

الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية
وزارة التعليم العالي و البحث العلمي

BADJI MOKHTAR UNIVERSITY
UNIVERSITÉ BADJI MOKHTAR



جامعة باجي مختار - عنابة

Faculté des Sciences
Département de Physique

THESE

Année 2015

Présentée en vue de l'obtention du diplôme de
DOCTORAT EN SCIENCES

Thème:

*Etude des propriétés structurales, électroniques,
thermiques et thermodynamiques des alliages
ternaires $Ba_xSr_{1-x}S$, $Ba_xSr_{1-x}Se$ et $Ba_xSr_{1-x}Te$.*

Option: Physique de la matière condensée

Par

Samira CHELLI

DIRECTEUR DE THESE: Hocine MERADJI

Prof. Université Annaba

Devant le jury :

Président : Sebti GHEMID

Prof. Université Annaba

Examineurs : Nouredine METATLA

MCA Centre Universitaire de MILA

Salima SAIB

Prof. Université M'sila

Rahima BOULECHFAR

MCA Université SKIKDA

REMERCIEMENTS

Je remercie Dieu le tout puissant de m'avoir donnée courage, patience et force durant toutes ces années d'étude.

Ce travail est l'aboutissement d'un long cheminement au cours duquel j'ai bénéficié de l'encadrement, des encouragements et du soutien de plusieurs personnes, à qui je tiens à dire profondément et sincèrement merci.

Je tiens tout d'abord à remercier mon encadreur Pr. Hocine MERADJI, le directeur du laboratoire de physique de rayonnement LPR, qui a dirigé ce travail, de m'avoir encadré et proposé un sujet aussi passionnant et intéressant, pour ces qualités humaines et pour sa connaissances scientifiques qui m'ont aidé et à sa compétence et ses conseils m'ont été d'un grand secours.

Il m'est tout à fait agréable d'exprimer ma profonde gratitude à Monsieur le Professeur Sebti GHEMID, pour l'intérêt qu'il a porté à ce travail et pour avoir accepté de présider mon jury de thèse.

J'adresse mes chaleureux remerciements aux membres du jury, Monsieur Nourredine METATLA et Mesdames Salima SAIB et Rahima BOULECHFAR, qu'ils trouvent ici toute ma gratitude pour avoir accepté d'être des examinateurs de ma thèse.

Enfin, mes sincères remerciements à tous ceux qui ont contribué de près ou de loin à l'accomplissement de ce travail.

Dédicace

A la mémoire de mon père,

*Celui qui s'est toujours sacrifié pour me voir
réussir, que dieu te garde dans son vaste paradis.*

A ma mère,

*Qui a œuvré pour ma réussite, de par son amour,
son soutien, tous les sacrifices consentis et ses
précieux conseils, pour toute son assistance et sa
présence dans ma vie, reçois à travers ce travail
aussi modeste soit-il, l'expression de mes sentiments
et de mon éternelle gratitude.*

A mon très cher mari,

*Que sans son aide, ses conseils et ses encouragements
ce travail n'aurait vu le jour.*

A mes enfants, Louay et Nour El Yakine.

A mes frères et mes sœurs.

A tous mes amis.

Samira

Abstract

The structural, electronic thermal and thermodynamic properties of $\text{Ba}_x\text{Sr}_{1-x}\text{S}$, $\text{Ba}_x\text{Sr}_{1-x}\text{Se}$ and $\text{Ba}_x\text{Sr}_{1-x}\text{Te}$ ternary alloys have been studied using the full-potential linearized augmented plane wave (FP-LAPW) method within density functional theory (DFT). In this approach, the Perdew-Burke-Ernzerhof generalized gradient approximation (PBE-GGA) was used for the exchange-correlation potential. The composition effect on lattice constant, bulk modulus and band gap was analyzed. Deviation of the lattice constant from Vegard's law and the bulk modulus from linear concentration dependence (LCD) were observed. The microscopic origins of the gap bowing were explained by using the approach of Zunger and co-workers. The recently proposed modified Becke Johnson (mBJ) potential approximation, which successfully corrects the band gap problem was also used for band structure calculations. Results obtained for band structure using mBJ show a significant improvement over other theoretical work and are closer to the experimental data.

Thermal effects on some macroscopic properties were investigated using the quasi-harmonic Debye model. On the other hand, the thermodynamic stability of these alloys was studied by calculating the excess enthalpy of mixing, ΔH_m as well as the phase diagram. It was shown that these alloys are stable at high temperature.

Résumé

Les propriétés structurales, électroniques thermiques et thermodynamiques des alliages ternaires $\text{Ba}_x\text{Sr}_{1-x}\text{S}$, $\text{Ba}_x\text{Sr}_{1-x}\text{Se}$ et $\text{Ba}_x\text{Sr}_{1-x}\text{Te}$ ont été étudiés en utilisant la méthode de calcul des ondes planes augmentées (FP-LAPW) qui se base sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT). Dans cette approche, l'approximation du gradient généralisé Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE-GGA) a été utilisé pour le terme

du potentiel d'échange et de corrélation. La dépendance en composition des propriétés structurales et électroniques à savoir, le paramètre de maille, le module de compressibilité et le gap d'énergie ont été analysés. La déviation des paramètres de maille et des modules de compressibilité en fonction de la concentration par rapport à la loi de Vegard a été observée. Les origines microscopiques du gap d'énergie ont été expliquées à l'aide de l'approche de Zunger. La nouvelle approximation mBJ a été utilisée pour les calculs des structures de bande. Les résultats obtenus pour la structure de bandes en utilisant mBJ montrent une amélioration considérable par rapport à ceux trouvés en utilisant l'approximation PBE-GGA, ainsi que d'autres travaux théoriques et sont plus proches aux données expérimentales

Des propriétés thermiques ont été investies en utilisant le modèle quasi-harmonique de Debye. D'un autre côté, la stabilité thermodynamique de ces alliages a été étudiée par l'enthalpie de mélange ΔH_m , ainsi que le diagramme de phase qui montre la stabilité de ces alliages à haute température.

ملخص

بواسطة طريقة الأمواج المستوية خطيا FP-LAPW و التي تركز على نظرية الكثافة الدالية DFT

قمنا بحساب الخصائص البنوية, الالكترونية, الحرارية و الترموديناميكية للمركبات الثلاثية

$Ba_xSr_{1-x}Te$ و $Ba_xSr_{1-x}Se$, $Ba_xSr_{1-x}S$

عن طريق هذه النظرية, قمنا باستعمال تقريب التدرج المعمم PBE-GGA لأجل حساب كمون التبادل-

الارتباط (XC) بغية حساب الخصائص البنوية و الالكترونية المراد معرفتها (وسيط الشبكة, معامل

الانضغاط و عصابات الطاقة).

لقد قمنا بالاعتماد على قانون Vegard من أجل حساب انحراف وسيط الشبكة و معامل الانضغاط. كما تم الاستعانة بنظرية Zunger لحساب خصائص عصابات الطاقة و لتحقيق التوازن.

استخدمنا النظرية الجديدة mBJ لحساب عصابات الطاقة و هذه الأخيرة أثبتت نتائج جد ايجابية مقارنة مع نظرية التقريب المعمم PBE-GGA لمقاربتها مع المعطيات التجريبية و النظرية.

الخصائص الحرارية قد حسبت بواسطة نموذج Debye و من جهة أخرى فان الاستقرار الترموديناميكي لهذه المركبات تمت دراسته بحساب كل من المحتوى الحراري للخليط ΔH_m و مخطط الأطوار التجريبي و من خلالهما استنتجنا أن هذه المركبات الثلاثية تكون مستقرة عند درجات حرارة مرتفعة.

LISTE DES FIGURES

<i>Figure</i>	<i>Titre</i>	<i>Page</i>
<i>Chapitre I</i>		
<i>Figure I-1</i>	Diagramme de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT).	19
<i>Chapitre II</i>		
<i>Figure II-1</i>	Potentiel « Muffin-Tin ».	26
<i>Figure II-2</i>	Calcul du potentiel d'échange et de corrélation.	40
<i>Figure II-3</i>	Calcul de V_{PW} .	43
<i>Figure II-4</i>	Calcul de la contribution non-sphérique à l'hamiltonien.	46
<i>Figure II-5</i>	Exemple de fenêtres avec un état semi-cœur.	48
<i>Figure II-6</i>	Le code Wien2k.	52
<i>Chapitre III</i>		
<i>Figure III-1</i>	Variation de l'énergie totale en fonction du volume des composés binaires BaSe, SrS et BaTe en utilisant l'approximation PBE-GGA.	58
<i>Figure III-2</i>	Variation de l'énergie totale en fonction du volume des alliages $Ba_{0.5}Sr_{0.5}S$, $Ba_{0.75}Sr_{0.75}Se$ et $Ba_{0.25}Sr_{0.75}Te$ en utilisant l'approximation PBE-GGA.	59
<i>Figure III-3</i>	Variation du paramètre du réseau en fonction de la concentration pour (a) $Ba_xSr_{1-x}S$, (b) $Ba_xSr_{1-x}Se$ et (c) $Ba_xSr_{1-x}Te$ (ligne continue), comparée avec celle obtenue par la loi de Vegard (ligne pointillée).	63-64
<i>Figure III-4</i>	Variation du module de compressibilité en fonction de la concentration pour (a) $Ba_xSr_{1-x}S$, (b) $Ba_xSr_{1-x}Se$ et (c) $Ba_xSr_{1-x}Te$ (ligne continue), comparée avec celle obtenue par la loi de dépendance linéaire de la concentration (ligne pointillée).	64-65
<i>Figure III-5</i>	Structures de bandes des deux composés binaires BaS et SrTe en utilisant l'approximation mBJ.	67

Figure III-6	Structures de bandes des alliages $Ba_{0.5}Sr_{0.5}S$ et $Ba_{0.25}Sr_{0.75}Se$ en utilisant l'approximation PBE-GGA.	68
Figure III-7	Variation des gaps énergétiques des alliages ternaires (a) $Ba_xSr_{1-x}S$, (b) $Ba_xSr_{1-x}Se$ et (c) $Ba_xSr_{1-x}Te$ en fonction de la composition x en utilisant la mBJ et PBE-GGA.	72-73
Figure III-8	La variation de la constante de réseau en fonction de la température à différentes pression pour les trois composés BaSe, SrTe et $Ba_{0.25}Sr_{0.75}S$.	78-79
Figure III-9	La variation du module de compressibilité en fonction de la température à différentes pressions pour SrSe et BaTe.	80
Figure III-10	La Variation du module de compressibilité en fonction de la pression à différentes températures pour $Ba_{0.25}Sr_{0.75}Se$.	81
Figure III-11	La Variation du coefficient de dilatation thermique α en fonction de la température à différentes pressions pour SrTe, $Ba_{0.5}Sr_{0.5}S$ et $Ba_{0.25}Sr_{0.75}Se$.	82-83
Figure III-12	La Variation de la température de Debye θ_D en fonction de la température à différentes pressions pour les deux composés binaires SrSe BaTe.	84
Figure III-13	La Variation de la température de Debye θ_D en fonction de la température à différentes pressions pour les alliages $Ba_{0.25}Sr_{0.75}Se$ et $Ba_{0.75}Sr_{0.25}Te$	85
Figure III-14	Variation de la capacité calorifique à volume constant C_V en fonction de la température à différentes pressions pour SrS et BaSe.	87
Figure III-15	Variation de la capacité calorifique à pression constant C_p en fonction de la température à différentes pressions pour SrSe et $Ba_{0.75}Sr_{0.25}Te$.	88

Figure III-16	Variation de l'entropie S par rapport à la température et à la pression pour les composés BaSe et SrTe	89
Figure III-17	Variation du paramètre d'interaction des alliages $Ba_xSr_{1-x}S$, $Ba_xSr_{1-x}Se$ et $Ba_xSr_{1-x}Te$ en fonction de x en utilisant la PBE-GGA.	92
Figure III-18	Diagramme de phase T-x des alliages $Ba_xSr_{1-x}S$, $Ba_xSr_{1-x}Se$ et $Ba_xSr_{1-x}Te$.	92-93

LISTE DES TABLEAUX

Tableau	Titre	Page
Chapitre III		
Tableau III-1	Positions atomiques de l'alliage $Ba_xSr_{1-x}S$.	57
Tableau III-2	Paramètre du réseau (a) et module de compressibilité (B) calculés de l'alliage $Ba_xSr_{1-x}S$ comparés à d'autres données expérimentales et théoriques.	60
Tableau III-3	Paramètre du réseau (a) et module de compressibilité (B) calculés de l'alliage $Ba_xSr_{1-x}Se$ comparés à d'autres données expérimentales et théoriques.	60
Tableau III-4	Paramètre du réseau (a) et module de compressibilité (B) calculés de l'alliage $Ba_xSr_{1-x}Te$ comparés à d'autres données expérimentales et théoriques.	61
Tableau III-5	Gap énergétique de l'alliage $Ba_xSr_{1-x}S$ à différentes concentrations.	69
Tableau III-6	Gap énergétique de l'alliage $Ba_xSr_{1-x}Se$ à différentes concentrations.	70
Tableau III-7	Gap énergétique de l'alliage $Ba_xSr_{1-x}Te$ à différentes concentrations.	70

Tableau III-8	Paramètres de désordre b des alliages $Ba_xSr_{1-x}S$, $Ba_xSr_{1-x}Se$ et $Ba_xSr_{1-x}Te$ calculés par la méthode de Zunger et par l'ajustement quadratique.	74
----------------------	---	-----------

Sommaire

Introduction générale	1
------------------------------------	---

Chapitre I Théorie de la fonctionnelle de densité (DFT)

I-1	Introduction.....	5
I.2	Equation de Schrödinger.....	5
I.3	Approximation de Born Oppenheimer.....	7
I.4	Approximation des électrons libres (Hartree).....	10
I.5	Théorie de la fonctionnelle de la densité.....	12
	I.5.1 Théorème de Hohenberg et Kohn.....	12
	I.5.1.a Premier théorème de Hohenberg et Kohn.....	12
	I.5.1.b Deuxième théorème de Hohenberg et Kohn.....	13
	I.5.2 Approche de Kohn et Sham.....	13
	I.5.3 La fonctionnelle d'échange-corrélation.....	15
	I.5.3.1 L'approximation de la densité locale (LDA).....	16
	I.5.3.2 Approximation du gradient généralisé (GGA).....	17
I.6	Solution de l'équation de Kohn-Sham à une particule.....	17
I.7	La procédure de calcul la théorie de la fonctionnelle de la densité.....	18
	Références.....	20

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

II.1	Introduction.....	22
II.2	Théorème de Bloch et bases d'ondes planes.....	22
	II.2.1 La méthode onde planes.....	24

II.3	La méthode des ondes planes augmentées linéarisées (FP-LAPW).....	25
II.3.1	Introduction.....	25
II.3.2	La méthode des ondes planes augmentées (APW).....	25
II.3.3	Principe de la méthode FP-LAPW.....	27
II.3.4	Les rôles des énergies de linéarisation (E_l).....	29
II.3.5	Construction des fonctions radiales.....	29
II.3.5.1	Les fonctions radiales non relativistes.....	30
II.3.5.2	Les fonctions radiales relativistes.....	31
II.3.6	Les coefficients A_{lm} et B_{lm}	36
II.3.7	Détermination des potentiels.....	37
II.3.7.1	La résolution de l'équation de poisson.....	37
II.3.7.2	Potentiel d'échange et de corrélation.....	39
II.3.8	Les équations variationnelles.....	40
II.3.8.1	La contribution interstitielle.....	41
II.3.8.2	Les termes sphériques.....	44
II.3.8.3	Les éléments de matrice non-sphériques.....	44
II.3.9	Amélioration de la méthode FP-LAPW.....	47
II.3.9.1	Les fenêtres d'énergies multiples.....	47
II.3.9.2	Développement en orbital local.....	47
II.3.9.3	Traitement des effets de spin-orbite.....	48
II.3.10	Densité de charge de valence.....	49
II.4	Le code Wien2k.....	50
	Références.....	53

Chapitre III Résultats et discussions

III.1 Introduction.....	55
III.2 Détails de calcul.....	56
III.3 Propriétés structurales.....	56
III.4 Propriétés électronique.....	66
III.5 Propriétés thermiques.....	75
III.5. 1 Modèle quasi harmonique de Debye.....	76
III.5. 2 Effet de la température et de la pression.....	77
• Le paramètre de réseau et le module de compressibilité.....	77
• Le coefficient de dilatation thermique α	81
• La température de Debye θ_D	83
• Les capacités calorifiques C_V et C_p	86
• L'entropie du système S	90
III.6 Propriétés thermodynamiques	90
Références.....	94
Conclusion générale.....	97

Introduction générale

La physique du solide a connu dans les cinquante dernières années un essor impressionnant de par la mise au point de nouvelles techniques de calcul, plus rapides, plus précises, permettant d'obtenir avec une grande rapidité les propriétés de nombreux solides. Ceci a permis la création d'un grand nombre de matériaux utilisés actuellement dans l'industrie, dans des nouvelles technologies, mais aussi de mieux comprendre l'organisation de la matière au sein de structures formées d'atomes ordonnés, à l'échelle atomique.

La recherche de nouveaux matériaux aux propriétés physiques spécifiques est un enjeu majeur de l'industrie actuelle, et ce quels que soient les domaines d'applications considérés (matériaux émergents, micro-électronique, environnement biomatériaux, énergie etc.).

Actuellement, la nouvelle technologie cherche sa matière première dans le tableau périodique des éléments, en se basant sur la loi naturelle qui affirme que la combinaison de deux matériaux différents ne présente pas une combinaison de leurs propriétés mais donne plutôt naissance à des caractéristiques nouvelles propres à l'alliage. Ce qui a motivé l'apparition de la science et du génie des matériaux qui sont devenus une branche aussi importante que la chimie, la physique et la métallurgie. La science des matériaux a pour objectif la détermination des relations qui existent entre les structures et les propriétés des matériaux, tandis que le génie des matériaux est axé sur la mise au point et la conception des matériaux ayant des structures et des propriétés déjà connues.

L'outil informatique de base qui sert de guide au génie des matériaux est actuellement la modélisation et la simulation numérique, il s'agit de décrire les matériaux par des modèles théoriques qui peuvent expliquer les observations expérimentales, et surtout d'effectuer des simulations ou « des expériences virtuelles » qui peuvent prédire le comportement des matériaux là où l'expérience réelle fait défaut, ou quelles soit très coûteuse et difficilement réalisable. Ainsi, l'intérêt de la modélisation et la simulation est d'étudier les diverses possibilités qui se ressentent, et d'orienter l'industrie ou le génie des matériaux vers les meilleurs choix avec un coût minimum aussi nombreuses qu'elles soient les méthodes de modélisation et de simulation commencent toutes du

même principe, à savoir que la connaissance des propriétés d'un matériau donné est étroitement liée à la détermination de son énergie totale.

La compréhension des propriétés structurales et électroniques des métaux, alliages et semi-conducteurs repose sur des interprétations cohérentes d'expériences variées, la cohérence de ces interprétations se fonde en dernier ressort sur une représentation correcte de la structure électronique de ces matériaux, dont le cadre général est fourni par la théorie des bandes.

Les méthodes Ab-initio [1] ont été très utilisées pendant plus d'une décennie déjà. La plupart de ces méthodes de calcul ab-initio sont un outil très puissant pour la prédiction et l'étude de nouveaux matériaux, sous différentes conditions où l'expérience est presque impossible à réaliser, voir même dangereuse, destructive ou polluante. Parmi ces méthodes ab-initio, la méthode la plus connue est celle des ondes planes augmentées, totalement linéaire (FP-LAPW) pour le calcul de l'énergie totale. Elle est restée la méthode la plus utilisée et la plus efficace durant plusieurs années. Son avantage réside dans le fait qu'elle peut traiter un grand nombre d'atomes. Ce dernier atteint actuellement une dizaine de centaines d'atomes et pourrait atteindre de milliers d'atomes dans les prochaines années.

Au cours des dernières décennies, les semi-conducteurs II-VI de type AX (A: Be, Mg, Ba, Sr, ; X=O, S, Se, Te), généralement connus sous le nom de chalcogénures alcalinoterreux, ont fait l'objet de nombreux travaux théorique et expérimentaux. Leur utilité technologique, aussi leurs remarquables et intéressantes propriétés physiques ont motivé leurs investigations.

Les chalcogénures de Strontium SrX (X=S, Se et Te) ainsi que les chalcogénures de Barium BaX (X=S, Se et Te) ensemble et avec d'autres rare alcalins chalcogénures forment un important système ionique dans la structure cristalline NaCl [2] dans les conditions normales, et sous une haute pression se cristallisent dans la structure CsCl [3]. Ces matériaux ont une grande importance technologique dans la fabrication des dispositifs émettant de la lumière et les détecteurs infrarouges [4-6].

Les alliages représentent une classe importante de matériaux dans l'industrie des nouvelles technologies, couvrant une gamme allant des alliages métalliques mis au point dans le but de contrôler les propriétés mécaniques et magnétiques de ces systèmes, aux cristaux semi-conducteurs mixtes où les propriétés électroniques sont ajustées par la teneur en un composant de l'alliage. Le terme alliage désigne un

mélange homogène de deux ou plusieurs matériaux, ce terme été réservé durant une bonne période aux métaux, cette définition est très vite associée à d'autres matériaux.

Un alliage est un matériau qui offre la possibilité de moduler l'amplitude du gap et d'autres paramètres physiques afin de mieux optimiser et étendre le domaine d'application, notamment en micro-électronique et optoélectronique [7]. En effet, le progrès fait par les chimistes, les physiciens et technologues à contribuer efficacement à l'étude et l'élaboration de nouveaux matériaux parmi eux les alliages semi-conducteurs. En combinant les éléments binaires BaS, BaSe et BaTe ainsi que SrS, SrSe et SrTe à l'aide des techniques de croissance, on réalise des alliages ternaires cristallisants dans la même structure et ayant des paramètres de maille très voisins.

Un alliage ternaire est caractérisé par le coefficient stœchiométrique x .

L'objet de cette thèse est l'étude des propriétés structurales, électroniques, thermiques et thermodynamiques des alliages ternaires $Ba_xSr_{1-x}S$, $Ba_xSr_{1-x}Se$ et $Ba_xSr_{1-x}Te$.

Dans un premier cadre, nous illustrons une présentation théorique dans lequel a été effectué ce travail. Les fondements de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) sont exposés, ainsi que le principe de la méthode FP-LAPW.

Le second cadre résume nos résultats, leurs interprétations ainsi qu'une comparaison avec certains travaux théoriques et expérimentaux disponibles dans la littérature. Cette partie de cette thèse est composée de deux chapitres (l'étude des composés binaires et ternaires).

Nous verrons en conclusion que ce travail ouvre des perspectives intéressantes, notamment pour étudier des alliages plus complexes tel que les ternaires et les quaternaires.

Références

- [1] C. Pisani, R. Dovesi and C. Roetti, Hartree-Fock, ab-initio treatment of crystalline systems, springer-Verlag (1986).
- [2] J. C. Phillips, Rev. Mod. Phys. 42317 (1970).
- [3] H. Luo, R. G. Greene and A. L. Ruoff. Phys. Rev B 49 15341 (1994).
- [4] Y. Nakanishi, T. Ito, Y. Hatanaka, and G. Shimaoka, Appl. Surf. Sci. 66, 515 (1992).
- [5] S. Asano, N. Yamashita, and Y. Nakao, Phys. Status Solidi B 89, 663 (1978).
- [6] R. Pandey and S. Sivaraman, J. Phys. Chem. Solids 52, 211 (1991).
- [7] C. Pain, J. R. Willis, and R. Bulloch. Adv. Phys. 39, 127 (1990).

Chapitre I

Théorie de la fonctionnelle de densité (DFT)

I-1 Introduction

La physique de la matière condensée et la science des matériaux sont concernées fondamentalement par la compréhension et l'exploitation des propriétés des systèmes d'électrons et noyaux en interaction mutuelles. En principe, toutes les propriétés des matériaux peuvent être adressées si l'on dispose d'outils de calcul efficaces pour résoudre ce problème de mécanique quantique. Les calculs de la structure électronique et de l'énergie totale constituent les premiers pas dans la détermination de tous types d'informations que l'on cherche sur les propriétés physico-chimiques d'un tel système.

Théoriquement, et d'après le premier postulat de mécanique quantique, la connaissance de l'ensemble de caractéristiques d'un système atomique, moléculaire ou solide peut être obtenu à partir d'une fonction d'onde déterminée par la résolution de l'équation de Schrödinger, l'équation fondamentale de la mécanique quantique. Cependant, les électrons et les noyaux qui composent les matériaux constituent un système à plusieurs corps en fortes interactions, ce qui fait que la résolution directe de l'équation de Schrödinger est presque irréalisable dans la majorité des cas. Ce premier chapitre sert à la description des fondements de la théorie de la fonctionnelle de la densité considérée dans notre travail pour résoudre l'équation de Schrödinger.

I-2 Equation de Schrödinger

Le premier postulat de la mécanique quantique stipule que l'état et toutes les propriétés observables d'un système quantique; atome, molécule, ensembles de molécules, macromolécules ou solides sont en principe déterminés par sa fonction d'onde Ψ qui peut être obtenue en résolvant l'équation de Schrödinger généralisée :

$$\hat{H}\Psi(R, r, t) = i \frac{\partial \Psi(R, r, t)}{\partial t} \quad (\text{I.1})$$

dans laquelle \hat{H} représente l'opérateur Hamiltonien total du système à plusieurs corps et $\Psi(R, r, t)$ représente la fonction d'onde de toutes les coordonnées (nucléaires $R \{R_I, I = 1, \dots, P\}$, électroniques $r \{r_i, i = 1, \dots, N\}$ et du temps t) de tous les noyaux et les électrons contenus dans le système.

L'équation (I.1) est séparable en deux équations, une pour le temps et une pour l'espace en utilisant :

$$\Psi(\{R_I\}, \{r_i\}, t) = \Psi(\{R_I\}, \{r_i\}) \mathcal{O}(t) \quad (\text{I.2})$$

Pour un système non relativiste, indépendant du temps, on écrit l'équation de Schrödinger comme suit :

$$\hat{H} \Psi(\{R_I\}, \{r_i\}) = E \Psi(\{R_I\}, \{r_i\}) \quad (\text{I.3})$$

Où E représente l'énergie totale du système. La fonction d'onde Ψ doit être antisymétrique par rapport à l'échange des coordonnées électroniques r ; la condition requise par le principe d'exclusion de Pauli pour décrire correctement le comportement des électrons. L'opérateur Hamiltonien non relativiste, \hat{H} , associé à un système à plusieurs corps constitué de P noyaux (masse M_I et charge Z_I) décrits par les vecteurs de positions R_I et de N électrons (masse m) décrits par les vecteurs de positions r_i , s'écrit en unité atomique ($a.u$) comme suit :

$$\hat{H} = - \underbrace{\sum_I^P \frac{1}{2M_I} \nabla_I^2}_{T_n} - \underbrace{\sum_i^N \frac{1}{2} \nabla_i^2}_{T_e} + \underbrace{\sum_{I=1}^P \sum_{J>I}^P \frac{Z_I Z_J}{R_{IJ}}}_{\tilde{V}_{n-n}} - \underbrace{\sum_{i=1}^N \sum_{I=1}^P \frac{Z_I}{r_{iI}}}_{\tilde{V}_{n-e}} \quad (\text{I.4})$$

Les termes de ce Hamiltonien représentent respectivement, les opérateurs, énergie cinétique nucléaire et électronique T_n et T_e , l'interaction coulombienne répulsive inter-noyaux V_{n-n} , l'interaction Coulombienne répulsive interélectrons V_{e-e} , et l'énergie potentielle des électrons dans le champ des noyaux V_{e-n} . R_{IJ} , r_{ij} et r_{iI} sont respectivement les distances inter-noyaux, inter-électrons et électron-noyau;

$$R_{IJ} = |R_I - R_J|; r_{ij} = |r_i - r_j|; r_{iI} = |r_i - R_I|$$

Les opérateurs Laplaciens ∇_I^2 et ∇_i^2 comportent des dérivations par rapport aux coordonnées de l' $i^{\text{ème}}$ noyau et $i^{\text{ème}}$ électron.

La résolution de l'équation de Schrödinger (I.3) avec l'hamiltonien (I.4) donne les valeurs propres de l'énergie et les états propres correspondants, et ainsi toutes les informations que l'on cherche sur notre système. Cependant, cet Hamiltonien est trop compliqué ce qui fait la résolution analytique de (I.3) avec celui-ci est presque irréalisable sauf dans des cas plus simples tels que ceux des atomes hydrogénoïdes ou les molécules H_2^+ . En effet, plusieurs caractéristiques contribuent à cette difficulté, mais la plus importante est qu'il s'agit d'un système multiéléments à plusieurs corps de $(3P + 3N + N)$ degrés de liberté; la nature de l'interaction de Coulomb de deux corps rend l'équation de Schrödinger ci-dessus inséparable. L'objectif ultime de la plupart des approches de la chimie quantique est de simplifier et approximer la résolution analytique de l'équation de Schrödinger non relativiste indépendante du temps. Pratiquement, pour les systèmes multi-corps $(N + P)$, cette tâche se fera en trois niveaux principaux:

1. En première étape, la première approximation adoptée de façon générale afin d'approcher la résolution du problème multi-corps est celle de Born-Oppenheimer. Cette dernière constitue le point de départ de toutes les approches de la chimie quantique; elle permet de ramener le problème multi-corps de " $N + P$ " à un problème de " N électrons".
2. Le deuxième niveau d'approximation consiste à employer des approximations pour résoudre l'équation de Schrödinger électronique résultante de l'approximation de Born-Oppenheimer, on parle souvent de l'approximation de Hartree-Fock ou le formalisme de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT).
3. En troisième niveau d'approximation, on fait appel à un deuxième type d'approximation pour résoudre les équations résultantes du deuxième niveau.

I-3 Approximation de Born-Oppenheimer

L'approximation proposée par Born et Oppenheimer [1], visant à simplifier l'équation de Schrödinger (I.3), consiste à découpler le mouvement des électrons de celui des noyaux atomiques s'appuyant sur la différence importante entre la masse de l'électron et celle du noyau (le plus léger de tous les noyaux, les protons (1H), pèse environ 1800 fois plus que l'électron, et pour un noyau typique tel que le carbone, le rapport de

masse dépasse 2.10^4 [2]). Puisque les noyaux sont beaucoup plus lourds que les électrons, ils se déplacent plus lentement, et par conséquent, le nuage électronique s'adapte instantanément à la géométrie moléculaire, i.e., les états stationnaires électroniques ont le temps de s'établir avant que les noyaux n'aient bougés suffisamment pour changer appréciablement l'environnement moléculaire [3]. De ce fait, pour une bonne approximation, on peut considérer que les électrons dans une molécule se déplacent dans le champ de noyaux fixes.

