

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

FACULTE DES SCIENCES
DEPARTEMENT DE PHYSIQUE
N° : PhAPP 07/2019



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

Mémoire présenté pour l'obtention
Du diplôme de Master Académique

Par : DEFDEF IMANE

Intitulé

**Etude des propriétés structurales, électroniques et
élastiques du semi-conducteur CdSnAs_2**

Soutenu le 04 / 07 /2019 devant le jury composé de :

Z.CHARIFI	Université Mohamed Boudiaf - M'sila	Président
H.BAAZIZ	Université Mohamed Boudiaf - M'sila	Rapporteur
K.BOUFARECHE	Université Mohamed Boudiaf - M'sila	Examineur
T.GHELLAB	Université Mohamed Boudiaf - M'sila	Examineur

Année universitaire : 2019/2018

Remerciements

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

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

Je remercie vivement «**Charifi Zoulikha**», «**Boufareche Karim**», «**Ghellab Torkia** » et«**Baaziz Hakim**».

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

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

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

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

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

Dédicaces

Je dédie ce travail

*A mes parents qui ont toujours été là pour
moi tout au*

long de mes études.

A mes frères et mes sœurs.

A toute la famille DEFDEF.

*A mes amis et tous ceux qui me sont
chers.*

*A tous ceux qui ont contribué de loin ou
de près à ce
travail.*

Defdef Imane



Sommaire

Sommaire

<i>Introduction générale</i>	01
Références.....	03

Chapitre I: Les chalcopyrites

I.1. Introduction	04
I.2. Structure des matériaux chalcopyrite.....	04
I.3. Les chalcopyrites dans l'optique non linéaire des matériaux étudiés.....	04
I.3.1. Les chalcopyrites et l'optique non linéaire	04
I.3.2. Les structures à environnement tétraédrique	06
I.3.2.1 Les chalcopyrites de type III-III-V2 et III2-V-V	06
I.3.2.2 Les chalcopyrites effectives (défaut chalcopyrites).....	07
Références	08

Chapitre II: La théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)

II.1. Introduction.....	10
II.2. L'équation de Schrödinger	10
II.3. L'approximation de Born-Oppenheimer et adiabatique	13
II.4. Approximation des électrons indépendants.....	15
II.4.1. Approximation de Hartree (1928)	15
II.4.2. Approximation de Hartree- Fock.....	16
II.5. Théorie de la fonctionnelle de la densité	17
II.5.1. Théorème de Hohenberg et Kohn	18
II.5.1. a- Premier théorème de Hohenberg et Kohn	18
II.5.1. b- Deuxième théorème de Hohenberg et Kohn	21
II.5.2. Les équations de Kohn-Sham	23
II.5.3. Fonctionnelle d'échange et corrélation	26
II.5.3.1. L'approximation de la densité Locale (LDA).....	26

II.5.3.2. L'approximation de gradient généralisé (GGA)	27
II.5.3.3. L'approximation EV-GGA	28
II.5.3.4. L'approximation mBJ	28
II.5.4. Résolution des équations de Kohn-Sham (le cycle auto-cohérent)	30
Références	33


**Chapitre III: Méthode des Ondes Planes Augmentées et Linéarisées
(FP-LAPW)**

III.1. Introduction.....	34
III.2 Méthode des ondes planes augmentées linéarisées (FP-LAPW).....	35
III.2.1. Méthode des ondes planes augmentées (APW)	35
III.2.2. Principe de la méthode LAPW	37
III.3. Les rôles des énergies de linéarisation E_l	39
III.4. Constructions des fonctions radiales	40
III.5. Développement en orbitales locales	40
III.5.1. La méthode LAPW+LO	40
III.5.2. Méthode APW+LO	41
III.6. Concept de la méthode FP-LAPW	42
III.7. Les fenêtres d'énergies multiples	42
III.8. Le code Wien2k	43
Références	46

Chapitre IV: Résultats et discussion

IV.1. Introduction.....	48
IV.2. La structure cristalline des composés CdSnAs ₂	48
IV.3. Détails de calcul	49
IV.4. Les Propriétés Structurales	51
IV.4.1. Détermination des paramètres structuraux	51
IV.5. Les Propriétés électroniques du composé CdSnAs ₂	53
IV.5.1. La structure de bande d'énergie	54
IV.5.2. Gap énergétique	57
IV.5.3. La densité d'états électronique	58

IV.6. Les Propriétés élastiques	61
IV.6.1. Rappel d'élasticité	62
IV.6.2 Les constants élastiques	65
Références.....	68
<i>Conclusion générale</i>	70
Liste des tableaux	
Liste des figures	
Résumé	



*Liste des
tableaux et
des figures*

Liste des Figures

N°	Titre	Page
Figure .II.1	Le diagramme du calcul self consistant de la Théorie Fonctionnelle de la Densité.	6
Figure .III.1	Potentiel cristallin d'un réseau carré (a) potentiel total et (b) potentiel muffin-tin.	7
Figure .III.2	Schéma de la répartition de la maille élémentaire en sphères atomiques et en région interstitielle.	8
Figure .III.3	les fenêtres d'énergie multiple.	11
Figure .III.4	l'organigramme des programmes du code Wien2K.	12
Figure .IV.1	La structure cristalline du CdSnAs ₂ .	14
Figure .IV.2	La variation de l'énergie en fonction du volume du CdSnAs ₂ Calculée par l'approximation GGA.	15
Figure .IV.3	La variation de l'énergie en fonction du volume du CdSnAs ₂ Calculée par l'approximation LDA.	16
Figure .IV.4	La première zone de Brillouin de structure.	17
Figure .IV.5	La structure de bandes de CdSnAs ₂ par l'approximation GGA.	18
Figure .IV.6	La structure de bandes de CdSnAs ₂ par l'approximation LDA.	19
Figure .IV.7	La structure de bandes de CdSnAs ₂ par l'approximation mBj GGA.	40
Figure .IV.8	La structure de bandes de CdSnAs ₂ par l'approximation mBj LDA.	42
Figure .IV.9	La structure de bandes de CdSnAs ₂ par l'approximation EV-GGA.	52
Figure .IV.10	La densité d'états électronique du CdSnAs ₂ calculée par l'approximation GGA.	56
Figure .IV.11	La densité d'états électronique du CdSnAs ₂ calculée par l'approximation LDA.	63
Figure .IV.12	La densité d'états électronique du CdSnAs ₂ calculée par l'approximation mBj GGA.	67
Figure .IV.13	La densité d'états électronique du CdSnAs ₂ calculée par l'approximation mBj LDA.	69

Figure. IV.14	La densité d'états électronique du CdSnAs ₂ calculée par l'approximation EV-GGA.	71
----------------------	---	-----------

Liste des Tableaux

N°	Titre	Page
Tableau. IV.1	Les valeurs de $R_{mt}^{min} * K_{max}$, K , R_{mt} pour CdSnAs2.	10
Tableau. IV.2	Le paramètre du réseau a(A), le module de compressibilité B(GPa), et sa dérivées B', ainsi que l'énergie minimale E(Ry) calculées par les approximations GGA et LDA.	16
Tableau. IV.3	Les valeurs des gaps énergétique pour le composé CdSnAs2 calculée par les approximations GGA, LDA, mBj GGA, mBj LDA et EV-GGA en eV.	62
Tableau. IV.4	Les constantes élastiques C_{11} , C_{12} , C_{13} , C_{33} , C_{44} , C_{66} en GPa et les deux facteurs d'anisotropies A_1 et A_2 du composé CdSnAs2 calculées par l'approximation LDA.	65
Tableau. IV.5	Modules d'élasticité B_V , B_R , B_H , G_V , G_R , G_H , E_V , E_R , E_H , σ_V , σ_R , σ_H Pour CdSnAs2 en utilisant l'approximation LDA.	73



***Introduction
Générale***

Introduction générale :

Les matériaux solides peuvent être classés en trois groupes : les isolants, les semi-conducteurs et les conducteurs. Exceptionnellement les semi-conducteurs constituent une classe bien définie avec des propriétés physiques et optiques particulières qui sont les sources d'intérêt au plan de la connaissance fondamentale et d'application. Ces deux facteurs indissociables font l'importance de ces matériaux malgré le nombre limité d'éléments et de composés semi-conducteurs. Connus pour leurs propriétés électroniques et optiques, les semi-conducteurs interviennent dans tous les équipements électriques, électroniques et optiques [1].

L'étude des propriétés microscopiques d'un système physique nécessite la résolution de l'équation de Schrödinger [2], équation fondamentale de la mécanique quantique. Dans notre cas, lorsque le système étudié est composé d'un grand nombre d'atomes en interaction, la résolution analytique de l'équation de Schrödinger devient impossible. Néanmoins certaines méthodes de calcul numérique permettent d'accéder à une solution de cette équation fondamentale (au prix de certaines approximations) et pour des systèmes de plus en plus grands. Les méthodes de calcul, dites ab-initio (ou de premiers principes) proposent de résoudre l'équation de Schrödinger sans paramètre ajustable. Théoriquement, seul le nombre d'atomes et leur numéro atomique est nécessaire. Ces méthodes de calcul peuvent se regrouper en deux grandes familles. D'une part les méthodes Hartree-Fock (HF) et post-Hartree-Fock utilisées principalement par les chimistes, et d'autre part les méthodes basées sur la théorie de la fonctionnelle de la densité DFT de plus utilisées par les physiciens [3]. Elles sont aussi un outil de choix pour l'étude de certains effets difficiles ou impossibles à 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 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. La DFT est basé sur le théorème de Hohenberg et Kohn (1964) 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-LAPW 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 [4]. Nous utilisons le code WIEN2K dont lequel la méthode FP-LAPW est implémentée. Le nombre d'utilisateurs de ce code à l'échelle mondiale ne cesse

d'augmenter grâce aux différentes approximations quantiques qui sont introduite au fur et à mesure dans le code. Cette méthode est très utilisée pour simuler les propriétés structurales, électroniques et optiques.

Ce mémoire à pour but de contribuer à la détermination des propriétés structurales, électroniques et élastiques des semi-conducteurs II-IV-V₂ tel que cadmium (II),tin(IV) arsenide(V₂) (CdSnAs₂), c'est la famille des chalcopyrite.

La présentation de ces travaux va s'articuler autour de plusieurs chapitres. **Le premier chapitre** on présente de manière générale les matériaux de la famille des chalcopyrites.

Dans **le second chapitre**, décrit les différentes méthodes de calcul. Un rappel de principe de la théorie de la densité fonctionnelle (DFT) ainsi que le principe de l'approximation de gradient généralisé GGA et l'approximation de la densité local (LDA). Au **troisième chapitre** nous présentons le formalisme de la méthode des ondes planes augmentées linéarités (LAPW). Dans un premier temps, on présente la méthode des ondes plane augmentées (APW), puis ses détails caractéristiques, **Le quatrième chapitre** est réservé à la présentation des résultats obtenus avec une discussion des propriétés structurales telles que (le paramètre de réseau), électroniques telles que (structure des bandes et densité d'états électronique) et élastiques telles que (les constantes élastiques) des semi-conducteurs ternaires.

Finalement, une conclusion générale et quelques perspectives sont présentées dans la dernière partie de cette thèse.

Références :

- [1] N. Madani . Mémoire de master , Université Dr. Tahar Moulay de Saida (2013).
- [2] E. Schrödinger, Ann. Phys., 79, 489, (1926) ; E. Schrödinger, Ann. Phys., 79, 361, (1926).
- [3] M. Born, R. Oppenheimer, Ann. Physik., 84, 457, (1927).
- [4] J. R. Stephens. The B2 aluminides as alternative materials in "High-Temperature Ordered Intermetallics Alloys I", Boston. M. R. S. Materials Research Society Symposium Proceedings, (1984).



Chapitre I:

Les chalcopyrites

I.1. Introduction :

Ces dernières années, plusieurs recherches sont orientées vers l'utilisation des matériaux ternaires du groupe II-IV-V₂ qui se cristallisent dans la structure chalcopyrite.

Ces composés ont attiré l'attention des physiciens en raison de leurs larges applications technologiques (les cellules solaires, diodes électroluminescentes, détecteurs).

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

I.2. Structure des matériaux chalcopyrites:

Les semi conducteurs ternaires de type Chalcopyrite (II-IV- V₂) se cristallisent dans le système cristallin tétragonal, à groupe d'espace $I\bar{4}2d$. Ils sont constitués de trois éléments : un métal de transition (le cuivre, cadmium...) et un élément de la troisième colonne tel que étain ou le gallium.... et d'un chalcogène, arsenic ou soufre....

Dans les cristaux chalcopyrites les plus idéal, le rapport c / a est approximativement égal à 2. Pour une structure idéale chalcopyrite $c = 2a$.

I.3. Les chalcopyrites dans l'optique non linéaire et présentation des matériaux étudiés :

I.3.1. Les chalcopyrites et l'optique non linéaire :

Ce paragraphe mis à part, tout ce chapitre montre qu'une voie purement théorique mène naturellement à l'optique non-linéaire. Évidemment, la valeur de cette étude serait bien mince si l'on ne disposait d'aucun moyen expérimental qui atteindrait ce régime. Ceci n'est pas le cas, depuis l'invention du laser. La première émission laser, au moyen d'un cristal de rubis, est due à Théodore Maiman, en 1960. Très vite, l'amélioration des procédés permit d'obtenir des lasers variés (en taille, en matériau, etc.) et des applications industrielles (le perçage dès 1965, le code barre en 1974, etc.).

Au début de 1969, la première interaction non linéaire mettant en jeu un cristal à structure chalcopyrite était réalisée par Goryunova et ses collaborateurs [1]. Ils ont observé la génération de second harmonique par réflexion sur plusieurs composés ternaires. Mais les rayonnements du laser à rubis utilisé et de son harmonique étant très fortement absorbés par les semi-conducteurs qu'ils étudièrent. Les résultats de leurs mesures ne donnèrent donc pas de renseignements utiles dans les plages de transparence.

Ce ne fut qu'après la démonstration expérimentale des possibilités de réaliser des interactions paramétriques à l'accord de phase que l'intérêt envers cette famille fut réellement éveillé. La possibilité de réaliser un accord de phase sur ces cristaux fut démontrée presque simultanément au cours de l'année 1970-1971 dans trois laboratoires sur trois cristaux

différents : AgGaS_2 [2] à Bagnoux (France), ZnGeP_2 [3] à Holmdel (U.S.A.) et CdGeAs_2 [4] à l'Université de Stanford (U.S.A.).

Au cours de l'année 1971-1972, Boyd et ses collaborateurs [5,6,7,8] menèrent une étude approfondie des propriétés linéaires et non linéaires optiques de plus de dix cristaux à structure chalcopyrite. Ces travaux aboutirent à une bonne connaissance des plages d'accord de phase 1 des principaux composés de la famille.

La première théorie des constants diélectriques linéaires et des susceptibilités du deuxième ordre des composés ternaires était proposée par Chemla [9,10], ainsi qu'une explication de la formule générale des chalcopyrites II-IV- V_2 [10].

Enfin, au cours de 1972, des mélanges de fréquences discrètes et continûment accordables sur des plages étendues de fréquences ont été réalisés. La conversion paramétrique la plus élevée jamais observée dans l'infrarouge moyen a été obtenue sur un cristal à structure chalcopyrite [11]. Une théorie des processus du deuxième ordre qui explique les caractéristiques particulières des composés I-III- VI_2 , faisant intervenir un métal noble a été proposée par Levin [12]. Des calculs précis des susceptibilités du deuxième ordre des composés II-IV- V_2 basés sur les orbitales moléculaires des liaisons diatomiques et l'évaluation des valeurs moyennes des multipôles dans l'états de base ont été élaborés par Scholl et Tang [13].

A titre d'exemple intéressons nous aux caractéristiques et applications du biséléiure de gallium et d'argent AgGaSe_2 . Ce cristal est, peut être, le plus intéressant de tous les composés connus en ce qui concerne les mélanges de fréquences dans l'infrarouge moyen. Ces pertes résiduelles sont très faibles et la plage de transparence est très étendue [14]. Le coefficient non linéaire de ce dernier a été mesuré relativement à celui de l'arséniure de gallium, mais aussi de manière absolue par mesure directe dans l'efficacité de conversion de la génération d'harmonique du rayonnement d'un laser à gaz carbonique à excitation transverse.

Pour les détails de l'étude expérimentale voir référence [15]. Depuis quelques années, pourtant, des percées scientifiques majeures ont permis de relancer le principe relativement ancien d'une technologie susceptible de passer outre ces difficultés et de répondre au besoin croissant en sources laser largement modulables : les « oscillateurs paramétriques optiques » (OPO).

La lumière qui en est issue présente en effet toutes les caractéristiques de la lumière laser, avec l'avantage notable que l'on peut ajuster les fréquences émises à volonté, et en atteindre d'autres inaccessibles avec les diodes.

Les propriétés optiques des OPO en font des outils remarquables pour la détection des polluants atmosphériques et autres gaz à effet de serre. Comme tous les éléments chimiques, en effet, ces derniers absorbent la lumière à des longueurs d'onde précises. L'oxyde d'azote absorbe par exemple à 4.453 micromètres, et le radical hydroxyle absorbe à 0.282 micromètre. Jusqu'alors, il était extrêmement difficile, voir impossible, de fabriquer un laser capable d'émettre exactement à ces longueurs d'onde.

Un OPO rend possible cette gageure. Les chalcopyrites sont de très bon candidat pour l'utilisation dans de tel OPO, mais avant, d'entamer l'étude des propriétés de l'optique non linéaire, il est primordiale de présenté la structure des composés étudiés, ainsi en pourra avoir une idée précise sur eux.

I.3.2. Les structures à environnement tétraédrique :

Les composés de structure de type chalcopyrite (I-II-VI₂) et (I-IV-V₂) font toujours l'objet de nombreux travaux. Ils constituent une extension naturelle des composés de structure Zinc Blende (II-VI) et (III-V) dont ils découlent cristallographiquement.

Ces matériaux de structure à empilement tétraédrique peuvent être considérés comme des dérivés polycationiques d'un composé monoatomique de la quatrième colonne du tableau périodique de Mendeleïev. La substitution cationique des composés (II-VI) et(III-V) donne lieu à des familles de composés qui possèdent de nouveau une même structure tétraédrique: la structure chalcopyrite.

En outre de ces deux familles (I-II-VI₂) et (I-IV-V₂) , il existe d'autres familles récemment étudiées par plusieurs chercheurs. Citons juste quelques exemples : les alliages ternaires ordonnés II-IV dits chalcopyrites de type (III-III-V₂) théoriquement et expérimentalement analysés par Zunger et sesco-auteurs [16,17].Ainsi que les alliages ternaires ordonnés III-V només chalcopyrites de type (III₂-V-V) et (VI₂-II-II) étudiés aussi par Zunger [16] et Tenget al. [18].

