

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

FACULTE DES SCIENCES  
DEPARTEMENT DE PHYSIQUE  
N° :.....



DOMAINE : SCIENCE DE LA MATIERE  
FILIERE : PHYSIQUE DES MATERIAU  
OPTION : PHYSIQUE APPLIQUEE

**Mémoire présenté pour l'obtention  
Du diplôme de Master Académique**

**Par : Ali Arioua Siham**

**Intitulé**

**Étude de la structure et les propriétés  
thermodynamiques de l'oxyde spinel  $Li_2Co_2O_4$**

**Soutenu le 26/06/2018 devant le jury composé de :**

Baaziz Hakim	U. M'sila	Président
Charifi Zoulikha	U. M'sila	Promoteur
Ghellab Torkia	U. M'sila	Examineur

**Année universitaire : 2017/2018**

# Dédicace :

*Je dédie ce travail :*

*-Aux prunelles des mes yeux, les deux premiers amours de*

*Ma vie :*

*-Mon père MADJID et ma mère LOUIZA*

*-A mon cher mari : ARIOUA BADRE AL DINNE.*

*-A tous ceux qui me connaissent de loin ou de près.*

*-A mes frères : yazid, Abbde Albasste.*

*-A mes sœurs et mes ex belles sœurs.*

*-A tous ceux qui m 'ont aidé.*

*-A belle-mère : FATMA.*

*- A mon petit garçon*

*- A tous enseignants. -*

*A toutes mes amis.*

*Ali arioua Siham*

# Remerciements :

Je remercie mon dieu qui m'a aidé de faire ce modeste travail qui a été réalisé au sein du laboratoire physique et chimie des matériaux à M'sila.

J'adresse mes vifs remerciements à mon Encadreur **Mme.CHARIFI ZOULIKHA** qui m'a guidé tout le long de mon projet.

J'exprimer ma profonde reconnaissance à **Melle Ghalab Torkia** et **Pr.Baaziz Hakim** qui je bénéficié de sa connaissance scientifique approfondis.

J'adresse mes sincères remerciements aux Jury à accepter pour participer à la discussion de mon travail plus précisément Président , de Jury.

Je ne peux pas oublier pour remercier **Boufarach Karim**, **Melle Guendouz**, **Mme Moukhtari Jihad**, **Nessrine** pour leurs serviabilités, leurs disponibilités et leurs conseils constructifs.

Je suis très reconnaissant à mes parents et mon marie qui m'a donné le courage pour accéder à cette étape, Ne pas oublier de mentionner mes amis, et tous les professeurs de département de physique.

# LISTE DES Tableaux

<p><b>Tableau (VI.1) :</b> Notre choix de différents paramètres inclus dans le calcul pour le composé <math>Li_2Co_2O_4</math>.</p>	<p><b>53</b></p>
<p><b>Tableau (IV.2) :</b> Le paramètre de maille <math>a</math> (Å), le module de compressibilité <math>B</math> (GPa) et sa dérivé <math>B'</math>, ainsi que l'énergie minimale <math>E(R_y)</math>.</p>	<p><b>57</b></p>
<p><b>Tableau (IV.3) :</b> Les valeurs des gaps (eV) pour le composé <math>Li_2Co_2O_4</math> dans la structure CFC.</p>	<p><b>61</b></p>
<p><b>Tableau (IV.4) :</b> Paramètres thermiques à 300 K : coefficient de dilatation thermique <math>\alpha</math> ; contribution vibrationnelle au volume et à la pression des capacités calorifiques constantes. (<math>C_v</math> et <math>C_p</math> en <math>J mol^{-1} K^{-1}</math>) ; module de compressibilité <math>B</math> en GPa ; température de Debye (<math>\theta_D</math>) et l'entropie <math>S</math> (<math>J mol^{-1} K^{-1}</math>).</p>	<p><b>78</b></p>

# Liste des figures

<i>Figure I.1</i> : Représentation spatial du spinelle $MgAl_2O_4$	06
<i>Figure. I. 2</i> : Maille élémentaire de la structure spinelle montrant les positions des ions dans deux cubes adjacents.	07
<i>Figure. I.3</i> : Proches voisins de : (a) site tétraédrique, (b) site octaédrique (c) un site d'anion.	07
<i>Figure. I. 4</i> : Définition du paramètre de déformation $u$ .	08
<i>Figure. I. 5</i> : Structure cristalline du spinelle $MgAl_2O_4$ .	09
<i>Figure. I. 6</i> : Projection de la structure de $MgAl_2O_4$ suivant $[111]$ .	09
<i>Figure. I.7</i> : Représentation de la structure spinelle directe $AB_2O_4$ où les cations $A$ et $B$ occupent respectivement les sites tétraédriques $8a$ et octaédrique $16d$ , les atomes d'oxygène occupant les sommets des deux polyèdres (sites $32e$ ).	10
<i>Figure. I.8</i> : Représentation de la structure spinelle du composé $Li_2Co_2O_4$ et $LiCoO_2$ .	13
<i>Figure II.1</i> : Mise en œuvre d'algorithmique de l'approximation de Born-Oppenheimer.	19
<i>Figure. I.2</i> : Cycle auto-cohérent de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT).	31
Figure III-1 : Représentation de potentiel Muffin-Tin «MT».	35
<i>Figure III.2</i> : Exemple de fenêtres avec un état semi-cœur	44
Figure III-3 : L'organigramme des programmes du code <i>Wien2k</i> .	49
<i>Figure. IV.1</i> : la structure cristalline du composé $Li_2Co_2O_4$ .	54
<i>Figures. IV.2</i> : Variation de l'énergie totale en fonction du volume du composé $Li_2Co_2O_4$ .	57
<i>Figure. VI.3</i> : La première zone de Brillouin d'un réseau CFC. Les points de haute symétrie sont indiqués.	58

<i>Figure. IV.4</i> : La structure de bandes de $LiCoO_2$ calculée par LDA et mBJ.	59
<i>Figure. IV.5</i> : La structure de bandes de $LiCoO_2$ calculée par GGA et mBJ.	60
<i>Figure. IV.6</i> : La densité d'états totale obtenue par GGA et GGA-mBj.	63
<i>Figure IV.7</i> : La densité d'états totale obtenue par LDA et LDA-mBj.	64
<i>Figure IV.8</i> : La variation du module de compressibilité en fonction (a) de température et de (b) la pression calculée par GGA.	79
<i>Figure IV. 9</i> :La variation de la capacité calorifique à volume constant $C_v$ en fonction (a) de la température et (b) de la pression calculée par GGA.	72
<i>Figure IV.10</i> : La variation de la capacité calorifique à pression constant $C_p$ en fonction (a) de la température et (b) de la pression calculée par GGA.	73
<i>Figure IV.11</i> : La variation de l'entropie S en fonction (a) de la température et (b) de la pression calculée par GGA.	74
<i>Figure IV.12</i> : La variation de coefficient de dilatation thermique $\alpha$ en fonction (a) de la température et (b) de la pression calculée par GGA.	76
<i>Figure IV.13</i> : La variation de la température de Debye en fonction (a) de la température et (b) de la pression calculée par GGA.	77

# Sommaire

<b>Introduction générale</b> .....	01
<b>Références</b> .....	04
<b>Chapitre I : La structure spinelle.</b>	
I.1. Introduction .....	05
I.2. La structure spinelle .....	05
I.3. Groupes d'espace et symétrie ponctuelle .....	09
I.4. Propriétés magnétiques des spinelles .....	10
I.4.1 Couplages AB, BB et AA .....	11
I.5. Moment à saturation des ferrites spinelles .....	11
I.6. La structure spinelle du composé $Li_2 Co_2O_4$ .....	
I.7. La structure de $A_2 B_2O_4$ .....	14
<b>Références</b> .....	16
<b>Chapitre II: La théorie de la fonctionnelle de la densité</b>	
II.1. Introduction.....	17
II.2. Equation de Schrödinger d'un solide cristallin .....	17
II.3. Approximation de Born Oppenheimer.....	18
II.4. Approche de Hartree.....	20
II.5. Approche de Hartree-Fock.....	20
II.6. Théorie de la fonctionnelle de la densité.....	22
II.6.1. Les Théorèmes de Hohenberg et Kohn .....	22

II.6.2. Les équations de Khon et Sham .....	24
II.6.3. Différents types de fonctionnelles.....	25
II.7. Approximation de la densité locale (LDA).....	25
II.7.1 Approximation de la densité de Spin locale (LSDA) .....	26
II.8. Approximation du gradient généralisé (GGA).....	27
II.9. Approximation modifiée Becke-Johnson .....	28
II.10. L'auto-cohérence dans les calculs .....	30
<b>Références</b> .....	32

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

III.1. Introduction.....	34
III.2. Méthode des ondes planes augmentées linéarisées (FP-LAPW).....	34
II.3. Méthode des ondes planes augmentées (APW) .....	34
III.4. Principe de la méthode LAPW .....	37
II.5. Les rôles des énergies de linéarisation $E_i$ .....	38
III.6. Construction des fonctions radiales .....	39
III.6.1. Les fonctions radiales non relativistes .....	39
III.6.2. Les fonctions radiales relativistes .....	40
III.7. La résolution de l'équation de Poisson.....	42
III.8. Amélioration de la méthode FP-LAPW.....	43
III.8.1. Les fenêtres d'énergie multiple .....	44
III.8.2. Développement en orbitales locales .....	44
III.8.2.1. La méthode LAPW+LO .....	45
III.8.2.2. La méthode APW+lo .....	46
III.9. Concept de la méthode FP-LAPW .....	47
III.10. Code de calculs Wien2k .....	48
<b>Références</b> .....	50

## Chapitre IV : Résultats et discussion

IV.1. Introduction .....	52
IV.2. Méthode de calcul.....	52
IV.3. la structure cristallines du composé $\text{LiCoO}_{22/4}$ .....	53
IV.4. Les propriétés structurales.....	54
IV.5. Les propriétés électroniques .....	57
IV.5.1. Structure de bandes d'énergie.....	57
IV.5.1.1. Gap énergétique .....	61
IV.5.2. Densité d'états .....	61
IV.6. Les propriétés thermodynamiques .....	65
IV.6.2. Formalisme du Modèle Quasi Harmonique de Debye .....	66
IV.6.3. Effet de la température et de la pression .....	68
IV.6.4. La capacité calorifique à volume constant $C_v$ .....	70
IV.6.5. La capacité calorifique à pression constante $C_p$ .....	70
IV.6.6. L'entropie du système $S$ .....	70
IV.6.7. Coefficient de dilatation thermique $\alpha$ .....	75
IV.6.8. La température de Debye $\theta_D$ .....	75
<b>Références</b> .....	79
<b>Conclusion générale</b> .....	80

## Introduction générale :

Dans nos jours, la technologie des dispositifs électroniques et magnétiques connaît un développement énorme et incessant, ceci est dû à la connaissance plus ou moins profonde des propriétés physiques de la matière.

Avant d'employer les matériaux (solides) dans l'industrie, il faut s'assurer de la qualité de leurs propriétés structurales, électroniques, mécaniques, magnétiques...etc. Pour une compréhension fondamentale de la structure électronique et par conséquent les propriétés des matériaux, les théoriciens ont développés des méthodes à un grand nombre d'approches classiques empiriques, semi-empiriques ou ab-initio. Cependant, si le but est de déterminer les propriétés électroniques et magnétiques, le cristal ne doit pas être décrit par un simple système d'atomes, mais il s'avère indispensable de tenir compte des électrons, et ainsi de traiter un système d'ions et d'électrons en interaction. Toute la difficulté réside dans le fait qu'un système ne peut être décrit par les lois de Newton classiques, mais il est régi par la mécanique quantique, autrement dit par l'équation de Schrödinger.

Les premières méthodes quantiques développées dans ce but, sont celles de Hartree et de Hartree-Fock moyennant certaine approximation, on transforme l'équation de Schrödinger en un système d'équations que l'on peut résoudre numériquement. Ces méthodes souffrent cependant de deux inconvénients : elles nécessitent un calcul énorme pour un solide, et surtout, elles omettent la corrélation électronique, qui est la principale caractéristique du comportement quantique des électrons. Ces problèmes ont peut-être contournés avec l'avènement de la théorie de la fonctionnelle de densité (**DFT**) qui est basée sur les deux théorèmes de Hohenberg et Kohn (1964) [1] où l'équation de Schrödinger est remplacé par une autre équivalente mais ayant pour seule variable la densité électronique.

L'approximation de la densité locale (**LDA**) [2], avec ses extensions relativement récentes (**GGA**) [3], a apporté la solution qui permet aux méthodes quantiques, dites aussi méthodes du premier-principe, de se développer et d'arriver à un stade très élaboré.

Il est possible actuellement de calculer l'énergie totale, la structure de bandes et toutes les propriétés qui en découlent, avec une précision très satisfaisante. Dans la pratique, pour déterminer l'énergie totale dans le cadre de la **DFT**, il est nécessaire de passer par la résolution auto-cohérente et d'une forme approximative du potentiel d'échange-corrélation

d'un système d'équation, dites équation de Kohn et Sham [1]. La procédure nécessite le choix d'un potentiel ionique et d'une base de fonctions d'onde et une forme approximative du potentiel d'échange-corrélation qui serviront à développer les fonctions propres de l'hamiltonien lors de la résolution du système d'équations.

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

Le dioxyde de cobalt et de lithium, également appelé oxyde mixte de cobalt et de lithium, est le composé chimique de formule  $Li_2CoO_4$ . Ce matériau avec le group d'espace  $Fd\bar{3}m$  (n= 227). Le dioxyde de cobalt et de lithium, également appelé oxyde mixte de cobalt et de lithium.

### **Objectifs et plan du mémoire :**

Ce mémoire aura pour objectif principal de comprendre et de se familiariser avec l'outil théorique et d'investir le système proposé. En premier lieu, nous devons commencer par maîtriser et comprendre les méthodes théoriques basées sur les concepts de la mécanique quantique. Ayant maîtrisé les fondements de ces théories, nous étudierons et déterminerons les propriétés physique du composé  $Li_2CoO_4$ .

Dans ce mémoire nous allons étudier la structure et les propriétés thermodynamiques de l'oxyde spinel  $Li_2CoO_4$ .

Le travail est divisé en quatre chapitres après une introduction générale :

Dans le premier chapitre nous étudierons la structure spinelle.

Dans le deuxième chapitre nous présenterons un aperçu sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT), qui est à la base des méthodes modernes de calculs de

structures électroniques. L'approximation de la densité locale (LDA) [2] et la densité du gradient généralisé (GGA) [3].

Dans le troisième chapitre une étude plus au moins détaillée de la méthode de calcul **FP-LAPW** est présentée.

Le quatrième chapitre est consacré à l'étude des propriétés structurales, électroniques et les propriétés thermodynamiques du composé  $Li_2Co_2O_4$ .

Finalement, notre travail est achevé par une conclusion générale.

**Références :**

- [1] P. Hohenberg, W. Kohn, Phys. Rev. B 136, 864 (1964).
- [2] D. M. Ceperley, B. J. Alder, Phys. Rev. Lett. 45, 566(1980).
- [3] J. P. Perdew, S. Burke et M. Ernzerhof, Phys. Lett. 77, 3865 (1996).
- [4] W. Kohn, L. J. Sham, Phys. Rev. B47, 20 (1993).

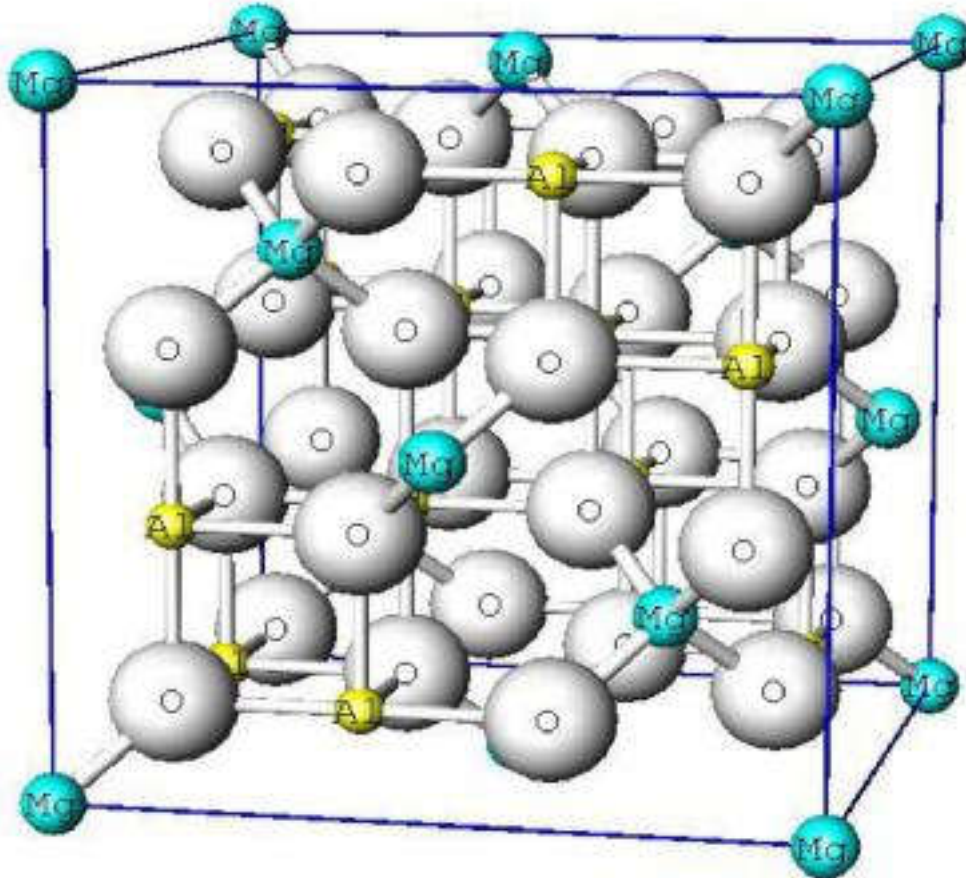
## I.1. Introduction :

Les composés inorganiques avec la structure spinelle  $ABX_{24}$  ont été étudiés depuis de nombreuses années, en raison de leurs propriétés physiques inhabituelles [1-4]. La structure cristallographique des spinelles de formule générale  $AB_2O_4$  possédants des cations occupant les sites tétraédriques A et octaédriques B. Il existe environ 300 composés à structure spinelles sont connus avec  $X = Se, S$  [5-7]. Dans la plus part de ces composés où  $X = Se$ , les métaux de transition 3d occupants les sites A et B. Des propriétés physiques souvent très originales se manifestent lorsque les sites B sont occupés par des cations de valences mixtes. Comme ces dernières montrent différents sites préférentielles, et en choisissant les atomes appropriés, il est possible de réaliser une dilution magnétique sélective de l'un des deux sous-réseaux.

## I.2. La structure spinelle :

La structure spinelle a pour formule brute  $AB_2O_4$ , A étant un cation divalent et B un cation trivalent. La structure cristallographique appartient au groupe  $F\bar{4}3m$  (cubique), sa maille contenant 32 atomes d'oxygènes formant un réseau cubique à faces centrées. Ce réseau cubique à faces centrées définis par les oxygènes contient 32 sites octaédriques, dont 16 occupés (sites 16 d), et 64 sites tétraédriques, dont 8 occupés (sites 8a). Dans les tables cristallographiques, les coordonnées de chaque site sont données avec deux origines possibles pour la maille, selon que celle-ci est prise sur un site tétraédrique occupé (origine en  $\bar{4}3m$ ) ou sur un site octaédrique vide (origine en  $\bar{3}m$ )

Sur la Figure suivante, on peut voir une représentation du spinelle  $MgAl_2O_4$  :



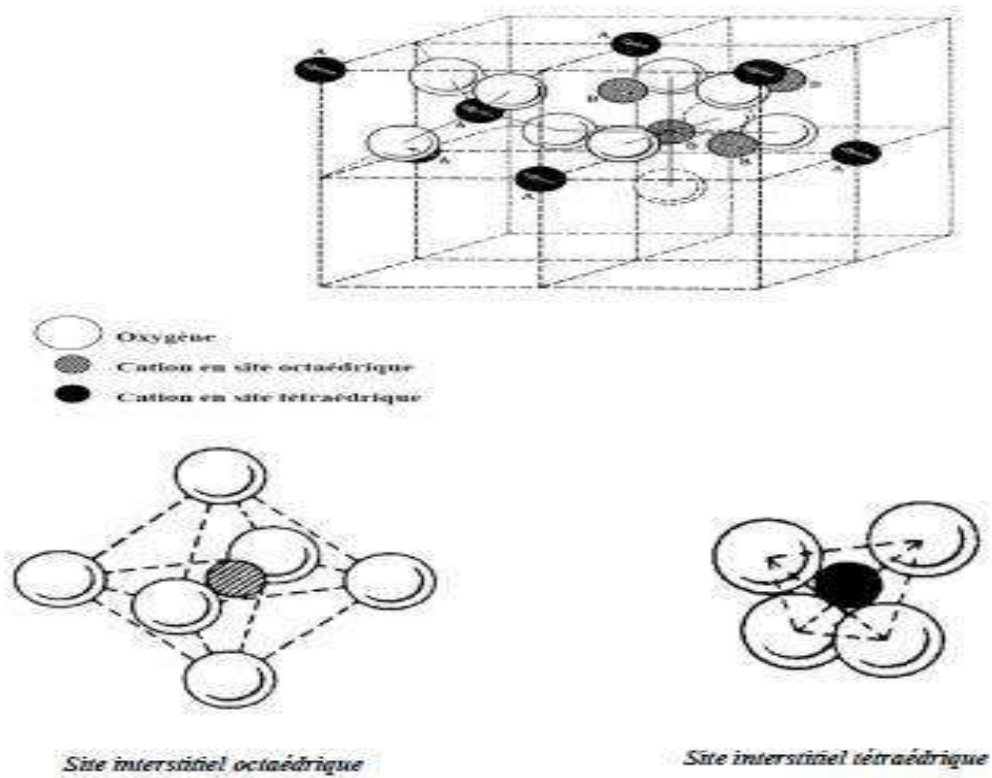
**Figure I.1: Représentation spatiale du spinelle  $MgAl_2O_4$ .**

Les sites  $A$  occupés se situent au centre d'un octant sur deux, ainsi que sur la moitié des sommets de tous les octants. Les sites  $A$  forment dans la maille cubique deux sous-réseaux cubiques à faces centrées traduits l'un par rapport à l'autre de  $a\sqrt{\frac{3}{4}}$  le long de la direction  $[111]$ . Les sites  $B$  occupés se situent dans un octant sur deux. Comme les atomes d'oxygène, ils sont situés au quart de la diagonale de l'octant en partant de quatre des huit sommets de l'octant. Ils forment un tétraèdre inscrit dans un cube d'arête  $a/4$ .

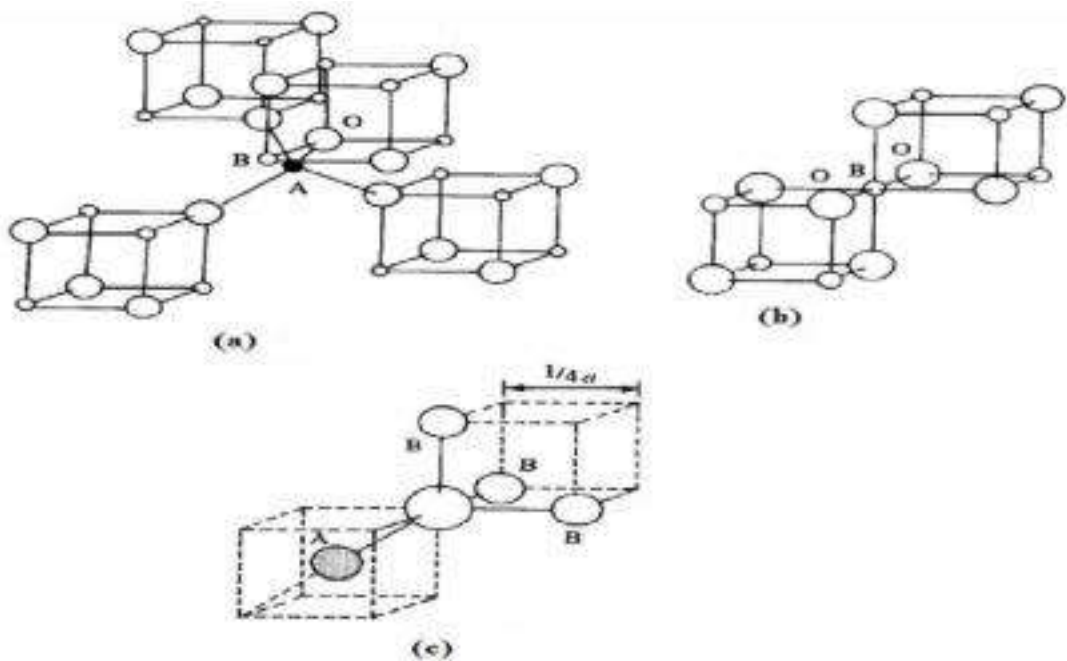
Les liaisons  $A-O$  sont dirigées dans les directions  $[111]$ , tandis que les liaisons  $B-O$  sont dirigées dans les directions  $[001]$ . Selon la direction  $[001]$ , des plans ne contenant que des sites  $A$  alternent avec des plans ne contenant que des sites  $B$ .

Les sites  $A$  étant généralement trop petits par rapport au rayon ionique des cations des éléments de transition, il y a en général un déplacement des atomes d'oxygène le long des directions  $[111]$  des tétraèdres vers les cubes contenant des sites  $B$  occupés.