Avec cette approximation, si l'on considère que les noyaux sont fixes, le terme de l'énergie cinétique des noyaux peut être négligé ($T_n=0$), et celui décrivant l'interaction électrostatique entre les noyaux devient une constante évaluée simplement pour une géométrie donnée ($V_{n-n} = \text{Cste}$) et donc n'intervient que dans le calcul de l'énergie totale du système, mais pas dans le calcul des fonctions d'ondes électroniques. En outre, le terme décrivant le potentiel d'interaction électrons-noyaux peut être assimilé à un potentiel externe indépendant des positions nucléaires ($V_{e-n} = V_{\text{ext}}$). L'Hamiltonien résultant de cette approximation n'est constitué alors que par des contributions de type électroniques; monoélectronique pour T_e et V_{e-n} , et biélectronique pour V_{e-e} , et par conséquent il se nomme l'Hamiltonien électronique. Cet Hamiltonien décrit les mouvements des N électrons dans le champ électrostatique de P noyaux fixes (P charges positives fixes) :

$$\hat{H}_e = -\sum_i^N \frac{1}{2} \nabla_i^2 - \sum_{i=1}^N \sum_{I=1}^P \frac{Z_I}{r_{iI}} + \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \frac{1}{r_{ij}} \quad (\text{I.5})$$

La solution de l'équation de Schrödinger avec cet Hamiltonien :

$$\hat{H}_e \Psi_e = E_e \Psi_e \quad (\text{I.6})$$

N'est que la fonction d'onde électronique décrivant le mouvement des électrons dans le champ des noyaux :

$$\Psi_e = \Psi_e(\{R_I\}, \{r_i\}) \quad (\text{I.7})$$

Cette dernière, Ψ_e , dépend explicitement des coordonnées électroniques ($3N$ coordonnées spatiale plus N coordonnées de Spin) et ne dépend que paramétriquement des coordonnées nucléaires. Nous désignons ici par la dépendance

paramétrique que, pour des arrangements nucléaires différents, Ψ_e est une fonction différente des coordonnées électroniques. Les coordonnées nucléaires n'apparaissent pas explicitement dans Ψ_e , et ainsi c'est le cas de l'énergie électronique :

$$E_e = E_e(\{R_I\}) \quad (\text{I.8})$$

L'énergie électronique rassemble les contributions des énergies cinétiques T_e , énergies potentielles dues à l'interaction inter-électrons, E_{e-e} , et celles dues à l'interaction électron-noyau E_{e-n} :

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

L'énergie totale du système pour les noyaux fixes doit également inclure l'énergie de répulsion nucléaire constante :

$$E_{tot} = E_e + \sum_{i+1}^P \sum_{J>I}^P \frac{Z_I Z_J}{R_{IJ}} \quad (\text{I.10})$$

Les équations (I.5) à (I.10) constituent le problème électronique résultant de l'introduction de l'approximation de Born-Oppenheimer à l'équation de Schrödinger multi-corps (I.3).

Grâce à cette première approximation, le traitement du problème multi-corps ($N + P$) de départ possédant $4N+3P$ degrés de liberté est réduit à celui de N électrons avec $4N$ degrés de liberté. Malheureusement, ce dernier reste encore difficile à étudier. La fonction d'onde électronique totale dépend des coordonnées de tous les électrons constituant le système et ne peut pas être décomposée en contributions de particules isolées, car les électrons interagissent fortement les uns avec les autres et leurs déplacements sont ainsi corrélés. La difficulté réside toujours dans V_{e-e} , le terme décrivant l'ensemble des électrons en interaction mutuelle, qu'est contrairement à T_e et V_{e-n} , il couple les coordonnées de tous les électrons en interaction, ce qui fait de la résolution analytique de l'équation de Schrödinger est toujours impossible, même par voie numérique, sauf dans des cas très simples comme celui de l'atome d'hydrogène. Afin de contourner cette difficulté, nous sommes alors amenés à effectuer une série d'approximations, on passe au deuxième niveau d'approximation. En général, ces approximations ont lieu soit sur les fonctions d'ondes (méthode de Hartree-Fock), soit

sur l'hamiltonien (la théorie de la fonctionnelle de la densité : DFT). La méthode Hartree-Fock fonctionne bien pour les atomes et les molécules mais elle est moins précise pour le cas du solide.

I.4 Approximation des électrons libres (Hartree)

L'approximation de Hartree [4] consiste à chercher les fonctions propres de H sous la forme approchée :

$$\Psi_{\text{approchée}} = \Psi_1(r_1)\Psi_2(r_2)\dots\Psi_N(r_N) \quad (\text{I.11})$$

Cette approximation 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 V_{e-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, l'approximation de «Hartree-Fock» [5] a été introduite pour prendre en compte le spin des électrons pour la résolution de l'équation de Schrödinger.

L'énergie moyenne électronique est obtenue par minimisation de l'opérateur hamiltonien par la méthode variationnelle:

$$\langle H \rangle = \frac{\langle \Psi | H | \Psi \rangle}{\langle \langle \Psi | \Psi \rangle \rangle} \quad (\text{I.12})$$

Le calcul variationnel montre que chaque fonction d'onde $\Psi_i(r)$ doit, pour rendre minimale l'énergie moyenne $\langle H \rangle$, être elle-même solution d'une équation différentielle du second ordre qui a la forme d'une équation de Schrödinger à une particule. Dans la suite du texte, nous utiliserons les unités atomique ($\hbar^2 = 2m = e^2/2 = 1$) avec la correspondance $1 \text{ u.a. de longueur} = 0.529177 \text{ \AA}$ et $1 \text{ Ry} = 13.605814 \text{ eV}$.

$$[-\nabla^2 + W(r) + U_i(r)]\Psi_i(r) = E_i\Psi_i(r) \quad (\text{I.13})$$

Le premier terme potentiel $W(r)$ de cette équation est issu directement de l'hamiltonien H . Il représente l'interaction coulombienne de l'électron avec tous les noyaux du cristal, et il possède la périodicité du réseau de Bravais.

Le second terme potentiel de l'équation (I.13), $U_i(r)$ appelé potentiel moyen auto-cohérent représente la répulsion coulombienne exercée sur l'électron i par tous les autres électrons $j \neq i$, chacun étant dans son état Ψ_j :

$$U_i(r) = \iiint \frac{q^2 \rho_i(r')}{|r-r'|} d^3 r' \quad (\text{I.14})$$

avec, pour densité électronique au point r' :

$$\rho_i(r') = \sum_{j \neq i} |\Psi_j(r')|^2 \quad (\text{I.15})$$

Il existe N équations de la forme (I.13) (une pour chaque électron), toutes différentes et couplées entre elles par les différents potentiels $U(r)$. Le calcul est donc sans solution en pratique si l'on ne procède pas à des approximations supplémentaires. Par conséquent, il faut résoudre l'équation par approximations successives, jusqu'à ce qu'il y ait auto-cohérence des solutions trouvées.

On distingue essentiellement trois groupes de méthodes pour la résolution de l'équation de Schrödinger.

- Les méthodes basées sur une combinaison linéaire d'orbitales atomiques (LCAO) [6-8], utilisables, par exemple, pour les bandes «*d*» des métaux de transition.
- Les méthodes dérivées des ondes planes orthogonalisées (OPW) [8,9] mieux adaptées aux bandes de conduction de caractère «*s-p*» des métaux simples.
- Les méthodes cellulaires du type ondes planes augmentées (APW) [10] et la méthode de la fonction de Green de Korringa, Kohn et Rostoker (KKR) [11-13] applicables à une plus grande variété de matériaux.

Les méthodes linéarisées mises au point par Andersen [14]: Ondes planes augmentées linéarisées (LAPW) et orbitales «muffin-tin» linéarisées (LMTO), permettent de gagner plusieurs ordres de grandeur dans les temps de calcul.

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

La DFT est la méthode de calcul de la structure électronique dans laquelle la densité électronique $\rho(r)$ occupe la place centrale, au lieu de la fonction d'onde à N corps comme c'est le cas pour la méthode Hartree-Fock. Le principe fondamental de cette théorie est que toutes les propriétés d'un système à plusieurs particules en interaction peuvent être considérées comme une fonctionnelle de la densité de l'état fondamental $\rho_0(r)$. Du point de vue historique, la DFT trouve ses origines dans le modèle développé par Thomas et Fermi [15-16] à la fin des années 1920, mais ce n'est qu'au milieu des années 1960 que les contributions de Hohenberg et Kohn [17] d'une part et Kohn et Sham [18] d'autre part permettent d'établir le formalisme théorique sur lequel repose la DFT que l'on utilise aujourd'hui.

I.5.1 Théorème de Hohenberg et Kohn

Le développement de la théorie de la fonctionnelle de densité a commencé dans les années 1964 et 1965 avec les publications de Hohenberg et Kohn (1964) [19]. Les deux théorèmes sont comme suit :

I.5.1.a Premier théorème de Hohenberg et Kohn

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

Ce théorème met en évidence une correspondance unique entre le potentiel extérieur et la densité électronique. Puisque celle-ci fixe le nombre d'électrons, alors elle détermine aussi de manière unique la fonction d'onde et par là les propriétés électroniques du système. Ainsi, pour un système donné, l'énergie s'écrit comme suit :

$$E[\rho(r)] = T[\rho(r)] + V_{e-e}[\rho(r)] + V_{ext}[\rho(r)] \quad (\text{I.16})$$

$$\Rightarrow E[\rho(r)] = F_{HK}[\rho(r)] + \int \rho(\vec{r}) V_{ext} dr \quad (\text{I.17})$$

Avec $F_{HK} = T_e[\rho(r)] + V_{e-e}[\rho(r)]$, qui est la fonctionnelle de Hohenberg-Kohn contenant l'énergie cinétique et l'énergie potentielle dues à l'interaction répulsive électron-électron.

I.5.1.b Deuxième théorème de Hohenberg et Kohn

Le deuxième théorème fondateur de la DFT s'énonce : « L'énergie atteint son minimum pour la densité réelle. Par conséquent, la densité de l'état fondamental peut être obtenue à partir du principe variationnel ».

Ce deuxième théorème découle du fait que, la fonctionnelle de l'énergie totale de tout système à plusieurs particules possède un minimum qui correspond à l'état fondamental. La densité de particules de l'état fondamental vérifie :

$$E[\rho_0] = \min E[\rho] \quad (\text{I.18})$$

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

I.5.2 Approche de Kohn et Sham

De nos jours, la théorie de la fonctionnelle de la densité demeure la méthode la plus utilisée dans les calculs de la structure électronique, elle doit son succès à l'approche proposée par Kohn et Sham (KS) [20] en 1965. Cette approche a pour but de déterminer les propriétés exactes d'un système à plusieurs particules en utilisant des méthodes à particules indépendantes. En pratique, cette révolution en la matière a permis d'effectuer certaines approximations qui se sont révélées très satisfaisantes. L'approche de Kohn et Sham [20] remplace le système à particules interagissantes entre elles qui obéit à l'hamiltonien, par un système moins complexe facilement résolu. Cette approche assume que la densité à l'état fondamental du système en question est égale à celle de certains systèmes (choisis) à particules non interagissantes entre elles. Ceci implique des équations de particules indépendantes pour le système non interagissant (numériquement maniable), en regroupant tous les termes compliqués et difficiles à évaluer, dans une fonctionnelle d'échange-corrélation $F_{xc}[n]$:

$$E_{KS} = F[n] + \int d^3r V_{ext}(r) = T_S(n) + E_H[n] + E_{xc}[n] + \int d^3r V_{ext}(r) \quad (\text{I.19})$$

T_S est l'énergie cinétique d'un système de particules (électrons) indépendantes (non interagissantes) noyées dans un potentiel effectif qui n'est autre que celui du système réel :

$$T_S(n) = \langle \Psi_{NI} | \hat{T}_e | \Psi_{NI} \rangle = \sum_{i=1}^{N_e} \left\langle \varphi_i \left| -\frac{1}{2} \nabla^2 \right| \varphi_i \right\rangle \quad (\text{I.20})$$

E_H est l'énergie de Hartree ou l'énergie d'interaction de coulomb associée à l'auto interaction de la densité électronique définie par:

$$E_{Hartree}[n] = \frac{1}{2} \int d^3r d^3r' \frac{n(r)n(r')}{|r-r'|} \quad (\text{I.21})$$

$$n(r) = \sum_{i=1}^{N_e} |\varphi_i(r)|^2 \quad (\text{I.22})$$

La solution du système auxiliaire de Kohn et Sham [13] pour l'état fondamental peut être vue tel un problème de minimisation tout en respectant la densité $n(r)$. A l'exception de T_S qui est fonctionnelle des orbitales, tous les autres termes dépendent de la densité. Par conséquent il est possible de faire varier les fonctions d'onde et ainsi déduire l'équation variationnelle :

$$\frac{\delta E_{KS}}{\delta \varphi_i^*(r)} = \frac{\delta T_S}{\delta \varphi_i^*(r)} + \left[\frac{\delta E_{ext}}{\delta n(r)} + \frac{\delta E_{Hartree}}{\delta n(r)} + \frac{\delta E_{xc}}{\delta n(r)} \right] \frac{\delta E_{xc}}{\delta \varphi_i^*(r)} = 0 \quad (\text{I.23})$$

Avec la contrainte d'ortho normalisation, $\langle \varphi_i | \varphi_j \rangle = \delta_{i,j}$, Ceci nous donne la forme de Kohn et Sham pour les équations de Schrödinger :

$$(\hat{H}_{KS} - \varepsilon_i) \varphi_i(r) \quad (\text{I.24})$$

ε_i représentent les valeurs propres, et \hat{H}_{KS} est l'hamiltonien effectif :

$$\hat{H}_{KS} = \frac{1}{2} \nabla^2 + V_{KS}(r) \quad (\text{I.25})$$

$$V_{KS}(r) = V_{ext}(r) + \frac{\delta E_{Hartree}}{\delta n(r)} + \frac{\delta E_{xc}}{\delta n(r)} \quad (\text{I.26})$$

Les équations (I.24)-(I.26) sont connues sous le nom des équations de Kohn et Sham, avec la densité $n(r)$ et l'énergie totale E_{KS} résultantes. Ces équations sont indépendantes de toute approximation sur la fonctionnelle $E_{XC}[n]$, leur résolution permet d'obtenir les valeurs exactes de la densité et l'énergie de l'état fondamental du système interagissant, à condition que $E_{XC}[n]$ exacte soit connue. Cette dernière peut être décrite en fonction de la fonctionnelle de Hohenberg Kohn (I.16)- (I.17).

$$E_{xc}[n] = F_{HK}[n] - T_S(n) + E_{Hartree}[n] \quad (\text{I.27})$$

ou plus explicitement ;

$$E_{xc}[n] = \langle \hat{T} \rangle - T_S(n) + \langle \hat{V}_{int} \rangle - E_{Hartree}[n] \quad (\text{I.28})$$

Cette énergie est associée au potentiel d'échange-corrélation $V_{xc} = \frac{\partial E_{xc}}{\partial n(r)}$.

I.5.3 La fonctionnelle d'échange-corrélation

Le fait que la DFT ne donne aucune information sur la forme de la fonctionnelle échange-corrélation, l'approximation introduite pour sa détermination doit être applicable pour différents systèmes.

Les effets qui résultent des interactions entre les électrons sont de trois catégories :

L'effet d'échange, encore appelé corrélation de fermi, résulte de l'antisymétrie de la fonction d'onde totale. Il correspond au fait que deux électrons de même spin ont une probabilité nulle de se trouver au même endroit. Cet effet est directement relié au principe de Pauli et ne fait absolument pas intervenir la charge de l'électron. L'approximation de Hartree-Fock le prend en compte de manière naturelle, à cause de l'antisymétrie du déterminant de Slater représentant la fonction d'onde Φ .

La corrélation de coulomb est due à la charge de l'électron. Elle est reliée à la répulsion des électrons en $\frac{1}{|r-r'|}$. Contrairement à l'effet d'échange, elle est indépendante du spin. Cet effet est négligé par la théorie de Hartree-Fock.

Le troisième effet provient du fait que les fonctions d'onde électroniques sont formulées en termes de particules indépendantes. Il s'agit de la correction de 'self-interaction' qui doit conduire à un comptage correct du nombre de paires d'électrons. L'approche de Kohn-Sham impose au terme d'échange-corrélation de prendre en

charge, en plus de tout cela, la correction du terme d'énergie cinétique. En effet, même si la densité du système fictif considéré est la même que celle du système réel, l'énergie cinétique déterminée est différente de l'énergie réelle, à cause de l'indépendance artificielle des fonctions d'onde. Le calcul de l'énergie et du potentiel d'échange-corrélation repose sur un certain nombre d'approximations.

1.5.3.1 L'approximation de la densité locale (LDA)

L'approximation de la densité locale (Local Density Approximation LDA) repose sur l'hypothèse que les termes d'échange-corrélation ne dépendent que de la valeur locale de $\rho(r)$; c'est-à-dire qu'elle traite un système non homogène comme étant localement homogène. L'énergie d'échange-corrélation s'exprime alors de la manière suivante :

$$E_{XC}^{LDA}[\rho] = \int \rho(r) \varepsilon_{xc}[\rho(r)] d^3r \quad (\text{I.29})$$

où

$\varepsilon_{XC}[\rho]$ représente l'énergie d'échange-corrélation d'un gaz d'électrons uniforme. Pour les systèmes magnétiques, la LDA doit être étendue à l'Approximation de la Densité Locale de Spin (*LSDA : Local Spin Density Approximation*), où l'énergie d'échange et de corrélation est une fonctionnelle des deux densités de spin haut et bas :

$$E_{XC}^{LDA}[\rho \uparrow, \rho \downarrow] = \int \rho(r) \varepsilon_{xc}[\rho \uparrow(r), \rho \downarrow(r)] d^3r \quad (\text{I.30})$$

La LDA suppose que la fonctionnelle ε_{XC} est purement locale. Cette énergie est divisée en deux termes :

$$\varepsilon_{xc}(\rho) = \varepsilon_x(\rho) + \varepsilon_c(\rho) \quad (\text{I.31})$$

ε_x est l'énergie d'échange et ε_c est l'énergie de corrélation.

La fonctionnelle ε_{XC} peut être constante, mais généralement, elle est déterminée par des procédures de paramétrage comme celles de Wigner [21], Perdew et Zunger [22], Kohn et Sham [23], Hedin et Lundqvist [24] et Perdew et Wang [25].

I.5.3.2 Approximation du gradient généralisé (GGA)

Le succès de l'approximation de la densité locale a engendré le développement de différentes approximations du gradient généralisé (GGA), en apportant une nette amélioration de celle-ci et ainsi une meilleure adaptation aux systèmes étudiés. Cette approximation revient à considérer le terme d'échange et de corrélation non plus comme une fonction uniquement de la densité, mais de manière plus générale comme une fonction de la densité n et de sa variation locale $|\nabla n|$. Une première approche (GGA) a été introduite par Kohn et Sham et ensuite utilisée par d'autres auteurs notamment dans les travaux de Herman et al. [26]. Cependant, cette approximation n'a pu apporter les améliorations escomptées à la LDA, aboutissant à de faux résultats. La notion d'approximation du gradient généralisé (GGA) réside dans le choix des fonctions, permettant une meilleure adaptation aux larges variations de telle sorte à préserver les propriétés désirées. L'énergie s'écrit dans sa forme générale [27] :

$$E_{XC}^{GGA}(n) = \int n(r) \mathcal{E}_{xc} [n(r) \mathcal{E}_x^{\text{hom}}] d^3 r \equiv \int n(r) \mathcal{E}_x^{\text{hom}}(n) F_{xc} [n|\nabla n|] d^3 r \quad (\text{I.32})$$

ou $\mathcal{E}_x^{\text{hom}}$ est l'énergie d'échange d'un système non polarisé de densité $n(r)$. Il existe de très nombreuses formes de F_{XC} , les plus fréquemment utilisées sont celles introduites par Becke (B88) [28], Perdew et Wang (PW91) [29] et Perdew, Burke et Ernzerhof [23].

I.6 Solution de l'équation de Kohn-Sham à une particule

Les méthodes basées sur la DFT, sont classées selon les représentations qui sont utilisées pour la densité, le potentiel et les orbitales de Kohn et Sham. Le choix de la représentation est fait pour minimiser le temps de calcul, en maintenant suffisamment la précision. Les orbitales de Kohn et Sham sont données par :

$$\Psi_i(r) = \sum C_{i\alpha} \phi_\alpha(r) \quad (\text{I.33})$$

où $\phi_\alpha(r)$ sont les fonctions de base et $C_{i\alpha}$ les coefficients de développement. L'énergie totale étant variationnelle dans la DFT, la solution auto cohérente des équations de Kohn et Sham revient à déterminer les $C_{i\alpha}$, pour les orbitales occupées

qui minimisent l'énergie totale. L'énergie est réécrite en utilisant les valeurs propres à une particule, pour éliminer la fonctionnelle inconnue $T(\rho)$ comme suit:

$$E(\rho) = E_{NN}(\rho) + E_{xc}(\rho) + \sum_{OCC} \varepsilon_i - \int \rho(r) dr \left(V_{xc}(r) + \frac{1}{2} V_H(r) \right) \quad (\text{I.34})$$

En pratique, le calcul des coefficients $C_{i\alpha}$ est obtenu par la résolution d'une manière auto cohérente, jusqu'à minimisation de l'énergie totale de l'équation séculaire:

$$(H - \varepsilon_i S) C_i = 0 \quad (\text{I.35})$$

où H est l'hamiltonien de Kohn et Sham et S la matrice de recouvrement.

I.7 La procédure de calcul la théorie de la fonctionnelle de la densité

La résolution des équations de Kohn et Sham sont résolues d'une manière itérative en utilisant un cycle auto cohérent qui est illustré dans la figure (I.1). En introduisant une densité de départ, l'équation séculaire $(H - \varepsilon_i S) C_i = 0$ est diagonalisée en assurant que les orbitales sont ortho normales. Une nouvelle densité ρ^{out} est calculée en utilisant l'équation (I.18), si l'on n'obtient pas la convergence des calculs cette densité est mélangée avec la densité d'entrée de la manière suivante :

$$\rho_{in}^{i+1} = (1 - \alpha) \rho_{in}^i + \alpha \rho_{out}^i \quad (\text{I.36})$$

i représente la $i^{ème}$ itération et α un paramètre de mixage. La procédure est poursuivie jusqu'à ce que la convergence soit atteinte.

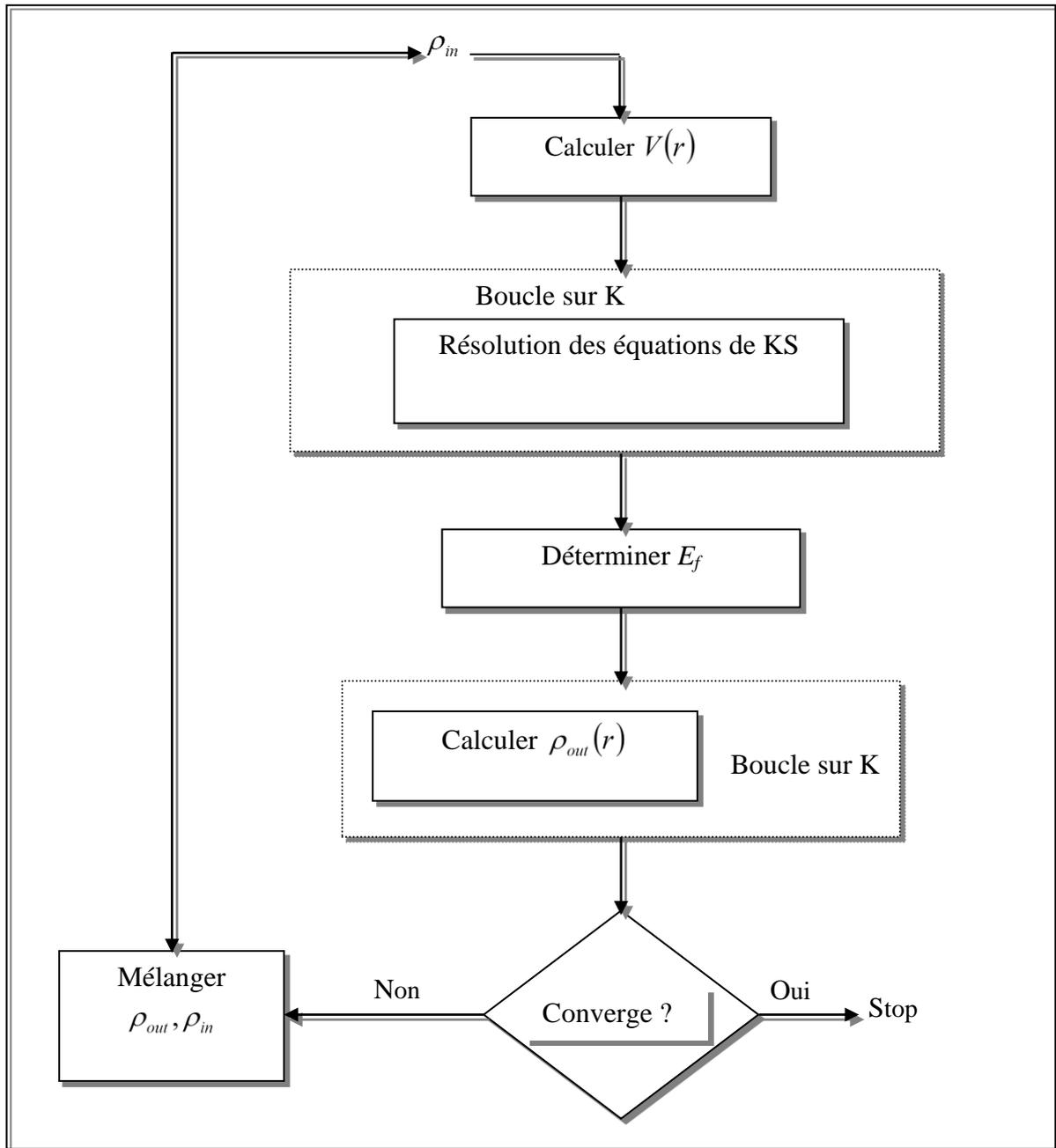


Figure. I.1: Diagramme de la théorie de la fonctionnelle de la densité.

Références

- [1] M. Born, R. Oppenheimer, *Ann. Physik.*, 84 (1927) 457.
- [2] Wolfram Koch, Max C. Holthausen, *A Chemist's Guide to Density Functional Theory*. Second Edition (Wiley-VCH Verlag, Germany, 2001).
- [3] J. Kohanoff, *Electronic Structure Calculations for Solids and Molecules- Theory and Computational Methods* (Cambridge University Press UK, 2006).
- [4] D.R. Hartree, *Proc. Combridge Philos. Soc.*, 24 (1928) 89.
- [5] V. Fock, *Z. Phys.* 61 (1930) 126; 62 (1930) 795.
- [6] F. Bloch, *Z. Phys.* 52 (1928) 555.
- [7] N. F. Mott, H. Jones, «*The Theory of Metals and Alloys* », (Oxford University press, London 1936).
- [8] J.C. Slater, «*Quantum Theory of Molecules and Solids* », V2, Ch. 8 (1965).
- [9] C. Herring, *Phys. Rev.* 57 (1940) 1169.
- [10] J.C. Slater, *Phys. Rev.* 51 (1937) 846.
- [11] J. Koringa, *Physica* 13 (1947) 392.
- [12] W. Kohn, N. Rostoker, *Phys. Rev.* 94 (1954) 1111.
- [13] F.S. Ham, B. Segall, *Phys. Rev.* 124 (1961) 1786.
- [14] O.K. Andersen, *Phys. Rev. B* 12 (1975) 3060.
- [15] N. Troullier and J.L. Martins, *Phys. Rev B* 43 (1991) 8861.
- [16] J. Zhu, W. X. Wang, and S. G. Louie, *Phys. Rev. B* 45 (1992) 8887.
- [17] G. E. Engel and R. J. Needs, *Phys. Rev. B* 41 (1990) 7876.
- [18] S. B. Louie, S. Froyen, and M.L. Cohen, *Phys. Rev. B* 26 (1982) 1738.
- [19] P. Hohenberg , W. Kohn, *Phys. Rev. B* 136 (1964) 864.
- [20] W. Kohn, L. J. Sham, *Phys. Rev. A* 140 (1965) 1133.
- [21] F. D. Murnaghan, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*, 30 (1944) 5390.
- [22] J. Serrano, A.H. Romero, F.J. Manjon, R. Lauck, M. Cardona, A. Rubio, *Phys. Rev. B* 69 (2004) 094306.
- [23] J. P. Perdew, S. Burke and M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.* 77 (1996) 3865.
- [24] S. Limpijumnong, S. Jungthawan, *Phys. Rev. B* 70 (2004) 054104.
- [25] S. Desgreniers, *Phys. Rev. B* 58 (1998) 14102.
- [26] F. Herman, J. P. Van Dyke, and I. P. Ortenburger, *Phys. Rev. Lett.* 22 (1969) 807.

- [27] J. P. Perdew and K. Burke, *Int. J. Quant. Chem.* 57 (1996) 309.
- [28] A. D. Becke, *Phys. Rev. A* 38 (1988) 3098.
- [29] J. P. Perdew and Y. Wang, *Phys. Rev. B* 45 (1992) 13244.

Chapitre II

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

II.1 Introduction

Les méthodes *ab-initio* sont utilisées en planétologie [1], qu'en chimie-physique [2], dans l'étude des plasmas [3] et dans la physique du solide [4, 5, 6], elles sont devenues aujourd'hui un outil de base pour le calcul des propriétés structurales et dynamiques des systèmes les plus complexes. Les méthodes linéarisées mises au point par Andersen [7], ondes planes augmentées et linéarisées (LAPW) et orbitales «Muffin-Tin» linéarisées (LMTO), permettent de gagner plusieurs ordres de grandeur dans le temps de calcul, ces méthodes originales de calcul sont développées, en pratique dans le contexte de la (DFT) avec ses fameuses approximations la LDA et la GGA, qui montrent leur puissance d'accord avec l'expérience, surtout dans le domaine de la matière condensée. Il est important de noter que le meilleur choix des fonctions de base à une bonne efficacité sur les méthodes basées sur la DFT, le code qui est réalisé pour les solide cristallins de plus de vingt ans, appelé WIEN, maintenant une nouvelle version, WIEN2k est disponible.

II.2 Théorème de Bloch et bases d'ondes planes

La description des réseaux cristallins est basée sur l'hypothèse que les atomes adoptent leurs positions d'équilibre et forment une structure qui se répète périodiquement dans les trois directions de l'espace et d'une façon infinie. Si l'on appelle le potentiel externe agissant sur les électrons d'un tel système, cette définition d'un réseau cristallin impose :

$$V(\vec{r}) = V(\vec{r} + \vec{R}) \quad (\text{II.1})$$

Où \vec{R} est un vecteur de translation du réseau direct correspondant à une combinaison linéaire entière des trois vecteurs unitaires déterminant la périodicité du réseau dans les trois directions, dans ce cas toutes les fonctions propres du système peuvent de ce

fait être écrites comme le produit d'une fonction $U_g(\vec{r})$ qui possède la périodicité du réseau par un onde plane $e^{i\vec{g}\vec{r}}$ avec \vec{g} tout vecteur dans l'espace réciproque :

$$\Phi(\vec{r}) = U_g(\vec{r})e^{i\vec{g}\vec{r}} \quad (\text{II.2})$$

Etant donné qu'il existe un nombre infini de vecteurs dans l'espace réciproque, l'hamiltonien d'un tel système est constitué d'un nombre infini de vecteurs propres.

La propriété d'invariance par translation décrite d'une façon plus avantageuse dans le théorème de Bloch qui stipule que toute fonction d'onde mono-électronique d'un réseau cristallin $\Phi_k^n(\vec{r})$ peut être exprimé comme le produit d'une onde plane $e^{i\vec{g}\vec{r}}$ par une fonction de même périodicité que le potentiel périodique $U_k^n(\vec{r})$ et de ce fait :

$$\Phi_k^n(\vec{r}) = e^{i\vec{k}\vec{r}} U_k^n(\vec{r}) \quad (\text{II.3})$$

Avec :

$$U_k^n(\vec{r} + \vec{R}) = U_k^n(\vec{r}) \quad (\text{II.4})$$

Où k est un vecteur d'onde de la première zone de Brillouin du réseau réciproque du cristal et n correspond à l'indice de bande.

La base d'onde planes est complète et orthonormée et de ce fait toutes les fonctions continues normalisable peuvent être développées sur une base d'ondes planes.

