire, l'étude des propriétés structurales et thermodynamiques a été réalisée en utilisant le code *WIEN2k* [1], qui est une implémentation de la méthode des ondes planes augmentées linéarisées avec potentiel complet (FP-LAPW) dans le cadre de la DFT [2]. La méthode LAPW est un système de calcul très précis pour l'étude de la structure électronique des cristaux. Elle se caractérise par l'utilisation d'un ensemble de fonctions de base particulièrement adaptée au problème. Cette méthode est essentiellement dérivée de l'approche des ondes planes augmentées (APW) de Slater [3, 4] (1937), avant d'entamer la méthode FP-LAPW, nous rappelons brièvement la méthode APW.

## 2.2 La méthode des ondes planes augmentées (APW)

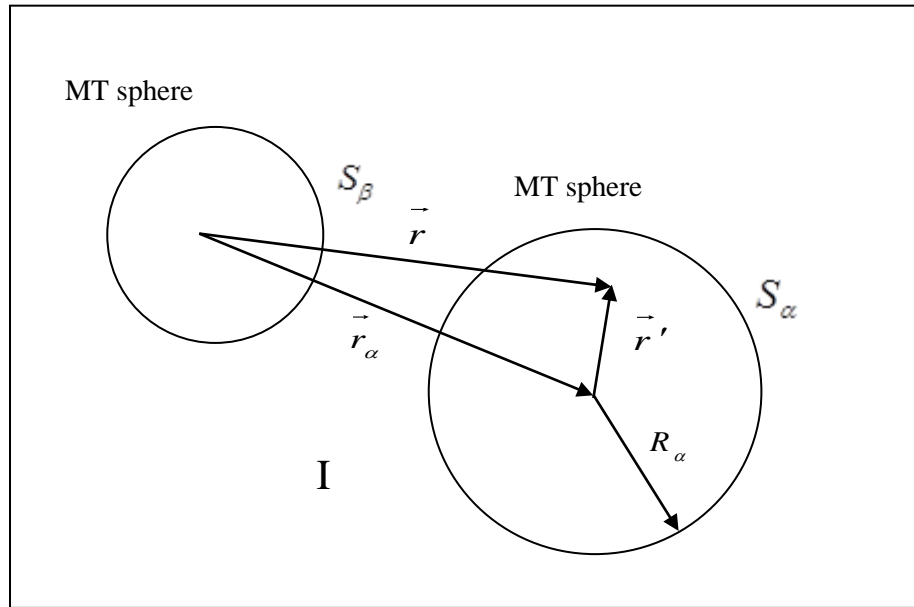
Les idées qui mènent à la base APW sont très semblables à ce qui nous fait d'introduire le pseudopotentiel. Dans la région, loin des noyaux, les électrons sont plus ou moins «libres». Les électrons libres sont décrits par des ondes planes. A proximité des noyaux, les électrons se comportent tout à fait comme s'ils étaient dans un atome libre, et ils pourraient être décrits de manière plus efficace par des fonctions pseudo-atomiques. L'espace est donc divisé en deux régions: autour de chaque atome, une sphère de rayon  $R_\alpha$  est dessinée (appelée  $S_\alpha$ ). Une telle sphère est souvent appelée « une sphère Muffin-tin » et la partie de l'espace occupé par les sphères est appelée « la région Muffin-tin ». L'espace restant en dehors des sphères est appelé la région interstitielle (appelons le  $I$ ). Une onde plane augmentée (APW) utilisée dans l'expansion de  $\Psi_{\vec{k}}^{\vec{K}}$  est définie comme suit:

$$\Psi_{\vec{k}}^{\vec{K}}(\vec{r}, E) = \begin{cases} \sum_{l,m} A_{lm}^{\alpha, \vec{k} + \vec{K}} u_l^\alpha(r', E) y_l^m(\hat{r}') & \vec{r} \in S_\alpha \\ \frac{1}{\sqrt{V}} \exp(i(\vec{k} + \vec{K}) \cdot \vec{r}) & \vec{r} \in I \end{cases} \quad (2.1)$$

où  $\vec{k}$  est un vecteur de l'espace réciproque décrivant dans la zone de Brillouin du système,  $\vec{K}$  est un vecteur du réseau réciproque et  $V$  est le volume de la cellule unité,  $\vec{r}$  est la position de l'électron par rapport à l'origine du système de coordonnées,  $\vec{r}'$  est la position du centre de la sphère muffin-tin  $S_\alpha$ ,  $\vec{r}' = \vec{r} - \vec{r}'_\alpha$  est la position de l'électron à l'intérieure de la sphère par rapport au centre de celle-ci telle, les  $y_l^m$  sont des harmoniques sphériques et les  $A_{lm}^{\alpha, \vec{k} + \vec{K}}$  sont les

coefficients du développement en harmoniques sphériques. La fonction  $u_l^\alpha$  est une solution régulière de la partie radiale de l'équation de Schrödinger pour un atome libre  $\alpha$ :

$$\left\{ -\frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} + V^\alpha(r) - E \right\} r u_l^\alpha(r, E) = 0 \quad (2.2)$$



**Figure 2.1:** Schéma de la division de la maille unité en sphères atomiques (région des sphères muffin-tin) et en région interstitielle (région  $I$ ) pour le cas de deux atomes.

L'utilisation de ces fonctions a été motivée par le fait que les ondes planes sont les solutions de l'équation de Schrödinger dans un potentiel constant et les fonctions radiales sont des solutions dans un potentiel sphérique. cette approximation au potentiel s'appelle "Muffin-tin" (MT) et les résultats sont très bons pour les matériaux compacts comme la fcc et le hcp.

Pour un atome libre réel, les conditions aux limites telles que  $u_l^\alpha(r, E)$  s'annule quand  $r$  tend vers l'infini, limitant ainsi le nombre d'énergies  $E$  pour lesquelles une solution  $u_l^\alpha$  peut être trouvée. Mais comme ces conditions aux limites ne s'appliquent pas pour le cas du cristal, nous pouvons trouver une solution numérique pour n'importe quelle  $E$ .

## 2.3 La méthode LAPW

### 2.3.1 La méthode LAPW régulière

La méthode APW présente quelques difficultés liées à la fonction  $u_l^\alpha(R_\alpha)$  qui apparaît au dénominateur de l'équation (2.3). En effet, suivant la valeur du paramètre  $E_l$ , la valeur de  $u_l^\alpha(r, E)$  peut devenir nulle à la surface de la sphère MT, entraînant une séparation des fonctions radiales par rapport aux fonctions d'onde plane. Afin de surmonter ce problème plusieurs modifications ont été apportées à la méthode APW, notamment celles proposées par Koelling [5] et par Andersen [6]. La modification consiste à représenter la fonction d'onde  $\Psi_{\vec{k}}^{\bar{K}}(\vec{r})$  à l'intérieur des sphères par une combinaison linéaire des fonctions radiales  $u_l^\alpha(r, E)$  et de leurs dérivées par rapport à l'énergie  $\dot{u}_l^\alpha(r, E)$ , donnant ainsi naissance à la méthode FP-LAPW.

La fonction radiale  $u_l^\alpha(r, E)$  est calculée pour l'énergie  $E_0$  puis un développement de Taylor est effectué non loin de cette énergie.

$$u_l^\alpha(r', \varepsilon_k^n) = u_l^\alpha(r', E_0) + (E_0 - \varepsilon_k^n) \underbrace{\frac{\partial u_l^\alpha(r', E)}{\partial E}}_{\dot{u}_l^\alpha(r', E_0)} + O\left(E_0 - \varepsilon_k^n\right)^2 \quad (2.3)$$

En remplacement  $u_l^\alpha$ , par son développement du premier ordre vis-à-vis l'énergie  $E_0$ , dans l'équation (2.1) nous obtenons :

$$\Psi_{\vec{k}}^{\bar{K}}(\vec{r}) = \begin{cases} \sum_{l,m} A_{lm}^{\alpha, \vec{k} + \bar{K}} u_l^\alpha(r', E_0) + B_{lm}^{\alpha, \vec{k} + \bar{K}} \dot{u}_l^\alpha(r', E_0) y_l^m(\hat{r}') & \vec{r} \in S_\alpha \\ \frac{1}{\sqrt{V}} \exp(i(\vec{k} + \bar{K}) \cdot \vec{r}) & \vec{r} \in I \end{cases} \quad (2.4)$$

Les coefficients  $B_{lm}^{\alpha, \vec{k} + \bar{K}}$  sont de même nature que les coefficients  $A_{lm}^{\alpha, \vec{k} + \bar{K}}$  et sont déterminés de telles sortes à satisfaire la condition de continuité entre les zones (I) et (II). La méthode LAPW assure ainsi la continuité de la fonction d'onde à la surface de la sphère MT. Mais, avec cette procédure, les calculs perdent en précision par rapport à la méthode APW qui reproduit elle les fonctions d'onde très correctement, tandis que la méthode FP-LAPW entraîne une erreur sur les fonctions d'onde de l'ordre de  $(E - E_l)^2$  et une autre sur les énergies de bandes de l'ordre de

$(E - E_l)^4$ . Néanmoins, Takeda et Kibler [7] ont proposé une généralisation de la méthode LAPW dans laquelle  $N$  fonctions radiales sont utilisées (chaque fonction radiale possède son propre paramètre  $E_0$ ) de sorte que l'erreur liée à la linéarisation soit contournée.

### 2.3.2 La méthode LAPW avec orbitales locales (LAPW + LO)

La méthode LAPW dans sa version à potentiel complet va au-delà de l'approximation Muffin-tin: le potentiel n'est pas contraint à être sphérique dans les sphères et constant entre elle. Ces méthodes dites à potentiel complet sont d'une grande précision pour le calcul de l'énergie totale. La FP-LAPW est donc une méthode qui a le double avantage d'offrir une description complète du potentiel ainsi que des fonctions d'ondes des électrons. Elle sera donc une méthode de choix dès que les propriétés visées font intervenir les électrons de cœur et dès que la précision sur l'énergie doit être extrême.

Le potentiel complet aura lui aussi deux présentations suivant la région considérée

$$V(\mathbf{r}) = \begin{cases} \sum_{lm} V_{lm} y_{lm}(\Omega') & \vec{r} \in S_\alpha \\ V_G \exp(i\vec{G} \cdot \vec{r}) & \vec{r} \in I \end{cases} \quad (2.5)$$

Il faut séparer les états de cœur qui ne participent pas directement à la liaison atomique des états de valence qui le font. Les états de cœur doivent rester à l'intérieur de la sphère muffin-tin. Mais à cause des hybridations électroniques certains états appelés «semi-cœur» participent à la liaison mais par une faible part. Afin de résoudre ce problème de gestion des divers états, des orbitales dites locales (local orbital: LO) [8] sont introduites dans la base LAPW et sont données par:

$$\Psi_{\alpha,LO}^{lm}(\vec{r}) = \begin{cases} A_{lm}^{\alpha,LO} u_l^\alpha(r', E_{1,l}^\alpha) + B_{lm}^{\alpha,LO} u_l^\alpha(r', E_{1,l}^\alpha) + C_{lm}^{\alpha,LO} u_l^\alpha(r', E_{2,l}^\alpha) y_l^m(\Omega') & \vec{r} \in S_\alpha \\ 0 & \vec{r} \in I \end{cases} \quad (2.6)$$

Une orbitale locale est définie pour un  $l$  et un  $m$  donné et pour un atome  $\alpha$ . Elle est appelée locale car elle est nulle partout sauf dans la sphère muffin-tin à laquelle elle se rapporte. Deux énergies de liaisons  $E_{1,l}^\alpha$  et  $E_{2,l}^\alpha$  sont définies pour deux états de même  $l$ , l'une est utilisée pour l'état de valence le plus haut et l'autre pour celui le plus bas. Les trois coefficients  $A_{lm}^{\alpha,LO}$ ,  $B_{lm}^{\alpha,LO}$  et

$C_{lm}^{\alpha,LO}$  sont déterminés de façon à ce que les orbitales locales soient nulles continuellement sur la sphère Muffin-tin. Ces orbitales sont alors ajoutées à la base LAPW.

## 2.4 La méthode APW+lo

### 2.4.1 L'ensemble pur de la base APW+lo

Récemment, une autre approche a été proposée par Sjöstedt *et al.*[9] dite «orbitales locales» APW+lo (petit «lo» pour le différencier du grand «LO» de l'approche précédente) qui emploie la même technique que la méthode APW seulement, la différence est que les fonctions d'ondes radiales définies dans cette approche sont calculées pour une énergie de linéarisation  $E$  fixe pour éviter le problème de découplage invoqué précédemment, qui complique le calcul de la méthode APW. Ainsi la continuité peut être réalisée on ajoute un autre type d'orbitales locales.

$$\Psi_{\alpha,lo}^{lm}(\vec{r}) = \begin{cases} A_{lm}^{\alpha,lo} u_l^\alpha(r', E_{1,l}^\alpha) + B_{lm}^{\alpha,lo} \hat{u}_l^\alpha(r', E_{1,l}^\alpha) y_l^m(\hat{r}') & \vec{r} \in S_\alpha \\ 0 & \vec{r} \in I \end{cases} \quad (2.7)$$

### 2.4.2 APW+lo avec les Orbitales Locales (APW+lo+LO)

Le même problème des états appelés «semi-cœur» peut se resurgir ici, qui sera contournés de la même façon, on ajoute de orbitales locales type 'LO' à la base des orbitales locales types 'lo' de manière à avoir des APW+lo+LO

$$\Psi_{\alpha,LO}^{lm}(\vec{r}) = \begin{cases} A_{lm}^{\alpha,LO} u_l^\alpha(r', E_{1,l}^\alpha) + C_{lm}^{\alpha,LO} u_l^\alpha(r', E_{2,l}^\alpha) y_l^m(\hat{r}') & \vec{r} \in S_\alpha \\ 0 & \vec{r} \in I \end{cases} \quad (2.8)$$

## 2.5 Présentation du code Wien2k

La méthode FP-LAPW a été implémentée dans le code *WIEN* sous forme d'un ensemble de programmes élaborés par Blaha et ses collaborateurs à l'Institut de Chimie des Matériaux à l'Université Technique de Vienne [5]. Ce programme permet l'étude des propriétés des cristaux. Il existe plusieurs versions du code *WIEN* dont celui *WIEN97* [10], qui a été par la suite amélioré pour une meilleure version *WIEN2k*. L'organigramme de celui-ci est représenté schématiquement dans la Figure 2.2. Les différents programmes indépendants que comprend le code *WIEN* sont liés par le C-SHELL SCRIPT. Ils peuvent être exécutés en utilisant soit une architecture séquentielle ou parallèle. La procédure de calcul passe par trois étapes:

### L'initialisation

Elle consiste à construire la configuration spatiale (géométrie), les opérations de symétrie, les densités de départ, le nombre de points spéciaux nécessaires à l'intégration dans la zone irréductible de Brillouin...etc. Toutes ces opérations sont effectuées grâce à une série de programmes auxiliaires qui sont:

**NN** : Un sous-programme permettant de vérifier les distance entre plus proches voisins et les positions équivalentes (le non chevauchement des sphères) ainsi que de déterminer le rayon atomique de la sphère.

