



N° d'ordre :/2016

République Algérienne Démocratique et Populaire
Ministère de l'Enseignement Supérieur et
de la Recherche Scientifique

Université Mohamed Boudiaf - M'sila

Faculté des Sciences

Département de Physique

MEMOIRE

Présenté pour l'obtention du diplôme de :

MASTER

Domaine : **Sciences de la matière**

Filière : **Physique**

Option : **Sciences des Matériaux**

Par

TOUMIAT ILHAM

THEME

Contribution à l'étude des propriétés structurales, électroniques
et élastiques des composés LiZnN, LiZnP et LiZnAs.

Soutenue le : 05/06/2016

Devant le jury composé de :

Promotion Juin 2016

SOMMAIRE

Remerciements.....	I
Dédicaces.....	II
Résumé.....	III
Abstract.....	IV
ملخص.....	V
Nomenclature.....	VI
Liste des figures.....	VII
Liste des tableaux.....	IX

Introduction générale

1.1 Introduction.....	2
1.2 Objectif de la mémoire.....	3
1.3 La Structure de la mémoire.....	4
Bibliographies.....	6

Première Partie : Cadre théorique

Chapitre 1 : Théorie de la Fonctionnelle de Densité (DFT)

1.1 Introduction	9
1.2 Equation de Schrödinger d'un cristal.....	10
1.3 L'approximation de Born-Oppenheimer	11
1.4 L'approximation de Hartree et Hartree-Fock	12
1.5 Théorie de la Fonctionnelle de la Densité	13
1.6 L'Approximation de la Densité locale.....	15
1.7 L'Approximation du Gradient Généralisé.....	16

1.8 Approximation MBJ	16
1.9 Solution de l'équation de Kohn et Sham.....	17
Bibliographies	20

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

2.1 Ondes planes augmentées (APW).....	22
2.2 Ondes planes augmentées linéarisées	25
2.3 La méthode LAPW+LO	26
2.4 La méthode APW+lo.....	26
2.5 Le code WIEN2k.....	27
2.5.1 Générateur de structure	27
2.5.2 Initialisation.....	27
2.5.3 Calcul auto-cohérent (ou self-consistant).....	28
Bibliographies.....	30

Deuxième Partie : Résultats et discussions

Chapitre 3 : Propriétés structurales des composés LiZnN, LiZnP et LiZnAs

3.1 Les détails du calcul	32
3.2 Propriétés structurales des composés LiZnN, LiZnP et LiZnAs	34
3.3 La dépendance du paramètre du réseau de pression	41
Bibliographies.....	44

Chapitre 4 : Propriétés électroniques des composés LiZnN, LiZnP et LiZnAs

4.1 Bandes d'énergies	46
4.2 Densité des états électroniques de LiZnN, LiZnP et LiZnAs.....	53
Bibliographies	57

Chapitre 5 : Propriété élastiques des matériaux LiZnN, LiZnP et LiZnAs

5.1 Contraintes mécaniques	59
5.1.1 Définition	59
5.1.2 État de contraintes particulières.....	61
5.1.2.a) Etat de Contrainte uniaxiale σ	61
5.1.2.b) Etat de Contrainte biaxiale	61
5.1.2.c) Etat de Contrainte cisaillement simple	62
5.1.2.d) Etat de tension ou compression hydrostatique.....	62
5.2 Déformation	63
5.2.1 Définition	63
5.2.1 a) Déformation élastique	63
5.2.1 b) Déformation plastique	63
5.2.2 Déformation à une dimension	63
5.2.3 Déformation tridimensionnelle	64
5.3 Elasticité, loi de Hooke des solides isotropes	67
5.4 La loi de Hooke généralisée	69
5.5 Influence des symétries	71
5.6 Relation entre les élasticités et les rigidités	72
5.7 Méthode de calcul	73
5.8 Résultats et discussions	74

5. 9 Température de Debye.....	78
5.10 Vitesses d'ondes élastiques	80
Bibliographies.....	83
Conclusion générale	85

REMERCIEMENTS

*JE remercie **ALLAH** le tout puissant qui m'a offert santé ,courage ,patience et volonté me permettant à terme ce travail.*

Ce travail a été réalise au département de physique de l'université de M'sila .

*Je remercie très sincèrement mon encadreur le **Dr.Djmel. ALLALI** d'avoir proposé et dirigé ce travail , mais surtout d'avoir ménagé son temps pour mettre à ma disposition tous les moyens nécessaires . Je suis très reconnaissante envers lui pour son aide ,ses conseils ,sa compétence , mais aussi pour sa haute modeste.*

*Je remercie les nombres de jury : **MCA.N. BAADJI** et **Prof. Z. CHARIFI** que j'ai le grand honneur de m'accepter l'évaluation de ce travail.*

*Je tiens également à grand remercier les enseignants **Dr. B. DHAGFEL** , **MCA . N.BAADJI** , qui ont participé à notre formation.*

*Mes remerciements à mon père et ma mère et ma famille ,mes collègues et amis **Besma** et **Wafa** pour leur soutien , leur présence et leur encouragement.*

Enfin, Je tiens à remercier tous ceux qui m'ont aide de près ou de loin .

Ilham.TOUMIAT

Dédicace

Grâce à mon "Dieu" Je dédie ce modeste travail à :

Les plus chères personnes dans ma vie:

Ma mère et mon père (ALLAH Yahfadhom).

Mes chers frères et sœurs.

Toute ma famille .

*Tous les professeurs et les enseignants de département
physique à l'université de M'SILA.*

Mes amis et collègues et tous ceux qui m'ont encouragé.

ILHAM.T



Résumé

Les propriétés structurales, électroniques et élastiques de trois principaux représentants Les composés tétraédriques LiZnN, LiZnP et LiZnAs ont été calculés par la méthode de calcul des ondes planes augmentées (FP-(L) APW+lo) qui se base sur DFT. Nous avons utilisé l'approximation de la densité locale (LDA) et l'approximation du gradient généralisé (GGA) pour le terme du potentiel d'échange et de corrélation (XC) pour calculer les propriétés structurales et élastiques, bien que, pour les propriétés électroniques (structure du bande (les gaps)) on a utilisé LDA, GGA et MBJ. Nous avons optimisé la valeur de paramètre du réseau par usage des valeurs expérimental du paramètre du réseau. Les valeurs du paramètre de réseau d'équilibre sont en accord avec les résultats expérimentaux disponibles. Nous avons calculé les constantes élastiques et nous avons aussi estimé la température de Debye. Les résultats obtenus pour structure de la bande en utilisant MBJ montrent une amélioration considérable par rapport aux autres travaux théoriques et sont plus proches aux données expérimentales.

Mots-clés : tétraédriques saturés LiZnX (X = N, P, As), calculs Ab initio, constantes élastiques, méthode FP-(L)APW+lo, MBJ et structures électroniques.

Abstract

The structural, electronic and elastic properties of three principal representatives of filled-tetrahedral compounds (FTC) LiZnN, LiZnP and LiZnAs have been investigated using the full-potential (Linearized) augmented plane-wave plus local orbitals method (FP-(L)APW+lo) within density functional theory. We used the local density approximation (LDA) and generalized gradient approximation (GGA) for the exchange-correlation (XC) potential. Moreover, the so called Tran–Blaha modified Becke–Johnson (TB–mBJ) is also used for the band structure calculations. The equilibrium lattice constants are in agreement with the available experimental results. We have determined the full set of first-order elastic constants and we estimated the Debye temperature. Results obtained for band structure using MBJ show a significant improvement over other theoretical work and are closer to the experimental data.

Keywords: filled-tetrahedral compounds (FTC) LiZnN, LiZnP and LiZnAs, Ab initio calculations, Elastic parameters, FP-(L)APW+lo, Electronic structures .

ملخص

بواسطة طريقة الأمواج المستوية المتزايدة خطياً مع الكمون الكامل (FP-LAPW)، و التي تستمد فعاليتها ودقتها من فاعلية ودقة نظرية دالية الكثافة (Density functional theory (DFT)). تركز نظرية دالية الكثافة على نظرية هوهنبارغ وكون (Hohenberg and Kohn). قمنا بحساب الخواص البنيوية و الإلكترونية و المرونية للمواد التالية: LiZnN، LiZnP، و LiZnAs. ولقد تمت دراسة خواص البنية البلورية (من ثابت الشبكة البلورية a_0 ، معامل الانضغاط B_0 و مشتق معامل الانضغاط B'_0) باستعمال تقريب كثافة الموضع (LDA) وتقريب التدرج المعمم (GGA) من أجل كمون تبادل-ارتباط. أما الخواص الإلكترونية فقد تمت دراستها بالتفصيل (شروط الطاقة و كثافة الحالات الكلية و الجزيئية) مستعملين الـ LDA والـ GGA والـ MBJ المقترحة من طرف Tran-Blaha. لقد تم حساب ثوابت المرونة و استنتاج الخواص المرتبطة بها (معامل القص G و معامل يونغ E و معامل بواسون و معاملات لاميه μ و λ) باستعمال طريقة ماهل (Mehl's Method) و تقريبات فويت-روس-هيل (Voigt – Reuss – Hill).

كلمات المفاتيح : المركبات LiZnN، LiZnP، و LiZnAs، calculs Ab initio، خواص المرونة، طريقة FP-(L)APW+lo، البنية الإلكترونية و الخواص الإلكترونية.

Nomenclature

Abréviations les plus couramment utilisées :

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

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

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

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

APW Onde plane augmentée (*Augmented Plane Wave*)

LAPW Ondes planes augmentées linéarisées (linearised augmented plane wave)

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

PBE Perdew-Burke-Ernzerhof

SCF Self Consistent Field

ZB Zone de Brillouin (*Brillouin zone*)

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

B_0 Module de compressibilité (*Bulk modulus*)

B'_0 Dérivée par rapport à la pression du module de compressibilité

E_{XC} Energie d'échange-corrélation (*Exchange-Correlation energy*)

E_F Energie de Fermi (*Fermi energy*)

SG Groupe d'espace (*Space Group*)

G Module de cisaillement (*Shear modulus*)

E Module de Young (*Young Modulus*)

σ Coefficient de Poisson (*Poisson coefficient*)

C_{ijkl} Tenseur des constantes élastiques

S_{ijkl} Tenseur des constantes de déformabilités

A Facteur d'anisotropie de Zener (*Zener anisotropy factor*)

E_g Bande interdite (*Energy band gap*)

DOS Densité d'états (*Density of states*)

TDOS/PDOS Densité d'états totale/partielle (*Total/Partial density of states*)

LISTE DES FIGURES

Figure 1.1 : Schéma des calculs self consistant de la Théorie Fonctionnelle de la Densité.....	19
Figure 2.1 : Partition de l'espace selon la méthode APW	23
Figure 2.2: Structure du code WIEN2k.....	29
Figure 3.1 : La maille conventionnelle du composé LiZnP.	35
Figure 3.2 : Variation de l'énergie total en fonction du volume de la maille primitive obtenue par l'utilisation la GGA(a) et la LDA(b) pour LiZnN.....	37
Figure 3.3 : Variation de l'énergie total en fonction du volume de la maille primitive obtenue par l'utilisation la GGA(a) et la LDA(b) pour LiZnP.....	38
Figure 3.4 : Variation de l'énergie total en fonction du volume de la maille primitive obtenue par l'utilisation la GGA(a) et la LDA(b) pour LiZnAs.....	39
Figure 3.5 : la dépendance de pression du paramètre de réseau pour LiZnN, LiZnP à LiZnAs en utilisant La GGA et La LDA, ...	43
Figure 4.1: La première zone de Brillouin d'un réseau cfc. Les points de haute symétrie sont indiqués.....	46
Figure 4.2: La structure de bandes d'énergie de LiZnN calculée en utilisant la MBJ.....	50
Figure 4.3: La structure de bandes d'énergie de LiZnP calculée en utilisant la MBJ.....	51
Figure 4.4: La structure de bandes d'énergie de LiZnAs calculée en utilisant la MBJ.....	52
Figure 4.5: Densités d'états électroniques totales (TDOS) et partielles (PDOS) pour LiZnN, calculées par la MBJ.....	54
Figure 4.6: Densités d'états électroniques totales (TDOS) et partielles (PDOS) pour LiZnP, calculées par la MBJ.....	55
Figure 4.7: Densités d'états électroniques totales (TDOS) et partielles (PDOS) pour LiZnAs, calculées par la MBJ.....	56
Figure 5.1.a : Traction axiale d'une tige isotrope à l'équilibre statique.....	59
Figure 5.1.b : Force exercées sur les faces d'un cube de volume unité, dans un corps soumis à des contraintes homogènes.....	60
Figure 5.1.c : Cas d'une plaque mince dont les arêtes sont soumises à des forces.....	61
Figure 5.1.d : Cas de cisaillement simple dans deux directions orthogonales.....	62
Figure 5.1.e : Contraintes selon toutes les directions. a – compression, b – tension.....	62
Figure 5.2.a : Déformation unidimensionnelle.....	63
Figure 5.2.b : Déformation tridimensionnelle.....	64

Figure 5.3.a : courbe de d'essai de traction.....	67
Figure 5.3.b : la traction uniaxial (suivant x) d'une éprouvette cylindrique.....	68

LISTE DES TABLEAUX

Tableau 3.1: Notre Les paramètres de calcul pour les composés LiZnX (X= N, P et As).....	34
Tableau 3.2: Les paramètres du réseau (a_0 , en unité Angstrom), le module de compressibilité (B_0 , en unité GPa) et sa dérivé B' pour les composés LiZnN, LiZnP et LiZnAs.....	40
Tableau 3.3 : Les coefficients de pression linéaires et quadratiques des paramètres de réseau pour les composés LiZnN, LiZnP et LiZnAs en utilisant la LDA et la GGA.....	42
Tableau 4.1 : Valeurs des importants gaps (en eV) et de la largeur de plus haute bande de valence (UVBW) (en eV) pour LiZnN, LiZnP et LiZnAs en utilisant la valeur optimisée du paramètre de réseau.....	48
Tableau 5.1: Les Les constants élastiques (C_{11} , C_{12} , C_{44} (en GPa), le module de Young (E (en GPa), le module de cisaillement (G (en GPa)), le paramètre d'anisotropie A, le coefficient de poisson (ν), les coefficients du Lamé's (μ et λ) et le rapport B/G pour LiZnN, LiZnP et LiZnAs en utilisant les approximations LDA et GGA08.....	76
Tableau5.2: Calcul la vitesse longitudinale v_l (m/s), la vitesse transversale v_t (m/s) , la vitesse moyenne v_m (m/s) et la densité ρ (g/cm ³) calculées à partir des modules élastiques, la température Debye θ_D (K) calculée à partir de la vitesse moyenne du son pour LiZnN, LiZnP et LiZnAs en utilisant l'approximations LDA et GGA08.....	80
Tableau 5.3: Vitesses d'ondes élastiques anisotropes (en m/s) suivant différentes directions de propagation pour LiZnN, LiZnP et LiZnAs, calculées avec la LDA.....	82

Introduction Générale

1.1 Introduction

La physique de la matière condensée et la science des matériaux jouent un rôle de plus en plus important dans les applications technologiques, et ce rôle ne fera que progresser dans beaucoup de domaines. Avant d'employer les matériaux (solides) dans l'industrie, il faut s'assurer que leurs propriétés structurales, électroniques, mécaniques, optiques,...etc. sont bien adaptées aux applications technologiques souhaitées.

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

Pour une compréhension fondamentale de la structure électronique et par conséquent des propriétés des matériaux, les théoriciens ont développé des méthodes basées sur des modèles dits : semi-empiriques. De tels modèles comportent souvent de nombreux paramètres ajustables aux données expérimentales. D'autres méthodes de calcul plus rigoureuses et plus sophistiquées dites *ab-initio*, basées sur la théorie quantique fondamentale, utilisent seulement les constantes atomiques comme paramètres d'entrées pour la résolution de l'équation de Schrödinger. Ces méthodes sont devenues aujourd'hui un outil de base pour l'étude des propriétés structurales, électroniques, mécaniques, optiques,...etc. des molécules et des matériaux. Elles sont aussi un outil de choix pour l'étude de certains effets difficiles ou impossibles de déterminer par voie expérimentale et pour la prédiction de nouveaux matériaux, et elles ont parfois pu remplacer des expériences très coûteuses ou même irréalisables en laboratoire.

La puissance des calculs *ab-initio* a pour origine le formalisme de la théorie de la fonctionnelle de densité (DFT) [1,2] et ses deux approximations de l'énergie d'échange et de corrélation: l'approximation de la densité locale (LDA) et l'approximation du gradient généralisé (GGA). Le formalisme de base de la DFT est basé sur le théorème de Hohenberg et Kohn (1964) [3], qui repose sur la considération que l'énergie totale d'un système est une fonctionnelle de la densité électronique. Parmi les méthodes *ab-initio*, la méthode FP-(L) APW+lo (*Full Potential – (Linearized) Augmented Plane Wave Plus Local Orbitals*) est l'une des plus précises, actuellement, pour le calcul de la structure électronique des solides dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT).

Les composés tétraédriques LiZnX ($X = \text{N, P, As}$) de structure cubique anti-fluorine appartiennent à une classe de matériaux de formule générale de type $A^I B^{II} C^V$ ($A^I = \text{Li, Na, Cu, Ag}$; $B^{II} = \text{Mg, Zn, Cd}$ et $C^V = \text{N, P, As, Sb et Bi}$), où les chiffres romains indiquent la colonne appropriée du tableau périodique. Il a été trouvé que ces composés constituent une intéressante famille des semi-conducteurs [4-20], qui sont de structure électronique similaire aux semi-conducteurs binaires de la famille III-V tels que GaN (un analogue binaire de LiZnN). Leur structure cristalline peut être déduite de celle du zinc-blende qui est un composé binaire de la famille III-V; en remplaçant l'atome du groupe III par la paire isovalente $A^I + B^{II}$. Dans ce cas le groupe $B^{II}C^V$ formera le même réseau cristallin que celui du zinc-blende, alors que l'atome A^I peut occuper soit le site $(1/2, 1/2, 1/2)$ a (a est le paramètre de maille) en formant la phase, ou le site $(3/4, 3/4, 3/4)$ a , qui donne la phase. Le groupe d'espace du LiZnX est $F\bar{4}3m$ (N° 216), comme celui du zinc-blende normale. Sur la base des calculs de l'énergie totale, on a constaté que la phase α est plus stable que la phase β [6, 13, 19, 24].

Les composés LiZnX ont fait l'objet de nombreuses études théoriques et expérimentales. Différentes techniques expérimentales ont été utilisées pour étudier la croissance, la structure cristalline, les propriétés électriques, la bande de gap optique [4-15] et les propriétés vibratoires [21-23] de ces composés. Les techniques de premier principe ont été utilisées pour étudier la structure des bandes électroniques [4-6, 19,20], et les constantes élastiques à pression nulle [24]. Cependant, aucune étude (à notre connaissance) n'a été rapportée sur l'effet de la pression sur ces propriétés.

L'importance d'étudier l'effet des hautes pressions est motivée par le fait que les couches semi-conductrices sont généralement soumises à de grandes contraintes, car elles sont souvent cultivées sur différents substrats ayant une asymétrie de maille considérable due à une différence des coefficients de dilatation thermique entre la couche épitaxiale et le substrat. Dans le cas des hétérostructures et super-réseaux, cette situation devient plus complexe et une influence mutuelle entre les différentes couches de matériaux peut avoir lieu [27,28].

1.2 Objectif de la mémoire

En raison de l'évolution de la puissance de calcul des nouveaux ordinateurs et l'existence de méthodes *ab-initio* très sophistiquées pour le calcul des structures électroniques, il est devenu possible de calculer la structure électronique d'un cristal avec une haute précision sans aucun besoin de données empiriques. Aujourd'hui, il est possible non

seulement d'expliquer les propriétés déjà connues d'un matériau donné, mais aussi de les prédire avant même de les mesurer expérimentalement. La recherche de nouveaux matériaux ayant de nouvelles propriétés pour des applications technologiques est devenue ces dernières années un enjeu crucial et un accent de l'industrie. Le présent travail est une contribution dans ce domaine de recherche fructueuse.

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

(i) L'amélioration des données existantes concernant les propriétés structurales, élastiques et électroniques des matériaux LiZnX ($X = \text{N, P et As}$).

Les paramètres structuraux, incluant le paramètre du réseau (a), le module compressibilité (B) et sa dérivée par rapport à la pression (B'), des composés considérés sont calculés en utilisant la LDA [29] et la GGA-PBE [30] pour modéliser le potentiel d'échange-corrélation. Les constantes élastiques C_{ij} et les propriétés liées des matériaux LiZnX ($X = \text{N, P et As}$) sont numériquement évalués via la méthode de Mehl [31]. Les propriétés électroniques, incluant la structure de bande et la densité d'états, des matériaux étudiés sont explorées en détail en utilisant, en plus de la LDA [29] et la GGA-PBE [30], une nouvelle forme de la MBJ proposé par Tran et Blaha (the so-called Tran-Blaha-modified Becke-Johnson (TB-mBJ) potential approximation is implemented in the new version of the WIEN2K code [32]); nommée la MBJ, connue pour son amélioration des structures électriques. Les résultats de la présente étude sont comparés avec les données expérimentales et théoriques disponibles dans la littérature scientifique pour tester la fiabilité de nos résultats.

1.3 La Structure de la mémoire

Le travail que nous présentons dans cette mémoire comprend deux parties:

- La première partie est consacrée aux fondements du cadre théorique de nos calculs; elle est composée de deux chapitres. Le premier est destiné aux fondementx de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) et ses approximations; l'approximation de la densité locale (LDA) et l'approximation du gradient généralisé (GGA). Le deuxième présente la méthode FP-(L) APW+lo (Full-Potential (Linearized) Augmented Plane Wave Plus Local Orbitals), dans de le cadre de la DFT, implémentée dans le code Wien2K [33].
- La deuxième partie expose nos résultats (en utilisant les méthodes décrites dans la première partie), leurs interprétations ainsi qu'une comparaison avec certains travaux théoriques et

expérimentaux disponibles dans la littérature scientifique. Cette partie regroupent les chapitres 3, 4 et 5. Le troisième chapitre est destiné à l'étude des propriétés structurales des composés LiZnN, LiZnP et LiZnAs. Le quatrième chapitre est consacré à la présentation des résultats obtenus concernant les propriétés électroniques de nos composés. Le dernier chapitre est consacré à l'étude des propriétés mécaniques des composés LiZnN, LiZnP et LiZnAs. Finalement, nous terminerons par une conclusion générale qui résume les principaux marquants résultats de ce travail.