La fonction périodique $U_k^n(\vec{r})$ peut par conséquent être décomposée sur une base discrète d'ondes planes dont les vecteurs d'onde appartiennent au réseau réciproque :

$$U_k^n = \Omega^{\frac{1}{2}} \sum_{\vec{K}} C_{\vec{K}}^n e^{i\vec{k}\vec{r}} \quad (\text{II.5})$$

Où \vec{K} , Ω représentent respectivement un vecteur du réseau réciproque et le volume de la cellule de simulation.

Le développement de la fonction $\Phi_k^n(\vec{r})$ dans la même base est ainsi:

$$\Phi_k^n(\vec{r}) = \Omega^{\frac{1}{2}} \sum_{\vec{K}} C_{\vec{K}}^{n,\vec{k}} e^{i(\vec{k}+\vec{K})\vec{r}} \quad (\text{II.6})$$

Le seul inconnu dans cette équation est le coefficient $C_{\vec{K}}^{n,\vec{k}}$.

L'une des propriétés du théorème de Bloch est de transformer le problème consistant à résoudre un nombre infini d'équations mono-électroniques en celui de la résolution d'un nombre fini d'équations mono-électroniques pour un nombre infini de points k dans un volume fini (zone de Brillouin), afin de réaliser une interpolation optimale des méthodes permettant de réaliser l'échantillonnage discret de l'espace des points k et qui ont été développées (c'est-à-dire échantillonnage de type Monkhorst dans le code VASP [8]).

II.2.1 La méthode onde planes

Les bases d'ondes planes, associées à des conditions aux limites périodiques, sont relativement adaptées à l'étude des solides dans la mesure où elles satisfont par construction le théorème de Bloch, la décomposition en ondes planes des fonctions d'ondes consiste à exprimer ces fonctions d'onde à l'aide de séries de Fourier :

$$\Phi_{\vec{k}}^n(\vec{r}) = \Omega^{\frac{1}{2}} \sum_{\vec{K}} C_{\vec{K}}^{n,\vec{k}} e^{i(\vec{k}+\vec{K})\vec{r}} \quad \text{pour } n = 1, 2, \dots, N_e \quad (\text{II.7})$$

Où \vec{K} , \vec{k} représentent respectivement un vecteur du réseau réciproque et un vecteur d'onde de l'espace réciproque appartenant à la première zone de Brillouin.

En théorie, la base d'ondes planes employée devrait être infinie. Toutefois, en pratique la base utilisée est finie.

Le nombre d'onde planes N_{pw} , peut en principe être obtenu à partir du nombre de vecteur \vec{k} et \vec{K} . Pratiquement, il est défini à partir d'une énergie de coupure (ou cutoff), E_{cut} qui représente un critère d'arrêt correspondant à une minimisation de l'erreur commise au niveau de l'énergie cinétique (les ondes planes étant des fonctions propres de l'opérateur énergie cinétique) :

$$\frac{\hbar^2}{2m_e} |\vec{k} + \vec{K}| < E_{cut} \quad (\text{II.8})$$

Qui impose l'expression suivant pour le nombre d'ondes planes :

$$N_{pw} = N_k \times \frac{1}{2} \Omega E_{cut}^{\frac{3}{2}} \quad (\text{II.9})$$

Ce nombre N_k est le nombre de vecteur \vec{k} à l'aide desquels la zone de Brillouin est échantillonnée et Ω est le volume de la cellule de simulation, la base utilisée comportera ainsi d'autant plus d'ondes planes que l'énergie de coupure sera élevée.

Le calcul sera alors d'autant plus précis mais le temps de calcul sera également d'autant plus important, une façon alternative est utilisée pour limiter le nombre d'ondes planes, elle consiste à utiliser la valeur K_{max} en imposant la condition $K < K_{max}$ au jeu de vecteurs \vec{K} (c'est-à-dire sphère de rayon K_{max} centrée sur l'origine du réseau réciproque, tous les vecteurs du réciproque qui se situent dans cette sphère sont inclus dans la base).

II.3 La méthode des ondes planes augmentées et linéarisées (FP-LAPW)

II.3.1 Introduction

En 1937, Slater [9] a développé la méthode des ondes planes augmentées (APW). Après plusieurs modifications faites par Anderson [10], cette méthode devienne la méthode des ondes planes augmentées et linéarisées (FP-LAPW).

II.3.2 La méthode des ondes planes augmentées (APW)

Slater considère que l'espace est devisé en deux types de régions, figure (II.1), la région du cœur et la région interstitielle, La région proche du noyau a un potentiel et une fonction d'onde similaires à ceux d'un atome isolé (alors, le potentiel varie fortement). Cette région est limitée par une sphère atomique (S) de rayon r_0 et le potentiel possède la symétrie sphérique. Dans la région interstitielle les fonctions d'ondes sont planes et le potentiel est constant. Donc la fonction d'onde s'écrit sous la forme :

$$\Phi(\vec{r}) = \begin{cases} \frac{1}{\Omega} \sum_g C_g e^{i(\vec{g} + \vec{k}) \cdot \vec{r}} & r < r_0 \\ \sum_{lm} A_{lm} U_l(r) Y_{lm}(\theta, \phi) & r > r_0 \end{cases} \quad (\text{II.10})$$

Ω : Volume de la maille unitaire.

Y_{lm} : Les harmoniques sphériques.

C_g : Coefficients de développement.

$U_l(r)$: La solution régulière de l'équation suivante [11]

$$\left\{ -\frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} + V(r) - E_l \right\} rU_l(r) = 0 \quad (\text{II.11})$$

Où E_l : paramètre d'énergie.

$V(r)$: Le composant sphérique du potentiel dans la sphère.

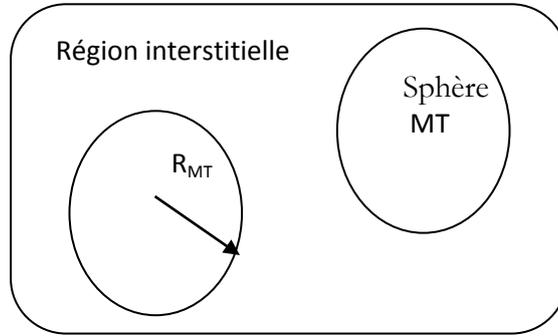


Figure. II.1: Potentiel « Muffin-Tin ».

Les fonctions radiales définies par l'équation précédente, sont orthogonales à tout état propre du cœur, mais cette orthogonalité disparaît sur la limite de la sphère [9]. Comme le montre l'équation suivante:

$$(E_2 - E_1)rU_1U_2 = U_2 \frac{d^2 rU_1}{dr^2} - U_1 \frac{d^2 rU_2}{dr^2} \quad (\text{II.12})$$

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

Slater a fait un choix particulier pour les fonctions d'ondes, il montre que les ondes planes sont les solutions de l'équation de Schrödinger dans un potentiel constant, tandis que, les fonctions radiales sont la solution dans le cas du potentiel sphérique. Donc, il prouve que E_l est égale à la valeur propre E .

Cette approximation est très bonne pour les matériaux à structure cubique à faces centrées, et de moins en moins satisfaisante avec la diminution de symétrie du matériau [9]. Pour assurer la continuité de la fonction $\Phi(\vec{r})$ à la surface de la sphère

MT, les coefficients A_{lm} doivent être développés en fonction des coefficients C_g des ondes planes existantes dans les régions interstitielles. Ainsi, après quelques calculs algébriques [11], nous trouvons que:

$$A_{lm} = \frac{4\pi^l}{\Omega^{1/2}U_l(r_\alpha)} \sum C_g j_l(|K+g|r_\alpha) Y_{lm}^*(K+g) \quad (\text{II.13})$$

où l'origine est prise au centre de la sphère et r_l est son rayon, Ainsi les A_{lm} sont complètement déterminés par les coefficients des ondes planes, et les paramètres d'énergie E_l sont des coefficients variationnels dans la méthode (APW). Les fonctions d'ondes se comportent comme des ondes planes dans la région interstitielle, et elles augmentent dans la région de cœur et se comportent comme des fonctions radiales. Pour l'énergie E_l , Les fonctions APWs sont des solutions de l'équation de Schrödinger, avec E_l égale à la bande d'énergie indiquée par G. ceci signifiait que les bandes d'énergie ne peuvent pas être obtenues par une simple diagonalisation, et ceci implique de traiter le déterminant séculaire comme une fonction de l'énergie.

La fonction $U_l(r)$ qui apparaît dans l'équation (II.12) est dépendante de E_l , et peut devenir nulle à la surface de la sphère MT, cela conduit à la séparation entre les fonctions radiales et les ondes planes. Pour résoudre ce problème, plusieurs modifications ont été apportés sur la méthode APW. Parmi ces dernières, on cite le travail d'Anderson [10], ainsi que celui de Koelling et Abrman [12]. La modification consiste à représenter la fonction d'onde $\Phi(\vec{r})$ à l'intérieur de la sphère par une combinaison linéaire des fonctions radiales $U_l(r)$ et de leurs dérivés $\dot{U}_l(r)$ par rapport à l'énergie.

II.3.3 Principe de la méthode FP-LAPW

Dans la méthode FP-LAPW, les fonctions de base dans les sphères MT sont des combinaisons linéaires des fonctions radiales $U_l(r)Y_{lm}(r)$ et de leurs dérivées $\dot{U}_l(r)Y_{lm}(r)$ par rapport à l'énergie. Les fonctions U_l sont définies comme dans la méthode APW (II.11) et la fonction $\dot{U}_l(r)Y_{lm}(r)$ doit satisfaire la condition suivante :

$$\left\{ -\frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} + V(r) - E_l \right\} r\dot{U}_l(r) = rU_l(r) \quad (\text{II.14})$$

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

$$\phi(r) = \begin{cases} \frac{1}{Q^{1/2}} \sum_G C_G e^{i(G+K)r} & r > R_\alpha \\ \sum_{lm} [A_{lm} U_l(r) + B_{lm} \dot{U}_l(r)] Y_{lm}(r) & r < R_\alpha \end{cases} \quad (\text{II.15})$$

où les coefficients B_{lm} correspondent à la fonction \dot{U}_l et sont de même nature que les coefficients A_{lm} . Les fonctions LAPWs sont des ondes planes uniquement dans les zones interstitielles comme dans la méthode APW. A l'intérieur des sphères, les fonctions LAPWs sont mieux adaptées que les fonctions APWs. En effet, si E_l diffère un peu de l'énergie de bande E , une combinaison linéaire reproduira mieux la fonction radiale que les fonctions APWs. Par conséquent, la fonction U_l peut être développée en fonction de sa dérivée \dot{U}_l et de l'énergie E_l

$$U_l(E, r) = U_l(E_l, r) + (E - E_l) \dot{U}_l(E, r) + 0((E - E_l)^2) \quad (\text{II.16})$$

où $((E - E_l)^2)$ représente l'erreur quadratique énergétique. La méthode FP-LAPW assure ainsi la continuité de la fonction d'onde à la surface de la sphère MT. Mais, avec cette procédure, les calculs perdent en précision, par rapport à la méthode APW qui reproduit, elle, les fonctions d'onde très correctement, tandis que la méthode FP-LAPW entraîne une erreur sur les fonctions d'onde de l'ordre de $(E - E_l)^2$ et une autre sur les énergies de bandes de l'ordre de $(E - E_l)^4$. Malgré cet ordre d'erreur, les fonctions LAPWs forment une bonne base qui permet, avec un seul E_l , d'obtenir toutes les bandes de valence dans une grande région d'énergie. Lorsque cela n'est pas possible, on peut généralement diviser en deux parties la fenêtre énergétique, ce qui est une grande simplification par rapport à la méthode APW. En général, si U_l est égale à zéro à la surface de la sphère, sa dérivée \dot{U}_l sera différente de zéro. Par

conséquent, le problème de la continuité à la surface de la sphère MT ne se posera pas dans la méthode FL-LAPW.

Takeda et Kubler [13] 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 FP-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 [14] a modifié cette approche en ajoutant des orbitales locales à la base sans augmenter l'énergie de cutoff des ondes planes.

II.3.4 Les rôles des énergies de linéarisation (E_l)

Les fonctions U_l et \dot{U}_l sont orthogonales à n'importe quel état de cœur strictement limité à la sphère MT. Mais cette condition n'est satisfaite que dans le cas où il n'y a pas d'états de cœur avec le même l , 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 la non orthogonalité de quelques états de cœur dans la méthode FP-LAPW exige un choix délicat de E_l . Dans ce cas, on ne peut pas effectuer le calcul sans modifier E_l . La solution idéale dans de tels cas est d'utiliser un développement en orbitales locales. Cependant, cette option n'est pas 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 .

II.3.5 Construction des fonctions radiales

Les fonctions de base de la méthode FP-LAPW sont des ondes planes dans la zone interstitielle. Elles sont développées sous la forme de fonctions radiales numériques à l'intérieur des sphères MT à condition que les fonctions de base et leurs dérivées

soient continues à la surface de la sphère MT. Ainsi, la construction des fonctions de base de la méthode FP-LAPW revient à déterminer :

- Les fonctions radiales $U_l(r)$ et leurs dérivées par rapport à l'énergie $\dot{U}_l(r)$
- Les coefficients A_{lm} et B_{lm} qui satisfont aux conditions aux limites.

Les conditions aux limites fournissent un moyen simple pour la détermination du cutoff du moment angulaire l_{max} et pour la représentation du cutoff G_{max} des ondes planes dans la sphère de MT pour un rayon R_α . Une stratégie raisonnable consiste à choisir ces cutoff, tels que $R_\alpha G_{max} = l_{max}$, ce qui est réalisé en pratique puisque la convergence des calculs de FP-LAPW est assurée pour $R_\alpha G_{max}$ compris entre 7 et 9.

II.3.5.1 Les fonctions radiales non relativistes

Dans le cas non relativiste, les fonctions radiales sont des solutions de l'équation de Schrödinger avec un potentiel sphérique et une énergie fixe E_l

$$\left\{ -\frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} + V(r) - E_l \right\} rU_l(r) = 0 \quad (\text{II.17})$$

Où $V(r)$ est la composante sphérique du potentiel dans la sphère MT. La dérivée par rapport à l'énergie \dot{U}_l , d'après [11] est :

$$\left\{ -\frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} + V(r) - E_l \right\} r\dot{U}_l(r) = rU_l(r) \quad (\text{II.18})$$

La normalisation de $U_l(r)$ et de $\dot{U}_l(r)$ d'après [11] est donné :

$$\int_0^{R_\alpha} r^2 U_l^2(r) dr = 1 \quad (\text{II.19})$$

La fonction \dot{U}_l est normalisée,

$$N_l \equiv \int_0^{R_\alpha} r^2 \dot{U}_l^2(r) dr \quad (\text{II.20})$$

Cette condition de normalisation dans la méthode FP-LAPW peut être remplacée par l'équation suivante :

$$R_\alpha^2 [U_l'(R_\alpha) \dot{U}_l(R_\alpha) - U_l(R_\alpha) \dot{U}_l'(R_\alpha)] = 1 \quad (\text{II.21})$$

avec $U'_l(E, r) \equiv (\partial U_l(E, r) / \partial r)$ et $\dot{U}_l(E, r) \equiv (\partial U_l(E, r) / \partial E)$.

Cette équation sert à déterminer numériquement les fonctions $U_l(r)$ et $\dot{U}_l(r)$ avec cette normalisation on peut développer U_l sous la forme :

$$U_l(E + \delta) = U_l(E) + \delta \dot{U}_l(E) + \dots \quad (\text{II.22})$$

Avec ce choix, la norme de $\dot{U}_l(r)$ devient $\|\dot{U}_l\|$ permet l'indication de rang pour lequel la linéarisation de l'énergie sera une bonne approximation. En particulier, les erreurs sur l'énergie de linéarisation sont acceptables selon Anderson [10] :

$$\|\dot{U}_l\| |E_l - E| \leq 1 \quad (\text{II.23})$$

où E_l est le paramètre d'énergie et E l'énergie des bandes. Si un tel choix n'est pas possible, plusieurs options sont disponibles :

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

Dans la suite, on va exposer les deux premières méthodes, la troisième option a été appliquée par Goedecker [12].

II.3.5.2 Les fonctions radiales relativistes

Les corrections relativistes sont importantes uniquement lorsque la vitesse de l'électron est du même ordre de grandeur que la vitesse de la lumière. Dans la méthode FP-LAPW, les effets relativistes sont pris en compte à l'intérieur de la sphère MT et sont négligés dans la région interstitielle. En effet, la vitesse de l'électron est limitée par le cutoff dans l'espace des k [15].

La modification relativiste consiste à remplacer (II.21) et (II.22) par les équations de Dirac correspondantes et leurs dérivées par rapport à l'énergie. Koellin et Harmon [15] (voir aussi Rosicky [16], Wood et Boring [17], Takeda [18], Macdonald et al [19]) ont présenté une technique pour résoudre ces équations de Dirac avec un

potentiel sphérique dans lesquelles l'effet de spin-orbite est initialement négligé, mais peut être inséré ultérieurement.

L'hamiltonien de Dirac est donné par :

$$H_D = c\alpha p + (\beta - 1)mc^2 + V(r) \quad (\text{II.24})$$

Avec les deux matrices α et β :

$$\alpha = \begin{bmatrix} 0 & \sigma \\ \sigma & 0 \end{bmatrix} ; \quad \beta = \begin{bmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{bmatrix} \quad (\text{II.25})$$

Si ψ sont les vecteurs propres de H_D , ils s'écrivent à l'aide des deux fonctions ϕ et χ :

$$\psi = \begin{bmatrix} \Phi \\ \chi \end{bmatrix} \quad (\text{II.26})$$

Φ est appelé la grande composante de la fonction d'onde et χ la petite.

L'équation de Schrödinger conduit à :

$$c(\sigma p)\chi = (\varepsilon - V)\Phi \quad (\text{II.27})$$

$$c(\sigma p)\Phi = (\varepsilon - V + 2mc^2)\chi \quad (\text{II.28})$$

A partir de ces deux équations, il vient :

$$\frac{1}{2m}(\sigma p)\left(1 + \frac{\varepsilon - V}{2mc^2}\right)^{-1}(\sigma p)\Phi + V\Phi = \varepsilon\Phi \quad (\text{II.29})$$

En utilisant l'approximation :

$$\left(1 + \frac{\varepsilon - V}{2mc^2}\right)^{-1} \approx 1 - \frac{\varepsilon - V}{2mc^2} \quad (\text{II.30})$$

Avec

$$pV = Vp - i\hbar\nabla V \quad (\text{II.31})$$

On obtient l'équation différentielle vérifiée par ϕ :

$$\left[\left(1 - \frac{\varepsilon - V}{2mc^2} \right) \frac{p^2}{2m} - V \right] \Phi - \frac{\hbar^2}{4m^2c^2} (\nabla V \nabla \Phi) + \frac{\hbar^2}{4m^2c^2} (\sigma [\nabla V, p] \Phi) = \varepsilon \Phi \quad (\text{II.32})$$

Dans le cas où le potentiel possède une symétrie sphérique, l'équation devient :

$$\left[\frac{p^2}{2m} + V - \frac{p^4}{8m^3c^2} - \frac{\hbar^2}{4m^2c^2} \frac{dV}{dr} \frac{\partial}{\partial r} + \frac{1}{2m^2c^2} \frac{1}{r} \frac{dV}{dr} (\vec{L} \cdot \vec{S}) \right] \Phi = \varepsilon \Phi \quad (\text{II.33})$$

Les deux premiers termes correspondent à l'équation de Schrödinger non relativiste, les deux derniers proviennent respectivement de la correction de masse et de Darwin. Quant au dernier terme, il correspond au couplage spin-orbite. A cause de ce dernier terme, ψ n'est plus une fonction propre du moment de spin.

La solution de l'équation de Dirac à l'intérieur de la sphère MT devient :

$$\psi_{\kappa\mu} = \begin{bmatrix} g_{\kappa} \chi_{\kappa\mu} \\ -if_{\kappa} \sigma_r \chi_{\kappa\mu} \end{bmatrix} \quad (\text{II.34})$$

Et les fonctions f_{κ} et g_{κ} vérifient les équations radiales suivantes :

$$\frac{df_{\kappa}}{dr} \equiv f'_{\kappa} = \frac{1}{c} (V - E) g_{\kappa} + \left(\frac{\kappa - 1}{r} \right) f_{\kappa} \quad (\text{II.35})$$

$$\frac{dg_{\kappa}}{dr} \equiv g'_{\kappa} = -\frac{(\kappa + 1)}{r} g_{\kappa} + 2Mcf_{\kappa} \quad (\text{II.36})$$

où

$$M \equiv m + \frac{1}{2c^2} (E - V) \quad (\text{II.37})$$

k ; le nombre quantique relativiste.

$\chi_{\kappa\mu}$, l'opérateur de spin, m et c , la masse et la vitesse de la lumière.

Le traitement des deux équations couplées (II.35) et (II.36) donne :

$$\left(\frac{-1}{2M} \right) \left[g''_{\kappa} + \frac{2}{r} g'_{\kappa} - \frac{l(l+1)}{r^2} g_{\kappa} \right] - V' g_{\kappa} / 4M^4 c^2 + V g_{\kappa} - \frac{\kappa+1}{r} V' g_{\kappa} / 4M^4 c^2 = E g_{\kappa} \quad (\text{II.38})$$

Le dernier terme qui représente le couplage spin-orbite et qui dépend de la valeur de k ($k=l$ ou $k=-(l+1)$) est négligeable dans un premier temps et sera pris en compte par la suite.

Ainsi, Koelling et Harmon [15] (voir aussi Rosicky [16], Wood et Boring [17], Takeda [18], Macdonald et al [19]) ont présenté une technique pour résoudre ces équations avec un potentiel sphérique et une nouvelle fonction :

$$\phi_\kappa \equiv \frac{1}{2Mc} g'_\kappa \quad (\text{II.39})$$

Qui donne, compte tenu de l'équation (II.36) :

$$f_\kappa = \phi_\kappa + \frac{1}{2Mc} (\kappa + 1) g_\kappa \quad (\text{II.40})$$

A partir de l'équation (II.38), en négligeant le dernier terme et en remplaçant g'_k par sa valeur, on obtient l'expression :

$$\phi'_l = -\frac{2}{r} \phi_l + \left[\frac{l(l+1)}{2Mc} + \frac{1}{c} (V - E) \right] g_l \quad (\text{II.41})$$

Dans la quelle on a remplacé l'indice k par l . Les équations (II.39) et (II.40) forment un système d'équations couplées. On peut le résoudre de la même façon que pour l'équation radiale standard de Dirac.

L'équation (II.34) devient :

$$\psi_{\kappa\mu} \equiv \begin{bmatrix} \tilde{\Phi} \\ \tilde{\chi} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} g_l \chi_{\kappa\mu} \\ -i \left(-\phi_l + \frac{(\kappa+1)}{2Mc} g_l \right) \sigma_r \chi_{\kappa\mu} \end{bmatrix} \quad (\text{II.42})$$

et l'équation (II.42) écrite avec les nombres quantiques lm :

$$\psi_{lms} = \begin{bmatrix} \tilde{\Phi} \\ \tilde{\chi} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} g_l Y_{lm} \chi_s \\ \frac{i}{2Mc} \sigma_r \left(-g'_l + \frac{1}{r} g_l \sigma \cdot L \right) Y_{lm} \chi_s \end{bmatrix} \quad (\text{II.43})$$

Où χ_s est l'opérateur de spin non relativiste (spin-haut, spin-bas).

Pour faciliter la résolution des équations séculaires relativistes (II.40), (II.41), Louks [20] définit les fonctions suivantes :

$$P_l = r g_l$$

$$\text{et } Q_l = rc\phi_l \quad (\text{II.44})$$

Alors

$$P_l' = 2MQ_l + \frac{1}{r}P_l \quad (\text{II.45})$$

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

(II.46)

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

$$\lim_{r \rightarrow 0} \frac{Q}{P} = c \frac{[l(l+1)+1-(2Z/c)^2]^{1/2} - 1}{2Z/c} \quad (\text{II.47})$$

Le terme de spin-orbite $\left(\frac{V'}{4M^2C^2} \right) (k+1)P$ est alors ajouté à l'équation (II.46). La dérivée par rapport à l'énergie conduit à des équations semblables à celles du cas non relativiste, soit :

$$\dot{P}_l' = 2(\dot{M}Q_l + M\dot{Q}_l) + \frac{1}{r}\dot{P}_l \quad (\text{II.48})$$

$$\dot{Q}_l' = -\frac{1}{r}\dot{Q}_l + \left[\frac{l(l+1)}{2Mr^2} + (V - E) \right] \dot{P}_l - \left[\frac{l(l+1)\dot{M}}{2M^2r^2} + 1 \right] P_l \quad (\text{II.49})$$

On détermine les composantes g_l et f_l à partir des solutions de P_l et Q_l . Ces mêmes composantes vont être utilisées pour le calcul de la densité de charge et de l'élément de matrice. Ainsi, la quantité U^2 est remplacée dans l'équation (II.22) par $g_l^2 + f_l^2$.

Cependant, à la surface de la sphère, la composante f_l disparaît et il ne reste plus que la composante g_l et sa dérivée.

Dans le cas où les effets de spin-orbite sont pris en compte, l'équation séculaire de l'hamiltonien s'écrit à l'aide des fonctions de base initiales sous la forme :

$$\langle \text{lms} | H | \text{l}'m's' \rangle = \varepsilon_{\text{lms}} \langle \text{lms} | \text{l}'m's' \rangle + \delta_{\mu'} \int d^3r \frac{g_l^2}{(2Mc)^2} \left(\frac{1}{r} V' \right) (\chi_s^+ Y_{lm}^* \sigma \cdot L Y_{l'm'} \chi_{s'}) \quad (\text{II.50})$$

Où la matrice de recouvrement est :

$$\langle lms | l'm's' \rangle = \delta_{\mu'} (4\pi\delta_{mm'}\delta_{ss'}N_l - S_l \int d^3r \chi_s^+ Y_{lm}^* \sigma \cdot L Y_{l'm'} \chi_{s'}) \quad (\text{II.51})$$

avec

$$N_l \equiv \int dr r^2 \left\{ g_l^2 + \frac{1}{(2Mc)^2} \left[g_l'^2 + \frac{l(l+1)}{r^2} g_l^2 \right] \right\} \quad (\text{II.52})$$

et

$$S_l \equiv \int dr r^2 \left(\frac{1}{2Mc} \right)^2 \left(2g_l g_l' + \frac{1}{r^2} g_l^2 \right) \quad (\text{II.53})$$

Le deuxième terme dans les équations (II.50) et (II.51) provient de l'interaction spin-orbite, et ces deux équations ont été obtenues à partir d'un potentiel à symétrie sphérique indépendant du spin. Si on avait choisi un potentiel dépendant du spin, on aurait dû utiliser une expression semblable tout en gardant toutefois le signe des spins (spin-haut et spin-bas).

II.3.6 Les coefficients A_{lm} et B_{lm}

Les coefficients A_{lm} et B_{lm} sont déterminés, pour chaque vecteur d'onde, et pour chaque atome, en imposant aux fonctions de base ainsi qu'à leurs dérivées premières d'être continues aux limites des sphères MT.

Les fonctions de base sont des ondes planes dans la région interstitielle :

$$\phi(k_n) = \Omega^{-1/2} \exp ik_n r \quad (\text{II.54})$$

Avec $k_n \equiv k + k_n$

Et s'écrivent sous la forme d'une combinaison linéaire de solutions sphériques dans les sphères MT :

$$\phi(k_n) = \sum [A_{lm} U_l(E_l) + B_{lm} \dot{U}_l(E_l)] Y_{lm}(r) \quad (\text{II.55})$$

Dans cette équation, Ω est le volume de la cellule, k le vecteur d'onde, et k_n un vecteur du réseau réciproque.

A l'opposé du formalisme de la méthode APW standard, dans laquelle l'énergie E_l est constante, la méthode FP-LAPW permet de choisir des valeurs différentes du paramètre E_l suivant la valeur du moment angulaire.

La condition aux limites à la surface de la sphère de MT permet d'utiliser un développement en ondes planes de Rayleigh :

$$\phi(k_n, R_\alpha) = 4\pi\Omega^{-1/2} \sum_{lm} i^l j_l(k_n, R_\alpha) Y_{lm}^*(k_n) Y_{lm}(R_\alpha) \quad (\text{II.56})$$

En tenant compte de la continuité du moment angulaire, on obtient :

$$A_{lm}(k_n) = 4\pi R_\alpha^2 \Omega^{-1/2} i^l Y_{lm}^*(k_n) a_l(k_n)$$

$$a_l(k_n) = \frac{\dot{U}_l(d/dr) j_l(k_n R_\alpha) - (d\dot{U}_l/dr) j_l(k_n R_\alpha)}{R_\alpha^2 \left[(dU_l/dr) \dot{U}_l - U_l (d\dot{U}_l/dr) \right]} \quad (\text{II.57})$$

$$B_{lm}(k_n) = 4\pi R_\alpha^2 \Omega^{-1/2} i^l Y_{lm}(k_n) b_l(k_n)$$

$$b_l(k_n) = \frac{(dU_l/dr) j_l(k_n R_\alpha) - U_l (d/dr) j_l(k_n R_\alpha)}{R_\alpha^2 \left[(dU_l/dr) \dot{U}_l - U_l (d\dot{U}_l/dr) \right]}$$

Et compte tenu de l'équation (II.22) et (II.56) devient :

$$A_{lm}(k_n) = 4\pi R_\alpha^2 \Omega^{-1/2} i^l Y_{lm}^*(k_n) a_l(k_n)$$

$$a_l(k_n) = \left[\dot{U}_l j_l'(n) - \dot{U}_l' j_l(n) \right] \quad (\text{II.58})$$

$$B_{lm}(k_n) = 4\pi R_\alpha^2 \Omega^{-1/2} i^l Y_{lm}(k_n) b_l(k_n)$$

$$b_l(k_n) = \left[U_l' j_l(n) - U_l j_l'(n) \right]$$

Où $j_l(K_n R_\alpha)$ est remplacé par $i_l(n)$

Cette procédure dans la méthode FP-LAPW a ainsi éliminé le problème de l'asymptote qui apparaissait dans la méthode APW.

II.3.7 Détermination des potentiels

II.3.7.1 La résolution de l'équation de poisson

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

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

$$\nabla^2 V_c(r) = 4\pi\rho(r) \quad (\text{II.59})$$

L'intégration de cette équation est seulement possible dans l'espace réciproque.