**LSTART** : Il permet de générer les densités atomiques ; il détermine aussi comment les différentes orbitales atomiques sont traitées dans le calcul de la structure de bande.

**SYMMETRY** : Il permet de générer les opérations de symétrie du groupe spatial et de déterminer le groupe ponctuel des sites atomiques individuels.

**KGEN** : Il génère le nombre de points  $k$  dans la zone de Brillouin.

**DSART** : Il génère une densité de départ pour le cycle auto-cohérent (le cycle SCF) par la superposition des densités atomiques générées dans LSTART

### Calcul Auto-Cohérent (Self-Consistent)

Dans cette étape, les énergies et la densité électronique de l'état fondamental sont calculées selon un critère de convergence (énergie, densité de charge, force).

Les sous programmes utilisés sont:

**LAPW0:** Il génère le potentiel de Poisson pour le calcul de la densité.

**LAPW1:** Il permet de calculer les bandes de valence, les valeurs propres et les vecteurs propres.

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

**LCORE:** Il calcule les états et les densités de cœur.

**MIXER :** Il effectue le mélange des densités d'entrée et de sortie (de départ, de valence et de cœur).

**Détermination des Propriétés désirées**

Une fois le calcul auto-cohérent achevé, les propriétés de l'état fondamental (densité de charges, structure de bandes, propriétés optiques... etc.) sont alors déterminées.

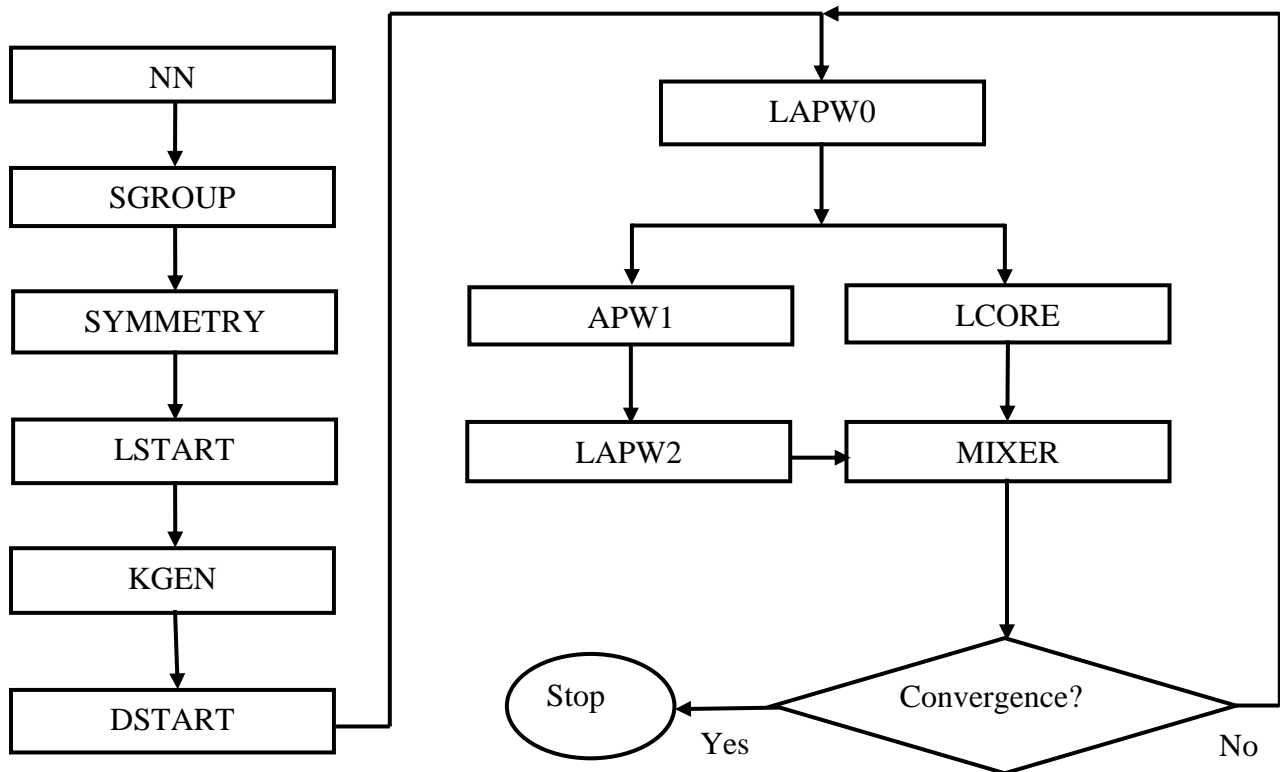


Figure 2.2: Organigramme du code Wien2k

## 2.6 Approximations disponibles dans le code Wien2k

Comme nous le savons, il n'y a pas une fonctionnelle spécifique pour le potentiel d'échange-corrélation, ce qui a conduit à le traitement de ce potentiel par une fonctionnelle d'échange et de corrélation, y compris l'approximation de la densité local (LDA), l'approximation du gradient généralisé (GGA) que nous avons déjà les cités dans le chapitre 2 (Ondes planes et pseudopotentiels). La lacune majeure dans ces deux approximations (GGA et LDA) est l'estimation de la valeur du gap énergétique, ce qui implique le développement d'autres approximations comme l'approximation (EV-GGA) et l'approximation (MBJ) implémentés seulement dans le code *WIEN2k*.

### Approximation EV-GGA

Les deux approximations GGA et LDA donnent des valeurs de paramètres structurales très compatibles avec les valeurs expérimentales, mais des valeurs de gaps fondamentales plus petits que les valeurs expérimentales. Ceci est dû au fait que les deux approximations sont employées pour le traitement de l'état fondamentales et ne sont pas pour l'état excité. Il y a pas mal des approximations pour palier la sous-estimation de gaps, on cite l'amélioration qui a été employé par Engel et Vosko sur la GGA 96 nommé EV-GGA(1993) [11] qui s'avère meilleur pour le calcul du gap, mais malheureusement elle demeure moins efficace si on s'intéresse aux calculs de l'énergie fondamental en fonction des paramètres structuraux.

**Bibliographies**

- [1] P. Blaha, K. Schwarz, G. K. H. Madsen, D. Kvasnicka, J. Luitz, WIEN2K, *an augmented plane-wave + local orbitals program for calculating crystal properties* ( Karlheinz Schwarz, Techn. Universitat Vienna, Austria), ISBN 3 9501031.1.2 (2001).
- [2] P. Hohenberg, W. Kohn, Phys. Rev. B 136 (1964) 864.
- [3] J.C. Slater, Phys. Scr. 51 (1937) 846.
- [4] J.C. Slater, Advances in Quantum Chemistry. 1 (1964) 35.
- [5] D.D. Koelling, G.O. Arbman, J. Phys. F 5 (1975) 2041.
- [6] O.K. Andersen, Phys. Rev. B 12 (1975) 3060.
- [7] T. Takeda, J. Kubler, J. Phys. F 5 (1979) 661.
- [8] D. Singh, Phys. Rev. B 43 (1991) 6388.
- [9] E.Sjöstedt, L.Norrddtröm, D.J. Singh, Solid State Commun.114 (2000) 15.
- [10] P. Blaha, K. Schwarz, P. Dufek, J. Luitz, WIEN97, Technical University, Vienna, (1997).
- [11] E. Engel, S.H. Vosko, Phys. Rev. B 47 (1993) 13164.

DEUXIÈME PARTIE  
RÉSULTATS ET DISCUSSION

# CHAPITRE 3

## PROPRIÉTÉS STRUCTURALES

### 3.1 Les détails des calculs

Dans ce travail, les calculs ont été réalisés en utilisant le code Wien2k [1], qui est une implémentation de la méthode FP-(L)APW+lo [2-4] dans le cadre de la DFT [5]. Nous avons effectué des calculs semi-relativistes (l'interaction spin-orbite est négligé). Le potentiel d'échange et de corrélation est traité dans le cadre des approximations suivantes:

- L'approximation de la densité locale (LDA: Local Density Approximation) paramétrisée par Perdew et Wang [6].
- L'approximation du gradient généralisé (GGA: Generalized Gradient Approximation) paramétrisée par Perdew, Burke et Ernzerhop, appelé GGA-PBEsol [7].
- Il est bien connu que la LDA et la GGA sous-estiment les gaps d'énergie. Ceci est principalement dû au fait qu'elles ont des formes simples qui ne sont pas suffisamment flexibles pour obtenir la forme exacte du potentiel d'échange et de corrélation.

Dans la méthode FP-(L)APW+lo, la cellule unitaire est divisée en deux régions

(i) Les sphères «Muffin-tin» qui ne se chevauchent pas et qui sont centrées sur chaque atome de rayon  $R_{MT}$ .

(ii) La région interstitielle (l'espace qui reste).

Du point de vue physique, ceci veut dire que tous les électrons (de cœur et de valence) sont considérés dans le calcul et qu'il n'est pas fait d'approximation sur le potentiel autour des noyaux. Il s'agit donc d'une méthode dite «tous électrons» et à « potentiel complet», c'est pour cette raison que cette approche est l'une des plus précises disponibles actuellement.

Les fonctions d'onde, les densités électroniques et le potentiel sont développées en combinaison harmoniques sphériques autour des sites atomiques c'est-à-dire dans les sphères «Muffin-tin» avec un rayon de coupure (un cutoff)  $l_{max} = 10$ , et en série de Fourier dans la région interstitielle avec une énergie de coupure  $R_{MT}^{min} \times K_{max}$  (où  $R_{MT}^{min}$  est le plus petit rayon de la sphère «Muffin-tin»,  $K_{max}$  est le cutoff du vecteur d'onde pour les ondes planes).

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

**A.** Les rayons «Muffin-tin».

Le choix des rayons «Muffin-tin» ( $R_{MT}$ ) 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».

**B.** Le paramètre de coupure  $R_{MT}^{min} * K_{max}$ ;  $R_{MT}^{min}$  est le plus petit rayon de la sphère «Muffin-

tin» et  $K_{max}$  la norme du plus grand vecteur d'onde utilisé pour le développement en ondes planes des fonctions propres.

C.  $G_{max}$  est la norme du plus grand vecteur d'onde utilisé pour le développement en ondes planes de la densité de charges.

D. Le nombre de points  $k$  considéré dans la zone irréductible de Brillouin.

Nous avons effectués des tests de convergence de l'énergie totale  $E_{tot}$  des composés LiZnX (X= P, As et Sb) en fonction du paramètre de coupure  $R_{MT}^{min} * K_{max}$  et en fonction du nombre de point  $k$  dans la zone réduite de Brillouin.

l'énergie totale converge pour un nombre de points  $k$  dans la limite de 1000 points dans la première zone de Brillouin correspondant à 47 points spéciaux dans la zone irréductible de Brillouin (correspondant à une grille de  $10 \times 10 \times 10$  selon l'échantillonnage de Monkhorst-Pack [8]) pour les trois matériaux LiZnP, LiZnAs et LiZnSb. Notons que le paramètre de convergence de l'énergie totale est pris égale à  $10^{-5}$  Ry. Le calcul de la densité d'états en utilisant la méthode du tétraèdre [8, 9] nécessite aussi un grand nombre de points  $k$  dans la première zone de Brillouin.

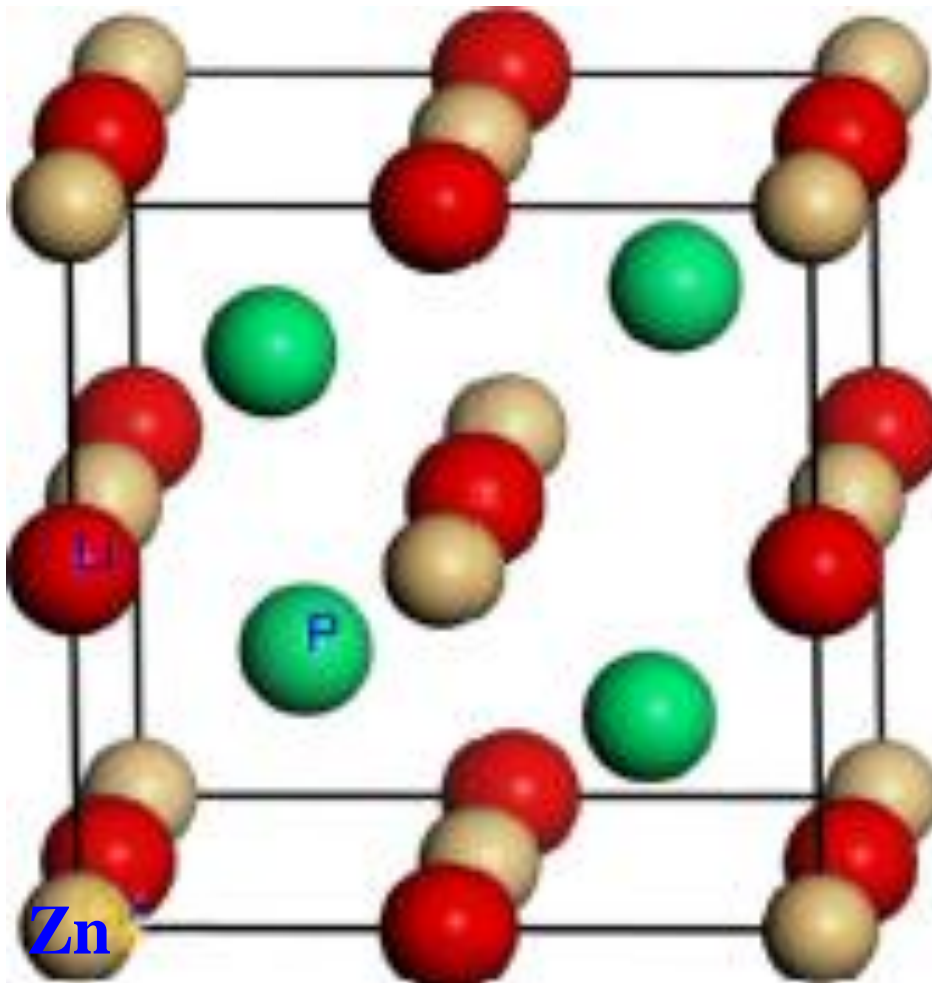
Le Tableau 3.1 regroupe l'ensemble des paramètres des calculs effectués sur les composés LiZnP, LiZnAs et LiZnSb. Les états Li ( $1S^2 2S^1$ ), Zn ( $3d^{10} 4S^2$ ), P ( $3S^2 3P^3$ ), As ( $4S^2 4P^3$ ) et Sb ( $4d^{10} 5S^2 5P^3$ ) sont considérés comme des états de valence.