I.3.2.1 Les chalcopyrites de type III-III-V₂ et III₂-V-V :

Généralement, un composé ternaire ABX₂ ou A^{III}₂ B^V X^V , composé de mélange entre deux structures Zinc-Blende introduit un changement de groupe de symétrie du ($F\bar{4}3m$) au ($I\bar{4}2d$) caractérisant ainsi une structure quadratique chalcopyrite pour ces types de cristaux, le paramètre de maille c devrait être le double du paramètre a, or les chalcopyrites présentent, de par l'alternance des cations, des modifications structurales qui sont : un déplacement anionique u et une compression quadratique c/a. Le paramètre u n'influe que sur les distances entre premier voisin (d_{AX} et d_{BX}). De plus, en raison des différences de rayon entre les deux cations, le réseau est distordu avec une hauteur de cellule unie légèrement inférieure au double de la base. Le cristal entier se trouve compressé le long de l'axe cristallographique c. Cette compression quadratique est caractérisée par τ , tel que :

$$u = \frac{1}{4} + \frac{d_{AX}^2 - d_{BX}^2}{a^2} \quad (\text{I.1})$$

$$\tau = 2 - \frac{c}{a} \leq 0 \quad (\text{I.2})$$

Pour un chalcopyrite idéal, c'est à dire $c = 2a$, on a $\tau = 0$ et $u = 1/4$. L'écart par rapport à l'idéalité est due à la différence de la longueur de la liaison atomique entre l'A-X et la B-X, ce qui revient à dire qu'il existe une différence entre les polyèdres AX_4 et BX_4 . Les deux atomes A et B sont coordonnés par un tétraèdre d'atomes X. Les deux distances les plus importantes d_{AX} et d_{BX} sont liées à la longueur de cellule et l'atome X par sa position interne libre par la relation :

$$d_{AX} = \sqrt{a^2 u^2 + \frac{4a^2 + c^2}{64}} \quad \text{et} \quad d_{BX} = \sqrt{a^2 \left(u - \frac{1}{2}\right)^2 + \frac{4a^2 + c^2}{64}} \quad (\text{I.3})$$

I.3.2.2 Les chalcopyrites effectives (défaut chalcopyrites)

Les semi-conducteurs de type II-III₂-VI₄ ont été synthétisés pour la première fois en 1950 par Hahn [19]. Ces composés se forment dans le système des solutions solides $A^{\text{II}}C^{\text{V}}I-B^{\text{III}}_2C^{\text{V}}I_3$, lorsque le rapport des deux composés binaires est de un.

On peut classer ces composés comme des dérivés des composés binaires $A^{\text{II}}B^{\text{V}}I$ avec des atomes de substitution dont les valences sont deux et trois. La structure peut en effet être déduite par substitution successive dans la structure ZnS blende.

En doublant la structure sphalérite et en remplaçant deux atomes A^{II} par A^{I} et A^{III} , on obtient la structure chalcopyrite. A partir de cette cellule, si on remplace quatre atomes A^{I} par deux A^{II} , on obtient la maille $A^{\text{II}}B^{\text{III}}_2C^{\text{V}}I_4$. De cette façon, elle diffère de celle de la chalcopyrite par la présence de deux sites métalliques vacants [20].

Selon Hahn, la structure thologallate, avec des atomes métalliques en coordinence tétraédrique, apparaît seulement lorsqu'il existe un anion ayant un important effet de polarisation sur ces atomes. L'ordre des cations et des lacunes induit un rapport c/a supérieur à un, jusqu'à $c/a = 2$ pour le $CdAl_2Se_4$.

Les lacunes des tétraèdres, qui sont relativement petites, sont déformées pour les sélénures. L'existence de Γ_4 (D11 2d) (par rapport à Γ_4 2m) avec ordre, s'explique par une distribution plus régulière des électrons entre différents plans du réseau, donnant ainsi un caractère plus proche de celui du ZnS blende. Cette structure se caractérise par ces trois positions libres internes x, y et z

Références :

- [1] N. A. Goryunova, S. M. Ryvkin, I. M. Fishman, G. P. Shpen'kov, and I. D. Yaroshetskyii, *Soviet. Phys. Semiconductors* 2 ,1271-1274, (1969).
- [2] D. S. Chemla, P. J. Kupecek, D. S. Robertson and H. C. Smith, *Optics Communic.*, 29-31, (1971).
- [3] G. D. Boyd, E. Buehler and F. G. Storz, *Appl. Phys. Letters*. 18 , 301-304. (1971)
- [4] R. L. Byer, H. Kildal and R.S. Feigelson, *Appl. Phys. Letters*. 19 , 237-240, (1971)
- [5] G. D. Boyd, E. Buehler and W. B. Gandrud, *Appl. Phys. Letters*. 19 ,446-448, (1971)
- [6] G. D. Boyd, H. Kasper and J. H. Mcfee, *I.E.E.E. J. Q.E.* 7 ,563-573. (1971).
- [7] G. D. Boyd, E. Buehler, F. G. Storz and J. H. Wernick, *I.E.E.E. J. Q.E.* 8 ,419-426. (1972)
- [8] G. D. Boyd, H. Kasper and J. H. Mcfee and F. G. Storz,*I.E.E.E. J. Q.E.* 8, 900-908. (1972).
- [9] D. S. Chemla *Phys. Rev. Lettrs.* 26 , 1441-1444, (1971).
- [10] D. S. Chemla *Ann. Telecommunic* 27 ,311-498, (1972).
- [11] H. Kildal and J. C. Mikkelsen, *Optics. Communic.* 10 ,306-309, (1974).
- [12] B. F. Levine, *Phys. Rev.* 7B .2591-2600, (1973)
- [13] F. W. Scholl and C. L. Tang, *Phys. Rev.* 8B ,4607-4611, (1973).
- [14] H. Kildal and J.C. Mikkelsen, *Optics. Communic.* 9 ,315-318, (1973).
- [15] R. L. Byer, M. M. Choy, R. L. Herbst, D.S. Chemla and R.S. Feigelson, *Appl. Phys. Letters.* 24 ,65-68, (1974).
- [16] J. E. Jaffe and A. Zunger, *Phys Rev. B.* 29 ,1882-1906, (1984).
- [17] S.-H. Wei, L. G. Ferreira, J. E. Bernard and A. Zunger, *Phys. Rev. B* 42 ,9622-9649, (1990).
- [18] D. Teng , J. Shen, K. E. Newman and B.-L. Gu, *J. Phys. Chem. Solids* 30 ,11091128, (1991).

[19] V. H. Hahn and W. Klingler, *Z. Anorg. Chem.* 263 ,177, (1950).

[20] I Berger and D. Prochuchan, Ternary diamon like semiconductors édité par Soviet Physics Semiconductors, Consultants Bureau -New York- London ,p 80, (1969).

CHAPITRE II :

La théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)

II.1.Introduction :

Depuis l'avènement de la mécanique quantique, la description d'un système de particules en interactions (ou problème à N corps) a fait l'objet d'incessantes recherches, qui sont d'une importance extrême lorsque l'on veut décrire le plus fidèlement la structure électronique d'un solide. Le problème à N corps n'admettant pas de solution analytique,

Plusieurs méthodes ont été proposées afin de résoudre l'équation de Schrödinger.

Dans ce chapitre, nous allons développer les outils théoriques qui nous ont permis de mener l'étude structurale, électronique et élastique des semi-conducteurs, nous commençons par décrire brièvement l'approximation de Born-Oppenheimer, la théorie de Hartree et de Hartree-Fock, par la suite nous présentons la théorie de la fonctionnelle de la densité qui est basé principalement sur les théorèmes d'Hohenberg et Kohn (1964) et l'approche de Kohn et Sham (1965). Nous expliquons comment le potentiel d'échange-corrélation peut être traité à travers différentes approximations (LDA, GGA).

II.2. L'équation de Schrödinger :

La description quantique non-relativiste d'un système moléculaire ou cristallin est basée sur l'équation de Schrödinger. Une introduction à ce formalisme débute nécessairement par la présentation de l'équation de Schrödinger exacte (équation à plusieurs corps) qui sera simplifiée ultérieurement par diverses approximations de manière à ce qu'elle puisse être résolue. Le traitement de ce problème à plusieurs corps en mécanique consiste à rechercher les solutions de l'équation de Schrödinger suivante :

$$H_T \Psi(\{\vec{R}_i\}, \{\vec{r}_i\}, t) = i \frac{\partial}{\partial t} \Psi(\{\vec{R}_i\}, \{\vec{r}_i\}, t) \quad (\text{II.1})$$

Dans laquelle :

- H_T représente l'opérateur Hamiltonien total à plusieurs corps .
- la fonction d'onde $\Psi(\{\vec{R}_i\}, \{\vec{r}_i\}, t)$ est une fonction de toutes les coordonnées nucléaire et électronique et du temps ;
- $\{\vec{R}_i\}$ et $\{\vec{r}_i\}$ représentent les jeux de coordonnées nucléaire et électronique respectivement.

Pour simplifier la notation, la coordonnée de spin n'a pas été introduite. Néanmoins, il convient de noter que la fonction d'onde $\Psi(\{\vec{R}_l\}, \{\vec{r}_i\}, t)$ dépend aussi des degrés de liberté des spins électroniques.

Dans le cas des processus stationnaires, l'équation de Schrödinger indépendante du temps se simplifie selon :

$$H_T \Psi(\{\vec{R}_l\}, \{\vec{r}_i\}) = E \Psi(\{\vec{R}_l\}, \{\vec{r}_i\}) \quad (\text{II.2})$$

Où E représente l'énergie du système décrit par $\Psi(\{\vec{R}_l\}, \{\vec{r}_i\})$

Dans cette équation, l'opérateur hamiltonien total, H_T , associé à un système possédant plusieurs particules en interaction (N noyaux + M électrons) est la somme de l'opérateur énergie cinétique total, T_T , et de l'opérateur décrivant l'ensemble des interactions coulombiennes V_i :

$$H_T = T_T + V_T \quad (\text{II.3})$$

L'opérateur hamiltonien non-relativiste total (traitement non-relativiste de l'énergie cinétique) peut ainsi s'exprimer plus précisément selon l'équation :

$$H_T = T_n + T_e + V_{n-e} + V_{e-e} + V_{n-n} \quad (\text{II.4})$$

Dans laquelle les termes, V_{n-e} , V_{e-e} et V_{n-n} correspondent respectivement aux termes suivants, exprimés en unités S.I :

- énergie cinétique des N noyaux de masse M_n :

$$T_n = -\frac{\hbar^2}{2} \sum_i \frac{\nabla_{R_i}^2}{M_n} \quad (\text{II.5})$$

- énergie cinétique des M électrons de masse m_e :

$$T_e = -\frac{\hbar^2}{2} \sum_i \frac{\nabla_{r_i}^2}{m_e} \quad (\text{II.6})$$

- interaction coulombienne attractive noyau-électron :

$$V_{n-e} = -\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{i,j} \frac{e^2 Z_i}{|R_i - r_j|} \quad (\text{II.7})$$

- interaction coulombienne répulsive électron-électron :

$$V_{e-e} = \frac{1}{8\pi\epsilon_0} \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{|r_i - r_j|} \quad (\text{II.8})$$

- interaction coulombienne répulsive noyau-noyau :

$$V_{n-n} = \frac{1}{8\pi\epsilon_0} \sum_{i \neq j} \frac{e^2 Z_i Z_j}{|R_i - R_j|} \quad (\text{II.9})$$

Soit :

$$H_T = -\frac{\hbar^2}{2} \sum_i \frac{\nabla_{R_i}^2}{M_n} - \frac{\hbar^2}{2} \sum_i \frac{\nabla_{r_i}^2}{m_e} - \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{i,j} \frac{e^2 Z_i}{|R_i - r_j|} + \frac{1}{8\pi\epsilon_0} \sum_{i \neq j} \frac{e^2 Z_i}{|r_i - r_j|} + \frac{1}{8\pi\epsilon_0} \sum_{i \neq j} \frac{e^2 Z_i Z_j}{|R_i - R_j|} \quad (\text{II.10})$$

Pour un système possédant N atomes et M électrons, le problème à traiter est un problème à (N+M) particules en interaction coulombien. A titre d'exemple, un solide comporte typiquement de l'ordre de $\sim 10^{24}$ électrons de valence qui sont mutuellement en interaction et en déplacement dans le champ coulombien de $\sim 10^{24}$ cœurs d'ions qui sont également en interaction mutuelle. La complexité de ce problème serait trop importante pour qu'il puisse être résolu sans aucune simplification supplémentaire. Les trois principaux niveaux de simplification généralement utilisés sont :

- 1- L'approximation de Born-Oppenheimer (premier niveau d'approximation) ;
- 2- L'approximation Hartree-Fock ou le formalisme de la Théorie de la Fonctionnelle de la Densité (deuxième niveau d'approximation).
- 3- Les approximations inhérentes à la résolution des équations (troisième niveau d'approximation).

II.3. L'approximation de Born-Oppenheimer et adiabatique :

L'approximation de Born-Oppenheimer [1], offrant la possibilité de traiter séparément les électrons et les noyaux d'un système réel dans les calculs ab-initio, s'appuie sur l'importante différence de masse entre les électrons et les noyaux. Le rapport de la masse de l'électron sur la masse du cœur de l'ion, m_e/M_n , est en effet toujours inférieur à $5 \cdot 10^{-4}$ et est ordinairement inférieur à 10^{-5} (pour des atomes plus lourds que le calcium). Cette observation implique que les noyaux sont caractérisés par des mouvements beaucoup plus lents que les déplacements concernant les électrons du système. La différence importante de masse entre ces deux catégories de particules impose de ce fait que la relaxation électronique soit instantanée relativement aux mouvements nucléaires. En d'autres termes, cela signifie que l'échelle de temps associée aux excitations électroniques, est usuellement plus petite que celle caractérisant les ions. Par conséquent, la configuration électronique peut être considérée comme étant totalement relaxée dans son état fondamental à chaque position que les ions prennent durant leur mouvement. Cette observation offre la possibilité de découpler les mouvements nucléaires et électroniques de sorte que l'on peut envisager la séparation des variables électroniques et nucléaires. La fonction d'onde totale du système peut, dans ce cas, être écrite comme le produit d'une fonction d'onde décrivant les noyaux, $\Phi(R)$, et d'une autre fonction d'onde décrivant les électrons et ne dépendant que de façon paramétrique des positions ioniques, $\psi_R(r)$:

$$\Psi_R(\vec{R}, \vec{r}) = \Phi(\vec{R}) \Psi_R(\vec{r}) \quad (\text{II.11})$$

Où $\vec{R} = \{\vec{R}_l\}$ est le jeu de toutes les coordonnées nucléaires et $\vec{r} = \{\vec{r}_i\}$ est la même quantité pour tous les électrons contenus dans le système.

Dans cette approximation, la résolution de l'équation de Schrödinger revient à calculer les énergies électroniques pour des positions nucléaires fixées : les noyaux sont \square à prives de leur statut dynamique \square et sont réduits à une charge positive qui est devenue \square externe \square au nuage électronique. Le problème à (N+M) corps a été simplifié dans la mesure où les seules particules à considérer sont désormais les M électrons chargés négativement et se déplaçant dans le potentiel maintenant externe des noyaux. Dans le cadre de cette approximation, on peut alors considérer que les électrons peuvent être traités de façon adiabatique. Le traitement adiabatique consiste à négliger les termes couplés ($i \neq j$) non-adiabatiques (interaction électron-phonon) qui proviennent de l'opérateur cinétique des noyaux agissant sur la fonction d'onde électronique $\Psi_R(\vec{r})$. Les conséquences de cette double simplification peuvent être mesurées en évaluant l'évolution des termes contenus dans l'hamiltonien total du système et le nouvel hamiltonien issu de l'approximation de Born-Oppenheimer :

$$H_e = T_e + V_{n-e} + V_{e-e} \left(+V_{n-n} = V_{ext} = C^{ste} \right) \quad (\text{II.12})$$

Soit :

$$H_T = -\frac{\hbar^2}{2} \sum_i \frac{\nabla_i^2}{M_e} - \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{i,j} \frac{e^2 Z_i}{|R_i - r_j|} + \frac{1}{8\pi\epsilon_0} \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{|r_i - r_j|} \left(+ \frac{1}{8\pi\epsilon_0} \sum_{i \neq j} \frac{e^2 Z_i Z_j}{|R_i - R_j|} = C^{ste} \right) \quad (\text{II.13})$$

Le terme d'énergie cinétique nucléaire, indépendant des électrons, s'annule ($T_n = 0$) et la corrélation dans l'énergie potentielle attractive électron-noyau est éliminée tandis que le terme d'énergie potentielle de répulsion noyau-noyau devient une constante évaluée simplement pour une géométrie déterminée. Les parties non constantes de l'hamiltonien issues de cette approximation de Born-Oppenheimer et adiabatique sont ainsi l'énergie cinétique du gaz d'électrons, l'énergie potentielle due aux interactions électron-électron et l'énergie potentielle des électrons dans le potentiel désormais externe des noyaux. L'hamiltonien n'est de ce fait constitué que par des contributions de type électronique (mono-électronique T_e , V_{n-e} , et bi-électronique V_{e-e}). En dehors du nombre d'électrons propres au système, ces parties peuvent être considérées comme étant universelles. L'information spécifique au système – nature des noyaux et des positions atomiques – est contenue entièrement dans $V_{ext} \propto V_{n-n}$. Dans la majeure partie des systèmes, cette approximation

correspond à une simplification raisonnable étant donné que les termes négligés sont de l'ordre du rapport entre la masse électronique effective et la masse ionique m_e / M_n , et sont par conséquent inférieurs à 10^{-4} . Cet ordre de grandeur est plus faible que les erreurs commises généralement à partir des autres approximations utilisées pour résoudre l'équation de Schrödinger.