La méthode de résolution dite de la « pseudo-charge » due à Hamann [21] et Weinert [22] est basée sur deux observations :

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

Dans la région interstitielle, la densité de la charge est développée en série de Fourier :

$$\rho(r) = \sum_G \rho(G) e^{iG \cdot r} \quad (\text{II.60})$$

Et les ondes planes $e^{iG \cdot r}$ sont calculées à partir de la fonction de Bessel j_l :

$$\int_0^R r^{l+2} j_l(Gr) dr = \begin{cases} \frac{R^{l+3} j_l(Gr)}{Gr} & G \neq 0 \\ \frac{R^3}{3} \delta_{l,0} & G = 0 \end{cases} \quad (\text{II.61a})$$

$$e^{iG \cdot r} = 4\pi e^{iG \cdot r_\alpha} \sum_{lm} i^l j_l(|g||r - r_\alpha|) Y_{lm}^*(G) Y_{lm}(r - r_\alpha) \quad (\text{II.61b})$$

Où r est la coordonnée radiale, r_α la position de la sphère α et R_α son rayon.

$$V_c(G) = \frac{4\pi\rho(G)}{G^2} \quad (\text{II.62})$$

Le potentiel interstitiel V_{PW} a été trouvé directement par intégration de (II.61b) :

$$V_{PW} = \sum_{lm} V_{lm}^{PW}(r) Y_{lm}(r) = \sum_v V_v^{PW}(r) K_v(r) \quad (\text{II.63})$$

Soit

$$K_v(r) = \sum_m C_{vm} Y_{lm}(r) \quad (\text{II.64})$$

Donc

$$V_v^{PW}(r) = \sum_{lm} C_{vm} V_{lm}^{PW}(r) \quad (\text{II.65})$$

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

$$V_v(r) = V_{lm}^{PW}(r) \left[\frac{r}{R} \right]^l + \frac{4\pi}{2l+1} \left\{ \frac{1}{r^{l+1}} \int_0^r dr' r'^{l+2} \rho_v(r') + r^l \int_r^R dr' r'^{l-1} \rho_v(r') - \frac{r^l}{R^{2l+1}} \int_0^{Rr} dr' r'^{l+2} \rho_v(r') \right\} \quad (\text{II.66})$$

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

II.3.7.2 Potentiel d'échange et de corrélation

Dans l'approximation de la densité locale (LDA), le potentiel d'échange et de corrélation est linéaire contrairement au potentiel coulombien. Il doit donc être calculé dans l'espace réel où il est heureusement diagonal. La procédure est illustrée par le diagramme de la figure (II.2). La représentation de la charge interstitielle dans l'espace réel est obtenue directement à partir de la transformation de Fourier [23, 24]. Matteiss [25] a utilisé la forme de Wigner [26] pour obtenir le potentiel interstitiel d'échange et de corrélation suivant :

$$V_{xc} = -\rho^{1/3} \left[0.984 + \frac{0.943656 + 8.8963\rho^{1/3}}{(1 + 12.57\rho^{1/3})^2} \right] \quad (\text{II.67})$$

A l'intérieur des sphères, la même procédure est appliquée avec des valeurs différentes de ρ et un potentiel à symétrie sphérique.

II.3.8 Les équations variationnelles

La méthode variationnelle [27] utilise la solution la plus générale des orbitales de KS :

$$\psi = \sum_G C_G \phi_G(k_G) \quad (\text{II.68})$$

Ces fonctions de base satisfont à la fois les conditions aux limites des cellules et les conditions de liaison à la surface des sphères de MT. L'équation :

$$H_{GG'} = ES_{GG'} \quad (\text{II.69})$$

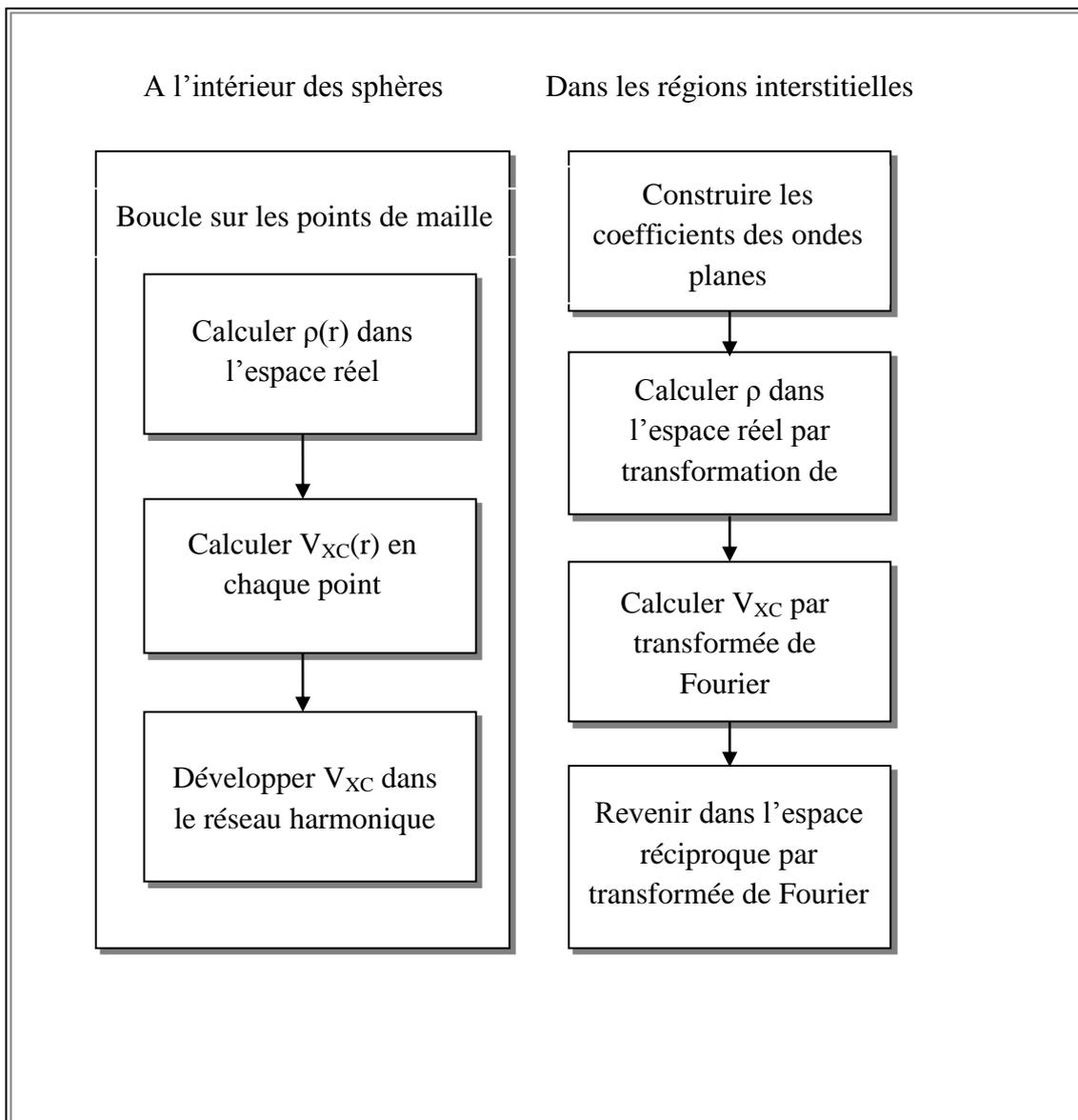


Figure. II.2: Calcul du potentiel d'échange et de corrélation.

$$S_{GG'} = \langle \phi_G | \phi_{G'} \rangle \quad (\text{II.70})$$

$$H_{GG'} = \langle \phi_G | \mathbf{H} | \phi_{G'} \rangle \quad (\text{II.71})$$

Où

$$S_{GG'} = \frac{1}{\Omega} \int_{\Omega} d^3 r e^{i(G'-G).r} \Theta(r) + \sum_{\alpha} S_{\alpha}(G, G') \quad (\text{II.72})$$

$$H_{GG'} = \frac{1}{\Omega} \int_{\Omega} d^3 r \Theta(r) e^{-i(G+k).r} [T + V_{PW}] e^{i(G'+k).r} + \sum_{\alpha} [H_{\alpha}(G, G') + V_{\alpha}^{NS}(G, G')] \quad (\text{II.73})$$

Dans l'expression de $S_{GG'}$, les régions interstitielles sont prises en compte par le premier terme et la région à l'intérieur des sphères par le second de symétrie sphérique.

Dans l'expression de $H_{GG'}$ le premier terme représente les régions interstitielles où T est l'opérateur énergie cinétique et $\Theta(r)$ une fonction échelon dont la transformée de Fourier est égale à zéro à l'intérieur de des sphères et à un dans les zones interstitielles. Le second est la somme de l'hamiltonien H et d'un potentiel non sphérique V_{NS} .

Les fonctions de base dans la méthode FP-LAPW se transforment comme des ondes planes. Il est donc facile d'exploiter la symétrie d'inversion en choisissant l'origine de la maille primitive confondue avec le centre d'inversion. Avec ce choix, H et S deviennent des matrices symétriques réelles.

II.3.8.1 La contribution interstitielle

Le recouvrement dans l'espace interstitiel est représenté par $\delta_{GG'}$. V_{PW} est un potentiel local (diagonal dans l'espace réel), alors que la matrice T est diagonale dans l'espace des moments.

En l'absence de la fonction échelon, $\Theta(r)$, le calcul de la contribution interstitielle serait immédiat. Ainsi l'opérateur $\Theta(r)$ joue un rôle essentiel dans le calcul de la composante interstitielle.

Initialement, puisque $\Theta(r)$ est diagonale dans l'espace réel, cet opérateur peut être multiplié par une autre fonction constante $f(r) = \Omega^{-1}$. L'élément de matrice résulte, dans ce cas, d'une intégration sur une partie du volume interstitiel. Cependant, cette multiplication pose le problème de la convergence en raison du grand nombre de points dans chaque maille. Ainsi, il est indispensable de multiplier $\Theta(r)$ par une bonne fonction $f(r)$ définie par un développement en séries de Fourier avec $G = G_{max}$:

$$\frac{1}{\Omega} \int_{\Omega} d^3r f(r) \Theta(r) = \sum_{G \leq G_{max}} f(G) \Theta(-G) = \frac{1}{\Omega} \int_{\Omega} d^3r f(r) \tilde{\Theta}(r) \quad (\text{II.74})$$

Tel que $\tilde{\Theta}(r) = \Theta(r)$ pour tout $G \leq G_{max}$ (le facteur Ω^{-1} dépend de la normalisation de la transformée de Fourier).

Alors, un choix satisfaisant de la fonction $\tilde{\Theta}$ sera utilisé systématiquement à la place de Θ , consiste à construire $\tilde{\Theta}$ de façon à ce qu'elle soit analytique à G_{max} :

$$\tilde{\Theta}(G) = \begin{cases} \delta_{G,0} - \sum_{\alpha} \frac{4\pi R_{\delta}^3 j_1(GR_{\alpha})}{\Omega GR_{\alpha}} e^{-G.r} & G \leq G_{max} \\ 0 & G \geq G_{max} \end{cases} \quad (\text{II.75})$$

La valeur de G_{max} est deux fois la valeur du cutoff utilisée pour le calcul des fonctions de base. Ainsi, le recouvrement s'exprime par :

$$\frac{1}{\Omega} \int_{\Omega} d^3r e^{i(G'-G).r} \Theta(r) = \tilde{\Theta}(G - G') \quad (\text{II.76})$$

On peut également utiliser une procédure analogue pour le calcul de l'hamiltonien :

$$\frac{1}{\Omega} \int_{\Omega} d^3r e^{i(G'-G).r} V_{PW} \Theta(r) = \tilde{V}_{PW}(G - G') \quad (\text{II.77})$$

Où \tilde{V}_{PW} est évalué dans l'espace des moments :

$$\tilde{V}_{PW}(G) = \sum_{G'} V_{PW}(G') \Theta(G - G') \quad (\text{II.78})$$

Puisque \tilde{V}_{PW} doit être calculé avec la même valeur du cutoff (G_{max}) que celle prise pour $\tilde{\Theta}$, l'argument $(G-G')$ de Θ dans l'équation (II.53) devra être de $2G_{max}$, V_{PW} peut être évalué directement à partir des équations (II.75) et (II.78) à $2G_{max}$.

La procédure pour calculer V_{PW} dans l'espace réel consiste, en pratique, à choisir une fonction $\tilde{\Theta}$ définie de la même façon que pour Θ , mais avec un cutoff plus grand ($2G_{max}$) (figureII.3).

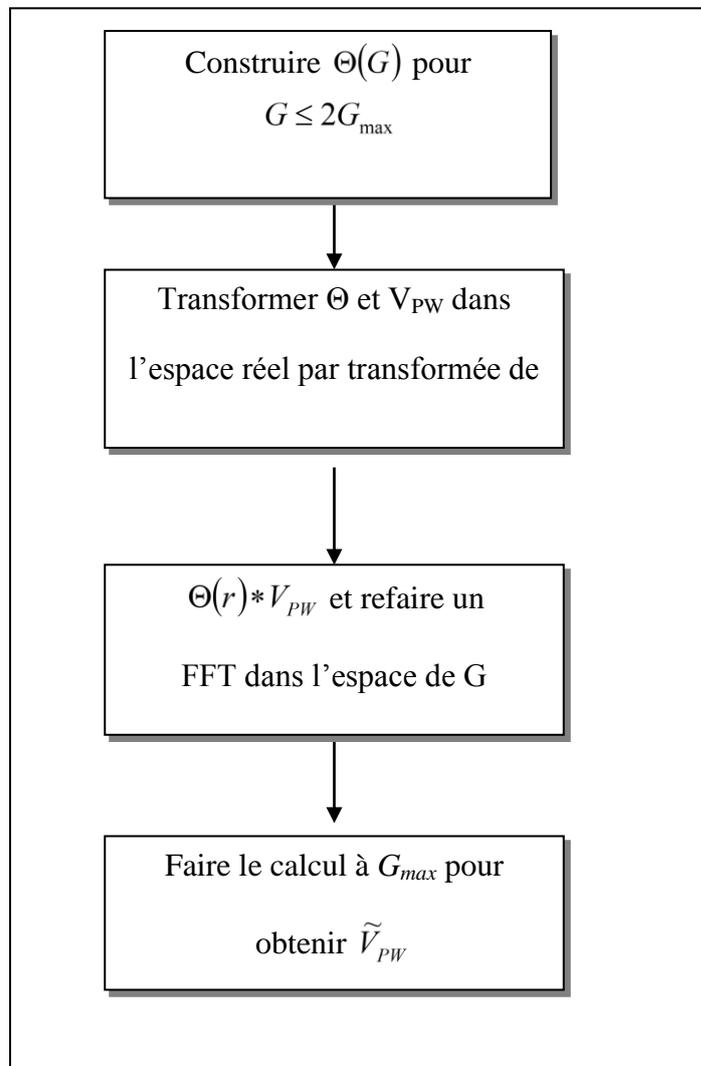


Figure. II.3: Calcul de V_{PW} .

Le terme interstitiel représente la contribution de l'énergie cinétique à $H_{G,G'}$ qui est donnée en fonction de $\tilde{\Theta}$ par les relations :

$$\frac{1}{\Omega} \int_{\Omega} d^3 r \Theta(r) e^{-i(G+k)r} (-\nabla^2) e^{i(G'+k)r} = (k+G')^2 \Theta(G-G') = (k+G')^2 \tilde{\Theta}(G-G') \quad (\text{II.79})$$

La dernière égalité provient de $G, G' \leq G_{\max}$ dans $H_{G,G'}$. En pratique, il est plus commode de remplacer $(k+G')(k+G)$ par $(k+G)^2$ pour avoir une forme hermitienne équivalente.

II.3.8.2 Les termes sphériques

Les termes sphériques, $S_{\alpha}(G,G')$ et $H_{\alpha}(G,G')$ peuvent être évalués directement en utilisant les coefficients $a_{lm}(G)$ et $b_{lm}(G)$ avec les définitions de U_l et \dot{U}_l vues précédemment. De cette façon, l'intégration des termes cinétique et potentiel a été évitée. On utilise les conditions d'orthogonalité et de normalisation (II.19), (II.20) :

$$S_{\alpha}(G,G') = \sum_{lm} \left[a_{lm}^{\alpha*}(G) a_{lm}^{\alpha}(G') + b_{lm}^{\alpha*}(G) b_{lm}^{\alpha}(G') \right] \left\| \dot{U}_l^{\alpha} \right\|^2 \quad (\text{II.80})$$

De même, on utilise (II.17) et (II.18) :

$$H_{\alpha}(G,G') = \sum_{lm} \left\{ \begin{array}{l} \left[a_{lm}^{\alpha*}(G) a_{lm}^{\alpha}(G') + b_{lm}^{\alpha*}(G) b_{lm}^{\alpha}(G') \right] \left\| \dot{U}_l^{\alpha} \right\|^2 \\ + (1/2) \left[a_{lm}^{\alpha*}(G) b_{lm}^{\alpha}(G') + b_{lm}^{\alpha*}(G) a_{lm}^{\alpha}(G') \right] \end{array} \right\} E_l^{\alpha} \quad (\text{II.81})$$

II.3.8.3 Les éléments de matrice non-sphériques

Les composantes non sphériques sont écrites sous forme de trois intégrales relatives à des fonctions radiales :

$$I_{ll',v\alpha}^{UU} = \int_0^{R_{\alpha}} dr r^2 U_l(r) \mathcal{V}_v(r) U_{l'}(r) \quad (\text{II.82})$$

$$I_{ll',\nu\alpha}^{U\dot{U}} = \int_0^{R_\alpha} dr r^2 U_l(r) \mathcal{V}_\nu(r) \dot{U}_{l'}(r) \quad (\text{II.83})$$

$$I_{ll',\nu\alpha}^{\dot{U}\dot{U}} = \int_0^{R_\alpha} dr r^2 \dot{U}_l(r) \mathcal{V}_\nu(r) \dot{U}_{l'}(r) \quad (\text{II.84})$$

Où le calcul pour les termes symétriques (II.83) et (II.84) est effectué uniquement pour $l' \leq l$.

La forme séculaire relativiste de l'intégrale se présente sous la même forme, mais elle exige l'utilisation des deux composantes des fonctions radiales g_l et f_l .

Par exemple :

$$I_{ll',\nu\alpha}^{UU} = \int_0^{R_\alpha} dr r^2 [g_l(r)g_{l'}(r) + f_l(r)f_{l'}(r)] \mathcal{V}_\nu(r) \quad (\text{II.85})$$

Dans ce cas, les éléments de matrice sont :

$$\begin{aligned} V_\alpha^{NS}(G,G') = & \sum_{lm'l'm'} \sum_\nu [a_{lm}^*(G)a_{l'm'}(G')I_{ll',\nu\alpha}^{UU} + \\ & a_{lm}^*(G)b_{l'm'}(G')I_{ll',\nu\alpha}^{U\dot{U}} + b_{lm}^*(G)a_{l'm'}(G')I_{ll',\nu\alpha}^{\dot{U}U} + \\ & b_{lm}^*(G)b_{l'm'}(G')I_{ll',\nu\alpha}^{\dot{U}\dot{U}}] \int d^2\omega Y_{lm}^*(r)Y_{l'm'}(r)K_{\nu,\alpha}(r) \end{aligned} \quad (\text{II.86})$$

Avec les coefficients $K_{\nu\alpha}(r)$ donnés par :

$$K_{\nu,\alpha}(r-R_\alpha) = \sum_m C_{\nu,m}^\alpha Y_{lm}(r-R_\alpha) \quad (\text{II.87})$$

Soit

$$\int d^2\omega Y_{lm}^*(r)Y_{l'm'}(r) = C_{\nu,m-m'}^\alpha G_{ll'l'mm'(m-m')} \quad (\text{II.88})$$

où les coefficients $G_{ll'l'mm'm'}$ ont pour expression :

$$G_{ll'l'mm'm'} = \int d^2r Y_{lm}^*(r)Y_{l'm'}(r)Y_{l'm''}(r) \quad (\text{II.89})$$

Ces coefficients sont différents de zéro, seulement si $m = m' + m''$ et si l, l' et l'' vérifient l'intégralité $l' - l'' \leq l \leq l' + l''$.

En outre, il est important de choisir soigneusement le cutoff du moment angulaire pour les fonctions augmentées. La meilleure solution pour le développement du potentiel est de choisir la plus petite valeur possible du cutoff de l'énergie cinétique (Figure II.4).

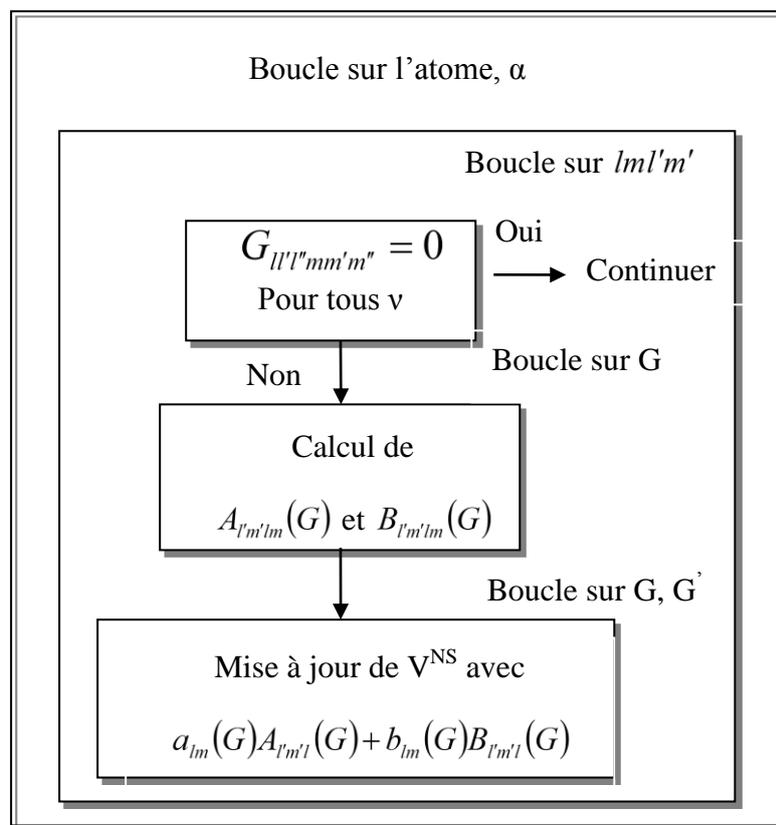


Figure. II.4: Calcul de la contribution non-sphérique à l'Hamiltonien.

II.3.9 Amélioration de la méthode FP-LAPW

L'énergie de linéarisation E_l , est d'une grande importance dans la méthode (FP-LAPW). Puisque, au voisinage de E_l , on peut calculer l'énergie de bande à une précision très acceptable.

Cependant, dans les états semi-cœur, il est utile d'utiliser l'un des deux moyens : l'usage de fenêtres d'énergies multiples, ou le développement en orbitales locales.

II.3.9.1 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 , [10]. Cette procédure de traitement est illustrée dans (la Figure. II.5).

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

La méthode FP-LAPW est basée sur le fait que les fonctions, $U_l(\vec{r})$ et $\dot{U}_l(\vec{r})$ 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.

II.3.9.2 Développement en orbitales locales

Dans cette technique, on traite tous les états énergétiques avec une seule fenêtre d'énergie. Tekeda [13], Pertu [28], Smrka [29], Shaughnessy [30] et Singh [14] proposent une combinaison linéaire de deux fonctions radiales. Les dérivés de ces fonctions par rapport à l'énergie sont égaux, mais les énergies de linéarisation correspondantes sont différentes. La fonction propre à la forme suivante :

$$\phi_{lm} = [A_{lm}U_l(r, E_{1,l}) + B_{lm}\dot{U}_l(r, E_{1,l}) + C_{lm}U_l(r, E_{2,l})]Y_{lm}(r) \quad (\text{II.90})$$

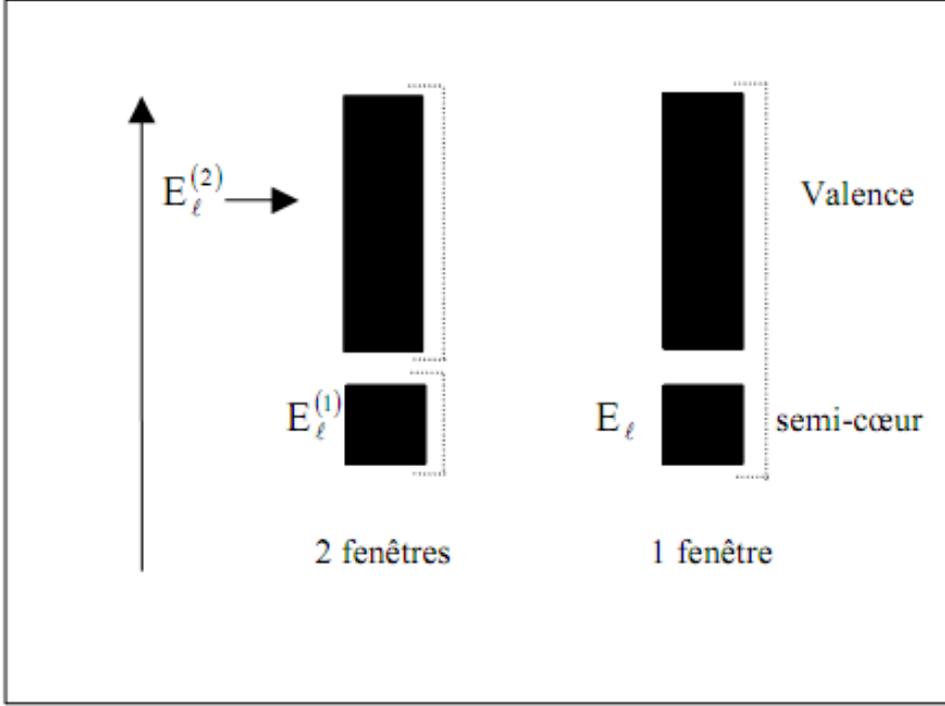


Figure. II.4: Exemple de fenêtres avec un état semi-cœur.

Où C_{lm} : sont ses coefficients possédant la même nature de coefficients A_{lm} et B_{lm} .

II.3.9.3 Traitement des effets de spin-orbite

Dans l'étude non relativiste Le terme spin-orbite est important pour le calcul de la structure de bandes et des propriétés électroniques des matériaux qui contiennent des éléments lourds ou des substances magnétiques. On peut calculer les éléments de la matrice de spin-orbite à l'intérieur d'une sphère, comme suit [31]:

$$\begin{aligned} \langle \varphi_G^\sigma | H^{SO} | \varphi_{G'}^{\sigma'} \rangle = \sum_{lm'l'm'} & \left[A_{lm}^*(G) A_{l'm'}(G') \langle U_{lm}^\sigma | H^{SO} | U_{l'm'}^{\sigma'} \rangle \right] + B_{lm}^*(G) A_{l'm'}(G') \langle \dot{U}_{lm}^\sigma | H^{SO} | U_{l'm'}^{\sigma'} \rangle \\ & + A_{lm}^*(G) B_{l'm'}(G') \langle U_{lm}^\sigma | H^{SO} | \dot{U}_{l'm'}^{\sigma'} \rangle + B_{lm}^*(G) B_{l'm'}(G') \langle \dot{U}_{lm}^\sigma | H^{SO} | \dot{U}_{l'm'}^{\sigma'} \rangle \end{aligned} \quad (\text{II.91})$$

avec

$$\langle U_{lm}^\sigma | H^{SO} | U_{l'm'}^{\sigma'} \rangle = 4\pi\sigma_{ll'} \left(\chi_\sigma^+ Y_{lm}^* \sigma.L Y_{l'm'} \chi_{\sigma'} \int dr P_l P_{l'} \left(\frac{1}{2mc} \right)^2 \frac{1}{r} \frac{dV}{dr} \right) \quad (\text{II.92})$$

Où P_l , est la partie la plus importante de la fonction radiale, et U_l et V la partie sphérique du potentiel.

II.3.10 Densité de charge de valence

La fonction d'onde d'un électron de valence dans un cristal n'est pas une entité observable, mais elle permet d'obtenir la valeur de grandeurs physiques observables. La fonction d'onde obtenue à partir de la résolution de l'équation de Schrödinger est utilisée pour calculer la densité de charge électronique d'un matériau. Le carré de son module représente la probabilité de trouver l'électron dans un volume donné :

$$\sum_{nk} |\psi_{n,k}(r)|^2 d\Omega \quad (\text{II.93})$$

Ce concept de probabilité de présence de l'électron a été envisagé pour la première fois dans l'étude de la molécule d'hydrogène : On a constaté que la distribution de charge des électrons dépend en grande partie de l'état considéré. De ce fait, l'orbitale liante dans les molécules présente toujours une densité de charge électronique maximale au centre de la liaison entre les deux atomes. Par contre, l'orbitale antiliante se caractérise par un maximum de la densité de charge entre les noyaux.

La densité de charge totale est obtenue par une sommation sur toutes les orbitales occupées :

$$\rho(r) = 2e \sum_{n,k} |\psi_{n,k}(r)|^2 \quad (\text{II.94})$$

Où $\Psi_{n,k}$ est la fonction d'onde de l'électron de valence, n l'indice de la bande et k le vecteur d'onde.

La densité de charge est calculée dans différentes directions et plans cristallographiques. Dans le cas des matériaux $A^N B^{N-8}$ qui cristallisent généralement dans une structure de type zinc blende, la densité de charge est mieux représentée :

Soit, suivant la direction $\langle 111 \rangle$ (profil) où la densité de charge totale $\rho_n(r)$ est représentée en fonction de la distance x . c'est suivant cette direction que nous pouvons observer le mieux le comportement de la densité de charge dans la région de la liaison entre les deux atomes.

La densité de charge de valence calculée par la méthode LAPW présente deux composantes [14] :

1. La densité de charge interstitielle, développée en ondes planes, donnée par :

$$\rho(r) = \sum_{kj} W(k, j) \sum_{GG'} \phi_{G',k,j}^* \phi_{G,k,j} e^{i(G-G') \cdot r} \quad (\text{II.95})$$

Où le vecteur r est limité aux régions interstitielles, les $\phi_{G,k,j}$ étant les coefficients du vecteur propre de la $j^{\text{ème}}$ bande et $W(k, j)$ représentant le poids associé au point k .

1. Une densité de charge située dans la sphère, donnée par :

$$\begin{aligned} \rho(r) = \sum_v \rho_v(r) K_v(r) = \sum_{kj} W(k, j) \sum_{Glm} \sum_{G'l'm'} \{ & a_{lm}^*(G) a_{l'm'}(G') U_l(r) U_{l'}(r) \\ & + b_{lm}^*(G) a_{l'm'}(G') \dot{U}_l(r) U_{l'}(r) + a_{lm}^*(G) b_{l'm'}(G') U_l(r) \dot{U}_{l'}(r) \\ & + b_{lm}^*(G) b_{l'm'}(G') \dot{U}_l(r) \dot{U}_{l'}(r) \} Y_{lm}^*(r) Y_{l'm'}(r) \end{aligned} \quad (\text{II.96})$$

avec

$$A_{lm} = \sum_G C_G a_{lm}(G) \quad \text{et} \quad B_{lm} = \sum_G C_G b_{lm}(G)$$

La sommation sur k doit être faite dans toute la zone de Brillouin. La densité de charge dans les sphères est déterminée dans les mailles radiales à l'aide des coefficients harmoniques du réseau. Les densités de charge à l'intérieur des sphères sont construites à partir des vecteurs propres des bandes de la première zone de Brillouin.

II.4 Le code Wien2k

Dans ce travail, nous avons utilisé la méthode FP-LAPW, implémentée dans le code Wien2k [32]. Les principaux programmes nécessaires pour faire le calcul auto-cohérent sont :

NN : C'est un programme qui donne les distances entre les plus proches voisins, qui aide à déterminer le 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 bandes, comme des états du cœur avec ou sans orbitales locales.

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

KGEN : Il génère une maille k dans la zone de Brillouin.

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

Alors un cycle auto-cohérent 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 à partir de la densité.

LAPW1 : 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 la densité d'entrée et de sortie.

Les différents processus de calcul sont illustrés sur le diagramme de la figure. II.4.