**Tableau 3.1:** Les paramètres de calcul pour les composés LiZnX (X=P, As et Sb).

Composés	$R_{MT}$ (Bohr)	$R_{MT}^{min} * K_{max}$	Nombre de points spéciaux k	$G_{max}$	$l_{max}$
<b>LiZnP</b>	Li (2) Zn (2,37) P (1,84)	10	47 (10x10x10)	14	10
<b>LiZnAs</b>	Li (1,84) Zn (2,22) As (2,12)				
<b>LiZnSb</b>	Li (1,94) Zn (2,35) Sb (2,35)				

### 3.2. Structure cristalline

Dans les calculs ab-initio, la détermination des propriétés structurales du matériau à étudier est une étape importante pour calculer des autres propriétés physiques (élastiques, électroniques, thermodynamiques, ...). Dans les conditions ambiantes, les composés  $\text{LiZnX}$  ( $X = \text{P, As et Sb}$ ) cristallisent dans la structure cubique antifuorine appartenant à une classe de matériaux de formule générale de type  $\text{A}^{\text{I}}\text{B}^{\text{II}}\text{C}^{\text{V}}$ , groupe d'espace  $F\bar{4}3m$  (classé 216 dans les tableaux internationaux de la cristallographie) [10]. La maille conventionnelle du composé  $\text{LiZnX}$  par rapport à l'origine, les atomes A (Li) sont situés aux positions  $(1/2, 1/2, 1/2)$ , les atomes B (Zn) aux positions  $(0, 0, 0)$  et les atomes C (P, As et Sb) aux sites  $(1/4, 1/4, 1/4)$ . La structure des zinc-blende normale (*“filled zinc-blende structure”* or *“filled-tetrahedral compounds”* (FTC)). La Figure 3.1 représente la maille conventionnelle du composé  $\text{LiZnP}$ .



**Figure 3.1:** La maille conventionnelle du composé  $\text{LiZnP}$ .

### 3.3. Les propriétés structurales des composés LiZnP, LiZnAs et LiZnSb

Notre but de ce travail est de déterminer la propriété structurale de l'état d'équilibre fondamentale, le paramètre du réseau  $a_0$ , le module de compressibilité  $B_0$  et sa dérivée par rapport à la pression  $B'$ . De nos jours, il est possible de calculer l'énergie totale des solides de façon assez précise moyennant certaines approximations telles que celles de la densité locale (LDA) et du gradient généralisé (GGA). Nous avons effectué à l'aide du code wien2k [1] un calcul de l'énergie totale ( $E_{tot}$ ) correspondantes aux volumes  $0,82V_{exp}$ ,  $0,84V_{exp}$ ,  $0,86V_{exp}$ ,  $0,88V_{exp}$ ,  $0,9V_{exp}$ ,  $0,92V_{exp}$ ,  $0,94V_{exp}$ ,  $0,96V_{exp}$ ,  $0,98V_{exp}$ ,  $V_{exp}$ ,  $1,02V_{exp}$ ,  $1,04V_{exp}$ ,  $1,06V_{exp}$ ,  $1,08V_{exp}$ ,  $1,1V_{exp}$ ,  $1,12V_{exp}$ ,  $1,14V_{exp}$ ,  $1,16V_{exp}$ ,  $1,18V_{exp}$ , où  $V_{exp}$  est la valeur expérimentale du volume de la maille primitive. Les résultats obtenus sont ajustés par l'équation d'état de Murnaghan [11]:

$$E_{tot}(V) = E_0(V) + \frac{B_0 V}{B'(B'-1)} \left[ B \left( 1 - \frac{V_0}{V} \right) + \left( \frac{V_0}{V} \right)^{B'} - 1 \right] \quad (3.1)$$

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

$E_0$  :L'énergie totale par maille primitive de l'état d'équilibre.

Le volume  $V_0$  et l'énergie  $E_0$  sont donnés par le minimum de la courbe  $E_{tot}(V)$ . Les Figures 3.2, 3.3 et 3.4 représentent les ajustements des points  $E_{tot}(V)$  par l'équation d'état de Murnaghan pour les composés LiZnP, LiZnAs et LiZnSb, respectivement. La ligne continue représente le meilleur ajustement des points  $E_{tot}(V)$  par l'équation d'état de Murnaghan.

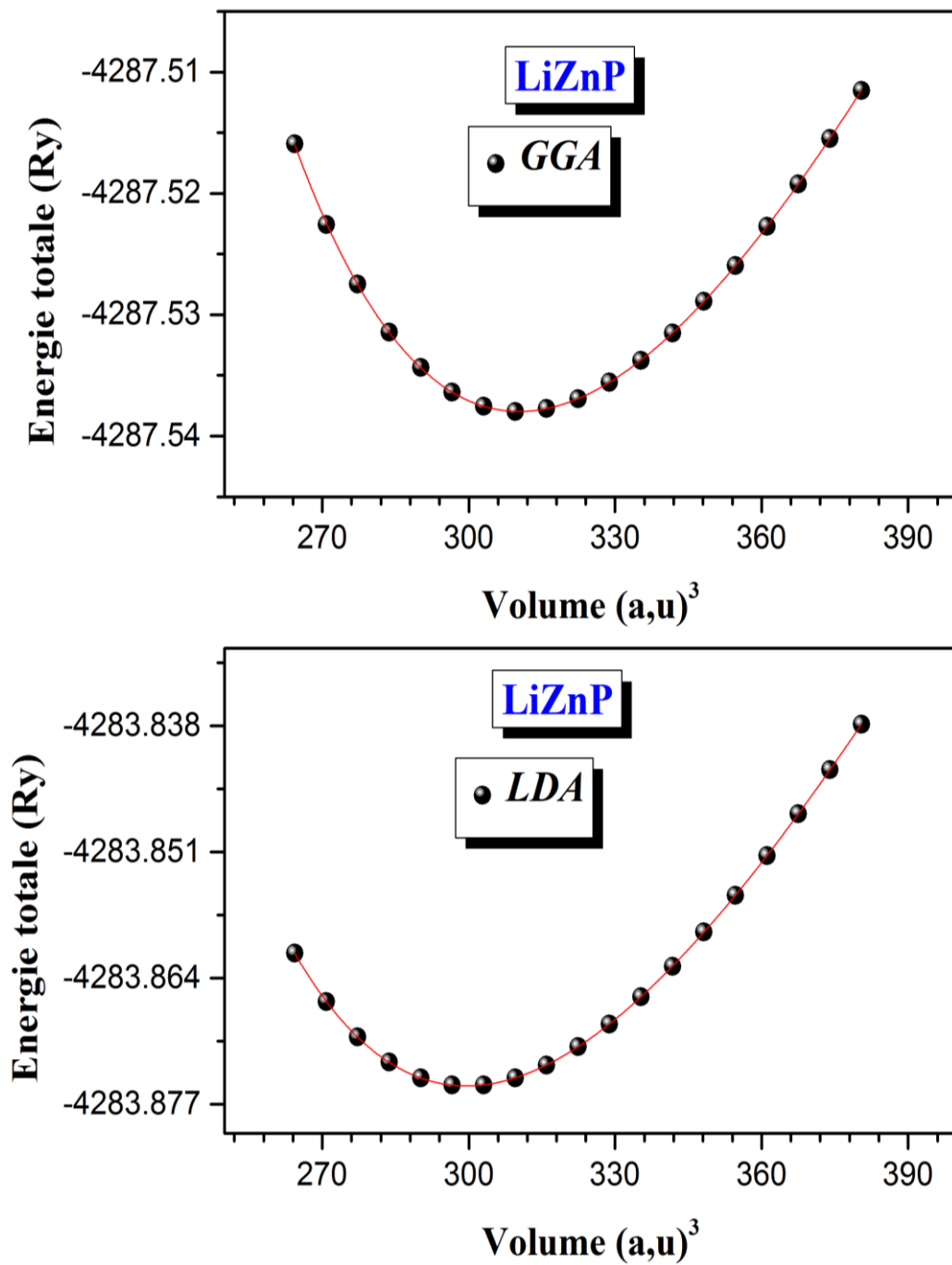
Le module de compressibilité  $B$  est donné par :

$$B = V \left( \frac{\partial^2 E}{\partial V^2} \right) \quad (3.2)$$

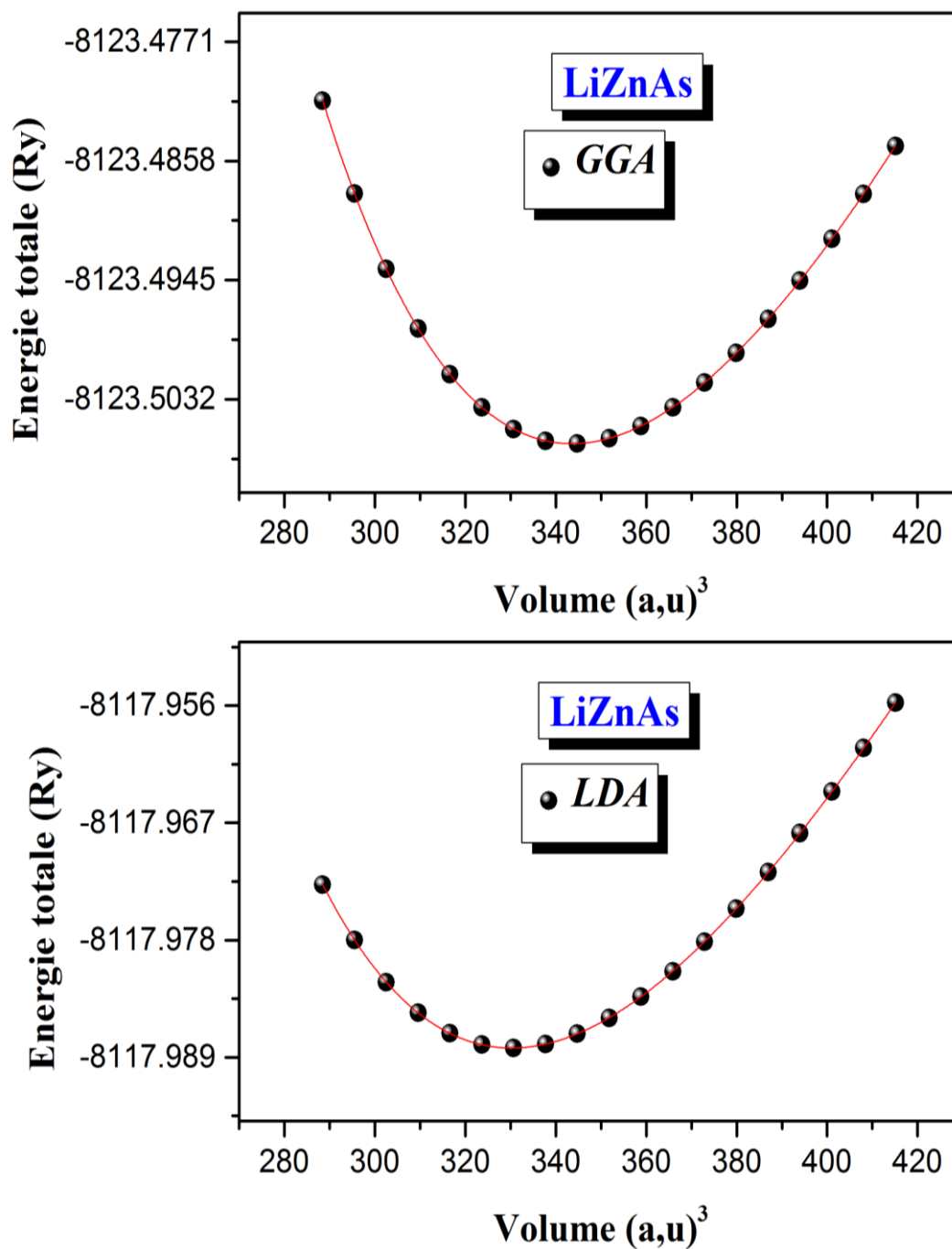
La dérivée du module de compressibilité  $B'$  est donné par :

$$B' = \frac{\partial B}{\partial P} \quad (3.3)$$

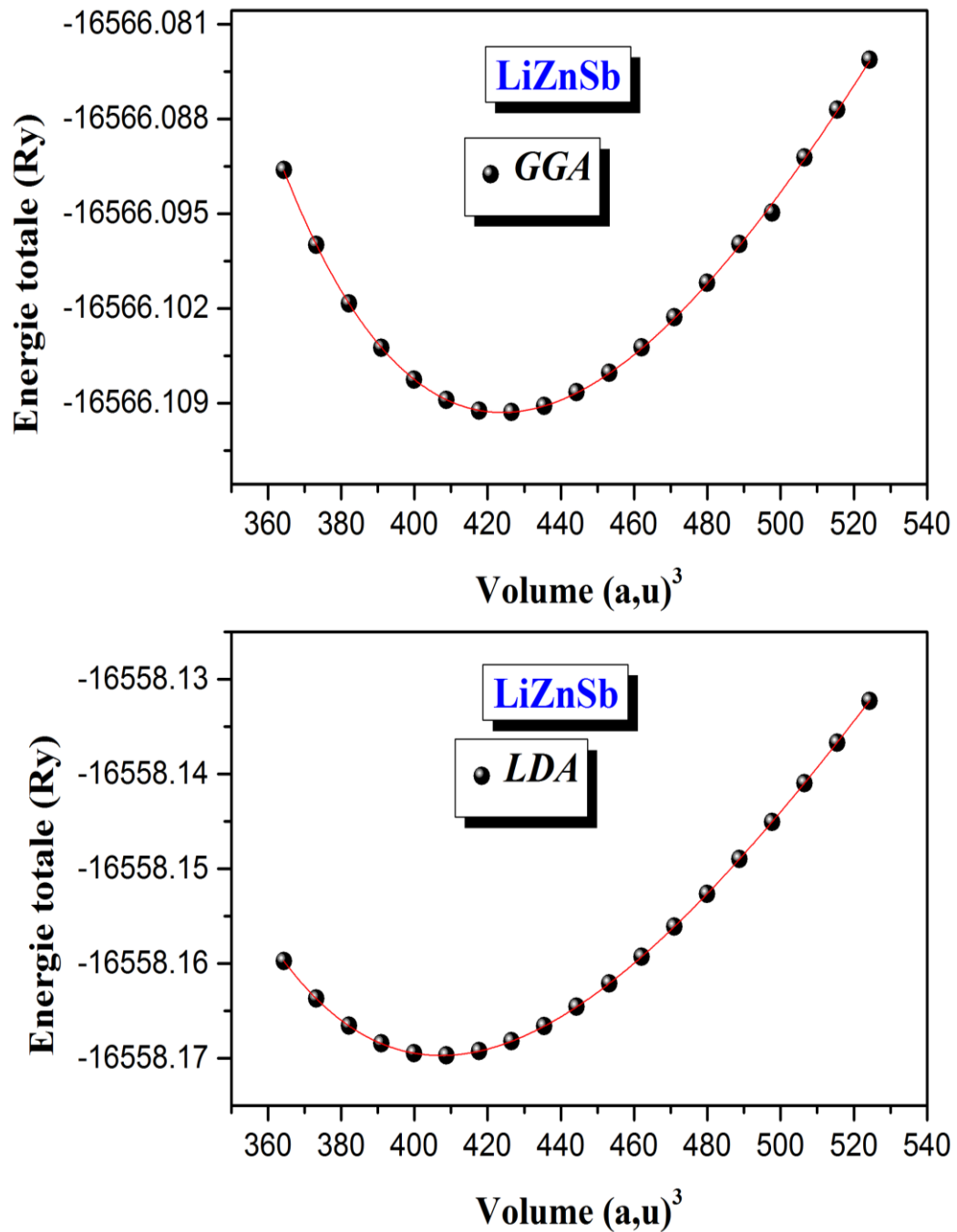
Les résultats obtenus pour le paramètre du réseau  $a_0$ , le module de compressibilité  $B_0$  et sa dérivée  $B'$  des états d'équilibres des composés LiZnP, LiZnAs et LiZnSb sont regroupés dans le Tableau 3.2. Les données expérimentales et les résultats des précédents calculs disponibles dans la littérature scientifique sont rapportés dans le Tableau 3.2 pour le but de comparaison.