De divers arrangements de la structure spinelle sont illustrés dans la Fig.1.3 jusqu'à la Fig.1.4

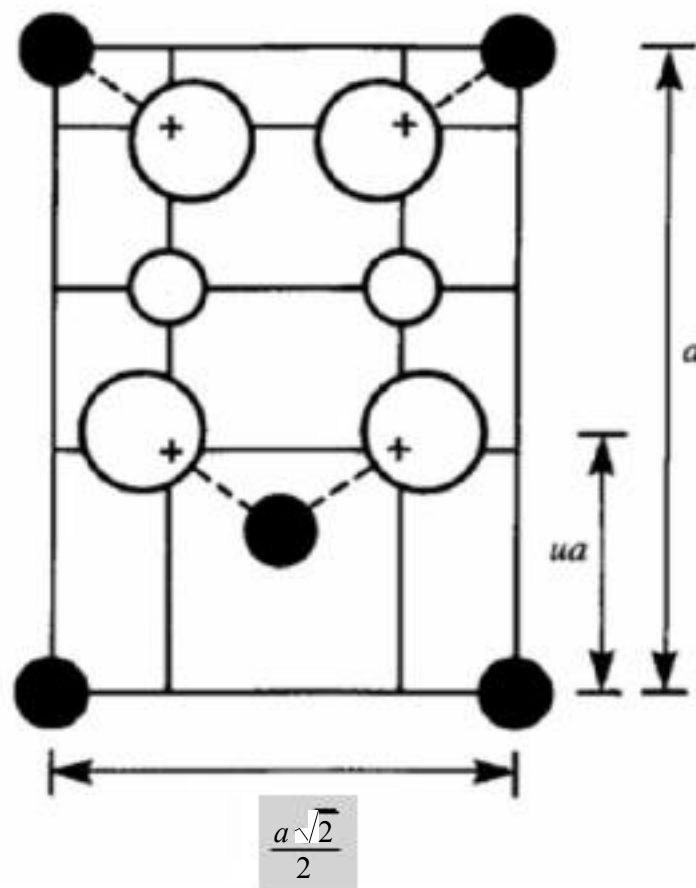


**Figure. I. 2 :** Maille élémentaire de la structure spinelle montrant les positions des ions dans deux cubes adjacents.



**Figure. I.3 :** Proches voisins de : (a) site tétraédrique, (b) site octaédrique (c) un site d'anion.

Les atomes d'oxygènes (les anions) ne sont pas situés en position exacte du sous-réseau *CFC*. Leurs positions détaillées sont déterminées par un paramètre  $u$ , qui reflète des ajustements de la structure pour adapter les différences dans le rapport de rayon des cations dans les sites tétraédriques et octaédriques. Le paramètre  $u$  est défini dans la fig.1.5, et a une valeur de 0.375 pour un arrangement idéal d'un empilement cubique compact d'atomes d'oxygènes, en considérant comme maille élémentaire celle représentée dans la fig.1.3. Une définition alternative de ce paramètre peut être donnée en employant le centre de symétrie, situé à (0.125, 0.125, 0.125), comme origine de la maille élémentaire. Dans ce cas, la valeur idéale de  $u$  est 0.25.



**Figure. I. 4** : Définition du paramètre de déformation  $u$ .

La position idéale n'est jamais presque réalisée, et la valeur de  $u$  pour la majorité des spinelles connus situé entre 0.375 et 0.385,  $u$  augmente car les anions dans des sites tétraédriques sont forcés pour se déplacer dans la direction [111] pour laisser de l'espace aux cations  $A$ , qui sont presque toujours plus grand que l'espace idéal permis par l'assemblage compact des oxygènes.

### I.3. Groupes d'espace et symétrie ponctuelle :

Le groupe d'espace de  $MgAl_2O_4$  est le groupe numéro 227,  $Fd\bar{3}m$  avec deux origines. Dans la disposition 1, l'origine est en  $\bar{3}m$ , c'est-à-dire sur un site  $B$ . Dans cette description, les coordonnées des atomes d'oxygène sont  $(u,u,u)$  ( $3/8$   $3/8$   $3/8$ ). Dans la disposition 2, l'origine est en  $\bar{4}3m$  sur un site  $A$ . Cette disposition se déduit de la première par translation de  $(-1/8 -1/8 -1/8)$ . Une vue à trois dimensions de la structure du spinelle minéral  $MgAl_2O_4$  ainsi que sa projection selon  $[111]$  sont représentées respectivement dans la fig. I.6 et la. fig. I.7.

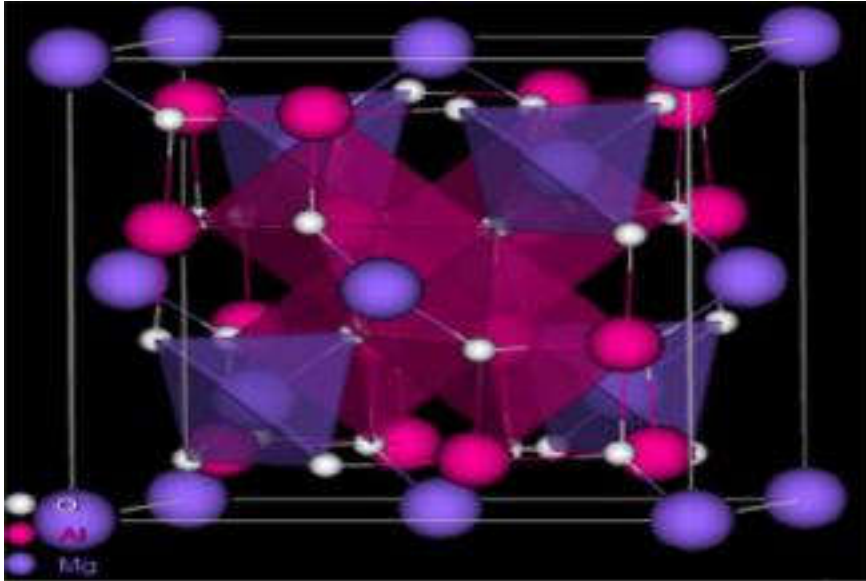


Figure. I. 5 : Structure cristalline du spinelle  $MgAl_2O_4$ .

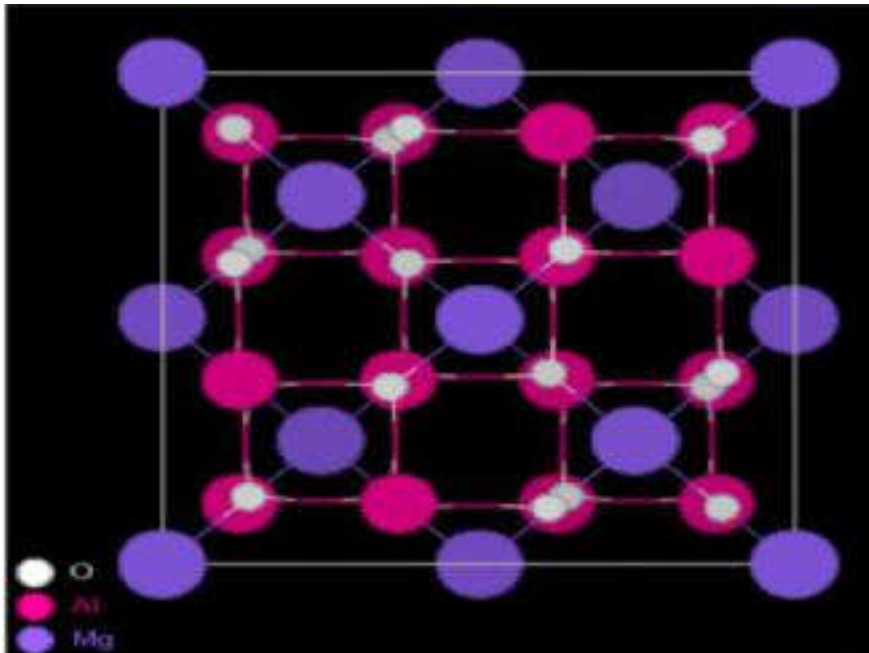
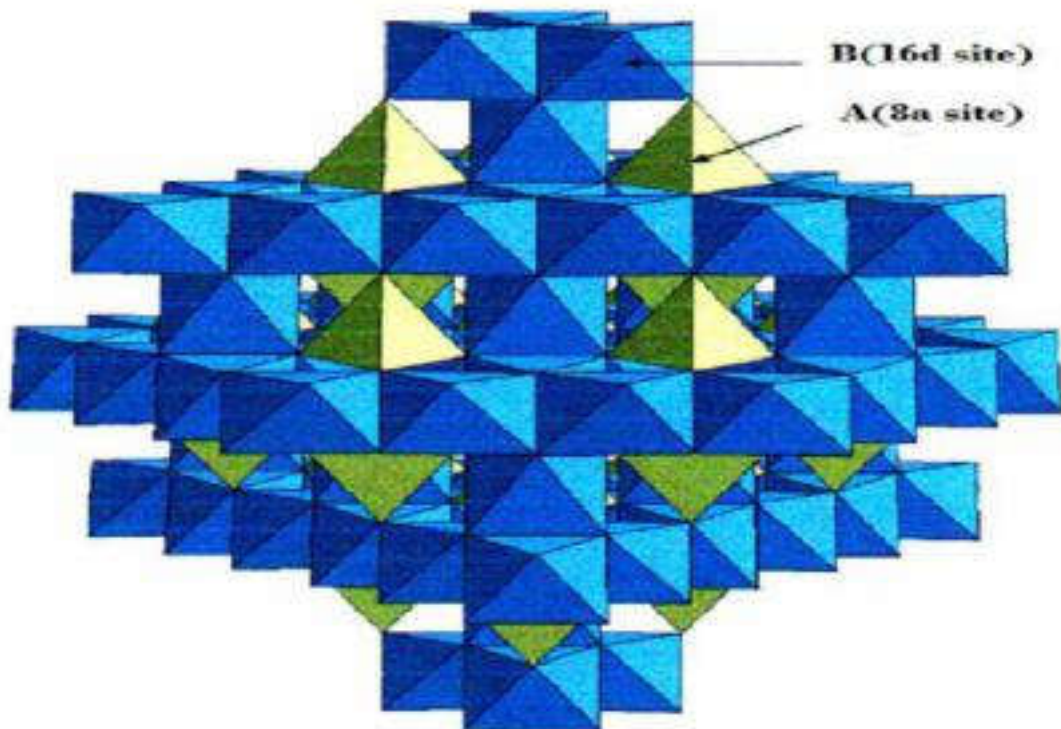


Figure. I. 6 : Projection de la structure de  $MgAl_2O_4$  suivant  $[111]$ .



**Figure. I.7 :** Représentation de la structure spinelle directe  $AB_2O_4$  où les cations  $A$  et  $B$  occupent respectivement les sites tétraédriques  $8a$  et octaédrique  $16d$ , les atomes d'oxygène occupant les sommets des deux polyèdres (sites  $32e$ ).

#### I.4. Propriétés magnétiques des spinelles :

Plusieurs études ont montré que les composés inorganiques, avec la structure spinelle  $AB_2X_4$ , ont fasciné des physiciens pendant beaucoup d'années [8], parce que la topologie de leur réseau de site B (site tétraédrique) frustre la tendance de charge et l'ordre de spin. Les chalcogénures à structure spinelle  $AB_2X_4$  ( $X$  est O, S, Se, ou Cl) ont été intensivement étudiés pour leurs diverses propriétés physiques dans les dernières décennies, ils montrent une grande variété d'états fondamentaux intéressants, y compris la supraconductivité, l'antiferromagnétisme coopératif, le fermion lourd et l'ordre de charge [9]. La panoplie de différentes propriétés présentée par des spinelles résulte de l'effet des interactions de coulomb, des effets de magnétisation frustrée, et de l'interaction électron-réseau. Le réseau tétraédrique des emplacements B dans la structure spinelle peut adopter un grand nombre de modèle d'ordre de charge [10]. Le réseau tétraédrique dans la structure spinelle provoque la

frustration géométrique quand les ions occupant les sites B sont magnétiques. Les états électroniques et magnétiques réalisés dans un environnement si complexe sont souvent multi-dégénérés et fortement fluctuent [11].

Plusieurs oxydes magnétiques d'importance commerciale ont la structure spinelle [12].

Les céramiques ferrimagnétiques ont été conçues spécialement pour éviter les pertes qui se produisent aux fréquences élevées dans les matériaux ferromagnétiques usuels, sont des spinelles mixtes de fer et de différents autres oxydes métalliques [13]. Les ferrites spinelles ont des propriétés tout à fait analogues à celles des ferromagnétiques : l'un d'eux d'ailleurs, la magnétite, a été le premier ferromagnétique connu et a donné son nom au phénomène du magnétisme.

#### **I.4.1 Couplages AB, BB et AA :**

Les couplages magnétiques dans les oxydes spinelles sont de type super échange. Le relai du couplage de super échange est l'anion  $O^{-2}$  [14]. Le signe et la force du couplage entre deux ions dépendent des états du cation hybrides avec les états de l'anion, ainsi que du nombre d'électrons dans la couche 3d selon les règles empiriques de Goodenough-Kanamori [15]. En conséquence, l'intensité du couplage dépend de la nature des deux cations, mais aussi de la longueur et de l'angle des liaisons Me-O-Me. Plus celui-ci est proche de  $180^\circ$ , plus le couplage est fort. Plus les liaisons sont longues, moins le couplage est fort. L'ordre magnétique résulte de la nature ferromagnétique ou antiferromagnétique et de l'intensité des couplages de super échange entre cations des sites A et des sites B (couplage A-B), entre cations des sites A (couplage A-A) et entre cations des sites B (couplage B-B). Les deux couplages les plus importants sont les couplages A-B (toujours antiferromagnétique) et B-B (le plus souvent antiferromagnétique) entre premiers voisins.

#### **I.5.Moment à saturation des ferrites spinelles :**

Le moment magnétique à saturation des ferrites est la différence entre les deux moments magnétiques de deux sous-réseaux à  $T \approx 0K$ . Le tableau I-1, recense les différents moments à saturation obtenus sur les différentes ferrites lorsque le modèle colinéaire de Néel est considéré.

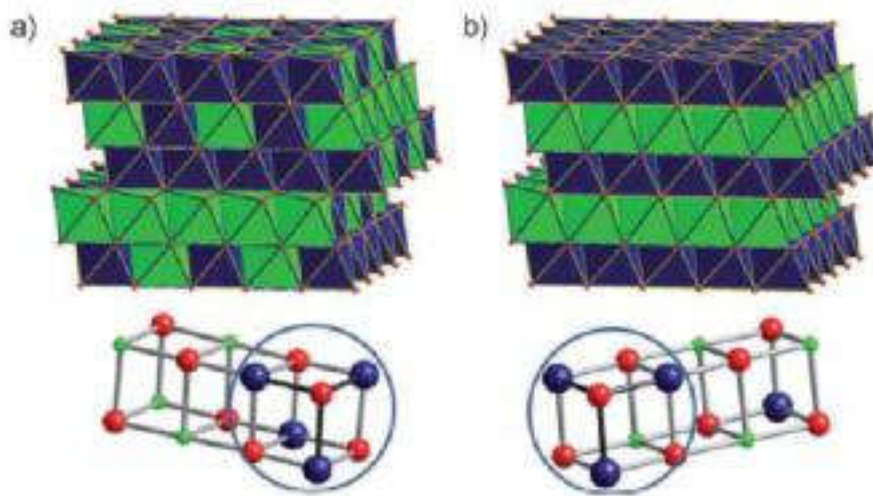
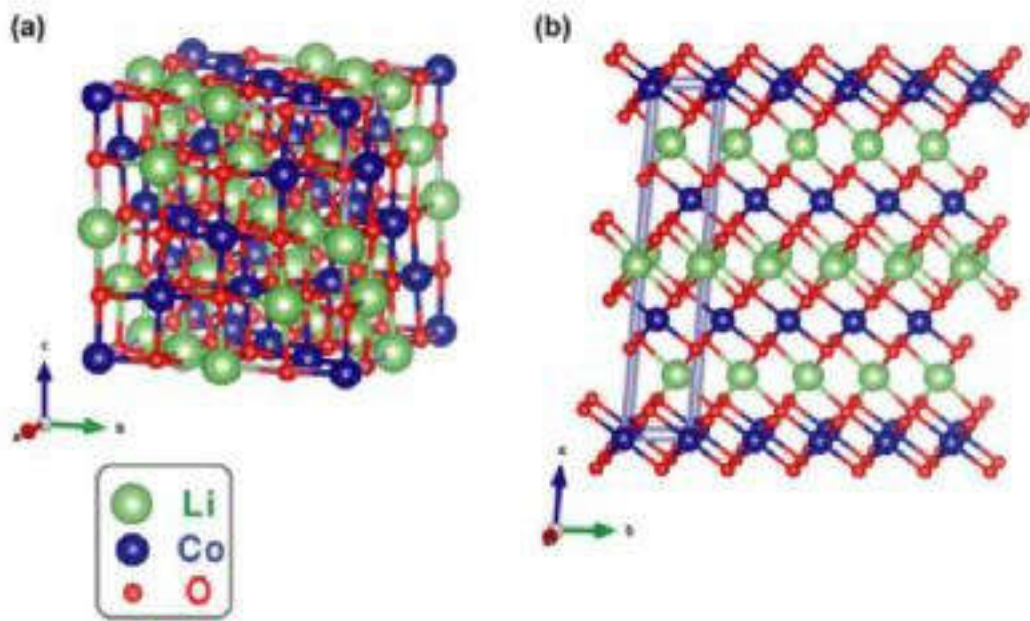
On remarque un accord entre la valeur expérimentale et théorique dans la plupart des ferrites, excepté le cas du cobalt où la contribution orbitale est loin d'être négligeable.

Ferrites	Site A	Site B	$\mu_A$ ( $\mu_B$ )	$\mu_B$ ( $\mu_B$ )	$\mu_{Th}$ ( $\mu_B$ )	$\mu_{exp}$ ( $\mu_B$ )
$Fe_3O_4$	$Fe^{3+}$	$Fe^{3+}(Fe^{2+})$	5	5+ (4)	4	4.1
$CoFe_2O_4$	$Fe^{3+}$	$Fe^{3+}(Co^{2+})$	5	5+ (3)	3	3.7
$NiFe_2O_4$	$Fe^{3+}$	$Fe^{3+}(Ni^{2+})$	5	5+ (2)	2	2.3
$CuFe_2O_4$	$Fe^{3+}$	$Fe^{3+}(Cu^{2+})$	5	5+ (1)	1	1.3
$Li_{0.5}Fe_{2.5}O_4$	$Fe^{3+}$	$Fe^{3+}(Li_{0.5})$	5	7.5+ (0)	2.5	2.6
$MgFe_2O_4$	$Fe^{3+}$	$Fe^{3+}(Mg)$	5	5	0	1.1

**Tableau I.1 :** Valeurs des moments à saturation expérimentales et théorique de quelques ferrites spinelles.

### I.6 La structure spinelle du composé $Li_2 Co_2O_4$ :

L'oxyde de cobalt au lithium, actuellement la cathode la plus utilisée composé d'intercalation (électrode positive) en lithium-ion rechargeable batteries, est considéré comme très stable dans le  $a-NaFeO_2$  type de structure. L'oxyde de cobalt au lithium se présente sous la forme de deux polymorphes cristallins de composition identique spinelle cubique  $Li_{1+y}Co_2O_4$  ( $Fd\bar{3}m$ ;  $y = 1$  ou moins), simplifié comme  $Li_2Co_2O_4$  et  $LiCoO_2$  rhomboédrique [16, 17] Figure. I.8 L'oxyde de lithium et de cobalt stratifié est un matériau de cathode efficace pour les batteries lithium-ion car il a une densité d'énergie plus élevée et meilleure stabilité que la phase cubique correspondante [18]. Ici, nous montrons que des deux, seule la phase cubique  $Li_2Co_2O_4$  est active dans la catalyse de l'oxydation de l'eau, lorsqu'elle est entraînée soit par voie électrolytique soit par un oxydant généré photo chimiquement. La comparaison des structures atomiques du  $Li_2Co_2O_4$  cubique et du  $LiCoO_2$  stratifié (Figures 1a et b respectivement) révèle que seul le  $Li_2Co_2O_4$  cubique possède des unités cubiques de  $Co_4O_4$  dans le réseau, alors que le  $LiCoO_2$  stratifié est constitué de couches alternées de Co-O et Li-O octaèdres formant des unités  $LiCo_3O_4$  et non des sous-unités  $Co_4O_4$  cubiques Figure. I.8



a)  $\text{Li}_2\text{Co}_2\text{O}_4$

b)  $\text{LiCoO}_2$

**Figure. I.8** : Représentation de la structure spinelle du composé  $\text{Li}_2\text{Co}_2\text{O}_4$  et  $\text{LiCoO}_2$ .

Les batteries Li-ion rechargeables largement utilisées comme sources d'énergie pour les dispositifs électroniques sont basées sur le stockage réversible d'atomes de Li dans les structures cristallines des matériaux d'anode et de cathode [19].

L'insertion d'ions lithium dans les alliages LiAl et  $LiMnO_2$  dans les cellules LiAl /  $LiMnO_2$  a été étudiée en combinant des données de diverses techniques incluant: techniques électrochimiques (voltampérométrie cyclique, cyclage galvanostatique), technique d'émission acoustique (AE) et analyses XRD. Le but de cette étude était d'examiner la faisabilité des mesures AE pour la caractérisation du vieillissement des cellules lithium-ion. L'objectif était de détecter et de se renseigner sur les processus électrochimiques et structuraux qui apparaissent dans l'électrode négative en lithium-aluminium.

### I.7. La structure de $AB_2O_4$ :

Pigments de structure de type spinelle de formule générale  $AB_2O_4$  ont attiré une attention particulière en raison de leur chimie et stabilité thermique, qui ont été appliquées dans la décoration porcelaines, céramiques, catalyseurs, peintures, etc. Parmi eux,  $LiCoO_2$ .

Le HT- $LiCoO_2$  couramment utilisé appartient au groupe de couches Oxydes de  $LiMeO_2$ . Il a un treillis trigonal ou rhomboédrique de l'oxygène dans l'empilement ABC séparés par des couches individuelles de Li et Co ions. Les deux types de cations ( $Co^{3+}$ ,  $Li^+$ ) sont situés dans l'octaèdre sites interstitiels entre des couches d'oxygène compactes ( $R\bar{3}m$  structure, groupe d'espace 166,  $a=2,82 \text{ \AA}$ ,  $c=14,08 \text{ \AA}$ ). Cette structure est appelée la structure de la couche  $O_3$  puisque les ions  $Li^+$  occupent la sites interstitiels octaédriques (O se référant à octaédrique!), et il y a trois feuilles de  $MeO_2$  par unité de cellule, chaque feuille étant formée par le partage de bords  $CoO_2$  cathédra. La forte ionicité des liaisons Co-O conduit à une charge négative importante sur les anions d'oxygène, qui déstabilise la structure en couches. L'énergie cohésive du cristal est abaissée par l'insertion de cations Li entre les plaques de  $CoO_2$ . Pendant les cycles de charge et de décharge, les ions lithium sont extraits et réintercalés dans le réseau  $LiCoO_2$ , provoquant une stoechiométrie compositions de  $Li_{1-x}CoO_2$ .

À des températures de synthèse plus basses (400 ° C), une forme différente de  $LiCoO_2$  est formé, une phase spinelle cubique avec des compositions notées  $Li_{1-y}Co_2O_4$ . Son réseau d'oxygène est identique à celui de la forme HT, mais le réseau de cation diffère. Au lieu d'une séparation de Li- et Co ions dans différents avions de (111), ces avions sont maintenant occupés avec un mélange de 75% Co et 25% Li, et 75% Li et 25% Co sur en alternance (111) d'avions. Plus en détail, la structure est notée Fd3m, le groupe d'espace est 227, Li occupe 16c sites, Co occupe 16d, O occupe 32 sites avec un paramètre positionnel  $x = 0,25$ ,  $a = 7,99 \text{ \AA}$ .) Cette structure est appelée le spinelle lithiné de la composition  $Li_2Co_2O_4$ . Ce  $Li_2Co_2O_4$  se transforme en trigone  $LiCoO_2$  ( $O_3$  Phase) lors du chauffage. La spinelle lithinée se distingue de la spinelle idéal  $LiCo_2O_4$  avec la structure  $MgAl_2O_4$  par la quantité de le lithium stocké dans le cristal. Dans la spinelle idéale, le lithium est situé sur sites tétraédriques 8a. La phase spinelle a été étudiée comme alternative matériau de cathode car il fonctionne à une tension d'intercalation inférieure, peut-être supprimer la décomposition de l'électrolyte. La faible électroactivité limite son application pratique, cependant. Pour les applications électrochimiques service, la forme en couches trigonale (phase  $O_3$ ) est favorable, alors que la formation de la phase de spinelle est considérée un mécanisme de dégradation possible.

**Références :**

- [1] C. A. Jouenne –Traité de Céramiques et Matériaux Minéraux–Ed. Septima, Paris (1990).
- [2] S. M. Yunus, H.-S. Shim, C.-H. Lee, M.A. Asgar, F.U. Ahmed and A.K.M. Zakaria, J. M. M. M 40 (2002)
- [3] J. Dorman , J. Phys. Condens. Matter. 2, 1223 (1990).
- [4] D. Fiorani . Phys. Rev. B 30, 1776 (1984).
- [5] J. K. Srivastava . Phys. Lett. A 121, 322 (1987).
- [6] P. Barahonaa and O. Penaa, Physica B 384, 74 (2006).
- [7] G. M. Kalvius, O. Hartmann, D.R. Noakes, F.E. Wagner, R. Wappling, U. Zimmermann, Ch. Baines, A. Krimmel, V. Tsurkan and A. Loidl, Physica B 592, 593(2006).
- [8] S. Krupicka and P. Novak, Ferromagnetic Materials, vol. 3. Amsterdam: North-Holland, (1982).
- [9] D. J. Dunlop and O. Ozdemir, Rock Magnetism, Fundamentals and frontiers, vol. 3. (1997).
- [10] V. A. M. Brabers, Progress in spinel ferrite research, vol. 8, coll. Handbook of Magnetic Materials. Elsevier Science, North Holland, (1995).
- [11] G. J. Long and F. Grandjean, Mossbauer Spectroscopy Applied to Inorganic Chemistry, vol. 3, ch. 3: Mossbauer Effect Studies of Oxidic Spinel. Plenum Press, New-York, (1989).
- [12] S. Brice-Profeta, Thèse de doctorat, Université Pierre et Marie Curie (2004).
- [13] D. Givord, J. Phys. Springer . 565, coll. (2001).
- [14] A. Haury, A. Wasiela, A. Arnoult, J. Cibert, T. Dietl, Y. M. D’aubigné, & S. Tarenko, Phys. Rev. Lett., 79, 511, (1997).
- [15] S. Cho, S. Choi, S. C. Hong, Y. Kim, J. B. Ketterson, B.-J. Kim, Y. C. Kim, & J.-H. Jung, Phys. Rev. B, 66, 033303, (2002).
- [16] Y. Shao-Horn, S. A. Hackney, C. S. Johnson, A. J. Kahaian, M. M. Thackeray, J. Solid State Chem. 140, 116 (1998).
- [17] Y. Shao-Horn, S. A. Hackney, A. J. Kahaian, M. M. Thackeray, J. Solid State Chem. 168, 60 – 68 (2002).
- [18] H. Gabrisch, R. Yazami, B. Fultz, J. Electrochem. Soc. 151, 891 – 897 (2004).
- [19] Gholamabbas Nazri and G. Pistoia. Lithium batteries : science and technology. Kluwer Academic Publishers, Boston, (2004).