- [1] L.H. Thomas. Proc. Cambridge Philos. Soc 23 (1928) 542.
- [2] E. Fermi, Z. Phys. 48 (1928) 73.
- [3] P. Hohenberg, W. Kohn, Phys. Rev. B. 136 (1964) 684.
- [4] D.M. Wood, A. Zunger, R. de Groot, Phys. Rev. B 31 (1985) 2570.
- [5] A.E. Carlsson, A. Zunger, D.M. Wood, Phys. Rev. B 32 (1985) R1386.
- [6] S.-H. Wei, A. Zunger, Phys. Rev. Lett. 56 (1986) 528.
- [7] K. Kuriyama, F. Nakamura, Phys. Rev. B 36 (1987) 4439.
- [8] R. Bacewicz, T.F. Ciszek, Appl. Phys. Lett. 52 (1988) 1150.
- [9] K. Kuriyama, T. Katoh, Phys. Rev. B 37 (1988) R7140.
- [10] K. Kuriyama, T. Kato, T. Tanaka, Phys. Rev. B 49 (1994) 4511.
- [11] K. Kuriyama, T. Kato, K. Kawada, Phys. Rev. B 49 (1994) 11452.
- [12] K. Kuriyama, T. Kato, T. Kato, H. Matsuno, J. Cryst. Growth 166 (1996) 63.
- [13] K. Kuriyama, K. Kushida, R. Taguchi, Solid State Commun. 108 (1998) 29.
- [14] K. Kuriyama, R. Taguchi, K. Kushida, K. Ushiyama, J. Cryst. Growth 198–199 (1999) 802 (LiZnN growth, and gap).
- [15] K. Kuriyama, K. Nagasawa, K. Kushida, J. Cryst. Growth 237 (2002) 2019.
- [16] K. Kuriyama, K. Kushida, J. Appl. Phys. 87 (2000) 2303.
- [17] K. Kuriyama, K. Kushida, J. Appl. Phys. 87 (2000) 3168.
- [18] K. Kushida, Y. Kaneko, K. Kuriyama, Phys. Rev. B 70 (2004) 233303.
- [19] L.H. Yu, K.L. Yao, Z.L. Liu, Physica B 353 (2004) 278.
- [20] F. Kalarasse, B. Benecer, J. Phys. Chem. Solids 67 (2006) 1850.
- [21] K. Kuriyama, Y. Takahashi, K. Tomizawa, Phys. Rev. B 47 (1993) 13861.
- [22] K. Kuriyama, T. Ishikawa, K. Kushida, Phys. Rev. B 72 (2005) 233201.
- [23] D.M. Wood, W.H. Strohmayer, Phys. Rev. B 71 (2005) 193201.
- [24] F. Kalarasse, B. Benecer, J. Phys. Chem. Solids 67 (2006) 846.
- [25] M.B. Kanoun, A.E. Merad, G. Merad, J. Cibert, H. Aourag, Solid-State Electron. 48 (2004) 1601.
- [26] P.Y. Yu, M. Cardona, Fundamental of Semiconductors, third ed., Springer, Berlin, 2001.
- [27] H. Gleize, F. Demangeot, J. Frandon, M.A. Renucci, F. Widmann, B. Daudin, Appl. Phys. Lett. 74 (1999) 703.
- [28] G. Steude, B.K. Meyer, A. Göldner, A. Hoffmann, F. Bechstedt, H. Amano, et al., Jpn. J. Appl. Phys. 38 (1999) L498.
- [29] J.P. Perdew, Y. Wang, phys Rev. B. 45 (1992) 13244.
- [30] J.P. Perdew, S. Burke, M. Ernzerhof, Phys. Rev. Lett. 77 (1996) 3865.

- [31] M. Mehl, J. Phys. Rev.B 47 (1993) 2493.
- [32] P. Blaha, K. Schwarz, G.K.H. Madsen, D. Kvasnicka, J. Luitz, WIEN2k: *An Augmented Plane wave + Local Orbitals Program for calculating Crystal Properties*, Wien, Austria, Karlheinz Schwarz, Techn. Universität, 2011, ISBN: 3-950131-1-2.
- [33] P. Blaha, K. Schwarz, G.K.H. Madsen, D. Kvasnicka, J. Luitz, WIEN2k, *An Augmented Plane Wave + Local Orbitals Program for Calculating Crystal Properties*. Karlheinz Schwarz, Techn. Universität Wien, Austria, 2001.

Première Partie

Cadre Théorique

Chapitre 1

Théorie de la Fonctionnelle de Densité (DFT)

1.1 Introduction

La théorie quantique des solides a pour objet l'étude des propriétés physiques des solides à partir de leurs constituants microscopiques. Il s'agit de décrire et ou de prédire les propriétés d'un solide à partir de sa structure microscopique et des interactions entre particules qui le composent. Pour comprendre le lien entre ces interactions au sein d'un solide et les propriétés observées qui en découlent, des expériences sont nécessaires. Il est aussi important de passer par une modélisation, c'est-à-dire à l'élaboration de théories qui permettent non seulement de mieux comprendre les propriétés de ces composés mais aussi de les prédire. Ainsi, on peut proposer et évaluer des structures de solides ayant une dureté et une inertie chimique proche du diamant ou supérieure. On peut aussi chercher les conditions dans lesquelles on peut avoir un semi-conducteur à gap direct qui correspondrait à une fréquence ou couleur bien choisie pour l'utiliser dans les lasers, les photo-détecteurs, ...etc., en simulant par exemple différentes compositions chimiques d'alliages. On peut également rechercher des semi-conducteurs ayant des mobilités électroniques très élevées. Donc pour comprendre les différentes propriétés physiques, il est nécessaire d'étudier le milieu dans lequel se déplacent les électrons. Cette étude est reliée aux méthodes de calculs qui peuvent être subdivisées en trois groupes :

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

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

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

1.2 Equation de Schrödinger d'un cristal

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

e = la charge de l'électron.

m = la masse de l'électron.

M = masse du noyau.

r_i, r_j définissent les positions des électrons (i) et (j), respectivement.

R_k, R_l définissent les positions des noyaux (k) et (l), respectivement.

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

L'équation de Schrödinger (1.1) contient $3(Z+1)N$ variables; N étant le nombre d'atomes du cristal. Puisque on trouve dans 1cm^3 d'un solide cristallin près de 5.10^{22} atomes, en posant $Z = 14$, le nombre des variables sera égal à 2.10^{24} [3]. Il est plus évident qu'on va pas obtenir une solution générale à cette équation. Cela tient non seulement à des difficultés

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

1.3 L'approximation de Born-Oppenheimer

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

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

$$\text{tel que : } H_e = T_e + V_{N-e} + V_{e-e} \dots \dots \dots (1.9)$$

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

$$H_e \Psi = E_e \Psi \dots \dots \dots (1.10)$$

Les fonctions propres ainsi obtenues conduisent directement à celles du système

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

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

L'énergie du système sera :

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

La nouvelle équation (1.10) obtenue représente un problème à N corps dont la résolution rigoureuse ne peut pas être obtenue analytiquement sauf dans les cas très simples comme celui de l'atome d'hydrogène, pour le faire dans le cas le plus général, il faut introduire une autre approximation dite de Hartree-Fock.

1.4 L'approximation de Hartree et Hartree-Fock

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

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

Alors on peut écrire:

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

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

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

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

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

L'équation (1-14) s'écrit:

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

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

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

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

$$E = E_e = E_1 + E_2 + E_3 + \dots + E_n \dots\dots\dots (1.17)$$

$$\text{avec: } H_i \Phi_i = E_i \Phi_i \dots\dots\dots (1.18)$$

$$H_e \Phi_e = E_e \Phi_e \dots\dots\dots (1.19)$$

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

seul électron.

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

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

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

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

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

1.5 Théorie de la Fonctionnelle de la Densité

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

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

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

$$E_{V_{ext}}[\rho] = \langle \Psi | H | \Psi \rangle$$

$$= \langle \Psi | \hat{T} + \hat{V}_{ee} + \hat{V}_{ext} | \Psi \rangle$$

$$= \langle \Psi | \hat{T} + \hat{V}_{ee} | \Psi \rangle + \langle \Psi | \hat{V}_{ext} | \Psi \rangle$$

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

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

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

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

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

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

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

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

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

$$\begin{aligned} V_{ee}[\rho(r)] &= V_H[\rho(r)] + (V_{ee}[\rho(r)] - V_H[\rho(r)]) \\ &= V_H[\rho(r)] + V_x[\rho(r)] \dots\dots\dots(1.27) \end{aligned}$$

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

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

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

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

Où on définit le terme d'échange et de corrélation

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

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

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

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

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

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

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

Où:

- Les Φ_i sont les états d'une seule particule.

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

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

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

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

1.6 L'Approximation de la Densité locale

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

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

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

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

Dans le cas des matériaux magnétiques, le spin électronique fournit un degré de liberté supplémentaire et la LDA doit alors être étendue à l'Approximation de la Densité de Spin Locale (LSDA: Local Spin Density Approximation) où l'énergie d'échange et de corrélation

E_{xc} devient une fonctionnelle des deux densités de spin haut et bas:

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

1.7 L'Approximation du Gradient Généralisé

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

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

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

1.8 Approximation MBJ

La fonctionnelle de Tran et Blaha [18] 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 les plus souvent utilisés tel que LDA [11] et GGA [17]. Messieurs Tran et Blaha proposent dans leur article publié le 3 Juin 2009 dans Physical Review Letters, une version modifiée de la fonctionnelle de Becke et Johnson [19], sous la forme :

$$v_{x|\sigma}^{MBJ}(r) = cv_{x|\sigma}^{BR} + (3c - 2) \frac{1}{\pi} \sqrt{\frac{5}{12}} \sqrt{\frac{2t_{\sigma}(r)}{\rho_{\sigma}}} \dots\dots\dots(1.40)$$

Avec :

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

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

$v_{x,\sigma}^{BR}(r)$ le potentiel de Becke-Roussel.

La modification principale se trouve au niveau de l'apparition du paramètre dans la formule de la fonctionnelle. Notons que si on prend $C=1$ on retombe sur la fonctionnelle de Becke et Johnson [19] Ce paramètre a été choisi pour dépendre linéairement de la racine carrée de la moyenne de $\frac{|\nabla \rho(r)|}{\rho(r)}$

La forme proposée pour c est la suivante :

$$c = \alpha + \beta \left(\frac{1}{V_{cell}} \int_{cell} \frac{|\nabla \rho(r)|}{\rho(r)} d^3r \right) \dots\dots\dots(1.41)$$

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

1.9 Solution de l'équation de Kohn et Sham

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

$$H_{sp} \Phi_i(r) = \varepsilon_i \Phi_i(r) \dots\dots\dots(1.42)$$

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

pour une seule particule.

$$\left(\frac{-\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \int \frac{\rho(r')}{|r-r'|} dr' + V_{xc} + V_{ext} \right) \Phi_i(r) = \varepsilon_i \Phi_i(r) \dots\dots\dots(1.43)$$

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

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

$$\Phi_i(r) = \sum C_{i\alpha} \Phi_{\alpha}(r) \dots\dots\dots(1.44)$$

Où $\Phi_{\alpha}(r)$ sont les fonctions de base et les $C_{i\alpha}$ sont les coefficients de l'expansion (ou de développement). La solution de l'équation de Kohn et Sham est obtenue pour les coefficients $C_{i\alpha}$ pour les orbitales occupées qui minimisent l'énergie totale. La résolution de l'équation de Kohn et Sham pour les points de symétrie dans la première zone de Brillouin permet de

simplifier les calculs. Donc la résolution se fait d'une manière itérative en utilisant un cycle d'itérations auto-cohérent illustré par le schéma de la figure (1.1) [20]. On commence par injecter la densité de charge initiale ρ_0 pour diagonaliser l'équation séculaire:

$$(H - \varepsilon_i S) = 0 \dots\dots\dots(1.45)$$

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

$$\rho_{in}^{i+1} = (1 - \alpha)\rho_{in}^i + \alpha\rho_{out}^i \dots\dots\dots(1.46)$$

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

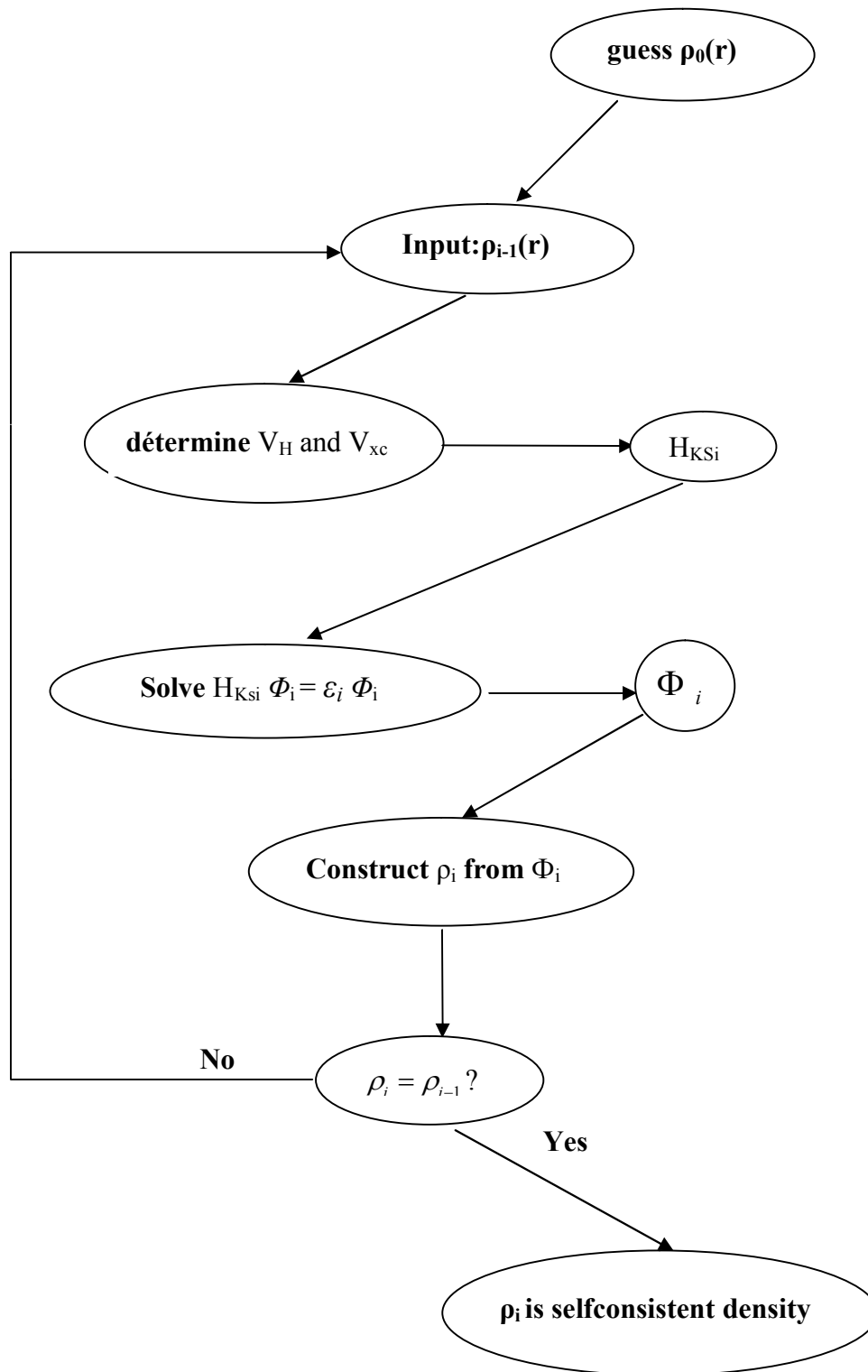


Figure1.1: Schéma des calculs self consistant de la Théorie Fonctionnelle de la Densité.

Bibliographies

- [1] E . Schrödinger, Ann . Phys . 79 (1926) 361.
- [2] E . Schrödinger , Ann . Phys . 79 (1926) 489.
- [3] P. Kiréev, *la physique des semi-conducteur* (Edition Mir, Moscou (1979))
- [4] M . Born , J . R . Oppenheimer, Ann . Phys , 87 (1927) 457.
- [5] D .R . Hartree , Proc . Combridge Philos . Soc . 24 (1928) 89.
- [6] V. Fock, Z . Phys . 61 (1930) 126.
- [7] L . H . Thomas , Proc . Cambridge Philos . Soc 23 (1928) 542.
- [8] E . Fermi, Z . Phys 48 (1928) 73.
- [9] P. Hohenberg , W. Kohn , Phys . Rev. B 136 (1964) 864.
- [10] W. Kohn , L . J. Sham , Phys . Rev. A 140 (1965) 1133.
- [11] L . J. Sham , W. Kohn , Phys . Rev 145 (1966) 561.
- [12] A . D. Becke , Phys . Rev. A , 38 (1989) 3098.
- [13] J . P. Perdew , Y. Wang , Phys . Rev. B 45 (1992) 13244.
- [14] J. P. Perdew, K . Burke, M . Ernzerhof, Phys . Rev. Lett . 77 (1996) 3865.
- [15] B . Hammer , L . B. Hansen, J. K . Norskov, *Phys . Rev . B* 59 (1999) 7413.
- [16] Z . Wu , R . E . Cohen , Phys . Rev. B 73 (2006) 235116.
- [17] J. P. Perdew, A. Ruzsinszky, G.I. Csonka, O.A. Vydrov, G.E. Scuseria, L.A. Constantin, X. Zhou, K. Burke , Phys . Rev. Lett . 100 (2008) 136406.
- [18] F. Tran , P. Blaha , Phys . Rev. Lett . 102 (2009) 226401.
- [19] A. D. Becke , E . R . Johnson , J . Chem . Phys . 124 (2006) 221101.
- [20] S . Cottenier , *Density Functional Theory and the family of (L)APW-methods: a step-by-step introduction*, 2002-2013 (2nd edition), ISBN 978-90-807215-1-7 (freely available at http://www.wien2k.at/reg_user/textbooks).

Chapitre 2

Ondes planes augmentées linéarisées

2.1 Ondes planes augmentées (APW)

La méthode des ondes planes augmentées linéarisées (LAPW : linearised augmented plane wave), développée par Andersen [1], est fondamentalement une modification de la méthode des ondes planes augmentées la APW développée par Slater, donc avant d'exposer le principe de LAPW, nous allons revoir les différents aspects de la méthode APW.

En 1937, Slater [2] proposa comme base les fonctions d'ondes planes augmentées (APW : Augmented Plane Wave) pour résoudre l'équation de Schrödinger à un seul électron, cette dernière correspond à l'équation de Kohn et Sham basée sur la DFT. La méthode APW est basée sur l'approximation « Muffin-tin » pour décrire le potentiel cristallin. Selon cette approximation la cellule unitaire est divisée en deux régions :

(i) Des sphères appelées « Muffin-tin » qui ne se chevauchent pas et qui sont centrées sur chaque atome α de rayon R_α .

(ii) Une région interstitielle délimitant l'espace résiduel non occupé par les sphères voir (Figure (2.1)), dans lesquelles deux catégories appropriées de bases sont utilisées :

1. Des fonctions radiales multipliées par des harmoniques sphériques dans les sphères atomiques « Muffin-tin » (région I).
2. Des ondes planes pour la région interstitielle (région II).

Soit :

$$\varphi(\vec{r}) = \begin{cases} \sum_{lm} a_{lm}^\alpha u_{lm}^\alpha(r, \varepsilon) y_{lm}(\hat{r}) \dots r < R_\alpha \\ \frac{1}{\Omega} \sum_G C_G \exp(i(\vec{k} + \vec{G}) \cdot \vec{r}) \dots r \in II \end{cases} \dots \dots \dots (2.1)$$

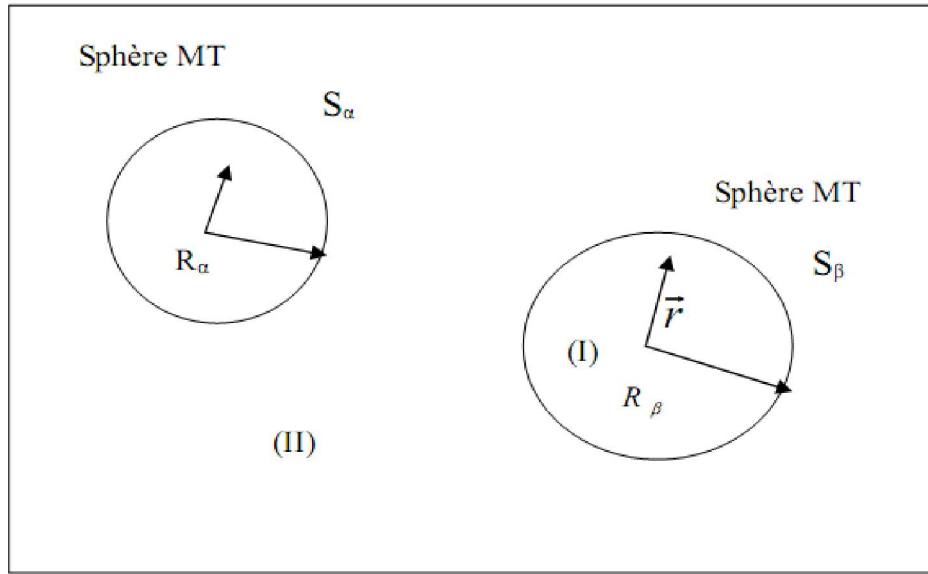


Figure 2.1: Partition de l'espace selon la méthode APW

(I) : Zone « Muffin-tin », (II) : Zone interstitielle.

Tel que : $\varphi(\vec{r})$, Ω , $u_{lm}^\alpha(r, E)$, $y_{lm}(\vec{r})$, C_G , a_{lm}^α , $\vec{r}$, R_α , R_β , $\vec{k}$ et $\vec{G}$ représentent respectivement la fonction d'ondes, le volume de cellule unitaire de simulation, la fonction radiale, l'harmonique sphérique, les coefficients du développement en ondes planes et en harmonique sphérique, la position à l'intérieur de la sphère α et β avec les coordonnées polaires r et $\hat{r}$, le rayon de la sphère α « Muffin-tin », le rayon de la sphère β « Muffin-tin », le vecteur d'onde dans la première zone irréductible de Brillouin (ZIB) et le vecteur du réseau réciproque.

La fonction $u_l^\alpha(r, E)$ est une solution régulière de l'équation de Schrödinger pour la partie radiale dans le cas d'un atome libre α qui s'écrit sous la forme suivante :

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

Dans laquelle $V^\alpha(r)$ représente la composante sphérique du potentiel à l'intérieur de la sphère « Muffin-tin » et E_l représente l'énergie de linéarisation.