**Figure3.2** : Variation de l'énergie totale en fonction du volume de la maille primitive obtenue en utilisant la GGA et la LDA pour LiZnP.



**Figure 3.3 :** Variation de l'énergie totale en fonction du volume de la maille primitive obtenue en utilisant la GGA et la LDA pour LiZnAs.



**Figure 3.4 :** Variation de l'énergie totale en fonction du volume de la maille primitive obtenue en utilisant la GGA et la LDA pour  $\text{LiZnSb}$ .

**Tableau 3.2 :** Les paramètres du réseau ( $a_0$  en unité Angstrom), le module de compressibilité ( $B_0$ , en unité GPa) et sa dérivé  $B'$  pour les composés LiZnP, LiZnAs et LiZnSb.

Composés		$a_0$	B	$B'$
<b>LiZnP</b>	Nos calculs	5.6194 <sup>1</sup>	77.0923 <sup>1</sup>	4.7294 <sup>1</sup>
		5.6870 <sup>2</sup>	70.2252 <sup>2</sup>	4.4830 <sup>2</sup>
	Expt	5.76 <sup>a</sup>	//	//
	Autres calculs	5.61 <sup>b</sup>	76 <sup>b</sup>	4.2 <sup>c</sup>
		5.5768 <sup>d</sup>	76 <sup>d</sup>	
<b>LiZnAs</b>	Nos calculs	5.8054 <sup>1</sup>	66.0797 <sup>1</sup>	4.7348 <sup>1</sup>
		5.8835 <sup>2</sup>	59.8826 <sup>2</sup>	4.4748 <sup>2</sup>
	Expt	5,93 <sup>e</sup>	//	//
	Autres calculs	5.8 <sup>b</sup>	66.9 <sup>b</sup>	4.9 <sup>c</sup>
		5.7608 <sup>d</sup>	68 <sup>d</sup>	
<b>LiZnSb</b>	Nos calculs	6,2250 <sup>1</sup>	52,5515 <sup>1</sup>	5,0242 <sup>1</sup>
		6,3099 <sup>2</sup>	46,9895 <sup>2</sup>	4,6348 <sup>2</sup>
	Autres calculs	6,220 <sup>f</sup>	50,4 <sup>f</sup>	4,39 <sup>f</sup>
		6,410 <sup>f</sup>	41,8 <sup>f</sup>	4,01 <sup>f</sup>

<sup>1</sup> Nos calculs (LDA), <sup>2</sup> Nos calculs (GGA), <sup>a</sup>Ref. [10], <sup>b</sup>Ref. [11], <sup>c</sup>Ref. [12], <sup>d</sup>Ref. [13], <sup>e</sup>Ref. [14], <sup>f</sup>Ref. [15].

A partir du Tableau 3.2, nous pouvons constater que la GGA légèrement surestime le paramètre du réseau comparativement à la valeur expérimentale, tandis que la LDA le sous-estime. Ce résultat est en bon accord avec les résultats obtenus souvent par les calculs à base de DFT; il est bien connu qu'en général la GGA surestime les paramètres structuraux, par contre la LDA les sous-estime. Les écarts relatives entre les paramètres du réseau calculés en utilisant la GGA (LDA) et ceux obtenues expérimentalement [12,16] sont de l'ordre de 1,26% (2,44%) , 0,78% (2,1%) et 1,56% (2,88%) pour LiZnP, LiZnAs et LiZnSb respectivement. Nos résultats obtenus en utilisant la LDA et la GGA sont en accord avec les résultats des autres calculs utilisant les mêmes approximations. On peut noter que le paramètre du réseau

$a_0$  augmente dans le sens :

LiZnP  $\rightarrow$  LiZnAs  $\rightarrow$  LiZnSb ; ( $a_0$  LiZnP  $<$   $a_0$  LiZnAs  $<$   $a_0$  LiZnSb).

Le même comportement a été également observé dans d'autres composés [13, 14, 15, 17]. D'après nos résultats, nous remarquons que la valeur du module de compressibilité  $B_0$  diminue dans le sens :

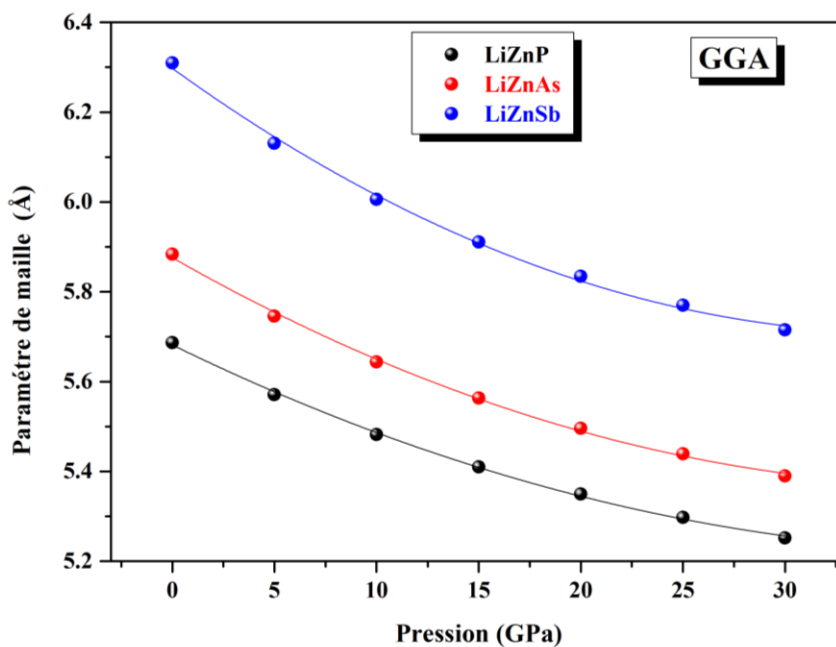
LiZnP  $\rightarrow$  LiZnAs  $\rightarrow$  LiZnSb ; LiZnP est plus compressible que LiZnAs et ce dernier est plus compressible que LiZnSb. Contrairement au valeur du paramètre du réseau  $a_0$ , la valeur de  $B_0$  diminue en allant de LiZnP à LiZnAs à LiZnSb :  $B_0$  LiZnP  $>$   $B_0$  LiZnAs  $>$   $B_0$  LiZnSb, c'est-à-dire dans le sens inverse du variation de la valeur du paramètre du réseau  $a_0$ , ce qui est en bon accord avec la relation connue entre le module de compressibilité et le volume;  $B \propto V^{-1}$ . Les valeurs du module de compressibilité calculées en utilisant la LDA sont supérieur à celles obtenues en utilisant la GGA. Cela s'explique par le fait que le volume calculé en utilisant la LDA est l'égerment de celui calculé en utilisant la GGA.

### 3.4. La dépendance du paramètre de réseau de la pression

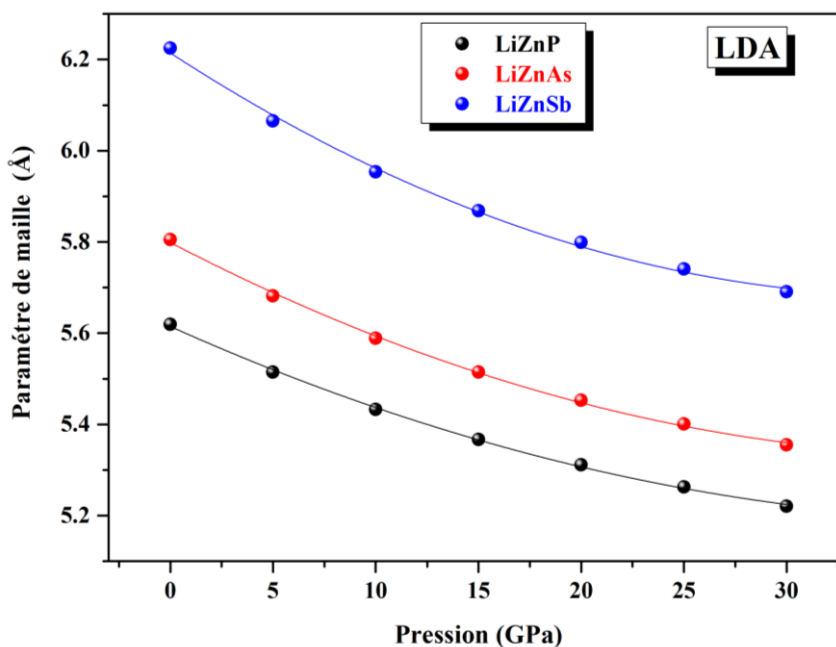
Afin de montrer comment se comporte le paramètre du réseau  $a_0$  sous l'effet de la pression hydrostatique dans ces composés, nous avons calculé ce paramètre à des valeurs fixes de pression hydrostatique variant de 0 à 30 GPa à pas de 5 GPa. La dépendance de pression du paramètre de réseau  $a$  pour les deux approximations la GGA et la LDA est montrée sur les figures 3.5, 3.6 respectivement. On observe clairement une dépendance quadratique dans toutes les courbes de ces composés pour les pressions considérées. Les lignes continues représentent un ajustement des données pression – paramètre de réseau par un polynôme d'ordre 2 :  $a(P) = a_0 + \alpha P + \beta P^2$ . Les valeurs des coefficients de pression linéaires ( $\alpha$ ) et quadratiques ( $\beta$ ) du paramètre de réseau de LiZnP, LiZnAs à LiZnSb sont listées sur le Tableau 3.3.

**Tableau 3.3 :** Les coefficients de pression linéaires et quadratiques des paramètres de réseau pour les composés LiZnP, LiZnAs et LiZnSb en utilisant la LDA et la GGA.

	LiZnP		LiZnAs		LiZnSb	
	LDA	GGA	LDA	GGA	LDA	GGA
$\alpha(10^{-5} \text{ \AA/GPa})$	-2016	-2219	-2346	-2594	-2930	-3284
$\beta(10^{-4} \text{ \AA/GPa})$	2,3856	2,6721	2,94082	3,30818	4,03224	4,57737



**Figure 3.5:** La dépendance du paramètre de réseau des composés  $\text{LiZnP}$ ,  $\text{LiZnAs}$  et  $\text{LiZnSb}$  de la pression en utilisant la GGA.



**Figure 3.6:** La dépendance du paramètre de réseau des composés  $\text{LiZnP}$ ,  $\text{LiZnAs}$  et  $\text{LiZnSb}$  de la pression en utilisant la LDA.

**Bibliographies**

- [1] P. Blaha, K. Schwarz, G. K. H. Madsen, D. Kvasnicka and J. Luitz, WIEN2K, an augmented plane-wave + local orbitals program for calculating crystal properties ( Karlheinz Schwarz, Techn. Universitat Vienna, Austria), (2001). ISBN 3-9501031-1-2.
- [2] G.K.H. Madsen, P. Blaha, K. Schwarz, E. Sjöstedt, L. Nordström, Phys. Rev. B 64 (2001) 195134.
- [3] E. Sjöstedt, L. Nordström, D.J. Singh, Solid State Commun. 114 (2000) 15.
- [4] K. Schwarz, P. Blaha, G.K.H. Madsen, Comput. Phys. Commun. 147 (2002) 71.
- [5] P. Hohenberg, W. Kohn, Phys. Rev. B 136 (1964) 864.
- [6] J.P. Perdew, Y. Wang, phys Rev. B. 45 (1992) 13244.
- [7] J.P. Perdew, A. Ruzsinszky, G.I. Csonka, O.A. Vydrov, G.E. Scuseria, L.A. Constantin, X. Zhou, K. Burke, Phys. Rev. Lett. 100 (2008) 136406.
- [8] H.J. Monkhorst, L.D. Pack, Phys. Rev. B 13 (1976) 5188.
- [9] G. Lehmann, M. Tant, Phys. Status. Solidi. B. 54 (1972) 469.
- [10] H. Sawada, Materials Research Bulletin 30 (1995) 341.
- [11] F. D. Murmaghan, Proc. Nat. Acad. Sci. USA. 30 (1944) 244.
- [12] K. Kuriyama, T. Katoh, Phys. Rev. B 37 (1988) 7140.
- [13] F. Kalarasse, B. Benecer, J. Phys. Chem. Solids 67(2006) 848.
- [14] F. Kalarasse, A. Mellouki, B. Benecer, F. Kalarasse, Journal Physics and Chemistry. Solids 68 (2007) 22286-2292.
- [15] A. Bouhemadou, R. Khenata, F. Zerarga, Solid State Commun.141 (2007)288-291.
- [16] K. Kuriyama, T. Kato, K. Kawada, Phys. Rev. B49 (1994)11452.
- [17] Dj. Guendouz, Z. Charifi, H. Baaziz, F. Soyalp, G. Uğur, Ş. Uğur. Journal Physics B519 (2017)39 52.

# **CHAPITRE 4**

## *Propriétés thermodynamiques*

## 4.1. Les propriétés thermodynamiques

Il devient nécessaire d'étudier les propriétés thermiques des matériaux afin d'étendre nos connaissances sur leur comportements spécifiques lorsqu'ils subissent de fortes contraintes de pression ou de température. Dans le présent travail, nous avons examiné les effets de la pression et de la température sur le paramètre du réseau cristallin ( $a$ ), le module de compressibilité ( $B$ ), le coefficient d'expansion thermique ( $\alpha$ ), les capacités calorifiques ( $C_V$  et  $C_P$ ) et la température de Débye ( $\theta_D$ ) des composés LiZnP, LiZnAs et LiZnSb. Pour calculer les propriétés thermodynamiques des matériaux LiZnP, LiZnAs et LiZnSb considérés dans la présente mémoire, nous avons employé le modèle quasi-harmonique de Debye implémenté dans le code GIBBS [1-5].

## 4.2. Le modèle quasi-harmonique de Debye

Le point de départ d'un calcul de propriétés thermodynamiques moyennant GIBBS est un tableau de data énergie totale du système en fonction du volume  $E(V)$  (ces data s'obtiennent par optimisation de la géométrie d'équilibre du cristal pour des pressions constantes utilisant un code de calcul *ab-initio*, WIEN2K [6] dans notre cas. L'effet thermique peut être ensuite introduit dans les calculs via l'énergie vibrationnelle libre de Helmholtz  $A_{vib}$  qui se présente dans l'expression de l'énergie de Gibbs  $G^*(V; P, T)$  définie comme suivant :

$$G^*(V; P, T) = E(V) + PV + A_{vib}(V; T) \quad (4.1)$$

Cette énergie est une fonction de volume, pression et température ( $V; P, T$ ) uniquement.