Bien que la double approximation de Born-Oppenheimer et adiabatique permet de réduire de façon significative le degré de complexité inhérent à la résolution de l'équation de Schrödinger, « l'équation électronique » restant à résoudre demeure un problème à plusieurs corps. La nouvelle fonction d'onde totale du système dépend des coordonnées de tous les électrons et ne peut pas être découpée en contributions à une seule particule en raison de leur interaction mutuelle de sorte que le problème est beaucoup trop complexe pour être résolu dans des calculs utilisant les ressources informatiques actuelles. En raison de cette difficulté, des approximations supplémentaires sont requises pour réaliser de façon effective la résolution de l'équation de Schrödinger pour les matériaux réels

II.4. Approximation des électrons indépendants :

II.4.1. Approximation de Hartree (1928) :

Le choix de fonctions d'onde le plus trivial consiste à choisir des fonctions d'onde d'essai sous la forme du produit de fonctions d'ondes spatiales individuelles orthonormées φ_i en négligeant le spin des électrons ainsi que le principe d'exclusion de Pauli:

$$\Psi_H(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_n) = \varphi(\vec{r}_1)\varphi(\vec{r}_2)\dots\varphi(\vec{r}_n) = \prod_N \varphi_N(\vec{r}_N) \quad (\text{II.14})$$

Les φ_i sont alors des solutions de l'équation effective mono électronique en utilisant les unités atomiques. On a alors :

$$\left(-\frac{1}{2} \nabla^2 + V_H(\vec{r}) + V_Z(\vec{r}) \right) \varphi_i(\vec{r}) = \varepsilon_i \varphi_i(\vec{r}) \quad (\text{II.15})$$

Avec :

$$V_H(\vec{r})\varphi_K(\vec{r}) = \left[\int \sum_{\mu} |\varphi_{\mu}(\vec{r}_j)|^2 \frac{1}{|\vec{r}-\vec{r}_j|} d^3\vec{r}_j' \right] \varphi_K(\vec{r}) = \left(\int \frac{n(\vec{r}_j)}{|\vec{r}-\vec{r}_j|} d^3\vec{r}_j' \right) \varphi_K(\vec{r}) \quad (\text{II.16})$$

Où $V_Z(\vec{r})$ est le potentiel d'interaction noyaux-noyaux et $V_H(\vec{r})$ est le potentiel de Hartree qui est aussi le potentiel coulombien classique moyen de la distribution électronique. On note que ce terme contient un terme erroné d'auto interaction électron-électron². Une fois les fonctions d'onde déterminées par processus auto cohérent, la densité électronique de l'état fondamental est donnée par :

$$\rho(\vec{r}) = \sum_{K=1}^N |\varphi_K(\vec{r})|^2 \quad (\text{II.17})$$

et l'énergie par :

$$E = \sum \varepsilon_i - E_H + E_Z \quad (\text{II.18})$$

Où E_Z est l'énergie du potentiel d'interaction noyaux-noyaux et E_H est l'énergie de Hartree et où la somme sur les ε_i porte sur les N états de plus basse énergie

$$E_H = \frac{1}{2} \sum_{i,j} \int |\varphi_i(\vec{r})|^2 |\varphi_j(\vec{r}_j')|^2 \frac{1}{|\vec{r}-\vec{r}_j|} d^3\vec{r} d^3\vec{r}_j' = \frac{1}{2} \int \frac{n(\vec{r}_j)n(\vec{r})}{|\vec{r}-\vec{r}_j|} d^3\vec{r} d^3\vec{r}_j' \quad (\text{II.19})$$

Que l'on doit retrancher à la somme des ε_i car dans cette somme l'interaction électron-électron est comptée deux fois. Le handicap important de cette formulation est le fait que les fonctions d'ondes ne sont pas antisymétriques et, ainsi, le principe d'exclusion de Fermi n'est pas satisfait. Une fonction d'onde qui vérifie l'antisymétrie doit changer de signe en intervertissant la position de deux électrons (k et j dans l'exemple suivant) :

$$\psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_j, \dots, \vec{r}_k, \dots, \vec{r}_n) = -\psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_k, \dots, \vec{r}_j, \dots, \vec{r}_n) \quad (\text{II.20})$$

II.4.2. Approximation de Hartree- Fock :

L'approximation Hartree [2] est basée sur l'hypothèse d'électrons libres ce qui revient à ne pas tenir compte des interactions entre les électrons et des états de spin. Ceci a deux

conséquences importantes :- La répulsion coulombienne totale Ve-e du système électronique est surestimée.- Le principe d'exclusion de Pauli n'est pas pris en compte. Cette seconde conséquence étant plus grave que la première. Pour corriger ce défaut, Fock [3] a proposé le principe d'exclusion de Pauli, donc la fonction d'onde électronique s'écrit sous la forme d'un déterminant de Slater[4] composé de spin orbital mono-électronique qui respecte l'antisymétrie de la fonction d'onde :

$$\psi^{HF}(r_1, r_2, \dots, r_n) = \frac{1}{\sqrt{N!}} = \begin{vmatrix} \varphi_1(r_1) & \varphi_2(r_1) & \cdot & \varphi_n(r_1) \\ \varphi_1(r_2) & \varphi_2(r_2) & \cdot & \cdot \\ \cdot & \cdot & \cdot & \cdot \\ \varphi_1(r_n) & \cdot & \cdot & \varphi_n(r_n) \end{vmatrix} \quad (\text{II.21})$$

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

Il est à noter que les méthodes précédentes sont beaucoup utilisées en chimie quantique pour traiter les atomes et les molécules, mais elles sont moins précises pour les solides

II.5. Théorie de la fonctionnelle de la densité :

Le concept fondamental de la DFT est que l'énergie d'un système électronique peut être exprimée en fonction de sa densité. C'est en fait une idée ancienne datant principalement des travaux de Thomas [5] et Fermi [6] en 1927. L'utilisation de la densité électronique comme variable fondamentale pour décrire les propriétés du système a toujours existé depuis les premières approches de la structure électronique de la matière mais n'a obtenu de preuve que par la démonstration des deux théorèmes de Kohn et Sham [7] [8]. Il est, en effet, attractif d'utiliser la densité électronique car elle ne dépend que des 3 coordonnées spatiales ou à la limite de 6 coordonnées si l'on considère deux populations de spins ($\uparrow \downarrow$) pour décrire les systèmes magnétiques. En revanche, si l'on s'en tient à la description d'un système avec une fonction d'onde à plusieurs électrons (N électrons) celle-ci dépendrait de 3N variables pour un système sans spin et de 4N variables pour un système magnétique, tâche impraticable au niveau actuel de connaissances.

Développée en deux temps, en 1964 et en 1965, par Hohenberg, Kohn et Sham [7], la DFT consiste en la réduction du problème à plusieurs corps en un problème à un seul corps dans un

champ effectif prenant en compte toutes les interactions et fournit une base théorique principale pour le calcul de structure de bande électronique. Son idée fondamentale est que les propriétés exactes de l'état fondamental d'un système fermé à N corps (électrons autour des noyaux) sont des fonctionnelles de la seule densité électronique. Bien qu'elle donne la preuve d'existence d'un lien biunivoque entre la densité et l'état fondamental (énergie) du système, la DFT ne donne aucune information sur la forme explicite de ce lien. La théorie est donc exacte dans sa formulation mais c'est sa mise en œuvre qui nécessite des approximations. Nous allons voir dans la suite de cette section qu'établir les relations entre la densité et l'énergie n'est pas une tâche aisée étant donné que la fonctionnelle de l'énergie totale n'est pas connue pour sa partie "multi corps". En fait, tout ce que la communauté scientifique tente de faire de puis quelques décennies c'est de proposer et de tester des fonctionnelles afin de les éprouver en confrontant les résultats qu'elles donnent avec des propriétés physiques observées expérimentalement.

II.5.1. Théorème de Hohenberg et Kohn :

La solution de l'équation (2) consiste à trouver une fonction à $3N$ variables (où N représente le nombre d'électrons du système ramené au nombre d'électrons contenus dans la maille élémentaire pour un système cristallin).

Dans le formalisme de la DFT, l'utilisation de la densité de charge comme fonction principale permet de reformuler le problème de la résolution de l'équation de Schrödinger électronique dans un langage de type champ moyen classique (Hartree) qui conduit néanmoins en principe à la solution exacte pour l'état fondamental. Elle fournit une simplification conceptuelle considérable de ce problème étant donné qu'elle réduit le nombre de degrés de liberté de $3N$ degrés de liberté d'une fonction scalaire dans l'espace à trois dimensions, c'est-à-dire $3N$. La densité de charge de l'état fondamental est une fonction à une variable liée à la fonction d'onde par la relation suivante :

$$\rho(\vec{r}) = N \int dr_2 \dots dr_N |\psi(r_1, r_2, \dots, r_N)|^2 \quad (\text{II.22})$$

Cette formulation de l'équation de Schrödinger basée sur la densité électronique $\rho(\vec{r})$ est la conséquence des deux théorèmes de Hohenberg et Kohn [7] présentés ci-après.

a- Premier théorème de Hohenberg et Kohn :

Si on considère un gaz d'électrons, le potentiel externe agissant sur ces particules détermine l'état fondamental de ce système et la densité de charge correspondante. Ainsi, toutes les quantités physiques concernant cet état (comme par exemple l'énergie totale du système) sont des fonctionnelles du potentiel externe. Comme cela a été démontré initialement par Hohenberg et Kohn [7], en raison de la correspondance biunivoque existant entre le potentiel externe V_{ext} et la densité électronique de l'état fondamental $\rho(\vec{r})$ (c'est-à-dire: $\rho(\vec{r}) \leftrightarrow V_{ext}$ permettant d'exprimer le premier comme une fonctionnelle de la deuxième), L'énergie totale du système à l'état fondamental est également une fonctionnelle unique universelle de la densité électronique, soit : $E = E[\rho(\vec{r})]$.

En d'autres termes, le but de la DFT n'est pas d'obtenir une bonne approximation sur la fonction d'onde de l'état fondamental du système, mais plutôt d'exprimer l'énergie du système comme une fonctionnelle de la densité, sans se préoccuper de la fonction d'onde. Le fait de démontrer que toutes les observables d'un système à plusieurs électrons sont fonctionnelles uniques de la densité électronique est à la base de la théorie de la fonctionnelle de la densité. Un exemple du potentiel externe V_{ext} est le potentiel V_{n-e}

Celui-ci s'écrit comme la somme de potentiels à un corps, représentant l'interaction d'un électron avec le réseau cristallin. La conséquence de ce théorème est que l'énergie de l'état fondamental peut maintenant s'écrire comme une fonctionnelle de la densité.

$$E[\rho(\vec{r})] = \langle \psi | T_e + V_{n-e} + V_{e-e} | \psi \rangle \quad (\text{II.23})$$

La densité exacte de l'état fondamental peut être obtenue par minimisation de $E[\rho(\vec{r})]$

$$E_0 = \min E[\rho(\vec{r})] \quad (\text{II.24})$$

Ce résultat constitue le premier théorème de Hohenberg et Kohn [7]. Ce théorème est à la base de la DFT et explique l'appellation donnée à cette théorie. A la différence de la méthode Hartree-Fock dans laquelle l'énergie totale du système est une fonctionnelle de la fonction d'onde, l'énergie totale du système à l'état fondamental est définie dans le formalisme de la DFT comme une fonctionnelle de la densité électronique de l'état fondamental. Une

conséquence immédiate de ce théorème est que la densité électronique détermine de façon unique l'opérateur hamiltonien. Cela signifie que l'hamiltonien est spécifié par le potentiel externe et le nombre total d'électrons, N , qui peut être calculé à partir de la densité électronique simplement en intégrant sur tout l'espace. Ainsi en principe, en connaissant la densité de charge, l'opérateur hamiltonien peut être déterminé et à travers cet hamiltonien, les propriétés de la molécule ou du matériau peuvent être calculées : la valeur attendue de l'état fondamental de toute observable \hat{O} est une fonctionnelle unique de la densité électronique exacte à l'état fondamental : $\hat{O} = \hat{O}[\rho(\vec{r})]$. De ce fait, contrairement à la méthode Hartree-Fock, la connaissance initiale de la fonction d'onde du système n'est en principe pas nécessaire pour évaluer ses propriétés physiques ou chimiques. Dans le formalisme de la DFT, les propriétés d'un système sont parfaitement déterminées par la connaissance de $\rho(\vec{r})$ dans la mesure où la relation entre la propriété considérée et la densité de charge a été établie :

$$\rho(\vec{r}) \Rightarrow H \Rightarrow |\psi[\rho(\vec{r})]\rangle \Rightarrow \hat{O}[\rho(\vec{r})] = \langle \psi[\rho(\vec{r})] | \hat{O} | \psi[\rho(\vec{r})] \rangle \quad (\text{II.25})$$

Ce premier théorème de Hohenberg et Kohn peut être étendu aux systèmes à polarisation de spin : l'énergie totale du système ainsi que toutes les autres propriétés de l'état fondamental sont des fonctionnelles à la fois de la densité de spin up (\uparrow) et de la densité de spin down (\downarrow):

$$E = E[\rho_{\uparrow}(\vec{r}), \rho_{\downarrow}(\vec{r})] \quad (\text{II.26})$$

La démonstration du fait que l'énergie totale d'un système à l'état fondamental soit une fonctionnelle de la densité électronique a permis à Hohenberg et Kohn d'exprimer cette fonctionnelle $E[\rho(\vec{r})]$ dans un potentiel externe donné $V_{ext}(\vec{r})$ selon l'expression :

$$E[\rho(\vec{r})] = F_{HK}[\rho(\vec{r})] + \int V_{ext}(\vec{r}) \rho(\vec{r}) d\vec{r} \quad (\text{II.27})$$

La partie de la fonctionnelle énergie qui n'est pas liée au potentiel externe, $F_{HK}[\rho(\vec{r})]$ est la fonctionnelle universelle de Hohenberg et Kohn

$$F_{HK}[\rho(\vec{r})] = \langle \psi | T_e + V_{e-e} | \psi \rangle \quad (\text{II.28})$$

b- Deuxième théorème de Hohenberg et Kohn :

Le deuxième théorème de Hohenberg et Kohn [7] est un principe variationnel analogue à celui proposé dans l'approche Hartree-Fock pour une fonctionnelle de la fonction d'onde

$\left(\frac{\partial E[\psi]}{\partial \psi} = 0 \right)$ mais appliqué cette fois à une fonctionnelle de la densité électronique :

$$\left. \frac{\partial E[\rho(\vec{r})]}{\partial \rho(\vec{r})} \right|_{\rho_0(\vec{r})} = 0 \quad (\text{II.29})$$

Où $\rho_0(\vec{r})$ est la densité électronique exacte de l'état fondamental du système. Ce deuxième théorème peut être énoncé comme suit :

Il existe une fonctionnelle universelle $E[\rho(\vec{r})]$ exprimant l'énergie en fonction de la densité électronique $\rho(\vec{r})$, valide pour tout potentiel externe V_{ext} . Pour un potentiel V_{ext} et un nombre d'électrons N donnés, l'énergie de l'état fondamental du système est la valeur qui minimise cette fonctionnelle, et la densité $\rho(\vec{r})$ qui lui est associée correspond à la densité exacte $\rho_0(\vec{r})$ de l'état fondamental.

Selon les deux théorèmes de Hohenberg et Kohn, la résolution de l'équation de Schrödinger consiste à rechercher la minimisation de $E[\rho(\vec{r})]$, sachant que les densités par rapport auxquelles on minimise doivent vérifier la contrainte de conservation du nombre total de particules.

$$\int \rho(\vec{r}) d\vec{r} = N \text{ et } n(r \rightarrow \infty) = 0 \quad (\text{II.30})$$

Ce problème peut être résolu en faisant appel aux multiplicateurs de Lagrange :

$$G[\rho(\vec{r})] = \int \rho(\vec{r}) - N \quad (\text{II.31})$$

La contrainte devient dans ce cas : $G[\rho(\vec{r})]=0$ et si l'on introduit une fonction auxiliaire $A[\rho(\vec{r})]$ telle que :

$$A[\rho(\vec{r})] = E[\rho(\vec{r})] - \mu G[\rho(\vec{r})] \quad (\text{II.32})$$

Où μ est un multiplicateur de Lagrange, le problème à résoudre devient :

$$\delta A[\rho(\vec{r})] = \int \frac{\delta A[\rho(\vec{r})]}{\delta \rho(\vec{r})} \delta \rho(\vec{r}) d\vec{r} = 0 \quad (\text{II.33})$$

Soit :

$$\delta \left\{ E[\rho(\vec{r})] - \mu \left[\int \rho(\vec{r}) d\vec{r} - N \right] \right\} = 0 \quad (\text{II.34})$$

Il faut alors calculer la dérivée fonctionnelle de $A[\rho(\vec{r})]$:

$$\frac{\delta A[\rho(\vec{r})]}{\delta \rho(\vec{r})} = \frac{\partial}{\partial \rho(\vec{r})} \left\{ E[\rho(\vec{r})] - \mu \left[\int \rho(\vec{r}) d\vec{r} - N \right] \right\} \quad (\text{II.35})$$

$$= \frac{\partial E[\rho(\vec{r})]}{\partial \rho(\vec{r})} - \mu \frac{\partial}{\partial \rho(\vec{r})} \left[\int \rho(\vec{r}) d\vec{r} \right] \quad (\text{II.36})$$

$$= \frac{\partial E[\rho(\vec{r})]}{\partial \rho(\vec{r})} - \mu \quad (\text{II.37})$$

$$\Rightarrow \delta A[\rho(\vec{r})] = \int \left[\frac{\partial E[\rho(\vec{r})]}{\partial \rho(\vec{r})} - \mu \right] \delta \rho(\vec{r}) d\vec{r} = 0 \quad (\text{II.38})$$

$$\Leftrightarrow \frac{\partial E[\rho(\vec{r})]}{\partial \rho(\vec{r})} \delta \rho(\vec{r}) d\vec{r} = \int \mu \delta \rho(\vec{r}) d\vec{r} \quad (\text{II.39})$$

$$\Leftrightarrow \frac{\partial E[\rho(\vec{r})]}{\partial \rho(\vec{r})} = \mu \quad (\text{II.40})$$

Il reste à calculer la dérivée fonctionnelle de $E[\rho(\vec{r})]$, cette dérivée fonctionnelle s'exprime de la manière suivante :

$$\frac{\partial E[\rho(\vec{r})]}{\partial \rho(\vec{r})} = V_{ext}(\vec{r}) + \frac{\partial F_{HK}[\rho(\vec{r})]}{\partial \rho(\vec{r})} \quad (\text{II.41})$$

On obtient donc :

$$\mu = \frac{\partial E[\rho(\vec{r})]}{\partial \rho(\vec{r})} = V_{ext}(\vec{r}) + \frac{\partial F_{HK}[\rho(\vec{r})]}{\partial \rho(\vec{r})} \quad (\text{II.42})$$

Dans laquelle la quantité μ représente le potentiel chimique électronique du système, qui sera ajusté jusqu'à ce que la condition soit satisfaite. Cette équation, de type Euler-Lagrange, constitue l'équation fondamentale du formalisme DFT. Elle montre que le potentiel externe $V_{ext}(\vec{r})$ est uniquement déterminé par la densité de l'état fondamental (ou par n'importe laquelle d'entre elles, si l'état fondamental est dégénéré).

En résumé, dans le cadre de la DFT, la recherche de l'état fondamental revient a priori à minimiser la fonctionnelle de la densité sous la contrainte. L'analyse menée dans cette section a permis de souligner le fait que la connaissance de la fonctionnelle $F_{HK}[\rho(\vec{r})]$ suffirait à déterminer l'énergie totale du système ainsi que ses propriétés à l'état fondamental.

