



Mémoire de MAGISTER

Présenté à l'Université 8 mai 1945 - Guelma
Faculté des Mathématiques, Informatique et Sciences de la matière

Département des Sciences de la matière
Spécialité : Physique de la matière condensée

Par : Mme Fnides Souhair

Sujet de mémoire : Étude des propriétés structurales, électroniques et optiques des composés : Li_2S , Li_2Se et Li_2Te

JURY

Président :	BOUFELFEL AHMED	Pr	Université de Guelma
Encadreur :	DJEROUD SACIA	MCA	Université de Guelma
Examineurs :	BENNECER BADIS	Pr	Université de Guelma
	BELKHIR HAFID	Pr.	Université d'Annaba
	BELFARHI BRAHIM	MCA	Université de Guelma
Invité :	KALARASSE FATEH	MCB	Université de Guelma

2012

A tous ceux qui me sont chers, ...

Remerciements

Ce travail a été réalisé au sein du laboratoire de physique de l'université de Guelma (LPG), sous la direction de Mme Djeroud Sacia, Maitre de conférence à l'université 8 mai 1945 Guelma, je tiens à la remercier vivement pour ses conseils, ses encouragements et l'aide qu'elle m'a apportée tout au long de ce travail.

Je remercie Monsieur Boufelfel Ahmed, Professeur à l'université de Guelma et directeur du laboratoire de physique (LPG) de cette même université, pour m'avoir accueillie au sein de son laboratoire, et m'a fait l'honneur de présider le jury de ce mémoire. Qu'il trouve ici l'expression de mon profond respect.

J'adresse mes sincères remerciements à Mr Bennecer Badis, Professeur à l'université de Guelma, Mr Belkhir Hafid, Professeur à l'université de Annaba, Mr Belfarhi Brahim, Maitre de conférence à l'université de Guelma, Mr Kalarass Fateh, Maitre de conférence à l'université de Guelma pour m'avoir acceptée de faire partie du jury de ce mémoire. Qu'ils trouvent ici mes plus grandes reconnaissances.

Je tiens également à remercier l'irremplaçable Melle Kalarasse Lamia, qui n'a ménagé aucun effort pour m'apporter toute aide et assistance en tout moment voulu. Mille fois merci.

Je remercie mes camarades Melle Karfaf Saliha et Mme Messiad Meriem pour leur soutien, Mr Kalarass Fateh pour les références, Mr Souadkia Mourad pour les logiciels.

Je tiens aussi à remercier tous les gens qui m'ont soutenue de près ou de loin.

Résumé :

Nous présentons les résultats d'une étude du premier principe des propriétés structurales, électroniques et optiques des composés Li_2S , Li_2Se et Li_2Te , en utilisant la méthode des ondes planes augmentées et linéarisées avec un potentiel total (FP-LAPW) dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT).

On a utilisé l'approximation de la densité locale (LDA) et du gradient généralisé (GGA) pour le potentiel d'échange et de corrélation dans le calcul des propriétés structurales et électroniques.

Par contre pour l'étude des propriétés optiques à l'équilibre et pour l'étude de nos différentes propriétés sous l'effet de la pression ; on s'est contenté d'utiliser seulement l'approximation du gradient généralisé (GGA).

Le paramètre du réseau est en accord avec les résultats expérimentaux disponibles. Les résultats obtenus pour les propriétés électroniques montrent que les trois composés étudiés sont des semi-conducteurs à gap indirect. La technique de décomposition du spectre de chaque composé donne les positions des pics du spectre optique et la contribution des différentes transitions inter-bandes dans la zone de Brillouin.

Le déplacement des pics sous pression vers les plus hautes énergies est dû à l'augmentation du seuil d'absorption et l'élargissement de la majorité des gaps d'énergie.

Mots clés : Semi-conducteurs. Propriétés structurales, électroniques, optiques.

DFT. Pression

Abstract :

We present the results of first principle study of the structural, electronic and optical properties of Li_2S , Li_2Se et Li_2Te compounds using the full potential linear augmented plane wave method (FP-LAPW).

For the structural and electronic properties calculation; we used the local density approximation (LDA) and the generalized gradient approximation (GGA) but for the optical properties in the equilibrium case and the pressure effect on the different properties studied; we used only the (GGA).

The equilibrium lattice parameter is in good agreement with the experimental results, the results obtained for structure band show that our compounds are indirect gap semi-conductors.

The decomposition of optical spectrum gives the peaks positions in the spectrum and the different contributions interbands transitions in the Brillouin zone.

The displacement of the peaks under pressure towards higher energy, confirms the increase of the absorption thresholds and the widening of the majority of energy.

Key words : Semi-conductors. Structural, electronic, optical properties. DFT. Pressure.

ملخص:

نقدم نتائج حسابات المبدأ الأول الخاصة بدراسة الخصائص البنيوية، الإلكترونية والخصائص للمركبات Li_2S .

Li_2Te و Li_2Se باستخدام (FP-LAPW)

من أجل الخصائص البنيوية والإلكترونية استعملنا التقريبيين : الكثافة المحلية (LDA) و التدرج المعموم (GGA) لتعيين كمون التبادل و التعلق، أما بالنسبة للخصائص الضوئية في حالة التوازن و دراسة مختلف الخصائص الخاصة بهذا العمل تحسب تأثير الضغط احتفينا باستخدام تقريب التدرج المعموم (GGA)

نأخذ النتيجة على توافق مع النتائج التجريبية المتوفرة.

النتائج المتحصل عليها و الخاصة بالخصائص الإلكترونية تبين أن مركباتنا هي أنصاف نواقل ذات فجوة طاقة غير مباشرة.

تقنية تحليل الطيف الضوئي تحطينا مواقع القمم و مساهمة مختلف الانتقالات البين محاسبة داخل منطقة بريلوين.

تغير مواقع القمم تحسب تأثير الضغط إلى جهة الطاقات المرتفعة يعود إلى زيادة كثبة الامتصاص واتساع معظم الفجوات الطاقية.

الكلمات المفتاح: أنصاف النواقل، خصائص بنيوية، إلكترونية، ضوئية، DFT، الضغط.