L'énergie vibrationnelle  $A_{vib}$  est donnée dans l'approximation quasi-harmonique en terme de la densité d'états de phonons (ou la densité d'états vibrationnelle)  $g(\omega)$  :

$$A_{vib}(V; T) = \int_0^\infty \left[ \frac{1}{2} \hbar + k_B T \ln(1 - e^{-\hbar\omega/k_B T}) \right] g(\omega) d\omega \quad (4.2)$$

L'étape suivante consiste à utiliser le module de Debye pour la densité d'états des phonons pour décrire la contribution vibrationnelle  $A_{vib}$  comme :

$$A_{vib}(\theta; T) = nk_B T \left[ \frac{9}{8} \frac{\theta}{T} + 3 \ln(1 - e^{-\theta/T}) - D(\theta/T) \right] \quad (4.3)$$

Où  $D(\theta/T)$  est l'intégrale de Debye définie par :

$$D(y) = \frac{3}{y^3} \int_0^y \frac{x^3}{e^x - 1} dx \quad (4.4)$$

$\theta$  : la température de Debye.

$n$  : est le nombre d'atomes dans la cellule unitaire.

La température de Debye caractéristique du solide,  $\theta$  est liée à la vitesse acoustique moyenne, étant donné que dans la théorie de Debye les vibrations du solide sont considérées

comme des ondes élastiques. En supposant un solide isotrope, avec le coefficient de poisson  $\eta$ ,  $\theta$  peut être évalué à partir de la relation :

$$\theta = \frac{\hbar}{k_B} [6\pi^2 V^{1/2} n] f(\eta) \sqrt{\frac{B_s}{M}} \quad (4.5)$$

$M$  : la masse moléculaire.

$B_s$  : le module de compressibilité adiabatique.

$f(\eta)$  est donnée par l'expression :

$$f(\eta) = \left\{ 3 \left[ 2 \left( \frac{2}{3} \frac{1+\eta}{1-2\eta} \right)^{2/3} + \left( \frac{1}{3} \frac{1+\eta}{1-\eta} \right)^{2/3} \right]^{-1} \right\}^{1/3} \quad (4.6)$$

Le module de compressibilité adiabatique  $B_s$  est donné par l'expression :

$$B_s = V \left( \frac{d^2 E(V)}{dV^2} \right) \quad (4.7)$$

Nous sommes maintenant en mesure d'obtenir la situation d'équilibre  $(P, T)$  en minimisant l'énergie de Gibbs  $G^*(V; P, T)$  par rapport à  $V$  :

$$\left( \frac{\partial G^*(V; P, T)}{\partial V} \right)_{P, T} = 0 \quad (4.8)$$

De cette manière, le volume  $V_{opt}(P, T)$  qui  $G^*$  minimise donne l'équilibre d'états thermique  $V(P, T) = V_{opt}(P, T)$  et le potentiel chimique  $\mu(P, T) = G^*(V_{opt}(P, T); P, T)$ . Finalement, le module de compressibilité isotherme, défini par la relation d'équilibre thermodynamique :

$$B_T(P, T) = -V \left( \frac{\partial P}{\partial V} \right)_T \quad (4.9)$$

Dans laquelle  $V$  est le volume d'équilibre, peut être également exprimé comme :

$$B_T(P, T) = \left[ V \left( \frac{\partial^2 G^*(V; P, T)}{\partial V^2} \right)_{P, T} \right]_{V_{opt}(P, T)} \quad (4.10)$$

En vertu de la condition 4.9 qui définit le volume d'équilibre.

Pour simplifier le processus de minimisation/dérivation impliqué dans les équations 4.8 et 4.10, il est nécessaire d'ajuster les valeurs numériques de  $G^*(V; P, T)$  et  $E(V)$  à une fonction analytique appropriée. La technique de minimisation/dérivation, i.e., la procédure de lissage des fonctions  $G^*$  et  $E$  considérée dans le programme GIBBS est bien décrite dans les références [1,2]. Une fois l'état d'équilibre pour une pression et température  $(P, T)$  données a été obtenu, d'autres propriétés thermodynamiques peuvent être également évaluées en utilisant le volume d'équilibre correspondant dans les expressions thermodynamiques appropriées. Par exemple, l'énergie de vibration interne ( $U_{vib}$ ), la capacité thermique ( $C_{V,vib}$ ), et l'entropie ( $S_{vib}$ ) dans le modèle quasi-harmonique de Debye s'expriment comme suite :

$$U_{vib} = nk_B T = \left[ \frac{9}{8} \frac{\theta}{T} + 3D(\theta/T) \right] \quad (4.11)$$

$$C_{V,vib} = 3nk_B \left[ 4D(\theta/T) - \frac{3\theta/T}{e^{\theta/T} - 1} \right] \quad (4.12)$$

Une autre propriété pertinente est le paramètre de Grüneisen, définie comme :

$$\gamma = - \frac{d \ln \theta(V)}{d \ln V} \quad (4.13)$$

La seule dépendance explicite de ce paramètre est sur  $V$ . Cependant, étant donné que la dérivée doit être évaluée au volume d'équilibre à chaque  $T$  et  $P$ , il a une dépendance implicite à l'égard de ces deux paramètres. Bien que l'équation 4.14 puisse être employée directement pour obtenir  $\gamma$ , il est plus précis de le dériver de l'équation de Mie-Grüneisen :

$$P - P_{static} = \gamma \frac{U_{vib}}{V} \quad (4.14)$$

Le second membre de cette équation représente la contribution thermique à la pression. Enfin, la dilatation thermique ( $\alpha$ ), la capacité thermique à pression constante ( $C_{P,vib}$ ), et le module de compressibilité adiabatique sont données par :

$$\alpha = \frac{\gamma C_{V,vib}}{B_T V} \quad (4.15)$$

$$C_{P,vib} = C_{P,vib} (1 + \alpha \gamma T) \quad (4.16)$$

$$B_s = B_T (1 + \alpha \gamma T) \quad (4.17)$$

Plus de détails sur GIBBS peuvent être trouvées dans les références [1,2].

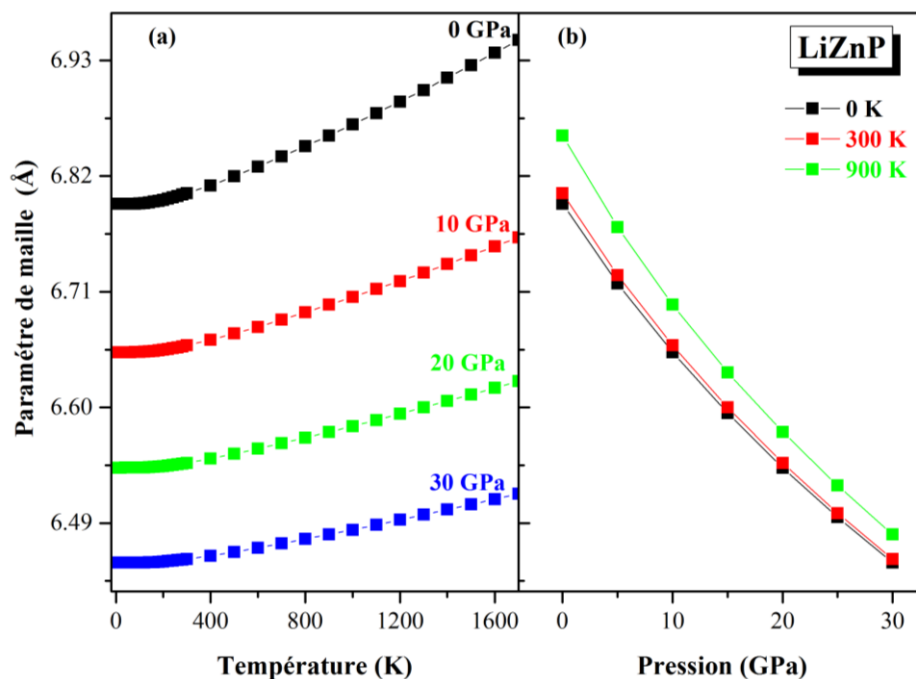
### 4.3. Etude des propriétés thermodynamiques

Pour déterminer les propriétés thermodynamiques des composées LiZnP, LiZnAs et LiZnSb sous température et pression, nous avons appliqué l'approximation quasi-harmonique de Debye [1-5]. Dans un premier temps, un jeu de calculs de l'énergie totale en fonction du volume ( $E - V$ ) a été performé, dans l'approximation statique. Les résultats sont ensuite ajustés par une équation d'état ( $EOS$ ) numérique afin déterminer les propriétés macroscopiques  $P=0GPa$  et  $T = 0 K$ , et de dériver les propriétés macroscopiques en fonction de la pression  $P$  et la température à partir des relations thermodynamiques standards.

Dans la présente étude, les propriétés thermodynamiques telles que la dilatation thermique, la chaleur spécifique et la température de Debye sont calculées dans la gamme de températures de 0 à 1700K. L'effet de pression a été étudié dans la gamme de 0 à 30 GPa.

### 4.3.1. Paramètre de maille sous température et pression

Dans les figures 4.1(a), 4.2(a) et 4.3(a) nous présentons les diagrammes paramètre de maille- température à différentes pression (0, 10, 20 et 30 GPa) pour  $\text{LiZnP}$ ,  $\text{LiZnAs}$  et  $\text{LiZnSb}$ , respectivement. Ces figures montrent qu'à une pression donnée le paramètre de maille augmente avec l'augmentation de la température. Les figures 4.1(b), 4.2(b) et 4.3(b), présente les diagrammes paramètre de maille-pression à différentes températures (0, 300 et 900 K) pour  $\text{LiZnP}$ ,  $\text{LiZnAs}$  et  $\text{LiZnSb}$ , respectivement. Ces figures montrent qu'à une température donnée, quand la pression augmente le paramètre du réseau diminue. A température ambiante et à pression nulle, les valeurs obtenues pour les paramètres de maille sont égales à  $6.006\text{Å}$ ,  $6.4031\text{Å}$  et  $6.9082\text{Å}$  pour  $\text{LiZnP}$ ,  $\text{LiZnAs}$  et  $\text{LiZnSb}$  respectivement.



**Figure 4.1:** Effet de la température et de pression sur le paramètre de maille pour  $\text{LiZnP}$ .

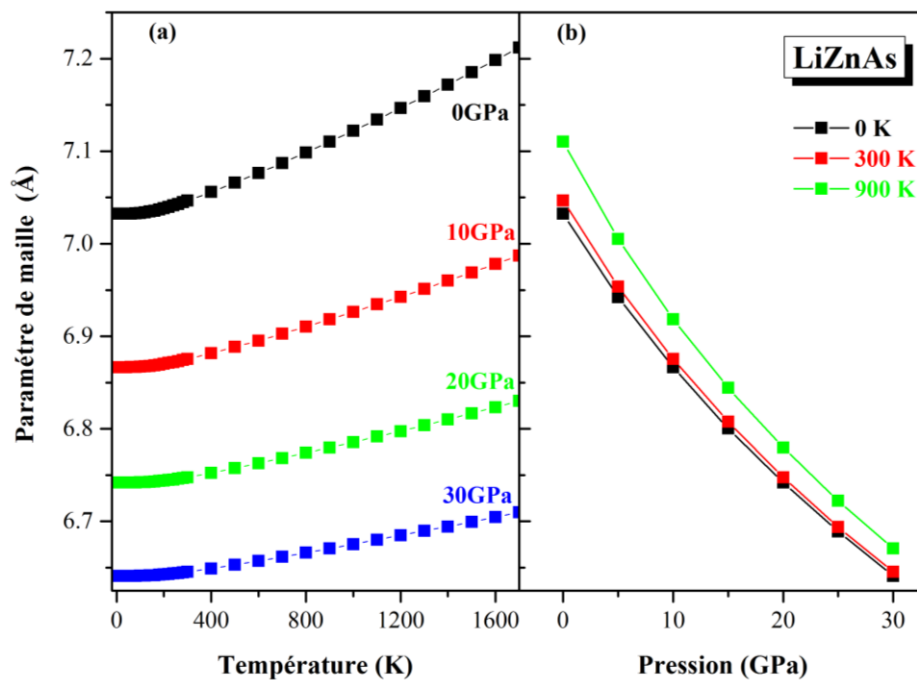


Figure 4.2: Effet de la température et de pression sur le paramètre de maille pour  $\text{LiZnAs}$ .

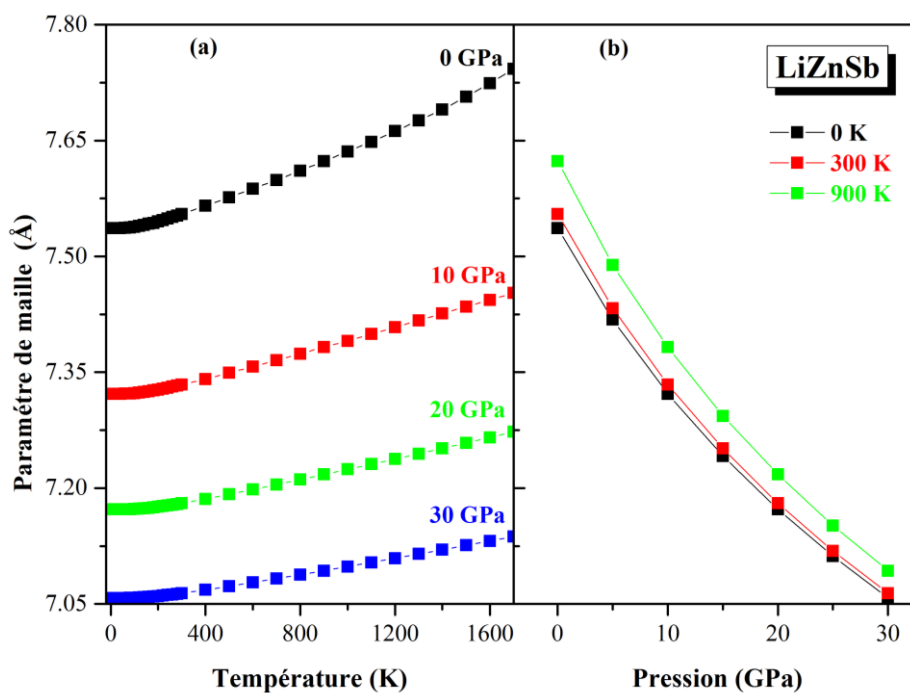
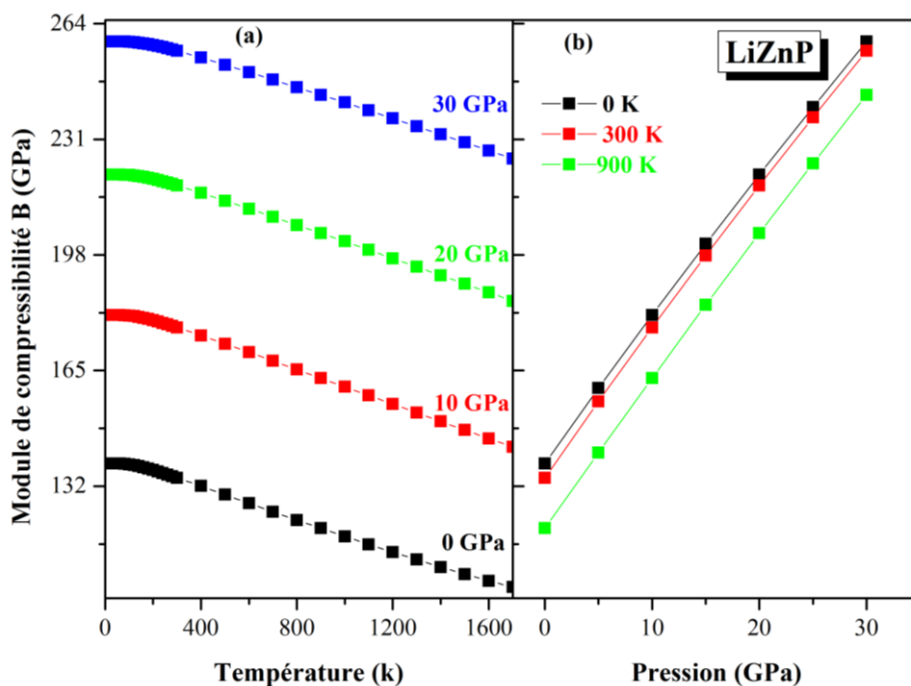


Figure 4.3: Effet de la température et de pression sur le paramètre de maille pour  $\text{LiZnSb}$ .