## II.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 élémentaires, les ions et les électrons qui le composent.

La description quantique d'un système moléculaire ou cristallin est basée sur l'équation de *Schrödinger*. 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. Néanmoins, ce problème est impossible à résoudre de manière exacte, pour cette raison, des approximations doivent être faites.

## II.2. Équation de Schrödinger d'un solide cristallin :

Un système cristallin est constitué d'une collection de particules (noyaux plus électrons), en principe, il peut être déterminé à partir des lois de la mécanique quantique à l'aide de la résolution de l'équation de *Schrödinger* qui s'écrit sous la forme :

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

Où :  $H$  : est l'Hamiltonien du système.

$\Psi$  : la fonction d'onde du système (fonction propre).

$E$  : l'énergie totale du système.

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)) est donné par la relation suivante :

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

L'opérateur Hamiltonien peut être décomposé en deux contributions, cinétique et potentielle.

$T_e$  : L'énergie cinétique des électrons.

$T_n$  : L'énergie cinétique des noyaux.

$V_{ne}$  : L'énergie potentielle d'attraction noyaux-électrons.

$V_{ee}$  : L'énergie potentielle de répulsion entre les électrons.

$V_m$  : L'énergie potentielle d'interaction entre les noyaux.

$$H = -\frac{\hbar^2}{2m} \sum_i \nabla_i^2 + \frac{1}{2} \sum_{i,j}^n \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{ij}} - \sum_{i,k}^n \frac{Z_k e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{ik}} - \frac{\hbar^2}{2} \sum_k \frac{1}{M_k} \nabla_k^2 + \frac{1}{2} \sum_{k,l}^N \frac{Z_k Z_l e^2}{4\pi\epsilon_0 R_{kl}} \quad (\text{II-3})$$

$M_k$  et  $Z_k$  sont respectivement la masse et la charge du noyau considéré,  $r_{ij}$ ,  $r_{ik}$  et  $R_{kl}$  sont respectivement les distances électron/électron, électron /noyau, noyau/noyau.

La solution de l'équation de Schrödinger d'un système complexe conduit à la résolution d'un problème à N corps. Dans ce cas il faut envisager différents niveaux d'approximations pour contourner ce problème.

### II.3. Approximation de Born-Oppenheimer :

L'approximation de **Born** et **Oppenheimer** [1] permet de simplifier l'équation de **Schrödinger** en supposant que le mouvement des électrons peut être séparé du mouvement des noyaux. Les noyaux sont bien plus lourds que les électrons et par conséquent on commence par négliger le mouvement des noyaux par rapport à celui des électrons et l'on ne prend compte que celui des électrons dans le réseau rigide périodique des potentiels nucléaires. On néglige ainsi l'énergie cinétique  $T_n$  des noyaux et l'énergie potentielle noyaux-noyaux devient une constante qu'on peut choisir comme la nouvelle origine des énergies.

Le hamiltonien électronique peut ainsi être défini comme :

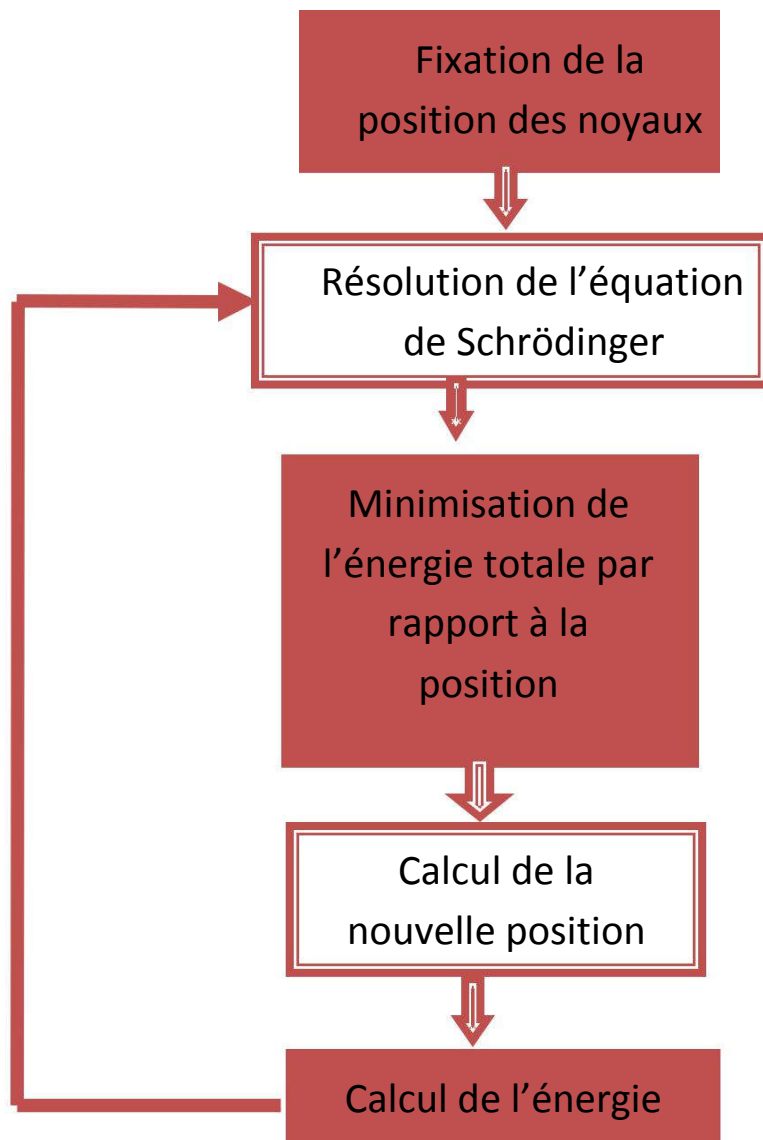
$$H = T_e + V_{ee} + V_{en} \quad (\text{II.4})$$

Alors :

$$H = -\frac{\hbar^2}{2m} \sum_i \nabla_i^2 + \frac{1}{2} \sum_{i,j}^n \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{ij}} - \sum_{i,k}^n \frac{Z_k e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{ik}} \quad (\text{II.5})$$

On a donc réduit la complexité du problème. Mais la solution de l'équation (II.5) reste toujours difficile. Il faut faire d'autres approximations pour résoudre ce problème.

La résolution par Born-Oppenheimer peut se traduire par l'organigramme suivant :



**Figure I.1.** Mise en œuvre d'algorithmique de l'approximation de Born- Oppenheimer

## II.4. L'approximation de Hartree :

Malgré que l'approximation de Born-Oppenheimer ait traité la partie électronique seulement, nous sommes devant un problème à N corps à cause du terme d'interaction électron-électron. Elle ne peut pas être résolue exactement que pour un seul électron. **Douglas Hartree** (1927) [02] proposa une méthode permettant de calculer les fonctions d'onde et les énergies approchées d'ions et d'atomes. Pour cela, l'idée de base de cette approximation consiste à considérer que les électrons se déplacent indépendamment les uns des autres, leur mouvement incomplet. Ainsi, si on considère deux électrons 1 et 2, la probabilité de présence de l'électron de coordonnées  $r_1$  dans l'orbitale 1 est indépendante de celle de l'électron de coordonnées  $r_2$ . L'Hamiltonien d'un tel système s'écrit :

$$H = \sum_{i=1}^N h(i) \quad (\text{II.6})$$

Où  $h$  est le Hamiltonien mono-électronique.

La fonction d'onde électronique qui permet de résoudre ce Hamiltonien est constituée d'un produit mono-électronique. Elle est appelée produit de Hartree (Hartree Product (HP)) :

$$\Psi^{HP}(x_1; x_2 \dots \dots; x_n) = |\varphi(x_1)\varphi(x_2)\dots\varphi(x_n)| \quad (\text{II.7})$$

Cette approximation est basée sur l'hypothèse des électrons libres ce qui ne prend pas en considération les interactions entre les électrons et des états de spin. Un grand mérite de cette approche est d'avoir proposé une solution auto-cohérente au problème du système électronique [3]. Elle a quatre conséquences importantes :

- La répulsion coulombienne totale Ve-e du système électronique est surestimée.
- Simple à résoudre, mais ne donne pas de très bons résultats.
- Chaque électron ressent sa propre charge.
- Le principe d'exclusion de Pauli n'est pas pris en compte.

Une fonction d'onde plus raisonnable doit être antisymétrique lorsqu'on fait un échange de deux électrons [4]. Cette dernière conséquence étant plus grave, l'approximation de «Hartree-Fock» [2] prend en compte le spin pour la résolution de l'équation de Schrödinger.

## II.5. Approximation de Hartree-Fock :

L'approximation de Hartree ne présente pas encore une solution de l'équation de Schrödinger. En effet, pour que le système décrit soit physiquement acceptable, les électrons

doivent obéir au principe d'exclusion de Pauli (antisymétrique) c.-à-d. que l'échange de deux électrons dans la fonction d'onde doit entraîner l'apparition d'un signe négatif :

$$\Psi(x_1; x_2) = -\Psi(x_2; x_1) \tag{II.8}$$

La généralisation de la méthode de Hartree qui prend en considération ces derniers critères est proposée en 1930 par **Fock** [5], Cette généralisation est assurée en remplaçant les fonctions d'onde de Hartree par un déterminant de Slater ; on définit le déterminant de Slater comme un déterminant d'ordre N formé sur N spin orbitales distinctes qui sont des fonctions mono-électroniques des variables d'espace et de spin [6]. Ce théorème permet d'exprimer les fonctions d'ondes poly électroniques en termes de combinaison linéaire de déterminant de Slater, c.-à-d. le déterminant comprend les fonctions d'onde mono-électroniques comme combinaison linéaire de toutes les fonctions de Hartree. On écrit le déterminant de Slater comme [7] :

$$\Psi^s(x_1, x_2, \dots, x_n) = \left| \begin{matrix} \phi_{i_1}(x_1) & \phi_{j_1}(x_1) & \dots & \phi_{k_1}(x_1) \\ \phi_{i_2}(x_2) & \phi_{j_2}(x_2) & \dots & \phi_{k_2}(x_2) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \phi_{i_n}(x_n) & \phi_{j_n}(x_n) & \dots & \phi_{k_n}(x_n) \end{matrix} \right| \tag{II.9}$$

$$= \frac{1}{\sqrt{N!}} \left| \begin{matrix} \phi_{i_1}(x_1) & \phi_{j_1}(x_1) & \dots & \phi_{k_1}(x_1) \\ \phi_{i_2}(x_2) & \phi_{j_2}(x_2) & \dots & \phi_{k_2}(x_2) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \phi_{i_N}(x_N) & \phi_{j_N}(x_N) & \dots & \phi_{k_N}(x_N) \end{matrix} \right| \tag{II.10}$$

Sous la forme développée, ce déterminant de Slater s'exprime :

$$\Psi^s(x_1, x_2, \dots, x_n) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \sum_{\{p_q\}} (-1)^{p_q} P_q \phi_{i_1}(x_1) \phi_{j_1}(x_1) \dots \phi_{k_n}(x_n) \tag{II.11}$$

Où  $P_q$  est un opérateur de permutation,  $p_q$  est le nombre de transpositions nécessaires pour obtenir la permutation.

Dans l'équation (II.10), le facteur  $(N!)^{-1/2}$  assure que la condition de normalisation est réalisée

[8], comme pour les spin-orbitales. Ce déterminant présente la propriété d'être orthonormé:

$$\langle \Psi^s | \Psi^s \rangle = 1 \tag{II.12}$$

La permutation des coordonnées de deux électrons correspond à la permutation de deux lignes ou deux colonnes où le déterminant change le signe c.-à-d. le déterminant satisfait le principe d'antisymétrie.

Cette méthode cherche l'état fondamental à partir du principe vibrationnel [9] pour trouver le  $\phi_{SD}$  qui correspond à la plus petite valeur de l'énergie. On fait varier les  $\{x_i\}$  (à condition qu'ils gardent l'orthonormalité) pour obtenir l'énergie minimale [10, 11] :

$$E_{HF} = \min_{\phi_{SD}} \langle \phi_{SD} | \phi_{SD} \rangle \quad (II.13)$$

Qui est :

$$E_{HF} = \min_{\phi_{SD}} \langle \phi_{SD} | T + V_{ee} + V_{ext} | \phi_{SD} \rangle \quad (II.14)$$

La première contribution est l'énergie cinétique des orbitaux non interactifs, le dernier est l'énergie du potentiel externe.

Dans le déterminant de Slater, l'interaction coulombienne produit deux termes :

$$\langle \phi_{SD} | V_{ee} | \phi_{SD} \rangle = E_H \langle \phi_{SD} | \phi_{SD} \rangle + E_x \langle \phi_{SD} | \phi_{SD} \rangle \quad (II.15)$$

✓

Le premier terme est la contribution de Hartree.

✓

Le deuxième terme est l'intégrale d'échange [12].

✓

Notons que cette méthode néglige toute corrélation entre les positions relatives de deux électrons en dehors de celle qui introduite par la forme antisymétrique de, ceci peut avoir une influence non négligeable sur la précision des calculs. Les équations de Hartree-Fock sont différentes de celles de Hartree par le terme d'échange avec une forme intégrale d'opérateur [13].

## II.6. La théorie de la fonctionnelle de densité (DFT) :

La théorie de la fonctionnelle de densité (DFT) décrit un système en considérant la densité  $\rho(r)$  comme la grandeur de base. Ainsi, le problème à électrons est étudié dans l'espace de  $\rho(r)$  qui est de dimension 3 au lieu de l'espace de  $3n$  de la fonction d'onde  $\psi$ .

Historiquement, les premières idées dans ce sens furent introduites dans les travaux de Thomas [24] et Fermi [15] en 1927. Dans leur modèle, les interactions électroniques sont traitées classiquement et l'énergie cinétique est calculée sur la base d'une densité électronique homogène. Notons cependant que la DFT a réellement été établie avec les théorèmes fondamentaux exacts de Hohenberg et Kohn en 1964 [16] qui relie l'énergie de l'état fondamental et sa densité de façon unique.

### II.6.1. Les théorèmes de Hohenberg et Kohn :

Le développement de la théorie de la fonctionnelle de densité a commencé dans les années 1964 et 1965 avec les publications de Hohenberg et Kohn [17] (1964). Les deux Théorèmes sont comme suit :

#### Théorème 01 :

L'énergie totale de l'état fondamental E est une fonctionnelle unique de la densité des particules. Pour un potentiel externe  $V_{ext}(r)$  donné.

Ce théorème signifie qu'il suffit de connaître seulement la densité électronique pour déterminer toutes les fonctions d'onde. C'est le résultat fondamental de la théorie de la fonctionnelle de la densité DFT.

En conséquence l'énergie totale E d'un système d'électrons en interaction dans un potentiel extérieur est représentée comme une fonctionnelle de la densité électronique de l'état fondamental comme suit :

$$E = \langle \psi | H | \psi \rangle = F[\rho] + \int V_{ext}(r) \rho(r) dr \quad (II.16)$$

$$F[\rho] = \langle \psi | U + T | \psi \rangle \quad (II.17)$$

T et U sont respectivement l'énergie cinétique et l'interaction inter particulaire qui ne dépend pas du potentiel extérieur.

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

$$F[\rho] = \int \frac{\rho(r)\rho(r')}{|\vec{r}-\vec{r}'|} dr dr' + G(\rho) \quad (II.18)$$

G [ρ] représente l'énergie cinétique plus la différence entre l'énergie d'interaction vraie et celle donnée par le terme d'interaction de Hartree. Les fonctionnelles de la densité électronique F [ρ] et G [ρ] sont valables quelque soit la forme du potentiel extérieur et le nombre d'électrons.

#### Théorème 02 :

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

$$E(\rho_0) = \text{Min}E(\rho) \quad (II.19)$$

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

### II.6.2. Les équations de Kohn et Sham (K-S):

Ces équations ont pour objectif la détermination des fonctions d'ondes électroniques  $\Psi_0$  qui minimisent l'énergie totale. Les fonctions d'ondes sont déterminées à partir d'une équation similaire à l'équation de Schrödinger d'une manière auto-cohérente. L'équation est donnée par :

$$\left[ -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V_{ion}(\vec{r}) + V_H(\vec{r}) + V_{XC}(\vec{r}) \right] \Psi_i(\vec{r}) = \varepsilon_i \Psi_i(\vec{r}) \quad (II. 20)$$

$\Psi(\vec{r})$  : Les fonctions d'ondes de l'électron  
 $V_{ion}(\vec{r})$  : Le potentiel ionique.  
 $V_H(\vec{r})$  : Le terme de Hartree donné par :

$$V_H(\vec{r}) = \int \frac{\rho(\vec{r}_1) \rho(\vec{r}_2)}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|} d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 \quad (II. 21)$$

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

$$V_{XC}[\rho(\vec{r})] = \frac{\partial E_{XC}[\rho(\vec{r})]}{\partial \rho(\vec{r})} \quad (II. 22)$$

Donc les équations de K-S peuvent s'écrire sous la forme :

$$H \Psi_i(\vec{r}) = \left\{ -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V_{eff}(\vec{r}) \right\} \Psi_i(\vec{r}) = \varepsilon_i \Psi_i(\vec{r}) \quad (II. 23)$$

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

$$V_{eff}(\vec{r}) = V_{ext}(\vec{r}) + \int \frac{1}{|\vec{r} - \vec{r}_j|} \rho(\vec{r}_j) d\vec{r}_j + v_{XC}(\vec{r}) \quad (II. 24)$$

Les orbitales de K-S sont décrites par l'expression suivante :

$$\Psi_i(\vec{k}, \vec{r}) = \sum_j C_{ij}(\vec{k}, \vec{r}) \quad (\text{II. 25})$$

Avec  $\Psi_i(\vec{k}, \vec{r})$ : Les fonctions de base.

$C_{ij}$  : Les coefficients de développement.

Les solutions des équations (K-S) reviennent à déterminer les coefficients  $C_{ij}$  pour les orbitales occupés qui minimisent l'énergie totale. Si les bases sont données, la matrice Hamiltonienne H et de chevauchement S sont construites, l'équation séculaire est définie comme suit :

$$(H - \phi S)c = 0 \quad (\text{II. 26})$$

Ou

$$H_{ij} = \int dV \Phi_i H \Phi_j \quad (\text{II. 27})$$

$$S_{ij} = \int dV \Phi_i \Phi_j \quad (\text{II. 28})$$

H : représente la matrice Hamiltonienne.

S : la matrice de recourbement.

Jusqu'ici la DFT est une méthode exacte, mais pour que la DFT et les équations de Kohn-Sham deviennent utilisables dans la pratique, on a besoin de proposer une formule pour

$E_{XC}[\rho(r)]$  et pour cela, on est obligé de passer par d'autres approximations.

### II.6.3. Différents types de fonctionnelles :

Comme nous avons dit, tous les termes de l'énergie et leur potentiel associé peuvent être évalués, sauf celui d'échange et de corrélation qui présentent la principale difficulté de la DFT. Il faut alors avoir recours à une approximation pour l'évaluer. Il existe de nombreuses approximation de la fonctionnelle d'échange-corrélation. Pour cela, trois classes de fonctionnelles sont disponibles.

### II.7. Approximation de la densité locale (LDA) :

L'approximation LDA est l'approximation la plus simple qui présente la continuité de la démarche de Kohn et Sham. L'idée de LDA est de considérer le potentiel d'échange-corrélation comme une quantité locale définie en un point  $r$ , dépendant faiblement des variations de la densité autour de ce même point  $r$ . L'approximation LDA consiste à considérer la densité comme étant équivalente à celle d'un gaz d'électrons homogène. Elle varie lentement en fonction de la coordonnée  $r_1$ . Le système est assimilé à un nuage d'électrons de densité constante fluctue assez lentement à l'intérieur du système étudié, alors on suppose qu'elle est localement uniforme. L'énergie d'échange-corrélation s'exprime selon l'équation suivante :

$$E_{XC}^{LDA}[\rho(r)] = \int_{XC} \mathcal{E}_{XC}^{LDA}[\rho(r)] \rightarrow \frac{\rho(r)^{4/3}}{3} \quad (II.29)$$

Où  $E_{XC}^{LDA}[\rho(r)]$  désigne l'énergie d'échange-corrélation pour un gaz homogène d'électrons

de densité  $\rho$ . Le potentiel d'échange-corrélation lui correspondant est :

$$V_{XC}^{LDA}(\vec{r}) = \frac{\left( \frac{\mathcal{E}_{XC}^{LDA}[\rho(\vec{r})]}{\rho(\vec{r})} \right)}{\delta \rho(\vec{r})} \quad (II.30)$$

Enfin, le terme  $E_{XC}^{LDA}[\rho(r)]$  de la relation (II.29) peut être approximé par une somme de deux contributions.

Un correspondant au terme d'échange, l'autre au terme de corrélation :

$$E_{XC}^{LDA}[\rho] = \mathcal{E}_{LDA}^x[\rho] + \mathcal{E}_{LDA}^c[\rho] \quad (II.31)$$

Où le terme d'échange, terme dit <<d'échange de Dirac >> est donné par :

$$\mathcal{E}_{LDA}^x[\rho] = \frac{3}{4} \left( \frac{3}{\pi} \right)^{1/3} \int \rho(r)^{4/3} \quad (II.32)$$

La partie corrélation, quant à elle, ne peut pas être exprimée exacte, pour cela, des paramétrisations de fonctionnelle d'échange-corrélation ont été développées par **Vosko, Wilk et Nussair (VWN) [18]** **Zunger et Freeman [19]** à laide de calculs Monte-Carlo quantiques

variationnelle (variationnel Quantum Monte-Carlo VQMC) effectué par *Ceperly* et *Alder* [21].

### II.7. 1. Approximation de la densité locale de Spin (LSDA) :

*Khon* et *Sham* ont utilisé LSDA pour les systèmes magnétiques où le spin électronique introduit un degré de liberté supplémentaire et la LDA doit être alors étendue à LSDA, pour tenir en compte de l'énergie d'échange et de corrélation. Il faut distinguer les deux électrons de même énergie, où l'énergie d'échange et de corrélation est fonctionnelle pour les deux densités de spin : haut et bas à savoir  $\rho \uparrow$  et  $\rho \downarrow$  qui désignent respectivement les densités d'électrons associés aux états de spin up ( $\uparrow$ ) et down ( $\downarrow$ ). L'équation (I.43) se met sous cette forme [23]:

$$E_{xc}^{LSDA}[\rho \uparrow, \rho \downarrow] = \int \mathcal{E}_{xc}[\rho \uparrow(r), \rho \downarrow(r)] \rho(r) dr \quad (II.33)$$

Où  $\mathcal{E}_{xc}[\rho \uparrow(r), \rho \downarrow(r)]$  est l'énergie d'échange et de corrélation par particule d'un gaz d'électrons homogène.

En général, les approximations LDA et LSDA donnent de bons résultats pour décrire les propriétés structurales, c.-à-d. qu'elle permet de déterminer les variations d'énergie avec la structure cristalline bien qu'elle surestime l'énergie de cohésion, aussi concernant le paramètre de maille pour la majorité de solides et de bonnes valeurs des constantes élastiques comme le module de compressibilité isotrope. Mais ce modèle reste insuffisant dans les systèmes inhomogènes.

### II.8. Approximation du Gradient Généralisé (GGA) :

Au niveau moléculaire, les inhomogénéités de la densité peuvent se révéler les conséquences et le besoin d'introduire ces effets dans la fonctionnelle d'échange-corrélation. Ainsi, dans le but de rechercher de meilleures performances et des résultats bien précis, et comme une tentative de hiérarchisation des approximations de la fonctionnelle d'échange-corrélation [22]. Une autre approximation très intéressante est l'approximation du gradient généralisé (GGA) [23] qui est dépendante non seulement de la densité électronique mais également de son gradient c.-à-d. inclure une correction de gradient, pour prendre en compte localement des inhomogénéités des densités dans le traitement de l'énergie d'échange-corrélation.

C'est l'approche GGA, aussi dénommée approche semi-locale dans la littérature, apparaît déjà dans l'article fondateur de Kohn et Sham [24] et reprise un peu plus tard par **Maet Brueckner** pour construire l'approximation d'Expansion de Gradient (GEA).

Cependant le trou d'échange, même s'il est mieux modélisé à courte distance que le trou LDA présente un sérieux défaut à longues distances, du fait l'apparition de fonctions oscillantes sans justifications physiques. Il ne respecte pas la règle de normalisation dans le modèle GEA. Afin de remédier à ce comportement oscillant à longue distance, l'idée d'une troncature dans l'espace réel se révèle être la base de l'approximation GGA.

Dans la même période **Becke** propose la construction d'une fonctionnelle d'échange avec correction de gradient pour l'approche empirique, qui se révèle être de la même forme que celle proposée par **Perdew**, soit avec l'aide d'un gradient réduit.

Dans cette approximation, l'expression de l'énergie échange-correlation. s'écrit en fonction de la densité électronique et son gradient sera sous la forme suivante :

$$E_{xc}^{GGA}(\rho(\vec{r})) = \int_{xc} \rho(\vec{r}) f_{xc}(\rho(r), \nabla \rho(r)) d^3r \quad (II.34)$$

Ou  $f_{xc}(\rho(r), \nabla \rho(r))$  est une fonction de la densité locale et du gradient de la densité

Comme le terme  $\mathcal{E}_{xc}^{hom}$  en LDA (et LSDA) est paramétrée,  $f_{xc}$  doit être aussi paramétrisée sous forme analytique. Il existe de nombreuses paramétrisations de la fonction  $f_{xc}$  en GGA [25, 26]. Ces dernières dépendent du choix de l'étude (propriétés structurales, électroniques, structure de bande). La GGA conduit à une augmentation significative des paramètres de maille de certains matériaux contenant des éléments lourds (métaux de transition).