Sommaire :

Introduction générale.....	1
Références.....	3

Chapitre 1 : Propriétés des solides

Introduction.....	4
1.1 Structure cristalline.....	4
1.1.1 Réseau de Bravais.....	5
1.1.2 La maille primitive (élémentaire).....	5
1.1.3 Maille de Wigner Seitz.....	5
1.1.4 La symétrie dans les cristaux.....	6
1.1.5 Réseau réciproque.....	6
1.1.6 Volume de la maille élémentaire dans le réseau réciproque.....	7
1.1.7 Zone de Brillouin.....	7
1.2 Théorie des bandes	8
1.2.1 Densité d'états dans le réseau réciproque.....	8
1.2.2 La densité d'états en énergie.....	9
1.2.3 Théorème de Bloch.....	10
1.3 Les propriétés optiques.....	11
1.3.1 La fonction diélectrique.....	12
➤ Transitions directes.....	12
➤ Transitions indirectes.....	12
1.3.2 Les paramètres optiques.....	13
1.4 L'effet de la pression hydrostatique.....	15
Références.....	17

Chapitre 2 : Les méthodes de calcul

2.1 L'équation de Schrödinger.....	18
2.2 Approximation de Born-Oppenheimer.....	19
2.3 Approximation de Hartree-Fock.....	19
2.4 La théorie de la fonctionnelle de la densité.....	22
2.4.1 La densité électronique.....	23
2.4.2 Théorèmes de Hohenberg et Kohn.....	23
2.4.2.1 Le premier théorème.....	23
➤ Preuve du théorème 1.....	23
2.4.2.2 Le second théorème.....	24
➤ Preuve du théorème 2.....	24
2.4.3 Les équations de Kohn-Sham.....	26
2.4.4 L'approximation de la densité locale (LDA).....	27
2.4.5 L'approximation du gradient généralisé (GGA).....	29
2.4.6 La résolution des équations de Kohn-Sham.....	30
2.5 La méthode des liaisons fortes (Tight Binding).....	31
2.6 La méthode cellulaire.....	32
2.7 La méthode des ondes planes orthogonalisées (OPW).....	33
2.8 La méthode des pseudo potentiels.....	33
2.9 Le potentiel du réseau.....	34
2.10 L'approximation Muffin-tin.....	34
2.11 La méthode des orbitales muffin-tin linéarisées (LMTO).....	34
Références.....	36

Chapitre 3 : La méthode des ondes planes augmentées et linéarisées

(FP-LAPW)

3.1 La méthode des ondes planes augmentées et linéarisées (FP-LAPW).....	38
3.1.1 La méthode APW.....	38
3.1.2 Principe de la méthode FP-LAPW.....	40
3.1.3 Les rôles des énergies de linéarisation (E_l).....	42
3.1.4 Construction des fonctions radiales.....	42
3.1.4.1 Les fonctions radiales non relativistes.....	42
3.1.4.2 Les fonctions radiales relativistes.....	44
3.1.5 Détermination des coefficients A_{lm} et B_{lm}	48
3.1.6 La densité de charge et le potentiel.....	49
3.1.6.1 La construction des étoiles.....	50
3.1.6.2 La construction des harmoniques du réseau.....	51
3.1.6.3 Détermination des potentiels.....	53
➤ La résolution de l'équation de Poisson.....	53
➤ Potentiel d'échange et de corrélation.....	55
3.1.7 Les équations variationnelles.....	56
3.1.8 La densité de charge de valence.....	57
3.1.9 Ionicité.....	59
3.1.10 Amélioration de la méthode FP-LAPW.....	59
3.2 Le code Wien 2K.....	59
Références.....	62

Chapitre 4 : Résultats et discussion

4.1 Détails de calculs.....	63
4.2 Les propriétés structurales	65
4.3 Les propriétés électroniques.....	70
4.3.1 Structure de bandes et densité d'états.....	70
4.3.2 Densité de charge de valence.....	79
4.4 Les propriétés optiques.....	81
4.5 L'effet de la pression hydrostatique sur les différentes propriétés.....	96
4.5.1 Les propriétés électroniques.....	97
4.5.2 Les propriétés optiques.....	104
Références.....	109
Conclusion générale.....	110

Liste des figures

Figures	Titres	Pages
2.1	Diagramme de la fonctionnelle de la densité (DFT)	31
3.1	Potentiel muffin-tin	38
3.2	Construction des étoiles	51
3.3	La construction des harmoniques du réseau	53
3.4	La résolution de l'équation de Poisson par la méthode du pseudo-charge	55
3.5	Calcul du potentiel d'échange et de corrélation	56
3.6	Le code Wien 2k	61
4.1	La structure anti-fluorite du composé Li_2S .	63
4.2	La variation de l'énergie totale en fonction du volume pour le composé Li_2S	66
4.3	La variation de l'énergie totale en fonction du volume pour le composé Li_2Se	67
4.4	La variation de l'énergie totale en fonction du volume pour le composé Li_2Te	68
4.5	La structure de bandes du composé Li_2S a gauche et la densité d'états totale à droite.	71
4.6	La structure de bandes du composé Li_2Se a gauche et la densité d'états totale à droite	72
4.7	La structure de bandes du composé Li_2Te a gauche et la densité d'états totale à droite	73
4.8	La densité d'états partielle du composé Li_2S	75
4.9	La densité d'états partielle du composé Li_2Se	76
4.10	La densité d'états partielle du composé Li_2Te	77
4.11	Contours de la densité de charge de valence dans le plan (110) pour Li_2S	79
4.12	Contours de la densité de charge de valence dans le plan (110) pour Li_2Se	80
4.13	Contours de la densité de charge de valence dans le plan (110) pour Li_2Te	80
4.14	La variation de la partie imaginaire de la fonction diélectrique en fonction de l'énergie du photon à gauche et la structure de bandes de transition à droite pour Li_2S	83
4.15	La variation de la partie imaginaire de la fonction diélectrique en fonction de l'énergie du photon à gauche et la structure de bandes de transition à droite pour Li_2Se	83
4.16	La variation de la partie imaginaire de la fonction diélectrique en fonction de l'énergie du photon à gauche et la structure de bandes de transition à droite pour Li_2Te	84
4.17	La variation du coefficient d'absorption en fonction de l'énergie pour les trois composés Li_2S , Li_2Se et Li_2Te	86
4.18	La variation de la partie réelle de la fonction diélectrique en fonction de l'énergie pour les trois composés	88
4.19	La variation de l'indice de réfraction en fonction de l'énergie pour les 3 composés Li_2S , Li_2Se et Li_2Te	90