### 4.3.2. Module de compressibilité

Les figures 4.4(a), 4.5(a) et 4.6(a) montrent la variation du module de compressibilité  $B$  (qui nous informe sur la résistance d'un matériau à la contraction) en fonction de la température à différentes pressions (0, 10, 20 et 30 GPa) pour  $\text{LiZnP}$ ,  $\text{LiZnAs}$  et  $\text{LiZnSb}$ , respectivement. Pour des températures inférieures à 100 K ( $T \leq 100\text{K}$ ), le module de compressibilité est presque constant pour les trois composées. Au-delà de 200 K, le module de compressibilité décroît linéairement avec l'augmentation de la température. Dans les figures 4.4(b), 4.5(b) et 4.6(b), nous avons présenté la variation de  $B$  en fonction de la pression à différentes températures (0, 300 et 900 K). Le module de compressibilité augmente linéairement avec l'accroissement de la pression. A 300 K et à 0 GPa, le module de compressibilité est égal à 134.1505 GPa, 116.4554 GPa et 89.6956 GPa pour  $\text{LiZnP}$ ,  $\text{LiZnAs}$  et  $\text{LiZnSb}$ , respectivement.



**Figure 4.4:** Effet de la température et de pression sur le module de compressibilité  $B$  pour  $\text{LiZnP}$ .

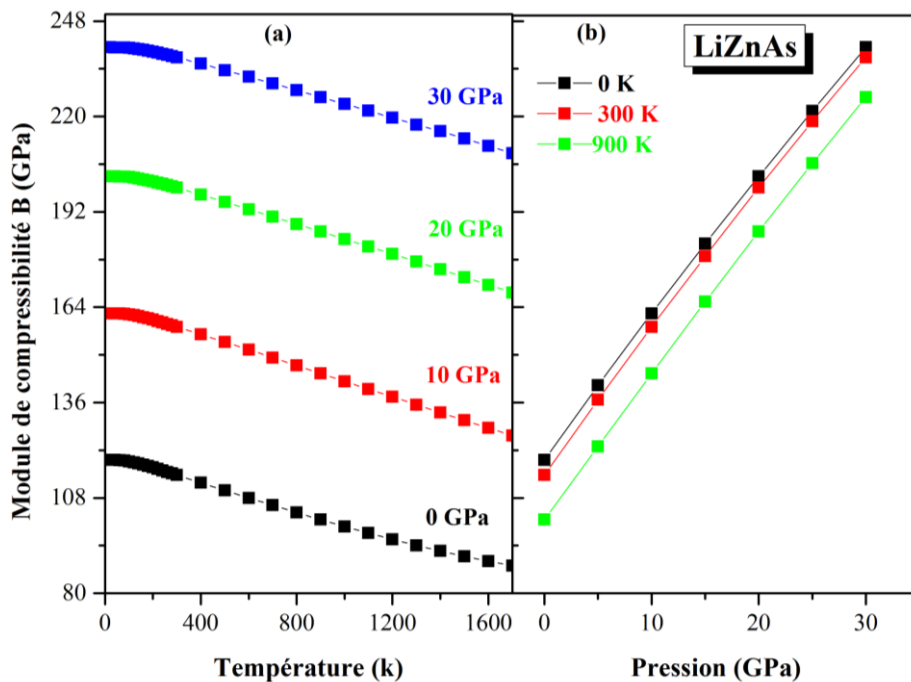


Figure 4.5: Effet de la température et de pression sur le module de compressibilité  $B$  pour  $\text{LiZnAs}$ .

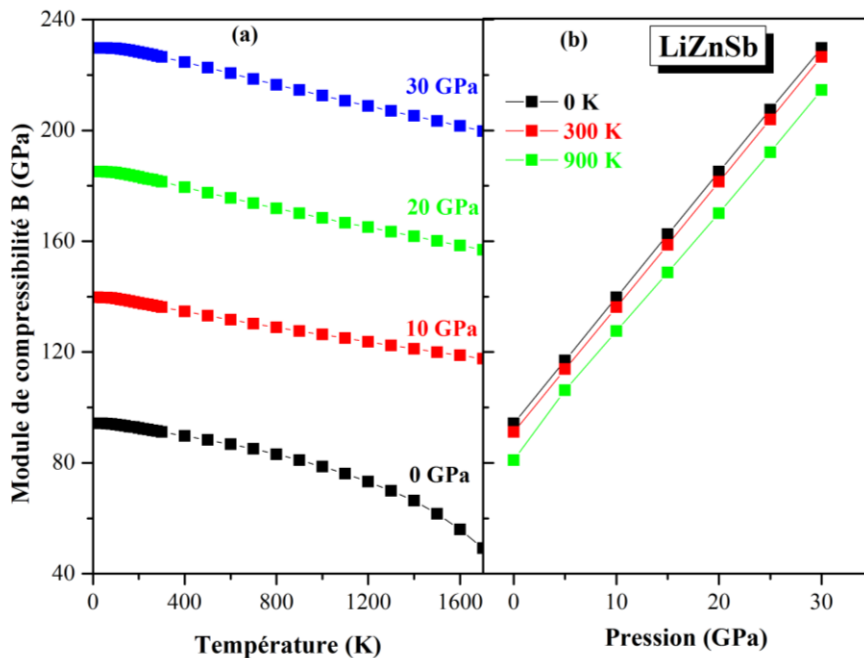
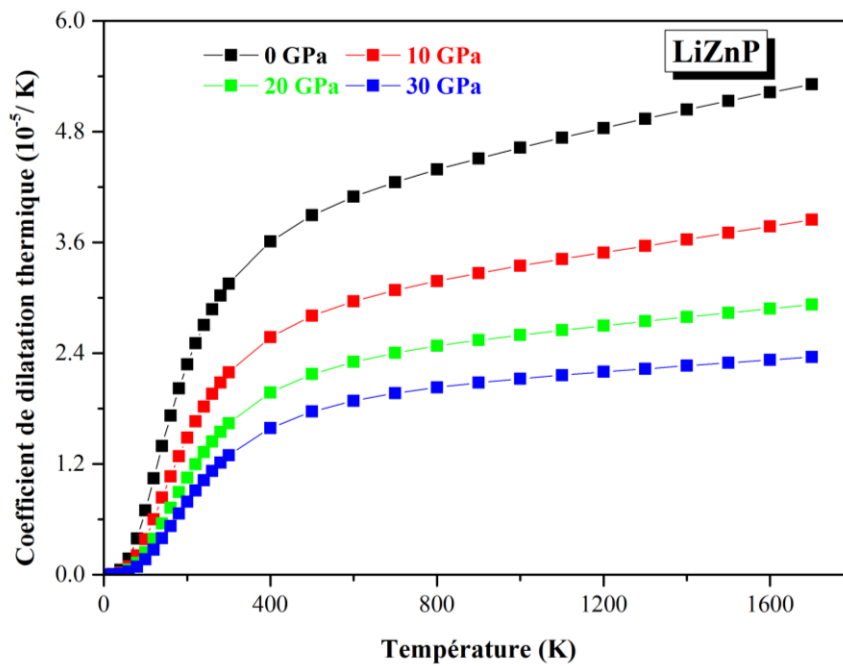


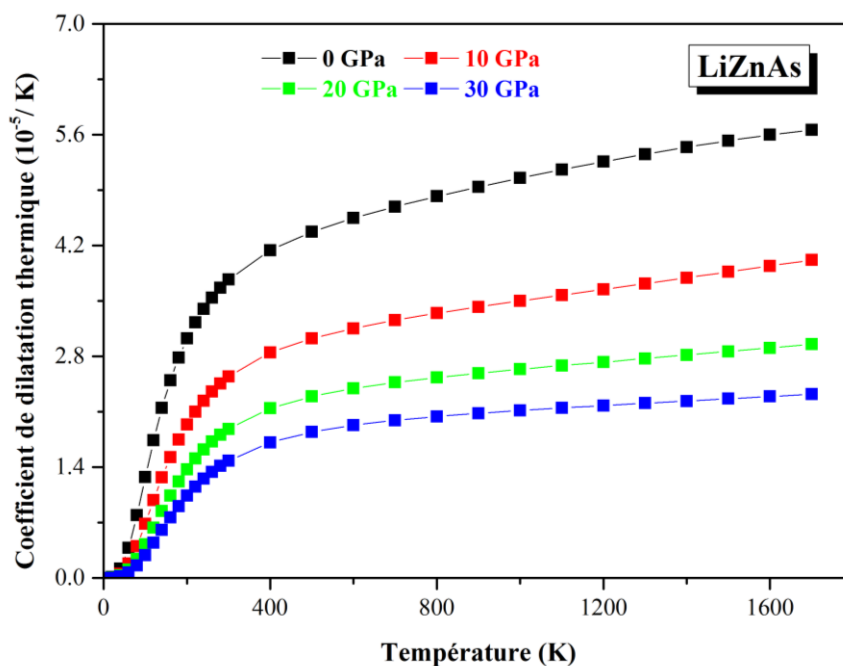
Figure 4.6: Effet de la température et de pression sur le module de compressibilité  $B$  pour  $\text{LiZnSb}$ .

### 4.3.3. Coefficient de dilatation thermique

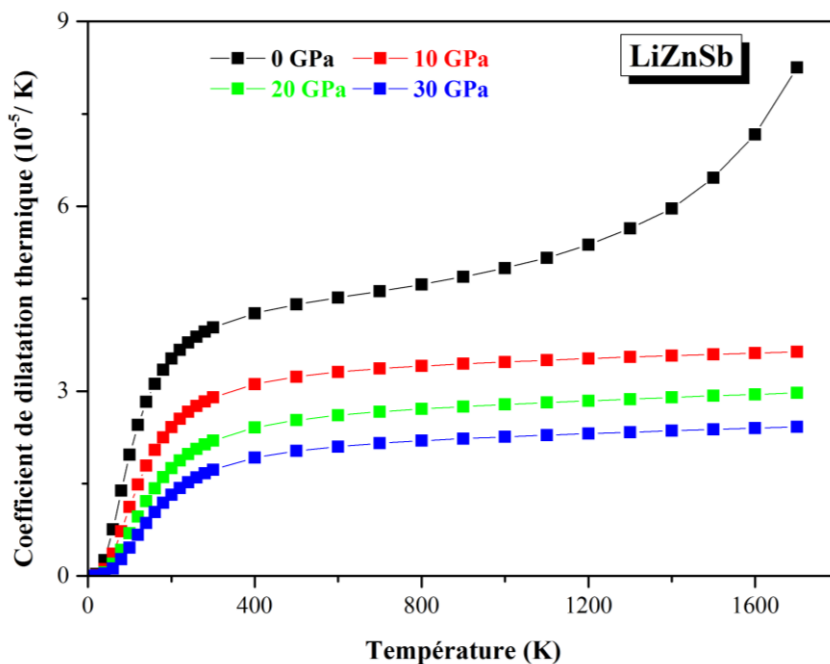
La variation du coefficient de dilatation  $\alpha$ , qui nous informe sur le degré de dilatation volumique d'un matériau [7], en fonction de la température à des pressions constantes (0, 10, 20 et 30 GPa) est représentée dans les figures 4.7, 4.8 et 4.9 pour LiZnP, LiZnAs et LiZnSb, respectivement. Ces figures montrent que les trois matériaux ont pratiquement un comportement identique pour le coefficient de dilatation thermique avec la température et la pression. On remarque une augmentation de la valeur de  $\alpha$  quand la température augmente. A  $P = 0$  GPa, l'augmentation de  $\alpha$  est plus rapide qu'à 10, 20 et 30 GPa. Pour une température donnée, le coefficient de dilatation thermique décroît considérablement avec l'augmentation de la pression; l'augmentation de cette dernière affaiblit l'augmentation de  $\alpha$  en fonction de la température comme le montrent clairement les figures déjà citées. A haute pression et haute température, le coefficient de dilatation thermique converge vers une valeur constante. De plus, il peut être remarqué facilement à partir des figures 4.7, 4.8 et 4.9 qu'à une pression donnée,  $\alpha$  augmente très rapidement en fonction de la température jusqu'à  $T = 300$  K. Au-delà de 300 K ( $T > 300$  K), le coefficient de dilatation thermique  $\alpha$  s'approche graduellement à une augmentation linéaire avec l'accroissement de la température et le taux d'augmentation devient modéré, ce qui signifie que la dépendance en température pour  $\alpha$  est faible à haute température. A  $T = 300$  K et  $P = 0$  GPa, le coefficient de dilatation thermique est égal à  $3,208 \times 10^{-5} K^{-1}$ ,  $3,7933 \times 10^{-5} K^{-1}$  et  $4,1202 \times 10^{-5} K^{-1}$  pour LiZnP, LiZnAs et LiZnSb, respectivement. Le coefficient de dilatation thermique augmente dans le sens :  
 LiZnP  $\rightarrow$  LiZnAs  $\rightarrow$  LiZnSb, le sens d'augmentation du volume des trois matériaux, i.e.  $\alpha$  est Proportionnel au volume.



**Figure 4.7:** Variation du coefficient de dilatation thermique de  $\text{LiZnP}$  en fonction de la température à différentes pressions ; 0, 10, 20, 30 GPa.



**Figure 4.8:** Variation du coefficient de dilatation thermique de  $\text{LiZnAs}$  en fonction de la température à différentes pressions ; 0, 10, 20, 30 GPa.



**Figure 4.9 :** Variation du coefficient de dilatation thermique de LiZnSb en fonction de la température à différentes pressions ; 0, 10, 20, 30 GPa.