L'approche locale est la mère de toutes les approximations, qui utilise que les densités de spin sous la forme LSDA, suivant par l'approximation GGA qui amène une meilleure précision.

## II.9. Approximation modifiée Becke-Johnson (mBJ) :

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

$$\left( -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + v_{eff}^{k-s}(r) \right) |\Psi_{i,\sigma}(r)\rangle = \varepsilon_{i,\sigma} |\Psi_{i,\sigma}(r)\rangle \quad (II.35)$$

Ou  $\Psi_{i,\sigma}$  ; sont les fonctions d'onde monoélectroniques.

$$V_{eff,\sigma}^{ks} = V_{ext} + V_H + V_{xc,\sigma} \tag{II.36}$$

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

La fonctionnelle de **Tran et Blaha [27]**. Notée (mBJ) est une version modifiée de la fonctionnelle de **Becke et Johnson**. Cette dernière a prouvé rapidement son efficacité par rapport aux modes de calculs le plus souvent utilisés tel que LDA ou PBE (la version du GGA pour les solides)

La forme de la version modifiée de la fonctionnelle de **Becke et Johnson [28]** est comme suit :

$$v_{x;\sigma}^{mBJ}(r) = v_{x;\sigma}^{BR}(r) + (3c - 2) \frac{1}{\pi} \sqrt{\frac{5}{12}} \sqrt{\frac{2t_\sigma}{\rho_\sigma(r)}} \tag{II.37}$$

Avec :

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

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

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

pour minimiser le potentiel coulombien  $X_\sigma(r)$  qui est déterminé par une équation non-linéaire

$$\text{impliquant } \rho_\sigma, \nabla \rho_\sigma, \frac{\nabla \rho_\sigma}{\rho_\sigma}, t_\sigma$$

La fonction  $b_\sigma$  est donnée par :

$$b_\sigma = \left[ \frac{X_\sigma^3 e^{-X_\sigma}}{8\pi\rho_\sigma} \right]^{\frac{1}{3}} \tag{II.38}$$

Le potentiel de **Becke** et **Roussel** proposé ici est à peu près équivalent au potentiel de **Slater** utilisé dans **Beck** et **Johnson** [28]. La modification principale se trouve au niveau de l'apparition du paramètre  $c$  dans la formule de la fonctionnelle. Notons que si on prend  $c=1$  on retombe sur la fonctionnelle de **Beck** et **Johnson** [28]. Ce paramètre a été choisi pour dépendre linéairement de la racine carrée de la moyenne  $\frac{[\nabla\rho(r)]}{\rho(r)}$

La forme proposée pour  $c$  est la suivante

$$c = \alpha + \beta \left| \frac{1}{V_{cell}} \int \frac{[\nabla\rho(r)]}{\rho(r)} \right| \quad (II.39)$$

### II.10. L'auto-cohérence dans les calculs :

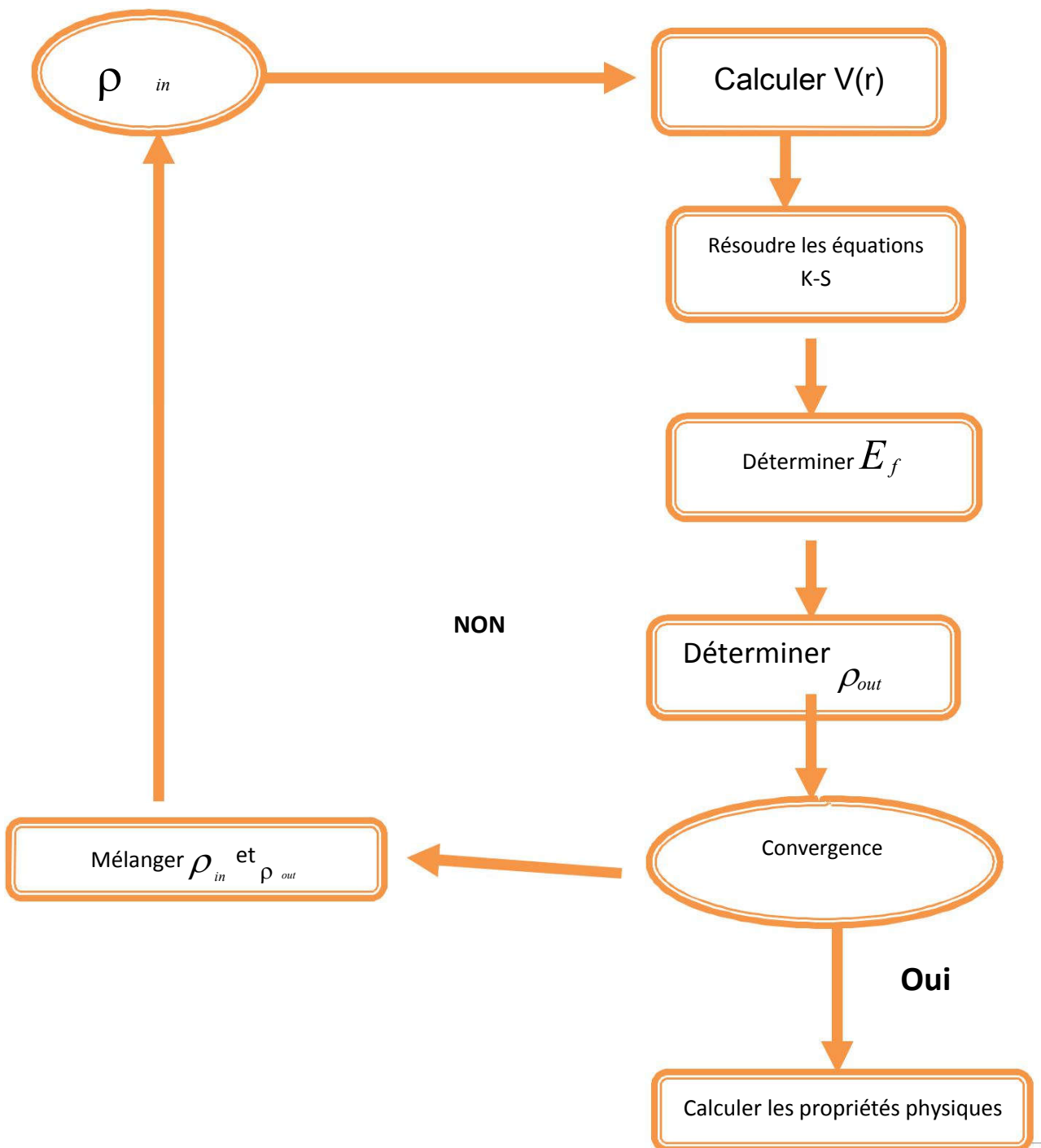
Pour simplifier les calculs, on résout les équations de K-S pour les points de symétrie dans la première zone de Brouillon. Ces solutions s'obtiendront d'une manière itérative en utilisant un cycle d'itérations auto-cohérent illustré par l'organigramme de la Fig.I.2. on commence par une densité d'essai  $\rho_{in}$  pour la première itération. Typiquement on utilise une superposition des densités atomiques puis on calcule la matrice de **Kohn-Sham**, et on résolvant les équations pour les coefficients d'expansion on obtient les orbitales de Kohn-Sham. A cette étape, on calcul la nouvelle densité  $\rho_{out}$ . Si la densité ou l'énergie a beaucoup change (critère de convergence), on retourne à la première étape, et on mélange les deux densités de charge  $\rho_{in}$  et  $\rho_{out}$  de la manière suivante :

$$\rho_{in}^{i+1} = (1 - \alpha) \rho_{in}^i + \alpha \rho_{out}^i \quad (II.40)$$

$i$  : Représente la  $i_{eme}$  itération.

$\alpha$  : Un paramètre de mixage.

Ainsi la procédure itérative peut être poursuivie jusqu'à ce que la convergence soit réalisée [29]. On peut représenter cette procédure par le schéma ci-après.



**Références :**

- [1] M. Born, J. R. Oppenheimer, Ann. Phys. 87, 457 (1927).
- [2] S. Matar, Approches Monoélectronique, Institut de chimie de matière condensée du Bordeaux (14 sep 2004).
- [3] M. MA. G. Silk : *Ultrasonic transducers for nondestructive testing*. Adam Hilger Ltd., Accord, 1984.
- [4] V. Fock, Z. Phys. 61, 126(1930); 62, 795 (1930).
- [5] F. D. Murnaghan, Proc. Natl. Acad. Sci. USA, 30, 5390 (1944).
- [6] S. Cottenier, *Density Functional Theory and the Family of (L) APW Methods*, a step-by-step introduction, Instituut voor Kern- en Stralingsfysica, K.U. Leuven, Belgium (2002).
- [7] X. Blase, *DFT- les fondements*, Ecole Semat (2000).
- [8] Richard M. Martin, *electronic structure Basic Theory and practical méthodes*, Cambridge University Press (2004).
- [9] R. Pollet, *Théorie de la Fonctionnelle de la Densité*, Cours M2, Paris sud.
- [10] Christofer J. Cramer, *Essentials of Computational Chemistry* 2nd ed, Wiley (2004).
- [11] ML. Doublet, *Les Méthodes Corréls de la Chimie Quantique Hartree Fock et DFT*, Qalern (1999).
- [12] O. K. Andesen, Phys. Rev, B41, 7892 (1990).
- [13] C. Kittel, *Physique de l'Etat Solide* 7e ed, Dunod (1998).
- [14] L. H. Thomas. *Proc. Camb. Philos. Soc.* **23**, 542 (1927).
- [15] E. Fermi, *Z. Phys.* **48**, 73 (1928).
- [16] P. Hohenberg and W. Kohn, *Phys. Rev* **136**, 864 (1964).
- [17] S. Adachi, properties of group –VI , III-V and II-VI semi-conducteurs
- [18] A.Srivastava, N.Tyagi, U, S. Sharma, Singh, *Matre. Chem. Phys.*125. 66(2011).
- [19] Unlu H. *Phys. Status Solidi b* 229 581(2002).
  
- [22] S. H.Vosko.L.Wilk, and M.Nussair a critical analysis *Can.J.Phys.*(8):1200-1211.1980.
- [23] D. Langreth, J. Perdew, *Phys. Rev. B* 21. 5469 (1980) .
- [24] J.A.White and D.M.Bird , *Phys. Rev. B.*50. 4954. 1994.
- [25] J. P. Perdew, K. Burke, and M. Ernzerhof .*Phys.Rev .Lett* 77.3865, (1996).
- [26] A.D.Becke. *Phys. Rev. A*38..Sep.(1988).
- [27] E.Tran and P.Blaha, *Phys Rev .lett.*102. 226401 (2009).
- [28] A. D. Becke and E. R. Johson, *J. chem. Phys.*124.221101.(2006).

[29] C.chauvin, thèse de doctorat, université de Grenoble (2

### III.1. Introduction :

La théorie de la fonctionnelle de la densité est une approche puissante pour le traitement du problème à plusieurs corps. Cependant, il est important de faire le choix convenable d'une base de fonctions d'onde pour la résolution des équations de *Khon-Sham*. Il existe plusieurs méthodes qui permettent de résoudre l'équation de Schrödinger. Ces méthodes diffèrent par la forme utilisée du potentiel et par les fonctions d'onde prises comme base. Parmi elles on trouve les méthodes basées sur une combinaison linéaire d'orbitales atomiques (*LCAO*) [1, 2], qui permettent de traiter les métaux de transition. Les méthodes des ondes planes orthogonalités (*OPW*) et leurs dérivées [2, 3] sont applicables aux bandes de conduction de caractère « s-p » des métaux simples. Les méthodes cellulaires du type ondes planes augmentées (*APW*) [4]. Les méthodes linéarisées mises au point par Andersen [5] : Ondes planes augmentées linéarisées (*LAPW*) et orbitales « muffin-tin » linéarisées (*LMTO*), permettent de gagner plusieurs ordres de grandeur dans les temps de calcul.

### III.2. Méthode des ondes planes augmentées linéarisées (FP-LAPW) :

La méthode linéaire des ondes planes augmentées (*LAPW*) [6, 7] est une modification fondamentale de la méthode des ondes planes augmentées (*APW*) de *Slater* (1937-1964) [8, 9]. Donc, avant d'entamer cette nouvelle méthode, on commence tout d'abord par un petit rappel sur la méthode (*APW*) et ces motivations dans la méthode (*LAPW*).

### III.3. Méthode des ondes planes augmentées (APW) :

*Slater* a développé en 1937 la nouvelle méthode *APW* (*Augmented Plane Wave*) [4] dans laquelle il a proposé une étape radiale par l'introduction de l'approximation *Muffin-tin* pour décrire le potentiel cristallin. Selon cette approximation, la cellule unité sera divisée en deux types de régions :

- La première région est prise près du noyau atomique, où le potentiel et la fonction d'onde sont similaires à ceux d'un atome isolé, c'est à dire ils varient fortement, donc, dans cette région qui est définie par des sphères «*Muffin-Tin*» (*MT*) de rayon  $R\alpha$ , le potentiel est à symétrie sphérique et les fonctions d'ondes sont des fonctions radiales «solution de l'équation de *Schrödinger*».

- La deuxième région c'est la région interstitielle (I), où le potentiel est considéré constant et les fonctions d'ondes utilisées sont des ondes planes (Figure III-1)

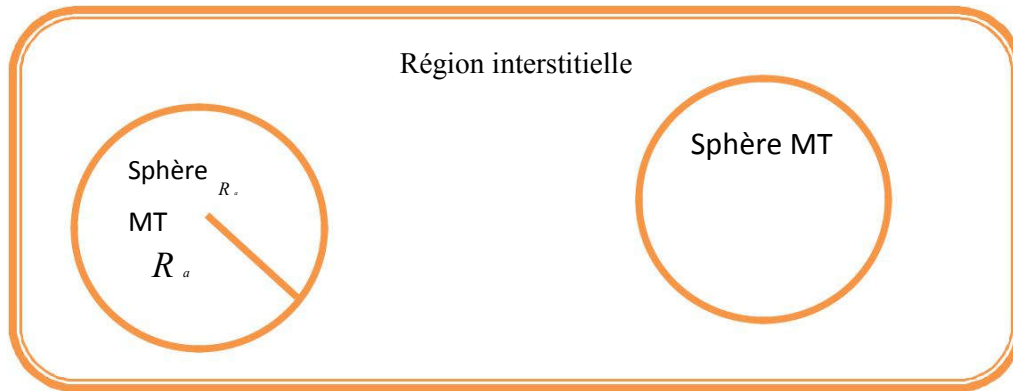


Figure III-1: Représentation de potentiel Muffin-Tin «MT».

Ainsi la fonction d'onde est de la forme :

$$\phi(r) = \begin{cases} A_n U_l(r) Y_m(r) & r \leq R_a \\ \frac{1}{\Omega} \sum_G C_G e^{i(G \cdot R)} & r > R_a \end{cases} \quad (\text{III.1})$$

Où

$R_a$  : le rayon de la sphère *MT*,

$\Omega$  : le volume de la cellule,

$C_G$  et  $A_{lm}$  : les coefficients du développement en harmoniques sphériques  $Y_{lm}$ .

$U_l(r)$  est la solution régulière de l'équation de **Schrödinger** pour la partie radiale est donnée par

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

Où  $E_l$  est l'énergie de linéarisation et  $V(r)$  est le potentiel *Muffin-Tin*. Les fonctions radiales définies par l'équation (III-2) sont automatiquement orthogonales à chaque état propre du même hamiltonien qui disparaît sur la limite de la sphère [10].

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

Où  $U_1$  et  $U_2$  sont les solutions radiales correspondantes aux énergies  $E_1$  et  $E_2$ , respectivement. Le chevauchement est construit en utilisant la relation (III.3) et en intégrant par parties.

**Slater** a fait un choix particulier pour les fonctions d'ondes [10-11]. Il montre que les ondes planes sont les solutions de l'équation de **Schrödinger** dans le cas d'un potentiel constant, tandis que les fonctions radiales sont les solutions dans le cas d'un potentiel sphérique, donc il prouve que  $E_l$  est égale à la valeur propre. Cette approximation (MT) donne des résultats très satisfaisants surtout pour les structures compacts (fcc et hcp).

Cette approximation donne des résultats pas totalement mauvais mais plus ou moins raisonnables [12], alors que, dans le cas où les sites de symétries et les coordinations sont faibles, cette méthode est déconseillée.

Pour assurer la continuité de la fonction  $\varphi(r)$  à la surface de la sphère MT, les coefficients  $A_{lm}$  doivent être développés en fonction du coefficient  $C_G$  des ondes planes existantes dans les régions interstitielles. Ainsi après les calculs :

$$A_{lm} = \frac{4\pi i}{\Omega U_l(r)} \sum_G C_G (|K+G\rangle) Y_{lm}^*(K+G) \quad (\text{III-4})$$

Où l'origine est prise au centre de la sphère.

R : est le rayon de la sphère.

Les  $A_{lm}$  sont déterminés par les coefficients  $C_G$  des ondes planes et les paramètres de l'énergie  $E_l$ . Ces deux termes sont des coefficients vibrationnels dans la méthode APW. Les fonctions individuelles, étiquetées par  $G$  deviennent ainsi compatibles avec les fonctions radiales dans les sphères, et on obtient alors des ondes planes augmentées (APW). En conséquence, l'énergie  $E_l$  doit être égale à celle de la bande d'indice  $G$ . Cela signifie que les bandes d'énergie (pour un point  $k$ ) ne peuvent pas être obtenues par une simple diagonalisation, et qu'il est nécessaire de traiter le déterminant séculaire comme une fonction de l'énergie.

La méthode (APW), ainsi construite, présente quelques difficultés liées à la fonction  $U_l(R\alpha)$  qui apparaît au dénominateur de l'équation (III. 4). En effet, suivant la valeur du paramètre  $E_l$ , la valeur de  $U_l(R\alpha)$  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 à la méthode (APW) ont été apportées, notamment celles proposées par **Koelling** [13] et par **Andersen** [14]. La modification consiste à représenter la fonction

d'onde à l'intérieur des sphères par une combinaison linéaire des fonctions radiales  $U_l(r)$  et de leurs dérivées par rapport à l'énergie, donnant ainsi naissance à la méthode FP-LAPW.

### III.4. Principe de la méthode LAPW :

La méthode LAPW [6, 15] est une méthode destinée à résoudre les équations de **Kohn** et **Sham** pour trouver la densité de l'état fondamental, l'énergie totale et les valeurs propres d'un système à plusieurs électrons, en introduisant des bases spécialement adaptées au problème.

Dans la méthode LAPW, les bases à l'intérieur de la sphère sont des combinaisons linéaires de fonctions radiales  $U_l(r)Y_{lm}(r)$  et leurs dérivées par rapport à l'énergie  $\dot{U}_l(r)Y_{lm}(r)$ . Les fonctions  $U$  sont définies exactement comme dans la méthode (APW) avec  $E_l$  fixe (Equation.

III-3). La dérivée de  $U_l$  par rapport à l'énergie satisfait à l'équation suivante :

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

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

$$\phi(r) = \left\{ \begin{array}{l} \sum_l \left[ A_{lm} U_l(r) + B_{lm} \dot{U}_l(r) \right] Y_{lm}(r) \\ \frac{1}{\Omega} \sum_G C_G e^{i(\vec{G}+\vec{k})\cdot\vec{r}} \end{array} \right\} \quad \begin{array}{l} r \langle R_\alpha \\ r \rangle R_\alpha \end{array} \quad \text{(III-6)}$$

Où  $B_{lm}$  sont les coefficients de la dérivée de fonction par rapport à l'énergie, tel que la  $A_{lm}$  pour les fonctions  $\dot{U}_l(r)$ . On remarque que dans la méthode (LAPW), on utilise toujours des ondes planes dans la région interstitielle (comme dans la méthode APW), par contre à l'intérieur de la sphère, on utilise des ondes planes linéairement augmentées (LAPW's) qui possèdent plus de liberté variationnelle que les ondes planes augmentées (APW's) dans la méthode (APW). Les fonctions radiales peuvent être développées au voisinage de  $E_l$  par :

$$U_l(E, r) = U_l(E_l, r) + (E, E_l) \dot{U}_l(E_l, r) + 0((E, E_l)^2) \quad \text{(III-7)}$$

Où

$O((E, E)_2)$  Dénote l'erreur quadratique sur la fonction d'onde.

Dans cette méthode, l'erreur introduite dans le calcul de la fonction  $O(E - E_l)^2$  et l'énergie, est de l'ordre de  $O(E - E_l)^4$  respectivement. Les ondes planes augmentées linéairement (LAPW) forment une bonne base sous un intervalle d'énergie relativement large. Ainsi que, toutes les bandes de valence peuvent être traitées typiquement avec une seule valeur de  $E_l$ . Dans le cas où ceci est impossible, on peut généralement diviser en deux parties la fenêtre énergétique, ce qui est une grande simplification par rapport à la méthode (APW).

En général si  $U_l$  est égale à zéro à la surface de la sphère, sa dérivée  $\dot{U}_l$  sera différente de zéro. Par conséquent, le problème de la continuité à la surface de la sphère  $MT$  ne se posera pas dans la méthode (LAPW).

**Takeda et Kubler [16]** ont proposé une généralisation de la méthode (LAPW) dans laquelle  $N$  fonctions radiales et leurs  $(N-1)$  dérivées sont utilisées. Chaque fonction radiale possédant son propre paramètre  $E_{li}$  de sorte que l'erreur liée à la linéarisation soit évitée. On retrouve la méthode LAPW standard pour  $N=2$  et  $E_{l1}$  proche de  $E_{l2}$ , tandis que pour  $N>2$  les erreurs peuvent être diminuées. Malheureusement, l'utilisation de dérivées d'ordre élevé pour assurer la convergence nécessite un temps de calcul beaucoup plus grand que dans la méthode (FP-LAPW) standard. **Singh [17]** a modifié cette approche en ajoutant des orbitales locales à la base sans augmenter l'énergie de *cut-off* des ondes planes.

### III.5. Les rôles des énergies de linéarisation $E_l$ :

Les fonctions d'ondes augmentées  $U_l$  et  $\dot{U}_l$  sont orthogonales à chaque état du cœur, et elles sont strictement confinées dans la sphère  $MT$ . Malheureusement cette condition n'est pas satisfaite, sauf dans le cas où les états du cœur ne possèdent pas le même nombre  $l$ , et, par conséquent, on prend le risque de confondre les états de semi-cœur avec les états de valence.

Ce problème n'est pas traité par la méthode (APW), alors que le non orthogonalité de quelques états de cœur dans la méthode (FP-LAPW) exige un choix sensible du paramètre  $E_l$ . Dans ce cas, on ne peut pas effectuer le calcul sans modifier  $E_l$ .

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

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

### III.6. Construction des fonctions radiales :

Dans la méthode FP-LAPW, les fonctions de base sont des ondes planes dans la zone interstitielle et des fonctions radiales à l'intérieur des sphères avec la condition que

- les fonctions radiales  $U_l(r)$  et leurs dérivées  $U_l'(r)$  sont continues à la limite de la sphère, et dans la région interstitielle sont des ondes planes.
- Les coefficients  $a_{lm}$  et  $b_{lm}$  qui satisfont aux conditions aux limites.

Les conditions aux limites fournissent un moyen simple pour la détermination du *cutoff* du moment angulaire  $l_{\max}$  et pour la représentation du  $G_{\max}$  des ondes planes dans la sphère MT pour un rayon  $R_{MT}$ . Une stratégie raisonnable consiste à choisir ces *cutoff*, tels que  $R_{MT} G_{\max} = l_{\max}$  ce qui est réalisé en pratique. Puisque les calculs FP-LAPW sont généralement très convergente pour  $R_{MT} G_{\max}$  dans la rangée 7.5-9, ceci est un résultat de la valeur de  $l_{\max} \approx 8$

#### III.6.1. Les fonctions radiales non relativistes :

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

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

Où  $V(r)$  : est la composante sphérique du potentiel dans la sphère MT.

La dérivée par rapport à l'énergie  $U_l$  :

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

Les solutions radiales doivent être normalisées dans la sphère MT.

$$\text{(III-10)}$$

$$\int_0^R r^2 U_l^2(r) dr = 1$$

Avec ce choix, la norme  $\|U_l\|$  permet l'indication de rang pour le quel la linéarisation de l'énergie sera une bonne approximation. En particulier, les erreurs sur l'énergie de linéarisation sont acceptables selon Andersen [18]

$$\left\| \dot{U}_l \right\| |E_l - E| \leq 1 \tag{III-11}$$

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

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

- on divise les rangs d'énergie dans les fenêtres, et chacune de ces fenêtres est traitée séparément.
- On utilise un développement sous la forme d'orbitales locales (ceci est effectivement la méthode quadratique).
- On réduit la taille de la sphère. Donc, on réduit la norme de la dérivée.

Dans la suite, on va exposer les deux premières méthodes, la troisième option a été appliquée par Goedecker [19].

### III.6.2. Les fonctions radiales relativistes :

Les corrections relativistes sont importantes uniquement lorsque la vitesse de l'électron est du même ordre de grandeur que la vitesse de la lumière. Dans la méthode FP-LAPW, les effets relativistes sont pris en compte à l'intérieur de la sphère MT et sont négligés dans la région interstitielle. En effet, la vitesse de l'électron est limitée par le *cutoff* dans l'espace des  $k$  [20].

La modification relativiste consiste à remplacer (III.8) et (III.9) par les équations de Dirac correspondantes et leurs dérivées par rapport à l'énergie. Koellin et Harmon [21] (voir aussi Ryswick [22], Wood et Boring [23], Takeda [24], Macdonald et al. [25]) ont présenté une technique pour résoudre ces équations de Dirac avec un potentiel sphérique dans les quelles l'effet de spin-orbite est initialement négligé, mais peut être inséré ultérieurement.

La solution de l'équation de Dirac à l'intérieur de la sphère MT est écrite comme suit:

$$\Phi_{ku} = \begin{bmatrix} g_k & \chi_{ku} \\ -if_k \sigma_r & \chi_{kv} \end{bmatrix} \tag{III-12}$$

Où

$g_k$  : est le nombre quantique relativiste donné par  $l$  et  $j$ .