Cependant, la forme de cette fonctionnelle demeure inconnue à l'heure actuelle de façon exacte.

Il est par conséquent nécessaire de recourir à des approximations qui correspondent aux équations de Kohn-Sham [8] établies dans l'objectif de fournir les fondements nécessaires pour exploiter de façon effective les théorèmes de Hohenberg et Kohn [7]

II.5.2. Les équations de Kohn-Sham :

Malheureusement, le théorème de Hohenberg-Kohn ne nous dit pas comment construire l'application $\rho(r) \rightarrow \psi[\rho]$, qui permet de déterminer la fonctionnelle $F_{HK}[\rho]$ et reste donc d'un intérêt limité. Après une quarantaine d'année d'effort, c'est finalement l'approche de

Kohn et Sham [8] qui s'est imposé, car le seul terme qu'elle laisse indéterminé est le plus petit de l'énergie totale c'est le terme d'échange–corrélation; elle comporte deux étapes:

Premièrement :

$$T[\rho(r)] = T_s[\rho(r)] + (T[\rho(r)] - T_s[\rho(r)]) \quad (\text{II.43})$$

Où $T_s[\rho(r)]$ est l'énergie cinétique d'un gaz d'électrons sans interaction .On ne connaît pas l'expression de T_s en fonction de $\rho(r)$, on sait en revanche la calculer en réintroduisant une description orbitale .

$$T_s[\rho(r)] = \sum_i^n \int dr \psi_i^*(r) \left[-\frac{\nabla^2}{2} \right] \psi_i(r) \quad (\text{II.44})$$

Deuxièmement :

$$V_{ee}[\rho(r)] = E_H[\rho(r)] + (V_{ee}[\rho(r)] - E_H[\rho(r)]) \quad (\text{II.45})$$

$E_H[\rho(r)]$ est l'énergie coulombienne d'interaction électron-électron, ou encore l'énergie de Hartree qui s'écrit :

$$E_H[\rho(r)] = \frac{1}{2} \int dr dr' \frac{\rho(r)\rho(r')}{|r-r'|} \quad (\text{II.46})$$

Finalement, $F_{HK}[\rho(r)]$ se sépare en trois parties :

$$F_{HK}[\rho(r)] = T_s[\rho(r)] + E_H[\rho(r)] + E_{XC}[\rho(r)] \quad (\text{II.47})$$

Où on définit le terme d'échange et de corrélation

$$E_{XC}[\rho(r)] = \{V_{ee}[\rho(r)] - E_H[\rho(r)]\} + \{T[\rho(r)] - T_s[\rho(r)]\} \quad (\text{II.48})$$

$E_{xc}[\rho(r)]$ Comprend la correction à l'énergie cinétique pour un gaz d'électrons en interaction et la correction à l'énergie de Hartree dans l'interaction électron-électron.

Donc la fonctionnelle de la densité s'écrit comme :

$$E[\rho(r)] = T_s[\rho(r)] + \frac{1}{2} \int dr dr' \frac{\rho(r)\rho(r')}{|r-r'|} + \int dr v(r)\rho(r) + E_{xc}[\rho(r)] \quad (\text{II.49})$$

Le terme $\int dr v(r)\rho(r)$ représente l'interaction noyaux-électrons

En appliquant le principe variationnel à cette fonctionnelle on trouve :

$$\frac{\partial E[\rho(r)]}{\partial \rho(r)} = \frac{\partial T_s[\rho(r)]}{\partial \rho(r)} + \int \frac{\rho(r')}{|r-r'|} dr + v(r) + \frac{\partial E_{xc}[\rho(r)]}{\partial \rho(r)} \quad (\text{II.50})$$

La détermination de l'état fondamentale du système revient alors à résoudre un ensemble d'équations appelées équations de Kohn –Sham.

$$\left[-\frac{\nabla^2}{2} + v(r) + \int dr' \frac{\rho(r')}{|r-r'|} + \frac{\partial E_{xc}[\rho(r)]}{\partial \rho(r)} \right] \psi_i(r) = \varepsilon_i \psi_i(r) \quad (\text{II.51})$$

Ces équations diffèrent des équations de Hartree par le terme $\frac{\partial E_{xc}[\rho(r)]}{\partial \rho(r)} = V_{xc}(r)$, encore

appelé potentiel d'échange-corrélation. On peut encore réécrire ces équations sous la forme:

$$\left[-\frac{\nabla^2}{2} + V_{eff}(r) \right] \psi_i(r) = \varepsilon_i \psi_i(r) \quad (\text{II.52})$$

Avec

$$V_{eff}(r) = v(r) + \int dr' \frac{\rho(r')}{|r-r'|} + V_{xc}(r) \quad (\text{II.53})$$

Et

$$\rho(r) = \sum_i |\psi_i(r)|^2 \quad (\text{II.54})$$

L'énergie de l'état fondamental est, donc donné par:

$$E = \sum_{i=1}^N \varepsilon_i - \iint \frac{\rho(r)\rho(r')}{|r-r'|} dr dr' - \int V_{xc}(r)\rho(r) dr + E_{xc}[\rho(r)] \quad (\text{II.55})$$

L'équation (1.33) peut être vue comme une équation de Schrödinger à une particule où le potentiel externe a été remplacé par le potentiel effectif défini en (1.34). Ces équations doivent être résolues de façon itérative et permettent d'établir une correspondance entre le problème à N électrons interagissant et évoluant dans un potentiel extérieur [et le problème fictif beaucoup plus simple de N électrons n'interagissant pas et évoluant dans un potentiel effectif $V_{eff}(r)$. Par construction, la densité du système fictif est la même que la densité associée à l'état fondamental du problème réel. D'un point de vue pratique on part d'un potentiel effectif $V_{eff}(r)$, on calcule les fonctions $\psi_i(r)$ en résolvant l'équation (1.33). on en déduit la densité $\rho(r)$ à partir de l'équation (1.35), puis un nouveau potentiel effectif à partir de l'équation (1.34), qui est en général différente du potentiel d'entrée. Ce procédé est itéré jusqu'à ce que l'auto cohérence soit atteinte (V_{eff} ne varie plus). En principe, si l'expression exacte de $E_{xc}[\rho]$ était connue, la densité $\rho(r)$ et l'énergie totale E serait exactes. Malheureusement, comme il est impossible de donner une expression de $E_{xc}[\rho(r)]$ il est indispensable de recourir à une approximation pour définir la fonctionnelle $E_{xc}[\rho(r)]$

II.5.3. Fonctionnelle d'échange et corrélation

Pour pouvoir faire le calcul il nous faut maintenant une approximation pour le terme d'échange et corrélation, qui est le dernier terme pour lequel on ne connaît pas l'expression exacte de l'énergie totale. la recherche d'approximation précise pour l'échange et corrélation est toujours d'actualité et on ne présente ici que les fonctionnelles qui ont été utilisées dans le cadre de cette thèse.

II.5.3.1. L'approximation de la densité Locale (LDA)

Afin d'obtenir une bonne approximation de la fonctionnelle d'échange-corrélation $E_{xc}[\rho]$, Kohn et Sham proposait dès 1965 l'approximation de la densité local (LDA). dans cette approximation, on suppose que la densité électronique varie suffisamment lentement à l'intérieur du système pour que l'on puisse écrire [9] :

$$E_{XC}^{LDA} = \int \varepsilon_{xc} [\rho(r)] \rho(r) dr \quad (\text{II.56})$$

Où E_{XC} est l'énergie d'échange-corrélation par électron d'un gaz homogène d'électrons de densité $\rho(r)$. En d'autres termes, on postule qu'autour de chaque point r , on peut remplacer le système réel par un gaz homogène d'électrons de densité $\rho(r)$.

Avec

$$\varepsilon_{xc} [\rho(r)] = \varepsilon_x [\rho(r)] + \varepsilon_c [\rho(r)] \quad (\text{II.57})$$

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

$$\varepsilon_x [\rho(r)] = \frac{3}{4} \left(\frac{3\rho(r)}{\pi} \right)^{\frac{1}{3}} \quad (\text{II.58})$$

L'idée de base de la LDA est qu'il est possible d'estimer l'énergie d'échange-corrélation d'un système inhomogène en utilisant, sur des portions infinitésimales, les résultats d'un gaz homogène d'électrons de densité égale à la densité locale du système inhomogène. Cette approximation est raisonnable pour des systèmes faiblement inhomogènes, elle permet d'obtenir dans de très nombreux cas une bonne description des propriétés de l'état fondamental, cette observation doit néanmoins être tempérée en plusieurs domaines. La LDA donne, par exemple une très mauvaise estimation du gap des isolants et semi-conducteur .

Il existe de nombreux travaux de paramétrisation de $\varepsilon[\rho(r)]$, par exemple ceux proposée par Vosko et Wilk [10], ou encore de Perdew, Zunger [11] et de Teter et Pade [12]

II.5.3.2. Approximation de Gradient généralisé (GGA) :

La plupart des corrections apportées à la LDA sont nées de l'idée consistant à tenir compte des variations locales de la densité $\rho(r)$ à travers son gradient $\nabla\rho(r)$, dans le but de prendre en compte l'inhomogénéité du système. L'énergie d'échange-corrélation dans l'approximation du gradient généralisé (GGA) est une fonctionnelle des densités de charges locales et de leurs gradients s'écrivent de la forme générale suivante [13]

$$E_{XC}^{GGA} [\rho(r)] = \int \varepsilon_{xc} (\rho(r), \nabla\rho(r)) \rho(r) dr \quad (\text{II.59})$$

Les différentes GGA qui existent diffèrent l'une de l'autre par le choix de la fonctionnelle $\varepsilon(\rho(r), \nabla\rho(r))$. Dans cette thèse, nous avons utilisé la forme de GGA proposé par Perdew Burke et Enzerhoft [14].

La fonctionnelle d'échange corrélation reste la seule approximation liée a la DFT, mais d'autre approximations sont nécessaires pour l'étude du système.

II.5.3.3. L'approximation d'Engel-vosko (EV-GGA):

La lacune majeur dans les deux approximation(GGA et LDA) est l'estimation de la valeur du gap énergétique, qui est essentiellement due au terme de corrélation qui est jugé trop simple, et pour corriger cette lacune, **Engel** et **vosko** [15] ont montré que la GGA ne s'améliore pas sur l'expansion du second ordre du gradient généralisé due la plupart du temps à l'annulation des erreurs locales, d'où la correction apportée au terme de corrélation, on mixons le second ordre du gradient généralisé avec le terme exacte de corrélation de Hartree-Fock. Cette nouvelle forme dite : (EV-GGA)[15] s'avéré meilleur pour le calcul du gap, mais malheureusement elle demeure pauvre si on s'intéresse aux calculs de l'énergie fondamental en fonction des paramètres structurales.

II.5.3.4. L'approximation de modified Becke-Johnson (mBJ) :

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

$$\left(-\frac{1}{2}\nabla^2 + v_{\text{eff},\sigma}^{\text{K-S}}(r) \right) \psi_{i,\sigma}(r) = \varepsilon_{i,\sigma} \psi_{i,\sigma}(r) \quad (\text{II. 60})$$

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

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

$$V_{\text{eff},\sigma}^{\text{KS}} = V_{\text{ext}} + V_{\text{H}} + V_{\text{xc},\sigma} \quad (\text{II. 61})$$

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

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

Récemment, Tran et Blaha ont proposé une approximation alternative pour améliorer le calcul du gap énergétique en modifiant le potentiel de **Becke-Johnson**. La fonctionnelle de **Tran et Blaha**[16] notée (mBJ) est une version modifiée de la fonctionnelle de **Becke** et **Johnson**. Cette dernière a prouvé rapidement son efficacité par rapport aux modes de calculs le plus souvent utilisés tel que LDA ou PBE (la version du GGA pour les solides) .

La forme de la version modifiée de la fonctionnelle de Becke et Johnson [17] est comme suit:

$$V_{X,\sigma}^{\text{mBJ}}(r) = cV_{X,\sigma}^{\text{BR}} + (3c - 2) \frac{1}{\pi} \sqrt{\frac{5}{12}} \sqrt{\frac{2t_\sigma(r)}{\rho_\sigma(r)}} \quad (\text{II.62})$$

Avec:

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

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

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

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

$X_\sigma(r)$ est déterminé par une équation non-linéaire impliquant ρ_σ , $\nabla \rho_\sigma$, $\nabla^2 \rho_\sigma$ et t_σ

La fonction b_σ est donnée par:

$$b_\sigma = \left[\frac{x_\sigma^3 e^{-x_\sigma}}{(8\pi\rho_\sigma)} \right]^{\frac{1}{3}} \quad (\text{II.63})$$

Le potentiel de Becke-Roussel proposé ici est à peu près équivalent au potentiel de Slater utilisé dans Beck et Johnson [17]. La modification principale se trouve au niveau de l'apparition du paramètre c dans la formule de la fonctionnelle. Notons que si on prend $c=1$ on retombe sur la fonctionnelle de Becke et Johnson [17]. Ce paramètre a été choisi pour dépendre linéairement de la racine carrée de la moyenne $\frac{|\vec{\nabla}\rho(r)|}{\rho(r)}$.

La forme proposée pour c est la suivante:

$$c = \alpha + \beta \left(\left(\frac{1}{V_{\text{cell}}} \int \frac{|\vec{\nabla}\rho(r')|}{\rho(r')} d^3r' \right) \right)^{\frac{1}{2}} \quad (\text{II.64})$$

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

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

II.5.4. Résolution des équations de Kohn-Sham (le cycle auto-cohérent) :

Pour résoudre les équations de Kohn-Sham, il faut choisir une base pour les fonctions d'onde que l'on peut prendre comme une combinaison linéaire d'orbitales, appelée orbitales de Kohn-Sham (KS) :

$$\psi_i(r) = \sum C_{ij} \phi_j(r) \quad (\text{II.65})$$

Les $\phi_j(r)$ sont les fonctions de la base et les C_{ij} les coefficients du développement en série de $\psi_i(r)$. Ces coefficients sont les seules variables du problème, puisque la densité ne dépend que des orbitales de Kohn et Sham. En utilisant le principe variationnel, les solutions des équations de KS permettent de déterminer les C_{ij} pour les orbitales occupées qui minimisent

bien évidemment l'énergie totale. La résolution des équations de KS pour les points de symétrie dans la première zone de Brillouin permet de simplifier les calculs. Cette résolution se fait d'une manière itérative en utilisant un cycle d'itération auto-cohérent illustré par l'organigramme de la Figure (1). On commence par injecter la densité de charge initiale ρ_{in} pour diagonaliser l'équation séculaire :

$$(H - \varepsilon_i S) C_i = 0 \quad (\text{II.66})$$

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

$$\rho_{in}^{i+1} = (1 - \alpha) \rho_{in}^i + \alpha \rho_{out}^i \quad (\text{II.67})$$

Où i représente la $i^{\text{ème}}$ itération et α un paramètre de mixage. Ainsi, la procédure itérative peut être poursuivie jusqu'à ce que la convergence soit réalisée. On peut représenter cette procédure par le schéma ci-après.

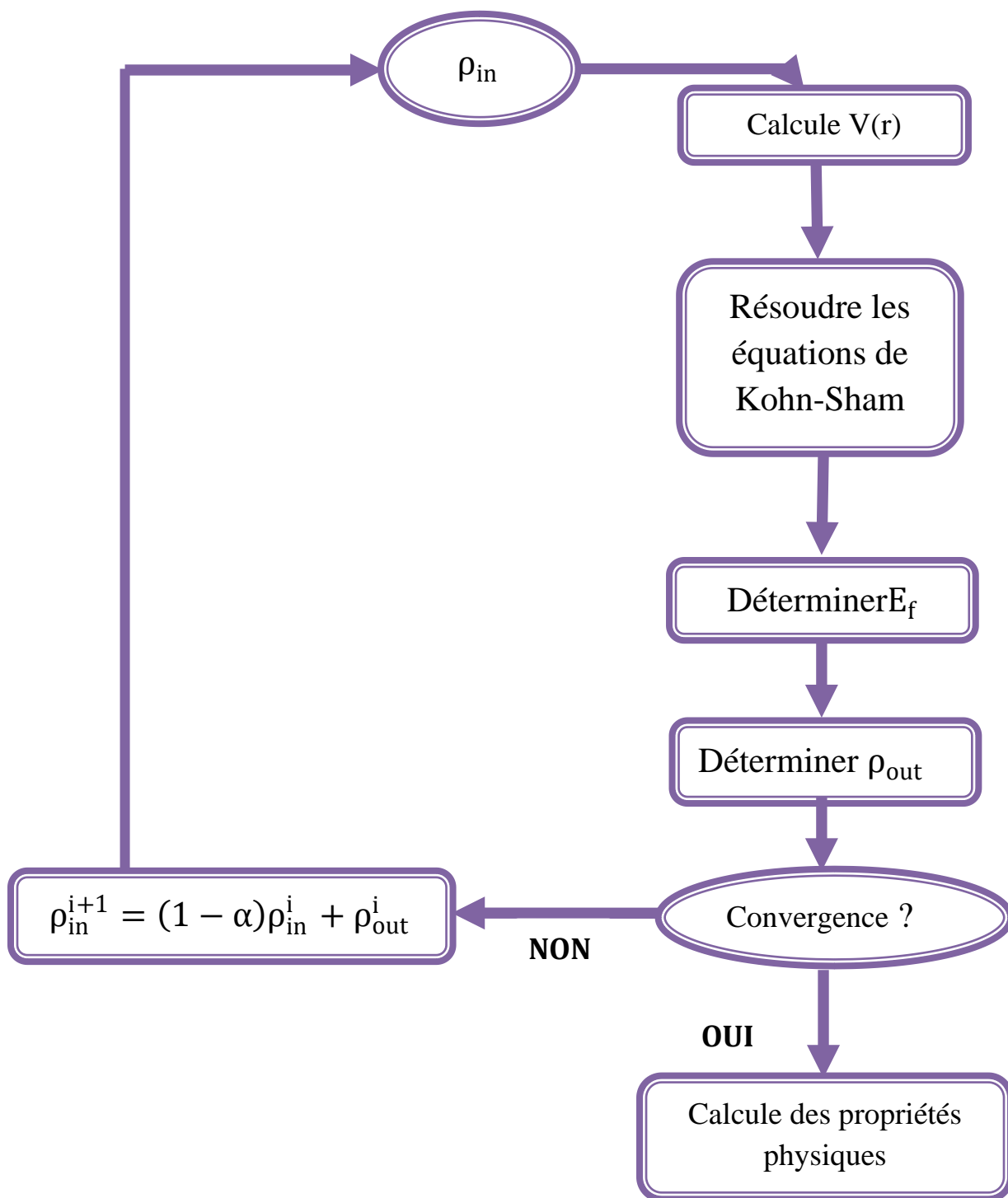


Figure II.1 : Le diagramme du calcul self consistant de la Théorie Fonctionnelle de la Densité

Références :

- [1] J. Oppenheimer et M. Born, Ann. Physik, vol. 87, p. 457, (1927).
- [2] D. R. Hartree, Proc. Cambridge Philos. Soc. 24, 89 (1928).
- [3] V. Fock, Z. Phys. 61, 126(1930); 62, 795, (1930).
- [4] P. Kiréev. La physique des semiconducteurs. 2e édition, édition Mir. Moscou, (1975) .
- [5] L. Thomas, Cambridge Philos.Soc, vol. 23, p. 542, (1927).
- [6] E. Fermi, Z. Phys, vol. 48, p. 73, (1928).
- [7] P. Hehnborg et W. Kohn, Phys. Rev .B, vol. 163, p. 864, (1964).
- [8] W. Kohn et L. Sham, Phys. Rev .A, vol. 140, p. 1133, (1965).
- [9] V. Sahni, Physical interpretation of electron correlation in the local-density approximation. , New York.
- [10] S. J. Vosko, L. Wilk, M. Nussair, "Accurate spin-dependent electron liquid correlation energies for local spin density calculation: A critical analysis ", Can. J. Phys. 58, 1200-1211 (1980).
- [11] J. P. Perdew, A. Zunger, "Self-interaction correction to density-functional approximation for many-electron systems", Phys. Rev. B 23, 5048-5079 (1981).
- [12] Teter Padefitting of PW92 data: see the appendix of S. Goedecker, M. Teter, and J Hutter, Phys. Rev. B 54, 1703 (1996).
- [13] W. Kohn, Reviews of Modern Physics, Vol. 71, No. 5, p 1253 (1999).
- [14] J.P. Perdew, K. Burke, and M. Ernzerhof: Phys. Rev. Lett. 77, 3865 (1996).
- [15] E. Engel, S. H Vosko, phys. Rev. B 47, 20 (1993).
- [16] F. Tran and P. Blaha, physRev.lett 102.226401(2009).
- [17] A. D. Becke and E. R. Johson, J. chem. Phys. 124. 221101(2006).