#### 4.3.4. La capacité calorifique

La capacité calorifique est définie comme l'énergie, ou le nombre de phonons, nécessaires pour changer la température de 1 K pour une mole d'un matériau. La capacité calorifique peut être exprimée soit à pression constante  $C_p$ , ou à volume constant  $C_v$ . Pour un solide,  $C_p$  et  $C_v$  se définissent comme les dérivées de son énergie interne  $U$  par rapport à la température, respectivement, à volume constant et à pression constante :

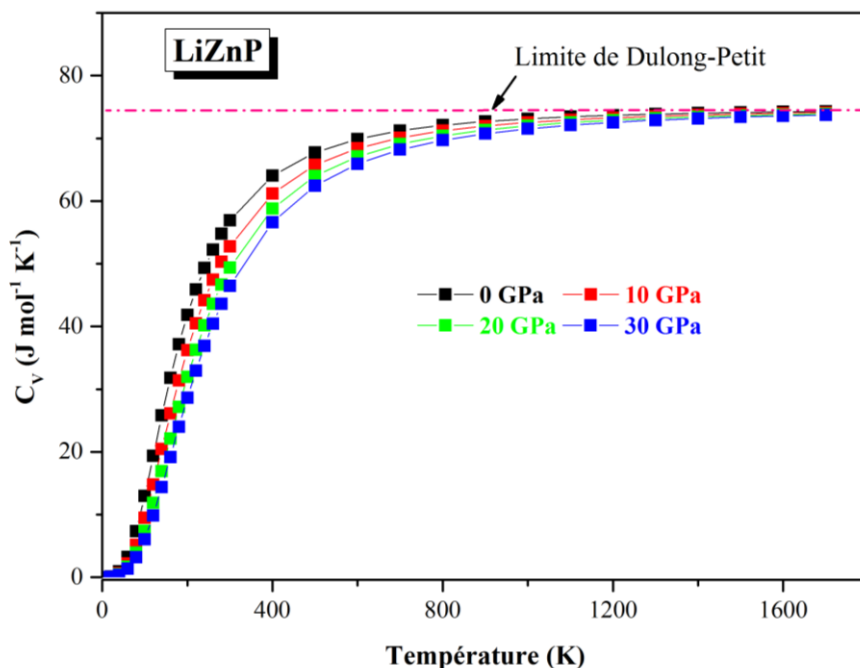
$$C_v = (\partial U / \partial T)_v \text{ et } C_p = (\partial U / \partial T)_p$$

##### 4.3.4.1. La capacité calorifique à volume constant $C_v$

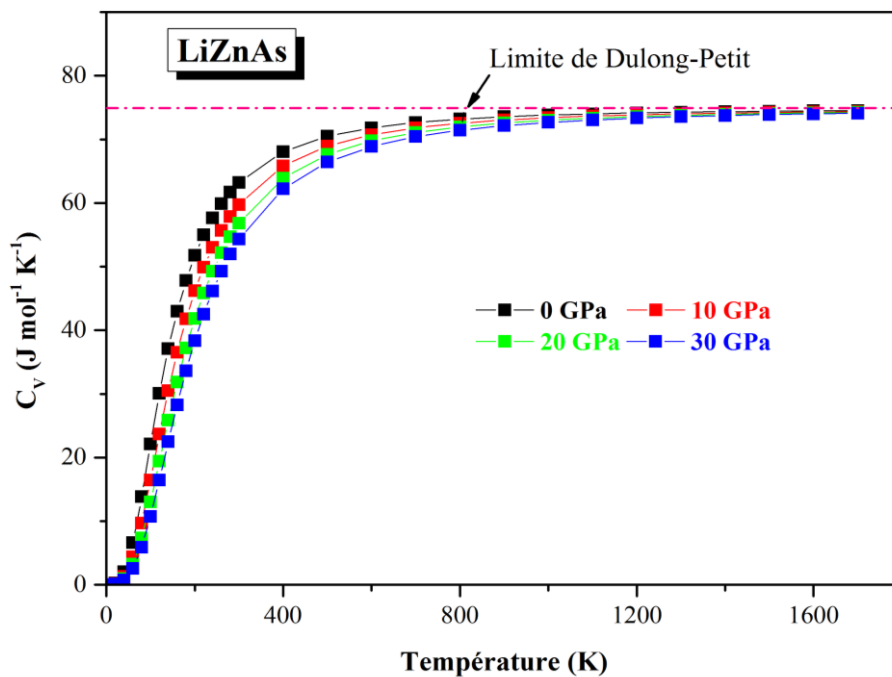
La variation de la capacité calorifique à volume constant  $C_v$  en fonction de la température pour les pressions 0, 10, 20 et 30 GPa est représentée dans les figures 4.10, 4.11 et 4.12 pour LiZnP, LiZnAs et LiZnSb, respectivement. Ces figures montrent que les trois matériaux ont pratiquement un comportement identique pour la capacité calorifique  $C_v$  avec la température et la pression. Comme l'on peut observer sur les figures 4.10, 4.11 et 4.12, à basse température  $C_v$  augmente plus rapidement avec l'augmentation de la température; c'est la loi

en  $T^3$  de  $C_V$  trouvée expérimentalement pour les basses températures. En revanche, à haute température elle augmente lentement et converge vers la limite de Dulong-Petit ( $C_V \approx 3nR \approx 74.95 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \text{K}^{-1}$  (où  $n$  est le nombre d'atome par molécule,  $N_A$  le nombre d'Avogadro, et  $K_B$  la constante de Boltzmann) [8]; ce comportement est commun à tous les solides à haute température. Il est trouvé que pour  $T < 1100 \text{ K}$ ,  $T < 1000 \text{ K}$  et  $T < 1000 \text{ K}$  pour  $\text{LiZnP}$ ,  $\text{LiZnAs}$  et  $\text{LiZnSb}$ , respectivement,  $C_V$  dépend de la température et de la pression. A haute température, l'effet de la pression sur la variation de  $C_V$  avec la température devient moins important et la valeur de  $C_V$  converge vers une valeur constante (limite de Dulong-Petit). A 300 K et 0 GPa, les valeurs obtenues de  $C_V$  sont égales à  $56.9653 \text{ (J mol}^{-1} \text{K}^{-1})$ ,  $63.4682 \text{ (J mol}^{-1} \text{K}^{-1})$  et  $67.7861 \text{ (J mol}^{-1} \text{K}^{-1})$  pour  $\text{LiZnP}$ ,  $\text{LiZnAs}$  et  $\text{LiZnSb}$ , respectivement. Nous constatons que  $C_V$  augmente dans le sens:

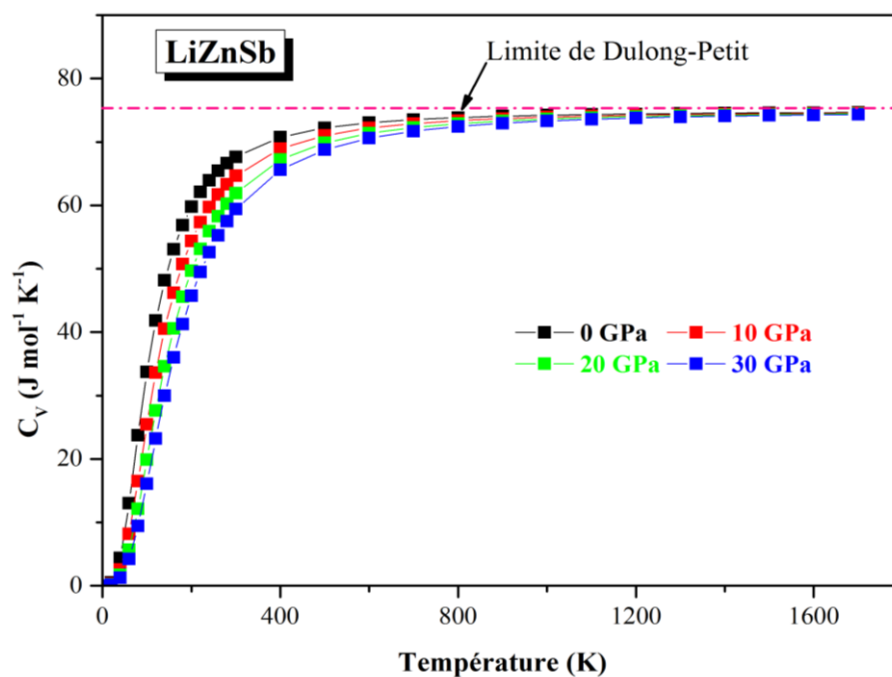
$\text{LiZnP} \rightarrow \text{LiZnAs} \rightarrow \text{LiZnSb}$  le sens d'augmentation du volume des deux matériaux, i.e.  $C_V$  est proportionnel au volume.



**Figure 4.10:** Variation de la capacité calorifique à volume constant ( $C_V$ ) de  $\text{LiZnP}$  en fonction de la température à différentes pressions ; 0, 10, 20, 30 GPa.



**Figure 4.11:** Variation de la capacité calorifique à volume constante ( $C_V$ ) de  $\text{LiZnAs}$  en fonction de la température à différentes pressions ; 0, 10, 20, 30 GPa.

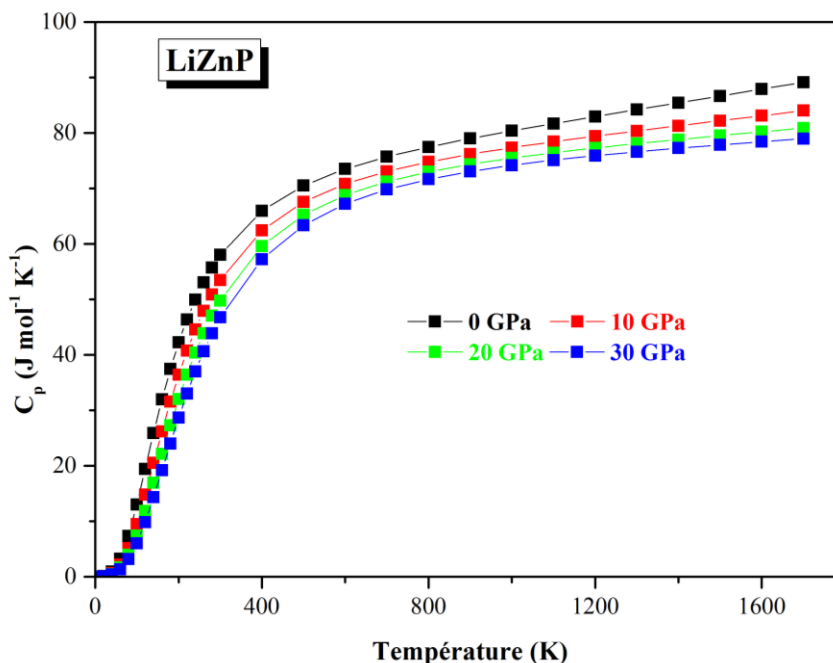


**Figure 4.12:** Variation de la capacité calorifique à volume constante ( $C_V$ ) de  $\text{LiZnSb}$  en fonction de la température à différentes pressions ; 0, 10, 20, 30 GPa.

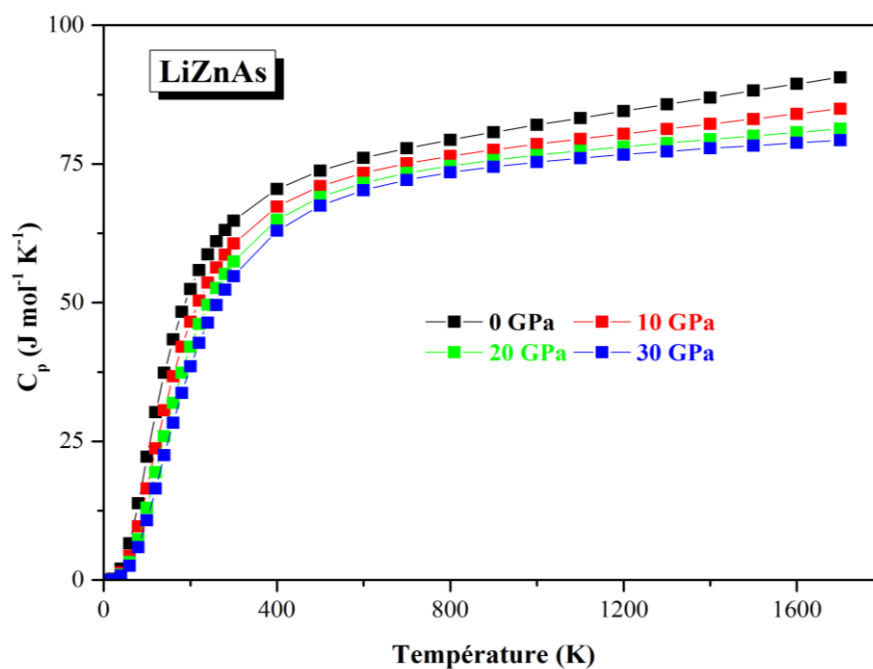
#### 4.3.4.2 La capacité calorifique à pression constante $C_p$

La variation de la capacité calorifique à pression constante  $C_p$  en fonction de la température pour les pressions 0, 10, 20 et 30 GPa est représentée dans les figures 4.13, 4.14 et 4.15 pour LiZnP, LiZnAs et LiZnSb, respectivement. Ces figures montrent que les trois matériaux ont pratiquement un comportement identique concernant l'évolution de la capacité calorifique  $C_p$  en fonction de la température et la pression. Avec l'augmentation de la température, la variation de  $C_p$  à basse température est semblable à celle de  $C_V$ . Par contre, à haute température, le comportement de  $C_p$  sous température diffère de celui de  $C_V$ ;  $C_p$  augmente graduellement avec la température. À une température donnée (à haute température),  $C_p$  diminue quand la pression augmente contrairement à  $C_V$  qui converge vers une valeur constante. En particulier, à pression nulle,  $C_p$  augmente plus rapidement à haute température. A 300 K et 0 GPa, les valeurs obtenues de  $C_p$  sont égales à  $57.7745 \text{ (J mol}^{-1}\text{K}^{-1}\text{)}$ ,  $64.7976 \text{ (J mol}^{-1}\text{K}^{-1}\text{)}$  et  $68.9306 \text{ (J mol}^{-1}\text{K}^{-1}\text{)}$  pour LiZnP, LiZnAs et LiZnSb, respectivement. Nous constatons l'augmentation de  $C_p$  dans le sens:

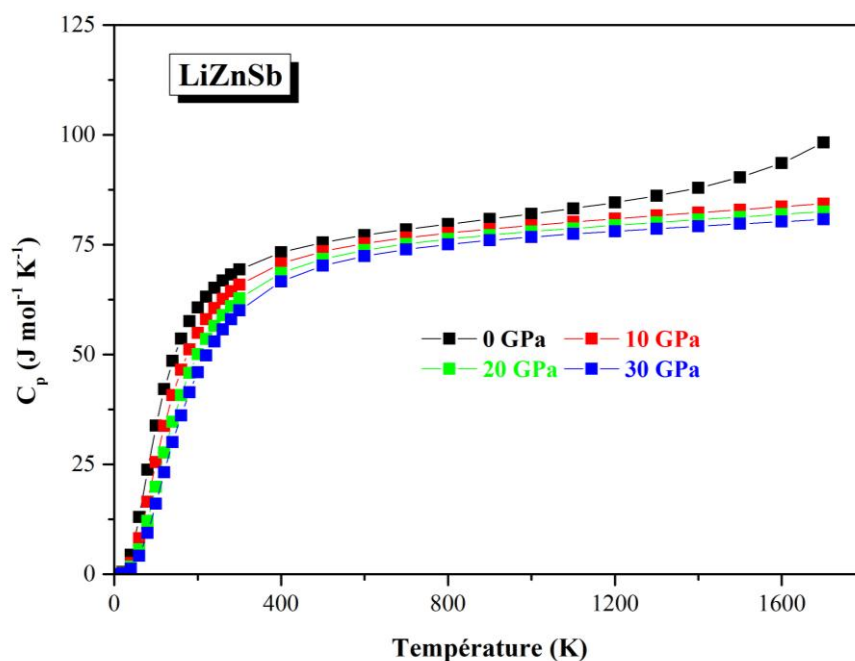
LiZnP  $\rightarrow$  LiZnAs  $\rightarrow$  LiZnSb, le sens d'augmentation du volume des trois matériaux, i.e.  $C_p$  est proportionnel au volume.