$\chi_{ku}$  : représente l'opérateur de spin (la coordonnée radiale a été supprimée). Koelling et Harmon [21] ont introduit une nouvelle fonction.

$$\phi_k = \frac{1}{2Mc} g_k \quad (\text{III-13})$$

Avec

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

Où

$g_k$  La dérivée radiale de  $g_k$ .

$c$  est la vitesse de la lumière

$m$  est la masse de l'électron.

La solution au niveau de l'énergie  $E$ , avec les nombres quantiques habituels  $lm$  tout en négligeant le terme spin-orbite:

$$\Phi_{lms} = \left[ \frac{i}{2Mc} \sigma_r \left( -g_l + \frac{1}{r} g_l \sigma \cdot L \right) Y_{lm} \chi_s \right] \quad (\text{III-15})$$

Où

$\chi_s$  est la composante spin-orbite non relativiste (spin haut, spin bas).

Pour faciliter la résolution des équations séculaires relativistes, Louks [25] définit les

fonctions suivantes:  $P_l = r g_l$  et  $Q_l = r c \phi_l$

Alors:

$$Q_l' = \frac{1}{r} Q_l + \left[ \frac{l(l+1)}{2Mr} + (V - E) \right] P_l \quad (\text{III-16})$$

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

$$\lim_{r \rightarrow 0} \frac{Q}{P} = c \frac{\left[ l(l+1) + 1 - (2Z/c)^2 \right]^{\frac{1}{2}} - 1}{(2Z/c)} \quad (\text{III-17})$$

Le terme de spin-orbite est alors ajouté à l'équation (III.16). La dérivée par rapport à l'énergie conduit à des équations similaires à celles du cas non relativiste, soit :

$$\dot{P}_l = 2(M \dot{Q}_l + M \dot{Q}_l) + \frac{1}{r} \dot{P}_l \quad (\text{III-18})$$

$$\dot{Q}_l = \frac{1}{r} \dot{Q}_l + \left[ \frac{l(l+1)}{2Mr^2} + (V-E) \right] \dot{P}_l - \left[ \frac{l(l+1)M}{2M^2r^2} + 1 \right] P_l \quad (\text{III-19})$$

On détermine les composantes  $g_l$  et  $f_l$  à partir des solutions de  $p_l$  et  $Q_l$ . Ces mêmes composantes vont être utilisées pour le calcul de la densité de charge et les éléments de matrice. Ainsi, la quantité  $U_l$  est remplacée dans l'équation (II.10) par  $Q_{l_2+f_{l_2}}$ .

### III.7. La résolution de l'équation de Poisson :

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

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

$$\nabla^2 V_C(r) = 4\pi\rho(r) \quad (\text{III-20})$$

L'intégration de cette équation est seulement possible dans l'espace réciproque. La méthode de résolution dite de la « pseudo-charge » due à Hamann [27] et Weinert [28] est basée sur deux observations :

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

$$\rho(r) = \sum_G \rho(G) e^{iG \cdot r} \quad (\text{III-21})$$

et les ondes planes  $e_{iGr}$  sont calculées à partir de la fonction de Bessel  $j_l$

$$\int_0^R r^{l+2} j_l(Gr) dr = \begin{cases} \frac{R^{l+3} j_l(GR)}{G} & G \neq 0 \\ \frac{\rho_{l,0}}{3} & G=0 \end{cases} \quad (\text{III-22})$$

$$e^{iG \cdot r} = 4\pi e^{iG \cdot r} \sum_{lm} j_l(G|r-r_\alpha|) Y_{lm}(G) Y_{lm}(r-r_\alpha) \quad (\text{III-23})$$

Où  $r$  est la coordonnée radiale,  $r_\alpha$  la position de la sphère et  $R_{MT}$  son rayon.

$$V_c(G) = \frac{4\pi\rho(G)}{G^2} \quad (\text{III-24})$$

Le potentiel interstitiel  $V_{pw}$  a été trouvé directement par intégration de (III.23).

$$V_{pw} = \sum_{lm} V_{pw}(r) Y_{lm}(r) = \sum_V V_{pw}(r) K_V(r) \quad (\text{III-25})$$

Soit

$$K_V(r) = \sum_{\substack{lm \\ m}} C_{lm} Y_{lm}(r) \quad (\text{III-26})$$

Donc

$$V_V^{PW}(r) = \sum_{\substack{lm \\ m}} C_{lm} V_{lm}^{pw}(r) \quad (\text{III-27})$$

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

$$V_V(r) = V_{pw}^{pw}(r) \left[ \frac{r}{R} \right]^l + \frac{4\pi}{2l+1} \left\{ \int_0^r dr r^{l+2} \rho_V(r) + r^l \int_r^R dr r^{l-1} \rho_V(r) - \frac{r^l}{R^{2l+1}} \int_0^R dr r^{l+2} \rho_V(r) \right\} \quad (\text{III-28})$$

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

### III.8. Amélioration de la méthode FP-LAPW :

Le but de la méthode FP-LAPW est d'obtenir des énergies de bandes précises au voisinage des énergies de linéarisation  $U_l$  [18]. Dans la plupart des matériaux, il suffit de choisir les énergies  $U_l$  au voisinage du centre des bandes. Cependant, ce n'est pas toujours possible et il existe de nombreux matériaux pour lesquels le choix d'une seule valeur de  $U_l$

n'est pas suffisant pour calculer toutes les bandes d'énergie: Par exemple, les matériaux avec des orbitales  $4f$  [29, 30] et les éléments des métaux de transition [31,32]. C'est le problème fondamental de l'état de semi-cœur qui est un état intermédiaire entre l'état de valence et l'état de cœur.

Il existe deux moyens pour traiter cette situation :

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

### III.8.1. Les fenêtres d'énergie multiple :

La technique la plus utilisée pour traiter le problème de l'état semi-cœur est celle qui consiste à diviser le spectre énergétique en fenêtres dont chacune correspond à une énergie  $E_l$  [29]. Cette procédure de traitement est illustrée dans la figure (III.2).

Dans ce traitement par le moyen de fenêtres, une séparation est faite entre l'état de valence et celui de semi-cœur où un ensemble de  $E_l$  est choisi pour chaque fenêtre pour traiter les états correspondants. Ceci revient à effectuer deux calculs par la méthode LAPW, indépendants, mais toujours avec le même potentiel. La méthode FP-LAPW est basée sur le fait que les fonctions  $U$  et  $\cdot$  sont orthogonales à n'importe quel état propre du cœur et, en

particulier, à ceux situés à la surface de la sphère. Cependant, les états de semi-cœur satisfont souvent à cette condition, sauf s'il y a la présence de bandes « fantômes » entre l'état de semi-cœur et celui de valence.

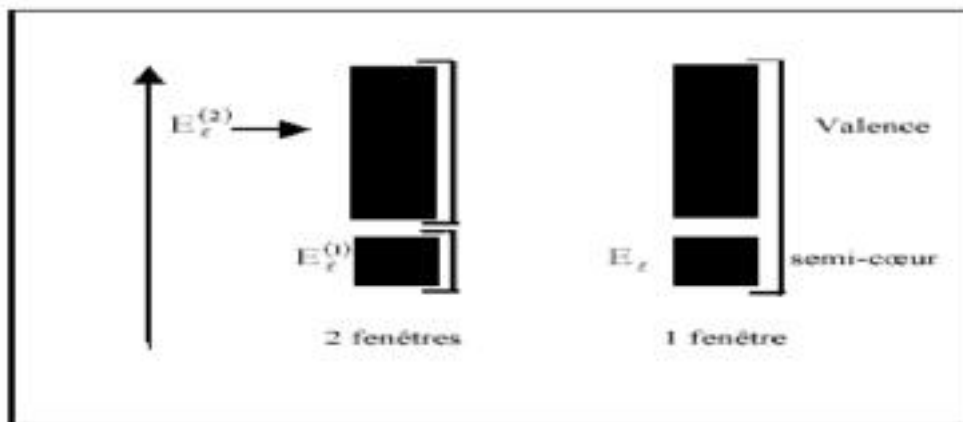


Figure III.2 : Exemple de fenêtres avec un état semi-cœur

### III.8.2. Développement en orbitales locales :

Le but de la méthode (*LAPW*) est d'obtenir des énergies de bande précises au voisinage des énergies de linéarisation  $E_l$ . Dans la plupart des matériaux, il suffit de choisir ces énergies au voisinage du centre des bandes. Ceci n'est pas toujours possible et il existe des matériaux pour lesquels le choix d'une seule valeur de  $E_l$  n'est pas suffisant pour calculer toutes les bandes d'énergie, c'est le cas pour les matériaux ayant des orbitales *4f* [33. 34] et les métaux de transition [35. 36]. C'est le problème fondamental de l'état de semi-cœur qui est intermédiaire entre l'état de valence et celui de cœur. Pour pouvoir remédier cette situation on a recours soit à l'usage des fenêtres d'énergies multiples, soit à l'utilisation d'un développement en orbitales locales.

#### III.8.2.1. La méthode LAPW+LO :

Le développement de la méthode (*LAPW*) en orbitales locales consiste à modifier les orbitales de sa base pour éviter l'utilisation de plusieurs fenêtres, en utilisant une troisième catégorie de fonctions de base. Le principe est de traiter l'ensemble des bandes à partir d'une seule fenêtre d'énergie. *Singh* [17] a donné ces orbitales, notées « *LO* » sous forme d'une combinaison linéaire de deux fonctions radiales correspondant à deux énergies différentes et de la dérivée par rapport à l'énergie de l'une de ces fonctions :

$$\phi(r) = \begin{cases} 0 & r > R_{MT} \\ A U(r, E) + B \dot{U}_l(r, E) + C U(r, E) Y(r) & r < R_{MT} \end{cases} \quad \text{(III-29)}$$

$$\left[ \begin{matrix} l,1 & l,1 & l,2 \end{matrix} \right]_{lm}$$

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

### III.8.2.2. Méthode APW+lo :

Le problème rencontré dans la méthode (APW) était la dépendance en énergie de l'ensemble des fonctions de base. Cette dépendance a pu être éliminée dans la méthode (LAPW+LO) mais au prix d'une base de taille plus importante, et de ce fait les méthodes (APW) et (LAPW+LO) acquièrent toutes deux une limitation importante. **Sjösted, Nordström** et **Singh [22]** ont apporté une amélioration en réalisant une base qui combine les avantages de la méthode (APW) et ceux de la méthode (LAPW+LO). Cette méthode est appelée « APW+lo » et correspond à une base indépendante de l'énergie (comme l'était la méthode LAPW+LO) et qui ne requiert qu'une énergie de coupure d'ondes planes très faiblement supérieure à celle de nécessaire dans le cadre de la méthode (APW). Elle consiste à utiliser une base (APW) standard mais en considérant  $U_l(r)$  pour une énergie  $E_l$  fixée de manière à conserver l'avantage apporté par la linéarisation du problème aux valeurs propres. Mais du fait qu'une base d'énergies fixes ne fournit pas une description satisfaisante des fonctions propres, on y ajoute également des orbitales locales qui permettent d'assurer une flexibilité variationnelle au niveau des fonctions de base radiales.

Une base « APW+lo » est définie par l'association des deux types de fonctions d'onde suivants :

- Des ondes planes (APW) avec un ensemble d'énergies  $E_l$  fixées :

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{1}{\Omega} \sum_G C e^{i(G+K)r} \\ \frac{A}{\sum_{lm}} U_l(r) + Y_{lm}(r) \end{array} \right. \begin{array}{l} r > R_\alpha \\ r < R_\alpha \end{array} \quad \text{(III-30)}$$

- Des orbitales locales, mais d'un type différent de celui de la méthode (LAPW+LO) :

$$\phi(r) = \left\{ \begin{array}{l} 0 \\ \sum_{lm} [A U_l(r, E) + B U_l(r, E) Y_{lm}(r)] \end{array} \right. \begin{array}{l} r > R_\alpha \\ r < R_\alpha \end{array} \quad \text{(III-31)}$$

Pour trouver des résultats précis, l'ensemble de la base (APW+lo) semble exiger une taille comparable à la base dans la méthode (APW). C'est moins que dans la méthode (LAPW+LO). On utilise (APW+lo) pour les états qui convergent difficilement (états *f* ou *d*, atomes avec une

petite sphère par exemple). Alors la taille de cette base est similaire en taille à celle de la méthode (APW), et le calcul converge rapidement.

### III.9. Concept de la méthode FP-LAPW :

Dans la méthode des ondes planes augmentées linéarisées à potentiel total (*Full Potential Linearized Augmented Plane Waves : FP-LAPW*) [37] aucune approximation n'est faite pour la forme du potentiel ni de la densité de charge. Ils sont plutôt développés en harmoniques du réseau à l'intérieur de chaque sphère atomique, et en séries de *Fourier* dans les régions interstitielles. Ce qui est à l'origine du nom « *Full-Potential* »

Cette méthode assure donc la continuité du potentiel à la surface de la sphère *MT* et le développe sous la forme suivante :

$$V(r) = \begin{cases} \sum_{lm} V(r) Y_m(r) & \text{L'intérieure de la sphère} \\ \sum_k V e^{ikr} & \text{L'extérieure de la sphère} \end{cases} \quad (\text{II-32})$$

### III.10. Code de calculs Wien2k :

Une application réussie de la méthode (FP-LAPW) est le programme *Wien2k*, un code développé par *Blaha*, *Schwartz* et *Luiz* [38]. Il a été appliqué avec succès pour le gradient du champ électrique [39,40], les systèmes supraconducteurs à haute température, les minéraux, les surfaces des métaux de transition [41], les oxydes non ferromagnétiques [42] et même les molécules [43].

Le code *Wien2k* est constitué de différents programmes indépendants qui sont liés par le C-SHEL SCRIPT. Le déroulement et l'utilisation des différents programmes du *Wien2k* sont illustrés dans le diagramme suivant (Figure III-3).

**NN** : est un programme qui énumère les distances entre plus proches voisins, qui aide à déterminer la valeur du rayon atomique de la sphère.

**LSTART** : Un programme qui génère les densités atomiques et détermine comment les différentes orbitales sont traitées dans le calcul de la structure de bande, comme des états du cœur avec ou sans orbitales locales.

**SYMMETRY** : Il génère les opérations de symétrie du groupe spatial, détermine le groupe ponctuel des sites atomiques individuels, génère l'expansion LM pour les harmoniques du réseau et détermine les matrices de rotation locale. **KGEN** : Il génère une maille k dans la zone de *Brouillin*.

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

Alors un cycle self consistant est initialisé et répété jusqu'à ce que le critère de convergence soit vérifié. Ce cycle s'inscrit dans les étapes suivantes :

**LAPW0** : Génère le potentiel pour la densité.

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

**LAPW2** : Calcul les densités de valence pour les vecteurs propres.

**LCORE** : Calcul les états du cœur et les densités.

**MIXER** : Mélange les densités d'entrée et de sortie.

Voici l'organigramme du code wien2k :

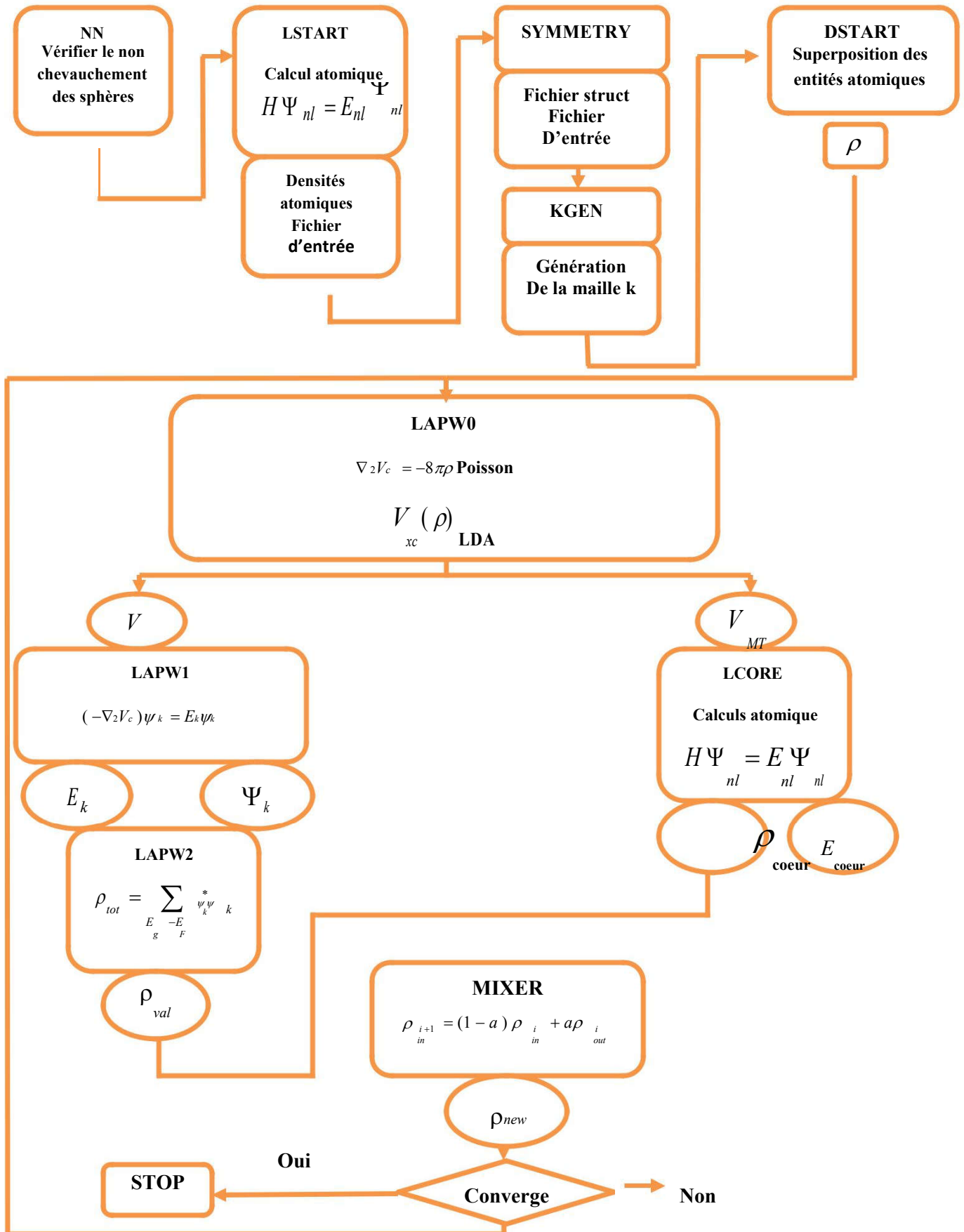


Figure III-3 : L'organigramme des programmes du code Wien2k.

Références :

- [1] F. Bloch, Z. Phys. 52, 555 (1928).
- [2] J.C. Slater, « Quantum Theory of Molecules and Solids », V2, Ch. 8 (1965) .
- [3] C. Herring, Phys. Rev. 57, 1169 (1940).
- [4] J.C. Slater, Phys. Rev. 51, 846 (1937).
- [5] O.K. Andersen, Phys. Rev. B 12, 3060 (1975).
- [6] N. Troullier and J. L. Martins, Phys. Rev. B 43, 1993 (1991).
- [7] G. Kresse, J. Hafner and R. J. Needs, J. Phys. Condens. Matter 4, 7451 (1992).
- [8] O. H. Nielsen and R. M. Martin, Phys. Rev. Lett 50, 697 (1983).
- [9] T. Starkloff and J. D. Joannopoulos, Phys. Rev. B 16, 5212 (1977).
- [10] V. Heine and M. J. G. Lee. Phys. Rev. Lett 27, 811 (1970).
- [11] W. C. Topp and J. J. Hopfield, Phys. Rev. B 7, 1295 (1974).
- [12] R. Zeller, P. Lang, B. Drittler, and P. H. Dederichs, in application of multiple scattering theory to Materials Science, W. H. Butler, P. H. Dederichs, A. Gonis, and R. Weaver, MRS Symposia Proceedings No. 253, 357 (Materials Research Society, Pittsburgh, 1992).
- [13] D.D. Koelling and G.O. Arbman, J. Phys. F 5, 2041 (1975).
- [14] O.K. Andersen, Phys. Rev. B 12, 3060 (1975).
- [15] G. Kresse, J. Hafner and R. J. Needs, J. Phys. Condens. Matter 4, 7451 (1992).
- [16] T. Takeda and J. Kubler, J. Phys. F 5, 661 (1979).
- [17] D. Singh, Phys. Rev. B 43, 6388 (1991).
- [18] O.K. Andersen, Phys. Rev. B 12, 3060 (1975).
- [19] S. Goedecker, Phys. Rev. B 47, 9881 (1993).
- [20] B. Winkler, P. Blaha and K. Schwarz, A. Mineralogist 81, 545 (199 D.D. Koelling and B.N. Harmon, J. Phys. C 10, 3107 (1977).
- [21] F. Rosicky, P. Weinberg and F. Mark, J. Phys. B9, 2971 (1976).
- [22] J.H. Wood and A.M. Boring, Phys. Rev. B18, 2701 (1978).
  
- [24] A.H. MacDonald, W.E. Pickett and D.D. Koelling, J. Phys. C 13, 2675 (1980).
- [25] T.L. Loucks, « *The Augmented Plane Wave Method* », Benjamin, New York (1967).
- [26] D.R. Hamann, Phys. Rev. Lett. 42, 662 (1979).
- [27] M. Weinert, J. Math. Phys. 22, 2433 (1981).
- [28] R.C. Singleton, IEEE Trans. Audio Electroacoust. AU-17, 93 (1969).
- [30] D.J. Singh, Phys. Rev. B 44, 7451(1991).

- [29] S. Goedecker and K. Maschke, Phys. Rev. B **42**, 8858 (1990).
- [31] D.J. Singh and H. Krakauer, Phys. Rev. B **43**, 1441 (1991).
- [21] P. Blaha, D.J. Singh, P.I. Sorantin and K. Schwarz, Phys. Rev. B **46**, 1321 (1992).
- [21] D.J. Singh, K. Schwarz and P. Blaha, Phys. Rev. B **46**, 5849 (1992).
- [32] L. Smrcka, Czech. J. Phys. B **34**, 694 (1984).
- [33] D. J. Singh, Phys. Rev. B **44**, 7451 (1991).
- [34] S. Goedecker and K. Maschke, Phys. Rev. B **42**, 8858 (1990).
- [35] D. J. Singh and H. Krakauer, Phys. Rev. B **43**, (1991) 1441.
- [36] D. J. Singh, K Schwarz and P. Blaha, Phys. Rev. B **46**, 5849 (1992).
- [37] E. Sjösted, L. Nordström and D. J. Singh, Solid State Commun. **114**, 15 (2000).
- [38] D. R Hamann, Phys. Rev. Lett. **212**, 662 (1979).
- [39] P. Blaha, K. Schwarz, and J. Luitz, WIEN97. Technical University, Vienna, (1997).
- [40] P. Blaha and K. Schwarz, Hyperf. Interact. **52**, 153 (1989).
- [41] P. Dufek, P. Blaha and K. Schwarz, Phys. Rev. Lett. **75**, 3545 (1995).
- [42] K. Schwarz, C. Ambrosch-Draxl, and P. Blaha, Phys. Rev. B **42**, 2051 (1990).
- [43] B. Winkler, P. Blaha and K. Schwarz, Am. Mineralogist **81**, 545 (1996).
- [44] B. Kohler, P. Ruggerone, S. Wilke, and M. Scheffler, Phys. Rev. Lett. **74**, 1387 (1995).

## IV.1. Introduction :

Le but de notre travail est l'étude des propriétés structurales telles que ( le paramètre du réseau, le module de compressibilité ..... ) et les propriétés électroniques telles que (la structure de bandes, la densité d'états totale et partielle) pour le composé  $Li_2Co_2O_4$ , et enfin les propriétés thermodynamiques.

## IV.2. Méthode de calcul :

Dans ce mémoire, les calculs ont été réalisés en utilisant le code Wien2k qui est une implémentation de la méthode (FP-LAPW) dans le cadre de la (DFT). On a effectué des calculs semi-relativistes (l'effet de spin-orbit est négligé). Le potentiel d'échange et de corrélation est traite dans le cadre des approximation suivantes :

- ✓ L'approximation de la densité locale (LDA : Local Density Approximation) Paramétrisée par Perdew et Wang [1].
- ✓ L'approximation du gradient généralisé (GGA : Generalized Gradient Approximation) Paramétrisée par Perdew, Berke et Erenzehop [2].

Pour nos résultats concernant les propriétés électroniques et pour améliorer les gaps énergétiques :

- ✓ L'approximation mBJ (modifiée Becke-Johnson) [3].

Les fonctions d'onde, les densités électroniques et le potentiel sont développées en combinaison harmoniques sphérique multiplient par les fonctions radiales autour des sites atomiques c'est-à-dire dans les sphères Muffin-tin avec un cutoff (rayon de coupure)  $R_{mt} = 10$ ,

et en série de Fourier dans la région interstitielle.  $L_{max}$

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

- ❖ Les rayons de Muffin-tin ( $R_{mt}$ ), donnés en unités atomiques (u.a). Les valeurs de  $R_{mt}$  que nous avons utilisées pour  $Li$ ,  $Co$  et  $O$  représentent un bon choix pour notre calcul. Ce choix est basé sur deux critères :

- Assurer l'intégration de la majorité des électrons du cœur dans la sphère (Muffin-tin).
- Eviter le chevauchement des sphères (Muffin-tin).
- ❖ Le paramètre de coupure  $R_{mt}^{min} * K_{max}$ ,  $R_{mt}^{min}$  est le plus petit rayon de la sphère  $M_T$ ,  $K_{max}$  la norme du plus grand vecteur d'onde utilisé pour le développement en ondes planes des fonctions propres.
- ❖  $G_{max}$  : est la norme du plus grand vecteur d'onde utilisé pour le développement en ondes planes de la densité de charges.
- ❖ Le nombre de points K considéré dans la zone irréductible de Brillouin.

Nous avons effectué des tests de convergence de l'énergie totale du composé  $Li_2Co_2O_4$  en fonction des  $R_{mt}$ ,  $K_{max}$  et en fonction de nombre k. Le calcul à été effectué en utilisant l'approximation GGA.