4.20	La variation du coefficient d'extinction en fonction de l'énergie pour les trois composés Li_2S , Li_2Se et Li_2Te	91
4.21	La variation de la réflectivité en fonction de l'énergie pour les trois composés Li_2S , Li_2Se et Li_2Te	92
4.22	La perte d'énergie pour les trois composés Li_2S , Li_2Se et Li_2Te .	93
4.23	L'équation d'état P(V) pour les trois composés Li_2S , Li_2Se et Li_2Te	96
4.24	La structure de bande pour le Li_2S à l'équilibre et sous pression $P=12.56$ GPa.	97
4.25	La structure de bande pour le Li_2Se à l'équilibre et sous pression $P=12.65$ GPa.	98
4.26	La structure de bande pour le Li_2Te à l'équilibre et sous pression $P=14.19$ GPa	98
4.27	La densité d'états totale de Li_2S , Li_2Se et Li_2Te à l'équilibre et sous pression	100
4.28	La variation des gaps d'énergie en fonction de la pression pour les trois composés Li_2S , Li_2Se et Li_2Te	101
4.29	La variation de la partie imaginaire en fonction de l'énergie des photons à l'équilibre et sous pression pour les trois composés Li_2S , Li_2Se et Li_2Te	104
4.30	La variation de la partie réelle en fonction de l'énergie des photons à l'équilibre et sous pression pour les trois composés Li_2S , Li_2Se et Li_2Te	105
4.31	La variation de l'indice de réfraction (n) à gauche et le coefficient d'extinction (k) à droite en fonction de l'énergie du photon pour Li_2S , Li_2Se et Li_2Te	106
4.32	La variation de la réflectivité à gauche et le coefficient d'absorption à droite en fonction de l'énergie du photon pour Li_2S , Li_2Se et Li_2Te	107
4.33	La variation de la perte d'énergie en fonction de l'énergie du photon pour Li_2S , Li_2Se et Li_2Te	108

Liste des tableaux

Tableau	Titres	Pages
4.1	Les caractéristiques des éléments Li, S, Se et Te .	64
4.2	Le paramètre du réseau a (\AA^0), le module de compressibilité B (GPa), et sa dérivée pour le composé Li_2S .	69
4.3	Le paramètre du réseau a (\AA^0), le module de compressibilité B (GPa), et sa dérivée pour le composé Li_2Se .	69
4.4	Le paramètre du réseau a (\AA^0), le module de compressibilité B (GPa), et sa dérivée pour le composé Li_2Te .	70
4.5	Les gaps d'énergie (Γ - Γ , Γ -X et Γ -L) des composés Li_2S , Li_2Se et Li_2Te ainsi que d'autres résultats théoriques.	78
4.6	Les positions des pics et les transitions principales pour Li_2S	84
4.7	Les positions des pics et les transitions principales pour Li_2Se	85
4.8	Les positions des pics et les transitions principales pour Li_2Te	85
4.9	La largeur de la bande de valence et celle des plus hautes bandes pour Li_2S , Li_2Se et Li_2Te	99
4.10	Les valeurs des coefficients linéaires et quadratiques de pression ainsi que les coefficients de volume des composés étudiés pour les transitions principales (Γ - Γ , Γ -X et Γ -L).	103

Introduction générale

Introduction générale :

Les matériaux ont de tout temps défini le niveau du développement de notre civilisation. Les premiers pas de l'humanité ont été marqués par l'âge de la pierre, du bronze et du fer. Aujourd'hui, ils jouent un rôle déterminant dans toutes les mutations technologiques.

Quelque soit sa spécialité, l'ingénieur ne peut ni concevoir ni construire de nouveaux objets sans tenir compte des propriétés des matériaux qui limitent les performances des machines et des équipements. Les propriétés des matériaux sont définies par la nature des liaisons chimiques, l'arrangement atomique et la microstructure.

L'étude des relations entre l'organisation à l'échelle atomique, la microstructure et les propriétés des matériaux, constitue le domaine de la science des matériaux dépendant également de leur disponibilité, de leur coût et de leurs méthodes de synthèse et de fabrication. L'emploi des matériaux est aussi conditionné par les méthodes de transformation, leur facilité de mise en forme et leur compatibilité avec l'environnement [1]

La découverte des semi conducteurs est l'une des grandes percées scientifiques et technologiques du 20^{ème} siècle. Elle a induit une mutation majeure de notre économie, peut être de notre civilisation. Ils sont depuis les dernières décennies l'objet de très importantes recherches, ceci non seulement en raison de leur intérêt propre mais encore des applications sont en effet innombrables : Redresseurs, transistors, lasers, cellules photo-électriques, magnétomètre, photopiles solaires....

Tous ce développement industriel n'a pu exister que parce que la physique avait permis de comprendre les propriétés spécifiques des semi conducteurs [2] qui sont définis dans le vaste domaine de la physique des solides par leur conductivité intermédiaire entre celle des métaux et celle des isolants, et surtout par sa dépendance en température ; la conductivité est thermiquement activée[3].

Récemment, il y a un intérêt considérable aux semi conducteurs étudiés dans ce travail connus sous le nom des chalcogénures (le soufre, le sélénium et la tellure) d'un métal alcalin (lithium) dû à leur utilité technologique : dispositifs de haute capacité de stockage d'énergie pour véhicules routiers électriques, source d'énergie pour les appareils électroniques portables, les PC, des piles à combustible, des détecteurs de gaz, des appareils ultra-violets pour la technologie spatiale, dans le soutien des réactions catalytiques, l'amélioration de l'oxydation des surfaces des semi conducteurs et des batteries solides [4].

A titre d'exemple, les nouvelles batteries de type lithium-soufre ont remplacé celles de lithium-ion, un laboratoire à l'université de Waterloo au Canada (L'équipe de Linda Nazar et ses collaborateurs) vient en effet de mettre au point un prototype d'une telle batterie très prometteuse.

Ces nouvelles batteries sont moins coûteuses et peuvent emmagasiner et libérer plus de 3 fois l'énergie des batteries lithium-ion classiques à cause du soufre qui sert de cathodes et qui est moins coûteux que les autres matériaux utilisés actuellement dans les batteries au lithium. Il a montré un fort potentiel en tant que compagnon idéal pour la création d'une batterie rechargeable sûre à faible coût et de longue durée.

Seulement quelques travaux expérimentaux ont été dévoués pour explorer les propriétés physiques de ces composés car ils ont concentré sur les propriétés élastiques et la transformation de phase. Mais, en ce qui concerne les travaux théoriques :

On cite le travail de Li Chanot et al [5] et Buehrer et al [6] qui ont calculé les propriétés structurales et élastiques.

Les propriétés structurales, électroniques et élastiques du Li_2S ont été étudiées par Premlata Pardit et al [7].

Récemment, Khachai et al [8] ont calculé les constantes électroniques et leurs dérivées par rapport à la pression ainsi que les propriétés électroniques et optiques de Li_2S sous pression.