**Figure 4.13:** Variation de la capacité calorifique à pression constante ( $C_p$ ) de LiZnP en fonction de la température à différentes pressions ; 0, 10, 20, 30 GPa.



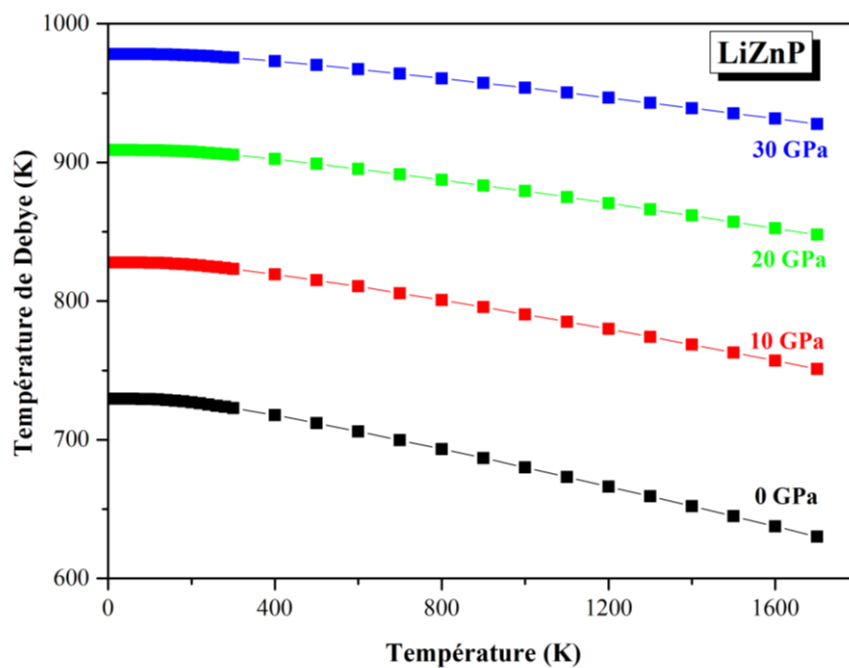
**Figure 4.14:** Variation de la capacité calorifique à pression constante ( $C_p$ ) de  $\text{LiZnAs}$  en fonction de la température à différentes pressions ; 0, 10, 20, 30 GPa.



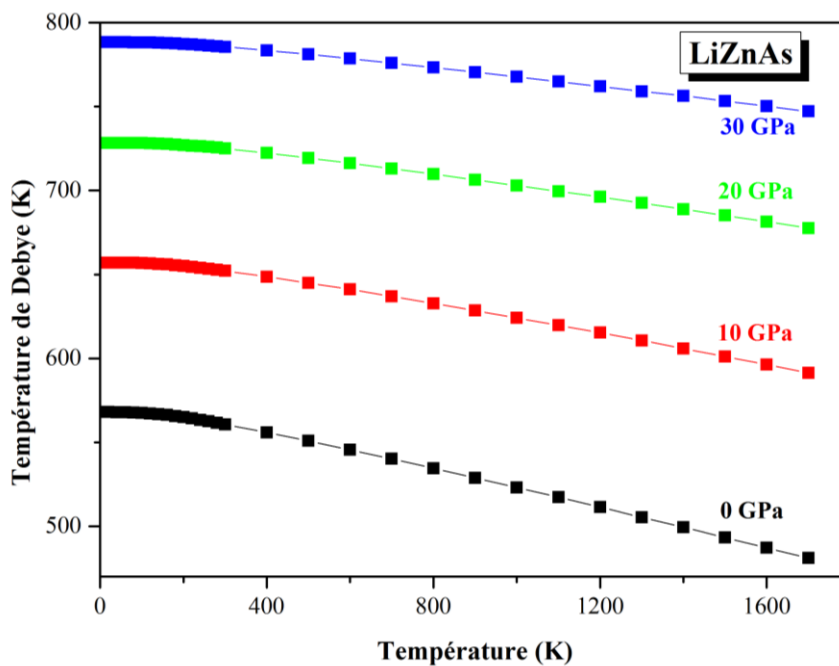
**Figure 4.15:** Variation de la capacité calorifique à pression constante ( $C_p$ ) de  $\text{LiZnSb}$  en fonction de la température à différentes pressions ; 0, 10, 20, 30 GPa.

### 4.3.5. Température de Debye

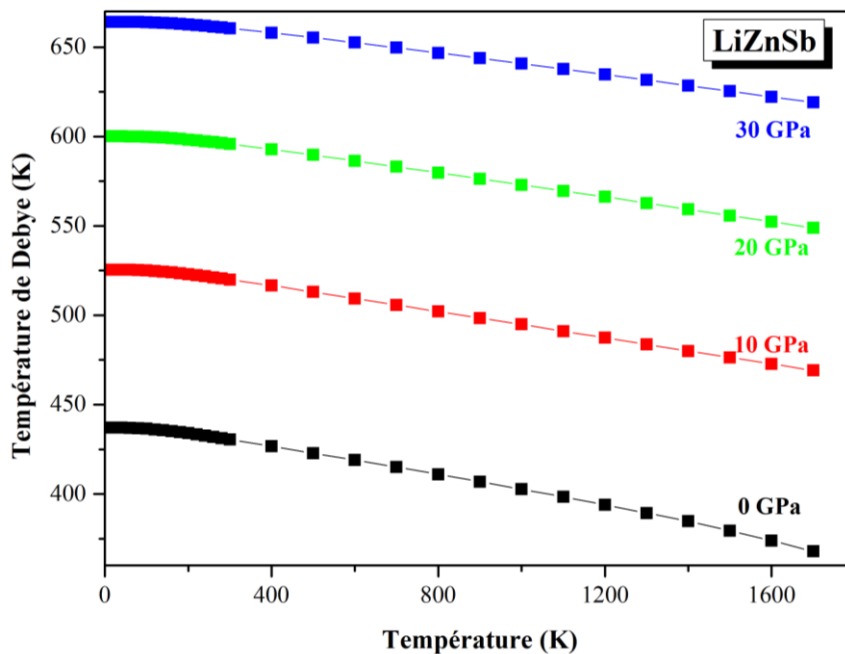
La dépendance de la température de Debye de la température et de la pression est montrée sur les Figures 4.16, 4.17 et 4.18 pour LiZnP, LiZnAs et LiZnSb, respectivement. Il peut être vu que pour les différentes valeurs de pression, la température de Debye est presque constante entre 0 et 100 K et elle décroît linéairement avec la température quand  $T > 200$  K. A 300 K et 0 GPa, nous avons trouvé les valeurs suivantes pour  $\theta_D$ : 722.427 K, 560.606 K et 430.780 K pour LiZnP, LiZnAs et LiZnSb, respectivement. Les valeurs calculées pour  $\theta_D$  à 0 K et 0 GPa sont égales à 728.901K, 566.901K et 436.245K pour LiZnP, LiZnAs et LiZnSb, respectivement.



**Figure 4.16:** Variation de la température de Debye de LiZnP en fonction de la température à différentes pressions ; 0, 10, 20, 30GPa.



**Figure 4.17:** Variation de la température de Debye de  $\text{LiZnAs}$  en fonction de la température à différentes pressions ; 0, 10, 20, 30GPa.



**Figure 4.18:** Variation de la température de Debye de  $\text{LiZnSb}$  en fonction de la température à différentes pressions ; 0, 10, 20, 30GPa.

**Bibliographies**

- [1] M.A. Blanco, E. Francisco, V. Luaña, *Comput. Phys. Commun.* 158 (2004) 57.
- [2] M.A. Blanco, A. Martín Pendás, E. Francisco, J.M. Recio, R. Franco, *J. Molec. Struct. Theochem.* 368 (1996) 245.
- [3] M. Flórez, J.M. Recio, E. Francisco, M.A. Blanco, A. Martín Pendás, *Phys. Rev. B* 66 (2002) 144112.
- [4] E. Francisco, J.M. Recio, M.A. Blanco, A. Martin Pendas, *J. Phys. Chem.* 102 (1998) 595.
- [5] E. Francisco, M.A. Blanco, G. Sanjurjo, *Phys. Rev. B.* 63 (2001) 94107.
- [6] P. Blaha, K. Schwarz, G.K.H. Madsen, D. Kvasnicka, J. Luitz, WIEN2K, an augmented plane-wave + local orbitals program for calculating crystal properties ( Karlheinz Schwarz, Techn. Universitat Vienna, Austria), 2001. ISBN 3-9501031-1-2.
- [7] H.D. Goidsmid, *The Thermal Properties of solids*, Dover Publications, Ing. New York(1965).
- [8] A.T. Petit, P.L. Dulong, *Ann. Chim. Phys.* 10 (1819) 395.

# CONCLUSION GÉNÉRALE

## Conclusion générale

Dans la présente mémoire de master, nous avons présenté une étude *ab-initio* des propriétés structurales et thermodynamiques des composés  $\text{LiZnX}$  ( $X = \text{P, As et Sb}$ ), par la méthode FP-(L) APW+lo, dans le cadre de la DFT, implémentée dans le code Wien2K. Nous avons utilisé l'approximation de la densité locale (LDA) et l'approximation du gradient généralisé (GGA) pour le terme du potentiel d'échange et de corrélation (XC) pour calculer les propriétés structurales et thermodynamiques. Les propriétés thermodynamiques des composés étudiés ont été calculées dans le cadre de l'approximation quasi-harmonique de Debye via le programme GIBBS. Un sommaire de nos résultats et comme suit :

### 1. Propriétés structurales :

- Nos résultats concernant les propriétés structurales (le paramètre du réseau  $a$ , le module de compressibilité  $B_0$  et sa dérivée par rapport à la pression  $B'$ ) de l'état d'équilibre sont en bon accord avec ceux calculés par d'autres méthodes *ab-initio* et les données expérimentales.
- On trouve dans nos calculs, les tendances usuelles, à savoir que la (GGA) surestime le paramètre de maille et sous-estime le module de compressibilité. Contrairement à la LDA qui sous-estime le paramètre de maille et surestime le module de compressibilité  $B_0$ .

### 2. Propriétés thermodynamiques

- Le paramètre de maille augmente avec l'augmentation de la température. Le module de compressibilité  $B$  est constant à basse température et décroît linéairement avec la température quand  $T > 200$  K, ce qui signifie que la relation  $B \propto 1/V$  est toujours vérifiée.
- $C_V$  augmente rapidement avec la température jusqu'à 300 K pour les trois composés, et elle s'approche d'une valeur constante (la limite dite Dulong-Petit) au-dessus de 1100 K, 1000K, et 1000K pour  $\text{LiZnP}$ ,  $\text{LiZnAs}$  et  $\text{LiZnSb}$ , respectivement.
- $C_P$  augmente rapidement avec la température jusqu'à 300 K et puis elle continue à augmenter graduellement aux hautes températures.
- Le coefficient de dilatation thermique  $\alpha$  augmente rapidement avec la température  $T$  pour des températures inférieure à 300K, ensuite l'augmentation se rapproche graduellement d'une augmentation linéaire avec l'accroissement de la température.
- D'après nos résultats, on peut remarqué que pour les différentes valeurs de pression, la température de Debye est presque constante entre 0 et 100 K et elle décroît linéairement avec la température  $T$  quand  $T$  est supérieur à 200 K.

## Résumé

Dans ce travail, nous avons étudié les propriétés structurales et thermodynamiques des composés LiZnP, LiZnAs et LiZnSb par la méthode des ondes planes augmentées linéarisées (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 généralisé (GGA) pour le terme du potentiel d'échange et de corrélation (XC) pour étudier les propriétés structurales (le paramètre du réseau ( $a$ ), le module de compressibilité ( $B$ ) et sa dérivée par rapport à la pression ( $B'$ )). D'autre part, nous avons utilisé le modèle quasi-harmonique de Debye implémenté dans le programme GIBBS pour calculer le paramètre du réseau ( $a$ ), le module de compressibilité ( $B$ ), le coefficient d'expansion thermique ( $\alpha$ ), les capacités calorifiques ( $C_V$  et  $C_P$ ) et la température de Debye ( $\theta_D$ ) en fonction de la température dans la plage 0-1700K et la pression dans la plage 0-30GPa dans le but d'étudier les propriétés thermodynamiques des composés précédents. Les résultats de la présente étude sont comparés avec les données expérimentales disponibles dans la littérature scientifique pour tester la fiabilité de nos résultats.

## ملخص

تمت دراسة الخواص البنيوية و الترموديناميكية للمركبات LiZnP، LiZnAs و LiZnSb. باستعمال طريقة الأمواج المستوية المزادة خطياً مع الكمون الكامل (FP-LAPW) في إطار نظرية دالية الكثافة. استعملت ال LDA وال GGA لمعالجة كمون التبادل و الترابط (XC) لحساب الخواص البنيوية و الترموديناميكية. تتوافق قيم معاملات البنية البلورية (ثابت الشبكة البلورية، معامل الانضغاط والمشتقة الأولى لمعامل الانضغاط) المحسوبة للحالة الاساسية مع النتائج التجريبية والنظرية المتوفرة. تمت دراسة تأثير الحرارة و الضغط على العديد من المعاملات الفيزيائية المايكروسكوبية المهمة (ثابت الشبكة البلورية، معامل الانضغاط، معامل التمدد الحراري، السعة الحرارية بثبوت الحجم و بثبوت الضغط و درجة حرارة ديبياي) باستعمال النموذج الشبه الهرموني لديباي.

## Abstract

In this work, we studied the structural and thermodynamic properties of the LiZnP, LiZnAs and LiZnSb compounds by the linearized augmented plane wave method (FP-LAPW), which is based on density functional theory (DFT). We used the local density approximation (LDA) and the generalized gradient approximation (GGA) for the exchange and correlation potential (XC) term to study the structural properties (the lattice constant ( $a$ ), the compressibility module ( $B$ ), and its derivative with respect to the pressure ( $B'$ )). On the other hand, we used the Debye quasi-harmonic model implemented in the GIBBS program to calculate the lattice constant ( $a$ ), the compressibility modulus ( $B$ ), the coefficient of thermal expansion ( $\alpha$ ), the capacitances calorific ( $C_V$  and  $C_P$ ) and Debye temperature ( $\theta_D$ ) as a function of temperature in the range 0-1700K and pressure in the range 0-30GPa for the purpose of studying the thermodynamic properties of the above compounds. The results of this study are compared with experimental data available in the scientific literature to test the reliability of our results.