Le Tableau ci-dessous représente les paramètres de convergence obtenus et utilisés pour calculer les propriétés du composé  $Li_2Co_2O_4$ .

Le composé	Approximation	$R_{mt} * K_{max}$	$K_{points}$	$R_{mt}(Li)$	$R_{mt}(Co)$	$R_{mt}(O)$
$Li_2Co_2O_4$	GGA	9.5	1000	1.71	1.89	1.62

**Tableau VI.1 :** Notre choix de différents paramètres inclus dans le calcul pour le composé  $Li_2Co_2O_4$ .

### IV.3. La structure cristalline du composé :

Le composé  $Li_2Co_2O_4$  cristallise dans une structure CFC avec le group d'espace  $Fd\bar{3}m$  (n= 227).

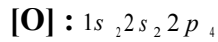
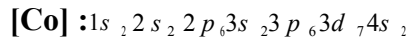
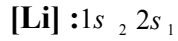
Les positions des atomes :

$Li$  (0, 0,0).

$Co$  (1/2,1/2,1/2).

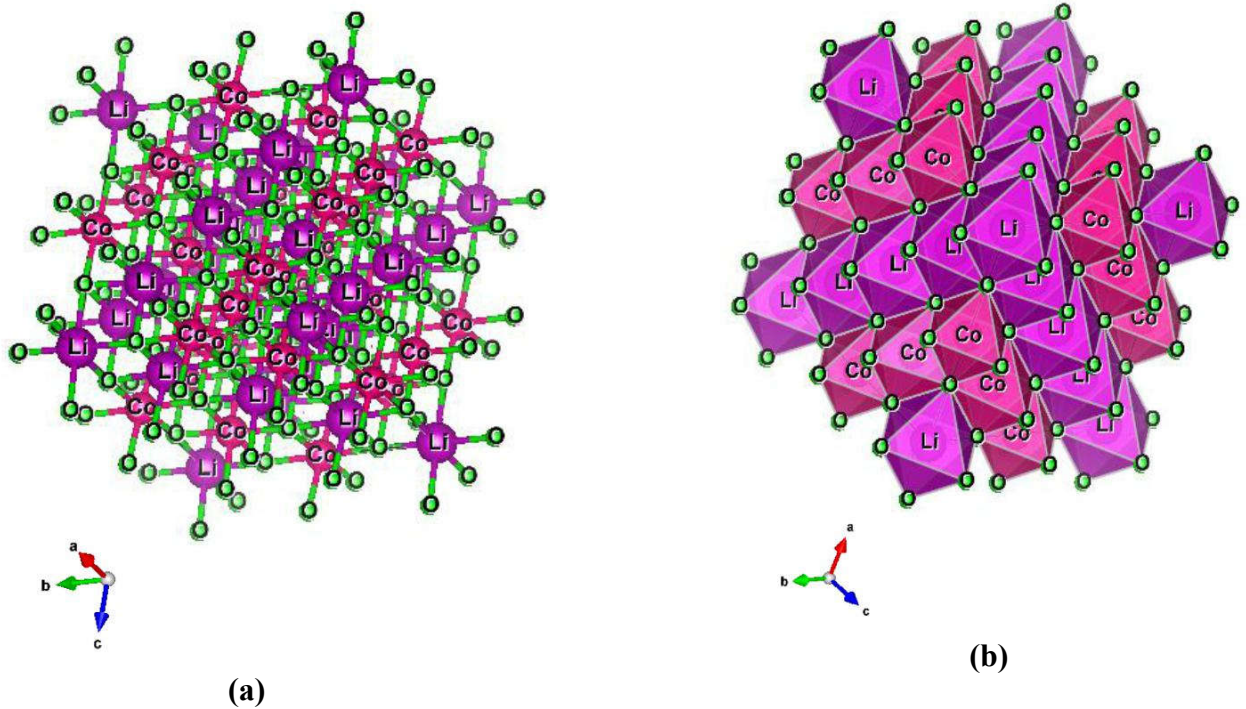
$O$  (0.26, 0.26, 0.26).

La configuration électronique de chaque élément est :



Le nombre de molécule du composé 8 molécules dans la maille convient.

La représentation schématique de la structure  $Li_2Co_2O_4$  est comme suit :



**Figure. IV.1. :** La structure cristalline du composé  $Li_2Co_2O_4$  , (b) la configuration octaédrique.

Violet : Li ; Vert : O ; Rose : Co.

Chaque atome de lithium est entourée par six atomes d'oxygènes de même chaque atome de cobalt est entourée par six atomes d'oxygènes formant un octaèdre.

Tous les octaèdres sont orientés dans la même direction.

#### IV.4. Propriétés structurales :

La première étape importante dans un calcul ab-initio est la détermination des propriétés structurales d'un matériau à étudier. La connaissance de ces informations nous permet

d'accéder par la suite à d'autres propriétés physiques (électroniques, optiques, thermodynamiques...).

Les calculs sont effectués en utilisant la méthode FP-LAPW avec les deux approximations LDA et GGA. La procédure commune utilisée pour déterminer les propriétés structurales telles que le paramètre de maille  $a_0$ , le module de compressibilité  $B_0$  et sa

dérivée  $B'$ ,  $B_0$  au voisinage de l'équilibre consiste à évaluer l'énergie totale du système pour différentes valeurs du paramètre de réseau.

Les résultats obtenus sont ajustés par l'équation d'état de *Murnaghan* [6] qui est donnée par l'expression suivante :

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

$E_0$  : représente l'énergie de l'état fondamental correspondant au volume  $V_0$ .

$V_0$  : est le volume de l'état fondamental.

La constante du réseau à l'équilibre est donnée par le minimum de la courbe  $E_{tot}(V)$ .

Le module de compressibilité  $B_0$  est déterminé par l'équation :

$$B_0 = V \frac{\partial^2 E}{\partial V^2} \quad (IV.2)$$

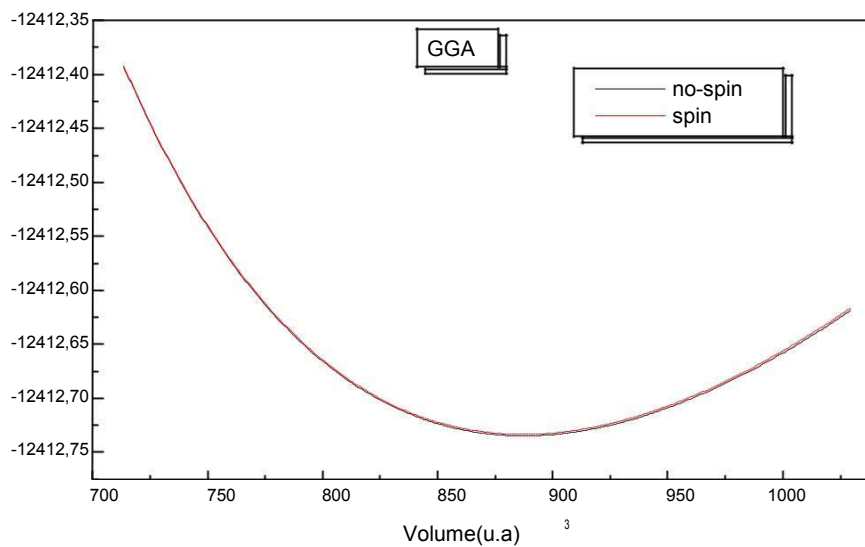
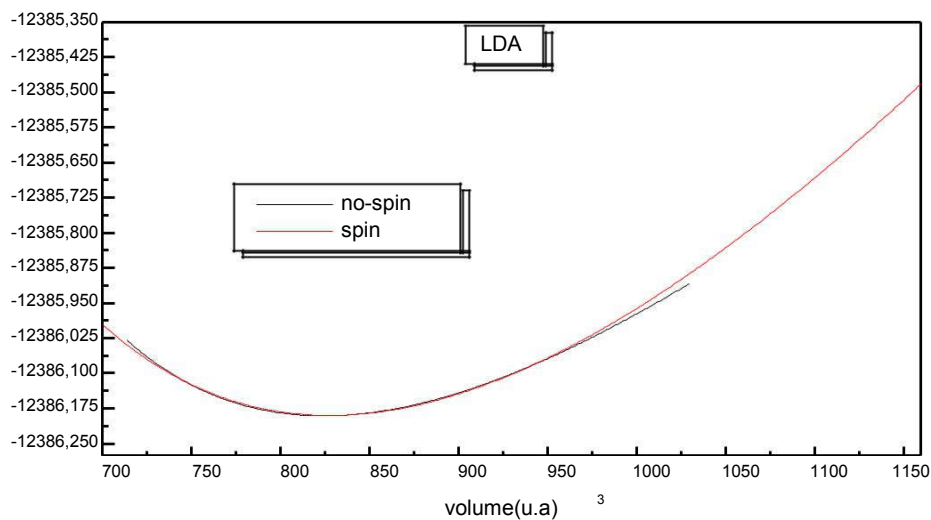
$B'$  : La dérivée du module de compressibilité :

$$B' = \frac{\partial B_0}{\partial P} \quad (IV.3)$$

Afin d'étudier la stabilité magnétique du composé  $LiCoO_2$ , nous avons effectué deux types de calcul. Le premier sans spin polarisé (non magnétique) et le deuxième avec spin polarisé (magnétique).

Dans la figures (IV.2) nous représentons la variation de l'énergie total en fonction du volume pour le composés  $LiCoO_2$  sans et avec spin polarisé.

A partir de la Figure, on constant que le composé  $Li_2Co_2O_4$  est un matériau non-magnétique.



**Figures. IV. 2** : Variation de l'énergie totale en fonction du volume pour le composé

*Li<sub>2</sub>Co<sub>2</sub>O<sub>4</sub>* .

Dans le Tableau (IV. 2), nous avons rassemblé toutes les grandeurs à l'équilibre telles que le paramètre du réseau, le module de compressibilité, sa dérivé  $B'$  et l'énergie minimale en utilisant deux approximation LDA et GGA. Nous avons aussi inclus dans le Tableau les valeurs expérimentales quand celles-ci sont disponibles pour faciliter la comparaison.

	GGA	LDA	<i>Exp</i>	Erreur relative	
	No spin	No spin		GGA	LDA
				spin	Spin
a (Å)	8.07	7.87	7.99	0.95	-1.37
B(GPa)	195.13	242.15	-	-	-
$E_{\min} (R_y)$	-12412.73	-12386.19	-	-	-
$B'$	4.47	4.73	-	-	-

**Tableau (IV. 2) :** Le paramètre de maille a (Å), le module de compressibilité B (GPa) et sa dérivé  $B'$ , ainsi que l'énergie minimale  $E (R_y)$

Nous calculs a permis de retirer les conclusions suivantes :

- ❖ Les paramètres du réseau qui sont obtenus par l'approximation GGA sont en accord avec les résultats expérimentaux.
- ❖ On peut noter que L'erreur relative  $\left. \frac{\Delta a}{a} \right|_{Exp}$  montre que la déviation du paramètre de maille de l'expérience calculée par GGA est inférieure à celle calculée en utilisant LDA  
Donc, nous concluons que la GGA est une bonne approximation dans notre cas.

## IV.5. Les propriétés électroniques :

### IV.5.1. Structure de bandes d'énergie :

En physique du solide, la théorie des bandes est une modélisation des valeurs d'énergie que peuvent prendre les électrons d'un solide à l'intérieur de celui-ci. De façon générale, ces électrons n'ont la possibilité de prendre que des valeurs d'énergie comprises dans certains intervalles, lesquels sont séparés par des "bandes" d'énergie interdites. Cette modélisation conduit à parler de bandes d'énergie ou de structure de bandes.

Les bandes d'énergie donnent les énergies possibles d'un électron en fonction du vecteur d'onde. Ces bandes sont donc représentées dans l'espace réciproque.

Pour les semi-conducteurs le spectre est caractérisé par la présence de bandes de valence et de bandes de conduction dont la plus haute et la plus basse de celles-ci respectivement sont séparées par une bande interdite ou gap. On définit le gap d'énergie comme la différence entre le maximum de la bande de valence et le minimum de la bande de conduction.

La première zone de Brillouin de la structure CFC, est illustrée dans la Figure (VI.3)

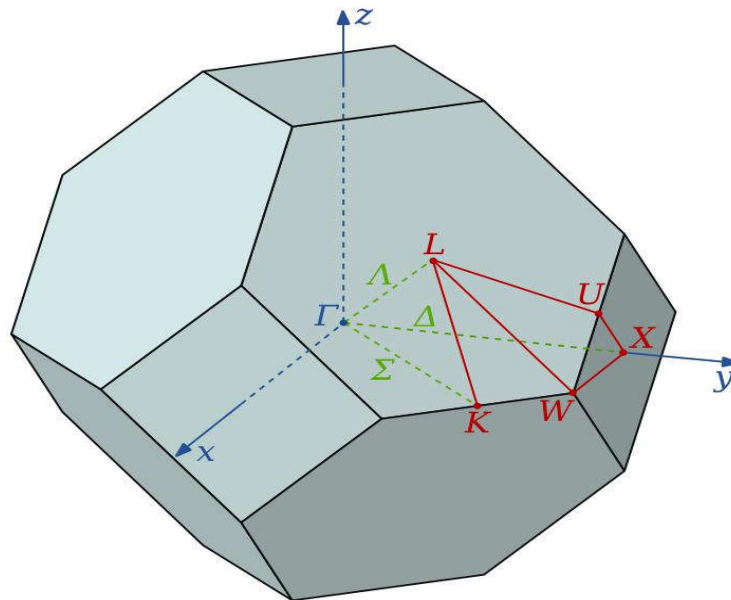


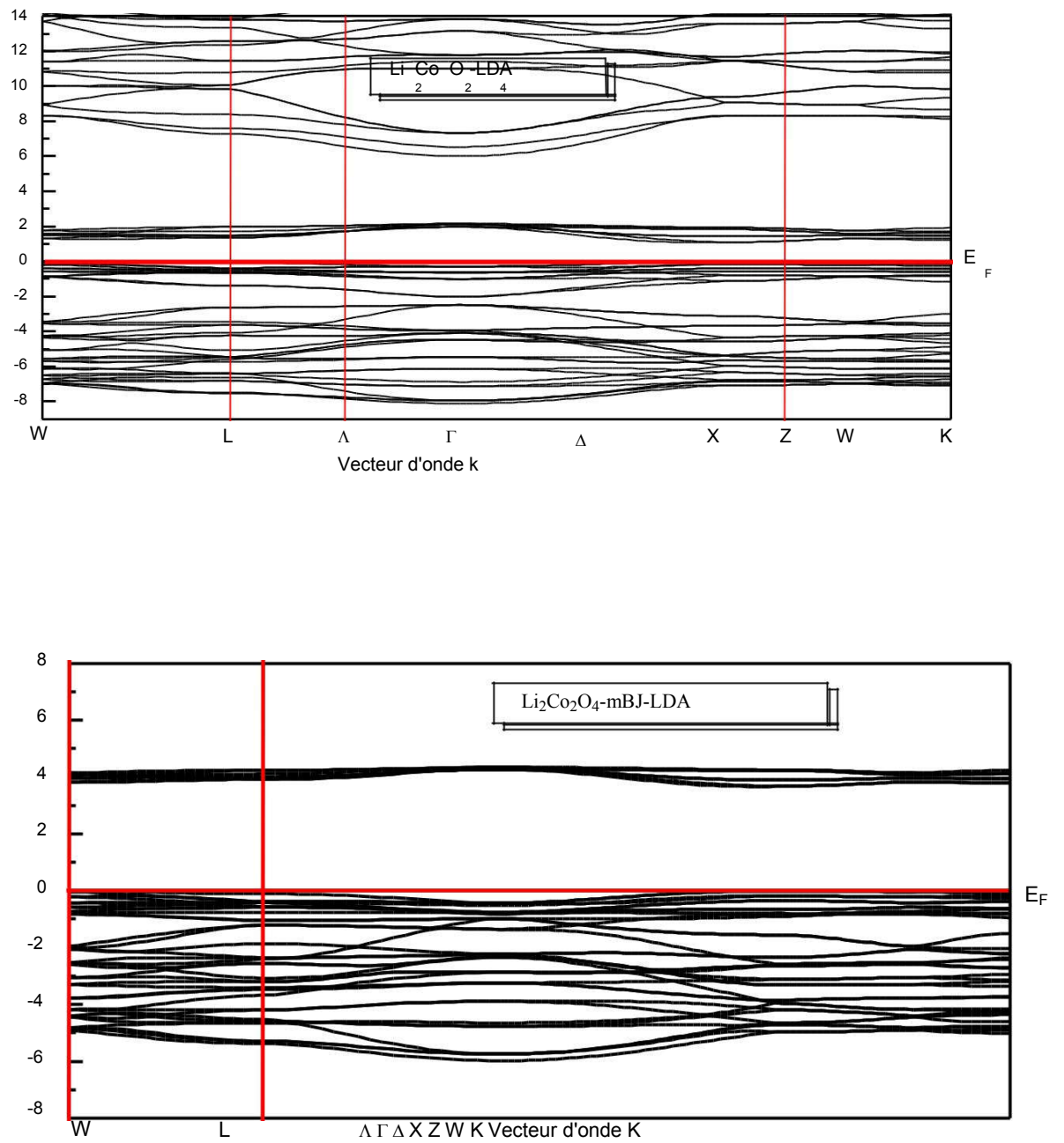
Figure.VI.3 : La première zone de Brillouin d'un réseau CFC. Les points de haute symétrie sont indiqués.

Nous avons calculé les bandes d'énergie du composé  $Li_2Co_2O_4$  le long des lignes de hautes symétries de la première zone de Brillouin en utilisant l'approximation GGA et LDA.

Nous avons aussi calculé la structure de bandes de ce composé en utilisant l'approximation mBJ modifiée.

- on remarque que l'allure des bandes dans les deux approximations mBJ-GGA et mBJ-LDA reste la même que celle calculée par GGA et LDA avec une ouverture importante du gap d'énergie, pour ce composé.
- Nous remarquons aussi à travers les courbes précédentes que le composé a une propriété semi-conductrice.

Les Figures (IV.4 et IV.5), représentent les bandes d'énergie pour le composé  $Li_2Co_2O_4$ , obtenues en utilisant la LDA et GGA, On remarque que pour :



**Figure. IV.4** : La structure de bandes de  $\text{Li}_2\text{Co}_2\text{O}_4$  calculée par LDA et mBJ.

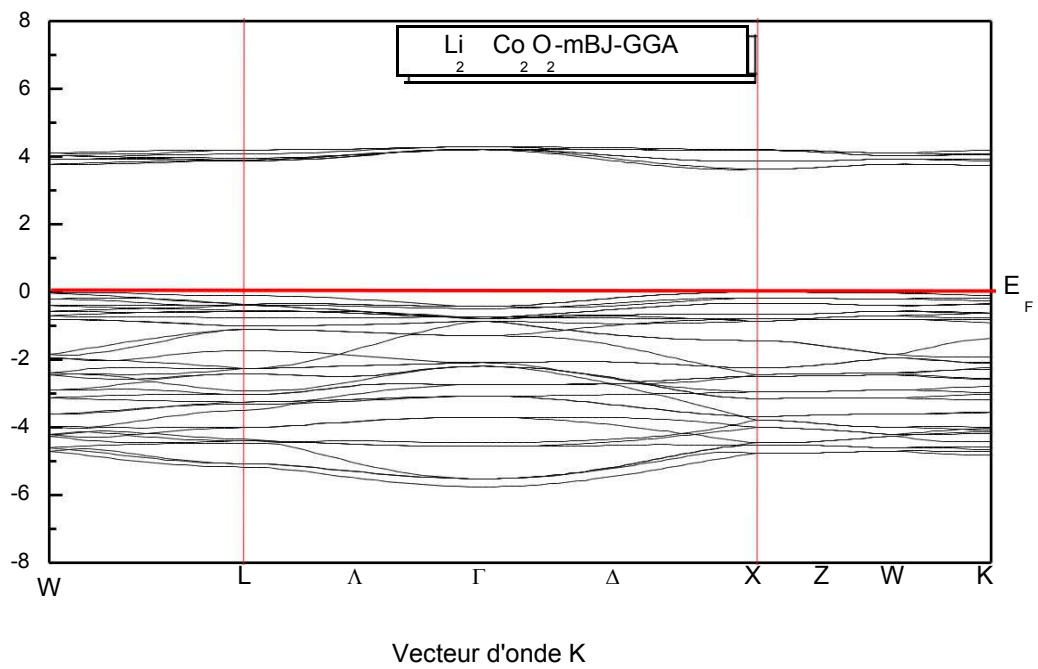
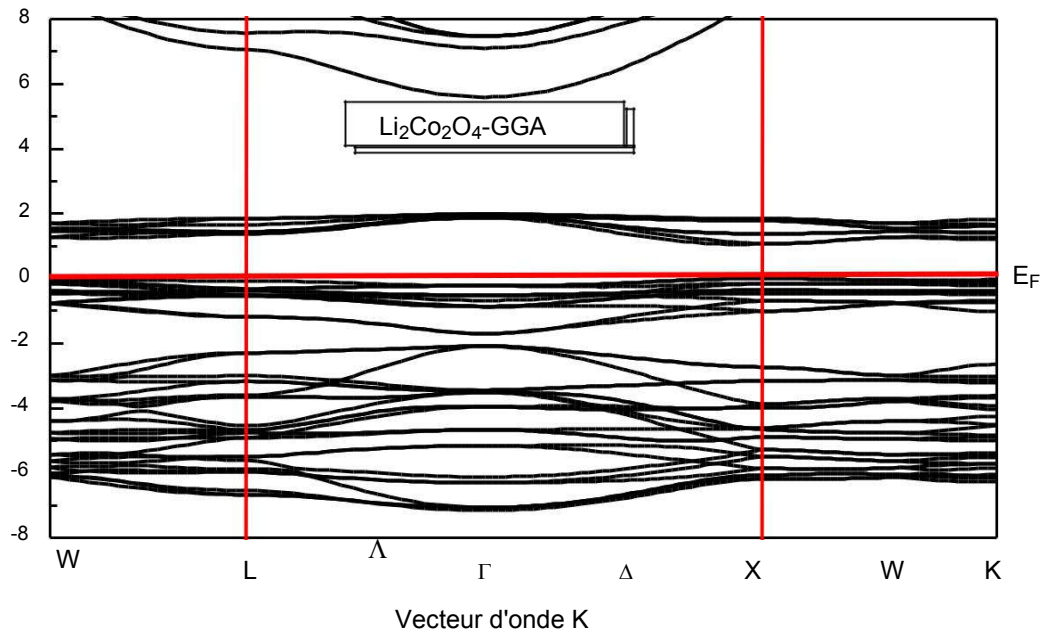


Figure. IV.5 : La structure de bandes de  $Li_2 Co_2 O_4$  calculée par GGA et mBJ.

Le maximum de la bande de valence se produit au point **X** et le minimum de la bande de conduction se produit au point **X**. En conséquence, notre composé est caractérisés par un gap fondamental indirect ( $X \rightarrow X - \Delta$ ). Dans tous les application GGA et LDA et mBJ.

#### IV.5.1.1. Gap énergétique :

Les valeurs que nous avons trouvées pour les gaps d'énergie sont rapportées dans le Tableau (IV.3).

$Li_2 Co_2 O_4$	$E_g (eV)$			
	LDA	LDA-Mbj	GGA	GGA-mBJ
	1.079	3.665	1.111	3.614

**Tableau (IV. 3) :** Les valeurs des gaps (eV) pour le composé  $Li_2 Co_2 O_4$  dans la structure CFC.

Nous avons trouvé que le maximum de la bande de valence au point ( $X$ ), et le minimum de la bande conduction se trouvent au point de symétrie ( $X$ ). Donc le composé  $Li_2 Co_2 O_4$  est un semi conducteur que possède un gap indirect ( $X \rightarrow X - \Delta$ ).

#### IV.5.2. Densité d'états :

Pour avoir une idée générale sur l'origine de la structure électronique de bandes, nous avons calculé les densités d'états (DOS) totales de composé  $Li_2 Co_2 O_4$  en utilisant l'approximation GGA , LDA et mBj.

Une fois le calcule auto-cohérent fini, il est possible d'extraire différentes données concernant les propriétés physique du matériau étudié. Ces données peuvent se présenter sous plusieurs formes. Les densités d'états (DOS-Density Of States) sont des courbes présentant le nombre d'états électroniques en fonction de l'énergie. Pour la représentation des DOS, l'origine des énergies sera en général fixée au niveau de Fermi. Ces courbes sont très riches en information et permettent de visualiser facilement les bandes interdites et les contributions de chaque atome à la DOS totale. Elles permettent ainsi d'effectuer des comparaisons entre les matériaux massifs et les matériaux présentant des défauts. Les DOS sont calculés à partir des valeurs et s'obtiennent après intégration sur tous les vecteurs ( $K$ ) de la première zone de Brillouin.

$$n_{\vec{k},\sigma}(r,E) = \sum_{\vec{k} \in 1ZB} \frac{|\psi_{\vec{k},\sigma}(r)|^2}{K} \delta(E - E_{\vec{k},\sigma}(r)) \quad (IV.4)$$

Les valeurs et vecteurs propres n'étant calculés que pour un nombre fini de vecteurs ( $\vec{K}$ ). L'obtention des DOS nécessite l'utilisation d'une méthode d'interpolation (méthode des tétraèdres). La densité d'états est définie par une somme de fonctions  $\delta$  de Dirac. Les courbes seront obtenues après convolution de ces pics de Dirac par une gaussienne.

L'allure de la courbe de DOS ne dépend donc pas simplement du calcul auto-cohérent. Le nombre de pics de DOS, leur hauteur et leur largeur apparente dépendent également de ces paramètres.

La Figure (IV.6) représente la densité d'états totale et partielle de  $Li_2Co_2O_4$  calculée par GGA et mBJ-GGA.

A partir de la Figure :

- ✓ Nous pouvons distinguer, à partir de la bande de valence, deux régions séparées entre elles par des gaps que nous appelons VB1, VB2.
- ✓ La partie VB1 entre (-7 eV et -2 eV) est dominée par la contribution de l'orbitales p du O avec une faible contribution de l'orbitale s du O et l'orbitale d du Co.
- ✓ La partie VB2 entre (-2 eV et 0 eV), on note que ces bandes sont les contributions des orbitales d du Co.
- ✓ La bande de conduction CB1 entre (0 eV et 2 eV), principalement dominée par les orbitales d du Co.