Zhuravlev et al [9] ont discuté la structure des bandes électroniques de Li_2S qui a été faite par Eithiraj et al [10]. Les propriétés électroniques et optiques de Li_2Se et Li_2Te ont été étudiées par S.M.Alay et al [11].

Ces trois composés Li_2S , Li_2Se et Li_2Te sont caractérisés par leur large gap d'énergie et leur haute conductivité ionique [12].

Ce mémoire comprend quatre chapitres avec une introduction et une conclusion générale.

-Le 1^{er} chapitre est consacré aux notions fondamentales de la structure cristalline, la théorie de bande, les propriétés optiques et un bref rappel sur l'effet de la pression sur les différentes propriétés des solides.

-Le 2^{ème} chapitre décrit les différentes méthodes de calcul dans le cadre de la DFT.

-Le 3^{ème} chapitre est consacré au formalisme de la méthode des ondes planes augmentées et linéaires utilisée dans cette étude.

-Le quatrième et dernier chapitre contient les résultats de nos calculs *ab initio* et leurs interprétations.

Références :

- [1] Maurice Gerl, Jean-Paul Issi. *Physique des matériaux*. PPUR 1997.
- [2] Bernard SAPOVAL, Claudine Hermann, *Physique des semi-conducteurs*. Ellipses 1990.
- [3] JeanP.Mercier, Gérald Zambelli, Wilfried Kurz. *Traité des matériaux 1 : Introduction à la Science des matériaux*.PPUR 3^{ème}ed. 1999.
- [4] R.Khachai,H Khenata,A.Bouhemadou,A.Haddou,Ali H Reshak,B.Amrani,D Rached and H soudini.J.Phys. :Condens.Matter 21 (2009) 095404 (9pp).
- [5] Lichanot A, Apra E & R Dovesi, Phys Status Solidi (b), 177 (1993) 157.
- [6] Buehrer W & Bill H, J Phys C, 13 (1980) 5495.
- [7] Premlata Pandit *,Bipul Rakshit &Sankar P Sanyal.Indian Journal of Pure & Applied Physics.Vol.47,November 2009,pp.804-807.
- [8] Bouhemadou A.Khenata R ,Zegrar F,Sahnoun M,Baltache H,Reshak AH (2006) Comput Mater Sci 38 :263.
- [9] Zhuravlev YN, Kosobutskii AB & Poplavnoi AS, Russ Phys J, 48 (2005) 138.
- [10] Eithiraj RD, Jaiganesh G, G & Kalpana Rajagopalan M, Phys status solidi B,244 (2007) 1337.
- [11] Alay-e-Abbas SM, Sabir N, Saeed Y, Shaukat A (2010) J Alloys Compd 503:10.
- [12] S.M Alay-e-Abbas.A.Shaukat.J Mater Sci (2011) 46:1027-1037.

Chapitre 1 :

Propriétés des solides

Introduction :

Il existe dans la nature quatre états de la matière : Gaz, plasma, fluide et solide. Leur différence vient des différentes interactions qui existent entre les atomes (ou les molécules) formant le corps considéré. Ces interactions résultent des forces de différents types :

-Forces d'échange quantique : qui apparaissent pour des distances interatomiques extrêmement faibles (quelques Å , $1\text{Å} = 10^{-10}$)

-Forces électrostatiques.

-Forces magnétiques.

L'ordre gaz –plasma-fluide-solide, correspond à une intensité croissante des interactions, c.-à-d à une décroissance des distances interatomiques et une croissance de la concentration.

Dans les solides, ce sont des forces d'échange qui sont responsables de la formation d'une structure. Les solides peuvent être cristallins ou amorphes. Dans les matériaux amorphes, les atomes ou molécules sont liés chimiquement sans ordre géométrique particulier. Par contre un solide cristallin est décrit par sa structure cristalline.

1.1. La structure cristalline :

Elle est décrite par les paramètres de son réseau de Bravais, de son groupe d'espace et la position des atomes dans la maille. Ces atomes se répètent dans l'espace sous l'action des opérations de symétrie du groupe d'espace et forment ainsi la structure cristalline. Cette structure est un concept fondamental pour de nombreux domaines de la science et de la technologie.

$$\text{STRUCTURE CRISTALLINE} = \text{RESEAU} + \text{BASE}$$

Alors, le solide cristallin est constitué par la répétition périodique dans les trois dimensions de l'espace d'un motif atomique ou moléculaire, la périodicité de la structure d'un cristal est donc représentée par un ensemble de points régulièrement disposés, cet ensemble est appelé *le réseau cristallin* et les points qui le constituent sont appelés « *nœuds* » du réseau. La régularité de l'ordre géométrique s'étend sur des distances grandes par rapport aux distances atomiques, on peut donc représenter un solide cristallin par un potentiel périodique qui tient compte des atomes ionisés, appelés parfois cœurs ioniques, et des charges électroniques.

1.1.1 Réseau de Bravais :

C'est un réseau de nœuds obtenu par translation suivant les vecteurs de base à partir d'un nœud unique. Les réseaux de Bravais sont classés en quatorze types en trois dimensions (cinq types en deux dimensions), et représentent la périodicité de la structure cristalline.

Le réseau de Bravais décrit la symétrie de translation du cristal mais il ne dit rien sur la nature de cristal. Celle-ci est définie par l'ensemble de points constituant un réseau de Bravais est donné par :

$$\vec{R} = n_1 \vec{a}_1 + n_2 \vec{a}_2 + n_3 \vec{a}_3 \quad (1.1)$$

Où : les \vec{a}_1, \vec{a}_2 et \vec{a}_3 sont des vecteurs quelconques n'appartiennent pas tous à un même plan, les n_1, n_2 et n_3 sont des entiers.

1.1.2. La maille primitive (élémentaire) :

C'est le parallélépipède construit sur les trois vecteurs de translation fondamentaux \vec{a}, \vec{b} et \vec{c} de volume minimal $v = \vec{a}(\vec{b} \wedge \vec{c})$

Où : \vec{a}, \vec{b} et \vec{c} sont les vecteurs primitifs.

Alors, la maille est définie par les trois vecteurs : \vec{a}, \vec{b} et \vec{c} qui sont linéairement indépendants. Le choix de ces trois vecteurs n'est pas unique, on peut donc définir plusieurs mailles élémentaires qui pourront plus au moins bien montrer la symétrie du réseau. On utilise généralement les paramètres de mailles.

i) Les longueurs des vecteurs : \vec{a}, \vec{b} et \vec{c}

ii) Les angles formés entre eux α, β et γ

La répétition périodique de cette maille primitive dans les trois dimensions de l'espace suffit à reproduire l'intégralité du réseau et de la structure.