Chapitre III:

***Méthode des Ondes Planes
Augmentées et Linéarisées
(FP-LAPW)***

III.1. Introduction :

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

Pour décrire le potentiel cristallin, Slater introduit l'approximation du potentiel Muffin-tin. Ce potentiel est représenté dans (**Figure III.1**).

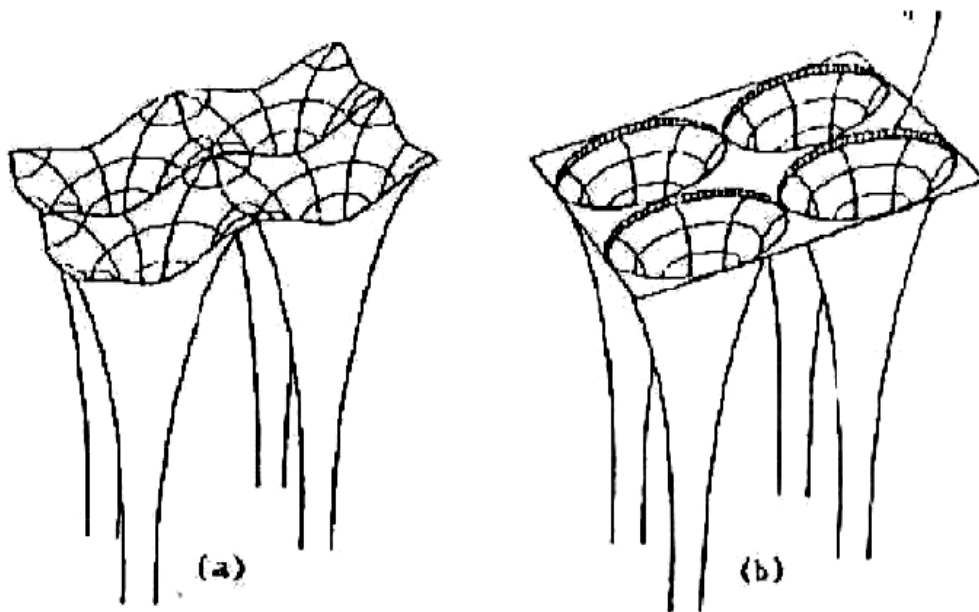


Figure. III.1: Potentiel cristallin d'un réseau carré

(a) potentiel total et (b) potentiel muffin-tin.

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

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

III.2.1. Méthode des ondes planes augmentées (APW) :

Slater a développé en 1937 la nouvelle méthode APW (Augmented Plane Wave) [4] dans laquelle il a proposé une étape radiale par l'introduction de l'approximation Muffin-tin pour décrire le potentiel cristallin. Selon cette approximation, la cellule unité sera divisée en deux types de régions : - La première région est prise près du noyau atomique, où le potentiel et la fonction d'onde sont similaires à ceux d'un atome isolé, c'est à dire ils varient fortement, donc, dans cette région qui est définie par des sphères «Muffin-Tin» (MT) de rayon r_0 , le potentiel est à symétrie sphérique et les fonctions d'ondes sont des fonctions radiales «solution de l'équation de Schrödinger». - La deuxième région c'est la région interstitielle (I), où le potentiel est considéré constant et les fonctions d'ondes utilisées sont des ondes planes (Figure III-2).

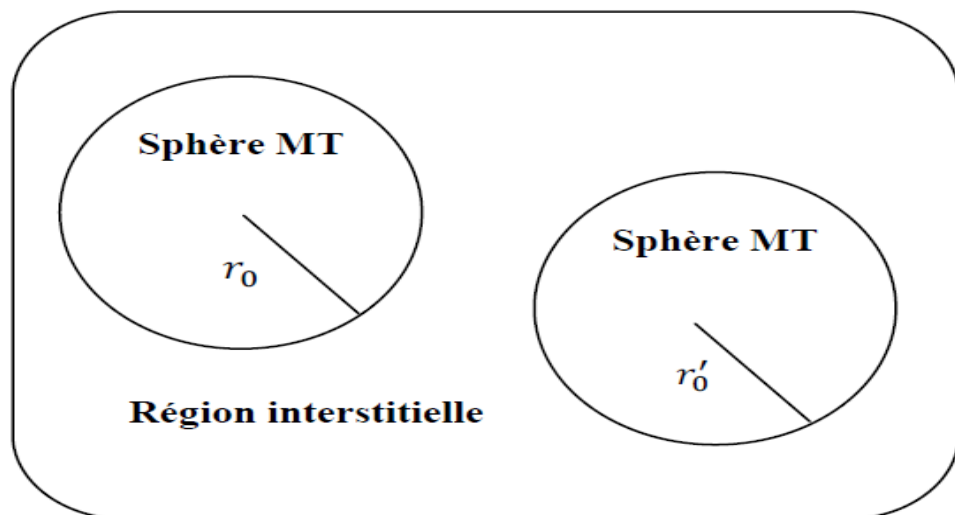


Figure III.2 : Schéma de la répartition de la maille élémentaire en sphères atomiques et en région interstitielle

$$\phi(r) = \begin{cases} \frac{1}{\Omega^{\frac{1}{2}}} \sum_G C_G e^{i(G+k)r} & r > r_0 \\ \sum_{lm} A_{lm} U_l(r) Y_{lm}(r) & r < r_0 \end{cases} \quad (\text{III.1})$$

où r_0 est le rayon de la sphère MT, Ω le volume de la cellule, C_G et A_{lm} les coefficients du développement en harmoniques sphériques Y_{lm} .

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

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

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

$$(E_2 - E_1) rU_1U_2 = U_2 \frac{d^2 rU_1}{dr^2} - U_1 \frac{d^2 rU_2}{dr^2} \quad (\text{III.3})$$

Où U_1 et U_2 sont les solutions radiales correspondantes aux énergies E_1 et E_2 , respectivement. Le chevauchement est construit en utilisant la relation (3) et en intégrant par parties. Slater a fait un choix particulier pour les fonctions d'ondes [10-11]. Il montre que les ondes planes sont les solutions de l'équation de Schrödinger dans le cas d'un potentiel constant, tandis que les fonctions radiales sont les solutions dans le cas d'un potentiel sphérique, donc il prouve que E_l est égale à la valeur propre. Cette approximation (MT) donne des résultats très satisfaisants surtout pour les structures compacts (fcc et hcp). Pour les structures bcc, cette approximation donne des résultats pas totalement mauvais mais plus ou moins raisonnables [12], alors que, dans le cas où les sites de symétries et les coordinations sont faibles, cette méthode est déconseillée.

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

$$A_{lm} = \frac{4\pi i^l}{\Omega^2 U_l(r_0)} \sum C_G j_l(|K + g|r_0) Y_{lm}^*(K + G) \quad (\text{III.4})$$

où l'origine est pris au centre de la sphère.

r_0 : est le rayon de la sphère. Les A_{lm} sont déterminés par les coefficients C_G des ondes planes et les paramètres de l'énergie E_l . Ces deux termes sont des coefficients variationnels dans la méthode APW. Les fonctions individuelles, étiquetées par G deviennent ainsi compatibles avec les fonctions radiales dans les sphères, et on obtient alors des ondes planes augmentées (APW). En conséquence, l'énergie E_l doit être égale à celle de la bande d'indice G. Cela signifie que les bandes d'énergie (pour un point k) ne peuvent pas être obtenues par une simple diagonalisation, et qu'il est nécessaire de traiter le déterminant séculaire comme une fonction de l'énergie.

La méthode (APW), ainsi construite, présente quelques difficultés liées à la fonction $U_l(r_0)$ qui apparaît au dénominateur de l'équation (4). En effet, suivant la valeur du paramètre E_l , la valeur de $U_l(r_0)$ peut devenir nulle à la surface de la sphère MT, entraînant une séparation des fonctions radiales par rapport aux fonctions d'onde plane. Afin de surmonter ce problème, plusieurs modifications à la méthode (APW) ont été apportées, notamment celles proposées par Koelling [13] et par Andersen [5]. La modification consiste à représenter la fonction d'onde à l'intérieur des sphères par une combinaison linéaire des fonctions radiales $U_l(r)$ et de leurs dérivées par rapport à l'énergie \dot{U}_l , donnant ainsi naissance à la méthode FP-LAPW.

III.2.2. Principe de la méthode LAPW :

La méthode LAPW [6, 7] est une méthode destinée à résoudre les équations de Kohn et Sham pour trouver la densité de l'état fondamental, l'énergie totale et les valeurs propres d'un système à plusieurs électrons, en introduisant des bases spécialement adaptées au problème. Dans la méthode LAPW les bases à l'intérieur de la sphère sont des combinaisons linéaires de

fonctions radiales $U_l(r)Y_{lm}(r)$ et leurs dérivées par rapport à l'énergie $\dot{U}_l(r)Y_{lm}(r)$. Les fonctions U sont définies exactement comme dans la méthode (APW) avec E_l fixe (Equation.3). La dérivée de U_l par rapport à l'énergie satisfait à l'équation suivante :

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

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

$$\phi(r) = \begin{cases} \frac{1}{\Omega^2} \sum_G C_G e^{i(G+K)r} & r > r_0 \\ \sum_{lm} \left[A_{lm} U_l(r) + B_{lm} \dot{U}_l(r) \right] Y_{lm}(r) & r < r_0 \end{cases} \quad (\text{III.6})$$

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

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

Où

$0 \left((E - E_l)^2 \right)$ Dénote l'erreur quadratique énergétique.

Dans cette méthode, l'erreur introduite dans le calcul de la fonction et l'énergie, est de l'ordre de $(E - E_l)^2$ et $(E - E_l)^4$, respectivement. Les ondes planes augmentées linéairement (LAPW) forment une bonne base sous un intervalle d'énergie relativement large. Ainsi que, toutes les bandes de valence peuvent être traitées typiquement avec une seule valeur de E_l . Dans le cas

ou ceci est impossible, n peut généralement diviser en deux parties la fenêtre énergétique, ce qui est une grande simplification par rapport à la méthode (APW). En général,

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

Takeda et Kubler [14] ont proposé une généralisation de la méthode (LAPW) dans laquelle N fonctions radiales et leurs (N-1) dérivées sont utilisées. Chaque fonction radiale possédant son propre paramètre E_{li} de sorte que l'erreur liée à la linéarisation soit évitée. On retrouve la méthode LAPW standard pour N=2 et E_{l1} proche de E_{l2} , tandis que pour N>2 les erreurs peuvent être diminuées. Malheureusement, l'utilisation de dérivées d'ordre élevé pour assurer la convergence nécessite un temps de calcul beaucoup plus grand que dans la méthode (FP-LAPW) standard. Singh [15] a modifié cette approche en ajoutant des orbitales locales à la base sans augmenter l'énergie de cut-off des ondes planes.

III.3. Les rôles des énergies de linéarisation E_l :

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

Ce problème n'est pas traité par la méthode (APW), alors que le non orthogonalité de quelques états de cœur dans la méthode (FP-LAPW) exige un choix sensible du paramètre E_l .

Dans ce cas, on ne peut pas effectuer le calcul sans modifier E_l .

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

Finalement, il faut remarquer que les divers E_l devraient être définis indépendamment les uns des autres. Les bandes d'énergie ont des orbitales différentes. Pour un calcul précis de la

structure électronique, E_l doit être choisi le plus proche possible de l'énergie de la bande si la bande a le même l

III.4. Constructions des fonctions radiales :

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

- 1- les fonctions radiales U_l et leurs dérivées \dot{U}_l .
- 2- les coefficients A_{lm} et B_{lm} qui satisfont aux conditions aux limites.

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

III.5. Développement en orbitales locales :

Le but de la méthode (LAPW) est d'obtenir des énergies de bande précises au voisinage des énergies de linéarisation E_l [5]. Dans la plupart des matériaux, il suffit de choisir ces énergies au voisinage du centre des bandes. Ceci n'est pas toujours possible et il existe des matériaux pour lesquels le choix d'une seule valeur de E_l n'est pas suffisant pour calculer toutes les bandes d'énergie, c'est le cas pour les matériaux ayant des orbitales 4f [16,17] et les métaux de transition [18,19]. C'est le problème fondamental de l'état de semi-cœur qui est intermédiaire entre l'état de valence et celui de cœur. Pour pouvoir remédier cette situation on a recours soit à l'usage des fenêtres d'énergies multiples, soit à l'utilisation d'un développement en orbitales locales.

III.5.1. La méthode LAPW+LO :

Le développement de la méthode (LAPW) en orbitales locales consiste à modifier les orbitales de sa base pour éviter l'utilisation de plusieurs fenêtres, en utilisant une troisième catégorie de fonctions de base. Le principe est de traiter l'ensemble des bandes à partir d'une seule fenêtre d'énergie. Singh [15] a donné ces orbitales, notées « LO » sous forme d'une

combinaison linéaire de deux fonctions radiales correspondant à deux énergies différentes et de la dérivée par rapport à l'énergie de l'une de ces fonctions :

$$\phi(r) = \begin{cases} 0 & r > R_{MT} \\ \left[A_{lm} U_l(r, E_{l,1}) + B_{lm} U_l^*(r, E_{l,1}) + C_{lm} U_l(r, E_{l,2}) \right] Y_{lm}(r) & r < R_{MT} \end{cases} \quad (\text{III.8})$$

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

III.5.2. Méthode APW+LO:

Le problème rencontré dans la méthode (APW) était la dépendance en énergie de l'ensemble des fonctions de base. Cette dépendance a pu être éliminée dans la méthode (LAPW+LO) mais au prix d'une base de taille plus importante, et de ce fait les méthodes (APW) et (LAPW+LO) acquièrent toutes deux une limitation importante.

Sjösted, Nordström et Singh [20] ont apporté une amélioration en réalisant une base qui combine les avantages de la méthode (APW) et ceux de la méthode (LAPW+LO). Cette méthode est appelée « APW+LO » et correspond à une base indépendante de l'énergie (comme l'était la méthode LAPW+LO) et qui ne requiert qu'une énergie de coupure d'ondes planes très à utiliser une base (APW) standard mais en considérant $U_l(r)$ pour une énergie E_l fixée de manière à conserver l'avantage apporté par la linéarisation du problème aux valeurs propres. Mais du fait qu'une base d'énergies fixes ne fournit pas une description satisfaisante des fonctions propres, on y ajoute également des orbitales locales qui permettent d'assurer une flexibilité variationnelle au niveau des fonctions de base radiales.

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

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

$$\phi(r) = \begin{cases} \frac{1}{\Omega^2} \sum_G C_G e^{i(G+K)r} & r > r_0 \\ \sum_{lm} \left[A_{lm} U_l(r) + B_{lm} U_l^*(r) \right] Y_{lm}(r) & r < r_0 \end{cases} \quad (\text{III.9})$$

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

$$\phi(r) = \begin{cases} 0 & r > r_0 \\ \sum_{lm} [A_{lm} U_l(r, E_l) + B_{lm} U_l^*(r, E_l)] Y_{lm}(r) & r < r_0 \end{cases} \quad (\text{III.10})$$

III.6. Concept de la méthode FP-LAPW :

Dans la méthode des ondes planes augmentées linéarisées à potentiel total (Full Potential Linearized Augmented Plane Waves : FP-LAPW) [21] aucune approximation n'est faite pour la forme du potentiel ni de la densité de charge. Ils sont plutôt développés en harmoniques du réseau à l'intérieur de chaque sphère atomique, et en séries de Fourier dans les régions interstitielles. Ce qui est à l'origine du nom « Full-Potential » Cette méthode assure donc la continuité du potentiel à la surface de la sphère MT et le développe sous la forme suivante :

$$V(r) = \begin{cases} \sum_{lm} V_{lm}(r) Y_{lm}(r) & r < r_0 \\ \sum_k V_k e^{ikr} & r > r_0 \end{cases} \quad (\text{III.11})$$

De la même manière, la densité de charge est développée sous la forme :

$$\rho(r) = \begin{cases} \sum_k \rho_k e^{ikr} & r > r_0 \\ \sum_{lm} \rho_{lm}(r) Y_{lm}(r) & r < r_0 \end{cases} \quad (\text{III.12})$$

III.7. Les fenêtres d'énergies multiples :

La technique la plus utilisée pour traiter le problème du semi-cœur est celle qui consiste à diviser le spectre énergétique en fenêtres dont chacune correspond à une énergie E_l [5]. Cette procédure de traitement est illustrée dans la (**Figure. III.3**).