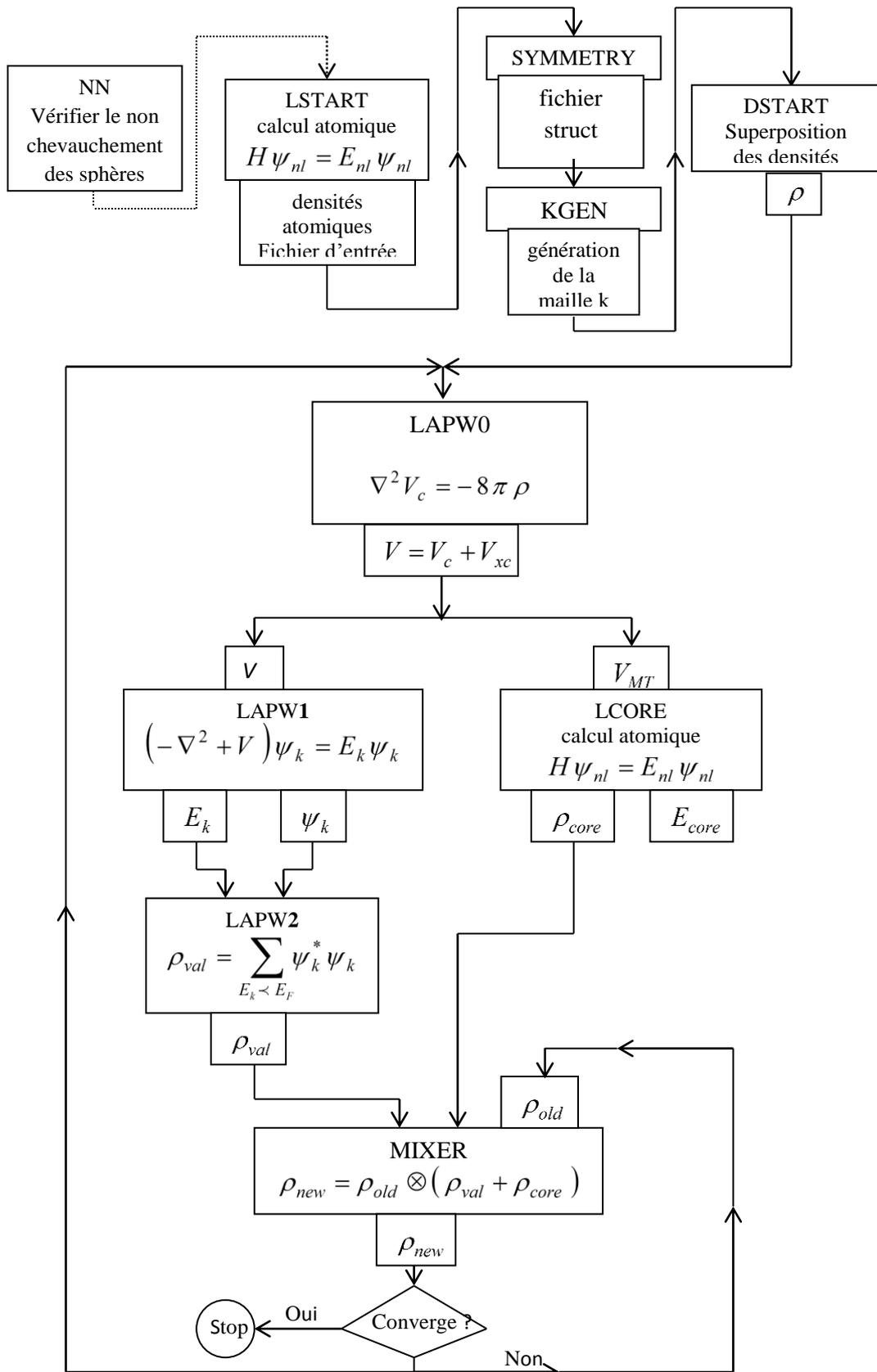


Figure. II.5: Le code Wien2k

Références

- [1] An Augmented PlaneWave Plus Local Orbitals Program for Calculating Crystals Properties. Peter Blaha, Karlheinz Schwarz, Georg Madsen, Dieter Kvasnicka, Joachim Luitz.(2008).
- [2] Thèse doctorat : Étude des propriétés structurales et thermodynamique des composés à base de carbone et de cuivre et de leurs alliages.
- [3] J.P. Perdew and Wang, Phys.Rev. B45 (1992) 13244.
- [4] J.P. Perdew, S. Burke, M. Ernzerhof, Phys. Rev. Lett. 77 (1996) 3865.
- [5] F. D. Murnaghan, Proc. Natl. Acad. Sci. USA 30 (1944) 5390.
- [6] Métallurgie du minerai au matériau Jean, Philibert, Alain Vignes Yves Bréchet Pierre Combrade.
- [7] Fundamentals of ceramics. M. W. Barsoum.
- [8] F. Bloch, Z. Phys. 52 (1928) 555.
- [9] J. C. Slater, Phys. Rev. 51 (1937) 846.
- [10] O. K. Andersen, Phys. Rev. B 12 (1975) 3060.
- [11] M. B. Kanoun, thèse de doctorat. First-Principles study of Structural, Elastic and Electronic Properties of AlN and GaN Semiconductors under Pressure Effect and Magnetism in AlN:Mn and GaN:Mn systems, université de Tlemcen (2004).
- [12] S. Goedecker, Phys. Rev. B 47 (1993) 9881.
- [13] T. Takeda and J. Kubler, J. Phys. F 5 (1979) 661.
- [14] D. Singh, Phys. Rev. B 43 (1991) 6388.
- [15] D. D. Koelling and B. N. Harmon, J. Phys. C 10 (1977) 3107.
- [16] F. Rosicky, P. Weinberg and F. Mark, J.Phys. B 9 (1976) 2971.
- [17] J. H. Wood and A. M. Boring, Phys. Rev. B 18 (1978) 2701.
- [18] T. Takeda, J. Phys. F 9 (1979) 815.
- [19] A. H. MacDonald, W.E. Pickett and D. D. Koelling, J. Phys. C 13 (1980) 2675.
- [20] T. L. Loucks, «*The augmented Plane Wave Method*» Benjamin, New York (1967).
- [21] D.R. Hamann, Phys. Rev. Lett. 42 (1979) 662.
- [22] M. Weinert, J. Math. Phys. 22 (1981) 2433.
- [23] R.C. Singleton, IEEE Trans. Audio Electroacoust. AU-17 (1969) 93.
- [24] A.D. McLaren, Math. Comp. 17 (1963) 361.

- [25] L.F. Mattheiss and D.R. Hamann, Phys. Rev. B 33 (1986) 823.
- [26] E. Wigner, Phys. Rev. 46 (1934) 1002.
- [27] W. Kohn, Phys. Rev. 74 (1948) 1763.
- [28] J. Petru and L. Smrcka, Czech. J. Phys. B 35 (1985) 62.
- [29] L. Smrcka, Czech. J. Phys. B 34 (1984) 694.
- [30] G. R. Evans, M. I. Drby, J. Phys. F 14 (1987) 1671.
- [31] C. Chauvin, Thèse de Doctorat, Université de Grenoble (2005).
- [32] P. Blaha, K. Schwarz, G. K. H. Madsen, D. Kvasnicka and J. Luitz, WIEN2K, an augmented plane-wave+local orbitals program for calculating crystal properties (Karlheinz Schwarz, Techn. Universitat Vienna, Austria), (2001).

Chapitre III

Résultats et discussions

III.1 Introduction

Dans le cadre des méthodes *ab-initio*, la DFT permet la prédiction des propriétés physiques des matériaux solides dans des conditions de haute pression.

Plusieurs modèles théoriques ont été proposés dans le but d'interpréter des mesures expérimentales et récemment, de prédire de nouveaux effets ainsi que de concevoir de nouveaux matériaux. Les propriétés électroniques et structurales des solides sont largement mises à profit pour la réalisation de nombreux dispositifs et de différents appareils de mesure.

Les propriétés des chalcogénures de Barium BaX ($X=S, Se$ et Te) et les Chalcogénures de Strontium SrX ($X=S, Se$ et Te) sont largement connues, par contre peu de résultats sont disponibles pour les alliages semi-conducteurs ternaires $Ba_xSr_{1-x}S$, $Ba_xSr_{1-x}Se$ et $Ba_xSr_{1-x}Te$.

Notre étude a porté sur la recherche des propriétés structurales, électroniques, thermiques et thermodynamiques des alliages ternaires $Ba_xSr_{1-x}S$, $Ba_xSr_{1-x}Se$ et $Ba_xSr_{1-x}Te$. Toutes les propriétés physiques sont en effet corrélées de manière directe aux propriétés électroniques, et ces dernières sont liées étroitement aux propriétés structurales.

Les semi-conducteurs II-VI et particulièrement les Chalcogénures de Barium BaS , $BaSe$ et $BaTe$, et les Chalcogénures de Strontium SrS , $SrSe$ et $SrTe$ ont une structure cristallographique de type NaCl. En effet pour cette structure, la coordination des atomes de Barium (Ba^{56}) ainsi que de Strontium (Sr^{38}) et d'éléments chalcogènes (S^{16} , Se^{34} , Te^{52}) est de 6. La structure de type NaCl est composée de deux sous réseaux cubiques faces centrées d'atomes de Barium (Ba^{56}), Strontium (Sr^{38}) et d'éléments chalcogènes (S^{16} , Se^{34} , Te^{52}) décalés de $a/2$.

La maille comporte 4 motifs ou groupements formulaires BaS ou $BaSe$ ou $BaTe$ concernant les chalcogénures de Barium, et SrS ou $SrSe$ ou $SrTe$ pour les chalcogénures de strontium et le groupe d'espace est $Fm\bar{3}m$ [1].

III.2 Détails de calculs

Dans ce travail, les calculs ont été réalisés en utilisant le code Wien2k [2] qui est une implémentation de la méthode des ondes planes augmentées et linéarisées FP-LAPW [3] dans la cadre du formalisme de la DFT. Le potentiel d'échange et de corrélation est traité en utilisant l'approximation du gradient généralisé GGA paramétrisée par Perdew, Burke et Ernzerhof [4]. Dans la méthode FP-LAPW, la cellule unitaire est divisée en deux régions, la première est constituée de sphères qui ne chevauchent pas et qui sont centrées sur chaque atome de rayon R_{MT} , la deuxième est la région interstitielle. Les fonctions d'ondes, les densités électroniques et le potentiel sont développés en combinaison d'harmoniques sphériques multipliées par les fonctions radiales autour des sites atomiques, c'est-à-dire, dans les sphères Muffin-tin avec un rayon de coupure $l_{max}=10$, et en série de Fourier dans la région interstitielle avec un rayon de coupure $R_{MT} * k_{max}=8$ (où R_{MT} est le plus petit rayon de la sphère MT (k_{max} est la norme du plus grand vecteur d'onde utilisé pour le développement en ondes planes des fonctions propres). Les valeurs des rayons ont été fixées à $R_{MT}(Ba)=2.5a.u.$, $R_{MT}(Sr) = 2.2 a.u.$, $R_{MT}(Te) = 2.4a.u.$, $R_{MT}(S) = 2.1a.u.$ et $R_{MT}(Se) = 2.2a.u.$. L'optimisation structurale consiste à déterminer l'état fondamental. Le processus d'itération est répété jusqu'à ce que l'énergie totale soit stable à $10^{-5}Ry$. L'énergie qui sépare les états de valence et ceux du cœur a été prise égale à $-6 Ry$.

III.3 Propriétés structurales

Cette première partie constitue l'étape la plus importante pour développer les calculs qui suivent. Elle consiste à optimiser le paramètre du réseau à l'équilibre a , le module de compressibilité B des alliages ternaires $Ba_xSr_{1-x}S$, $Ba_xSr_{1-x}Se$ et $Ba_xSr_{1-x}Te$ pour différentes concentrations allant de 0 à 1. Les calculs ont été réalisés en prenant des super cellules de huit atomes répétées périodiquement. Pour $x = 0.25, 0.50$ et 0.75 , nous avons remplacé un, deux et trois atomes de Strontium, respectivement, par Ba pour obtenir la concentration voulue. C'est la raison pour laquelle nous avons effectué un calcul auto cohérent de l'énergie totale pour différentes valeurs du paramètre du réseau prises au voisinage du paramètre expérimental. Le tableau III. 1 résume les positions atomiques de l'alliage $Ba_xSr_{1-x}S$.

x	Atome	Positions atomiques
0.25	Ba	(1/2 1/2 1/2)
	Sr	(1/2 0 0), (0 1/2 0), (0 0 1/2)
	S	(0 0 0), (0 1/2 1/2), (1/2 0 1/2), (1/2 1/2 0)
0.5	Ba	(1/2 1/2 1/2), (0 0 1/2)
	Sr	(1/2 0 0), (0 1/2 0)
	S	(0 0 0), (0 1/2 1/2), (1/2 0 1/2), (1/2 1/2 0)
0.75	Ba	(1/2 1/2 1/2), (0 0 1/2), (0 1/2 0)
	Sr	(1/2 0 0)
	S	(0 0 0), (0 1/2 1/2), (1/2 0 1/2), (1/2 1/2 0)

Tableau III.1 : Positions atomiques de l'alliage $Ba_xSr_{1-x}S$.

Les paramètres d'équilibre sont obtenus en ajustant la courbe de l'énergie totale en fonction du volume par l'équation d'état de Murnaghan [5] donnée par:

$$E(V) = \frac{B_0 V}{B_0'} \left[\frac{(V_0/V)^{B_0'}}{B_0' - 1} - 1 \right] + cste \quad (\text{III.1})$$

Où E , V_0 , B_0 et B_0' sont respectivement : l'énergie totale, le volume à l'équilibre, le module de compressibilité et sa dérivée. Le module de compressibilité est donné par :

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

Le paramètre du réseau à l'équilibre est donné par le minimum de la courbe $E(V)$. Les courbes donnant la variation de l'énergie totale en fonction du volume pour les différents composés binaires BaSe, SrS et BaTe et leurs alliages $Ba_{0.5}Sr_{0.5}S$, $Ba_{0.75}Sr_{0.25}Se$ et $Ba_{0.25}Sr_{0.75}Te$ sont présentées dans les figures III. 1 et III. 2. La ligne continue représente le meilleur ajustement des points $E_{tot}(V)$ avec l'équation d'état de Murnaghan (III.1). Les résultats numériques obtenus pour les paramètres du réseau et les modules de compressibilité calculés par la méthode PBE-GGA relatifs aux alliages $Ba_xSr_{1-x}S$, $Ba_xSr_{1-x}Se$ et $Ba_xSr_{1-x}Te$ sont reportés dans les tableaux III. 2-III. 4.

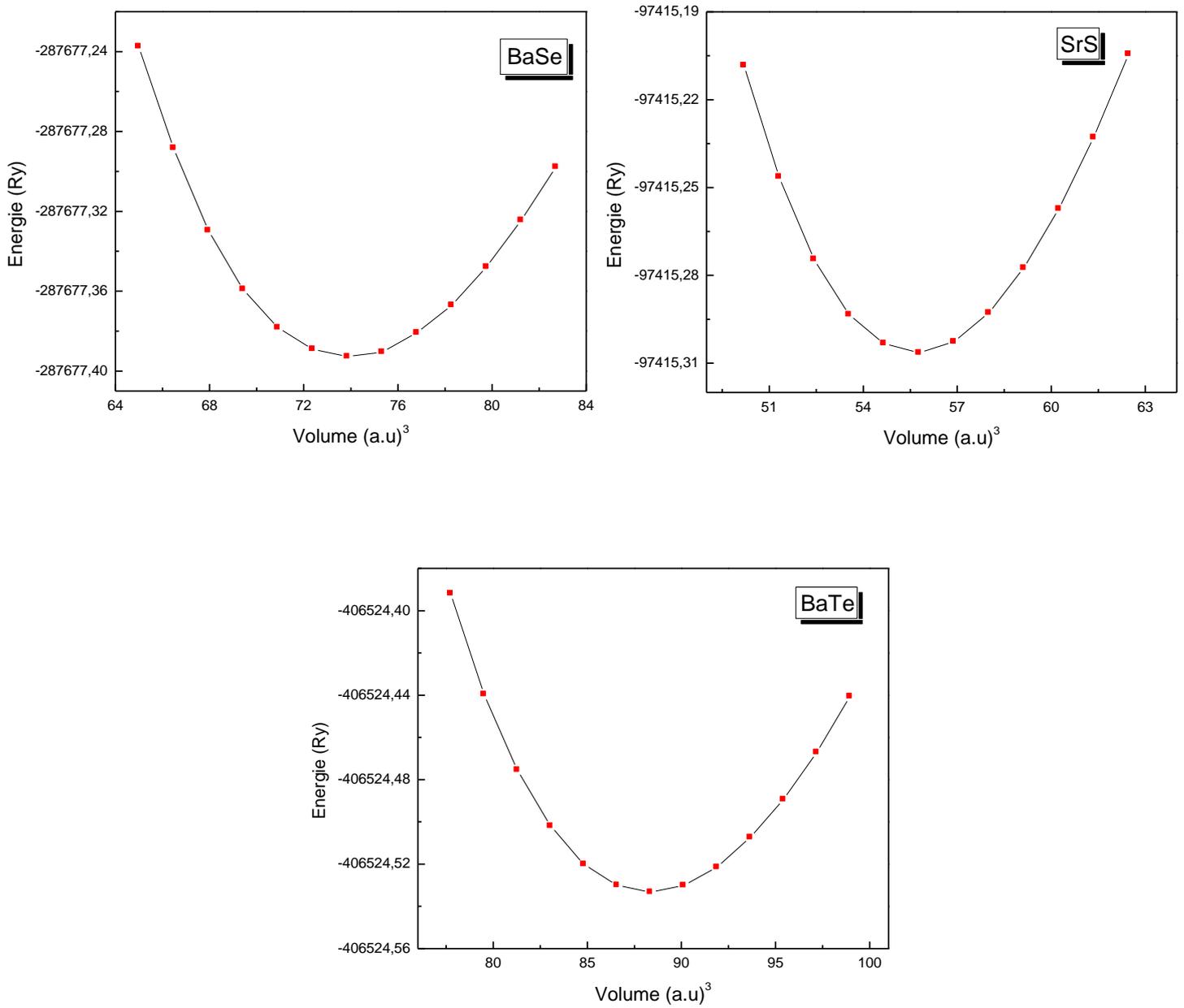


Figure III.1 : Variation de l'énergie totale en fonction du volume des composés binaires BaSe, SrS et BaTe en utilisant l'approximation PBE-GGA.

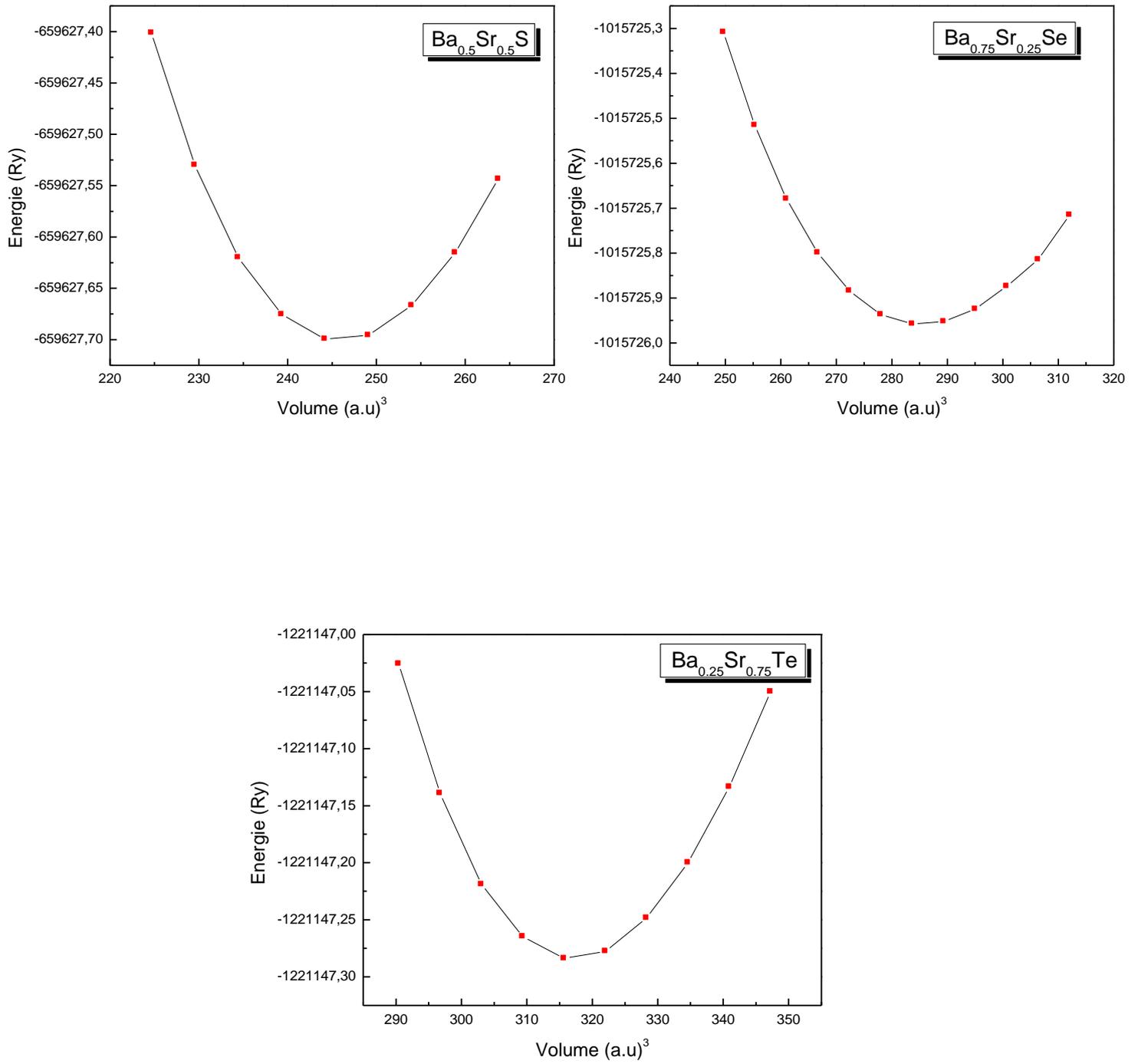


Figure III.2 : Variation de l'énergie totale en fonction du volume des alliages $Ba_{0.5}Sr_{0.5}S$, $Ba_{0.75}Sr_{0.25}Se$ et $Ba_{0.25}Sr_{0.75}Te$ en utilisant l'approximation PBE-GGA.

Alliage	X	Paramètre du réseau a (Å)			Module de compressibilité B (GPa)		
		Ce travail	Exp	Autres calculs	Ce travail	Exp	Autres calculs
		PBE-GGA			PBE-GGA		
Ba _x Sr _{1-x} S	0	6.061	6.024 ^a	6.05 ^b , 6.065 ^c , 6.076 ^d	48.25	58 ^a	48.30 ^b , 46.26 ^c , 47 ^d
	0.25	6.168	-	6.119 ^e	45.91	-	57.27 ^e
	0.5	6.265	-	6.208 ^e	44.28	-	55.21 ^e
	0.75	6.353	-	6.31 ^e	42.65	-	49.34 ^e
	1	6.436	6.389 ^f	6.446 ^g , 6.469 ^h , 6.446 ⁱ	41.14	39.42 ^f	40.28 ^g , 42.36 ^h , 39.37 ⁱ

^a Ref [6] Exp, ^b Ref [7] PWP avec GGA, ^c Ref [8] FP-LAPW avec GGA, ^d Ref [9] FP-LAPW avec GGA, ^e Ref [10] FP-LMTO avec GGA, ^f Ref [11] Exp, ^g Ref [12] FP-LAPW avec GGA, ^h Ref [13] FP-LAPW+Lo avec GGA, ⁱ Ref [14] PWP avec GGA.

Tableau III.2: Paramètre du réseau (a) et module de compressibilité (B) calculés pour l'alliage Ba_xSr_{1-x}S comparés à d'autres données expérimentales et théoriques.

Alliage	x	Paramètre du réseau a (Å)			Module de compressibilité B (GPa)		
		Ce travail	Exp	Autres calculs	Ce travail	Exp	Autres calculs
		PBE-GGA			PBE-GGA		
Ba _x Sr _{1-x} Se	0	6.298	6.23 ^j	6.29 ^b , 6.303 ^c , 6.323 ^d	40.76	45 ^j	40.93 ^b , 41.06 ^c , 41 ^d
	0.25	6.403	-	-	39.12	-	-
	0.5	6.498	-	-	37.94	-	-
	0.75	6.584	-	-	36.62	-	-
	1	6.661	6.593 ^k	6.668 ^g , 6.696 ^h , 6.677 ⁱ	35.95	43.4 ^l	37.05 ^g , 36.36 ^h , 32.82 ⁱ

^b Ref [7] PWP avec GGA, ^c Ref [8] FP-LAPW avec GGA, ^d Ref [9] FP-LAPW avec GGA, ^e Ref [12] FP-LAPW avec GGA, ^h Ref [13] FP-LAPW+Lo avec GGA, ⁱ Ref [14] PWP avec GGA, ^j Ref [15] Exp, ^k Ref [16] Exp, ^l Ref [17] Exp.

Tableau III.3: Paramètre du réseau (a) et module de compressibilité (B) calculés pour l'alliage Ba_xSr_{1-x}Se comparés à d'autres données expérimentales et théoriques.

Alliage	x	Paramètre du réseau a (Å)			Module de compressibilité B (GPa)		
		Ce travail PBE-GGA	Exp	Autres calculs	Ce travail PBE-GGA	Exp	Autres calculs
Ba _x Sr _{1-x} Te	0	6.722	6.66 ^m	6.71 ^b , 6.735 ^c , 6.720 ⁿ	32.00	39.5 ^m	32.07 ^b , 31.8 ^c , 32.36 ⁿ
	0.25	6.822	-	-	30.89	-	-
	0.5	6.911	-	6.934 ⁿ	29.84	-	29.71 ⁿ
	0.75	6.992	-	-	29.03	-	-
	1	7.069	7.005 ^o	7.07 ^g , 7.12 ^h , 7.066 ⁿ	28.39	29.04 ^o	29.35 ^g , 28.7 ^h , 28.53 ⁿ

^b Ref [7] PWP avec GGA, ^c Ref [8] FP-LAPW avec GGA, ^g Ref [12] FP-LAPW avec GGA, ^h Ref [13] FP-LAPW+lo avec GGA, ^m Ref [18] Exp, ⁿ Ref [19] PWP avec GGA, ^o Ref [20] Exp.

Tableau III.4: Paramètre du réseau (a) et module de compressibilité (B) calculés de l'alliage Ba_xSr_{1-x}Te comparés à d'autres données expérimentales et théoriques.

Pour valider nos résultats, ce tableau contient également des résultats expérimentaux et théoriques obtenus par d'autres méthodes. En confrontant nos valeurs optimisées à celles disponibles dans la littérature, nous constatons bien que celles-ci concordent bien avec les résultats théoriques. Cependant comparativement aux résultats expérimentaux, nous avons rencontré le comportement bien connu de l'approximation PBE-GGA qui sur estime les constantes du réseau par rapport à celles trouvées expérimentalement. Une surestimation des paramètres de maille pour les composés BaX (S, Se et Te) ainsi que SrX (S, Se et Te) par rapport à l'expérience est observée. En effet ces sur estimations sont de l'ordre de 0.73%, 1.03%, 0.91%, 0.59%, 1.09% et 0.93% pour BaS, BaSe, BaTe, SrS, SrSe et SrTe respectivement.

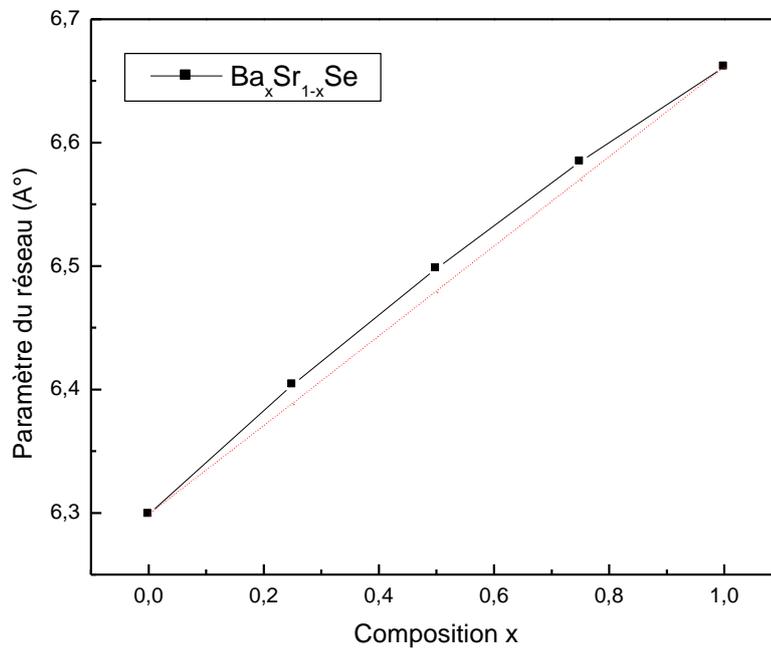
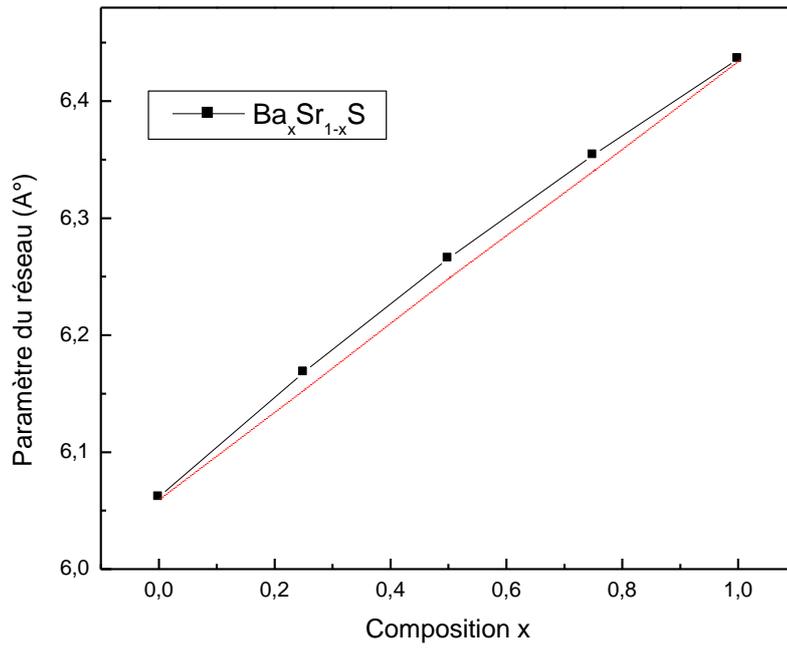
A l'opposé des paramètres cristallins, pour les modules de compressibilité, nous remarquons que ces grandeurs sont sous estimés de 17.16%, 2.23%, 18.22%, 9.42% et 18.98% pour BaSe, BaTe, SrS, SrSe et SrTe par rapport a l'expérience ce qui est prévu, car l'approximation GGA sous estime le module de compressibilité.