[Quand on translate cette maille sur les vecteurs primitifs ; elle remplit tout l'espace]

Une maille primitive ne peut contenir qu'un seul nœud [1.2], soit une seule base. Il s'ensuit que si (n) est la densité de points dans le réseau et v le volume de la maille primitive, alors $n v = 1$, ainsi $v = 1/n$ (ce résultat est valable pour toute maille élémentaire). Le volume de la maille élémentaire est indépendant du choix de la maille élémentaire) [1].

1.1.3. Maille de Wigner Seitz :

C'est une maille élémentaire possédant la symétrie complète du réseau de Bravais. [1]. Pour l'obtenir, il faut choisir un nœud du réseau puis le relier à tous ces proches voisins puis il faut tracer les plans médiateurs à ces segments. Les plans découpent un certain volume autour du nœud considéré. L'opération est répétée avec les seconds, troisièmes...etc, proches voisins jusqu'à ce que le volume découpé soit le plus petit. Ce petit volume est la maille de Wigner Seitz.

Dans certains cristaux, la maille élémentaire définie ne rend pas compte des symétries du cristal qu'elle engendre. Par contre certaines mailles multiples possèdent les symétries du cristal. Une telle maille est appelée « Maille conventionnelle ».

1.1.4. La symétrie dans les cristaux :

On définit une opération de symétrie comme toute opération qui laisse la structure cristalline identique à elle-même (invariante) [2]. L'ensemble de ces opérations de symétrie est appelée « groupe de symétrie » ou « groupe d'espace ».

-Les opérations du groupe de symétrie comprennent toutes les translations engendrées par les vecteurs de réseau. [1] de plus, il y a eu général ce qu'on appelle les groupes ponctuels comme la rotation (autour d'un axe) la réflexion (par rapport à un plan) et l'inversion (par rapport à un point). [2]

-Comme il existe d'autres opérations de symétrie composées telle que : La réflexion suivie d'une translation. La rotation suivie d'une inversion...etc.

1.1.5. Réseau réciproque :

On associe à chaque structure deux réseaux importants, le réseau direct ou de Bravais qui correspond à l'espace réel ou physique, dont les vecteurs: \vec{a} , \vec{b} et \vec{c} ont la dimension d'une longueur ; et un réseau qui correspond à l'espace des vecteurs d'onde ; c'est le réseau réciproque.

Soit un réseau de Bravais et une onde plane $e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}}$ tel que \vec{k} est arbitraire. $e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}}$ ne possède pas la périodicité du réseau de Bravais mais elle l'aura pour certaines valeurs de \vec{k} .

L'ensemble de tous les vecteurs \vec{k} qui donnent des ondes planes avec une périodicité égale à celle du réseau de Bravais est appelé « réseau réciproque »

$$e^{i\vec{k}\cdot(\vec{r}+\vec{R})} = e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}} \Rightarrow e^{i\vec{k}\cdot\vec{R}} = 1, \forall \vec{R} \text{ appartenant au réseau de Bravais} \quad (1.2)$$

Si \vec{a}, \vec{b} et \vec{c} sont les vecteurs fondamentaux du réseau de Bravais, alors les trois vecteurs primitifs qui engendrent le réseau réciproque sont :

$$\vec{b}_1 = 2\pi \frac{\vec{a}_2 \wedge \vec{a}_3}{\vec{a}_1 \cdot (\vec{a}_2 \wedge \vec{a}_3)} \quad (1.3)$$

$$\vec{b}_2 = 2\pi \frac{\vec{a}_3 \wedge \vec{a}_1}{\vec{a}_1 \cdot (\vec{a}_2 \wedge \vec{a}_3)}$$

$$\vec{b}_3 = 2\pi \frac{\vec{a}_1 \wedge \vec{a}_2}{\vec{a}_1 \cdot (\vec{a}_2 \wedge \vec{a}_3)}$$

On note que $\vec{b}_i \cdot \vec{a}_j = 2\pi \delta_{ij}$ $\begin{cases} \delta_{ij} = 0 \text{ si } i \neq j \\ \delta_{ij} = 1 \text{ si } i = j \end{cases}$

Où δ_{ij} est le symbole de Kronecker.

1.1.6. Volume de la maille élémentaire du RR :

La maille élémentaire du RR est le parallélépipède formé par les vecteurs \vec{b}_1, \vec{b}_2 et \vec{b}_3 . Son volume est le module du produit

$$\text{mixte : } V^* = (\vec{b}_1 \cdot \vec{b}_2 \wedge \vec{b}_3) = \frac{(2\pi)^3}{v} \quad (1.4)$$

1.1.7. Zone de Brillouin :

La maille élémentaire de Wigner Seitz du réseau réciproque est le plus petit volume entièrement compris entre les plans médiateurs des vecteurs du réseau à partir de l'origine. Dans ce cas cette maille est dite.

La première zone de Brillouin [2].comme on peut la définir comme l'ensemble de l'espace des \vec{k} des points se trouvant plus près de $k=0$ que n'importe quel point du réseau réciproque sans traverser aucun plan de Brillouin.

Les zones de Brillouin d'ordre supérieur sont des régions limitées par les plans de Bragg.

1.2. Théorie de bandes :

Habituellement, la représentation standard d'un électron est l'image de l'électron «au repos», dans le vide ou dans un atome. Sa charge vaut $-|e| = -1,602 \times 10^{-19} \text{C}$ et sa masse au repos $m_0 = 0,91 \times 10^{-30} \text{kg}$. Son état est décrit par une fonction d'onde quantique, par exemple une fonction d'onde atomique, solution de l'équation de Schrödinger avec un potentiel coulombien. Un solide est constitué d'atomes et ce sont les électrons fournis par ces atomes, en particulier les électrons de valence, qui sont responsables des propriétés électroniques des solides. Les propriétés électroniques des solides sont interprétées avec succès sur la base du modèle des bandes d'énergie [3]

On sait que dans un atome isolé, c.à.d. très éloigné des autres atomes comme c'est le cas dans les gaz, les électrons occupent des niveaux d'énergie bien déterminés ; la différence d'énergie ($E_1 - E_2$) entre deux niveaux correspond à la fréquence bien déterminée d'une radiation dans un spectre de raies $E_1 - E_2 = h\nu$, h : constante de Planck.