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

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

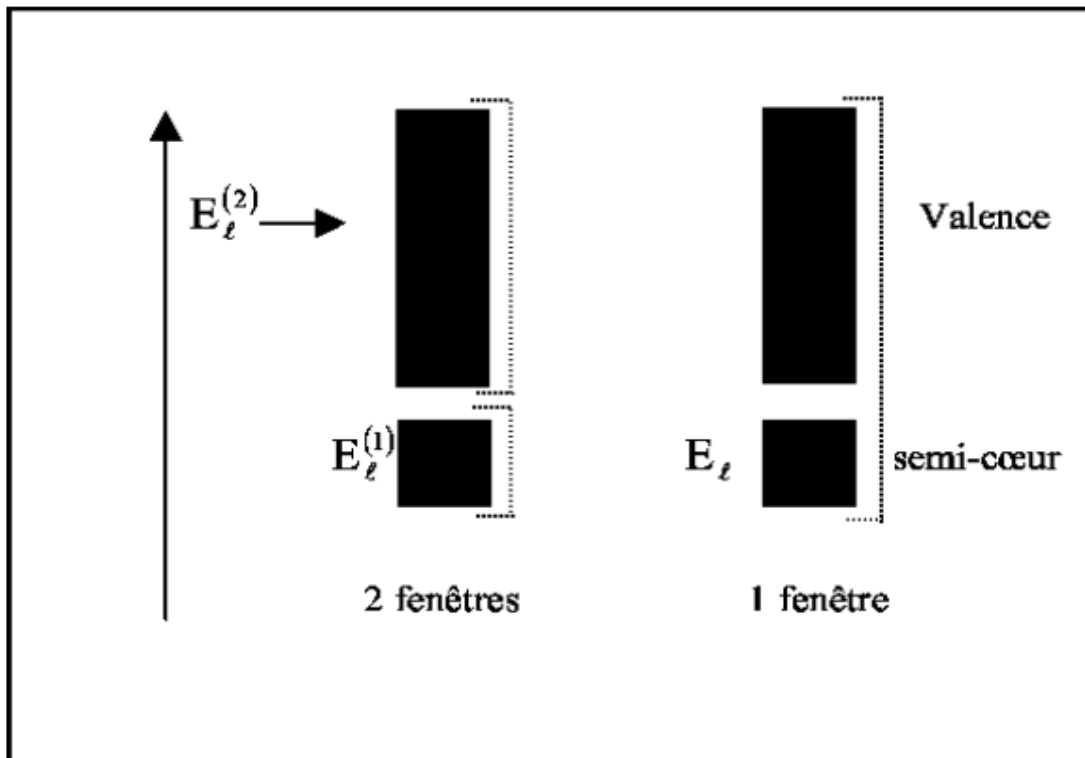


Figure. III.3: les fenêtres d'énergie multiple.

III.8. Le code Wien2k :

Le code Wien2k a été développé à l'institut de Chimie des Matériaux à l'université Technique de Vienne (Autriche) par Blaha et ses collaborateurs [22]. Il a été distribué pour la première fois en 1990. Des versions du code WIEN original ont été développées (WIEN93, WIEN95, WIEN97 et WIEN2k) .

Le code Wien2k est constitué de différents programmes indépendants qui sont liés par le C-SHEL SCRIPT. Le déroulement et l'utilisation des différents programmes du Wien2k sont illustrés dans le diagramme suivant Figure III-4.

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

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

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

KGEM :Il génère une maille k dans la zone de *Brouillin*

DSTART: Il génère une densité de départ pour le cycle SCF par la superposition de la densité atomique générée dans LSTART.

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

LAPW0 : Génère le potentiel pour la densité.

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

LAPW2 : Calcul les densités de valence.

LCORE : Calcul les états du cœur et les densités.

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

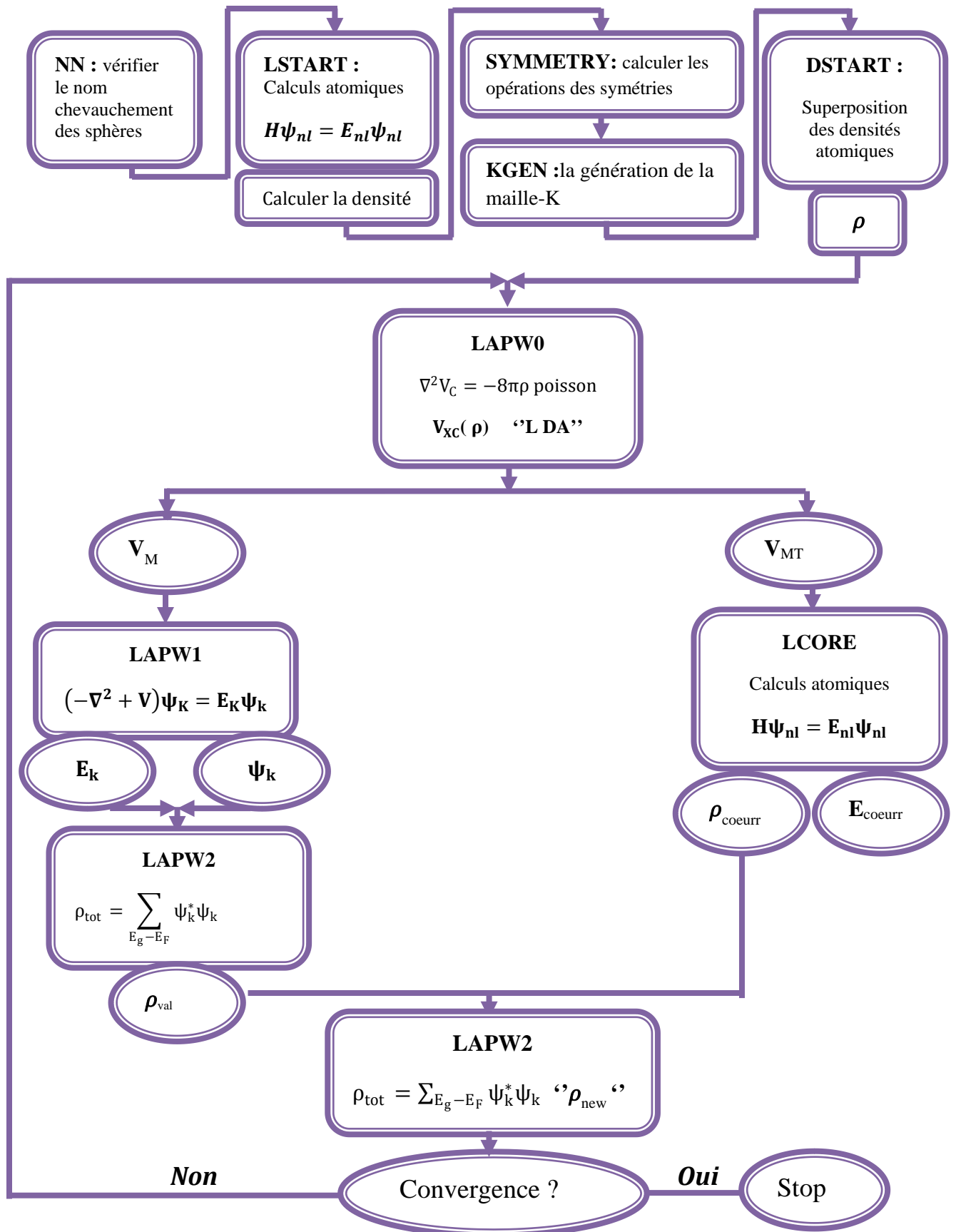



Figure (III.4) : l'organigramme des programmes du code Wien2K.

Références :

- [1] F. Bloch, Z. Phys. 52, 555, (1928).
- [2] J.C. Slater, « Quantum Theory of Molecules and Solids », V2, Ch. 8, (1965).
- [3] C. Herring, Phys. Rev. 57, 1169, (1940).
- [4] J.C. Slater, Phys. Rev. 51, 846, (1937).
- [5] O.K. Andersen, Phys. Rev. B 12, 3060, (1975).
- [6] N. Troullier and J. L. Martins, Phys. Rev. B 43, 1993, (1991).
- [7] G. Kresse, J. Hafner and R. J. Needs, J. Phys. Condens. Matter 4, 7451, (1992).
- [8] O. H. Nielsen and R. M. Martin, Phys. Rev. Lett 50, 697, (1983).
- [9] W. C. Topp and J. J. Hopfield, Phys. Rev. B 7, 1295, (1974).
- [10] V. Heine and M. J. G. Lee, Phys. Rev. Lett 27, 811, (1970).
- [11] T. Starkloff and J. D. Joannopoulos, Phys. Rev. B 16, 5212 (1977).
- [12] R. Zeller, P. Lang, B. Drittler, and P. H. Dederichs, in application of multiple scattering theory to Materials Science, W. H. Butler, P. H. Dederichs, A. Gonis, and R. Weaver, MRS Symposia Proceedings No. 253, 357 (Materials Research Society, Pittsburgh, (1992).
- [13] D.D. Koelling and G.O. Arbman, J. Phys. F 5, 2041, (1975).
- [14] T. Takeda and J. Kubler, J. Phys. F 5, 661, (1979).
- [15] D. Singh, Phys. Rev. B 43, 6388, (1991).
- [16] D. J. Singh, Phys. Rev. B 44, 7451, (1991).
- [17] S. Goedecker and K. Maschke, Phys. Rev. B 42, 8858, (1990).
- [18] D. J. Singh and H. Krakauer, Phys. Rev. B 43, 1441, (1991).
- [19] D. J. Singh, K Schwarz and P. Blaha, Phys. Rev. B 46, 5849, (1992).
- [20] E. Sjösted, L. Nordström and D. J. Singh, Solid State Commun. 114, 15, (2000).

[21] D. R Hamann, Phys. Rev. Lett. 212, 662, (1979).

[22] P. Blaha, K. Schwarz, and J. Luitz, WIEN97. Technical University, Vienna, (1997).



Chapitre IV :
Résultats et
discussion

IV.1. Introduction:

Aujourd'hui, la recherche scientifique est basée essentiellement sur deux approches complémentaires: la théorie et l'expérimentation. Il restait néanmoins un inconvénient de taille: La résolution analytique des modèles physiques réalistes donc très complexes pour décrire finement les comportements expérimentaux. Par contre l'évolution récente (ces dernières années) des ordinateurs et des algorithmes et plus précisément de l'expérimentation numérique a permis en partie de pallier à cette difficulté, malgré le temps de calculs peuvent demeurer longs dans certains cas.

L'objectif de ce chapitre est l'étude des propriétés structurales, électroniques et des propriétés élastiques des composée CdSnAs₂

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

La configuration électronique de ces éléments est comme suit:

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

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

[As]: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^3$.

IV.2 La structure cristalline des composés CdSnAs₂:

Le composé CdSnAs₂ dispose d'une structure de type chalcopyrite se cristallise dans le système cristallin tétragonal, avec un groupe d'espace I42d. Le motif de la structure est constitué d'un atome Cd et d'un atome de Sn et d'un atome As se trouvent dans les positions suivantes :

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

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

As : (0.25, 0.25, 0.125), (0.25, 0.75, 0.875), (0.75, 0.75, 0.125), (0.75, 0.25, 0.875).

La représentation schématique de cette structure est comme suit :

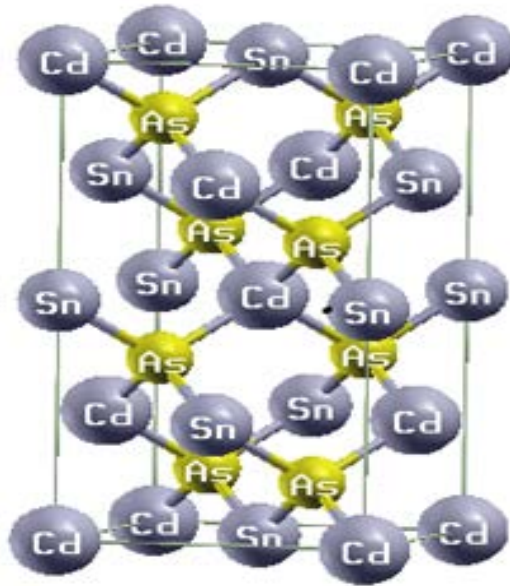


Figure (IV.1) : La structure cristalline du CdSnAs_2 .

IV.3. Détails de calcul:

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

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

- L'approximation de la densité locale (LDA : local Density Approximation) paramétrisée par Perdew et Wang [2].
- L'approximation du gradient généralisé (GGA : Generalized Gradient Approximation) paramétrisée par Perdew, Burke et Ernzerhof [3].
- L'approximation mBJ (modified Becke-Johnson) [4].
- L'approximation d'Engel-Vosko (EV-GGA) pour améliorer les gaps énergétiques [5].

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

- Les sphères qui ne se chevauchent pas et qui sont centrées sur chaque atome de R_{MT} .

➤ La région interstitielle (la région qui reste).

Les fonctions d'ondes, les densités électroniques, et le potentiel sont développées en combinaisons d'harmoniques sphériques autour des sites atomiques, c'est-à-dire dans des sphères atomiques avec un moment angulaire $L_{max}=10$, et en série de Fourier dans les régions interstitielles. Avec un rayon de coupure $R_{MT} * K_{Max}$ (ou R_{MT} est le plus petit rayon de la sphère atomique, et le K_{Max} est la valeur de coupure pour les ondes planes).

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

- ✓ Les rayons de Muffin-tin (R_{MT}), donnés en unités atomiques (u.a). Les valeurs de R_{MT} que nous avons utilisé pour CdSnAs₂ (**Tab. IV.1**) représentent un bon choix pour notre calcul. Ce choix est basé sur deux critères :
 1. Assurer l'intégration de la majorité des électrons de cœur dans la sphère (Muffin-tin).
 2. Eviter le chevauchement des sphères (Muffin-tin).
- ✓ Le paramètre de coupure $R_{MT} * K_{Max}$ et le nombre de points K. Les valeurs que nous avons utilisées pour CdSnAs₂ (**Tab. IV.1**) représentent un bon choix pour notre calcul. Ce choix est basé sur la convergence d'énergie Sachant que la convergence de l'énergie totale par maille du cristal dépend du nombre de points K employés dans le calcul, l'échantillonnage de la zone de Brillouin a été fait avec soin en utilisant la technique des points spéciaux de Monkhorst et Pack [6,7].

Le composé	L'approximation	$R_{MT} * K_{Max}$	K _{points}	R_{MT} (Cd)	R_{MT} (Sn)	R_{MT} (As)
CdSnAs ₂	GGA	9	800	2	1.98	1.98
	LDA	9	800	2	1.98	1.98

Tableau (IV.1): Les valeurs de $R_{MT} * K_{Max}$, K_{points}, R_{MT} pour le composé CdSnAs₂.

IV.4. Les Propriétés Structurales:

IV.4.1. Détermination des paramètres structuraux:

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

De nos jours, il est possible de calculer l'énergie totale des solides de façon assez précise moyennant certaines approximations telles que celles de la densité locale (LDA) et du gradient généralisé (GGA).

Nous avons effectué à l'aide du code WIEN2K [7] un calcul self-consistent de l'énergie totale pour plusieurs valeurs du paramètre du réseau a prises au voisinage de la valeur expérimentale.

Les valeurs de l'énergie ainsi obtenues ont été ensuite interpolées par l'équation d'état de Murnaghan [8] donnée par :

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

Où B et B' sont respectivement le module de compressibilité à l'équilibre et sa dérivée par rapport à la pression, et V_0 étant le volume de la maille élémentaire à l'équilibre. La constante du réseau a correspondant à l'état fondamental est déduite à partir du minimum de la courbe $E_{tot}(V)$.

Le module de compressibilité B est déterminé par :

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

B' : La dérivée du module de compressibilité :

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

Dans les figures ci-dessous nous représentons la variation de l'énergie totale en fonction du volume pour le composé CdSnAs_2 dans les deux approximations GGA et LDA.

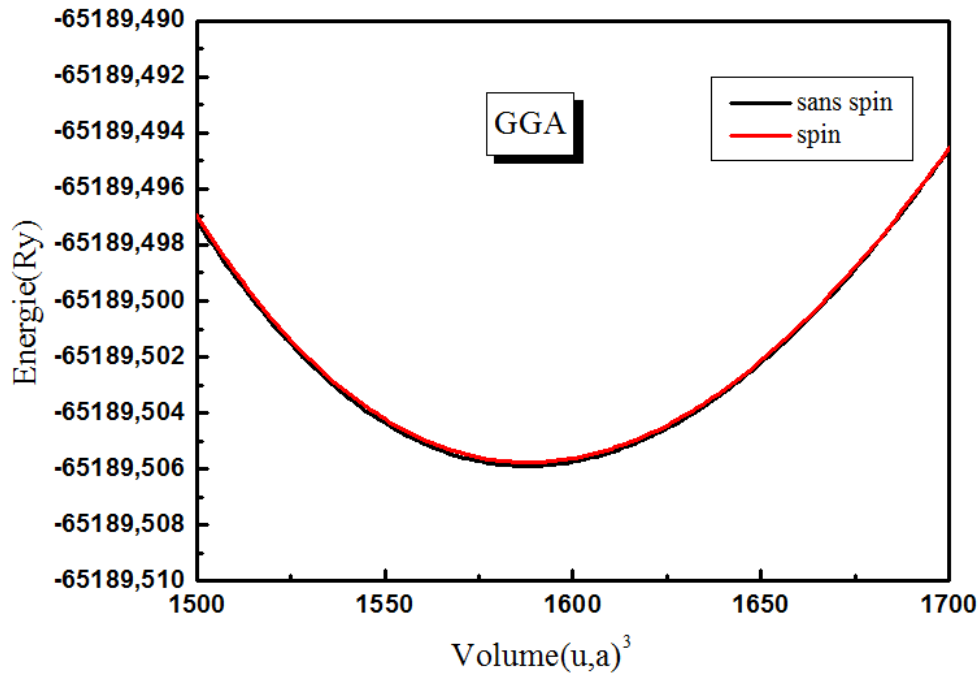


Figure (IV.2): La variation de l'énergie en fonction du volume du CdSnAs₂

Calculée par l'approximation GGA.