Mais, en ce qui concerne le composé BaS on observe une surestimation du module de compressibilité, égale à 4.36 %. Pour les concentrations autre que 0 et 1, nous avons présenté uniquement nos résultats, cela est dû au manque de données publiées sur ces matériaux, exception faite à l'alliage Ba_xSr_{1-x}S, où nous remarquons une bonne

concordance avec les résultats de Ameri *et al* [10] pour $x= 0.25, 0.50$ et 0.75 , Ce même comportement a été observé dans le travail de Bahloul *et al* [19] pour l'alliage $Ba_xSr_{1-x}Te$ avec la concentration $x=0.5$. La figure III. 3 montre la variation des paramètres cristallins calculés en fonction de la concentration x pour les alliages ternaires $Ba_xSr_{1-x}S$, $Ba_xSr_{1-x}Se$ et $Ba_xSr_{1-x}Te$, également la variation de ces mêmes paramètres calculés à l'aide de la loi de Végard [21] est représentée sur la même figure pour comparaison. Cette loi n'est qu'une loi approchée et l'on peut en observer soit des déviations positives soit des déviations négatives par rapport à la linéarité. En effet pour un alliage $A_xB_{1-x}C$, le paramètre du réseau s'écrit :

$$a(A_xB_{1-x}C) = xa_{AC} + (1-x)a_{BC} \quad \text{(III.3)}$$

Où a_{AC} et a_{BC} sont les paramètres cristallins des composés binaires AC et BC respectivement. Pour les alliages $Ba_xSr_{1-x}S$, $Ba_xSr_{1-x}Se$ et $Ba_xSr_{1-x}Te$, nous constatons une faible déviation par rapport à la loi de Végard avec des paramètres de « bowing » (écart à la linéarité) égales à $-0,066$, $-0,073$ et $-0,062$ Å, respectivement, obtenus en ajustant les valeurs calculées avec une fonction polynomiale. Globalement, nous pouvons dire que nos alliages obéissent à la loi de Végard. Ce comportement est expliqué par le faible écart entre les paramètres du réseau des composés binaires parents constituant l'alliage. La substitution d'un atome par un autre de dimension différente est à l'origine du bowing, cet effet n'est pas pris en compte dans la loi de Végard. La variation du module de compressibilité en fonction de la concentration pour les trois alliages $Ba_xSr_{1-x}S$, $Ba_xSr_{1-x}Se$ et $Ba_xSr_{1-x}Te$ est présentée sur la figure III. 4. Les courbes obtenues sont comparées avec celles obtenues par la loi de dépendance linéaire de la concentration (LCD). Nous observons une petite déviation de la variation du module de compressibilité en fonction de la concentration par rapport à la LCD, un facteur de "bowing" égal à 1.909 GPa, 2.086 et 1.352 GPa a été trouvé pour les alliages $Ba_xSr_{1-x}S$, $Ba_xSr_{1-x}Se$ et $Ba_xSr_{1-x}Te$, respectivement. Cet écart est principalement dû à la différence des valeurs des modules de compressibilité de composés binaires BaS (41.14 GPa), SrS (48.25 GPa), BaSe (35.95 GPa), SrSe (40.76 GPa), BaTe (28.39 GPa) et SrTe (32.00 GPa). Nous constatons que le module de compressibilité décroît avec la croissance du numéro atomique de l'atome chalcogène. Nous concluons que BaTe et SrTe sont plus compressibles comparés aux autres chalcogénures de Barium et chalcogénures de Strontium.



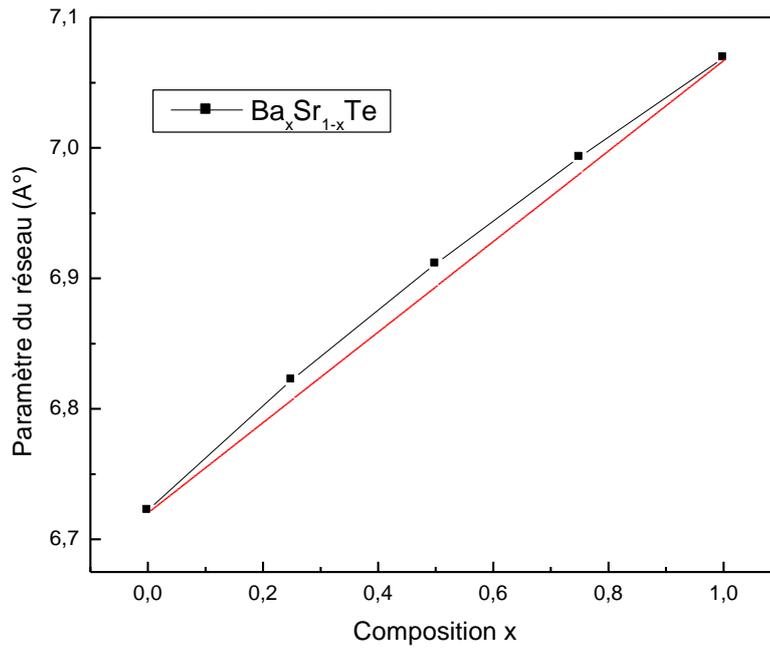
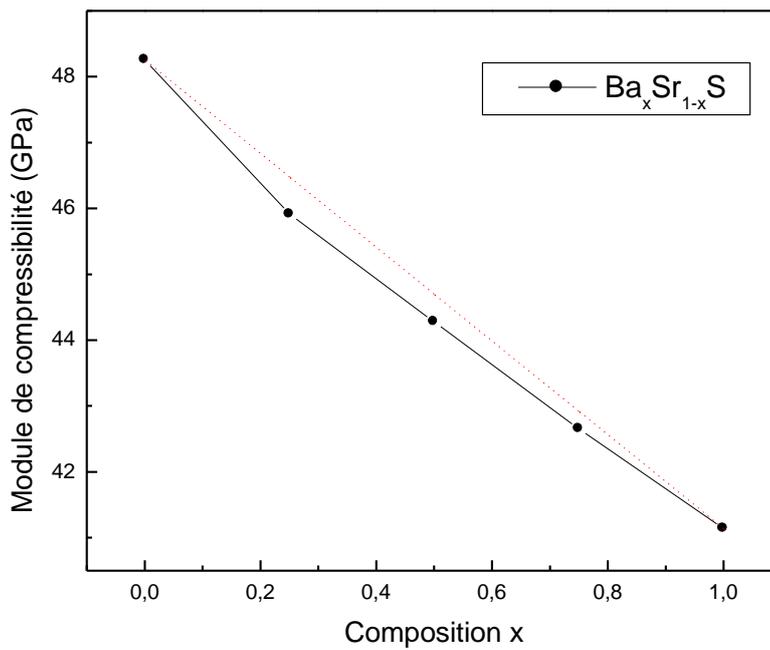


Figure III.3 : Variation du paramètre du réseau en fonction de la concentration pour $Ba_xSr_{1-x}S$, $Ba_xSr_{1-x}Se$ et $Ba_xSr_{1-x}Te$ (ligne continue), comparée avec celle obtenue par la loi de Vegard (ligne pointillée).



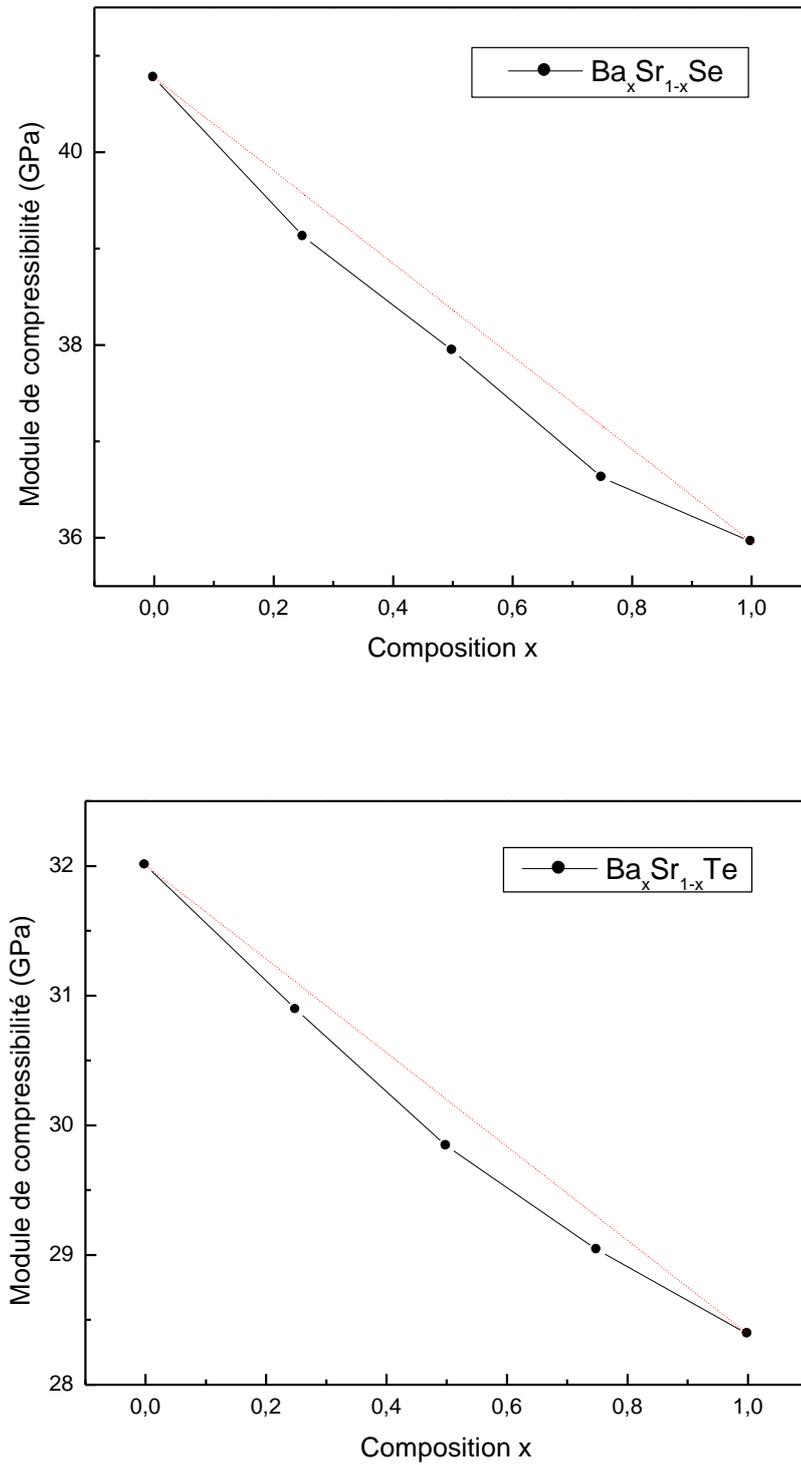


Figure III.4 : Variation du module de compressibilité en fonction de la concentration pour $Ba_xSr_{1-x}S$, $Ba_xSr_{1-x}Se$ et $Ba_xSr_{1-x}Te$ (ligne continue), comparée avec celle obtenue par la loi de la dépendance linéaire de la concentration (ligne pointillée).

III.4 Propriétés électroniques

Les alliages semi-conducteurs fournissent des moyens naturels à l'importance des gaps d'énergie afin d'optimiser et élargir les applications des dispositifs semi-conducteurs. Le gap d'énergie est connu pour être l'un des paramètres les plus importants dans les dispositifs parce qu'il est fortement relié à leur longueur d'onde de fonctionnement dans les applications optoélectroniques. Pour cela la dépendance du gap d'énergie fondamental en fonction de la composition de l'alliage prend une importance particulière. Motivés par cette raison, dans cette partie, nous avons abordé l'étude des propriétés électroniques des alliages ternaires $Ba_xSr_{1-x}S$, $Ba_xSr_{1-x}Se$ et $Ba_xSr_{1-x}Te$ en considérant les paramètres du réseau optimisés. Les structures de bandes ont été calculées suivant les directions de haute symétrie dans la zone de Brillouin d'une maille cubique. Afin d'améliorer les valeurs des gaps, en plus de l'approximation PBE-GGA, l'approximation mBJ [22] a été également utilisée. Cette dernière est utilisée pour améliorer les résultats des gaps énergétiques, pour être comparables à l'expérience. Les paramètres du réseau utilisés dans les calculs sont ceux optimisés par le calcul auto cohérent réalisé précédemment.

Les semi-conducteurs se caractérisent par une bande interdite dite (gap), qui sépare les derniers états occupés de la bande de valence et les états libres de la bande de conduction. Comme l'énergie maximale de la bande de valence se situe au point Γ et l'énergie minimale de la bande de conduction au point X, ces composés sont des semi-conducteurs à gap indirect. Donc les composés binaires BaX ($X = S, Se$ et Te) et SrX ($X = S, Se$ et Te) possèdent donc un gap indirect dans la direction $\Gamma \rightarrow X$. Mais concernant les alliages, un gap direct est observé où le maximum de la bande de valence et le minimum de bande de conduction se situent au point Γ .

Les deux figures III.5 et III.6 montrent les structures de bandes des composés binaires BaS , $SrTe$ et les alliages $Ba_{0.5}Sr_{0.5}S$ et $Ba_{0.25}Sr_{0.75}Se$ calculées à l'aide des deux approximations PBE-GGA et mBJ.

Les résultats obtenus pour les concentrations x ($x = 0, 0.25, 0.50, 0.75$ et 1) pour nos alliages, ainsi que des données théoriques concernant les composés binaires sont rassemblés dans les tableaux III. 5-III. 7. Nos résultats sont comparés avec des données expérimentales et théoriques disponibles dans la littérature.

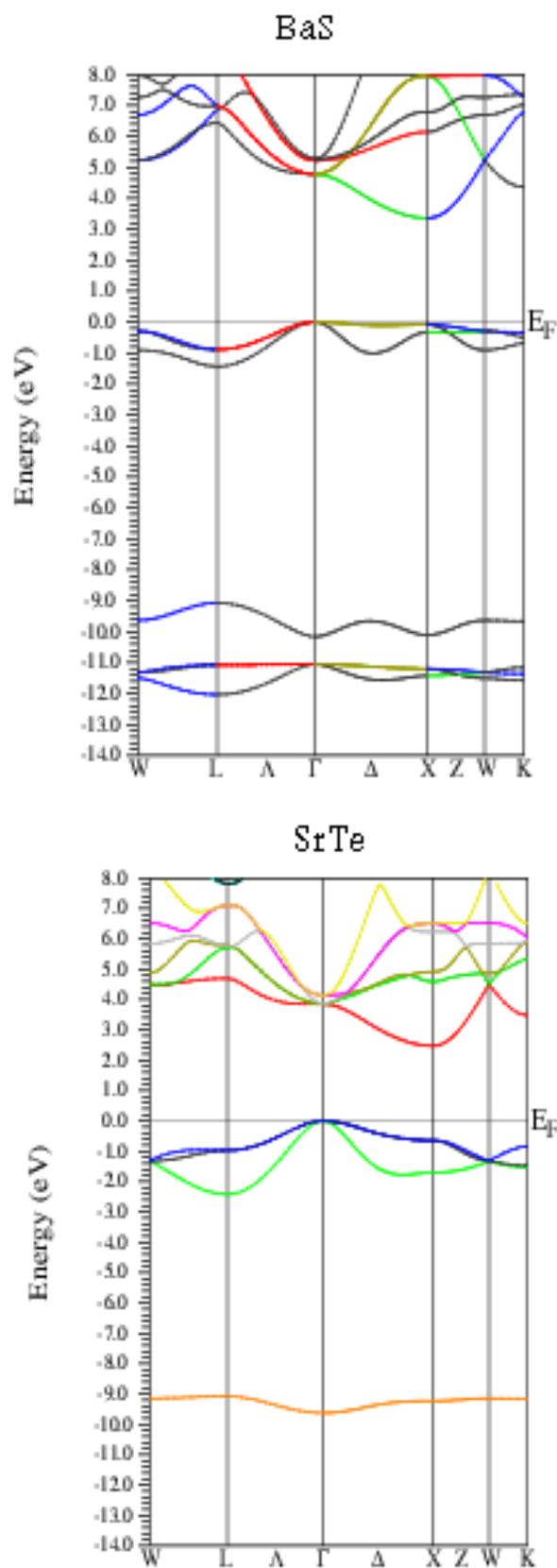


Figure III.5 : Structures de bandes des deux composés binaires BaS et SrTe en utilisant l'approximation mBJ.

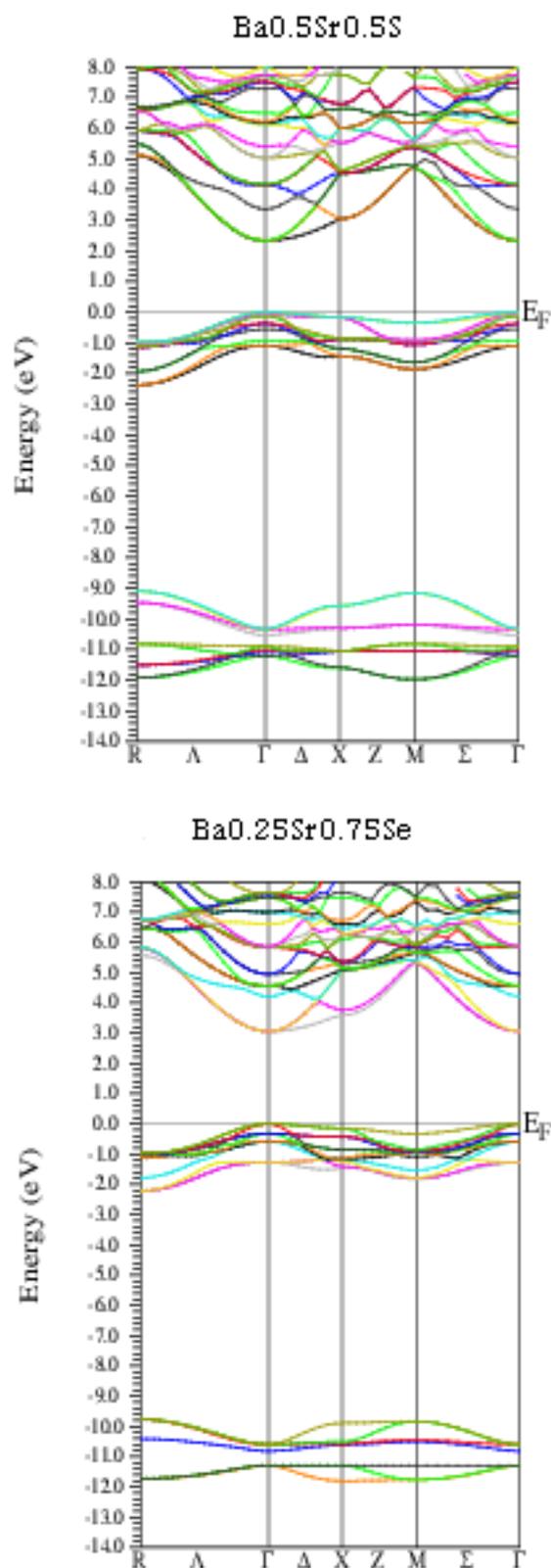


Figure III.6 : Structures de bandes des alliages $Ba_{0.5}Sr_{0.5}S$ et $Ba_{0.25}Sr_{0.75}Se$ en utilisant l'approximation PBE-GGA.

On constate que nos résultats obtenus en utilisant la PBE-GGA sont sous-estimés par rapport à l'expérience, ce qui est prévisible et attendu, étant donné que les méthodes basées sur le formalisme de la DFT adoptent ce comportement. La théorie de la fonctionnelle de la densité reproduit bien les états d'équilibre, par contre elle décrit mal les états excités. Nos valeurs du gap calculées à l'aide de l'approximation PBE-GGA concordent avec celles calculées dans les autres travaux théoriques mentionnés dans les tableaux III. 5-III. 7, cela est dû au fait que ces calculs ont été effectués par des méthodes DFT. Par contre en utilisant l'approximation mBJ, les gaps sont nettement améliorés, ils sont plus proches de ceux de l'expérience en comparaison avec la PBE-GGA. Donc l'approximation mBJ nous permet de calculer les gaps énergétiques avec une précision similaire à celle des méthodes hybrides telle que la GW (Green Wave), et par conséquent résout le problème de la défaillance de la DFT relatif aux gaps.

Alliage	x	E_g (eV)			
		Ce travail		Exp	Autres calculs
		mBJ	PBE-GGA		
$Ba_xSr_{1-x}S$	0	3.663	2.535	4.32 ^a	2.53 ^c , 2.15 ^d , 3.60 ^e
	0.25	3.469	2.365	-	2.175 ^h
	0.5	3.426	2.331	-	2.151 ^h
	0.75	3.404	2.297	-	2.154 ^h
	1	3.356	2.235	3.88 ^b	2.25 ^f , 2.26 ^g , 3.30 ^e

^aRef [23] Exp, ^bRef, [24] Exp, ^cRef, [25] FP-LAPW avec GGA, ^dRef [26] FP-LAPW avec GGA, ^eRef [27] FP-LAPW avec mBJ, ^fRef [14] PWP avec GGA, ^gRef [13]FP-LAPW+lo avec GGA, ^hRef [10] FP-LMTO avec GGA.

Tableau III.5: Gap énergétique de l'alliage $Ba_xSr_{1-x}S$ à différentes concentrations.

Alliage	x	E_g (eV)			
		Ce travail		Exp	Autres calculs
		mBJ	PBE-GGA		
$Ba_xSr_{1-x}Se$	0	3.184	2.267	3.81 ^a	2.19 ^c , 2.26 ^d , 3.00 ^e
	0.25	3.070	2.166	-	-
	0.5	3.015	2.107	-	-
	0.75	2.996	2.075	-	-
	1	2.950	2.026	3.58 ^b	2.02 ^f , 2.12 ^g , 2.99 ^e

^aRef [23] Exp, ^bRef[28] Exp, ^cRef[9] FP-LAPW avec GGA, ^dRef [8] FP-LAPW avecGGA,

^eRef [27] FP-LAPW avec mBJ, ^fRef [29]FP-LAPW+lo avec GGA, ^gRef [14] PWP avec GGA.

Tableau III.6: Gap énergétique de l'alliage $Ba_xSr_{1-x}Se$ à différentes concentrations.

Alliage	x	E_g (eV)			
		Ce travail		Exp	Autres calculs
		mBJ	PBE-GGA		
$Ba_xSr_{1-x}Te$	0	2.469	1.794	-	1.80 ^a , 2.42 ^b , 1.77 ^c
	0.25	2.420	1.744	-	-
	0.5	2.388	1.705	-	2.687 ^c
	0.75	2.367	1.688	-	-
	1	2.357	1.660	3.1 ^d	2.40 ^b , 1.65 ^c , 1.68 ^d

^aRef [30] FP-LAPW avec GGA, ^bRef [27] FP-LAPW avec mBJ, ^cRef [19] PWP avec GGA, ^dRef [13] Exp.

Tableau III.7: Gap énergétique de l'alliage $Ba_xSr_{1-x}Te$ à différentes concentrations.

La figure III.7 montre la variation des gaps énergétiques des alliages ternaires (a) $\text{Ba}_x\text{Sr}_{1-x}\text{S}$, (b) $\text{Ba}_x\text{Sr}_{1-x}\text{Se}$ et (c) $\text{Ba}_x\text{Sr}_{1-x}\text{Te}$ en fonction de la concentration en allant de ($x=0$) vers ($x=1$). D'après nos calculs PBE-GGA et mBJ, on remarque que le gap énergétique diminue de façon non linéaire en fonction de la fraction molaire de l'élément Ba. Les courbes correspondent à des interpolations quadratiques (fit) de la forme :

$$E_0 = E_0 + ax + bx^2 \quad (\text{III.4})$$

Où b est le paramètre de désordre du gap énergétique. Les résultats obtenus obéissent aux variations suivantes :

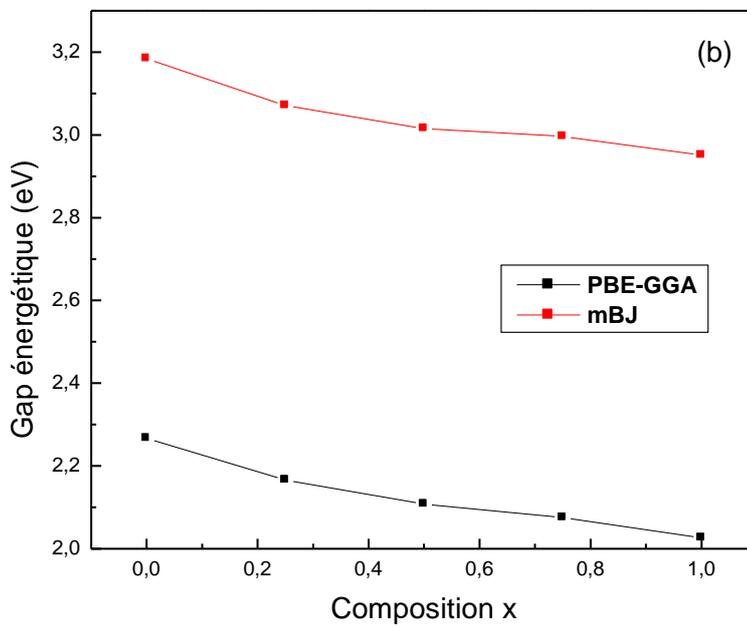
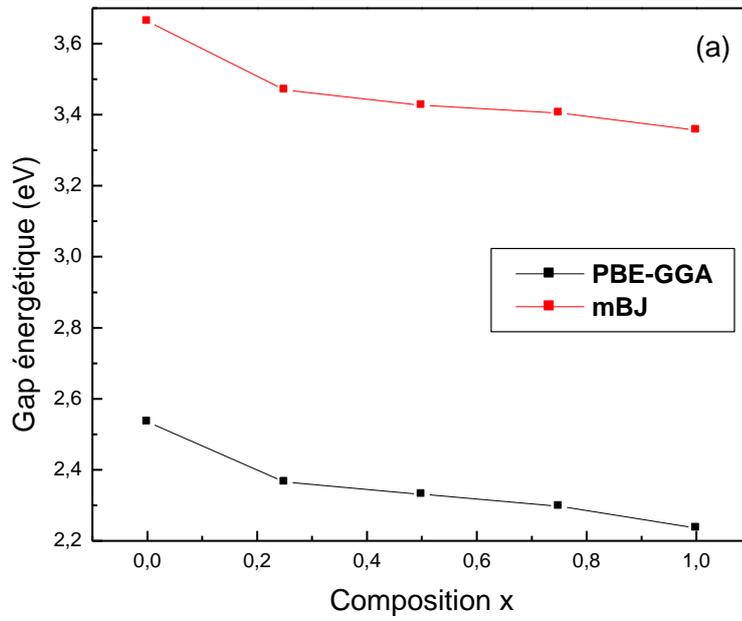
$$\text{Ba}_x\text{Sr}_{1-x}\text{S} \Rightarrow \begin{cases} E_g^{\text{PBE-GGA}} = 2.517 - 0.515x + 0.248x^2 \\ E_g^{\text{mBJ}} = 3.644 - 0.628x + 0.356x^2 \end{cases} \quad (\text{III.5})$$

$$\text{Ba}_x\text{Sr}_{1-x}\text{Se} \Rightarrow \begin{cases} E_g^{\text{PBE-GGA}} = 2.261 - 0.377x + 0.148x^2 \\ E_g^{\text{mBJ}} = 3.176 - 0.414x + 0.198x^2 \end{cases} \quad (\text{III.6})$$

$$\text{Ba}_x\text{Sr}_{1-x}\text{Te} \Rightarrow \begin{cases} E_g^{\text{PBE-GGA}} = 1.793 - 0.204x + 0.074x^2 \\ E_g^{\text{mBJ}} = 2.468 - 0.212x + 0.101x^2 \end{cases} \quad (\text{III.7})$$

Les valeurs obtenues sont présentées dans le tableau III. 8.

Il a été éprouvé que le paramètre de bowing soit principalement dû aux différences des pas de réseau et des facteurs d'ionicté des composés binaires parents [31-32]. Afin de comprendre et donner des explications aux origines physiques du paramètre de bowing, nous avons adopté la procédure de Zunger *et al* [33]. Dans cette approche, le paramètre de désordre b est décomposé en trois contributions différentes. La déformation du volume (b_{VD}), le transfert de charge (b_{CE}) et la relaxation structurale (b_{SR}). En considérant le fait que la dépendance du paramètre du désordre (paramètre de bowing) à la composition est marginale, les auteurs ont limité leurs calculs à $x = 0.5$.



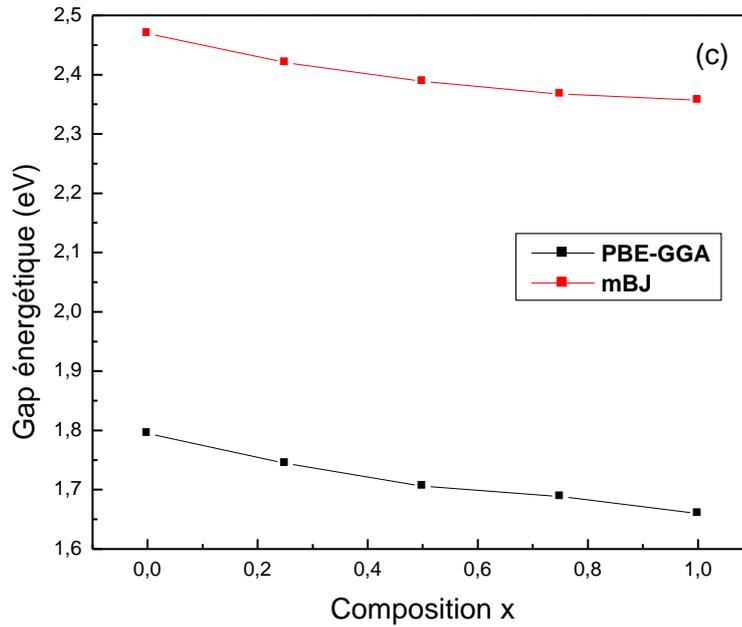
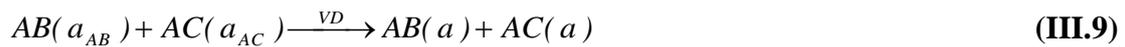


Figure III.7 : Variation des gaps énergétiques des alliages ternaires (a) $Ba_xSr_{1-x}S$, (b) $Ba_xSr_{1-x}Se$ et (c) $Ba_xSr_{1-x}Te$ en fonction de la composition x en utilisant la PBE-GGA et mBJ.

Le coefficient global du paramètre du désordre à $x = 0.5$ mesure le changement du gap selon la réaction :



Où a_{AB} et a_{AC} sont les paramètres du réseau des composés binaires AB et AC , respectivement et a_{eq} est le paramètre du réseau d'équilibre de l'alliage. La réaction (III.8) est décomposée en trois étapes :



		Approche de Zunger		Ajustement quadratique	
		mBJ	PBE-GGA	mBJ	PBE-GGA
$Ba_xSr_{1-x}S$	b_{VD}	0.014	-0.029		
	b_{CE}	0.375	0.300		
	b_{SR}	-0.056	-0.052		
	b	0.333	0.218	0.356	0.248
$Ba_xSr_{1-x}Se$	b_{VD}	-0.007	0.011		
	b_{CE}	0.285	-0.643		
	b_{SR}	-0.068	0.787		
	b	0.210	0.155	0.198	0.148
$Ba_xSr_{1-x}Te$	b_{VD}	-0.026	-0.027		
	b_{CE}	0.184	0.169		
	b_{SR}	-0.058	-0.055		
	b	0.099	0.086	0.101	0.074

Tableau III.8: Paramètres de désordre b des alliages $Ba_xSr_{1-x}S$, $Ba_xSr_{1-x}Se$ et $Ba_xSr_{1-x}Te$ calculés par la méthode de Zunger et par l'ajustement quadratique.

La première étape mesure l'effet de la déformation du volume (VD) sur le paramètre du désordre. Sa contribution correspondante b_{VD} représente la réponse relative de la structure de bande des composés binaires AB et AC à une pression hydrostatique, qui dans ce cas provient du changement de leurs paramètres du réseau individuels à celui de l'alliage $a = a(x)$ (Loi de Végard). La seconde contribution est celle du transfert de charge (CE). La contribution b_{CE} reflète l'effet de transfert de charge qui est dû au comportement des liaisons atomiques à la valeur du paramètre du réseau a . La dernière étape mesure le changement dû à la relaxation structurale (SR), en passant de l'alliage non relaxé à celui relaxé par b_{SR} . Par conséquent, le paramètre du désordre total (bowing) est défini comme suit :

$$b = b_{VD} + b_{CE} + b_{SR} \quad (\text{III.12})$$

$$b_{VD} = 2[\varepsilon_{AB}(a_{AB}) - \varepsilon_{AB}(a) + \varepsilon_{AC}(a_{AC}) - \varepsilon_{AC}(a)] \quad (\text{III.13})$$

$$b_{CE} = 2[\varepsilon_{AB}(a) + \varepsilon_{AC}(a) - 2\varepsilon_{ABC}(a)] \quad (\text{III.14})$$

$$b_{SR} = 4[\varepsilon_{ABC}(a) - \varepsilon_{ABC}(a_{eq})] \quad (\text{III.15})$$

Où ε est le gap énergétique calculé pour les paramètres cristallins et les structures atomiques indiqués. Tous les termes des équations III.13-III.15 sont déterminés par un calcul auto-cohérent de la structure de bandes pour les deux approches mBJ et PBE-GGA. Les résultats obtenus pour ces différentes contributions ainsi que les valeurs de bowing sont mentionnés dans le tableau III.8. Ce tableau contient également les paramètres de bowing obtenus par l'ajustement des courbes donnant la variation des gaps en fonction de la concentration, par une fonction quadratique. Il est utile de constater que les paramètres du désordre obtenus par l'ajustement quadratique concordent avec ceux déterminés par l'approche de Zunger.