Slater a justifié l'utilisation de ces fonctions en notant que les ondes planes sont des solutions de l'équation de Schrödinger lorsque le potentiel est constant. Quand aux fonctions radiales, elles sont des solutions dans le cas d'un potentiel sphérique, lorsque E_l est égal à une valeur propre.

Les coefficients a_{lm}^α sont déterminés d'une manière à assurer la continuité de la fonction d'onde à la limite de la sphère « Muffin-tin ». Pour y faire, on va développer l'onde plane en fonction des fonctions sphériques de Bessel, ensuite on l'égalisera avec les fonctions à l'intérieur de la sphère « Muffin-tin ». On obtiendra :

$$a_{lm}^\alpha = \frac{4\pi i^l}{\Omega^{\frac{1}{2}} u_l^\alpha(R_\alpha)} \sum_G C_G J_l(|\vec{k} + \vec{G}| \bar{R}_\alpha) y_{lm}(\vec{k} + \vec{G}) \quad \dots\dots\dots (2.3)$$

tel que : R_α est le rayon de la sphère α , l'origine est prise au centre de la sphère.

A partir de l'équation (2.3), les a_{lm}^α sont déterminés par les coefficients C_G des ondes planes et les paramètres de l'énergie E_l . Ces deux termes sont des coefficients variationnels dans la méthode APW. Les fonctions d'ondes qui sont représentées par l'indice G et qui possèdent les deux formes, une onde plane dans la région interstitielle et une fonction radiale dans la région sphérique, sont appelées les ondes planes augmentées (APW_s).

La méthode APW ainsi construite représente quelques difficultés de calcul, dont celles liées au problème de l'asymptote, car les coefficients a_{lm}^α donnés par l'équation (2.3) contiennent le terme $u_l^\alpha(R_\alpha)$ au dénominateur. Il est donc possible de trouver des valeurs de l'énergie E_l pour lesquelles $u_l^\alpha(R_\alpha)$ s'annule à la limite de la sphère, causant ainsi un décomplement des ondes planes et des fonctions radiales. C'est ce qu'on appelle le problème de l'asymptote. Les calculs deviennent plus compliqués quand les bandes apparaissent près de l'asymptote.

Afin de surmonter ce problème plusieurs modifications à la méthode APW ont été apportées, notamment celles proposées par Andersen [1]. La modification consiste à représenter la fonction d'onde $\varphi(\vec{r})$ à l'intérieur des sphères par une combinaison linéaire des fonctions radiales u_{lm}^α et de leurs dérivées par rapport à l'énergie $u_{lm}^{\alpha'}$, donnant ainsi

naissance à la méthode LAPW.

2.2 Ondes planes augmentées linéarisées

Dans la méthode des ondes planes augmentées linéarisées (LAPW : Linearized augmented plane wave), les fonctions de base à l'intérieur de la sphère « Muffin-tin » sont une combinaison linéaire des fonctions radiales $u_{lm}^\alpha(r)y_{lm}(\hat{r})$ et leurs dérivées par rapport à l'énergie $\dot{u}_{lm}^\alpha(r)y_{lm}(\hat{r})$. Les fonctions $u_{lm}^\alpha(r)y_{lm}(\hat{r})$ sont définies comme dans la méthode APW (2.2), mais l'énergie E_l est fixe et les fonctions $u_{lm}^\alpha(r)y_{lm}(\hat{r})$ doivent satisfaire la condition suivante

$$\left\{ \frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} + v^\alpha(r)^2 - E_l \right\} r\dot{u}_{lm}^\alpha(r) = r u_{lm}^\alpha(r) \quad \dots\dots\dots (2.4)$$

Les fonctions de bases sont données par :

$$\varphi(r) = \begin{cases} \frac{1}{\sqrt{\Omega}} \sum_G c_G \exp[i(\vec{k} + \vec{G}) \cdot \vec{r}] & \left\{ \begin{array}{l} r \succ R_\alpha (r \in II) \\ r \prec R_\alpha (r \in I) \end{array} \right. \\ \sum_{lm} [a_{lm}^\alpha u_{lm}^\alpha(r) + b_{lm}^\alpha \dot{u}_{lm}^\alpha(r)] y_{lm}(\hat{r}) & \end{cases} \quad \dots\dots\dots (2.5)$$

Où b_{lm}^α sont les coefficients correspondant à la fonction u_l et sont de même nature que les coefficients a_{lm}^α . Dans la méthode LAPW on utilise les ondes planes dans la région interstitielle. Alors que dans la région des sphères « Muffin-tin » on utilise les ondes planes augmentées linéarisées.

En résumant quelques avantages de la méthode LAPW par rapport à la méthode APW, on note :

- Dans la méthode LAPW, les énergies des bandes au point k sont obtenues avec une seule diagonalisation. Alors que dans la méthode APW, il est nécessaire de calculer l'énergie pour chaque bande.
- Le temps de calcul est réduit car les énergies des bandes à un point donné (k) sont obtenues avec une seule diagonalisation, ce qui n'est pas le cas de la méthode APW.

- La convergence est devenue plus rapide dans LAPW en comparaison avec la méthode APW.
- Le problème de l'asymptote dans LAPW est éliminé par l'introduction de la dérivée de la fonction par rapport à l'énergie qui garantit le bon décomplement des ondes planes avec les fonctions radiales, en comparaison avec la méthode APW.

2.3 La méthode LAPW+LO

Les états électroniques sont classés en trois catégories : les états de cœur, les états de semi-cœur et les états de valence. Les états de cœur sont complètement enfermés à l'intérieur de la sphère « Muffin-tin », ils sont caractérisés par le fait qu'ils ne participent pas directement dans la liaison chimique avec les autres atomes et ils sont traités comme étant dans un atome libre mais soumis à un potentiel extérieur due aux états de valence. Les états de valence sont situés à l'extérieur de la sphère « Muffin-tin » et participent à la liaison chimique, ces états sont traités par la méthode LAPW. Les états semi-cœur sont des états intermédiaires entre les états de cœur et de valence, ils ont une énergie plus haute que celle des états de cœur avec un nombre quantique principal plus faible que celui des états de valence. On peut citer à titre d'exemple les états p du cuivre : une option est de traiter les états de faible énergie 3p comme des états de cœur en construisant une base incluant les états 4p dans la valence. Cependant, il existe, dans ce cas, une fraction de charge en dehors de la sphère atomique « Muffin-tin » dans la mesure où les états 3p sont d'énergie trop élevée pour être confinés dans cette sphère. Ce problème est rencontré notamment lorsque les faibles distances de liaison ne permettent pas d'agrandir suffisamment la sphère « Muffin-tin », en particulier lorsque le composé est étudié en fonction de la pression ou lorsque les atomes sont déplacés de leurs positions d'équilibre afin d'étudier les vibrations du réseau. Une autre possibilité serait d'envisager le traitement des états 3p et 4p dans la région de valence mais la base manquerait alors de flexibilité pour traiter une telle situation. Pour résoudre ce problème, Singh [3] a proposé une combinaison linéaire de deux fonctions radiales correspondant à deux énergies différentes et de la dérivée par rapport à l'énergie de l'une de ces fonctions c'est ce qu'on appelle le concept des orbitales locales (LOs).

2.4 La méthode APW+lo

Le problème rencontré dans la méthode APW concernait la dépendance de la base vis à vis de l'énergie. Cette dépendance a été éliminée dans la méthode LAPW+LO mais au prix d'une base de taille plus importante, de sorte que les méthodes APW et LAPW+LO sont toutes les deux caractérisées par une limitation importante. Sjöstedt, Nordström et Singh [4] ont récemment apporté une amélioration supplémentaire 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) mais qui ne requiert malgré tout qu'une énergie de coupure d'ondes planes très faiblement supérieure à celle nécessaire dans le cadre de la méthode APW. Elle consiste à utiliser une base APW standard mais en considérant maintenant $u_l(r)$ pour une énergie E_l fixée de manière à conserver l'avantage apporté par la linéarisation du problème aux valeurs propres. Etant donné qu'il a été démontré précédemment 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.

2.5 Le code WIEN2k

La méthode FP-LAPW a été implémentée dans le code WIEN2K, un ensemble de programmes élaborés par Blaha et ses collaborateurs [5]. Ce code a permis de traiter avec succès les systèmes supraconducteurs à hautes températures [6], les minéraux [7], les surfaces des métaux de transition [8], les oxydes non ferromagnétiques [9], les molécules ainsi que le gradient du champ électrique [10].

Le package WIEN2k est écrit en FORTRAN90 et fonctionne sous un système d'exploitation LINUX. Il est constitué de plusieurs programmes indépendants qu'ils sont liés par le C-SHELL SCRIPT. Ils peuvent être exécutés en utilisant soit une architecture séquentielle ou parallèle. La Figure 2.2 représente la structure du code Wien2k. La procédure de calcul passe par les étapes suivantes:

2.5.1 Générateur de structure

Dans cette étape, on crée le fichier principale appeler "case.struct" qui contient toutes les informations sur le matériau à étudier (le groupe d'espace, les paramètres structurales (les paramètres du réseau, les positions atomiques) et les rayons de Muffin-tin (R_{MT}) de chaque atome

2.5.2 Initialisation

Elle consiste à construire la configuration spatiale (géométrie), les opérations de symétrie, les densités de départ, le nombre de points spéciaux nécessaires à l'intégration dans la zone irréductible de Brillouin, l'énergie de coupure pour la base des ondes planes et rayon de coupure L_{max} pour les fonctions angulaires.

Toutes ces opérations sont effectuées grâce à une série de programmes auxiliaires:

NN: un sous-programme permettant de calculer les distance entre les plus proches voisins et par conséquent aide pour la détermination des rayons des sphères «Muffin-tin»

SGROUP: il détermine le groupe d'espace de la structure donnée

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

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

KGEM: il détermine l'échantillonnage des points spéciaux k dans la zone de Brillouin.

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

2.5.3 Calcul auto-cohérent (ou self-consistent)

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

LAPW0: il génère le potentiel de Poisson à partir de la densité électronique.

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

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

LCORE : il calcule les états et les densités de cœur.

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

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

Bibliographies

- [1] O . K . Andersen , Phys. Rev. B 12 (1975) 3060.
- [2] J.C. Slater , Phys . Rev. 51 (1937) 151.
- [3] D. Singh , Phys . Rev. B 43 (1991) 6388.
- [4] E . Sjöstedt , L. Nordström , D . J . Singh , *Solid State Commun* , 114 (2000) 15.
- [5] P. Blaha , K . Schwarz , G . K . H. Madsen , D. Kvasnicka , J. Luitz , WIEN2k , *an Augmented Plane Wave + Local Orbitals Program for Calculating Crystal Properties*, Karlheinz Schwarz , Techn . University at Wien , Austria , ISBN 3 9501031.1.2 (2001).
- [6] K . Schwarz , C. Ambrosch-Draxl , P. Blaha, Phys . Rev. B . 42 (1990) 2051.
- [7] B . Winkler , P. Blaha, K . Schwarz . Am . Mineralogist , 81 (1996) 545.
- [8] B . Kohler , P. Ruggerone , S . Wilke , M . Scheffler . Phys . Rev. Lett . 74 (1995) 1387.
- [9] X.G . Wang , W. Weiss , Sh . K . Shaikhutdinov , M . Ritter, M. Petersen, F. Wagner, R. Schlögl , M . Scheffler . Phys . Rev . Lett . 81 (1998) 1038.
- [10] P. Dufek , P. Blaha , K . Schwarz. Phys . Rev. Lett . 75 (1995) 3545.

Deuxième Partie

Résultats et Discussion

Chapitre 3

*Propriétés structurales des
composés LiZnN , LiZnP et
 LiZnAs*

3.1 Les détails des calculs

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

- L'approximation de la densité locale (LDA: Local Density Approximation) paramétrisée par Perdew et Wang [6].
- L'approximation du gradient généralisé (GGA: Generalized Gradient Approximation) paramétrisée par Perdew, Burke et Ernzerhop, appelé GGA-PBEsol [7].
- Il est bien connu que la LDA et la GGA sous-estiment les gaps d'énergie. Ceci est principalement dû au fait qu'elles ont des formes simples qui ne sont pas suffisamment flexibles pour obtenir la forme exacte du potentiel d'échange et de corrélation. La fonctionnelle de Tran et Blaha [8] 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 les plus souvent utilisés tel que LDA et GGA, fournit un meilleur gap et quelques autres propriétés qui dépendent principalement de l'exactitude du potentiel d'échange et de corrélation. Par contre, dans cette méthode, les quantités qui dépendent d'une description exacte de l'énergie d'échange E_x telle que le volume d'équilibre et le module de compressibilité sont en désaccord avec l'expérience.

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

- (i) Les sphères «Muffin-tin» qui ne se chevauchent pas et qui sont centrées sur chaque atome de rayon R_{MT} .
- (ii) La région interstitielle (l'espace qui reste).

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

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

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

A. Les rayons «Muffin-tin».

Le choix des rayons «Muffin-tin» (R_{MT}) est basé sur deux critères:

- (1). Assurer l'intégration de la majorité des électrons de cœur dans la sphère «Muffin-tin».
- (2). Eviter le chevauchement des sphères «Muffin-tin».

B. Le paramètre de coupure $R_{MT}^{\min} * K_{\max}$; $R_{MT}^{\min}$ est le plus petit rayon de la sphère «Muffin-tin» et $K_{\max}$ la norme du plus grand vecteur d'onde utilisé pour le développement en ondes planes des fonctions propres.

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

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

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

L'énergie totale converge pour un nombre de points k dans la limite de 1000 points dans la première zone de Brillouin correspondant à 47 points spéciaux dans la zone irréductible de Brillouin (correspondant à une grille de $10 \times 10 \times 10$ selon l'échantillonnage de Monkhorst-Pack [9]) pour les trois matériaux LiZnN, LiZnP et LiZnAs. Notons que le paramètre de convergence de l'énergie totale est pris égale à 10^{-5} Ry. Le calcul de la densité d'états en utilisant la méthode du tétraèdre [9,10] nécessite aussi un grand nombre de points k dans la première zone de Brillouin. Un nombre de point k dans la première zone de Brillouin égale à 2500 points, correspondant à 84 points spéciaux, a été utilisé dans le présent travail pour le calcul des densités d'états.

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

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

Composés	$R_{mt}(u.a.)$	$R_{mt}^{min} * K_{ma}$	Nombre de points spéciaux k	G_{max}	l_{max}
LiZnX (X =N,P, As)	Li (1,74) Zn (2,07) N (1,69) P (1,95) As (2,23)	9	47 (10x10x10)	14	10

3.2 Les propriétés structurales des composés LiZnN, LiZnP et LiZnAs

La première étape importante dans un calcul *ab-initio* est la détermination des propriétés structurales du matériau à étudier. La connaissance de ces informations nous permet d'accéder par la suite à d'autres propriétés physiques (électroniques, élastiques, ...). Dans les conditions ambiantes, les composés LiZnX (X= N, P et As) cristallisent dans la structure cubique antifuorine appartiennent à une classe de matériaux de formule générale de type $A^I B^{II} C^V$, groupe d'espace $F\bar{4}3m$ (classé 216 dans les tableaux internationaux de la cristallographie) [11]. La maille conventionnelle du composé LiZnX. Par rapport a l'origine, Les atomes A (Li) sont situés aux positions (1/2,1/2,1/2), les atomes B (Zn) aux positions (0,0,0) et les atomes C (N, P et As) aux sites (1/4,1/4,1/4). La structure des zinc-blende normale (*“filled zinc-blende structure”* or *“filled-tetrahedral compounds”* (FTC)). La Figure 3.1 représente la maille conventionnelle du composé LiZnP.

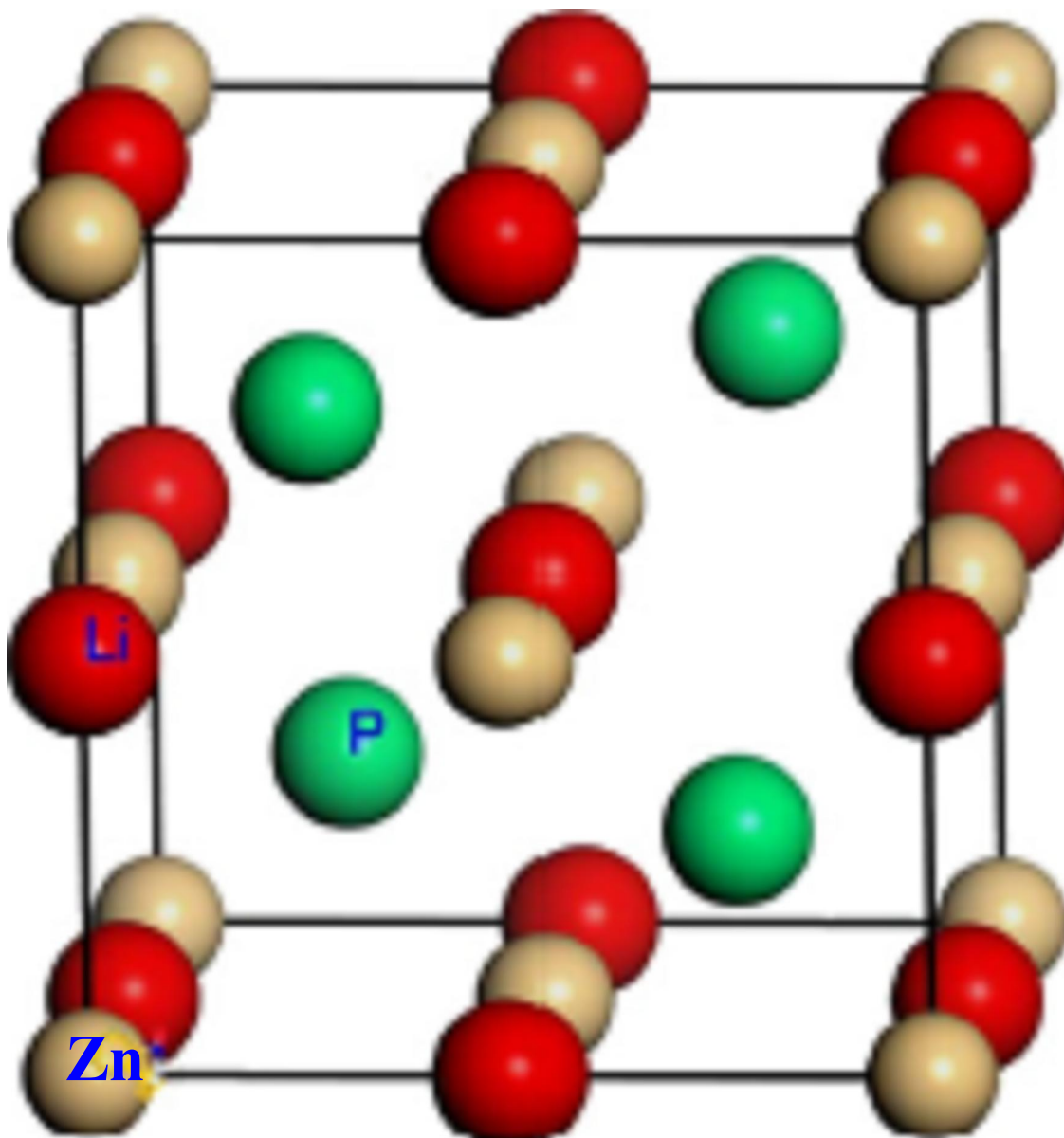


Figure 3.1: La maille conventionnelle du composé LiZnP .

Pour déterminer les propriétés structurales de l'état d'équilibre fondamentale, le paramètre du réseau a_0 , le module de compressibilité B_0 et sa dérivée par rapport à la pression B' , nous avons suivi les étapes suivantes. Premièrement, nous avons calculé les énergies totales (E_{tot}) correspondantes aux volumes $0,9V_{Expt}$, $0,8V_{Expt}$, $0,7V_{Expt}$, $0,6V_{Expt}$, $0,5V_{Expt}$, $0,4V_{Expt}$, $0,3V_{Expt}$, $0,2V_{Expt}$, $0,1V_{Expt}$, V_{Expt} , $1,01V_{Expt}$, $1,02V_{Expt}$, $1,03V_{Expt}$, $1,04V_{Expt}$, $1,05V_{Expt}$, $1,06V_{Expt}$, $1,07V_{Expt}$, $1,08V_{Expt}$, $1,09V_{Expt}$, $1,1V_{Expt}$, où V_{Expt} est la valeur expérimentale du volume de la maille primitive. Second, les résultats obtenus E_{tot} - V sont ajustés par l'équation d'état de Murnaghan [12]:

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

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

Le module de compressibilité B est donné par:

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

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

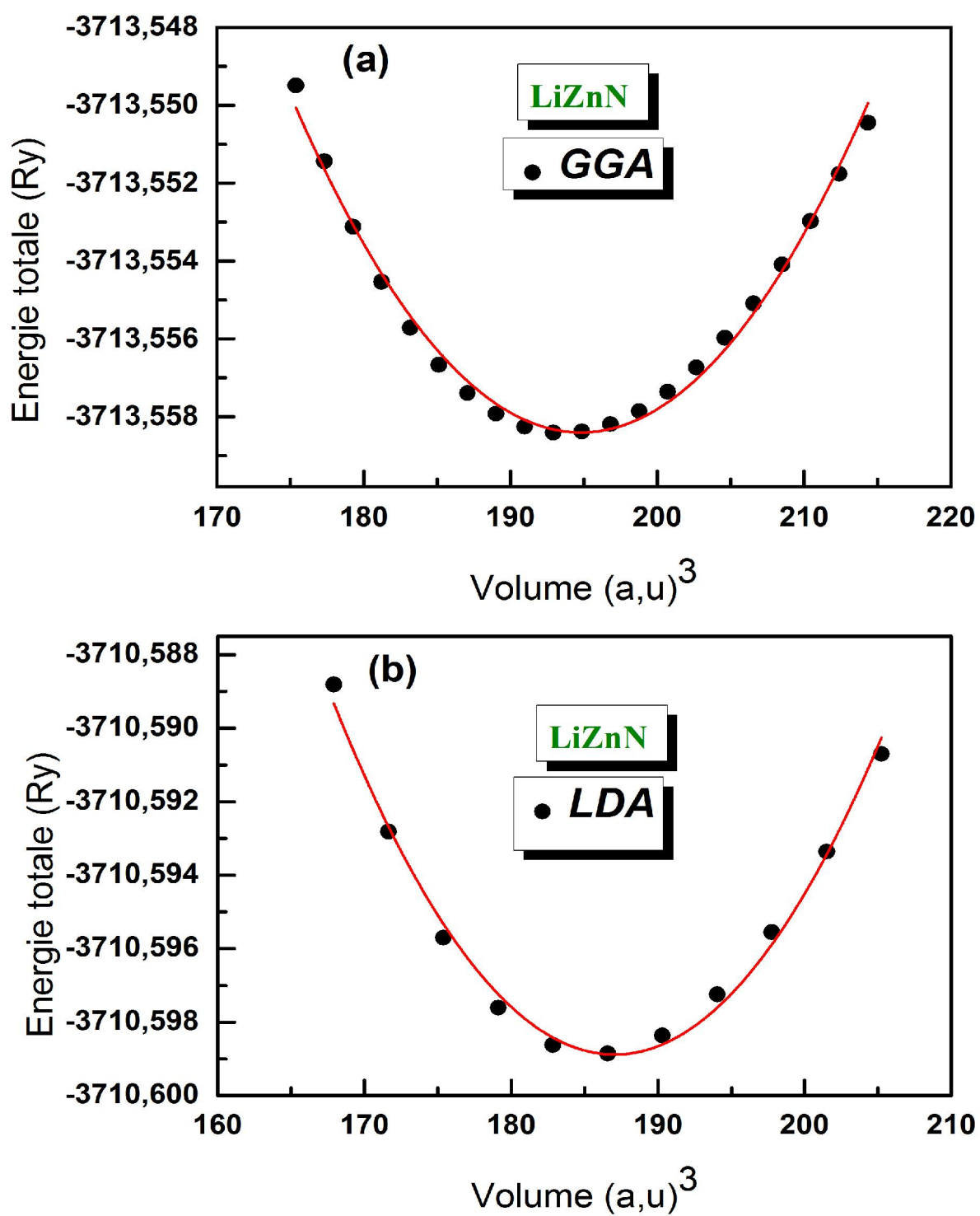


Figure 3.2 : Variation de l'énergie total en fonction du volume de la maille primitive obtenue en utilisant la GGA (a) et la LDA (b) pour LiZnN .