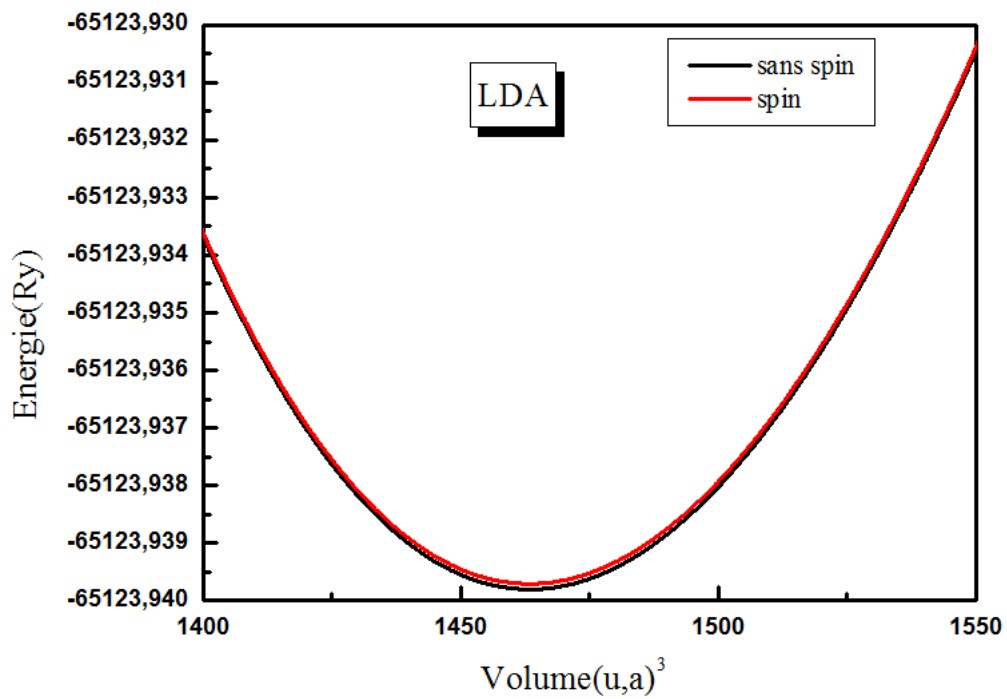


Figure (IV.3): La variation de l'énergie en fonction du volume du CdSnAs₂

Calculée par l'approximation LDA.

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

Dans le **Tableau (IV.2)**, Nous avons rassemblé toutes les grandeurs à l'équilibre telles que le paramètre du réseau, module de compressibilité ainsi sa dérivée du composé CdSnAs_2 en utilisant les deux approximations GGA et LDA nous avons aussi inclus dans le tableau les valeurs expérimentales quand celles-ci sont disponibles pour faciliter la comparaison:

Le composé	Les paramètres	GGA	LDA	Résultats expérimentaux
CdSnAs_2	a (Å^0)	6.2165	6.0502	6.089 [9]
	c (Å^0)	12.1733	11.8489	11.925 [9]
	c/a	1.958433229	1.958433229	1.957 [9]
	B(GPa)	47.6501	60.2143	-
	B'	4.8100	4.8360	-
	Emin(Ry)	-65189.505888	-65123.939816	-

Tableau (IV.2) : Le paramètre du réseau a et c (Å^0), le module de compressibilité B(GPa), et sa dérivées B', ainsi que l'énergie minimale E(Ry) calculées par les deux approximations GGA et LDA.

Nos calculs nous a permis de retirer les conclusions suivant :

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

IV.5. Les Propriétés électroniques du composé CdSnAs_2 :

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

Dans cette partie on a étudié les propriétés électronique de composé CdSnAs_2 . Le calcul des résultats obtenu par les approximations GGA, LDA, EV-GGA et l'approximation mBJ (modified Becke Johnson). cette dernière est pour le but d'améliorer le gap énergétique.

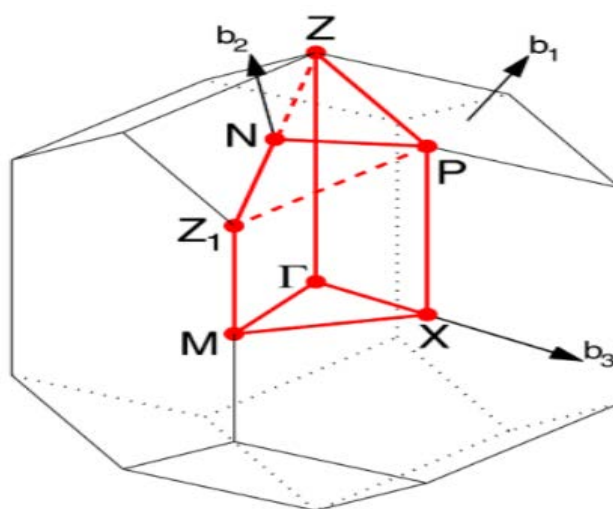
IV.5.1. La structure de bande d'énergie :

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

Les bandes d'énergie donnent les énergies possibles d'un électron en fonction du vecteur d'onde. Ces bandes sont représentées dans l'espace réciproque, et pour simplifier, seules les directions de plus hautes symétries dans la première zone de Brillouin sont traitées. Pour les semi-conducteurs le spectre est caractérisé par la présence de bandes de valence et de bandes de conduction dont la plus haute et la plus basse de celles-ci respectivement sont séparées par une bande interdite ou gap. On définit le gap d'énergie comme la différence entre le maximum de la bande de valence et le minimum de la bande de conduction.

Les courbes de structures de bandes obtenues du composé CdSnAs_2 sont illustrées sur les figures (IV.5, IV.6, IV.7, IV.8, IV.9).

La première zone de Brillouin de la structure CdSnAs_2 est illustrée dans la figure (IV-4) :



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

Nous avons calculé la structure de bandes pour le composé CdSnAs_2 en utilisant les approximations GGA, LDA, mBJ-GGA, mBJ-LDA et EV-GGA.

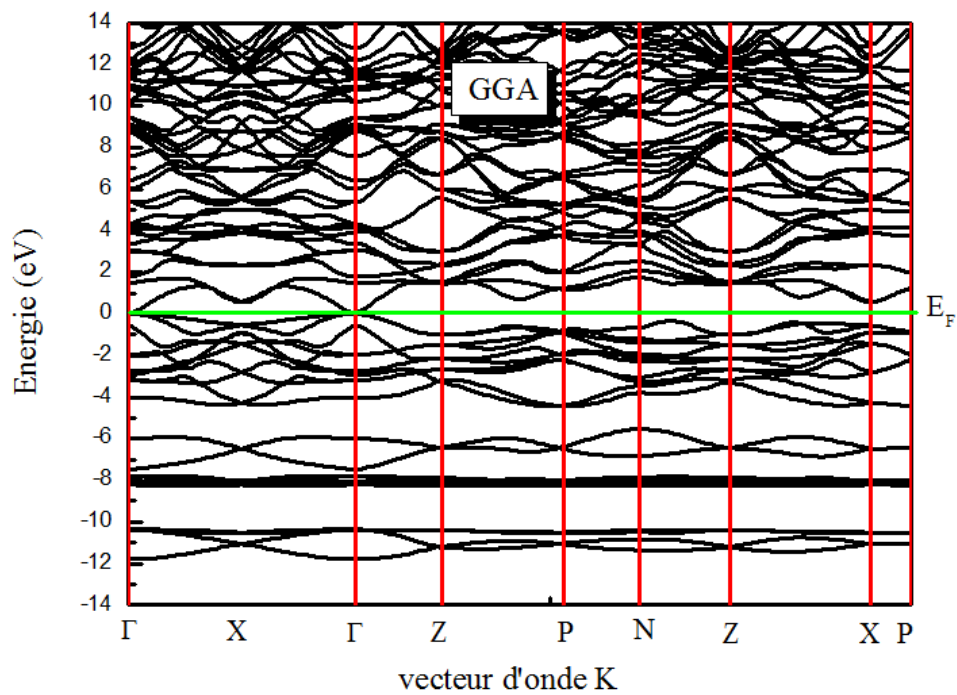


Figure (IV.5) : La structure de bandes de CdSnAs_2 par l'approximation GGA.

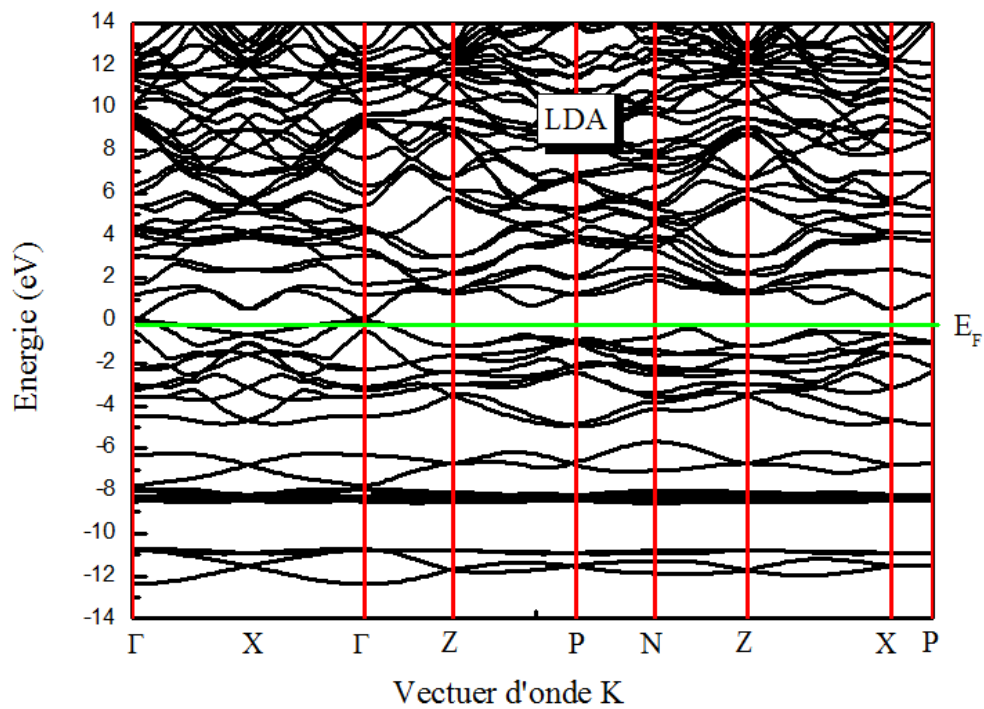


Figure (IV.6) : La structure de bandes de CdSnAs_2 par l'approximation LDA.

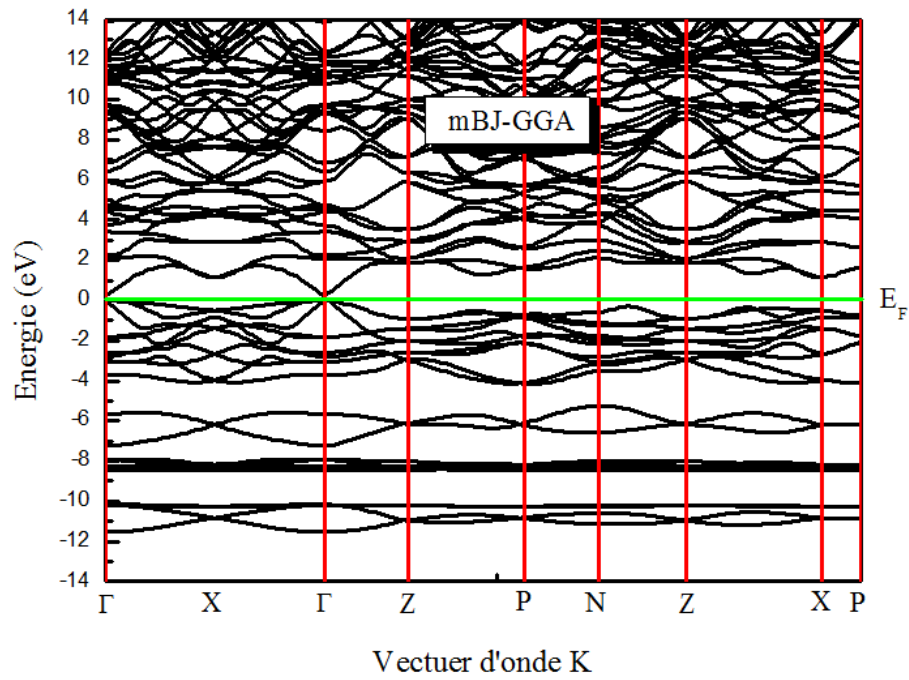


Figure (IV.7) : La structure de bandes de CdSnAs₂ par l'approximation mBJ-GGA.

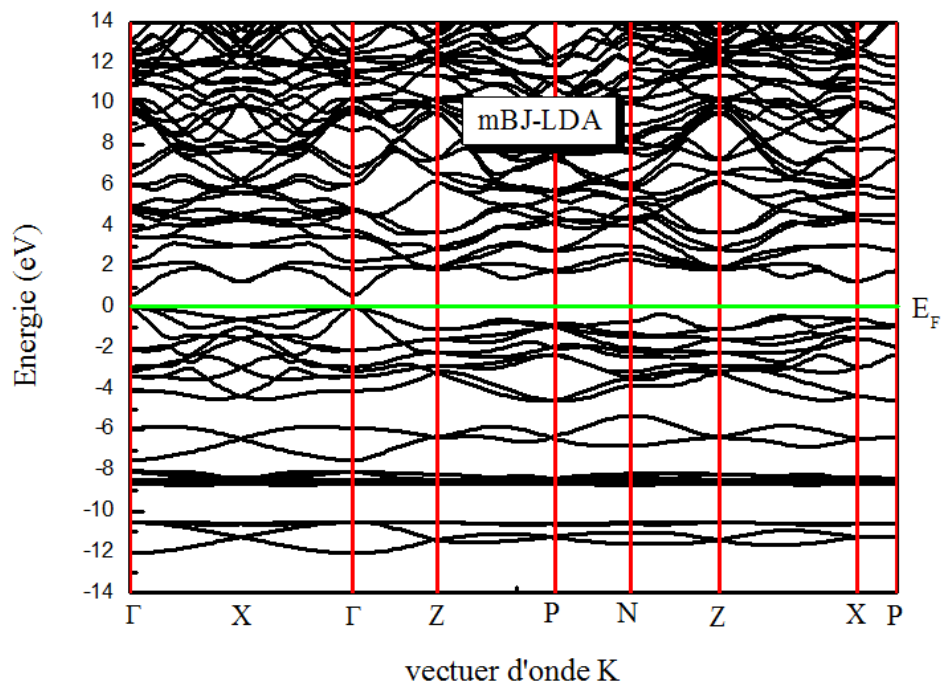


Figure (IV.8) : La structure de bandes de CdSnAs₂ par l'approximation mBJ-LDA.

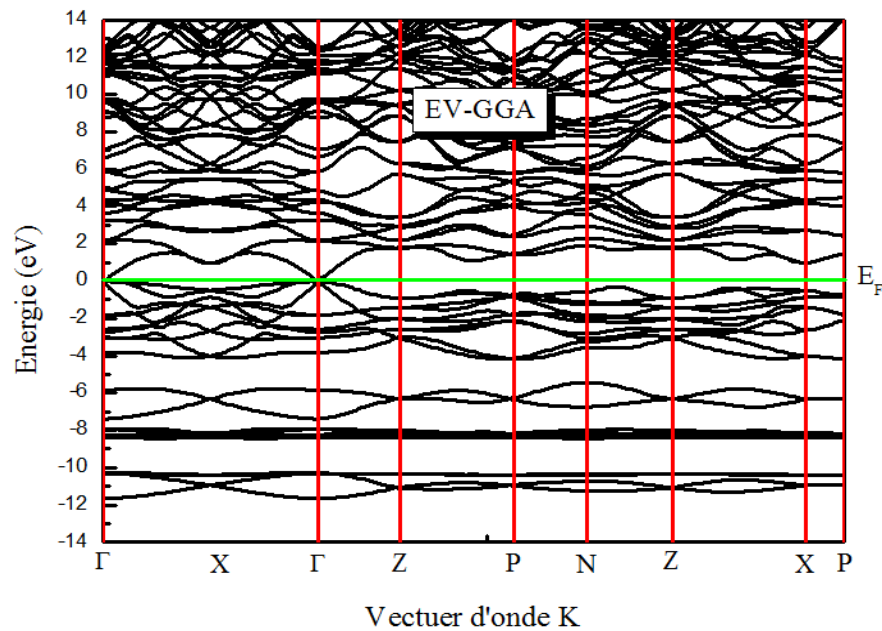


Figure (IV .9) : La structure de bandes de CdSnAs_2 par l'approximation EV-GGA.

➤ A travers ces courbes nous pouvons remarquer que le composé CdSnAs_2 possède :

Un gap direct c'est dire que le minimum de la bande de conduction et le maximum de la bande de valence se trouve alignés dans l'espace de vecteur (k) dans le point (Γ)

➤ l'approximation mBJ-LDA est mieux que les autres approximations.

➤ Nous remarquons aussi à travers les courbes précédentes que le composé a une propriété semi-conductrice.

IV.5.2. Gap énergétique :

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

Les résultats obtenus pour les gaps énergétiques sont donnés dans le **Tableau (IV.3)** et sont comparés avec le résultat expérimental.

Le composé	Gap d'énergie (eV)					
	GGA	LDA	mBJ-GGA	mBJ-LDA	EV-GGA	Expérimental
CdSnAs ₂	0.12238	0.1288	0.16525	0.49471	0.11965	0.26 [9]

Tableau. (IV.3): Les valeurs des gaps énergétique pour le composé CdSnAs₂ calculée par les approximations GGA, LDA, mBJ-GGA, mBJ-LDA et EV-GGA.

- ✓ Nos valeurs des gaps énergétiques obtenues par l'approximation LDA, EV-GGA, mBJ-GGA et GGA sont sous-estimées par rapport à ceux de l'expérience.
- ✓ De plus, la valeur du gap calculée en utilisant l'approximation mBJ-LDA est grand que les valeurs de gap énergétique calculées par les autres approximations.
- ✓ Cependant, une nette amélioration des gaps est observée lorsque nous avons utilisé de la fonctionnelle modifié de Becke et Johnson (mBJ), ces derniers concordent mieux avec l'expérience en comparaison avec la GGA, la LDA et la EV-GGA.
- ✓ donc la mieux approximation pour calculée le gap énergétique est mBJ.

IV.5.3. La densité d'états électronique :

Pour avoir une idée générale sur l'origine de la structure électronique de bandes, nous avons calculé les densités d'états (DOS) totales du composé CdSnAs₂ en utilisant les approximations GGA, LDA, mBJ-GGA, mBJ-LDA et EV-GGA.

Les figures ci-dessous représentent la densité d'états total et partielle de CdSnAs₂ calculée par les approximations GGA, LDA, mBJ-GGA, mBJ-LDA et EV-GGA.