En utilisant l'approche de Zunger, nous voyons bien que le paramètre de désordre est causé principalement par la contribution du transfert de charge b_{CE} . Ceci est dû à la différence d'électronégativité des atomes Ba (0.89), Sr (0.95), S (2.5), Se (2.55) et Te (2.1). La faible contribution du terme de déformation de volume b_{VD} est attribuée à la faible différence entre les paramètres du réseau des composés binaires parents, de même nous pouvons dire que le terme b_{SR} est faible car nous avons considéré des alliages ordonnés. Le paramètre du désordre de l'alliage $\text{Ba}_x\text{Sr}_{1-x}\text{S}$ est plus important que ceux des autres alliages.

III.5 Propriétés thermiques

Le calcul effectué dans cette thèse a été réalisé par une méthode basée sur le formalisme de la théorie de la fonctionnelle de la densité où la température et la pression sont prises égales à zéro, donc cette méthode nous permet d'avoir les propriétés de l'état fondamental. Alors que, de nombreuses applications impliquent de hautes pressions et de hautes températures, ce qui nous a motivés à étudier les propriétés thermiques des alliages considérés.

Le paramètre du réseau, le module de compressibilité, la capacité calorifique, la dilatation thermique et la température de Debye permettent de définir les propriétés thermiques de nos composés binaires et ternaires.

III.5. 1 Modèle quasi harmonique de Debye

Pour calculer les propriétés thermiques de nos alliages considérés dans cette thèse, nous avons employé le modèle quasi-harmonique de Debye [34] qui est implémenté dans le programme GIBBS. Dans le modèle de Debye, l'énergie libre de Gibbs $G(V, P, T)$ est écrite sous la forme:

$$G^*(V, T, P) = E(V) + PV + A_{vib}(T, \theta(V)) \quad (\text{III.16})$$

Où $E(V)$ est l'énergie totale par cellule unitaire, PV correspond à la constante de pression hydrostatique, $\theta(V)$ est la température de Debye, et A_{vib} est le terme vibratoire, qui peut être écrit en utilisant le modèle de Debye de la densité d'état des phonons comme suit [35-36]:

$$A_{vib}(\theta; T) = nk_B T \left[\frac{9\theta}{8T} + 3 \ln(1 - e^{-\theta/T}) D(\theta/T) \right] \quad (\text{III.17})$$

où n est le nombre d'atomes par unité, $D(\theta/T)$ représente l'intégrale de Debye, et pour un solide isotrope, θ est exprimée par [35] :

$$\theta_D = \frac{\hbar}{k_B} \left[6\pi^2 V^{1/3} n \right]^{1/3} f(\sigma) \sqrt{\frac{B_s}{M}} \quad (\text{III.18})$$

$f(\sigma)$ est donné à partir des Réfs [37-38], le facteur de Poisson σ est pris égale à 0.25 [39], M est la masse moléculaire, B_s est le module de compressibilité adiabatique, approximé par la compressibilité statique [34] :

$$B_s \cong B_T V \left(\frac{d^2 E}{dV^2} \right) \quad (\text{III.19})$$

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

$$\left[\frac{\partial G^*(V, P, T)}{\partial V} \right]_{P, T} = 0 \quad (\text{III.20})$$

Une fois l'état d'équilibre pour une pression et température (P, T) données a été obtenu, d'autres propriétés thermiques peuvent être également évaluées en utilisant le volume d'équilibre correspondant dans des expressions thermiques appropriées. Par

exemple, La capacité calorifique à volume constant C_V , l'entropie et le coefficient de dilatation thermique α sont donnés par [40] :

$$C_V = 3nk \left[4D \left(\frac{\theta}{T} \right) - \frac{3\theta/T}{e^{\theta/T} - 1} \right] \quad (\text{III.21})$$

$$S = nk \left[4D \left(\frac{\theta}{T} \right) - 3 \ln(1 - e^{-\theta/T}) \right] \quad (\text{III.22})$$

$$\alpha = \frac{\gamma C_V}{B_T V} \quad (\text{III.23})$$

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

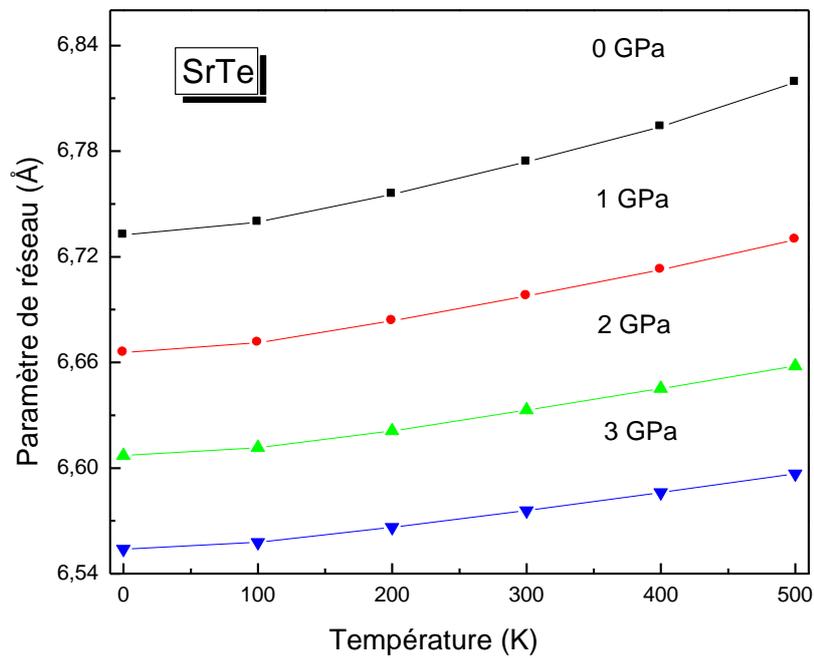
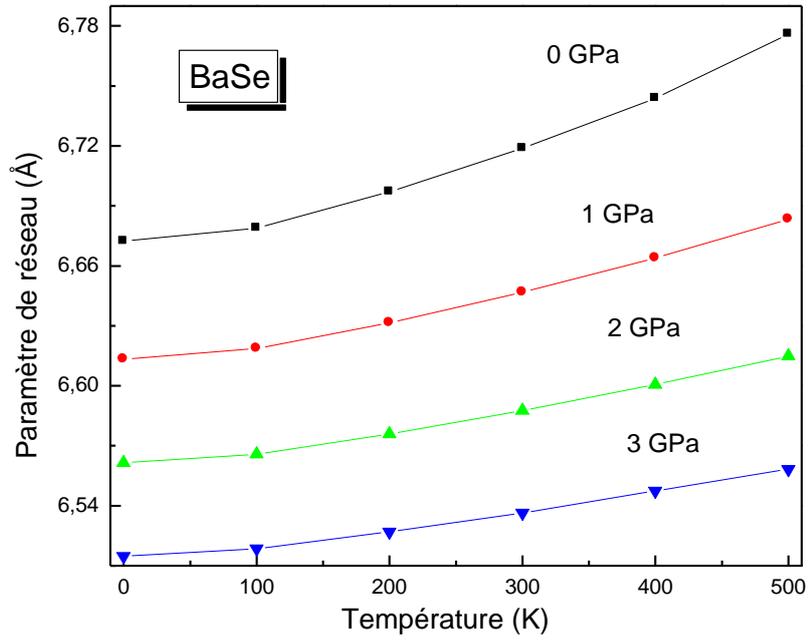
$$\gamma = - \frac{d \ln \theta(V)}{d \ln V} \quad (\text{III.24})$$

En utilisant le modèle quasi-harmonique de Debye, nous avons pu calculer les propriétés thermiques pour différentes températures et pressions pour nos alliages à partir des données à l'équilibre $E-V$ calculées pour $T = 0$ et $P = 0$, dans le cadre de l'approximation (PBE-GGA) en utilisant le code Wien2k. Les propriétés thermiques sont déterminées dans l'intervalle de température allant de 0 à 500 K, l'effet de pression est étudié dans l'intervalle 0-3 GPa. Dans cette partie, nous avons présenté les résultats correspondant à quelques concentrations uniquement, puisque les comportements de ces alliages avec la température et la pression sont presque similaires.

III.5. 2 Effet de la température et de la pression

- **Le paramètre de réseau et le module de compressibilité**

La variation de la constante du réseau en fonction de la température à différentes pressions pour les composés BaSe et SrTe et l'alliage $\text{Ba}_{0.25}\text{Sr}_{0.75}\text{S}$ est montrée sur la figure III.8. Nous pouvons remarquer que le paramètre du réseau augmente avec l'augmentation de la température, mais le taux d'augmentation est modéré en faisant augmenter la pression. D'autre part, le paramètre de réseau décroît avec la croissance de la pression pour une température donnée.



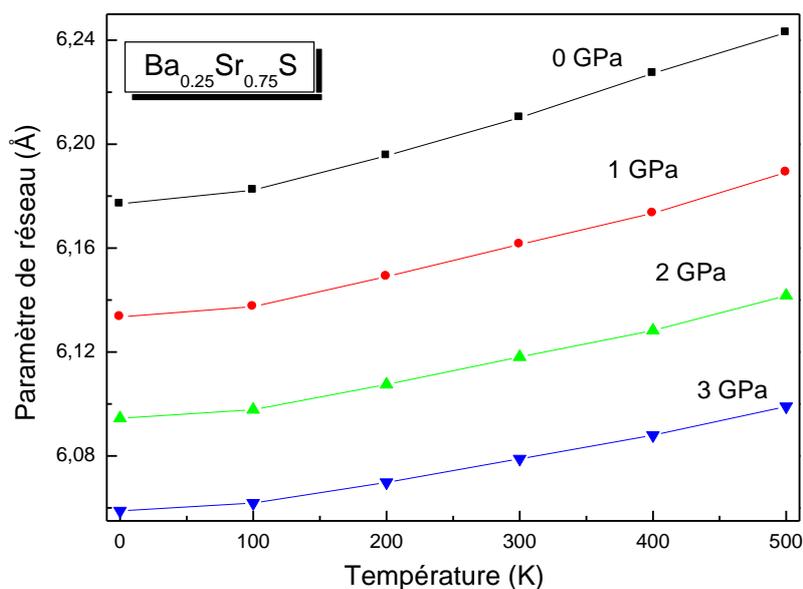


Figure III.8 : Variation de la constante de réseau en fonction de la température à différentes pressions pour BaSe, SrTe et Ba_{0.25}Sr_{0.75}S.

Nous pouvons noter à partir de cette courbe, que le paramètre du réseau est presque constant dans l'intervalle de température 0-100 K. La dilatation du réseau n'apparaît qu'au-delà de cette température.

Il est bien connu que les effets de la température et la pression sur la cellule sont opposés, la température peut provoquer l'expansion et la pression peut supprimer cet effet.

L'effet de la température et de la pression sur le module de compressibilité est représenté sur la figure III.9 pour BaTe et SrSe, et la figure III.10 pour Ba_{0.25}Sr_{0.75}Se, nous notons à partir de ces figures que le module de compressibilité décroît presque linéairement lorsque nous faisons varier la température et la pression. Le module de compressibilité augmente avec la pression à une température donnée et diminue avec la température à une pression donnée. Le taux de croissance du module de compressibilité en faisant varier la température est plus important pour les faibles pressions, ceci est dû au fait qu'à ces pressions la compressibilité est plus importante.

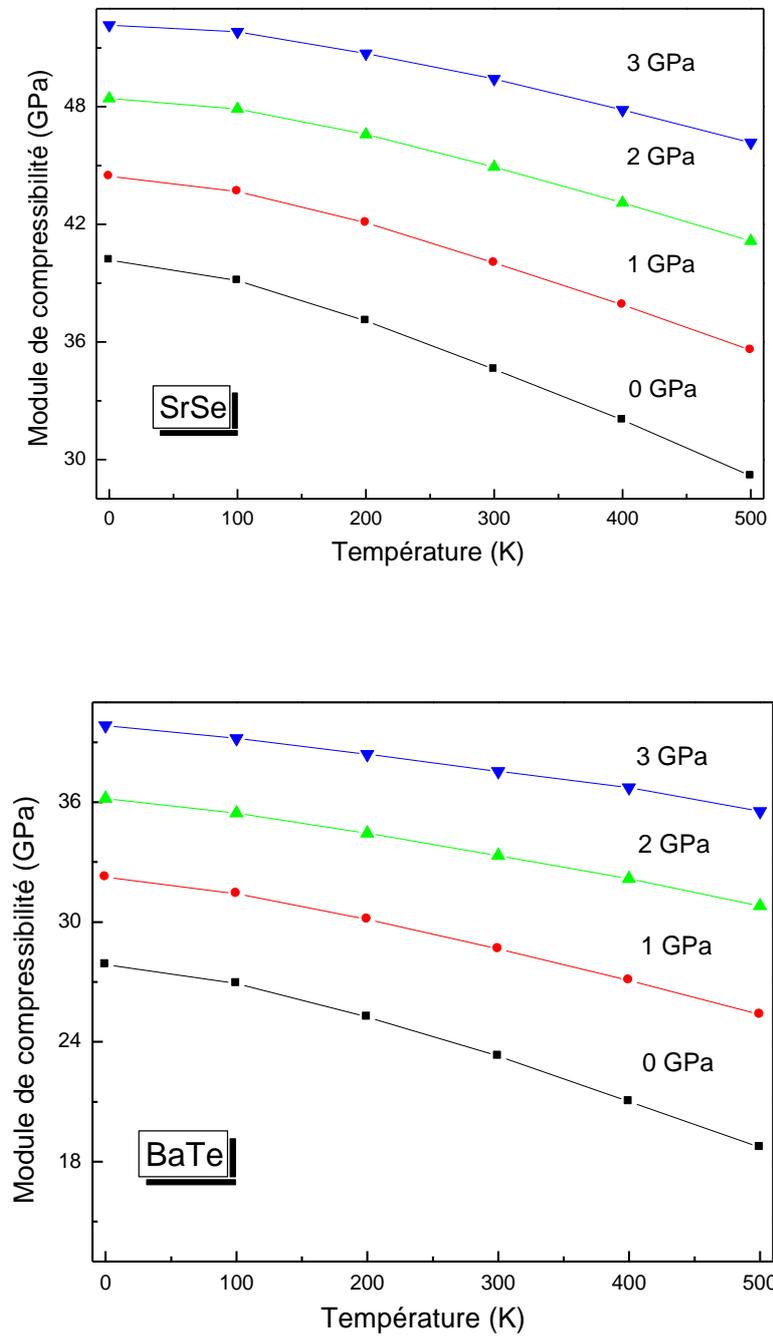


Figure III.9 : Variation du module de compressibilité en fonction de la température à différentes pressions pour SrSe et BaTe.

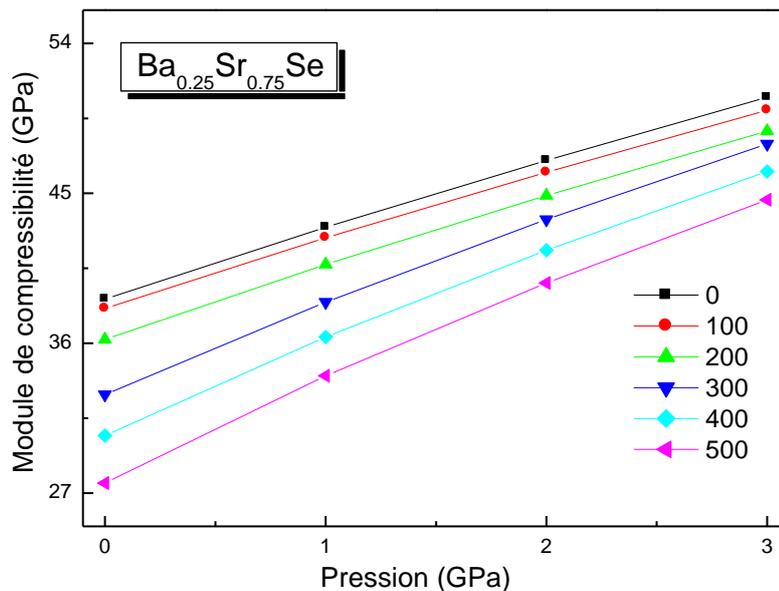
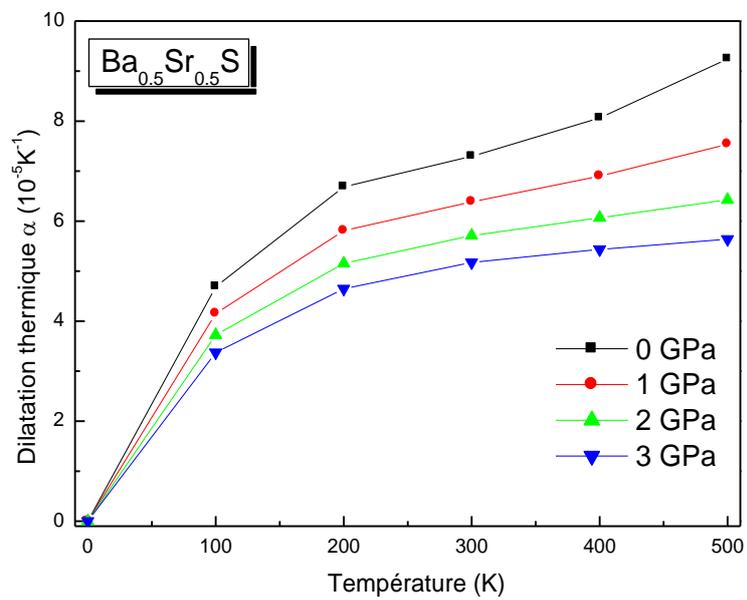
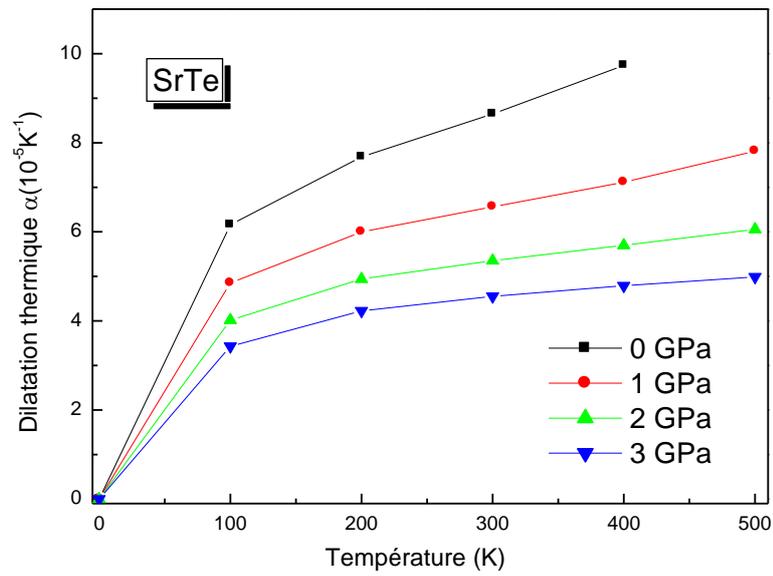


Figure III.10 : Variation du module de compressibilité en fonction de la pression à différentes températures pour $\text{Ba}_{0.25}\text{Sr}_{0.75}\text{Se}$.

- **Le coefficient de dilatation thermique α**

Le coefficient de dilatation thermique α reflète la dépendance en température du volume pour une pression constante. La variation du coefficient de dilatation thermique α en fonction de la température à différentes pressions pour SrTe , $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{S}$ et $\text{Ba}_{0.25}\text{Sr}_{0.75}\text{Se}$, est représentée sur la figure III.11. Nous notons que pour ces matériaux, et à une pression donnée, le coefficient de dilatation thermique α augmente brusquement pour les faibles températures (jusqu' à 100 K). Quand la température est supérieure à 100 K, le coefficient de dilatation thermique α se rapproche d'une augmentation linéaire et le taux de croissance devient modéré, ce qui signifie que la dépendance de α en température est très faible pour les hautes températures. A haute température et à haute pression, le coefficient de dilatation thermique tend à converger vers une valeur constante.



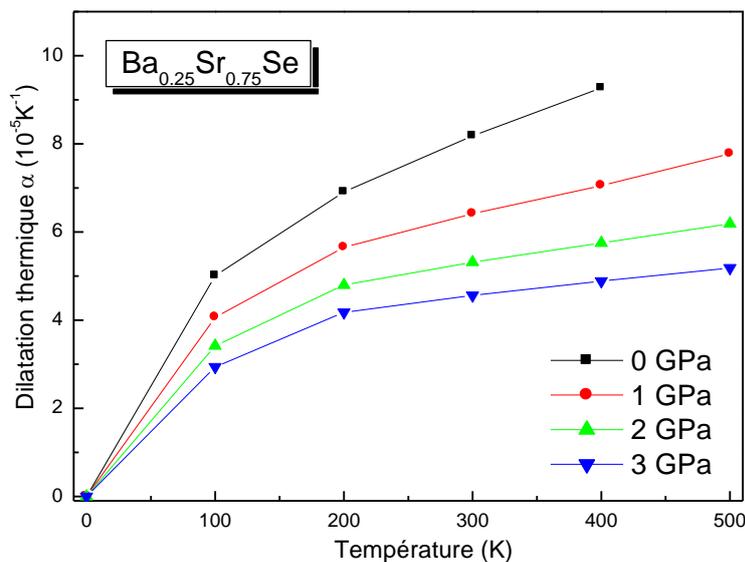


Figure III.11 : Variation du coefficient de dilatation thermique α en fonction de la température à différentes pressions pour SrTe, $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{S}$ et $\text{Ba}_{0.25}\text{Sr}_{0.75}\text{Se}$.

Les valeurs calculées du coefficient de dilatation thermique à $T=300$ K et $P=0$ GPa pour SrS et $\text{Ba}_{0.25}\text{Sr}_{0.75}\text{S}$ sont 7.266, 7.427 (10^5K^{-1}) respectivement.

- **La température de Debye θ_D**

La température de Debye est un paramètre fondamental important et étroitement lié aux nombreuses propriétés physiques des solides, tels que la chaleur spécifique et la température de fusion. Les figures III.12 et III.13 montrent la variation de la température de Debye θ_D en fonction de la température à différentes pressions pour les deux composés binaires BaTe et SrSe ainsi qu'aux alliages $\text{Ba}_{0.25}\text{Sr}_{0.75}\text{Se}$ et $\text{Ba}_{0.75}\text{Sr}_{0.25}\text{Te}$.

Nous pouvons distinguer que lorsque la pression est constante, la température de Debye diminue presque linéairement avec l'augmentation de la température. A une température donnée, la température de Debye augmente avec la pression appliquée.

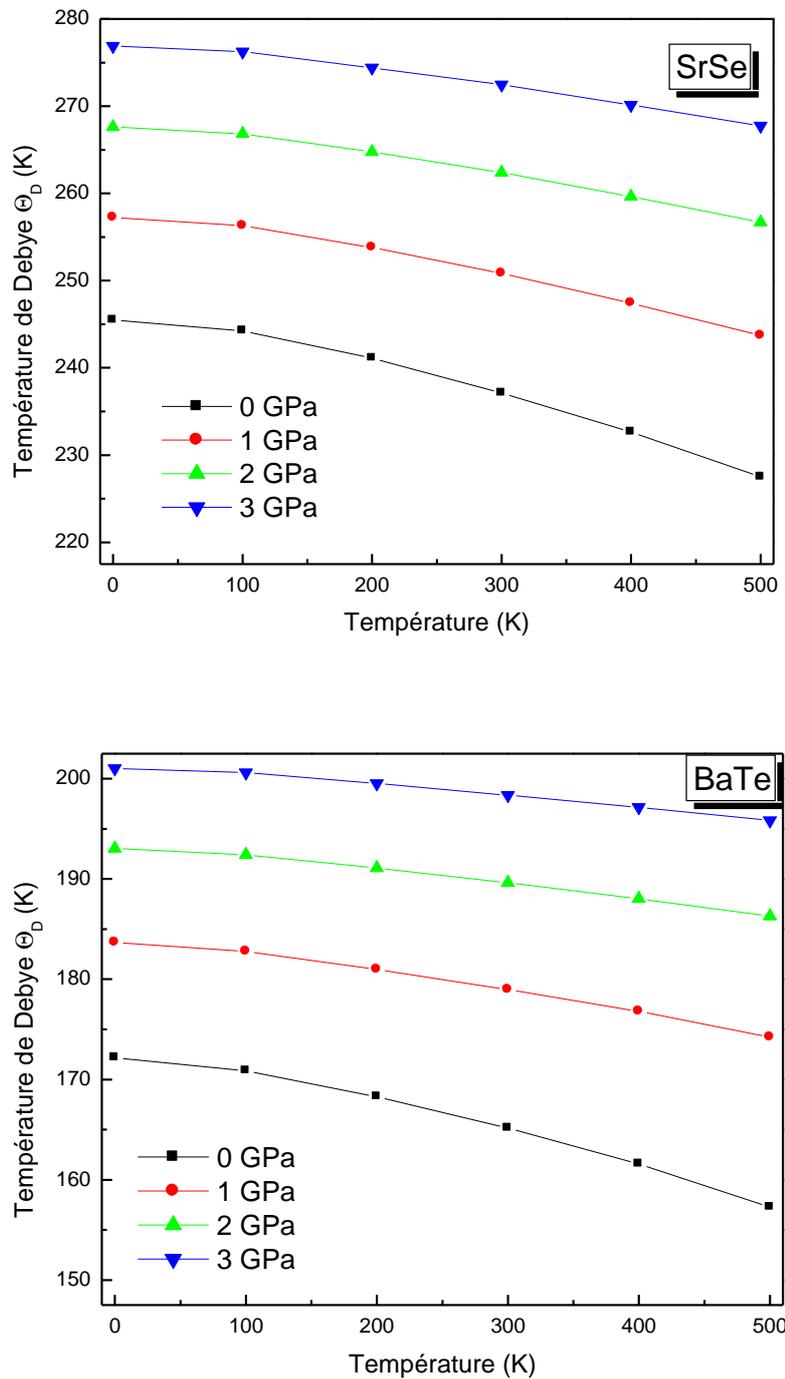


Figure III.12 : Variation de la température de Debye θ_D en fonction de la température à différentes pressions pour les deux composés binaires SrSe et BaTe.

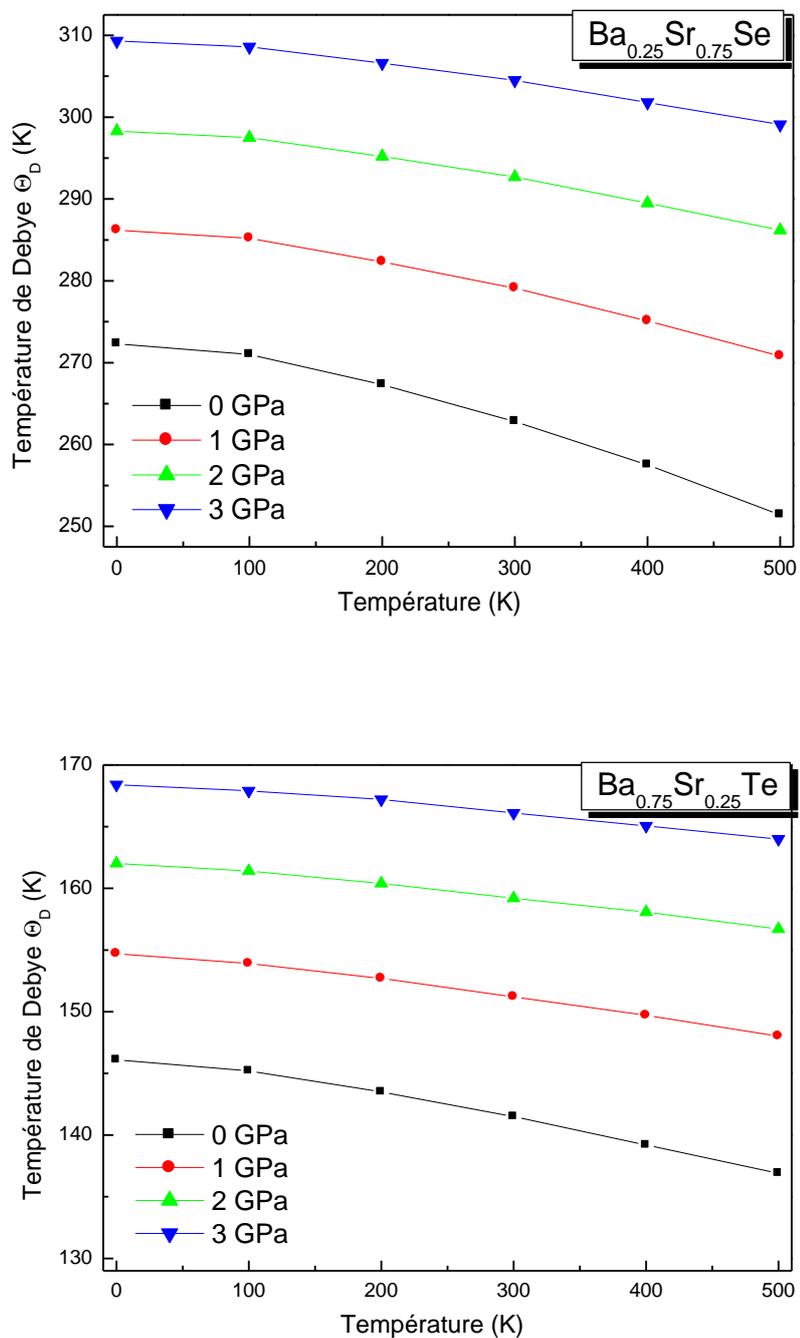


Figure III.13 : Variation de la température de Debye θ_D en fonction de la température à différentes pressions pour les alliages $Ba_{0.25}Sr_{0.75}Se$ et $Ba_{0.75}Sr_{0.25}Te$.

Ce comportement a été observé dans l'évolution du module de compressibilité en fonction de la température et la pression. Ceci est lié au fait qu'un matériau dur présente une température de Debye élevée.

- **Les capacités calorifiques C_V et C_P**

La recherche sur la capacité calorifique des cristaux est un ancien thème dans le domaine de la physique de la matière condensée [41-43]. La connaissance de la capacité calorifique d'une substance ne fournit pas seulement une donnée essentielle de ses propriétés vibrationnelles mais est également nécessaire dans beaucoup d'applications.

La variation de la capacité calorifique à volume constant C_V en fonction de la température à différentes pressions appliquées est schématisée sur la figure III.13 pour les composés SrS et BaSe pris comme prototypes, étant donné que les autres composés et alliages affichent le même comportement. La capacité calorifique C_V des systèmes étudiés, révèle deux comportements différents en fonction de la température dans la gamme considérée, à des températures élevées, elle tend vers la limite de Dulong-Petit [44] ($C_V \approx 3R$ pour les solides monoatomiques); ce comportement est commun à tous les solides à haute température, par contre aux températures suffisamment basses, elle est proportionnelle à T^3 [43]. D'après la figure III.14, lorsque le température augmente C_V augmente considérablement aux basses températures, puis l'augmentation devient lente aux températures élevées jusqu'à atteindre la limite de Dulong-Petit comme prévu par la théorie.