Il n'en est plus de même lorsque les atomes sont très voisins comme ceux d'un solide. En effet, quand on rapproche les atomes pour former un solide, les niveaux atomiques discrets se modifient et s'élargissent pour former des bandes d'énergie continues en définissant ainsi de niveaux d'états d'énergie pour les électrons. Mais ce nombre d'états n'est pas infini. S'il ya N atomes formants le solide, il y aura au maximum $2N$ électrons (Principe de Pauli) dans une bande d'énergie permise. Certaines bandes sont complètement occupées par les électrons, d'autres sont vides, d'autres sont partiellement occupées. On distingue alors :

- La bande de valence qui est la dernière, elle est complètement pleine.

La bande interdite qui correspond à des énergies que l'électron ne peut avoir.

- La bande de conduction qui correspond en quelque sorte aux niveaux d'ionisation des atomes où les électrons sont faiblement liés au noyau. Si cette bande est vide, le corps est isolant, si elle comporte des charges ; le corps est un conducteur [4].

1.2.1. Densité d'états dans le réseau réciproque :

Les conditions aux limites de Born-Von-Karman définissent une densité d'états uniforme de l'espace des vecteurs d'onde \vec{k} . En effet, si on prend l'exemple d'un cristal de dimensions macroscopiques L_x, L_y, L_z les vecteurs d'onde accessibles ont pour composantes :

$$k_i = l_i \frac{2\pi}{L_i} \text{ avec } i=x,y,z \quad (1.5)$$

l_i sont des entiers relatifs éventuellement nuls.

A chaque vecteur d'onde correspond deux états de spin. Le nombre d'états accessibles dans un volume $d^3\vec{k}$ de l'espace réciproque supposé grand devant le volume

$$(2\pi)^3/L_x L_y L_z \text{ par état orbital vaut donc : } 2 \times \frac{L_x L_y L_z}{(2\pi)^3} d^3\vec{k} = n(\vec{k}) d^3\vec{k} \quad (1.6)$$

Spin \times nombre d'états orbitaux

Le nombre d'états orbitaux contenu dans une bande est égale au nombre de cellules élémentaires que contient le cristal indépendamment du nombre d'atomes par cellule élémentaire.

1.2.2. La densité d'états en énergie :

La densité d'états $n(E)$ est définie comme le nombre des dN d'états de la bande n dont l'énergie est comprise entre E et $E+dE$, correspondant à des vecteurs d'onde \vec{k} et $\vec{k} + d\vec{k}$, alors, on a :

$$dN = n(E)dE = \int_{\delta v(E)} g(\vec{k}) d^3\vec{k} = \frac{L_x L_y L_z}{4\pi^3} \int_{\delta v(E)} d^3\vec{k} \quad (1.7)$$

$n(E)$: densité d'états en énergie.

$\delta v(E)$: Le volume de l'espace réciproque contenu dans la surface $S(E)$ et la surface $S(E+dE)$.

Si nous avons un électron qui se déplace dans l'espace à trois dimensions (l'électron libre), le volume $\delta v(E)$ entre deux sphères d'énergie constante est $4\pi k^2 dk$, la relation (1.7) s'écrit alors :

$$2 \left(\frac{L}{2\pi} \right)^3 4\pi k^2 dk = n(E)dE \quad (1.8)$$

Et on obtient :

$$n(E) = 4\pi \left(\frac{L}{h} \right)^3 (2m)^{3/2} \sqrt{E} \quad (1.9)$$

Pour un électron dans un solide périodique, la relation de dispersion n'a pas en général de forme analytique simple. L'élément du volume $\delta v(E)$ peut se décomposer

en dS^2 , aire élémentaire sur $S(E)$, multiplié par la distance selon la normale à la surface :

$$\begin{aligned} d^3k &= d^2S \cdot \frac{dk}{dE} dE \\ &= d^2S \cdot \frac{1}{|\nabla_k E|} dE \end{aligned} \quad (1.10)$$

De sorte que, compte tenu du spin

$$n(E) = \frac{L_x L_y L_z}{4\pi^3} \int_{S(E)} \frac{d^2S}{|\nabla_k E|} \quad (1.11)$$

Dés qu'on peut, au voisinage du minimum E_c de la bande de conduction, définir une masse effective isotrope m_e , la densité d'états au voisinage de E_c se déduit directement de l'expression pour l'électron libre, en substituant m_e à m .

$$n(E) = 4\pi \left(\frac{L}{h} \right)^3 (2m_e)^{3/2} \sqrt{E - E_c} \quad (1.12)$$

Alors, la densité d'états correspond au nombre d'états permis par unité du volume.

1.2.3. Théorème de Bloch :

Les solutions de l'équation de Schrödinger :

$$\left[\frac{P^2}{2m} + V(\vec{r}) \right] \psi = E \psi \quad (1.13)$$

Dans lesquelles le potentiel $V(\vec{r})$ a la périodicité du cristal, portent le nom « Fonctions de Bloch » sont de la forme :

$$\psi_{n,\vec{k}}(\vec{r}) = e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}} U_{n,\vec{k}}(\vec{r}) \quad (1.14)$$

Où la fonction $U_{n,\vec{k}}$ est périodique dans le réseau direct :

$$U_{n,\vec{k}}(\vec{r} + \vec{R}) = U_{n,\vec{k}}(\vec{r}) \quad (1.15)$$

Un état est donc repéré par quatre nombres quantiques, n et les trois composantes du vecteur \vec{k} , en conséquence de cette dernière relation ; on obtient :

$$\psi_{n,\vec{k}}(\vec{r} + \vec{R}) = e^{i\vec{k} \cdot \vec{R}} \psi_{n,\vec{k}}(\vec{r}) \quad (1.16)$$

Pour tout R appartenant au réseau de Bravais.

Lorsque l'indice k varie ; les valeurs propres de l'énergie décrivent pour chaque valeur entière de n une « bande d'énergie ». Chaque fois qu'il n'y a aucun recouvrement en énergie entre bandes d'indices n différents, il apparaît des bandes d'énergie dans lesquelles n'existe aucune valeur stationnaire $E_{n,k}$. Ce sont des bandes interdites.

Les deux nombres quantiques n et k , de part leur définition, ont des significations très différentes. L'indice de bande n est un nombre entier. Les valeurs accessibles du vecteur d'onde k sont déterminées par les conditions aux limites de Born-Von Karman (ou condition aux limites périodiques qui consistent à boucler par l'esprit la chaîne sur elle-même)

$$\psi(\vec{r} + n_i \vec{a}_i) = \psi(\vec{r}) \quad (1.17)$$

Où

Les n_i sont des nombres entiers

Les a_i sont des vecteurs primitifs du réseau de Bravais.