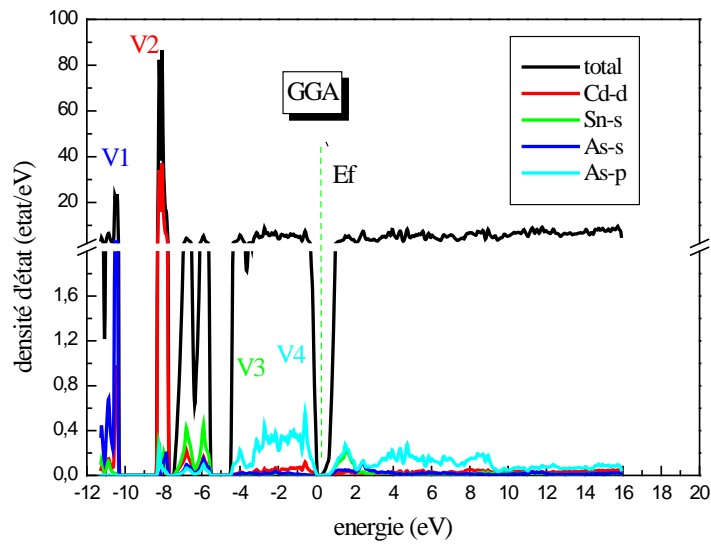


Figure (IV.10) : La densité d'états électronique du CdSnAs₂ calculée par l'approximation GGA.

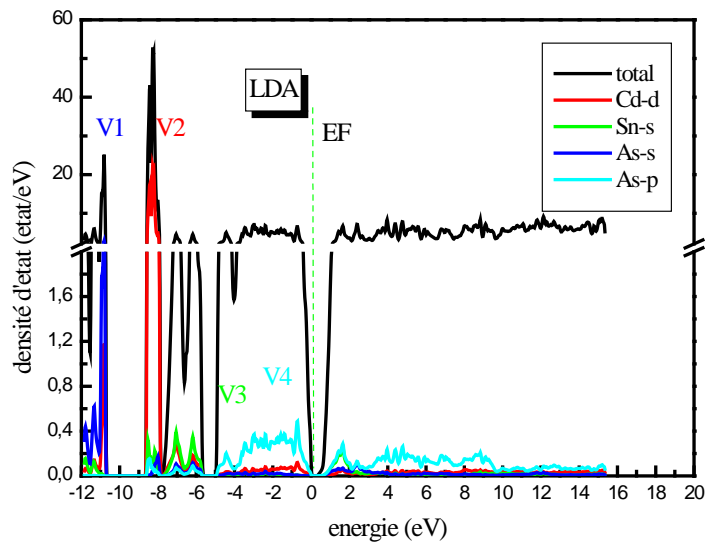


Figure (IV.11) : La densité d'états électronique du CdSnAs₂ calculée par l'approximation LDA.

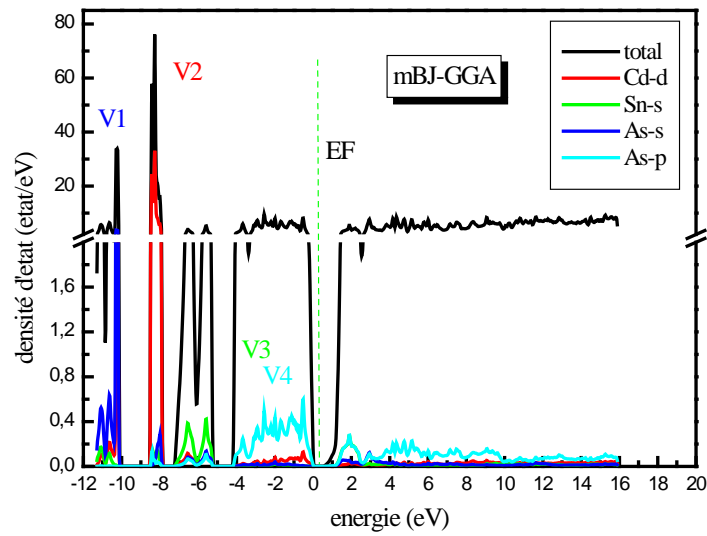


Figure (IV.12) : La densité d'états électronique du CdSnAs₂ calculée par l'approximation mBJ-GGA.

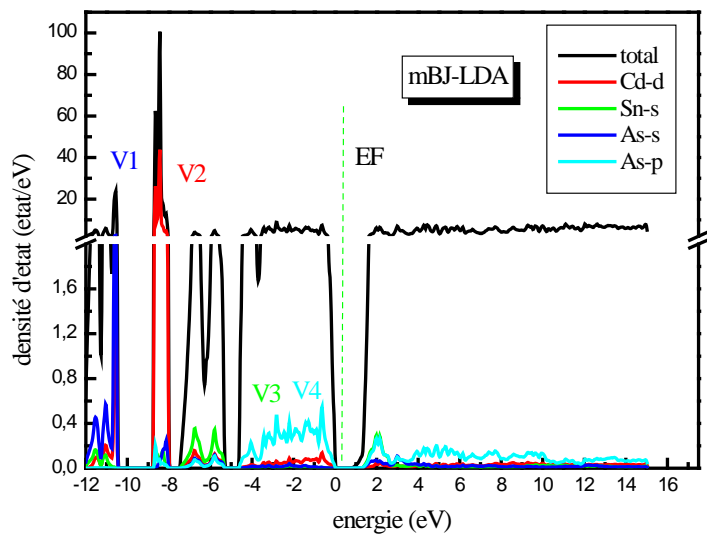


Figure (IV.13) : La densité d'états électronique du CdSnAs₂ calculée par l'approximation mBJ-LDA.

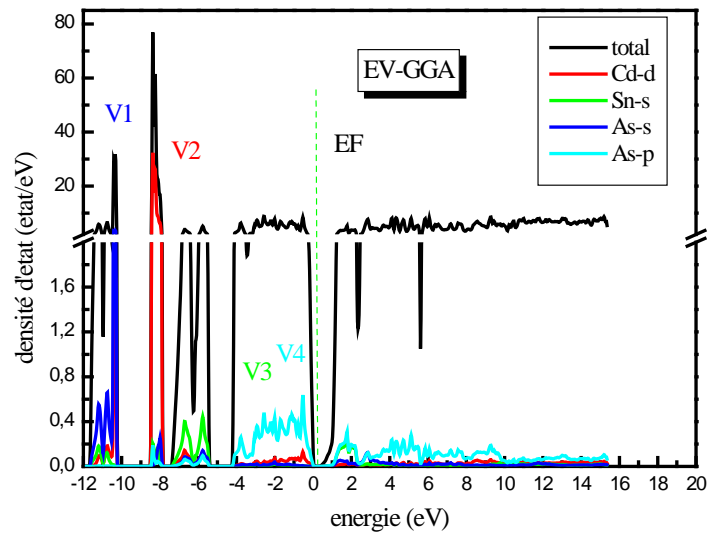


Figure (IV.14) : La densité d'états électronique du CdSnAs₂ calculée par l'approximation EV-GGA.

A travers des Figures :

- Les caractéristiques de ceux-ci DOS sont tout à fait évident : on observe à base énergie entre -10 et -5 la courbe de GGA, mBJ-GGA et EV-GGA arrive à 80, LDA à 55, mBJ-LDA à 100.
- La partie entre (-12 eV et -10 eV), est dominé par la contribution de l'orbitale s de l'atome As dans les premières bandes de valence le plus bas.
- La partie entre (-9 eV et -8 eV) On remarque une contribution forte de l'orbitale d de l'atome Cd dans les deuxièmes bandes de valence bas.
- La partie entre (-8 eV et -5.5 eV) On remarque une contribution de l'orbital s de l'atome Sn dans les troisièmes bandes de valence.
- La partie entre (-4 eV et EF) On remarque une contribution de l'orbital p de l'atome As dans les bandes de valence le plus élevées.
- La partie entre (EF et 15 eV) montre une intensité faible des autres orbitales.

IV.6. Les Propriétés élastiques :

L'élasticité d'un milieu est sa capacité de regagner sa forme initiale après la suppression de la contrainte appliquée. Elle permet de relier les déformations aux contraintes appliquées .Ces

déformations doivent être réversibles et donc linéairement proportionnelles aux forces exercées [10].

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

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

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

IV.6.1. Rappel d'élasticité :

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

On peut distinguer deux types de déformations, la déformation élastique qui est

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

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

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

Pour réduire le nombre des indices on écrit :

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

Et

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

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

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

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

Et

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

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

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

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

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

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

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

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

Si la valeur de A est égale à 1, le cristal est isotrope; si, par contre, elle est inférieure ou supérieure à 1, le cristal est alors anisotrope.

Respectivement

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

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

IV.6.2 Les constants élastiques :

Le comportement d'un monocristal possédant la structure tétragonal peut être caractérisée complètement par six constantes indépendantes : C_{11} , C_{33} , C_{44} , C_{66} , C_{12} et C_{13} . Les deux premières constantes C_{11} et C_{33} représentent les résistances à la compression unidirectionnelle respectivement le long des directions principales [100] et [001] (i.e., suivant les axes principaux a et c), alors que C_{44} , C_{66} , C_{12} et C_{13} représentent les résistances aux contraintes de cisaillement. Les valeurs des six constantes élastiques pour le composé CdSnAs_2 calculé par l'approximation LDA données dans le Tableau (IV.4).

	C_{11}	C_{12}	C_{13}	C_{33}	C_{44}	C_{66}	A_1	A_2
CdSnAs_2 théorique	86.802	51.529	52.630	81.269	64.335	63.426	3.596	4.097

Tableau(IV.4) : Les constantes élastiques C_{11} , C_{12} , C_{13} , C_{33} , C_{44} , C_{66} en GPa et les deux facteurs d'anisotropies A_1 et A_2 du composé CdSnAs_2 calculées par l'approximation LDA

A partir du tableau :

- ✓ Les conditions de la stabilité mécanique
 $(C_{11} > 0, C_{33} > 0, C_{44} > 0, C_{66} > 0, C_{11} > |C_{12}|, C_{11}C_{33} > C_{13}^2 \text{ et } (C_{11} + C_{12})C_{33} > 2C_{13}^2)$
sont vérifiées donc le composé CdSnAs_2 est mécaniquement stable.
- ✓ La valeur de C_{11} est grande par rapport à celles de C_{12} , C_{13} , C_{33} , C_{44} et C_{66}
 $C_{11} > C_{44}$ signifie que ces composés sont plus résistants à la compression unidirectionnelle qu'à la déformation de cisaillement.

- ✓ Selon les valeurs du facteur d'anisotropie élastique A du tableau (IV.4) et qui sont supérieures à 1 pour le composé CdSnAs₂ (A > 1), on peut dire qu'il est alors anisotrope.

Pour calculer les modules d'élasticité isotropes (module de compressibilité B, module G, module de Young E et rapport de Poisson σ) de CdSnAs₂, nous avons employé la méthode d'homogénéisation de Voigt-Reuss-Hill [17-18-19]. Dans cette approche et pour les systèmes possédant la structure tétragonal, le module de compressibilité et le module de cisaillement sont définis en termes des constantes élastiques anisotropes par les expressions suivantes :

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

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

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

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

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

Et

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

Le module de Young et le coefficient de Poisson sont très importants; ils sont désignés par E et σ respectivement, et peuvent être calculés à partir des relations suivantes :

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

Et

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

Composé	B _V	B _R	B _H	G _V	G _R	G _H	E _V	E _R	E _H	σ _V	σ _R	σ _H	$\frac{B_H}{G_H}$
CdSnAs ₂	63.161	63.112	63.136	44.958	29.452	37.205	109.009	76.462	92.735	0.212	0.596	0.404	1.696

Tableau(IV.5) : Modules d'élasticité B_V, B_R, B_H, G_V, G_R, G_H, E_V, E_R, E_H, σ_V, σ_R, σ_H

Pour CdSnAs₂ en utilisant l'approximation LDA

Pour déterminer si un matériau est fragile (cassable) ou malléable, **Pugh** [20] a proposé le

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

$\frac{B_H}{G_H} < 1.75$ On dit que le matériau est fragile. Donc le matériau CdSnAs₂ fragile.

References:

- [1] Blaha P., Schwarz K., Madsen G., Kvasnicka D., Luitz J., Wien2k, An Augmented Plan Wave Plus Local Orbitals Program for Calculating Crystal Properties, Techn(2001).
- [2] J. P. Perdew, Y. Wang, "Accurate and simple analytic representation of the electron-gas correlation energy", Phys. Rev. B 45, 13244-13249 (1992).
- [3] J. P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof, "Generalized Gradient Approximation Made Simple", Phys. Rev. Lett. 77, 3865-3868 (1996).
- [4] A. D. Becke and E. R. Johson, J. chem. Phys.124. 221101(2006).
- [5] E. Engel, S. H. Vosko, Phys. Rev. **B47**, 20 (1993).
- [6] J. D. Pack and H. J. Monkhorst, Phys. Rev. B 16, 1748 (1977).
- [7] H. J. Monkhorst and J. D. Pack, Phys. Rev, B 13, 5188 (1976).
- [8] F. D. Murnaghan, Proc. Nat. Acad. Sci.USA 30, 244 (1944).
- [9] Otfried Madelung: Semiconductors Data Handbook 3rd edition Springer (2003).
- [10] BENHAMIDA.M ,Thèse Doctorat, université de SETIF(2014).
- [11] H.LANGUEUR, Thèse Doctorat, université de SETIF(2014).
- [12] N.W.Ashcoft, N. D.Mermin, solide State physics, Saunders College :philadelphia (1976).
- [13] S.S Fatima, thèse de doctorat , université de SETIF(2010).
- [14]] Morteza. Jamal.A Package for calculating elastic tensore of tétragonal Phases by using seconde-order derivative with WIEN2K Package, User's guide, tétragonal-elast 13.2(Relaes 27.08.2013)
- [15] A. Al-Ghaferi, P. Müllner, H. Heinrich, G. Kostorz, J.M.K. Wiezorek, Acta Mater 54 881 (2006).
- [16] A.R. Oganov, J.P. Brodholt, G.D. Price, Ab-initio theory of thermo-elasticity and phase transitions in minerals, Energy Modelling in Minerals, EMU Notes in Mineralogy, vol. 4,Chap,p.83(2002).
- [17] W.Voigt, Lehrburchder Kristall physik. Leipzig: Teubner;(1928).

[18] A.Reuss,Z.Angew,Math.Mech,9,49(1929).

[19] R.Hill,Proc.Phys.Soc.A,65,349(1952).

[20] S. F. Pugh, Phil. Mag. 45, 823,823 (1954).



***Conclusion
Générale***

Conclusion générale :

Au cours de ce travail, nous avons étudié les propriétés structurales, électroniques et élastiques du composé CdSnAs₂ qui constitue le composé ternaire. Les calculs ont été effectués par la méthode ab-initio dite des ondes planes augmentées linéarisées (FP-LAPW) dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT).

Notre travail est réparti en trois parties. La première partie concerne une étude détaillée des propriétés structurales, deuxième partie est consacrée aux propriétés électroniques et la dernière partie est une étude des propriétés élastiques du composé CdSnAs₂.

Nos résultats concernant les propriétés structurales telles que le paramètre du réseau ($a=6.0502$ Å, $c = 11.8489$ Å et $c/a = 1.9584$) et le module de compressibilité et l'énergie minimale obtenus par LDA sont en accord avec les valeurs théoriques.

L'étude des structures de bandes électroniques nous a permis de conclure que le gap est direct pour CdSnAs₂. Il faut noter que les valeurs des gaps énergétiques obtenues par les approximations LDA et GGA et EV-GGA sont sous estimées par rapport à ceux de l'expérience, ceci s'explique par une déficience connue de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT). Tandis que l'utilisation de l'approximation mBJ a amélioré les valeurs des gaps énergétiques de façon considérable, dont ces derniers résultats (mBJ GGA, $E_g = 0.16525$) concordent mieux avec les données théoriques.

Nous avons également étudié les densités d'états totales et partielles (DOS) de composé CdSnAs₂, nous avons pu distinguer le type d'atome et l'orbitale qui se forment entre les différents éléments du composé.

On a évalué des propriétés élastiques telles que les paramètres élastiques (module d'Young E ($E_R=76.462$, $E_V=109.009$, $E_H=92.735$), rapport de Poisson σ ($\sigma_R=0.596$, $\sigma_V=0.212$, $\sigma_H=0.404$)), les constants élastiques ($C_{11}=86.802$, $C_{12}=51.529$, $C_{13}=52.630$, $C_{33}=81.269$, $C_{44}=64.335$, $C_{66}=63.426$), le module de compressibilité B ($B_R=63.112$, $B_V=63.161$, $B_H=63.136$) et le module de cisaillement G ($G_R=29.452$, $G_V=44.958$, $G_H=37.205$) dans le cadre de l'approximation de LDA en résultent que le composé CdSnAs₂ stable mécaniquement, résistant à la compression unidirectionnelle qu'à la déformation de cisaillement, anisotrope et fragile.

Abstract :

This work relates to the theoretical study with ab-initio methods of the structural, elastic and electronic properties of the CdSnAs₂. We have used the FP-LAPW based on density functional theory (DFT). We employed the local density approximation (LDA) and generalized gradient approximation (GGA) for the exchange-correlation (XC) potential to calculate structural proprieties. The results obtained are in agreement with the available theoretical data. Moreover, we used GGA, LDA, mBJ-GGA, mBJ-LDA and EV-GGA approximation to calculate the electronic properties. We found that the CdSnAs₂ is semi-conductor.

For the elastic properties we found that the CdSnAs₂ is fragile and anisotropy.

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

Résumé :

Le présent travail concerne l'étude théorique par des méthodes ab-initio des propriétés structurales, élastiques et électroniques de CdSnAs₂. On a utilisé la méthode (FP-LAPW) qui se base sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT). Nous avons utilisé l'approximation de la densité locale (LDA) et l'approximation du gradient généralise (GGA) pour le terme du potentiel d'échange et de corrélation (XC) afin de calculer les propriétés structurales. Les valeurs obtenues sont en accord avec les résultats théoriques. Aussi nous avons utilisé les approximations GGA, LDA, mBJ-GGA, mBJ-LDA et EV-GGA pour calculer les propriétés électroniques. Nous trouvons que le composé CdSnAs₂ est semi-conducteur.

Et pour les propriétés élastiques nous trouvons que le composé CdSnAs₂ est fragile et anisotropie.

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

ملخص:

هذا العمل يتمثل في الدراسة النظرية للخصائص البنيوية والالكترونية و المرونية للعنصر CdSnAs₂ بطرق ab-initio المعتمدة على طريقة الأمواج المستوية المتزايدة خطيا (FP-LAPW) و التي تركز على نظرية الكثافة الدالية (DFT) استعملنا تقريب كثافة الموضع (LDA) و تقريب النتائج المعمم (GGA) لأجل حساب كمون التبادل-الارتباط (XC) قمنا بحساب الخواص البنيوية النتائج المحصل عليها متوافقة مع النتائج النظرية المتوفرة. ولدراسة الخصائص الالكترونية استخدمنا التقريبات mBJ-LDA, mBJ-GGA, GGA , LDA و EV-GGA. وجدنا أن المركب هو نصف ناقل.

و بالنسبة للخصائص المرونية وجدنا أن المركب CdSnAs₂ قابل للكسر و متمائل المناحي .

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