Les valeurs de C_V obtenues à $T = 300$ K et $P = 0$ GPa pour SrTe et BaS sont égales à 48.90 et 49.10 J/mol*K respectivement.

La variation de la capacité calorifique à pression constant C_P en fonction de la température à différentes pressions pour SrSe et $Ba_{0.75}Sr_{0.25}Te$ est illustrée sur la figure III.15. Aux basses températures C_P et C_V ont le même comportement c'est-à-dire une évolution en T^3 . Cependant pour les hautes températures, C_P affiche un comportement différent à celui de C_V , elle ne tend pas vers une valeur constante, elle continue de croître. A une température $T = 300$ K et à pression nulle, les valeurs obtenues de C_P sont égales à 51.72, 51.19 J/mol*K pour SrTe et BaS, respectivement. Nous notons que la pression n'a pas d'effet considérable sur la capacité calorifique.

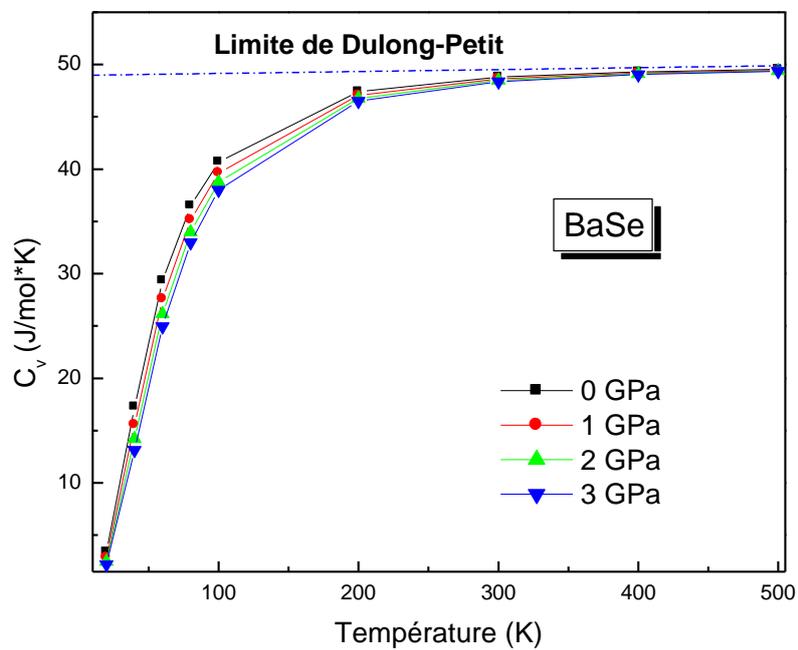
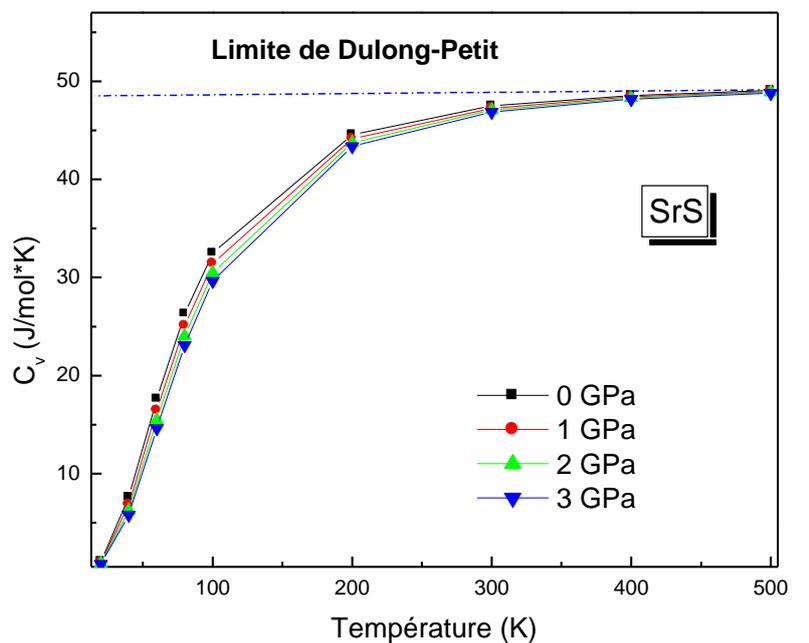


Figure III.14: Variation de la capacité calorifique à volume constant C_v en fonction de la température à différentes pressions pour SrS et BaSe.

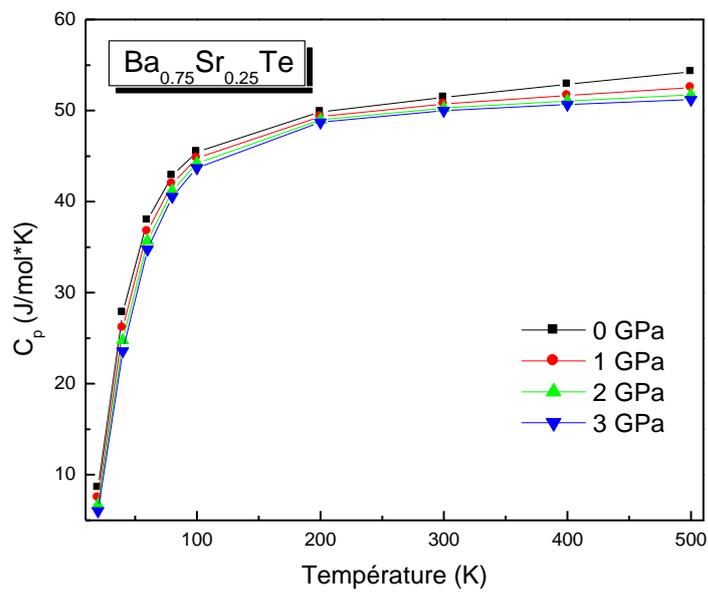
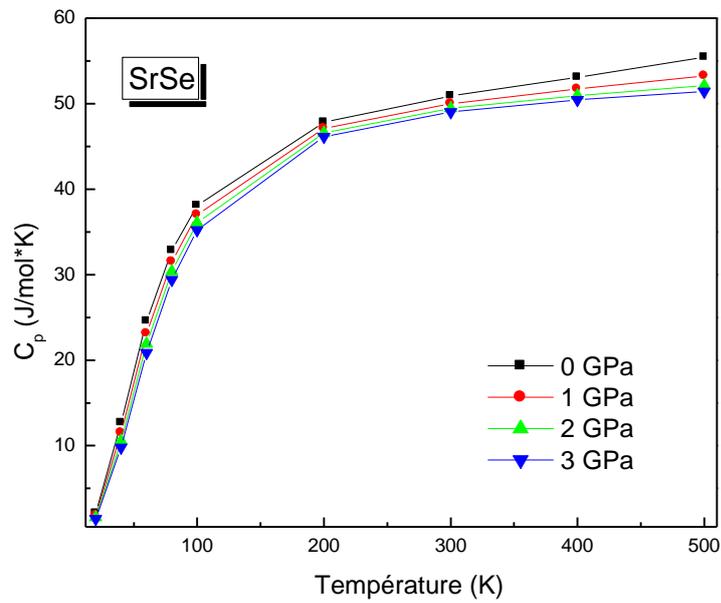


Figure III.15 : Variation de la capacité calorifique à pression constant C_p en fonction de la température à différentes pressions pour SrSe et Ba_{0.75}Sr_{0.25}Te.

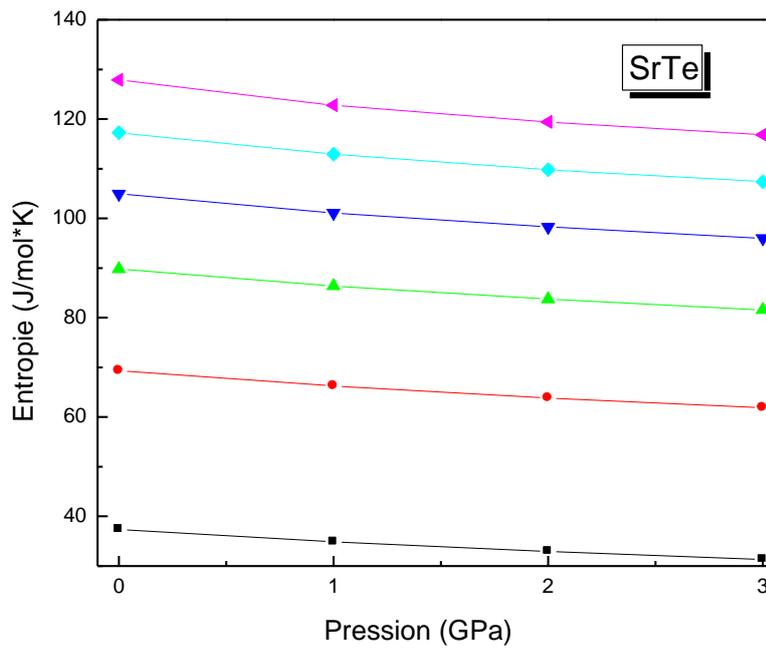
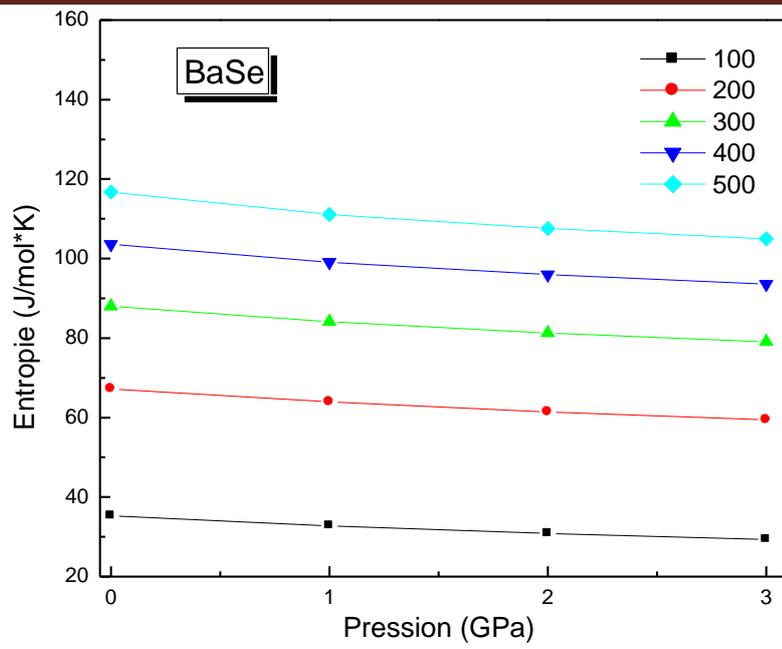


Figure III.16: Variation de l'entropie S par rapport à la température et à la pression pour les composés BaSe et SrTe.

- L'entropie du système S

La dispersion de l'énergie et de la matière est décrite par l'entropie, elle est désignée par le symbole S . Sur une échelle microscopique, l'entropie peut être définie comme une mesure du désordre d'un système. La variation de l'entropie S par rapport à la température et à la pression est présentée sur la figure III.16. Nous montrons que S augmente fortement avec l'augmentation de la température et diminue avec l'augmentation de pression. Les valeurs calculées de l'entropie à $T = 300$ K et $P = 0$ GPa pour $Ba_{0.75}Sr_{0.25}Se$ et $Ba_{0.25}Sr_{0.75}Te$ sont 80.02 et 89.33 J/mol*K, respectivement.

III.6 Propriétés thermodynamiques

Le calcul des propriétés thermodynamiques nous permet de prédire la stabilité des matériaux à étudier. Cette partie est consacrée à l'étude des propriétés thermodynamiques des trois alliages. Les calculs sont effectués par une approche *ab-initio*. A une température finie, la stabilité thermique d'un système d'état solide est déterminée par l'énergie libre de Gibbs [45] donnée par

$$\Delta G_m = \Delta H_m - T\Delta S_m \quad (\text{III.25})$$

où

$$\Delta H_m = \Omega x(1-x) \quad (\text{III.26})$$

$$\Delta S_m = -R[x \ln x + (1-x) \ln(1-x)] \quad (\text{III.27})$$

ΔH_m et ΔS_m représentent l'enthalpie et l'entropie du mélange, respectivement; Ω est le paramètre d'interaction, ce dernier dépend du matériau, R est la constante des gaz parfaits et T est la température absolue. On obtient l'enthalpie du mélange à partir des calculs DFT des énergies totales calculées lors de la dernière itération du cycle auto cohérent. Elle est donnée par:

$$\Delta H_m = E_{AB_xC_{1-x}} - xE_{AB} - (1-x)E_{AC} \quad (\text{III.28})$$

Où $E_{AB_xC_{1-x}}$, E_{AB} et E_{AC} sont respectivement les énergies de l'alliage AB_xC_{1-x} et les composés binaires AB et AC . En utilisant l'équation (III.28) et (III.26), les valeurs de Ω sont calculées. Ce paramètre varie presque linéairement avec la croissance de la

concentration x , figure III.17. En effectuant un ajustement linéaire de la courbe $\Omega(x)$, on obtient:

$$Ba_xSr_{1-x}S \Rightarrow \Omega(kcal/mol) = 3.131 - 0.506x \quad (III.29)$$

$$Ba_xSr_{1-x}Se \Rightarrow \Omega(kcal/mol) = 2.992 - 0.501x \quad (III.30)$$

$$Ba_xSr_{1-x}Te \Rightarrow \Omega(kcal/mol) = 2.525 - 0.540x \quad (III.31)$$

Les valeurs moyennes de $\Omega(x)$ dans la gamme de concentration $0 \leq x \leq 1$, obtenues à partir de ces équations pour les alliages $Ba_xSr_{1-x}S$, $Ba_xSr_{1-x}Se$ et $Ba_xSr_{1-x}Te$ sont 2.878, 2.967 et 2.255 (Kcal/mol), respectivement. En utilisant les équations (III.29)-(III.31), nous calculons l'énergie de Gibbs ΔG_m à différentes concentrations, ce qui nous permet de prédire le diagramme de phase ($T-x$) du mélange, et ainsi nous obtenons les régions où l'alliage est soit stable, instable ou métastable. A une température inférieure à la température critique, la température correspondant à la courbe binodale est celle où $\partial(\Delta G_m)/\partial x = 0$ par contre la température correspondant à la courbe spinodale est celle où $\partial^2(\Delta G_m)/\partial x^2 = 0$.

Utilisant le paramètre d'interaction dépendant de x , nous déterminons quantitativement la température critique T_C , et les limites des régions stables et/ou métastables. Dans la figure III.18, nous montrons le diagramme de phase résultant pour les alliages étudiés. Les températures critiques obtenues pour les alliages $Ba_xSr_{1-x}S$, $Ba_xSr_{1-x}Se$ et $Ba_xSr_{1-x}Te$ sont 702, 743 et 593 K, respectivement.

Pour les températures et les compositions au-dessus de la courbe spinodale, un alliage homogène est prédit. Pour les températures et les compositions se trouvant entre la courbe binodale et spinodale, l'alliage peut exister en tant que phase métastable. Enfin, nos résultats indiquent que les trois alliages $Ba_xSr_{1-x}S$, $Ba_xSr_{1-x}Se$ et $Ba_xSr_{1-x}Te$ sont stables à des températures relativement élevées.

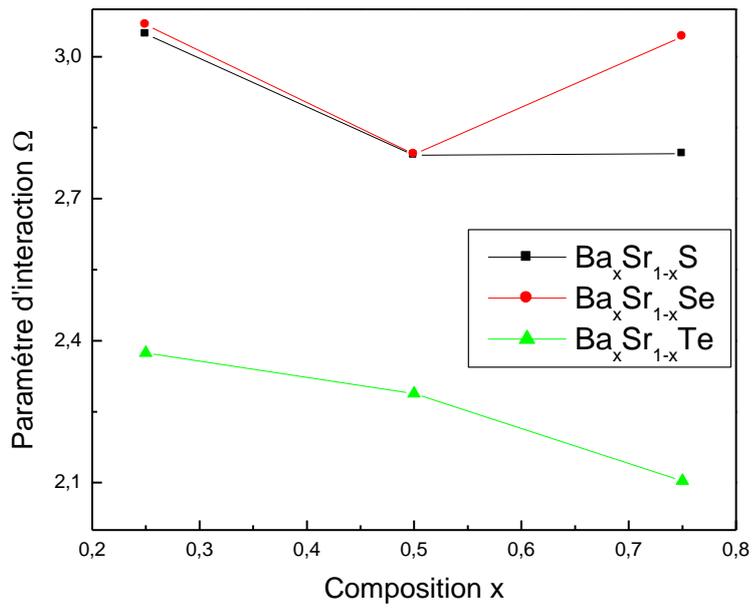
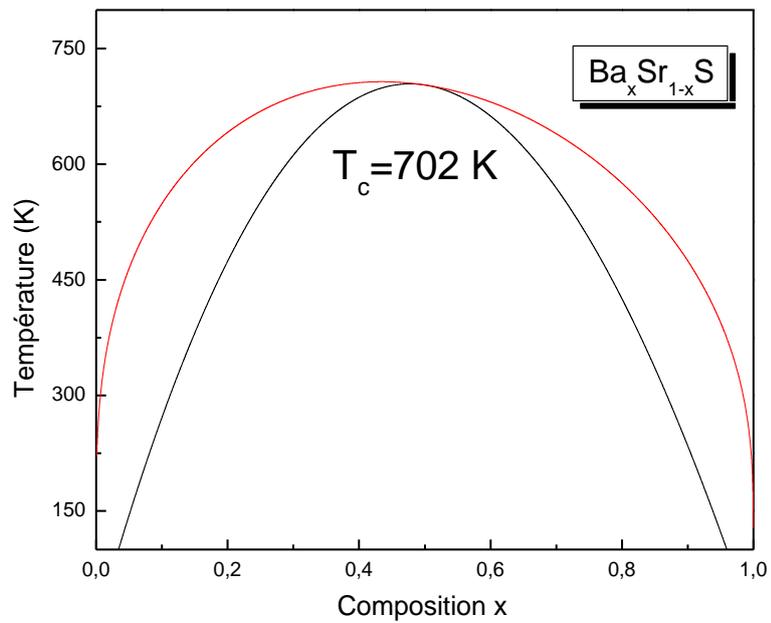


Figure III.17: Variation du paramètre d'interaction des alliages $Ba_xSr_{1-x}S$, $Ba_xSr_{1-x}Se$ et $Ba_xSr_{1-x}Te$ en fonction de x en utilisant la PBE-GGA.



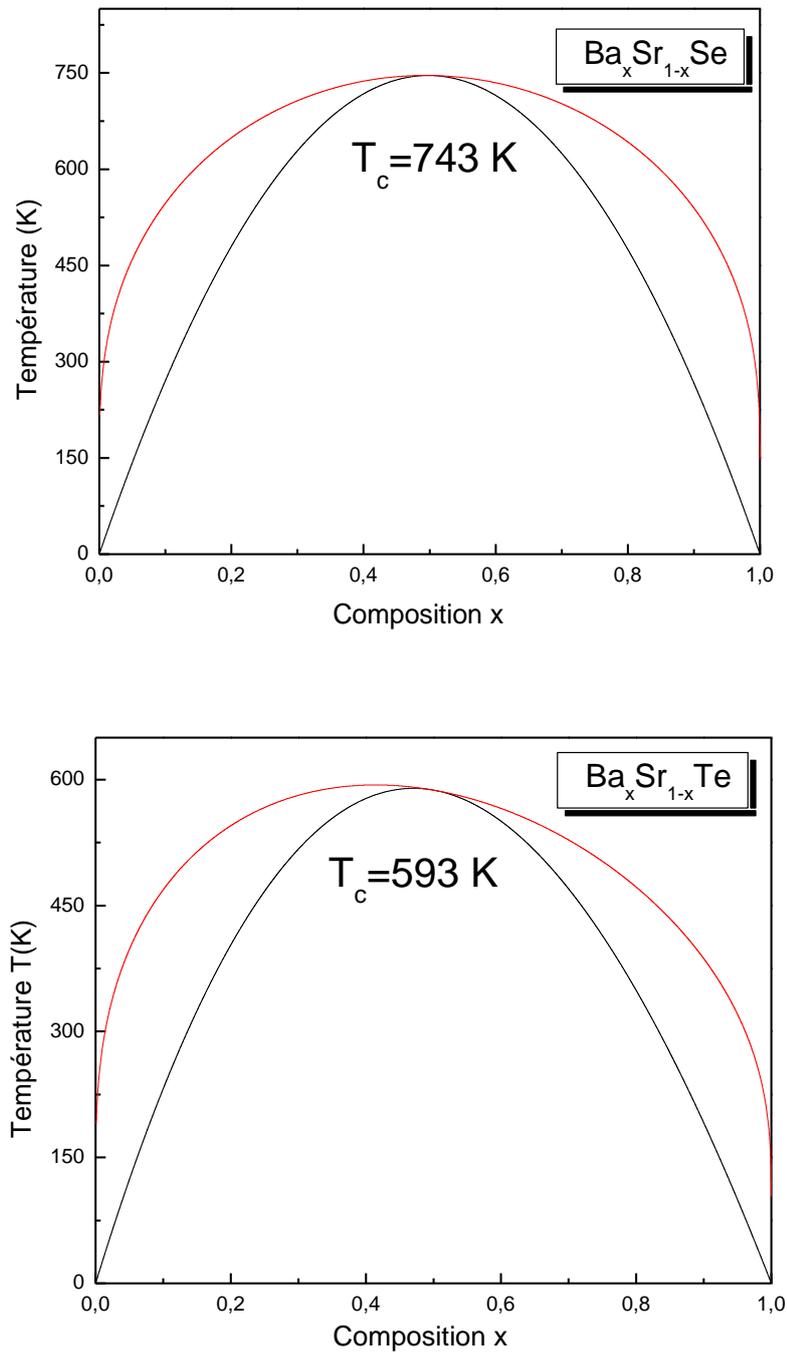


Figure III.18: Diagramme de phase (T-x) des alliages $\text{Ba}_x\text{Sr}_{1-x}\text{S}$, $\text{Ba}_x\text{Sr}_{1-x}\text{Se}$ et $\text{Ba}_x\text{Sr}_{1-x}\text{Te}$.

Références

- [1] O. Madelung, M. Schulz, H. Weiss (Eds.), Numerical Data and Functional Relationships in Science and Technology Landolt-Bornstein, New Series, Vol. 17, Springer, Berlin, 1983.
- [2] P. Blaha, K. Schwarz, G.K.H. Madsen, D. Kvasnicka et J. Luitz, WIEN2k, An Augmented Plane Wave Plus Local Orbitals Program for calculating Crystal Properties, Vienna University of Technology, Vienna, Austria (2008).
- [3] O.K. Anderson, Phys. Rev B 42 (1975) 3060.
- [4] J.P. Perdew, S. Burke et M. Ernzerhof, Phys.Rev.Lett. 77 (1996) 3865.
- [5] F.D. Murnaghan, Proc. Natl.Acad. Sci. USA 30 (1944) 5390.
- [6] K. Syassen, Phys. Stat. Sol. A 91 (1985) 11.
- [7] M. Souadkia, B. Bennecer, F. Kalarasse, A. Mellouki, Comp Mat Science 50 (2011) 1701-1710.
- [8] S. Labidi, H. Meradji, M. Labidi, S. Ghemid, S. Drablia and F. El Haj Hassan, Phys Procedia 2 (2009) 1205-1212.
- [9] R. Khenata, H. Baltache, M. Réat, M. Driz, M. Sahnoun, B. Bouhafs, B. Abbar, Phys, B 339 (2003) 208-212.
- [10] Mohammed Ameri, Keltoume aBoudia, Abbes Rabhi, Samir Benaissa, yarub Al-Douri, Abdelmadjid Rais, Djelloul Hachemane. Mat Sci and Appl, N 03 (2012) 861-871.
- [11] S. Yamaoka, O. Shimomuro, H. Nakazawa, O. Fukunaga, Solid State Commun. 33 (1980) 87.
- [12] F. El Haj Hassan, H. Akbarzadeh, Comp Mat Sci 38 (2006) 362-368.
- [13] A. Bouhemadou, R. Khenata, F. Zegrar, M. Sahnoun, H. Baltache, A. H. Reshak, Comput. Mater. Sci. 38 (2006) 263-270.
- [14] ZhenbaoFeng, Haiquan Hu, Shouxin Cui, Wen Jun Wang Physica B 404 (2009) 2107-2110.
- [15] S. Yamaoka, O. Shimomuro, H. Nakazawa, O. Fukunaga, SolidState Commun. 33 (1980) 87.
- [16] T.A. Grzybowski, A.L. Ruoff, Phys. Rev. B 27 (1983) 6502.
- [17] A.L. Ruoff, T.A. Grzybowski, in: S. Minomura (Ed.), Solid State physics under Pressure, Terra Scientific, Tokyo, 1985.

- [18] H.G. Zimmer, H. Winzen, K. Syassen, *Phys. Rev. B* 32 (1985) 4066.
- [19] B. Bahloul, A. Bentabet, L. Amirouche, Y. Bouhadda, S. Bounab, B. Deghfel, N. Fenineche . *Journal of Physics and Chemistry of Solids* 75 (2014) 307–314.
- [20] T.A. Grzybowski, A.L. Ruoff, *Phys. Rev. Lett.* 53 (1984) 489.
- [21] L. Vegard *Z Physique* 5 (1921) 17.
- [22] F. Tran, P. Blaha, *Phys. Rev. Letters* 102 (2009) 226401.
- [23] Y. Kaneko, T. Koda, *J. Cryst. Growth* 86 (1988) 72.
- [24] R. J. Zolweg, S. J. Chua, P. Wu. *Chem. Mat.* 12 (2000) 1648.
- [25] S. Labidi, M. Labidi, H. Meradji, S. Ghemid, F. El Haj Hassan. *Physica B* 404 (2009) 4100-4105.
- [26] A. Shaukat, Y. Saeed, S. Nazir, N. Ikram, M. Tanveen. *Phys B* 404 (2009) 3964-3972.
- [27] Roshan. Ali, B. Amin, S. Mohammad, H. Ullah, S. A. Khan, H. Udin, N. U. Khan, M. Khan, A. Mumtaz. *Physica B* (2012) 3.
- [28] R. J. Zollweg, *Phys. Rev.* 111 (1958) 113.
- [29] S. Drablia, H. Meradji, S. Ghemid, S. Labidi, N. Boukhriss, B. Bouhafs. *International Review of Physics*, Vol. 2, N. 4 (2008).
- [30] S. Labidi, H. Meradji, S. Ghemid, , M. Labidi, F. El Haj Hassan, *Cond Matt*, 20, (2008) 445213.
- [31] Z. Charifi, H. Baaziz and N. Bouarissa N. *Int. J. Mod.Phys. B* 18, (2004) 137.
- [32] J. Van Vechten and T. K. Bergstresser, *Phys. Rev. Lett.* 31, (1970)3351.
- [33] J. E. Bernard and A. Zunger, *Phys. Rev. Lett* 34, (1986)5992.
- [34] Blanco, M. A., Francisco, E., and Luaña, V. *Comput. Phys. Commun.*, 158, (2004)57.
- [35] Blanco, M. A., Martín Pendás, A., Francisco, E., Recio, J. M., and Franco, R.J. *Molec. Struct.Theochem.*368 (1996) 245.
- [36] Flórez, M., Recio, J. M., Francisco, E., Blanco, M. A., and Martín Pendás, A, *Phys. Rev. B.* 66, (2002) 144112.
- [37] Francisco, E. Recio, J. M., Blanco, M. A., Martín Pendás, A. 1998, *J. Phys. Chem.* 102 (1998) 1595.
- [38] Francisco, E., Blanco, M.A. and Sanjurjo, G., *Phys. Rev. B.* 63, (2001) 094107.
- [39] Poirier, J. P. *Introduction to the Physics of the Earth's Interior*, Oxford: Cambridge University Press, (2000) 39.
- [40] R. Hill, *Proc. Phys. Soc. Lond. A* 65 (1952) 349.

[41] Einstein, A. Ann. Phys., 22, (1907) 180.

[42] Nernst, W., Lindemann, A. F., and Elektrochem, Z. Angew. Phys. Chem., 17, (1977) 817.

[43] Debye, P. Ann. Phys., 39, (1912) 789.

[44] Petit, A. T., Dulong, P. L. Ann. Chim.Phys. 10, (1819) 395.

[45] L.G. Ferreira, S.-H.Wei, J.E. Bernard, A. Zunger, Phys. Rev. B 40 (1999) 3197.

Conclusion générale

Ce travail avait pour objectif l'étude des propriétés structurales, électroniques thermiques et thermodynamiques des alliages ternaires $Ba_xSr_{1-x}S$, $Ba_xSr_{1-x}Se$ et $Ba_xSr_{1-x}Te$ et leur composés binaires BaX ($X=S, Se$ et Te) et SrX ($X=S, Se$ et Te), qui se cristallisent dans une structure NaCl par la méthode ab-initio des ondes planes augmentées et linéarisées à potentiel total (FP-LAPW).

Dans la première partie consacrée aux propriétés structurales c'est-à-dire la détermination du paramètre de maille et du module de compressibilité, nous notons une bonne concordance de nos résultats avec les données expérimentales et théoriques pour les composés binaires. Pour les alliages ternaires, cette étude a montré que le paramètre du réseau varie presque linéairement en fonction de la concentration, ce qui prouve qu'il y a un bon accord entre la loi de Végard et les prédictions de la DFT. D'un autre côté, on observe des déviations par rapport à la loi de dépendance linéaire de la concentration (LCD) concernant les modules de compressibilité.

Les propriétés électroniques ont été restreintes à l'analyse des structures de bande. En plus de l'approximation PBE-GGA, l'approche mBJ a été utilisée pour obtenir une meilleure précision dans le calcul des gaps afin d'obtenir des valeurs qui puissent concorder avec celles de l'expérience. Les calculs ont montré que les composés binaires sont des semi-conducteurs à gap indirect $\Gamma \rightarrow X$. Par contre, les alliages possèdent un gap d'énergie direct au point de haute symétrie Γ . L'utilisation de la méthode mBJ a apporté une nette amélioration du gap comparativement à la PBE-GGA.

La variation du gap en fonction de la concentration est non linéaire, montrant un écart à la linéarité (paramètre du bowing) dont l'origine physique a été expliquée par l'approche de Zunger. Le transfert de charge est la principale contribution à ce "bowing."

Dans une seconde étape, nous avons déterminé les propriétés thermiques des composés binaires et ternaires en utilisant le modèle quasi-harmonique de Debye, où nous avons montré les effets thermiques sur certaines propriétés macroscopiques de

ces composés comme le paramètre cristallin, le module de compressibilité, le coefficient de dilatation thermique α , la température de Debye, ainsi que les capacités calorifiques C_v et C_p , et l'Entropie S . Des résultats importants ont été obtenus montrant la validité de ce modèle.

Dans la dernière partie, en utilisant une approche ab-initio nous avons pu obtenir le diagramme de phase T-x pour étudier la stabilité de nos alliages ternaires. Le programme utilisé repose sur l'énergie libre de GIBBS, avec l'utilisation du paramètre d'interaction Ω dépendant linéairement de la concentration. Les températures critiques pour nos alliages $Ba_xSr_{1-x}S$, $Ba_xSr_{1-x}Se$ et $Ba_xSr_{1-x}Te$ sont 702, 743 et 593 K. Ces trois alliages sont stables à des températures relativement élevées.