Alors, imposant à k les valeurs quantifiées suivantes :

$$k = l_x \frac{2\pi}{Na} \quad (l_x : \text{Entier}) \quad (1.18)$$

Les énergies $E_{n,k}$ des états de Bloch sont des fonctions périodiques de k . Il y a donc deux façons équivalentes de repérer les états propres du hamiltonien du cristal, en se fondant sur la périodicité des solutions de ce hamiltonien, on peut se limiter pour la variation de k à l'intervalle $\left[-\frac{\pi}{a}, \frac{\pi}{a}\right]$, pour chaque valeur de k dans cet intervalle il existe des solutions discrètes indicées par le nombre entier n . On dit qu'on travaille dans la zone réduite.

Au contraire, on peut ne garder dans les courbes $E(k)$ qu'une branche par valeur k : La plus basse pour $-\frac{\pi}{a} \leq |k| < \frac{\pi}{a}$, la seconde pour $\frac{\pi}{a} < |k| \leq \frac{2\pi}{a}$; et ainsi de suite ; alors on parle de la zone étendue [5].

1.3 Les propriétés optiques :

A l'aide de la mécanique quantique, les phénomènes optiques sont interprétés en termes de transitions électroniques induites par le champ électromagnétique entre les états stationnaires du système. On parle d'interactions entre le matériau et les photons absorbés ou émis lors des transitions caractérisées par une certaine probabilité.

La probabilité de transition détermine le coefficient d'absorption optique qui représente l'énergie absorbée par unité de volume divisée par le flux. Le rayonnement ϵ -m est absorbé lorsque l'énergie $\hbar\omega$ d'un photon est prise par un électron pour passer de la bande de valence à la bande de conduction.

Si l'énergie du photon est inférieure à la longueur de la bande interdite, les transitions ne sont possibles que par l'intermédiaire d'états localisés dans la bande interdite (défauts, impuretés, surfaces). Le phénomène inverse d'émission correspond à la création d'un photon dont l'énergie $\hbar\omega$ est libérée par une transition d'un électron de la bande de conduction dans la bande de valence [3].

1.3.1. La fonction diélectrique :

Dans les matériaux solides, les différentes transitions interbandes et intrabandes optiques sont possibles. Pour les identifier, il faut connaître les composantes du tenseur de la fonction diélectrique $\epsilon(\omega)$. Les transitions intrabandes sont seulement importantes dans le cas des métaux, alors que les transitions interbandes peuvent aller plus loin et être divisées en :

➤ *Transitions directes :*

Dans les semi-conducteurs à gap direct, les transitions électroniques entre les extrema des bandes de valence et bandes de conduction (maximum de la bande de valence et minimum de la bande de conduction) sont verticales, elles obéissent à la règle de conservation des vecteurs k et elles sont radiatives (Une transition électronique induite par l'absorption ou l'émission d'un photon est dite « radiative »)

➤ *Transitions indirectes :*

Dans les semi-conducteurs à gap indirecte, les transitions sont obliques et par conséquent ; elles sont non radiatives [6].

Habituellement, on néglige les transitions interbandes indirectes car elles ne contribuent pas à la fonction diélectrique $\epsilon(\omega) = \epsilon_1(\omega) + i\epsilon_2(\omega)$. A titre d'exemple ; les chalcogénures de dilithium ont une symétrie cubique et peuvent être traités comme isotropes dans les relations de propagation de la lumière. Alors pour caractériser les propriétés optiques linéaires; on doit seulement calculer une seule composante du tenseur diélectrique.

La partie imaginaire de la fonction diélectrique dépendante de la fréquence (ω) d'un photon incident qui traduit l'absorption du matériau est donnée par :

$$\varepsilon_2(\omega) = \frac{4\pi^2 e^2}{m^2 \omega^2} \sum_{i,j} \int |\langle i|M|j \rangle|^2 (f_i(1-f_j)) \delta(E_f - E_i - \hbar\omega) d^3k \quad (1.19)$$

Où m et e sont la masse et la charge d'un électron respectivement, ω est la fréquence du photon, les $\langle i|M|j \rangle$ représentent les composants de la matrice du moment dipolaire, i et j sont l'état initial et final respectivement, f_i est la distribution de Fermi du $i^{\text{ème}}$ état et E_i est l'énergie de l'électron du $i^{\text{ème}}$ état. Le produit $|\langle i|M|j \rangle|^2 f_i(1-f_j) = P_{vc}$ est l'élément de matrice représentant la probabilité de transition entre les états i de la bande de valence et les états j de la bande de conduction. La conservation de l'énergie au cours des transitions est représentée par la fonction de Dirac : $\delta(E_f - E_i - \hbar\omega)$.

La partie réelle ε_1 dite de dispersion (elle dépend de la longueur d'onde de la lumière) est obtenue à partir de la partie imaginaire en utilisant les relations de Kramers-Kronig[7] :

$$\varepsilon_1(\omega) = 1 + \frac{2}{\pi} P \int_0^\infty \frac{\omega' \varepsilon_2(\omega')}{(\omega'^2 - \omega^2)} d\omega' \quad (1.20)$$

$$\varepsilon_2(\omega) = -\frac{2\omega}{\pi} P \int_0^\infty \frac{\varepsilon_1(\omega') - 1}{(\omega'^2 - \omega^2)} d\omega' \quad (1.21)$$

Où ω' est la variable d'intégration, P représente la valeur principale de l'intégrale de Cauchy.

En connaissant la partie réelle et la partie imaginaire de la fonction diélectrique, de différents paramètres optiques peuvent être calculés.

1.3.2. Les paramètres optiques :

L'indice de réfraction est la plus importante constante ($n=c/v$) où c est la vitesse de la lumière, en utilisant cette relation et les équations de Maxwell, on obtient la fameuse formule de Maxwell pour l'indice de réfraction d'une substance $n = \sqrt{\varepsilon_r \mu_r}$ où ε_r est la constante diélectrique statique ou la permittivité relative et μ_r est la perméabilité ; comme $\mu = 1$ pour les substances non magnétiques, on obtient $n = \sqrt{\varepsilon_r}$ qui est utile pour relier les propriétés diélectriques aux propriétés optiques des matériaux pour n'importe quelle fréquence d'une particule en question.

Comme ε_r dépend de la longueur d'onde de la lumière et l'indice de réfraction dépend aussi de cette dernière ; cette dépendance est la dispersion. En plus de la dispersion une onde électromagnétique se propageant ; perd son énergie en raison de différents mécanismes de perte comme la génération des phonons, la photo-génération,...