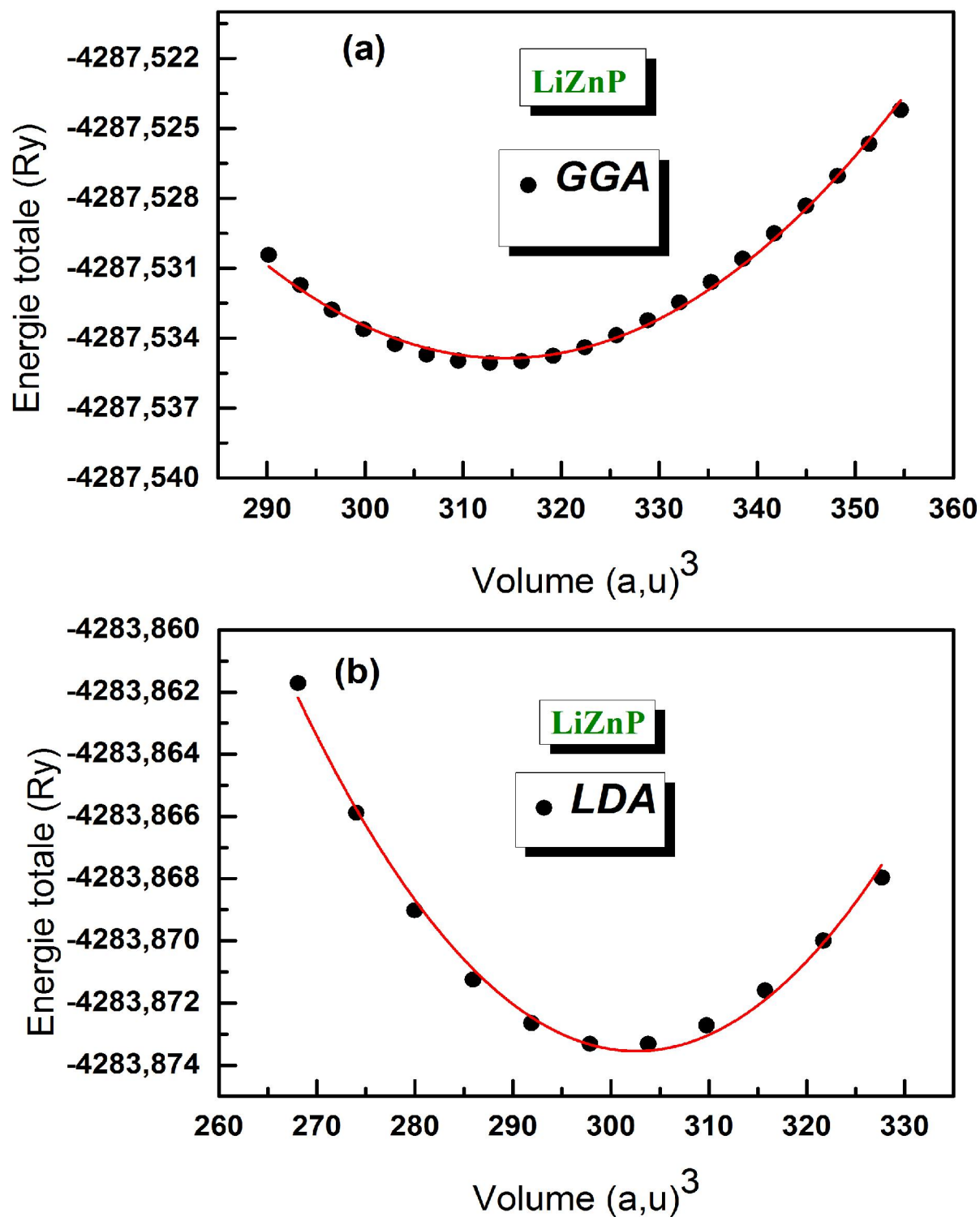


Figure 3.3 : Variation de l'énergie total en fonction du volume de la maille primitive obtenue en utilisant la GGA (a) et la LDA (b) pour LiZnP .

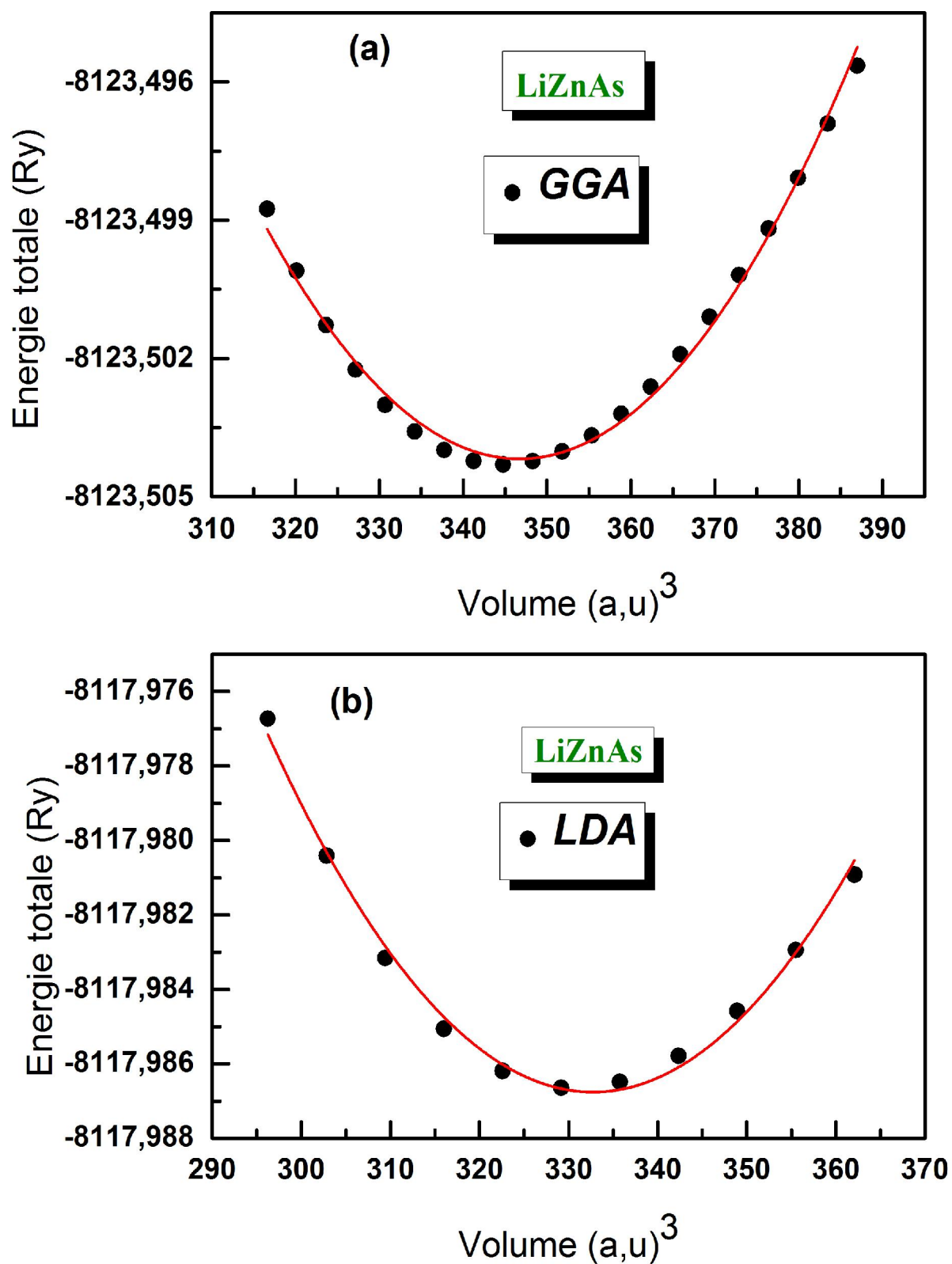


Figure 3.4 : Variation de l'énergie total en fonction du volume de la maille primitive obtenue en utilisant la GGA (a) et la LDA (b) pour LiZnAs .

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

Composés		a_0	B	B'
LiZnN	Nos calculs	4,7936 ¹	142,0930 ¹	4,4910 ¹
		4,8595 ²	127,3214 ²	4,5391 ²
	Expt.	4,87 ^a		
	Autres calculs	4,80 ^b 4,7679 ^c	141 ^b 145 ^c	4,2 ^f
LiZnP	Nos calculs	5,6286 ¹	77,950 ¹	4,4771 ¹
		5,7026 ²	71,944 ²	4,5089 ²
	Expt.	5,76 ^d		
	Autres calculs	5,61 ^b 5,5768 ^c	76 ^b 76 ^c	4,2 ^f
LiZnAs	Nos calculs	5,8088 ¹	66,7536 ¹	4,4731 ¹
		5,8906 ²	60,8056 ²	4,3981 ²
	Expt.	5,93 ^e		
	Autres calculs	5,8 ^b 5,7608 ^c	67 ^b 68 ^c	4,9 ^f

¹ Nos calculs (LDA), ² Nos calculs (GGA), ^a Ref. [13], ^b Ref. [14], ^c Ref. [15], ^d Ref. [16],
^e Ref. [17], ^f Ref. [18].

A partir du Tableau 3.2, nous pouvons constater que la GGA légèrement surestime le paramètre du réseau comparativement à la valeur expérimental, tandis que la LDA le sous-estime. Ce résultat est en bon accord avec les résultats obtenus souvent par les calculs à base de DFT; il est bien connu qu'en général la GGA surestime les paramètres structuraux, par contre la LDA les sous-estime. Les écarts relatifs entre les paramètres du réseau calculés en utilisant la GGA (LDA) et ceux obtenues expérimentalement [13,16,17] sont de l'ordre de 0,2% (1,59%) , 0,47% (3,5%) et 0,66% (2,08%) pour LiZnN, LiZnP et LiZnAs, respectivement. Nos résultats obtenus en utilisant la LDA et la GGA sont en accord avec les résultats des autres calculs utilisant les mêmes approximations. On peut noter que le paramètre du réseau a_0 augmente en allant de LiZnAs à LiZnP à LiZnN:

$a_0 \text{ LiZnN} < a_0 \text{ LiZnP} < a_0 \text{ LiZnAs}$ Le même comportement a été également observé dans d'autres composés [14,1518]. D'après nos résultats, nous remarquons que la valeur du module de compressibilité B_0 diminue en allant de LiZnN à LiZnP à LiZnAs; LiZnN est plus compressible que LiZnP et ce dernier est plus compressible que LiZnAs. Contrairement au valeur du paramètre du réseau a_0 , la valeur de B_0 diminue en allant de LiZnN à LiZnP à LiZnAs: $B_0 \text{ LiZnN} > B_0 \text{ LiZnP} > B_0 \text{ LiZnAs}$, c'est-à-dire dans le sens inverse du variation de la valeur du paramètre du réseau a_0 , ce qui est en bon accord avec la relation connue entre le module de compressibilité et le volume; $B \propto V^{-1}$. Les valeurs du module de compressibilité calculées en utilisant la LDA sont supérieur à celles obtenues en utilisant la GGA. Cela s'expliquent par le fait que le volume calculé en utilisant la LDA est l'égerment de celui calculé en utilisant la GGA.

3.4 La dépendance du paramètre de réseau de la pression

Afin de montrer comment se comporte le paramètre du réseau a_0 sous l'effet de la pression hydrostatique dans ces composés, nous avons calculé ce paramètre à des valeurs fixes de pression hydrostatique variant de 0 à 50 GPa à pas de 10 GPa. La dépendance de pression du paramètre de réseau a pour les deux approximations la LDA et la GGA est montrée sur les figures 3.7 (a), 3.7 (b), respectivement. On observe clairement une dépendance quadratique dans toutes les courbes de ces composés pour les pressions considérées. Les lignes continues représentent un ajustement des données pression – paramètre de réseau par un polynôme d'ordre 2 : $a(P) = a_0 + \alpha P + \beta P^2$. Les valeurs des coefficients de pression linéaires (α) et quadratiques (β) du paramètre de réseau de LiZnN, LiZnP à LiZnAs sont listées sur le Tableau 3.3.

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

	LiZnN		LiZnP		LiZnAs	
	LDA	GGA	LDA	GGA	LDA	GGA
$\alpha(10^{-5} \text{ \AA/GPa})$	-964	-1065	-2057	-1914	-1790	-2231
$\beta(10^{-5} \text{ \AA/GPa})$	6,449	7,48	17,85	16,293	14,84	19,78

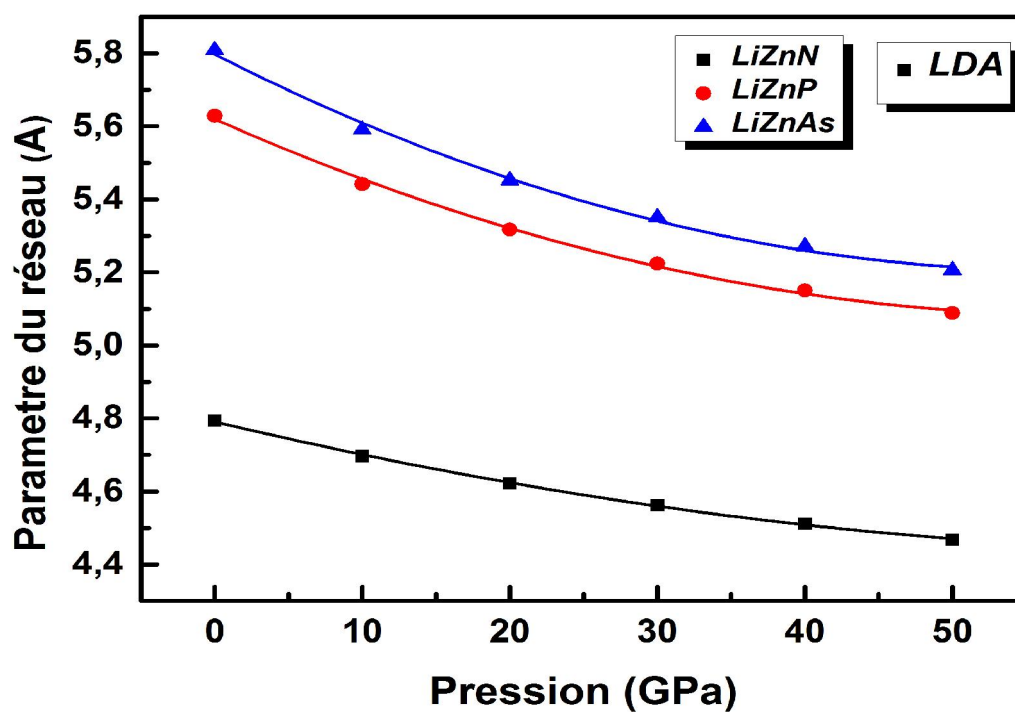
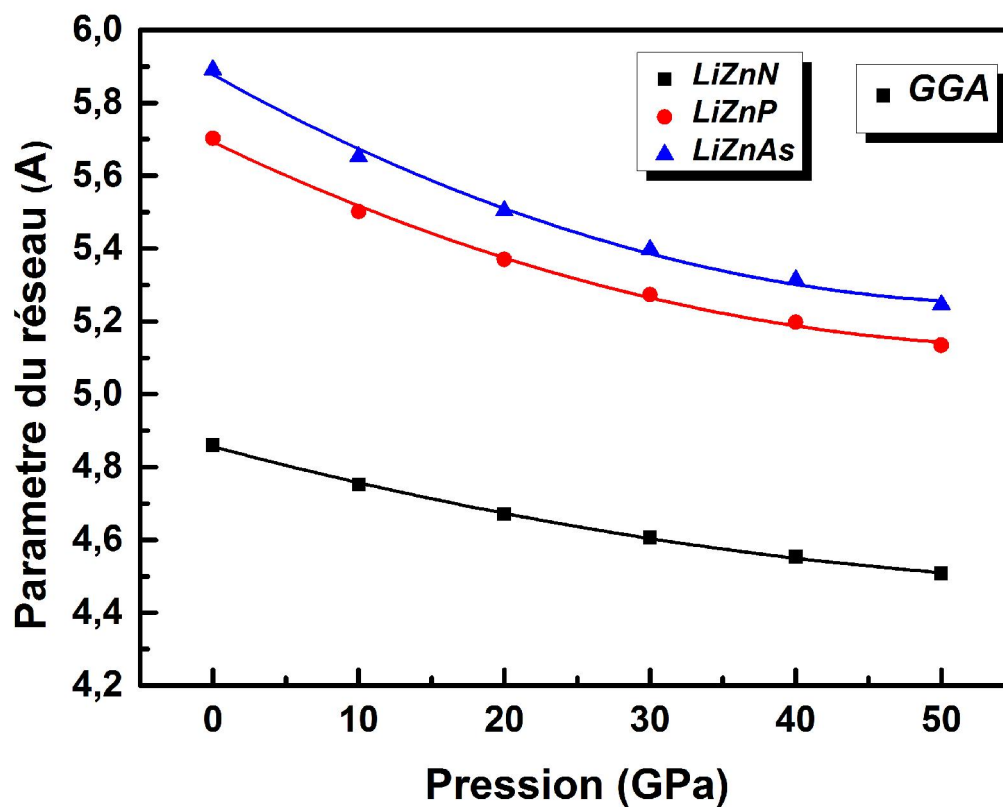


Figure 3.5: La dépendance du paramètre de réseau des composés LiZnN , LiZnP et LiZnAs de la pression en utilisant la GGA et la LDA.

Bibliographies

- [1] P. Blaha , K . Schwarz , G. K. H. Madsen , D. Kvasnicka and J. Luitz ,WIEN2K , an augmented plane-wave + local orbitals program for calculating crystal properties (Karlheinz Schwarz , Techn . Universitat Vienna , Austria), (2001). ISBN 3-9501031-1-2.
- [2] G . K . H . Madsen , P. Blaha , K . Schwarz , E . Sjöstedt , L . Nordström , Phys . Rev. B 64 (2001) 195134.
- [3] E . Sjöstedt , L . Nordström , D . J . Singh , Solid State Commun . 114 (2000) 15.
- [4] K . Schwarz, P. Blaha, G. K . H . Madsen , Comput . Phys . Commun . 147 (2002) 71.
- [5] P. Hohenberg , W. Kohn , Phys . Rev. B 136 (1964) 864.
- [6] J . P. Perdew, Y. Wang , phys Rev. B. 45 (1992) 13244.
- [7] J . P. Perdew, A . Ruzsinszky, G . I . Csonka, O. A . Vydrov , G . E . Scuseria , L . A . Constantin , X . Zhou , K . Burke , Phys . Rev. Lett . 100 (2008) 136406 .
- [8] F. Tran , P. Blaha , Phys . Rev . Lett . 102 (2009) 226401.
- [9] H . J . Monkhorst , L . D . Pack , Phys . Rev. B 13 (1976) 5188.
- [10] G. Lehmann , M . Tant , Phys . Status . Solidi . B . 54 (1972) 469.
- [11] H . Sawada , Materials Research Bulletin 30 (1995) 341.
- [12] F. D. Murmaghan , Proc . Nat . Acad . Sci . USA . 30 (1944) 244.
- [13] K . Kuriyama , T. Kato , T. Tanaka , Phys . Rev . B49(1994)4511.
- [14] F. Kalarasse , B . Benneker , J . Phys . Chem . Solids 67(2006)846.
- [15] A . Bouhemadou , R . Khenata , F. Zerarga , Solid State Commun. 141(2007)288–291.
- [16] K . Kuriyama ,T . Katoh ,Phys . Rev . B37(1988)R7140.
- [17] K . Kuriyama ,T. Kato , K . Kawada , Phys . Rev . B49(1994)11452.
- [18]F. Kalarasse , A . Mellouki , B . Benneker , F. Kalarasse, Journal Physics and Chemistry. Solids 68 (2007)22286-2292 .

Chapitre 4

*Propriétés électroniques des
composés LiZnN , LiZnP et
 LiZnAs*

4.1 Bandes d'énergies

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. A partir de l'équation de dispersion $E(k)$, qui représente une propriété très importante dans le cas des semi-conducteurs, on peut déduire des grandeurs importantes telles que l'énergie du gap (E_g), la masse effective, les transitions électroniques et la largeur de la bande de valence....

Nous avons calculé les bandes d'énergies des composés LiZnN , LiZnP et LiZnAs le long des lignes de hautes symétries de la première zone de Brillouin. La première zone de Brillouin de la structure cubique a la forme d'un octaèdre tronqué. Cet espace réduit du réseau réciproque est caractérisé par des points de haute symétrie: Γ ($0, 0, 0$), X ($1/2, 0, 1/2$) et K ($3/8, 3/8, 3/4$) ainsi que des lignes de haute symétrie reliant ces points (Figure 4.1).