La Figure (IV.7) représente la densité d'états totale et partielle de  $Li_2Co_2O_4$  calculée par LDA et mBJ-LDA.

- ✓ La partie VB1 entre (-8 eV et presque -2 eV) est dominée par la contribution de l'orbitale p du O avec une faible contribution de l'orbitale s du O et l'orbitale d du Co.
- ✓ La partie VB2 entre (-2 eV et 0 eV), on note que ces bandes sont les contributions des orbitales d du Co.
- ✓ La bande de conduction CB1 entre (1 eV et 2 eV), principalement dominée par l'orbitale d du Co.

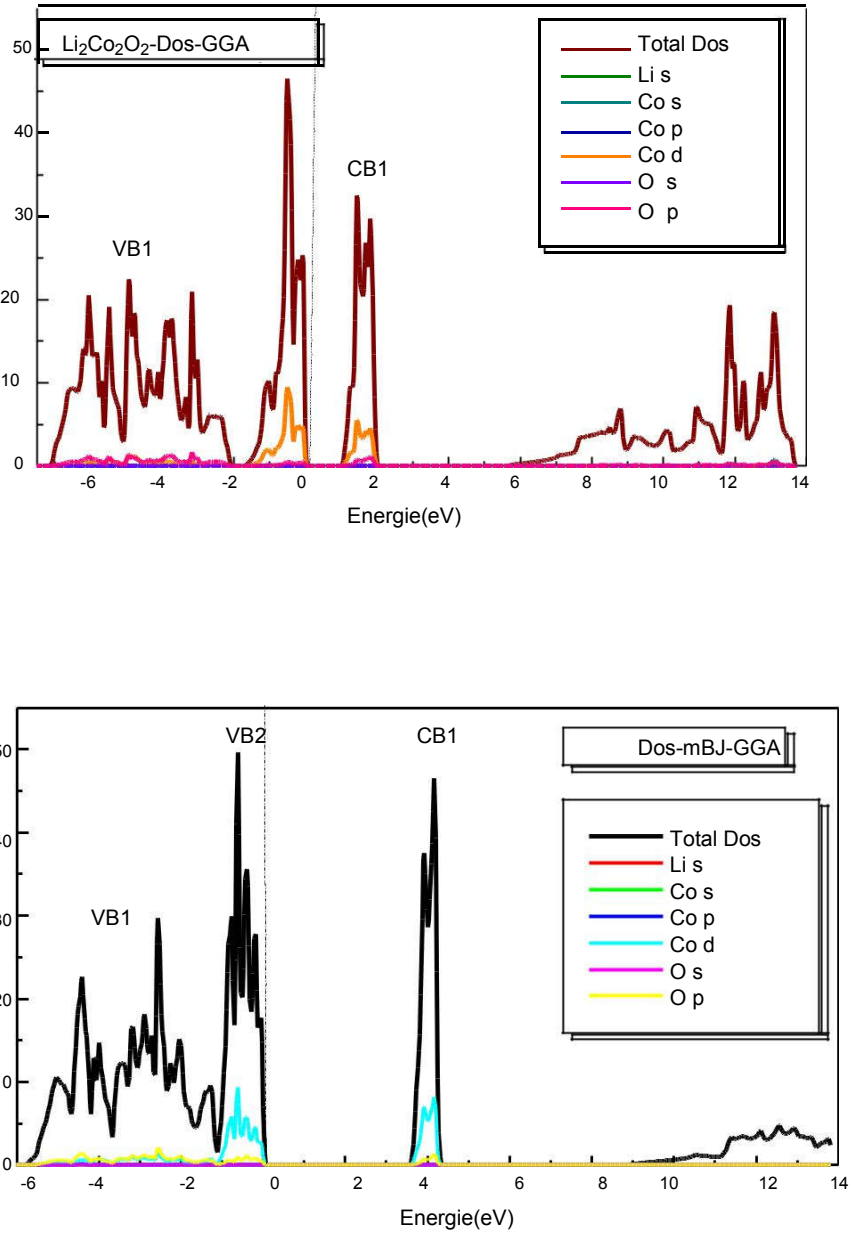


Figure. IV.6: La densité d'états totale et partielle obtenue par GGA et GGA-mBj.

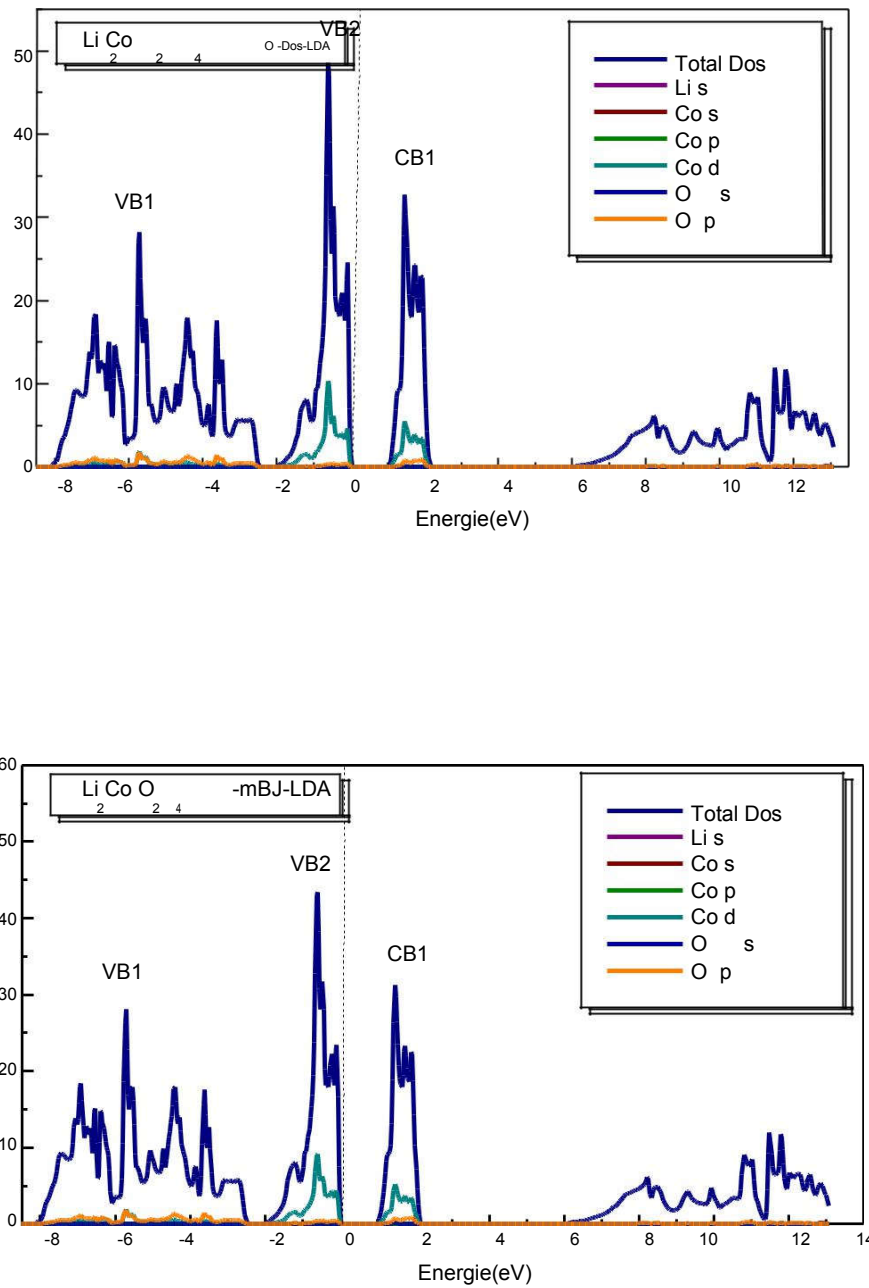


Figure IV.7: La densité d'états totale et partielle obtenue par LDA et LDA-mBj.

## IV.6. Propriétés thermodynamiques :

La détermination des propriétés thermodynamiques permet d'une part de progresser sur la compréhension et la prédiction des comportements des matériaux existants ou nouveaux (stabilité chimique et thermique, stabilité et comportement mécanique, phases et microstructures...) et d'autre part de fournir des données essentielles pour l'optimisation des procédés d'élaboration de mêmes matériaux et l'analyse de leur futur comportement dans leur environnement.

Le calcul effectué dans cette mémoire a été réalisé par une méthode basée sur le formalisme de la théorie de la fonctionnelle de la densité où la température et la pression sont prises égales à zéro, donc cette méthode nous permet d'avoir les propriétés de l'état fondamental.

Le point de départ pour inclure explicitement l'effet de la température et la pression dans le calcul est l'énergie libre de Gibbs

$$G = U + PV - TS.$$

L'entropie contrôle la variation de l'énergie libre de Gibbs lors de la variation de la température à pression constante à travers:

$$\left( \frac{\partial G}{\partial T} \right) = -S \quad (\text{IV.4})$$

Du point de vue microscopique et statistique, l'entropie est une mesure du nombre de configurations que le système peut visiter. Une phase qui présente un plus grand nombre de configurations que le système peut visiter dans l'espace des phases aura plus de chance d'être visitée ce qui se traduit par une plus grande stabilité. Ainsi, dans le cas des vibrations, à 0 K les atomes ne bougent pas, ce qui correspond à une certaine configuration.

Le système gagne de l'énergie à un taux contrôlé par la capacité calorifique à volume constant :

$$\left( \frac{\partial E}{\partial T} \right)_V = C_V \quad (\text{IV.5})$$

Cette énergie peut être utilisée pour augmenter l'énergie cinétique des ions qui commencent à vibrer autour de leur position d'équilibre, comme elle peut être utilisée pour faire passer des électrons au-delà du niveau de Fermi dans un métal. On trouve alors, à basse température, que

la capacité calorifique est la somme d'un terme linéaire en  $T$  dû aux électrons, et un terme en  $T^3$  du aux vibrations du réseau [7].

**IV.6.2. Formalisme du Modèle Quasi Harmonique de Debye :**

Étant donné l'énergie d'un solide ( $E$ ) en fonction du volume moléculaire ( $V$ ), le programme **Gibbs2** utilise le modèle quasi-harmonique de Debye pour générer la température de Debye  $\theta_D$  et obtenir la fonction de Gibbs hors-équilibre  $G^*(V, P, T)$ , la minimisation de  $G^*$  mène à l'équation d'état thermique ( $EOS$ )  $V(P, T)$  et le potentiel chimique  $G(P, T)$  de la phase correspondante. D'autres propriétés macroscopiques sont également dérivées en fonction de  $P$  et  $T$  à partir des relations thermodynamiques classiques. La fonction de Gibbs hors équilibre  $G^*(V, P, T)$  est donnée sous la forme [8, 9].

$$G^*(x, V; P, T) = E_{sta}(x, V) + PV + F^*_{vib}(x, V; T) + F^*_{el}(x, V; T) \tag{IV.6}$$

Où

$E_{sta}(x, V)$  est l'énergie statique.

$PV$  correspond à la condition hydrostatique.

$F^*_{vib}(x, V; T)$  et  $F^*_{el}(x, V; T)$  sont les énergies libres vibrationnelles et électroniques hors-équilibre.

Selon la thermodynamique standard, si le système est tenu à une température fixe  $T$  et subit une pression hydrostatique constante  $P$ , l'état d'équilibre est celui qui réduit au minimum l'énergie de Gibbs hors équilibre de cette phase [10].

$$G^*(P, T) = \min_{x, V} G^*(x, V; p, T) \tag{IV.7}$$

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

$$\frac{\partial G^*}{\partial V} = 0 = -P_{sta} + P + P_{th} \tag{IV.8}$$

Où

$P_{sta} = \frac{\partial E_{sta}}{\partial V}$  est la pression statique ;  $P_{th} = \frac{\partial E_{vib}}{\partial V}$  est la pression thermique et  $P$  la

pression appliquée. La résolution de l'équation (IV-7) donne l'équation d'état thermique ( $EOS$ ).

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

$$F_{vib}^* = \int_0^{\omega_D} \left[ \frac{\omega}{2} + k_B T \ln \left( 1 - e^{-\frac{\omega}{k_B T}} \right) \right] g(\omega) d\omega \quad (IV.9)$$

$$F_{sta}^*(x, V; T) = E_{sta}(x, V) + F_{vib}^*(x, V; T) \quad (IV.10)$$

Le modèle de Debye [11] représente une approche approximative du spectre des phonons fréquemment utilisée. IL ignore la nature corpusculaire discontinue du solide et le considère comme un milieu élastique isotrope et continu. Dans un tel milieu, c'est des ondes acoustiques qui se propagent et ne souffrent pas de dispersion. Les fréquences sont linéairement proportionnelles au vecteur d'onde. La densité d'états des phonons prend alors une forme quadratique :

$$g_{Debye}(\omega) = \begin{cases} \frac{2}{\omega_D^3} \omega^2 & \text{si } \omega < \omega_D \\ 0 & \text{si } \omega \geq \omega_D \end{cases} \quad (IV.10)$$

$\omega_D$  est la fréquence de Debye, reliée directement à la température de Debye :

$$\theta_D = \frac{\omega_D}{K_B} = \frac{1}{\sqrt[3]{6\pi^2 n}} \left( \frac{6\pi^2 n}{V} \right)^{\frac{1}{3}} v_0 \quad (IV.10)$$

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

$$\gamma = - \frac{\partial \ln \theta_D}{\partial \ln V} \quad (IV.10)$$

L'insertion de  $g(\omega)$  dans les expressions quasi-harmoniques donne les propriétés  $Debye$  thermodynamiques suivantes (l'énergie libre de Gibbs de Helmholtz ( $F$ ), entropie ( $S$ ), la capacité calorifique à volume constant  $C_V$  et le coefficient de dilatation thermique  $\alpha$  sont exprimés :

$$F = E_{sta}(x, V) + \frac{9}{8} n k_B \theta_D + 3 n k_B T \ln \left[ 1 - e^{-\frac{\theta_D}{T}} \right] - n k_B T D \left( \frac{\theta_D}{T} \right) \quad (IV.14)$$

$$S = -3nk_B \ln \left( 1 - e^{-\theta_D/T} \right) + 4nk_B D \left( \frac{\theta_D}{T} \right) \quad (IV.15)$$

$$C_v = 12 nk_B \ln D \left( \frac{\theta_D}{T} \right) - \frac{9nk_B \theta_D T}{e^{\theta_D/T} - 1} \quad (IV.16)$$

$$\alpha = - \frac{1}{V} \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_P = \frac{\gamma C_v}{B V} \quad (IV.17)$$

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

$$D(x) = \frac{3}{x^3} \int_0^x \frac{y^3 e^{-y}}{1 - e^{-y}} dy \quad (IV.18)$$

Pour déterminer les propriétés thermodynamiques de  $Li_2CoO_4$  à température et pression constants, nous avons appliqué l'approximation quasi-harmonique de Debye.

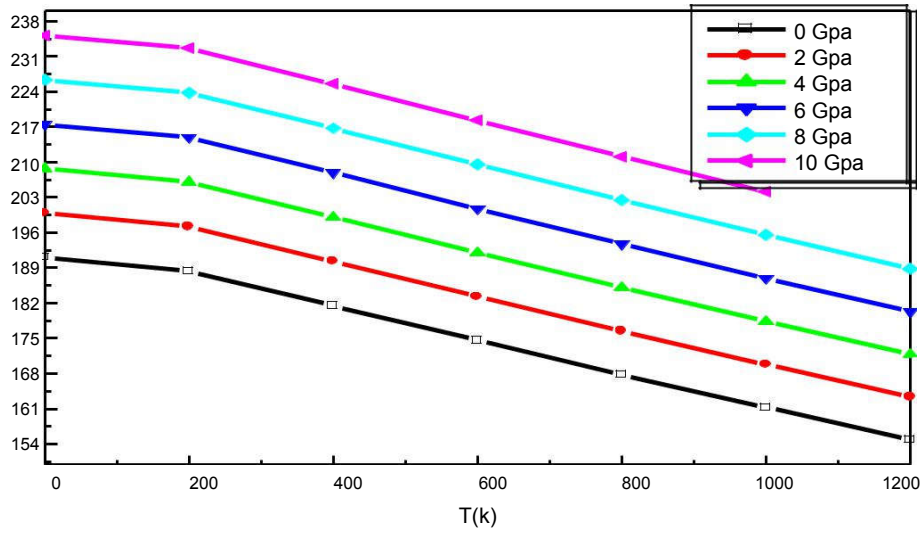
### IV.6.3. Effet de la température et de la pression :

Nous avons présenté nos résultats des paramètres thermiques en fonction de la pression et la température pour le composé  $Li_2CoO_4$ . Ces quantités thermiques sont déterminées dans la gamme de température 0 à 1200 K et de pression 0 à 10 GPa.

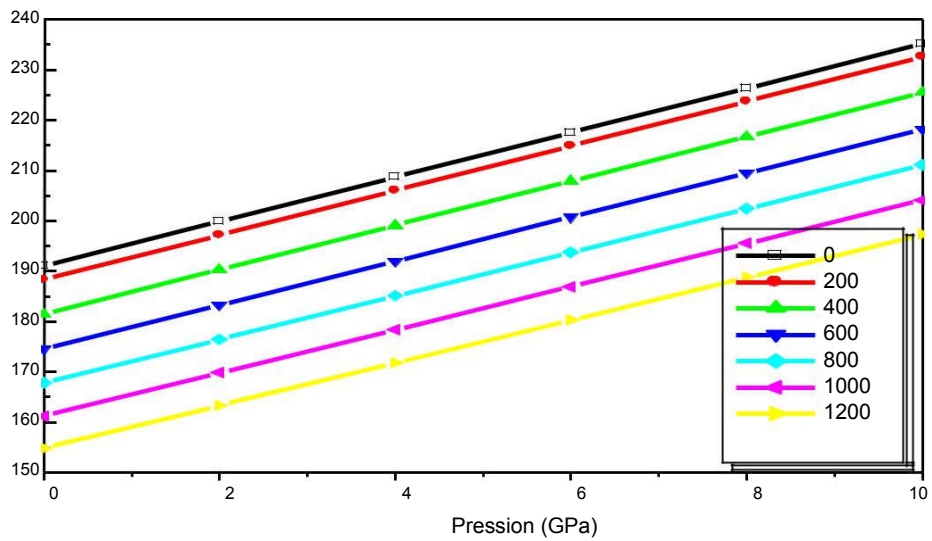
Le module de compressibilité est une propriété qui définit la résistance au changement de volume lorsqu'il est comprimé. L'évolution du module de compressibilité en fonction de la température et la pression est exhibée dans la **Figure (IV.8)**.

Dans la **Figure (IV.8) (a)**, le module de compressibilité diminue considérablement quand la température augmente. Les effets de la température sur le module de compressibilité apparaissent à diverses valeurs de pression. Selon la **Figure (IV.8) (b)**, on voit que le module de compressibilité augmente presque linéairement avec la pression pour toute température étudiée.

Les valeurs calculées du module de compressibilité à  $T = 300$  K et  $P = 0$  GPa du composé  $Li_2CoO_4$  est égale à 184.37 GPa.



(a)



(b)

**Figure IV.8** : La variation du module de compressibilité en fonction (a) de la température et de (b) la pression calculée par *GGA*.

#### IV.6.4. La capacité calorifique à volume constant $C_V$ :

La capacité calorifique d'une substance donne un aperçu essentiel de ses propriétés vibrationnelles. La connaissance de ce paramètre est obligatoire pour beaucoup d'applications.

Elle est une des propriétés thermiques les plus importantes. L'évolution de la capacité calorifique à volume constant  $C_V$  avec la température à différentes pressions pour le composé

$Li_2CoO_4$  est illustrée sur la **Figure (IV.9)**. Lorsque la température augmente, les valeurs de la capacité calorifique augmentent rapidement aux faibles températures, puis augmentent lentement aux températures élevées. À haute température, la capacité calorifique  $C_V$  est assez proche de la limite classique de Dulong et Petit. Nous avons observé aussi qu'à une valeur de température donnée, la capacité calorifique diminue presque linéairement avec la croissance de la pression appliquée. Les valeurs calculées de la capacité calorifique à volume constant

$C_V$  à  $T = 300$  K et  $P = 0$  GPa du composé  $Li_2CoO_4$  est égale à 138.67 GPa.

#### IV.6.5. 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  $Li_2CoO_4$  est illustrée dans la **Figure (IV.10)**. Cette variation de  $C_P$  pour le composé étudié présente des caractéristiques similaires. En augmentant la température, le comportement de variation des valeurs de  $C_P$  à plus basse température est similaire à celle de  $C_V$ . Cependant, dans le domaine des hautes températures il augmente avec l'augmentation de la température. À une température donnée, la valeur de  $C_P$  décroît en augmentant la pression. La capacité calorifique diminue presque linéairement avec la croissance de la pression appliquée.

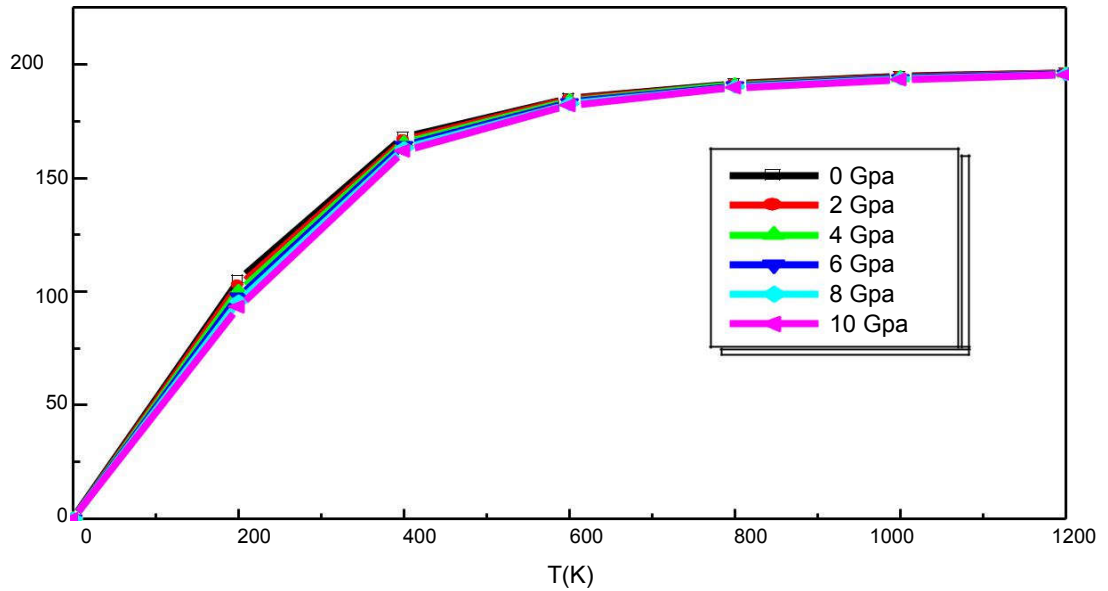
Les valeurs calculées de la capacité calorifique à pression constante  $C_P$  à  $T = 300$  K et  $P = 0$

GPa du composé  $Li_2CoO_4$  est égale à 143.69 GPa.

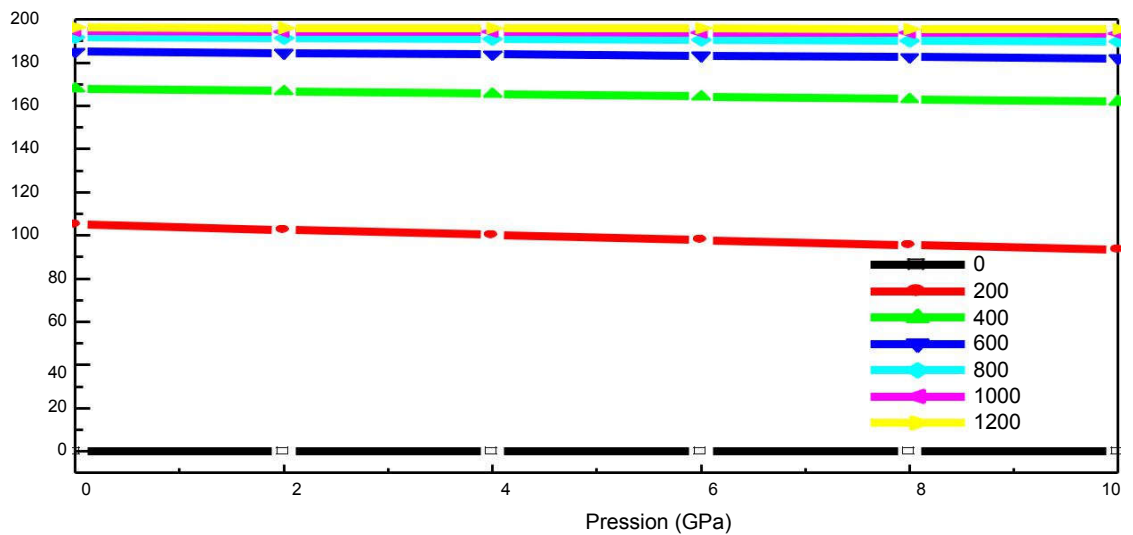
#### IV.6.6. L'entropie du système $S$ :

Désigné par le symbole  $S$  sur une échelle microscopique, l'entropie peut être définie comme une mesure du désordre d'un système. Les résultats de calcul de l'entropie en fonction de la température à différentes pressions pour le composé  $Li_2Co_2O_4$  sont illustrés sur la **Figure (IV.11)**.

On remarque que l'entropie augmente presque linéairement avec l'augmentation de la température et diminue avec chaque valeur de pression donnée. Les valeurs calculées de l'entropie à  $T = 300$  K et  $p=0$  GPa du composé  $Li_2 Co_2O_4$  est égale à 109.38 GPa.