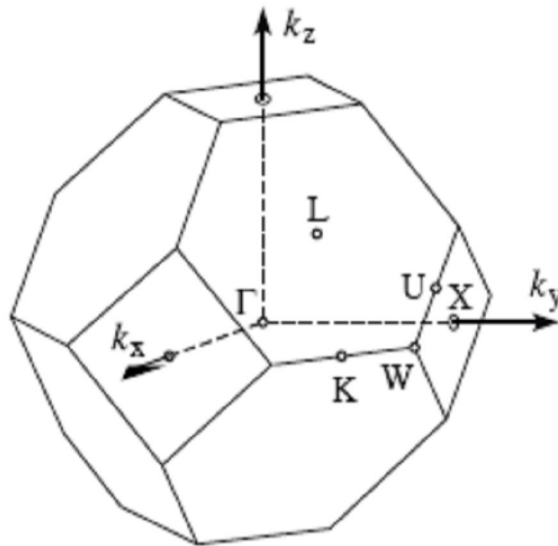


Figure 4.1: La première zone de Brillouin d'un réseau cfc. Les points de haute symétrie sont indiqués.

Les structures de bandes obtenues pour chaque composé par l'utilisation de la LDA, la GGA et la MBJ, ont des allures très similaires avec seulement un léger déplacement de quelques bandes, c'est pour ceci que seulement les courbes obtenues en utilisant la MBJ sont montrées dans les figures 4.2, 4.3 et 4.4 pour les composés LiZnN , LiZnP et LiZnAs , respectivement.

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. Pour le composé LiZnN , le maximum de la bande de valence (VBM : valence band maximum) et le minimum de la bande de conduction (CBM : conduction band minimum) se trouvent au point de symétrie Γ . Par conséquent, LiZnN possède gap direct. Pour les composés LiZnP et LiZnAs , le maximum de la bande de valence (VBM) est situé au point de symétrie Γ . Le minimum de la bande de conduction (CBM) est situé au point X pour les deux composés. Par conséquent, LiZnP et LiZnAs possèdent gap indirect.

Tous les résultats des importants gaps d'énergies direct et indirect et de la largeur de la plus haute bande de valence (UVBW : upper valence band width) obtenus à $P=0$ GPa, en utilisant les valeurs optimisées des paramètres de réseau obtenues par les trois approximations la LDA, la GGA et la MBJ pour LiZnN , LiZnP et LiZnAs sont rassemblés dans le Tableau 4.1.

La valeur de la largeur de la plus haute bande de valence (UVBW) diminue en allant de LiZnAs à LiZnP à LiZnN , indiquant que les fonctions d'ondes sont plus localisées dans LiZnN que dans LiZnAs . Tout ça signifie que LiZnN est plus ionique que LiZnP et LiZnAs . Un autre caractère évident est que le gap d'énergie de LiZnP est grand que celui de LiZnN et celui de LiZnAs , ce qui signifie que l'interaction entre Zn et P est plus covalente que celle entre Zn et N et cette dernière est plus covalente que celle entre Zn et As.

Tableau 4.1 : Valeurs des importants gaps (en eV) et de la largeur de plus haute bande de valence (UVBW) (en eV) pour LiZnN , LiZnP et LiZnAs en utilisant la valeur optimisée du paramètre de réseau.

Composé	W - W	L – L	Γ - Γ	X - X	K - K	Γ - L	Γ - X	Γ - K	UVBW
LiZnN									
Résultats									
LDA	7,639	5,347	0,945	5,237	6,262	4,356	2,293	3,956	6,87
GGA	7,461	5,039	0,665	5,015	6,044	4,096	2,217	3,851	6,71
MBJ	8,303	6,352	1,892	5,997	7,021	5,495	3,487	5,058	6,26
Expt.							1,91 ^c		
Autres calculs			0,94 ^a				2,29 ^a		
			0,601 ^b				2,341 ^b		
LiZnP									
Résultats									
LDA	7,178	3,215	1,640	4,087	4,480	2,046	1,109	2,000	7,57
GGA	7,052	3,098	1,519	3,995	4,372	1,994	1,172	2,024	7,44
MBJ	7,415	3,873	2,651	4,487	4,851	2,875	1,909	2,718	7,09
Expt.							2,1 ^d		
							2,04 ^e		
Autres Calculs			1,72 ^a				1,09 ^a		
LiZnAs									
Résultats									
LDA	7,083	2,672	0,719	3,885	4,251	1,493	0,943	1,790	7,72
GGA	6,921	2,546	0,621	3,784	4,124	1,433	0,996	1,795	7,50
MBJ	7,422	3,326	1,784	4,265	4,594	2,320	1,709	2,470	7,40
Expt.							1,25 ^d		
							1,51 ^f		
Autres calculs			0,74 ^a				0,94 ^a		

^a [1] (FP-LAPW(LDA)), ^b [2], ^c [3], ^d [4], ^e [5], ^f [6].

Nos résultats sont comparés avec des données expérimentales [3-6] et théoriques [1, 2] disponibles dans la littérature. Nos résultats sont en bon accord avec les valeurs théoriques précédentes. Kalarasse et ces collaborateurs [1] ont mis en évidence par un calcul en utilisant la méthode FP-LAPW (approximations la LDA) un gap direct Γ - Γ de valeur 0,94 eV pour LiZnN et 0,74 eV pour LiZnAs. Il est intéressant de noter ici que nos résultats ainsi que les résultats théoriques précédents [1] montrent que la largeur du gap fondamental diminué dans l'ordre suivant: $E_g(\text{LiZnP}) > E_g(\text{LiZnN}) > E_g(\text{LiZnAs})$. D'après le Tableau 4.1, nous pouvons constater que la valeur du gap fondamental de LiZnP (1,109eV en utilisant la LDA et 1,172eV en utilisant la GGA) est sous-estimée par rapport à sa correspondante valeur expérimentale 2,1eV[4] et 2,04eV[5]. Ce désaccord peut être expliqué par la déficience de la LDA et la GGA, qui sont connue par leur sous-estimation du gap pour les semi-conducteurs et les isolants [7, 8]. Par-contre, la valeur du gap obtenue en utilisant la LDA (0,719eV) et la GGA (0,621eV) pour LiZnAs est surestimée par rapport à sa correspondante valeur expérimentale 1,25 eV[4]. la valeur expérimentale du gap fondamental de LiZnAs présente une anomalie et nécessite donc une correction.

D'après le Tableau 4.1, il est évident que la valeur du gap fondamental calculée en utilisant la MBJ est plus proche de la valeurs expérimental par comparaison avec celle obtenue en utilisant la LDA et la GGA. La MBJ apporte une amélioration considérable à la valeur du gap comparativement à celle obtenue en utilisant la LDA/GGA, mais elle ne trouve pas exactement le résultat de l'expérience.

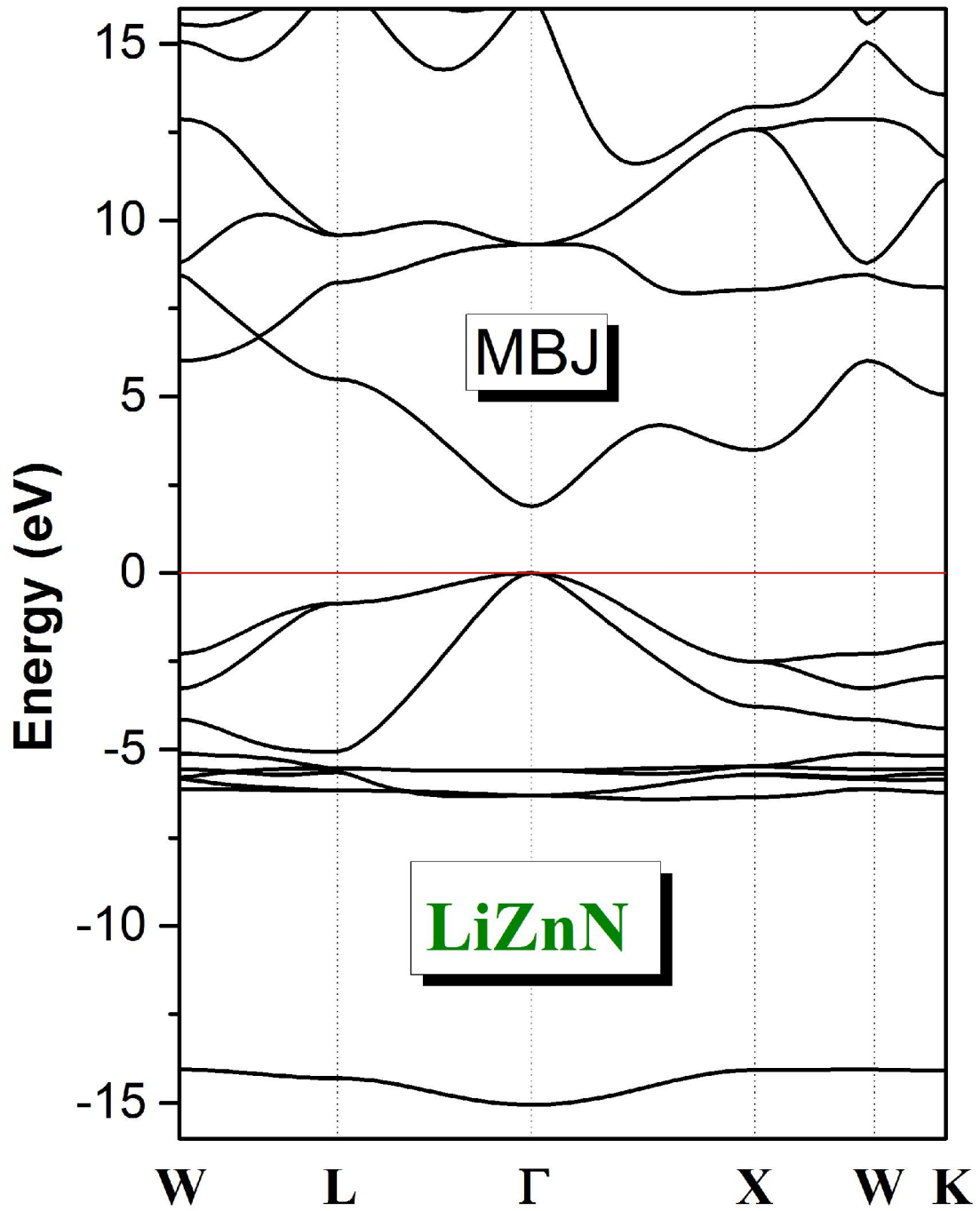


Figure 4.2: La structure de bandes d'énergie de LiZnN calculée en utilisant la MBJ.

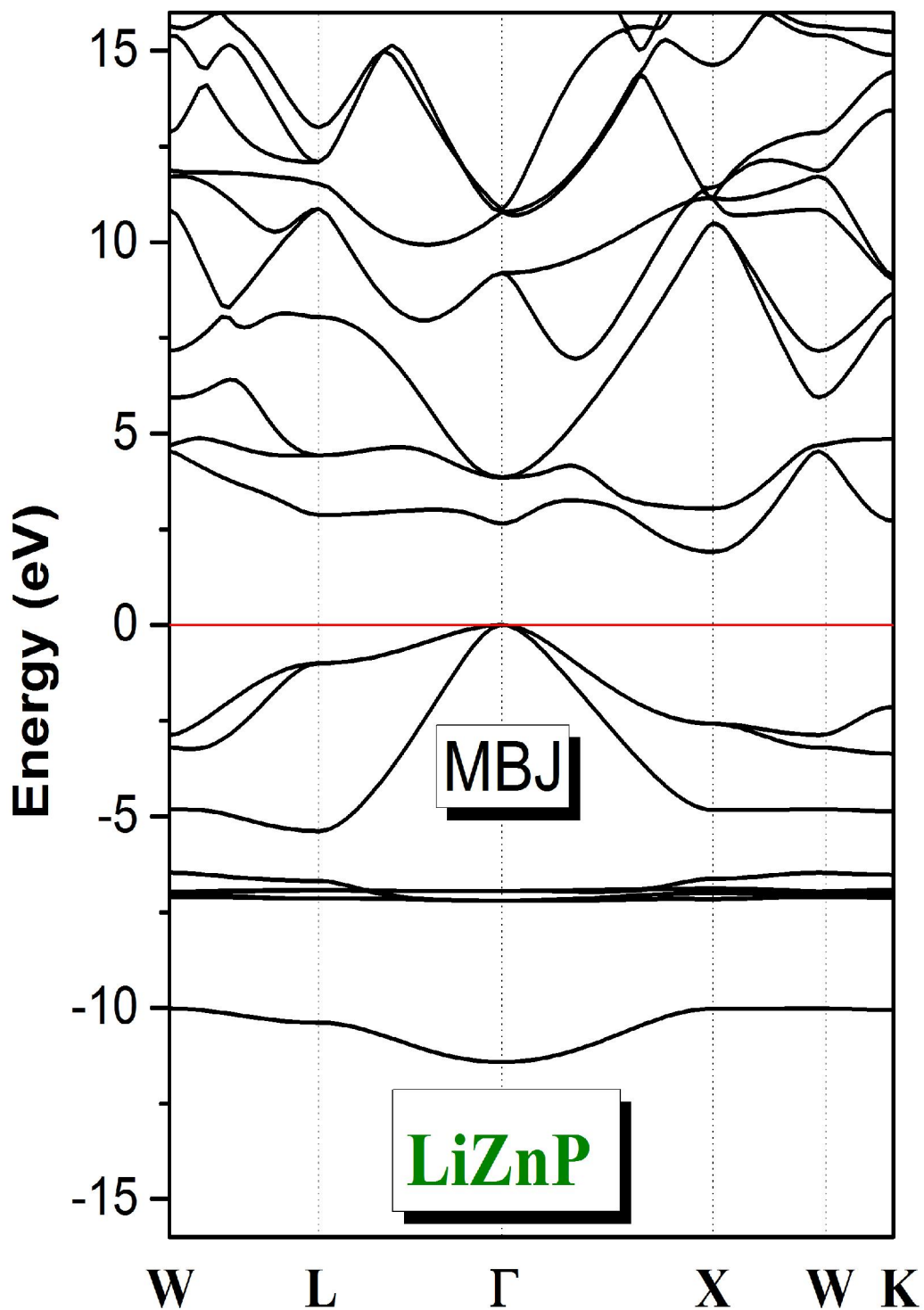


Figure 4.3: La structure de bandes d'énergie de LiZnP calculée en utilisant la MBJ.

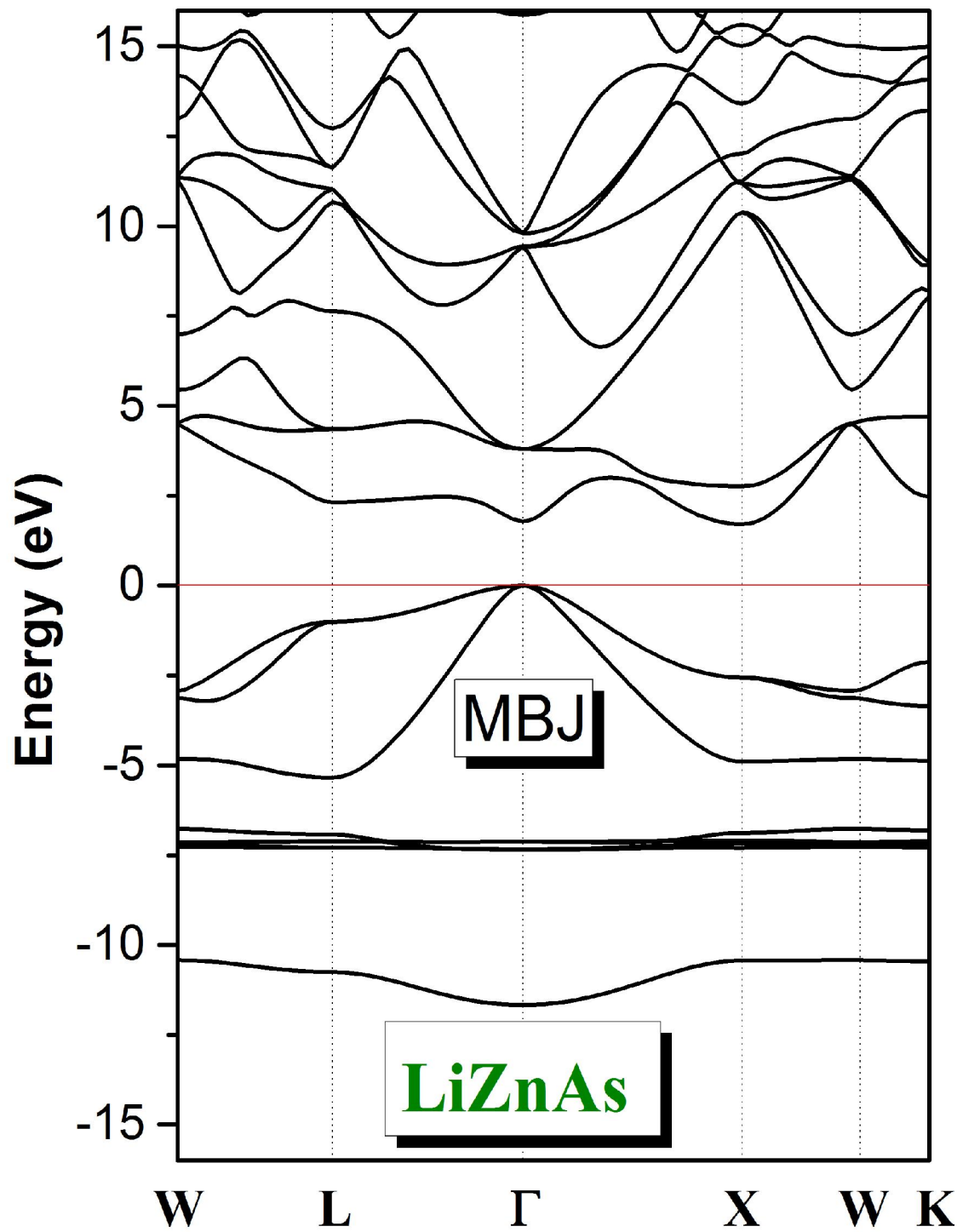


Figure 4.4: La structure de bandes d'énergie de LiZnAs calculée en utilisant la MBJ.

4.2 Densité d'états électroniques de LiZnX(X=N, P, As)

Pour déterminer la nature d'états électroniques des bandes d'énergie, nous avons calculé les densités d'états (DOS) totales et partielles (PDOS) de LiZnN, LiZnP et LiZnAs. Pour les mêmes raisons que celles des structures de bandes, les figures 4.5, 4.6 et 4.7, illustrent seulement les densités des états totales et partielles obtenues par la MBJ pour les trois composés. A partir des densités partielles, nous pouvons identifier le caractère angulaire des différentes structures. La bande de valence de LiZnN est constitué de trois régions séparées par des gaps que nous appelons: VB1, VB2 et VB3. La région de valence VB3, la plus basse en énergie, a une largeur de 1,18 eV, 1,485 eV et 1,543 eV pour LiZnN, LiZnP et LiZnAs, respectivement. Cette structure est centrée à -14,16 eV, -10,19 eV et -10,47 eV pour LiZnN, LiZnP et LiZnAs, respectivement. En analysant les DOS partielles, on note que cette structure est dominée par les états N-s, P-s et As-s pour LiZnN, LiZnP et LiZnAs, respectivement avec une faible contribution des états Zn-d et Li-p pour les trois composés. La région suivante VB2 est séparée de VB3 par un gap de 7,565 eV, 2,68 eV et 2,931 eV pour LiZnN, LiZnP et LiZnAs, respectivement. Ces structures sont centrées à -5,51 eV, -7,09 eV et -7,28 eV pour LiZnN, LiZnP et LiZnAs, respectivement. Elles sont dominées par les états Zn-d pour les trois composés avec une faible contribution des états N-p, P-p et As-p pour LiZnN, LiZnP et LiZnAs, respectivement. La région suivante VB1 est séparée de VB2 par un gap de 0,102 eV, 1,013 eV et 1,345 eV pour LiZnN, LiZnP et LiZnAs, respectivement.

La dernière structure VB1, la plus large, est située entre -4,996 eV et le niveau de fermi pour LiZnN, -5,348 eV et le niveau de fermi pour LiZnP, -5,301 eV et le niveau de fermi pour LiZnAs, on note que cette structure est dominée par les états N-p, P-p et As-p pour LiZnN, LiZnP et LiZnAs, respectivement avec une faible contribution des états Zn-d et Li-p pour LiZnN et Zn-s, Li-p et Li-s les deux composés.

La plus basse région de conduction (CB1) située au-dessus du niveau de fermi est formée principalement des états Zn-s pour les trois composés et N-p, P-p et As-p pour LiZnN, LiZnP et LiZnAs, respectivement avec une faible contribution des états Li-p pour les trois composés.

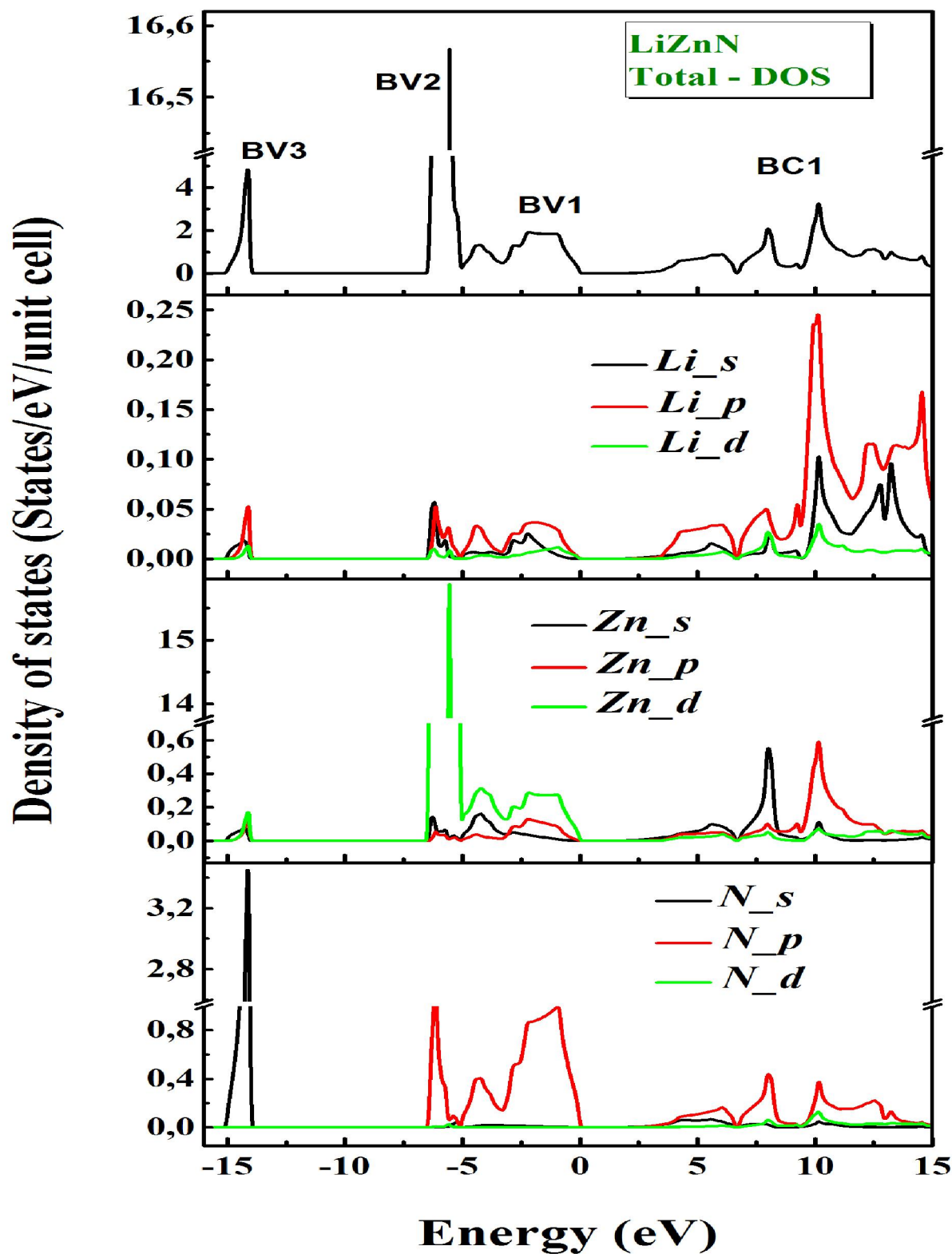


Figure 4.5: Densités d'états électroniques totales (TDOS) et partielles (PDOS) pour LiZnN , calculées par la MBJ.