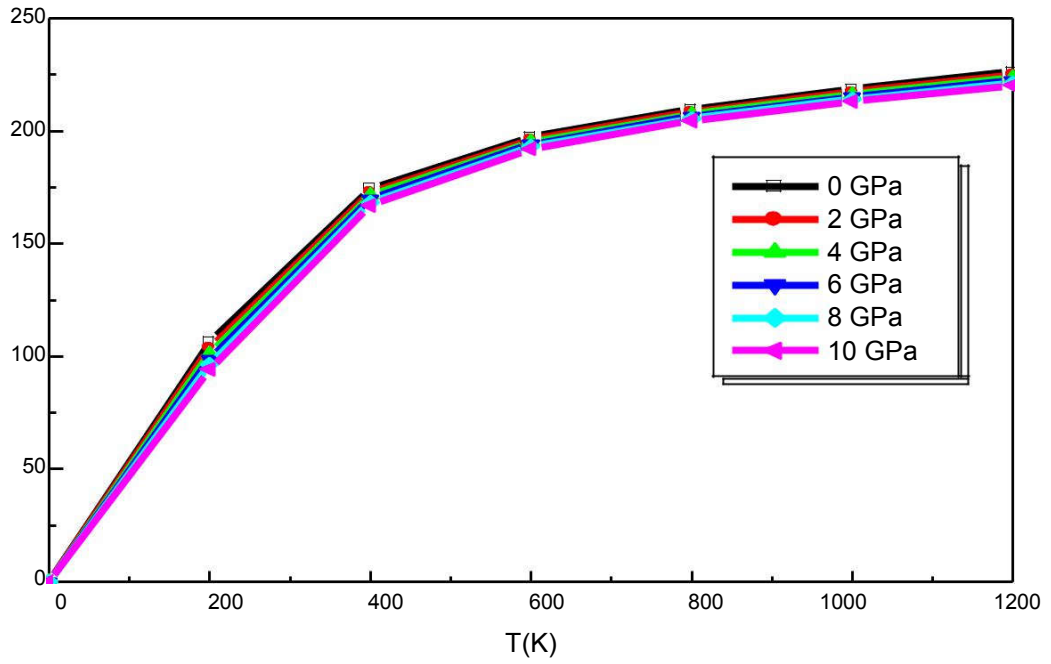


(a)

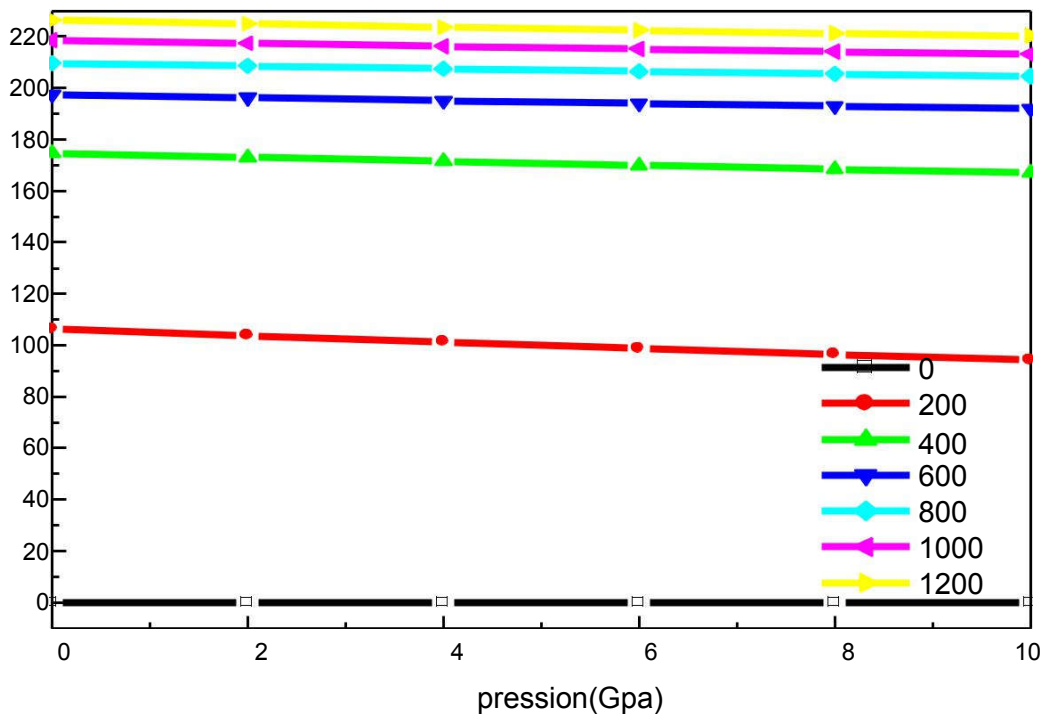


(b)

Figure IV. 9 :La variation de la capacité calorifique à volume constant  $C_V$  en fonction (a) de la température et (b) de la pression calculée par GGA.

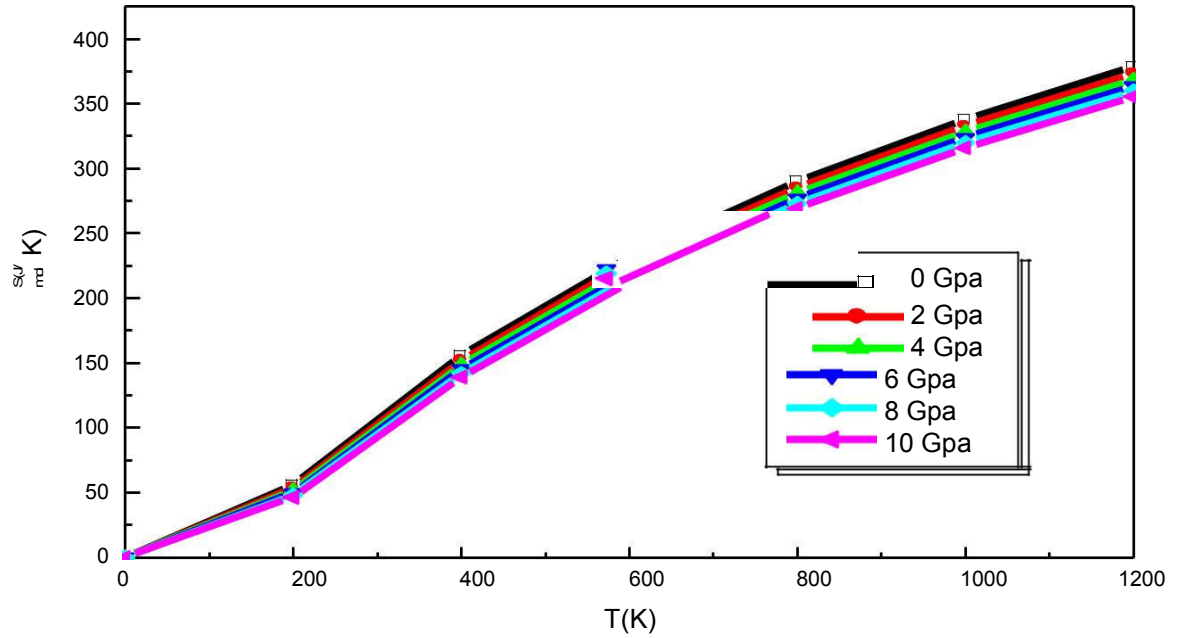


(a)

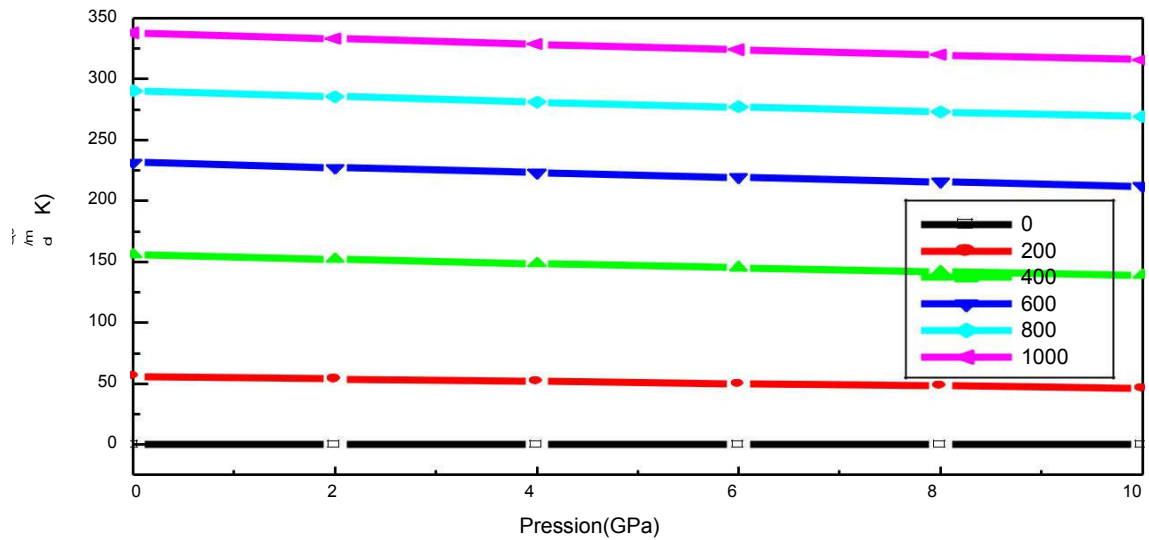


(b)

**Figure IV.10 :** La variation de la capacité calorifique à pression constant  $C_p$  en fonction (a) de la température et (b) de la pression calculée par GGA.



(a)



(b)

**Figure IV.11** : La variation de l'entropie  $S$  en fonction (a) de la température et (b) de la pression calculée par GGA.

#### IV.6.7. Coefficient de dilatation thermique $\alpha$ :

Le coefficient de dilatation thermique reflète la dépendance entre la température et le volume. La **Figure (IV.12)** montre la variation du coefficient de dilatation thermique en fonction de la température à différentes pressions pour le composé  $Li_2 Co_2 O_4$ . D'après cette figure, nous avons noté qu'à une pression donnée la dilatation thermique augmente brusquement avec l'augmentation de la température jusqu'à la température 600 K. À partir de  $T > 600$  K, la dilatation thermique augmente lentement avec la croissance de la température et devient presque linéaire, alors dans ce cas les hautes températures n'affectent pas la dilatation thermique. Nous avons observé aussi que la dilatation thermique est sensible à l'augmentation de la température pour  $P = 0$  GPa. À une température donnée, le coefficient de dilatation thermique diminue avec l'augmentation de la pression. Les valeurs calculées du coefficient de

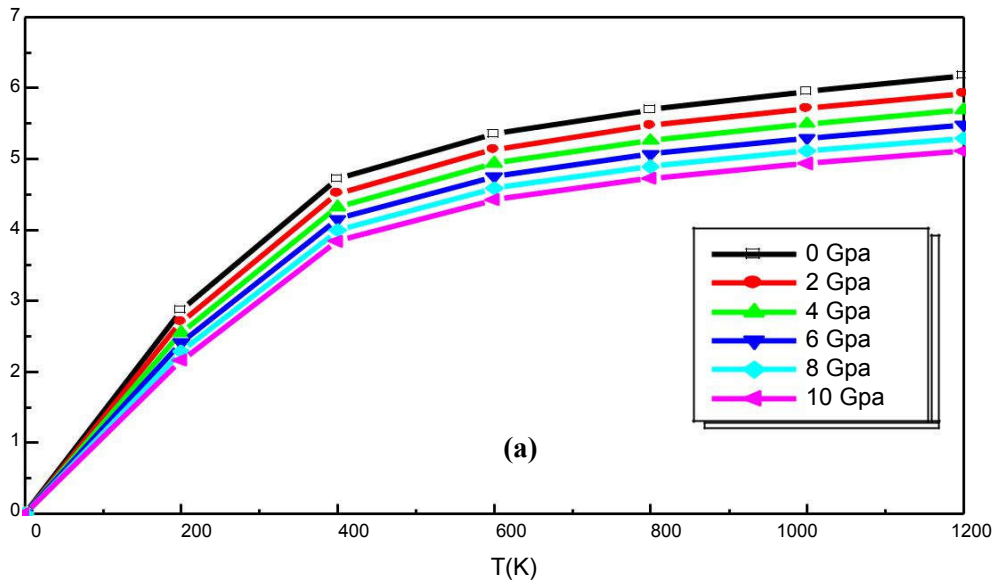
dilatation thermique du composé  $Li_2 Co_2 O_4$  à  $T = 300$  K et  $P = 0$  GPa du composé  $Li_2 Co_2 O_4$  est égale à 3.8192 GPa.

#### IV.6.8. La température de Debye $\theta_D$ :

La température de Debye  $\theta_D$  est une propriété thermique qui est étroitement liée avec beaucoup de propriétés physiques telles que les constantes élastiques, la chaleur spécifique et la température de fusion. Nous avons noté dans la **Figure (IV.13) (a)** que la température de Debye est presque constante de 0 à 200 K et diminue de façon linéaire avec l'augmentation de la température à partir de  $T > 250$  K. Il est aussi démontré que lorsque la température est constante, la température de Debye augmente linéairement avec la pression appliquée.

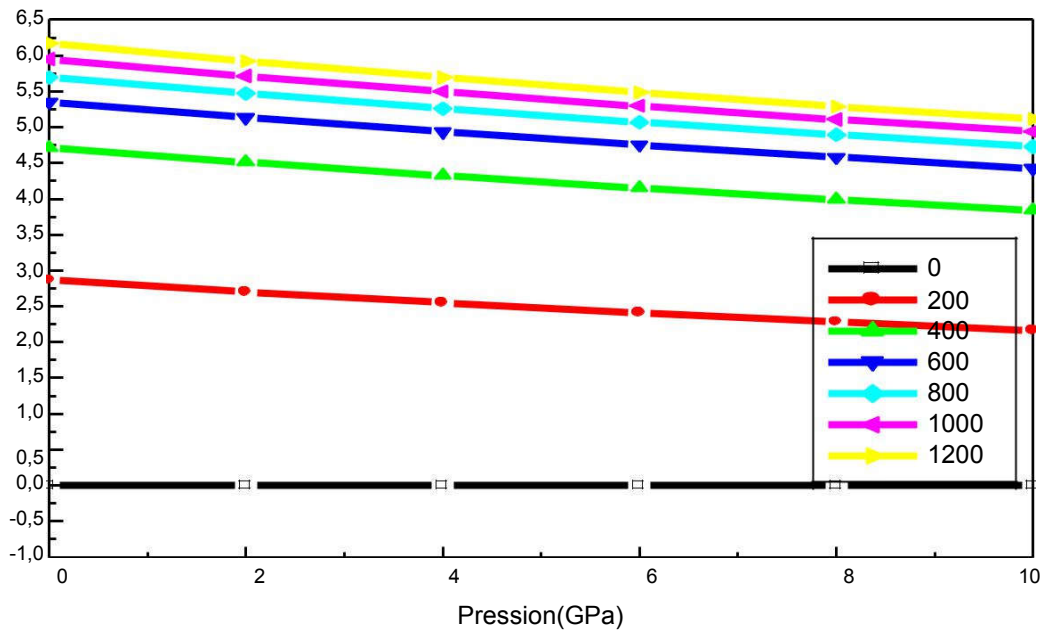
La **Figure (IV.13) (b)** montre une augmentation linéaire de la température de Debye avec l'augmentation de la pression et à une pression donnée, la température de Debye diminue avec l'augmentation de la température.

Par conséquent la fréquence de vibration des particules change sous l'effet de la pression et de la température. Les valeurs calculées de la température de Debye à  $T = 300$  K et  $P = 0$  GPa du composé  $Li_2 Co_2 O_4$  est égale à 761.083 GPa.



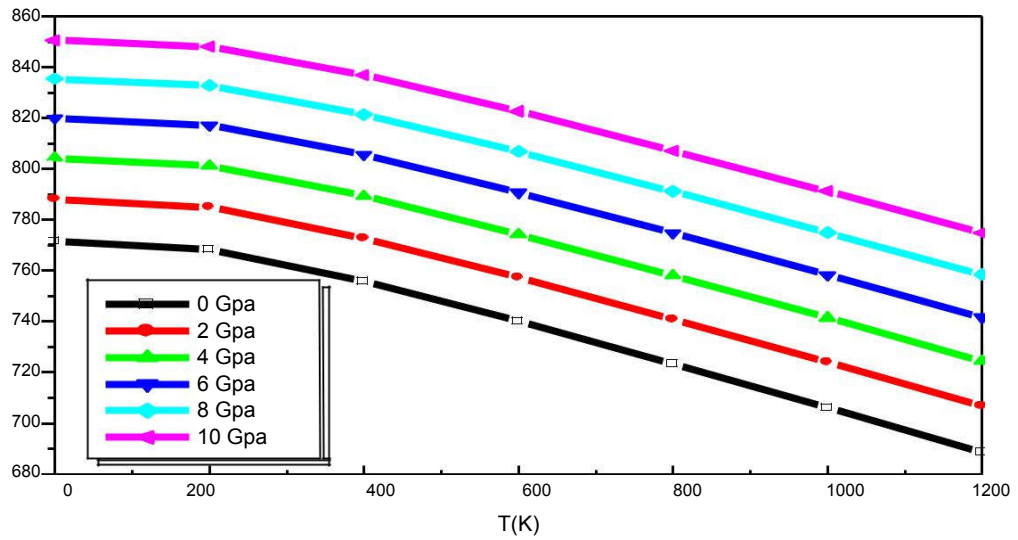
(a)

(a)

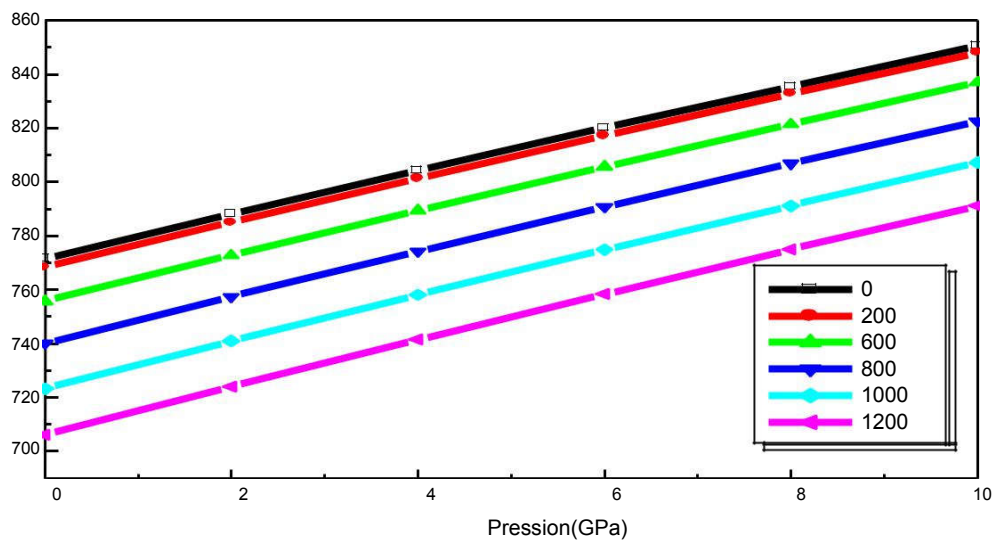


(b)

Figure IV.12 : La variation de coefficient de dilatation thermique  $\alpha$  en fonction (a) de la température et (b) de la pression calculée par GGA.



(a)



(b)

*Figure IV.13* : La variation de la température de Debye en fonction (a) de la température et (b) de la pression calculée par GGA.

	T	$\alpha$	$C_V$	$C_P$	B	$\theta_D$	S
<i>Li<sub>2</sub>Co<sub>2</sub>O<sub>4</sub></i>	300	3.8192	183.67	143.69	184.37	761.083	109.38

**Tableau (IV.4)** : Paramètres thermiques à 300 K : coefficient de dilatation thermique  $\alpha$  ; contribution vibrationnelle au volume et à la pression des capacités calorifiques constantes. ( $C_V$  et  $C_P$  en  $\text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$ ) ; module de compressibilité  $B$  en GPa ; température de Debye ( $\theta_D$ ) et l'entropie  $S$  ( $\text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$ )

**Références :**

- [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] P. Hohenberg and W . Kohn, Phys. Rev. B 136 (1964) 864. J. P , Perdew and Y .Wang, Phys Rev. B.45. 13244 (1992).
- [3] J .P , Perdew and Y .phys Rev . B.45. 13244 (1992).
- [4] J .P , Perdew,S.Burke and M , Emzerhof, Phys.Rev.Let.77 .3865 (1996).
- [5] A.D.Becke and J.chem. phys. 124. 221101 (2006).
- [6] F.D. Murnaghan, Natl. Acad. Sci . U.S.A.30 53990 (1994).
- [7]N. Ashcroft et N. Mermin, Solid State Physics, Harcourt College Publishers, (1976).
- [8] A. Otero-de-la-Roza, D. Abbasi-Pérez, and V. Luaña, *Comput. Phys. Commun* 182 (2011) 2232.
- [9] A. Otero-de-la-Roza, and V. Luaña, *Comput. Phys. Commun* 182. 1708 (2011).
- [10] A. A. Maradudin, E. W. Montroll, G. H. Weiss, I. P. Ipatova, *Academic Press* (1971).
- [11] L. A. Girifalco, *Oxford University Press* 62. (2000).

## Conclusion générale :

Dans ce travail, nous avons étudié les propriétés structurales telles que la constante du réseau, le module de rigidité ainsi que l'énergie totale d'équilibre, les propriétés électroniques telles que (structure de bandes, densité d'états) et les propriétés thermodynamiques du

composé  $\text{Li}_2\text{Co}_2\text{O}_4$ .

Les calculs ont été effectués par la méthode des ondes planes augmentées linéarisées (FP-LAPW) dans le cadre de la fonctionnelle de la densité (DFT), et pour déterminer le potentiel d'échange et de corrélation, on a utilisé plusieurs approximation à savoir l'approximation GGA, l'approximation LDA, et enfin l'approximation mBJ (modified Becke-Johnson).

### 1. Propriétés structurales

- Les résultats concernant les propriétés structurales telles que la constant de réseau, le module de compressibilité B et sa dérivée  $B'$  et l'énergie totale d'équilibre, ont être obtenus par l'approximation GGA et LDA.
- Les résultats obtenus sont en très bon accord avec les valeurs expérimentales.

### 2. Propriétés électroniques

Nous utilisons l'approximation GGA, LDA, mBJ pour calculer les propriétés électroniques.

- Le composé  $\text{Li}_2\text{Co}_2\text{O}_4$  possède un gap fondamental indirect ( $X \rightarrow X - \Delta$ ) donc  $\text{Li}_2\text{Co}_2\text{O}_4$  se comporte comme un semi conducteur.
- Les origines des bandes de valences et les bandes de conduction de  $\text{Li}_2\text{Co}_2\text{O}_4$  ont été étudiées et analysées en calculant la densité d'états en utilisant différents approximation.

Enfin, nous avons exploré théoriquement les propriétés thermiques du composé  $\text{Li}_2\text{Co}_2\text{O}_4$ , en se basant sur le modèle quasi harmonique de Debye, dans un intervalle de température

allant de 0 à 1200 K pour  $\text{Li}_2\text{Co}_2\text{O}_4$ . Quant à l'effet de pression, il a de étudié dans l'intervalle 0-10 GPa. Nous avons étudié l'effet de la température et de la pression sur le volume, le

## CONCLUSION GENERALE

module de compressibilité, les capacités calorifiques  $C_v$  et  $C_p$ , l'entropie  $S$ , la dilatation thermique  $\alpha$  et la température de Debye  $\theta_D$ .

## Abstract

The structural properties and electronic of the compound ;  $Li_2Co_2O_4$  have been studied using the full-potential (linearized augmented plan wave methode (FP-LAPW) the local density (LDA) and the approximation of the gradient generalized (GGA) for the term of potentiel of exchange-correlation (XC).are taken intoaccount launice parameters are in agreement with the available experimental results. The electronics properties (band structure, density total of states and partial ) LDA ,GGA and mBJ .A considerable improvement in the band gap is observed . Thermodynamic properites of  $Li_2Co_2O_4$  ( $\theta_D, \alpha, C_p, C_v, S, B$ ) are calculated and analysed in the frome of pprasi harmonic Debye model.

## Résumé

Les propriétés structurales et électroniques de compose  $Li_2Co_2O_4$  ont été étudiées. Les calculs ont été effectués par la méthode de calcul des ondes planes augmentées (FP-LAPW) qui se base sur 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 term du potentiel d'échange et de corrélation (XC) pour calculer les propriétés structurales tel que (le paramètre de réseau , module de compressibilité , énergie minimal). Les valeurs du paramètre de réseau d'équilibre sont en accord avec les résultats expérimentaux disponibles. et les propriétés électronique ( structure de bandes, densité d'états totale et partielle et la densité de charge ...ect) on utilisé les approximations LDA,GGA, et mBJ . les résultats obtenus pour la structure de bandes en utilisant mBJ montrent une amélioration considérable par rapport à ceux trouvés en utilisant les deux approximation LDA et GGA. Les propriétés thermodynamiques ( $\theta_D, \alpha, C_p, C_v, S, B$ ) sont aussi calculés et analysés dans le cadre du modèle de Debye puis harmonique.

## ملخص

بواسطة طريقة الأمواج المستوية خطيا (FP-LAPW) والتي تركز على نظرية كثافة الدالية (DFT) قمنا بحساب الخواص البنيوية والالكترونية للمادة  $Li_2Co_2O_4$ . وقد استعملنا تقريب كثافة الموقع (LDA) وتقريب التدرج المعمم (GGA) لأجل حساب كمون التبادل-الارتباط (XC) بغية حساب الخواص البنيوية (ثابت الشبكة و معامل الانضغاطية و كثافة الشحنة). قيمة ثابت الشبكة المتحصل عليها عند التوازن متوافقة مع النتائج العملية المتوفرة . لحساب الخصائص الالكترونية (عصابة الطاقة و كثافة الحالات ) استعملنا تقريب التدرج المعمم LDA , GGA , وتقريب mBJ. اما عند استعمالنا لتقريب mBJ بغية حساب عصابات الطاقة وكثافة الحالات وجدنا تحسنا كبيرا للنتائج مقارنة مع تقريب LDA , GGA وكذا مقارنة بالنتائج التجريبية. وكذا درسنا الخصائص الترموديناميكية لهذ المركب بالاضافة إلى تأثير الضغط و درجة الحرارة على الحجم، معامل الانضغاط،معامل التمدد الحراري ، السعة الحرارية في الضغط الثابت والحجم الثابت ودرجة حرارة ديباي