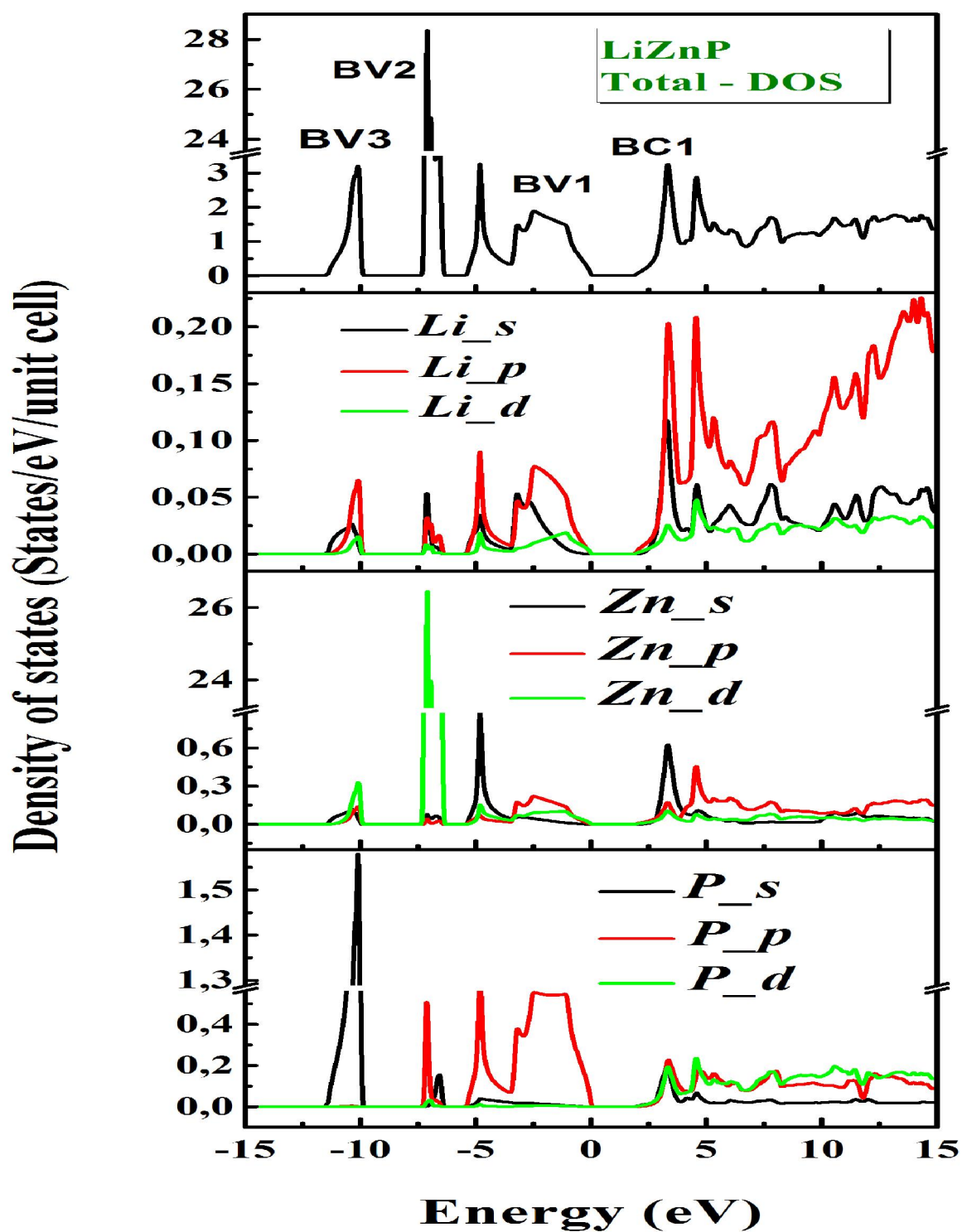


Figure 4.6: Densités d'états électroniques totales (TDOS) et partielles (PDOS) pour LiZnP , calculées par la MBJ.

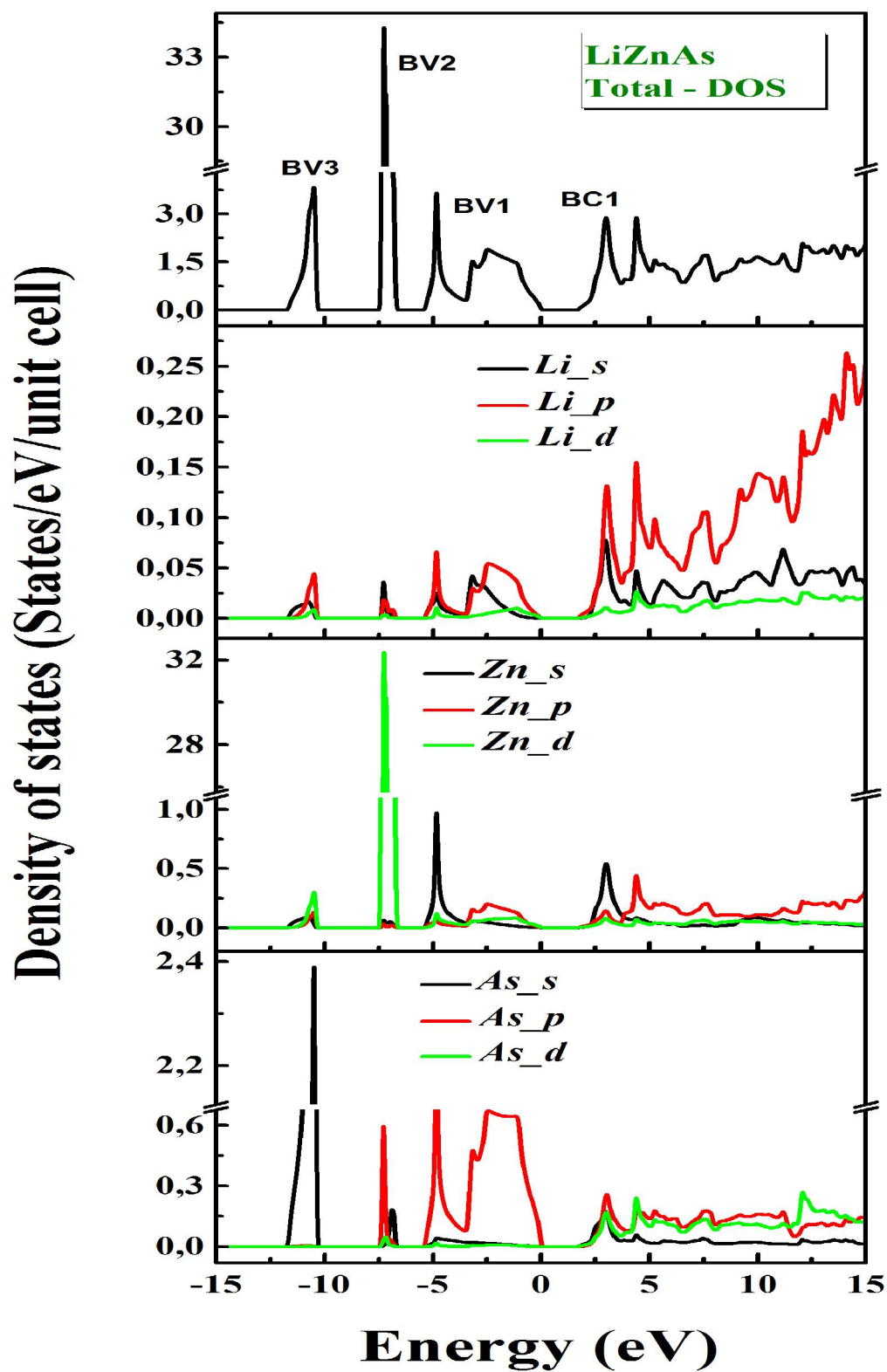


Figure 4.7: Densités d'états électroniques totales (TDOS) et partielles (PDOS) pour LiZnAs , calculées par la MBJ.

Bibliographies

- [1] F. Kalarasse , B. Bennecer , Journal of Physics and Chemistry of Solids , 67 (2006) 1850–1857.
- [2] L . H . Yu , K . L . Yao , Z . L . Liu, Physica B 353 (2004) 278.
- [3] K . Kuriyama, T. Kato , T. Tanaka , Phys . Rev. B 49 (1994) 4511.
- [4] R . Bacewicz , T. F. Ciszek , Appl . Phys . Lett . 52 (1988) 1150.
- [5] K . Kuriyama , T. Kato , Phys . Rev. B 37 (1988) 7140.
- [6] K . Kuriyama , T. Kato , T. Tanaka, Phys . Rev. B 49 (1994) 11452.
- [7] P. Dufek , P. Blaha , K. Schwarz , Phys . Rev. B50 , 7279 (1994)
- [8] G . B . Bachelet , N . E . Christensen , Phys . Rev. B31, 879 (1985).

Chapitre 5

*Propriété élastiques des
composés LiZnN , LiZnP et
 LiZnAs*

Les propriétés élastiques des solides sont de près liées à plusieurs propriétés fondamentales de l'état solide, telle que l'équation d'état (EOS), la chaleur spécifique, dilatation thermique, la température de Debye, point de fusion et ainsi de suite. A partir des constantes élastiques, on peut obtenir des informations sur les caractéristiques des liaisons entre les plans atomiques adjacents, et sur le caractère anisotrope de la liaison et de la stabilité structurale.

5.1 Contraintes mécaniques

5.1.1 Définition

Si un solide se trouve sous l'action des forces extérieures, en chacun de ses points, apparaîtront des contraintes mécaniques. Ce sont des forces par (unité de surface), qui s'exercent à la surface d'un élément du solide et qui sont créées par le milieu qui l'entoure.

Voir la figure (5.1.a)

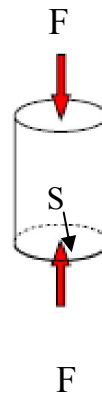


Figure 5.1.a : Traction axiale d'une tige isotrope à l'équilibre statique.

$$\sigma = \frac{F}{S} \dots\dots\dots (5-1)$$

Tel que : σ est la contrainte.

F est la force.

S est la surface.

Considérons, à l'intérieur du corps, un cube unité dont les arêtes sont parallèles aux axes ox_1 , ox_2 , ox_3 . Sur chaque face du cube, la partie extérieure au cube exerce une force, celle-ci peut être décomposée en trois composantes (figure 5.1.b). σ_{ij} ($i, j=1, 2$ et 3) est la composante de la contrainte subie dans la direction (i) par la face perpendiculaire à l'axe (j). σ_{ii} sont des contraintes normales (traction ou compression). σ_{ij} ($i \neq j$) sont les contraintes tangentielles (ou cisaillement).

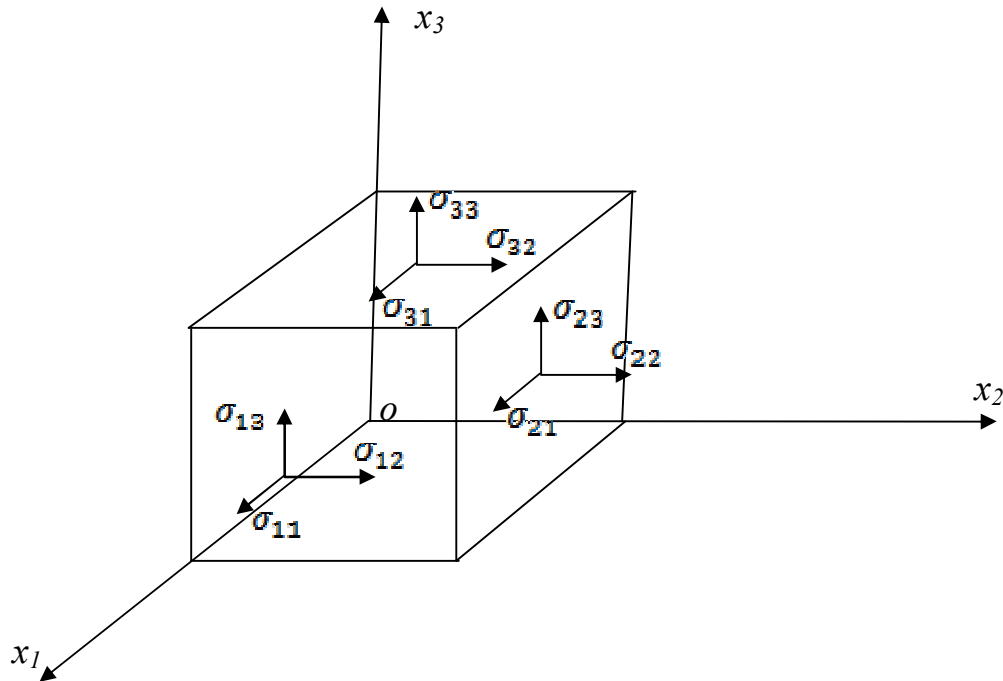


Figure 5.1.b : Force exercées sur les faces d'un cube de volume unité, dans un corps soumis à des contraintes homogènes.

Au point A, l'état de contrainte est caractérisé par 9 grandeurs. σ_{ij} qui sont les composantes du tenseur des contraintes.

$$[\sigma] = \begin{pmatrix} \sigma_{11} & \sigma_{12} & \sigma_{13} \\ \sigma_{21} & \sigma_{22} & \sigma_{23} \\ \sigma_{31} & \sigma_{32} & \sigma_{33} \end{pmatrix} \dots\dots\dots (5-2)$$

A l'équilibre et pour une contrainte homogène, les forces appliquées aux faces opposées sont égales : $\sigma_{ij} = \sigma_{ji}$ (tenseur symétrique) (5-3)

Donc, le nombre de composantes indépendantes de la contrainte est réduit de 9 à 6

$$[\sigma] = \begin{pmatrix} \sigma_{11} & \sigma_{12} & \sigma_{13} \\ \sigma_{12} & \sigma_{22} & \sigma_{23} \\ \sigma_{13} & \sigma_{23} & \sigma_{33} \end{pmatrix} \dots\dots\dots (5-4)$$

5.1.2 État de contraintes particulières

Nous allons envisager divers cas particuliers correspondant à des états de contraintes remarquables.

a) Etat de Contrainte uniaxiale σ : voir figure (5.1.a)

$$[\sigma] = \begin{pmatrix} \sigma & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \quad \begin{array}{l} \sigma > 0 (traction) \\ \sigma < 0 (compression) \end{array} \dots\dots\dots (5-5)$$

C'est l'état de contrainte le plus facile à réaliser expérimentalement : il suffit d'exercer une force longitudinale sur un barreau (essai de traction ou de compression).

b) Etat de Contrainte biaxiale :

$$[\sigma] = \begin{pmatrix} \sigma_{11} & 0 & 0 \\ 0 & \sigma_{22} & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \dots\dots\dots (5-6)$$

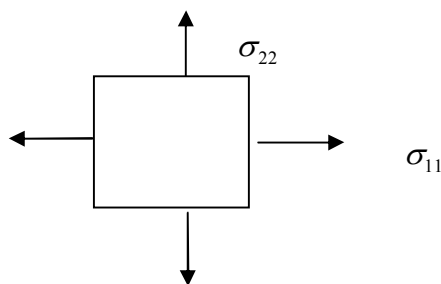
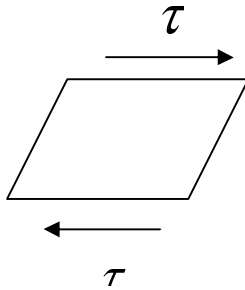


Figure 5.1.c : Cas d'une plaque mince dont les arêtes sont soumises à des forces.

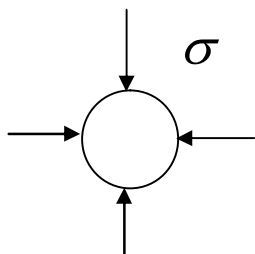
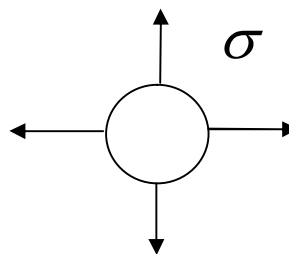
c) Etat de Contrainte cisaillement simple :

$$[\sigma] = \begin{pmatrix} 0 & \sigma_{12} & 0 \\ \sigma_{12} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0 & \tau & 0 \\ \tau & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \dots\dots\dots (5-7)$$

**Figure 5.1.d :** Cas de cisaillement simple dans deux directions orthogonales.**d) Etat de tension ou compression hydrostatique:**

$$[\sigma] = \begin{pmatrix} \sigma & 0 & 0 \\ 0 & \sigma & 0 \\ 0 & 0 & \sigma \end{pmatrix} \begin{cases} \text{si } \sigma > 0 \Rightarrow \text{tension (traction)} \\ \text{si } \sigma < 0 \Rightarrow \text{compression} \end{cases} \dots\dots\dots (5-8)$$

C'est l'état de contrainte qui existe dans les fluides à l'équilibre d'où la terminologie <<hydrostatique>>.

**a-** $\sigma < 0$ (compression)**b-** $\sigma > 0$ (tension)**Figure 5.1.e :** Contraintes selon toutes les directions. a – compression, b – tension.

5.2 Déformation

5. 2. 1 Définition : La déformation est une modification du volume, ou de la forme d'un solide sous l'action des forces extérieures sans que sa masse change. On distingue deux formes de déformation :

a) Déformation élastique : Déformation réversible du matériau. Quand les forces sont appliquées sur l'objet, celui-ci change de forme, mais retrouve sa forme initiale quand les forces extérieures sont retirées (Ex : caoutchouc).

b) Déformation plastique : Déformation irréversible du matériau. Quand les forces appliquées sur l'objet dépassent une certaine limite, celui-ci change de forme, mais ne retrouve pas sa forme initiale quand les forces extérieures sont retirées (Ex : pâte à modeler).

5. 2. 2 Déformation à une dimension

La déformation du segment PQ (figure 5.2.a) est définie par :

$$\frac{\text{Augmentation de longueur}}{\text{Longueur initiale}} = \frac{P'Q' - PQ}{PQ} = \frac{\Delta x + \Delta u - \Delta x}{\Delta x} = \frac{\Delta u}{\Delta x} \dots\dots\dots (5-9)$$

La déformation au point P est :
$$e_x = \lim_{\Delta x \rightarrow 0} \left(\frac{\Delta u}{\Delta x} \right) = \frac{\partial u}{\partial x} \dots\dots\dots (5-10)$$

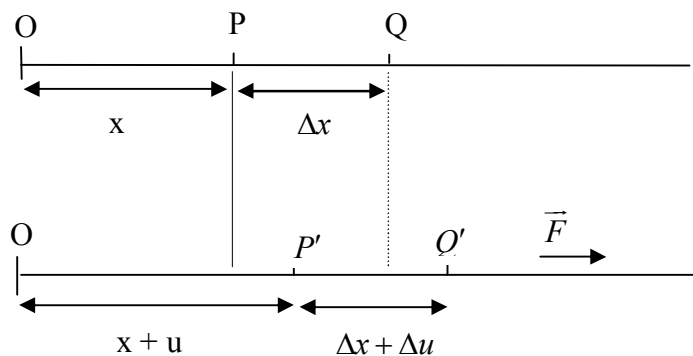


Figure 5.2.a : Déformation unidimensionnelle.

5.2.3 Déformation tridimensionnelle

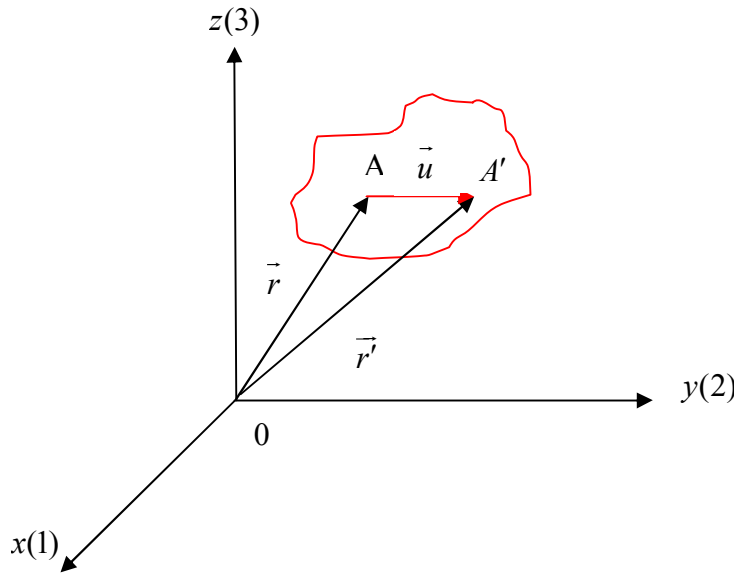


Figure 5.2.b : Déformation tridimensionnelle.

Après déformation, le point $A(x, y, z)$ se déplace à $A'(x', y', z')$.

$$\overrightarrow{AA'} = \overrightarrow{AO} + \overrightarrow{OA'} = \overrightarrow{OA'} - \overrightarrow{AO} = \vec{r}' - \vec{r} = \vec{u}(u, v, w) \quad \dots\dots\dots (5-11)$$

Tel que :

$$\begin{cases} x' = x + u \\ y' = y + v \\ z' = z + w \end{cases} \quad \dots\dots\dots (5-12)$$

$$\text{Déformation sur l'axe x est : } \lim_{\Delta x \rightarrow 0} \left(\frac{\Delta u}{\Delta x} \right) = \frac{\partial u}{\partial x} \quad \dots\dots\dots (5-13)$$

$$\text{Déformation sur l'axe y est : } \lim_{\Delta y \rightarrow 0} \left(\frac{\Delta v}{\Delta y} \right) = \frac{\partial v}{\partial y} \quad \dots\dots\dots (5-14)$$

$$\text{Déformation sur l'axe z est : } \lim_{\Delta z \rightarrow 0} \left(\frac{\Delta w}{\Delta z} \right) = \frac{\partial w}{\partial z} \quad \dots\dots\dots (5-15)$$

On indique par : $\begin{cases} u \rightarrow 1 \\ v \rightarrow 2 \\ w \rightarrow 3 \end{cases}$

Comme $u(x, y, z)$, $v(x, y, z)$, $w(x, y, z)$, on peut écrire :

$$\Delta u = \frac{\partial u}{\partial x} \Delta x + \frac{\partial u}{\partial y} \Delta y + \frac{\partial u}{\partial z} \Delta z = e_{11} \Delta x + e_{12} \Delta y + e_{13} \Delta z \quad \dots\dots\dots (5-16)$$

$$\Delta v = \frac{\partial v}{\partial x} \Delta x + \frac{\partial v}{\partial y} \Delta y + \frac{\partial v}{\partial z} \Delta z = e_{21} \Delta x + e_{22} \Delta y + e_{23} \Delta z \quad \dots\dots\dots (5-17)$$

$$\Delta w = \frac{\partial w}{\partial x} \Delta x + \frac{\partial w}{\partial y} \Delta y + \frac{\partial w}{\partial z} \Delta z = e_{31} \Delta x + e_{32} \Delta y + e_{33} \Delta z \quad \dots\dots\dots (5-18)$$

$$e_{ij} = \frac{\partial u_i}{\partial x_j} \quad (i, j=1, 2 \text{ et } 3) \dots\dots\dots (5-19)$$

Les 9 grandeurs e_{ij} sont les éléments du tenseur de déplacement :

$$[e] = \begin{pmatrix} e_{11} & e_{12} & e_{13} \\ e_{21} & e_{22} & e_{23} \\ e_{31} & e_{32} & e_{33} \end{pmatrix} \quad \dots\dots\dots (5-20)$$

Ces composantes ont les significations suivantes :

e_{11} , e_{22} , e_{33} sont les allongements par unité de longueur, parallèlement à ox , oy et oz , respectivement.

e_{12} détermine la rotation de l'élément parallèle à l'axe y (2) dans la direction x (1) autour de l'axe z (3).

e_{21} détermine la rotation de l'élément parallèle à l'axe x (1) dans la direction y (2) autour de l'axe z (3). Les autres (e_{ij}) ont des significations analogues.

On décompose le tenseur (e_{ij}) en un tenseur symétrique et un tenseur antisymétrique d'une seule manière :

$$(e_{ij}) = \begin{pmatrix} e_{11} & e_{12} & e_{13} \\ e_{21} & e_{22} & e_{23} \\ e_{31} & e_{32} & e_{33} \end{pmatrix}$$

$$= \begin{pmatrix} e_{11} & \frac{1}{2}(e_{12}+e_{21}) & \frac{1}{2}(e_{13}+e_{31}) \\ \frac{1}{2}(e_{21}+e_{12}) & e_{22} & \frac{1}{2}(e_{23}+e_{32}) \\ \frac{1}{2}(e_{31}+e_{13}) & \frac{1}{2}(e_{32}+e_{23}) & e_{33} \end{pmatrix} + \begin{pmatrix} 0 & \frac{1}{2}(e_{12}-e_{21}) & \frac{1}{2}(e_{13}-e_{31}) \\ \frac{1}{2}(e_{21}-e_{12}) & 0 & \frac{1}{2}(e_{23}-e_{32}) \\ \frac{1}{2}(e_{31}-e_{13}) & \frac{1}{2}(e_{32}-e_{23}) & 0 \end{pmatrix} \dots\dots(5-21)$$

$$(e_{ij}) = \frac{1}{2}(e_{ij}+e_{ji}) + \frac{1}{2}(e_{ij}-e_{ji}) \dots\dots\dots(5-22)$$

Avec :

$$(\varepsilon_{ij}) = \frac{1}{2}(e_{ij}+e_{ji}) \dots\dots\dots(5-23)$$

$$(\omega_{ij}) = \frac{1}{2}(e_{ij}-e_{ji}) \dots\dots\dots(5-24)$$

tel que :

ω_{ij} (i ≠ j) est la partie antisymétrique du tenseur (e_{ij}) , qui représente une rotation d'ensemble sans déformation.

(ε_{ij}) est la partie symétrique du tenseur (e_{ij}) , qui représente le tenseur de déformation sans rotation. En élasticité, seul le tenseur (ε_{ij}) est utilisé.

$$|\varepsilon_{ij}| = \begin{pmatrix} \varepsilon_{11} & \varepsilon_{12} & \varepsilon_{13} \\ \varepsilon_{21} & \varepsilon_{22} & \varepsilon_{23} \\ \varepsilon_{31} & \varepsilon_{32} & \varepsilon_{33} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \varepsilon_{11} & \varepsilon_{12} & \varepsilon_{13} \\ \varepsilon_{12} & \varepsilon_{22} & \varepsilon_{23} \\ \varepsilon_{13} & \varepsilon_{23} & \varepsilon_{33} \end{pmatrix} \dots\dots\dots(5-25)$$

Les composantes diagonales de (ε_{ij}) décrivent les allongements ou les compressions. Les autres sont les cisaillements purs dans les différents plans.

5.3 Élasticité, loi de Hooke des solides isotropes :

Les propriétés élastiques d'un matériau sont décrites par une relation constitutive liant les déformations et les contraintes. Une approximation très largement utilisée est celle de la réponse linéaire introduite par Hooke (1678) valable dans la limite des faibles déformations, et pour les matériaux isotropes (Un matériau est dit isotrope si ces propriétés mécaniques ne dépendent pas de la direction choisie), cette approximation suppose la proportionnalité entre contrainte et déformation.

La courbe de déformation d'un solide isotrope traduit la relation entre les contraintes mécaniques (σ) et les déformations (ε), sa forme typique pour la traction uniaxiale d'une éprouvette cylindrique est montrée dans la figure (5.3.a).

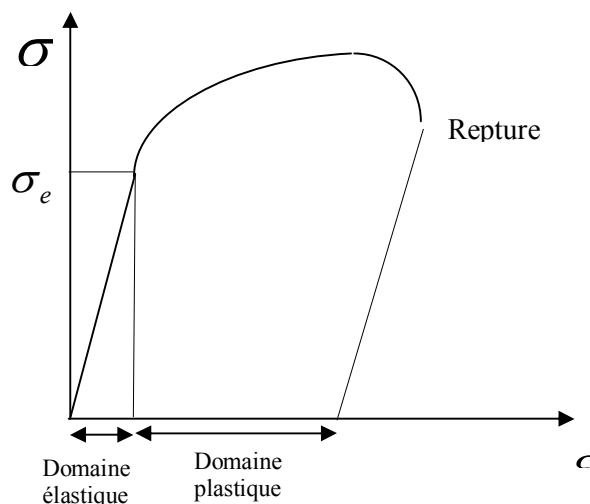


Figure 5.3.a : courbe de d'essai de traction.

-Domaine $\sigma < \sigma_e$: domaine élastique, relation linéaire entre σ et ε .

-Domaine $\sigma > \sigma_e$: domaine plastique, relation non linéaire entre σ et ε .

Dans le domaine élastique, on a la relation suivante :

$$\varepsilon = S \sigma \dots\dots\dots (5-26)$$

tel que : ε est la déformation.

σ est la contrainte.

S étant une constante, appelée coefficient d'élasticité.

Pour la traction uniaxial (suivant x) d'une éprouvette cylindrique (solide isotrope), on observe l'allongement sur l'axe x et la compression dans les directions transversales.

La déformation sur l'axe(x) est caractérisée par le module de Young E qui mesure la résistance du solide au changement de sa longueur.

$$E = \frac{\sigma x}{\varepsilon x} = \frac{\sigma_{11}}{\varepsilon_{11}} = \frac{\sigma_{11}}{\Delta l / l_0} = \frac{\sigma_{11}}{(l - l_0) / l_0} \dots\dots\dots (5-27)$$

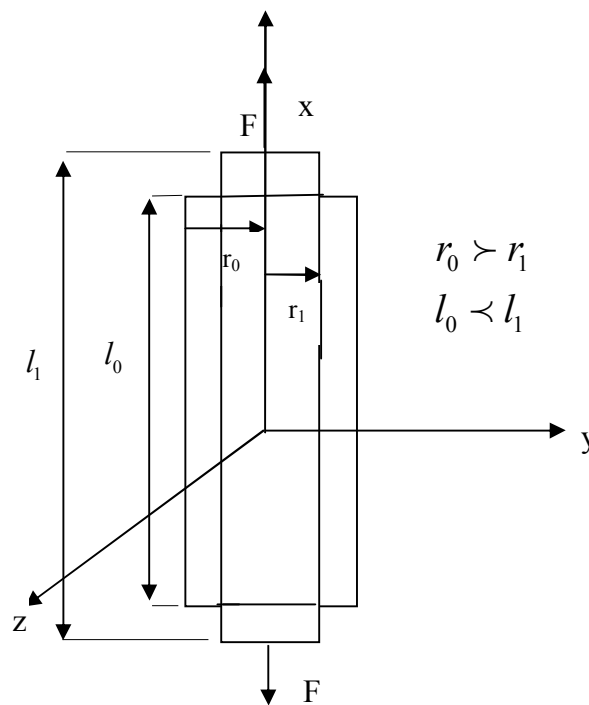


Figure 5.3.b : la traction uniaxial (suivant x) d'une éprouvette cylindrique.

La déformation transversale est caractérisée par le coefficient de Poisson défini par :

$$\nu = \left(\frac{-\Delta r / r_0}{\Delta e / e_0} \right) = \frac{-(r_1 - r_0) / r_0}{(e_1 - e_0) / e_0} \dots\dots\dots (5-28)$$

Ce coefficient permet de caractériser la traction du solide perpendiculairement à la direction de l'effort appliqué.

On définit le module de cisaillement qui mesure la résistance au mouvement de glissement

des plans à l'intérieur du solide avec les plans parallèles à ces derniers.

Dans le cas isotrope, le ν permet de relier directement le module de cisaillement G au module de Young E par la relation suivante : $G = \frac{E}{2(1+\nu)}$ (5-29)

Le module de compressibilité B mesure la résistance à une modification du volume dans les solides et donne ainsi une estimation de la réponse élastique d'un matériau à une pression hydrostatique.

$$B(V) = -V \frac{\partial p}{\partial V} = V \frac{\partial^2 E}{\partial V^2} \dots\dots\dots (5-30)$$

5. 4 La loi de Hooke généralisée

Nous avons vu qu'une contrainte homogène et une déformation homogène peuvent être représentées, en général, par un tenseur de rang 02 ; si l'on applique à un cristal une contrainte σ_{ij} , la déformation homogène ε_{ij} qui en résulte est telle que chaque composante est liée aux composantes de la contrainte par une relation linéaire. On obtient des relations de type :

$$\sigma_{ij} = \sum_{k,l} C_{ijkl} \varepsilon_{kl} \text{ (La loi de Hooke) } \dots\dots\dots (5-31)$$

$$\varepsilon_{ij} = \sum_{k,l} S_{ijkl} \sigma_{kl} \text{ (La loi de Hooke inverse) } \dots\dots\dots (5-32)$$

Par exemple :

$$\sigma_{11} = c_{1111}\varepsilon_{11} + c_{1112}\varepsilon_{12} + c_{1113}\varepsilon_{13} + c_{1121}\varepsilon_{13} + c_{1122}\varepsilon_{22} + c_{1123}\varepsilon_{23} + c_{1131}\varepsilon_{31} + \dots\dots\dots (5-33)$$

C_{ijkl} (i, j, k et l variant de 1 à 3) sont les composantes du tenseur de rigidités. Il existe huit équations semblables pour les huit composantes de σ_{ij} , donc il y a 81 coefficients C_{ijkl} et S_{ijkl} .

Les valeurs des composantes du champ des contraintes et celles de la déformation étant symétriques par rapport aux deux indices ($\sigma_{ij} = \sigma_{ji}$ et $\varepsilon_{ij} = \varepsilon_{ji}$), on trouve que les 81 coefficients C (ou S) ne prennent en réalité que 36 valeurs distinctes. En outre, l'application du premier principe de la thermodynamique à l'expression de l'énergie stockée ramène à 21

nombre des valeurs indépendantes. Les composantes C_{ijkl} et S_{ijkl} deviennent C_{ij} et S_{ij} par la transformation des indices suivants (notation de voigt).

Tenseur (ij, kl)	11	22	33	23	32	13	31	12	21
Matrice (I, J)	1	2	3	4	4	5	5	6	6

Ainsi le tenseur des contraintes $[\sigma]$ devient un vecteur σ_i tel que :

$$[\sigma] = \begin{pmatrix} \sigma_{11} & \sigma_{12} & \sigma_{13} \\ \sigma_{12} & \sigma_{22} & \sigma_{23} \\ \sigma_{13} & \sigma_{23} & \sigma_{33} \end{pmatrix} \Rightarrow (\sigma) = \begin{pmatrix} \sigma_1 & \sigma_6 & \sigma_5 \\ \sigma_6 & \sigma_2 & \sigma_4 \\ \sigma_5 & \sigma_4 & \sigma_3 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \sigma_1 \\ \sigma_2 \\ \sigma_3 \\ \sigma_4 \\ \sigma_5 \\ \sigma_6 \end{pmatrix} \dots\dots\dots (5-34)$$

Et le tenseur des déformations devient :

$$[\varepsilon] = \begin{pmatrix} \varepsilon_{11} & \varepsilon_{12} & \varepsilon_{13} \\ \varepsilon_{12} & \varepsilon_{22} & \varepsilon_{23} \\ \varepsilon_{13} & \varepsilon_{23} & \varepsilon_{33} \end{pmatrix} \Rightarrow (\varepsilon) = \begin{pmatrix} \varepsilon_1 & \frac{1}{2}\varepsilon_6 & \frac{1}{2}\varepsilon_5 \\ \frac{1}{2}\varepsilon_6 & \varepsilon_2 & \frac{1}{2}\varepsilon_4 \\ \frac{1}{2}\varepsilon_5 & \frac{1}{2}\varepsilon_4 & \varepsilon_3 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \varepsilon_1 \\ \varepsilon_2 \\ \varepsilon_3 \\ \varepsilon_4 \\ \varepsilon_5 \\ \varepsilon_6 \end{pmatrix} \dots\dots\dots (5-35)$$

Pour les coefficients C_{ijkl} : on contracte les deux premiers indices et les deux derniers indices

suitant la même correspondance que σ le tenseur des contraintes : $c_{1122} \rightarrow c_{12} = c_{21}$
 $c_{1323} \rightarrow c_{54} = c_{45}$

Pour les coefficients S_{ijkl} : on contracte encore les indices deux à deux mais en plus on pose :

$$S_{ijkl} = S_{mn} \quad \text{Si } m \text{ et } n = 1, 2 \text{ ou } 3 \quad \dots\dots\dots (5-36)$$

$$S_{ijkl} = \frac{1}{2} S_{mn} \quad \text{Si } m \text{ ou } n = 1, 2 \text{ ou } 3 \quad \dots\dots\dots (5-37)$$

$$S_{ijkl} = \frac{1}{4} S_{mn} \quad \text{Si } m \text{ et } n = 4, 5 \text{ ou } 6 \quad \dots\dots\dots (5-38)$$

Avec ces conventions, on a toujours des relations de la forme :

$$\varepsilon_i = S_{ij} \sigma_j \quad (i, j=1, 2, \dots, 6) \dots\dots\dots (5-39)$$

$$\sigma_i = C_{ij} \varepsilon_j \quad (i, j=1, 2, \dots, 6) \dots\dots\dots (5-40)$$

On obtient pour C_{ij} :

$$\begin{pmatrix} \sigma_1 \\ \sigma_2 \\ \sigma_3 \\ \sigma_4 \\ \sigma_5 \\ \sigma_6 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} C_{11} & C_{12} & C_{13} & C_{14} & C_{15} & C_{16} \\ C_{12} & C_{22} & C_{23} & C_{24} & C_{25} & C_{26} \\ C_{13} & C_{23} & C_{33} & C_{34} & C_{35} & C_{36} \\ C_{14} & C_{24} & C_{34} & C_{44} & C_{45} & C_{46} \\ C_{15} & C_{25} & C_{35} & C_{45} & C_{55} & C_{56} \\ C_{16} & C_{26} & C_{36} & C_{46} & C_{56} & C_{66} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \varepsilon_1 \\ \varepsilon_2 \\ \varepsilon_3 \\ \varepsilon_4 \\ \varepsilon_5 \\ \varepsilon_6 \end{pmatrix} \dots\dots\dots (5-41)$$

Pour S_{ij} :

$$: \begin{pmatrix} \varepsilon_1 \\ \varepsilon_2 \\ \varepsilon_3 \\ \varepsilon_4 \\ \varepsilon_5 \\ \varepsilon_6 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} S_{11} & S_{12} & S_{13} & S_{14} & S_{15} & S_{16} \\ S_{12} & S_{22} & S_{23} & S_{24} & S_{25} & S_{26} \\ S_{13} & S_{23} & S_{33} & S_{34} & S_{35} & S_{36} \\ S_{14} & S_{24} & S_{34} & S_{44} & S_{45} & S_{46} \\ S_{15} & S_{25} & S_{35} & S_{45} & S_{55} & S_{56} \\ S_{16} & S_{26} & S_{36} & S_{46} & S_{56} & S_{66} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \sigma_1 \\ \sigma_2 \\ \sigma_3 \\ \sigma_4 \\ \sigma_5 \\ \sigma_6 \end{pmatrix} \dots\dots\dots (5-42)$$

5.5 Influence des symétries

Les éléments de symétrie du cristal réduisent encore le nombre des variables indépendantes S_{ij} et C_{ij} . Pour les cristaux de symétrie cubique, le tenseur des constantes élastiques se simplifie par symétrie [1]. Donc, on ne trouve que trois valeurs distinctes C_{11} , C_{12} , C_{44} où S_{11} , S_{12} , S_{44} .

$$(S_{ij}) = \begin{pmatrix} S_{11} & S_{12} & S_{12} & 0 & 0 & 0 \\ S_{12} & S_{11} & S_{12} & 0 & 0 & 0 \\ S_{12} & S_{12} & S_{11} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & S_{44} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & S_{44} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & S_{44} \end{pmatrix} \dots\dots\dots(5-43)$$

$$(C_{ij}) = \begin{pmatrix} C_{11} & C_{12} & C_{12} & 0 & 0 & 0 \\ C_{12} & C_{11} & C_{12} & 0 & 0 & 0 \\ C_{12} & C_{12} & C_{11} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & C_{44} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & C_{44} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & C_{44} \end{pmatrix} \dots\dots\dots(5-44)$$

Dans le cas d'un cristal isotrope, on a un seul constant élastique.

$$c_{44} = \frac{1}{2}(c_{11} - c_{12}) \dots\dots\dots(5-45)$$

$$s_{44} = 2(s_{11} - s_{12}) \dots\dots\dots(5-46)$$

5.6 Relation entre les élasticités et les rigidités

Pour le système cubique, on a les relations suivantes [1] :

$$C_{11} = \frac{S_{11} + S_{12}}{(S_{11} - S_{12})(S_{11} + 2S_{12})} \dots\dots\dots(5-47)$$

$$C_{12} = \frac{-S_{12}}{(S_{11} - S_{12})(S_{11} + 2S_{12})} \dots\dots\dots(5-48)$$

$$C_{44} = \frac{1}{S_{44}} \dots\dots\dots(5-49)$$

5.7 Méthode de calcul

Nos calculs des constantes élastiques à partir de l'énergie totale repose sur la méthode développée par M. Mehl détaillée dans la référence [2], qui consiste à imposer la conservation du volume de l'échantillon sous l'effet de la pression.

Pour calculer la différence des modules d'élasticité, $C_{11} - C_{12}$, on applique un tenseur de contrainte orthorhombique à volume conservé donné par l'expression suivant :

$$\bar{\varepsilon} = \begin{pmatrix} \delta & 0 & 0 \\ 0 & -\delta & 0 \\ 0 & 0 & \frac{\delta^2}{(1-\delta^2)} \end{pmatrix} \dots\dots\dots (5 - 50)$$

Où δ est la contrainte appliquée.

L'application de cette contrainte influe sur l'énergie totale :

$$E(\delta) = E(-\delta) = E(0) + (C_{11} - C_{12}) V \delta^2 + O[\delta^4] \dots\dots\dots (5 - 51)$$

Avec $E(0)$ est l'énergie du système à l'état initial (sans contrainte), V est le volume de la cellule unitaire.

Par ailleurs, pour un cristal cubique isotrope, le module de compressibilité est lié aux constantes C_{ij} suivant l'équation [3] :

$$B = \frac{1}{3} (C_{11} + 2 C_{12}) \dots\dots\dots (5 - 52)$$

Pour le coefficient C_{44} , on utilise un tenseur de contrainte monoclinique à volume conservé donné par l'expression suivant :

$$\bar{\varepsilon} = \begin{pmatrix} 0 & \frac{\delta}{2} & 0 \\ \frac{\delta}{2} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & \frac{\delta^2}{(4-\delta^2)} \end{pmatrix} \dots\dots\dots (5 - 53)$$

La forme finale de ce tenseur diagonale est donnée par :

$$\bar{\varepsilon} = \begin{pmatrix} \frac{\delta}{2} & 0 & 0 \\ 0 & \frac{-\delta}{2} & 0 \\ 0 & 0 & \frac{\delta^2}{(4-\delta^2)} \end{pmatrix} \dots\dots\dots (5-54)$$

L'énergie totale devient :

$$E(\delta) = E(-\delta) = E(0) + \frac{1}{2} C_{44} V \delta^2 + O[\delta^4] \dots\dots\dots (5-55)$$

En combinant les équations (5-51) et (5-52), on peut déterminer facilement les deux constantes élastiques C_{11} et C_{12} , alors que la troisième constante élastique C_{44} est déduite directement de l'équation (5-55).

5. 8 Résultats et discussions

Les valeurs des constantes élastiques des composés LiZnN, LiZnP et LiZnAs calculés par l'utilisation de la LDA et GGA, sont énumérées dans le Tableau 5.1. Il faut noter que les constantes élastiques de ces composés n'ont pas été mesurés expérimentalement pour comparaison. Nos résultats obtenus sont en accord avec ceux qui ont été trouvés par d'autres calculs [4,5] qui utilisent pour le terme d'échange et de corrélation la même approximation (la LDA et GGA) dans leurs calculs.

Les matériaux étudiés sont caractérisés par une grande valeur de C_{11} par rapport à C_{12} et C_{44} , signifiant qu'ils sont plus résistants à la compression unidirectionnelle qu'aux déformations de cisaillement. Les valeurs des constantes élastiques diminuent en allant de LiZnN à LiZnP à LiZnAs; ceci indique que LiZnN est plus rigide que LiZnP et LiZnP est plus rigide que LiZnAs.

A partir des constantes élastiques nous obtenons le paramètre d'anisotropie A [6] donné par l'expression :

$$A = \left(\frac{2C_{44}}{C_{11} - C_{12}} \right) \dots\dots\dots (5-56)$$

Pour un cristal isotropique A est égal à 1, tandis qu'une autre valeur supérieure ou inférieure à 1 signifie qu'il s'agit d'un cristal anisotrope. L'importance de la déviation de 1 est une mesure

du degré d'anisotropie élastique possédé par le cristal. D'après les valeurs de A listées dans le Tableaux (5.1), en utilisant les approximations GGA08(LDA) (LiZnN $A=0,64$ ($A=0,68$), LiZnP $A=1,44$ ($A=1,52$) et LiZnAs $A=1,54$ ($A=1,67$)) nous pouvons observer que les valeurs du A de ces composés n'approchent pas à 1, ce qui signifie que ces composés sont anisotropes.

Tableau 5.1: Les constants élastiques (C_{11} , C_{12} , C_{44} (en GPa), le module de Young (E (en GPa), le module de cisaillement (G (en GPa)), le paramètre d'anisotropie A, le coefficient de poisson (ν), les coefficients du Lamé's (μ et λ) et le rapport B/G pour LiZnN, LiZnP et LiZnAs en utilisant les approximations LDA et GGA08

System	C_{11}	C_{12}	C_{44}	$G=\mu$	E	ν	λ	A	B/G
LiZnN									
GGA08	289,66	45,121	78,88	94,08	226,22	0,202	63,91	0,64	1,345
LDA	315,62	54,085	89,17	103,9	250,50	0,204	71,93	0,68	1,358
Expt.									
Autres	323 ^a	57 ^a	114 ^a						
calculs	315 ^b	50 ^b	90 ^b		301 ^b	0,138 ^b			
LiZnP									
GGA08	133,98	38,941	68,83	59,33	139,06	0,172	31,06	1,44	1,190
LDA	143,87	44,055	76,31	64,37	151,16	0,174	34,41	1,52	1,201
Expt.									
Autres	149 ^a	47 ^a	76 ^a						
calculs	145 ^b	41 ^b	75 ^b		127 ^b	0,219 ^b			
LiZnAs									
GGA08	111,01	35,375	58,35	49,03	115,84	0,181	27,89	1,54	1,235
LDA	118,60	41,012	64,97	52,83	125,45	0,187	31,65	1,67	1,265
Expt.									
Autres	120 ^a	40 ^a	70 ^a						
calculs	123 ^b	40 ^b	65 ^b		104 ^b	0,244 ^b			

^a Réf. [4], ^b Réf. [5].

La stabilité mécanique d'un système de structure cubique nécessite que les trois constantes élastiques indépendantes C_{11} , C_{12} et C_{44} obéissent les conditions de Born et Huang [7,8] suivantes :

$$C_{11} - C_{12} > 0 ; C_{11} > 0, C_{44} > 0 ; (C_{11} + 2C_{12}) > 0 \dots\dots\dots (5-57)$$

D'après nos résultats, nous constatons que les critères de stabilité sont satisfaits pour ces composés ; par conséquent ces composés sont élastiquement stables à $P = 0$ GPa.

On peut obtenir d'autres propriétés élastiques importantes pour les différentes applications technologiques et fournissent une description fondamentale du comportement mécanique d'un matériau.

ν : le coefficient de Poisson qui permet de caractériser la traction du solide perpendiculairement à la direction de l'effort appliqué .

E : le module de Young qui mesure la résistance du solide au changement de sa longueur.

G : le module de cisaillement qui mesure la résistance au mouvement du glissement des plans à l'intérieur du solide avec les plans parallèles à ces derniers.

à partir des équations suivantes [3]:

$$\nu = \frac{1}{2} \left[\frac{(B - (2/3)G)}{(B + (1/3)G)} \right] \dots\dots\dots (5-58)$$

$$E = \frac{9GB}{G + 3B} \dots\dots\dots (5-59)$$

$$\text{Tel que : } B = \frac{1}{3}(C_{11} + 2C_{12}) \dots\dots\dots (5-60)$$

B est le module de compressibilité qui mesure la résistance à une modification du volume dans les solides et donne ainsi une estimation de la réponse élastique d'un matériau à une pression hydrostatique, B' sa dérivée par rapport à la pression.

Il existe deux méthodes pour le calcul du module de cisaillement isotrope d'un matériau monophasique, polycristallin et statistiquement isotrope, définies par Voigt en 1928 [9] et Reuss en 1929 [10].

La méthode de Voigt correspond à l'application d'une contrainte uniforme (σ) sur la maille, et donne le module de cisaillement comme fonction des constantes élastiques :

$$G_V = \frac{1}{5}(C_{11} - C_{12} + 3C_{44}) \text{ (dans le cas d'un système cubique)} \dots\dots\dots (5-61)$$

La méthode de Reuss correspond à l'application d'une déformation uniforme (ε) de la maille, et donne le module de cisaillement comme fonction des constantes élastiques :

$$\frac{5}{G_R} = \frac{4}{(C_{11} - C_{12})} + \frac{3}{C_{44}} \dots\dots\dots (5-62).$$

Le module de cisaillement G est donné d'après l'approximation de Hill [11] par la moyenne arithmétique de G_V et G_R :

$$G = \frac{1}{2}(G_V + G_R) \dots\dots\dots (5-63)$$

Nos résultats concernant les modules de Young (E), le module de cisaillement (G) et le coefficient de Poisson (ν) des trois composés en utilisant la LDA et GGA08 sont énumérés dans le Tableau 5.1. D'après ces résultats, on voit clairement que E et G de LiZnN sont plus grands que ceux de LiZnP et ces derniers sont plus grands que ceux de LiZnAs, donc LiZnN est plus résistant à la traction et au cisaillement que LiZnP et LiZnAs. Les résultats présentés dans le tableau 5.1 pour les trois composés confirment que les valeurs obtenues pour le module de Young E sont élevées, donc nos matériaux sont rigides.

Pour déterminer si un matériau est fragile ou ductile, Pugh [12], a proposé la relation empirique ($B/G=1.75$) reliant le module de compressibilité B au module de cisaillement. Pour $B/G > 1.75$, le matériau est ductile, autrement, pour $B/G < 1.75$, le matériau est fragile. Les valeurs du rapport B/G pour les trois composés sont énumérés dans le Tableau 5.1. D'après ces résultats, on voit clairement que B/G est inférieure à 1,75 en utilisant les approximations GGA08(LDA) pour (LiZnN $B/G=1,345$ ($B/G=1,358$), LiZnP $B/G=1,190$ ($B/G=1,201$) et LiZnAs $B/G=1,235$ ($B/G=1,265$)), ce qui classifies comme matériaux fragiles.

5. 9 Température de Debye

Nous avons calculé la température de Debye θ_D de LiZnN, LiZnP et LiZnAs à partir de la vitesse moyenne du son v_m , calculée à partir des modules élastiques, en utilisant l'équation (5 – 64) [13] :

$$\theta_D = \frac{h}{k_B} \left[\frac{3n}{4\pi V_a} \right]^{1/3} v_m \dots\dots\dots (5- 64)$$

Où h est la constante de Planck, k_B est la constante de Boltzmann, V_a est le volume atomique et n est le nombre d'atomes par unité de volume. La vitesse moyenne du son dans nos

composés est donnée par l'équation (5 – 65) [14] :

$$v_m = \left[\frac{1}{3} \left(\frac{2}{v_t^3} + \frac{1}{v_l^3} \right) \right]^{-1/3} \dots\dots\dots (5 - 65)$$

Où v_l et v_t sont les vitesses longitudinale et transversale du son obtenues en utilisant le module de cisaillement G et le module de compressibilité B à partir des équations de Navier [3] (5 – 66) et (5 – 67), respectivement :

$$v_l = \left(\frac{3B + 4G}{3\rho} \right)^{1/2} \dots\dots\dots (5- 66)$$

$$v_t = \left(\frac{G}{\rho} \right)^{1/2} \dots\dots\dots (5 - 67)$$

Où ρ est la densité des composés obtenue à partir des constantes du réseau et des masses moléculaires du cristal.

Nos calculs sont représentés dans le Tableau 5.2 pour LiZnN, LiZnP et LiZnAs en utilisant l'approximation LDA et GGA08. Il faut noter qu'il n'existe pas de données expérimentales en littérature pour pouvoir les comparer avec nos résultats. D'après le tableau (5.2), on peut remarqué que les vitesses d'ondes élastiques décroissent en valeurs de LiZnN, LiZnP à LiZnAs, décroissent dans le sens de la croissance de la densité ρ en utilisant les approximations GGA08(LDA) pour (LiZnN $\rho = 5,20638$ (g/cm³) ($\rho = 4,99743$ (g/cm³)), LiZnP $\rho = 4,99011$ (g/cm³) ($\rho = 4,78509$ (g/cm³)) et LiZnAs $\rho = 5,30148$ (g/cm³) ($\rho = 5,11827$ (g/cm³))). La température de Debye varie dans le même ordre que la vitesse moyenne, elle diminue dans l'ordre suivant LiZnN, LiZnP et LiZnAs, donc LiZnN possède la plus grande température de Debye que ceux LiZnP et LiZnAs.

Tableau 5.2 : Calcul la vitesse longitudinale v_l (m/s), la vitesse transversale v_t (m/s) , la vitesse moyenne v_m (m/s) et la densité ρ (g/cm³) calculées à partir des modules élastiques, la température Debye θ_D (K) calculée à partir de la vitesse moyenne du son pour LiZnN, LiZnP et LiZnAs en utilisant l'approximations LDA et GGA08.

Systems	v_l (m/s)	v_t (m/s)	v_m (m/s)	θ_D (K)	ρ (g/cm ³)
LiZnN					
LDA	7012	4657	5100	701	4,99743
GGA-08	7335	4467	4935	715	5,20638
LiZnP					
LDA	5130	3202	3526	545	4,78509
GGA-08	5245	3253	3586	527	4,99011
LiZnAs					
LDA	4312	2638	2912	420	5,11827
GGA-08	4387	2678	2957	408	5,30148

5.10 Vitesses d'ondes élastiques

A partir des constantes élastiques anisotrope C_{ij} , nous pouvons calculer les vitesses d'ondes élastiques de nos composés suivant les directions principales [100], [110] et [111] de la maille cristalline. Ces ondes sont données par la résolution de l'équation (5 – 68) de Christoffel [15] :

$$(C_{ijkl}.n_j.n_k - \rho v^2 \delta_{il})u_l = 0 \quad \dots\dots\dots (5 - 68)$$

Où C_{ijkl} est le tenseur des constantes élastiques, n est la direction de propagation des ondes, ρ est la densité du matériau, u est la polarisation de l'onde et v est la vitesse de l'onde. Les solutions de cette équation sont de deux types : une vitesse longitudinale avec la polarisation

parallèle à la direction de propagation (v_l) et deux vitesses transversales (v_{t1} et v_{t2}) avec la polarisation perpendiculaire à n . Pour un système cubique, les vitesses d'ondes propageant suivant les directions principales [100], [110] et [111] sont données par les relations suivantes:

- suivant [100] : $v_l^{100} = \sqrt{C_{11}/\rho}$ et $v_t^{100} = \sqrt{C_{44}/\rho}$.
- suivant [110] : $v_l^{110} = \sqrt{(C_{11} + C_{12} + 2C_{44})/(2\rho)}$, $v_{t_1}^{110} = \sqrt{C_{44}/\rho}$, $v_{t_2}^{110} = \sqrt{(C_{11} - C_{12})/(2\rho)}$.
- suivant [111] : $v_l^{111} = \sqrt{(C_{11} + 2C_{12} + 4C_{44})/(3\rho)}$ et $v_t^{111} = \sqrt{(C_{11} - C_{12} + C_{44})/(3\rho)}$.

Les valeurs calculées pour les vitesses d'ondes élastiques anisotropes pour LiZnN, LiZnP et LiZnAs à P = 0GPa sont listées dans le tableau 5.3. On peut remarquer, à partir de ce tableau, que les ondes élastiques longitudinales sont plus rapides suivant la direction [100] et les ondes transversales se propagent plus lentement suivant la directions [110] pour les trois composés. Il faut noter qu'il n'existe pas de données expérimentales en littérature pour les trois composés pour pouvoir les comparer avec nos résultats. Nos résultats sont en bon accord avec les données théoriques cités dans les références [4] .

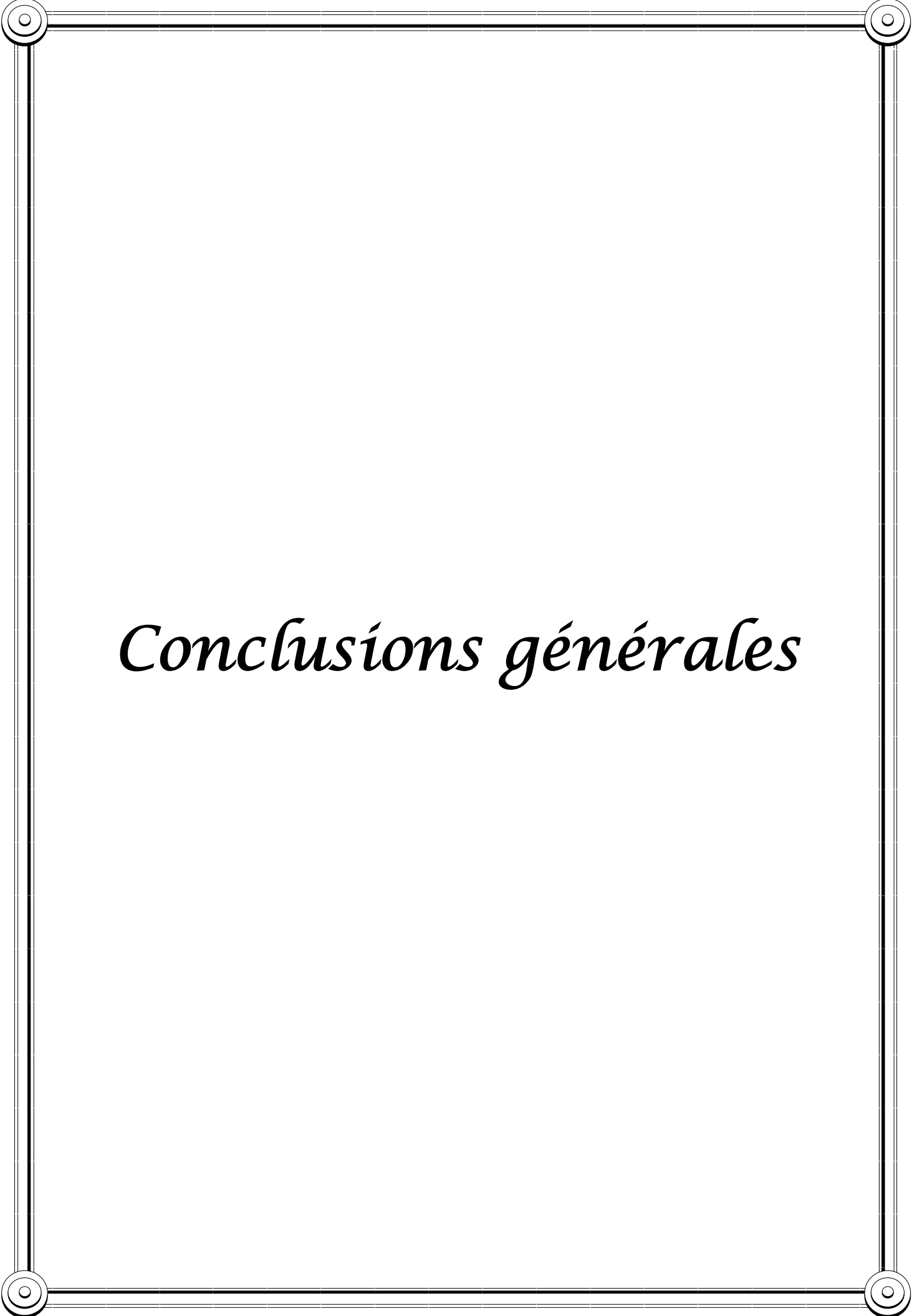
Tableau 5.3: Vitesses d'ondes élastiques anisotropes (en m/s) suivant différentes directions de propagation pour LiZnN, LiZnP et LiZnAs, calculées avec la LDA.

System	v_L^{100}	v_T^{100}	v_L^{110}	v_{T1}^{110}	v_{T2}^{110}	v_L^{111}	v_T^{111}
LiZnN							
GGA08	7613	3973	7020	3973	4946	6810	4644
LDA	7785	4138	7254	4138	5011	7068	4738
Autres calculs	7900 ^a	4710 ^a	7670 ^a		5070 ^a	7600 ^a	4950 ^a
LiZnP							
GGA08	6017	4313	6478	4313	3583	6625	3842
LDA	6114	4453	6652	4453	3601	6821	3906
Autres calculs	6200 ^a	4420 ^a	6700 ^a		3610 ^a	6860 ^a	3900 ^a
LiZnAs							
GGA08	4816	3492	5243	3492	2811	5377	3055
LDA	4875	3608	5386	3608	2788	5546	3085
Autres calculs	4900 ^a	3750 ^a	5490 ^a		2830 ^a	5670 ^a	3170

^aRef [4].

Bibliographies

- [1] J . F. Nye , Physical Properties of Crystals , Clarendon: Oxford (1957).
- [2] M . J. Mehl . Phys . Rev. B 47 (1933) 2493.
- [3] E . Schreiber , O . L .Anderson and N . Soga , << Elastic Constants and their Measurement >>. McGraw-Hill, New York, (1973).
- [4] F. Kalarasse , B . Benecer , J . Phys. Chem Solids 67(2006) 846.
- [5]A. Bouhemadou, R . Khenata , F. Zerarga . Solid State Communi141(2007)288–291.
- [6] C. Zener . Elasticity and anelasticity of metals . Chicago:University of Chicago Press (1948).
- [7] M. Born, *Proc. Cambridge Philos. Soc.*, 36, 160 (1940).
- [8] M . Born et K . Huang , *Dynamical Theory of Crystal Lattices*, édité par Clarendon, Oxford (1956).
- [9] W. Voigt. *Lehrburch der Kristallphysik* . Leipzig: Teubner; 1928.
- [10] A. Reuss , Z . Angew . Math . Mech . 9 (1929) 49.
- [11] R . Hill . Proc . Phys . Soc . A 65 (1952) 349.
- [12] S. F. Pugh , Phil . Mag . 45 (1954) 823.
- [13] P. Wachter, M. Filzmoser, J. Rebizant , Physica B 293 (2001) 199.
- [14] O. L . Anderson , J . Phys . Chem . Solids24(1963)909.
- [15] D . Royer, E . Dieulesaint , Elastic Waves in Solids , Masson , Paris , 1996 (in French).



Conclusions générales

Conclusion générale

Dans la présente mémoire de master, nous avons présenté une étude *ab-initio* des propriétés structurales, électroniques et élastiques des composés LiZnX ($X = \text{N}, \text{P}$ et As), par la méthode FP-(L) APW+lo, dans le cadre de la DFT, implémentée dans le code Wien2K. Nous avons utilisé l'approximation de la densité locale (LDA) et l'approximation du gradient généralisé (GGA) pour le terme du potentiel d'échange et de corrélation (XC) pour calculer les propriétés structurales et élastiques, bien que, pour les propriétés électroniques (structure du bande (les gaps), Densité d'états électroniques (DOS)) on a utilisé LDA, GGA et MBJ.

1. Propriétés structurales:

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

2. Propriétés électroniques:

- Nos calculs montrent que LiZnN ont de gap direct et que LiZnP , LiZnAs ont des gaps indirects. Les valeurs calculées des gaps de ces composés en utilisant la LDA et la GGA sont en accord avec ceux d'autres calculs *ab-initio*.
- L'utilisation de la MBJ a apporté une amélioration pour le calcul de gaps comparativement à la LDA et la GGA.
- Le calcul de la densité d'état DOS totale et partielle PDOS donne une explication détaillée de la contribution des différentes orbitales.

3. Propriétés élastiques:

- Les valeurs élevées de C_{11} par rapport à C_{12} et C_{44} , montrent que les trois composés sont plus résistants à la compression unidirectionnelle qu'aux déformations de cisaillement.

- Nous avons trouvé que le C_{11} est la constante la plus grande pour les trois composés, donc , les directions $\langle 100 \rangle$ sont les directions les plus denses, cela indique que les déformations suivant les axes $\langle 100 \rangle$ sont les plus difficiles.
- D'après les valeurs de A (LiZnN (A= 0,68), LiZnP (A=1,52) et LiZnAs (A=1,67)) nous pouvons observer que les valeurs du A de ces composés n'approchent pas à 1, ce qui signifie que ces composés sont caractérisés par une profonde anisotropes.
- On a trouvé que les trois constantes élastiques indépendantes C_{11} , C_{12} et C_{44} obéissent aux conditions de stabilités de Born et Huang, donc nos composés sont mécaniquement stable sur la gamme de la pression étudiée.
- Les valeurs calculées de B/G et basant sur la proposition de Pugh, on a montré que LiZnN, LiZnP et LiZnAs doivent être classés comme des matériaux fragiles.
- Nous avons calculé la température de Debye θ_D LiZnN, LiZnP et LiZnAs à partir de la vitesse moyenne du son v_m , calculée à partir des modules élastiques.