L'indice de réfraction devient complexe c.à.d. une fonction de la fréquence de l'onde lumineuse. Ce dernier est noté par N avec la partie réelle est l'indice de réfraction réel et la partie imaginaire k est le coefficient d'extinction .

$$N = n + jk \quad (1.22)$$

et on a :

$$\varepsilon_1(\omega) = n^2 - k^2 \quad (1.23)$$

et

$$\varepsilon_2(\omega) = 2nk \quad (1.24)$$

En termes explicites, n et k peuvent être écrits comme :

$$n(\omega) = \left(\frac{1}{2^2} \right) \left[\left(\varepsilon_1^2 + \varepsilon_2^2 \right)^{\frac{1}{2}} + \varepsilon_1 \right]^{\frac{1}{2}} \quad (1.25)$$

et on a aussi

$$n(\omega) = 1 + \frac{2}{\pi} P \int_0^{\infty} \frac{\omega' k(\omega')}{\omega' - \omega} d\omega' \quad (1.26)$$

$$k(\omega) = \left(\frac{1}{2^2} \right) \left[\left(\varepsilon_1^2 + \varepsilon_2^2 \right)^{\frac{1}{2}} - \varepsilon_1 \right]^{\frac{1}{2}} \quad (1.27)$$

et on a aussi

$$k(\omega) = -\frac{2\omega}{\pi} P \int_0^{\infty} \frac{n(\omega') - 1}{\omega' - \omega} d\omega' \quad (1.28)$$

Ces deux constantes peuvent être déterminées par la mesure de la réflectivité de la surface le, matériau comme une fonction de polarisation et angle d'incidence. Pour l'incidence normale, le coefficient de réflexion r est :

$$r = \frac{1 - N}{1 + N} = \frac{1 - (n + ik)}{1 + (n + ik)} \quad (1.29)$$

La réflectivité R est calculée à partir de la formule de Fresnel :

$$R(\omega) = \left| \frac{\sqrt{\varepsilon(\omega)} - 1}{\sqrt{\varepsilon(\omega)} + 1} \right|^2 \quad (1.30)$$

Le coefficient d'absorption R où l'absorption est un moyen de transférer l'énergie du champ incident vers le solide, l'absorption des photons conduit à la création des excitations élémentaires qui permettent aux électrons de transiter entre les états occupés et inoccupés. la fonction de la perte d'énergie L où cette dernière décrit l'interaction par laquelle l'énergie est perdue par un mouvement rapide d'un électron déplaçant dans le matériau .l'interaction peut inclure des transitions interbandes et intrabandes, des excitations de phonon,.... etc ; ont été explicitement calculés :

$$I(\omega) = 2\omega \left(\frac{[\varepsilon_1^2(\omega) + \varepsilon_2^2(\omega)]^{\frac{1}{2}} - \varepsilon_1(\omega)}{2} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (1.31)$$

$$L(\omega) = \frac{\varepsilon_2(\omega)}{\varepsilon_1^2(\omega) + \varepsilon_2^2(\omega)} \quad (1.32)$$

1.4. Effet de la pression hydrostatique :

L'activité humaine se développe naturellement, en s'appuyant sur l'existence des matériaux variés, naturels ou synthétiques, destinés à des applications technologiques, alors l'étude de leur comportement sous l'effet des perturbations extérieures est bien plus qu'une commodité. L'une de ces perturbations est la pression [6], qui est une notion physique fondamentale quand on peut la voir comme une force rapportée à la surface sur laquelle elle s'applique.

Généralement quand un corps est soumis à l'action de force extérieure, des contraintes s'établissent, par réaction, à l'intérieur de ce corps. Aux contraintes sont associées des déformations. La quantité de ces dernières dépend de celle de la force appliquée ainsi que sa direction.

Selon la direction de la force appliquée on distingue trois types de contraintes :

- Contrainte de traction : un matériau peut s'allonger si on lui applique une force de traction, ses dimensions augmentent.
- Contrainte de compression : si la direction de force est dans le sens opposé de celle de la traction, le matériau obéit à une compression qui conduit à une diminution de son volume total.
- Contrainte de torsion : dans ce cas le matériau est tordu, sa forme change avec le changement de son volume.

L'unité légale de contrainte est le pascal (Pa) qui correspond à 1 Newton par mètre carré. Comme cette unité est très petite on utilise ses multiples comme le (MPa) et le (GPa) [8].

Ces types de contrainte induisent une déformation dans la structure du matériau.

La déformation des matériaux a une importance capitale pour la mise en forme (Fabrication des pièces), la conception (résistance de la pièce en utilisation normale et la sécurité).

La capacité d'un matériau à se déformer ou à résister à la déformation dépend de deux choses :

- La forme du matériau.
- La nature du matériau et son élaboration.

Il existe deux déformations :

- Déformation élastique
- Déformation plastique.

On caractérise un matériau par trois couples de qualificatifs

- Souple/rigide : ceci caractérise l'élasticité, la capacité de l'objet à se déformer élastiquement de manière réversible.
- Fragile/ductile : ceci caractérise la ductilité, la capacité de l'objet à se déformer plastiquement de manière irréversible.
- Fragile/tenace : ceci caractérise la capacité à résister à la propagation d'une fissure, à absorber l'énergie d'un choc.

Références :

- [1] Neil. W. Ashcroft, N. David Mermin *Solid State Physics*, (Hault-Sannders International Editions), 1981.
- [2] A.Saidane.*Physique des semi-conducteurs*.O.P.U.1990.
- [3] Francis Levy. *Traite des matériaux 18 : Physique et technologie des semi-conducteurs*.PPUR 1994.
- [4] A.Boussatha, M.Mebarki, A,Bensaada.*Semi-conducteurs de la technologie aux dispositifs*.OPU1982-1983
- [5] Bernard SAPOVAL, Claudine Hermann, *Physique des semi-conducteurs*. Ellipses 1990.
- [6] Maurice Gerl, Jean-Paul Issi. *Physique des matériaux*. PPUR 1997.
- [7] J.Singh . *Optical Properties of condensed matter And Applications*. Wiley 2006.
- [8] Salmi Hanane. *L'effet de la pression sur les propriétés électroniques et optiques des composés LiMgX (X=N, P, As)*.Thèse de magister.Guelma 2008.

Chapitre 2 :

Les méthodes de calcul

2.1 L'équation de Schrödinger :

L'équation de base à résoudre pour décrire la structure électronique d'un système à plusieurs noyaux et électrons en interaction est l'équation établie par Erwin Schrödinger [1], qui s'écrit :

$$H\Psi(\{R_I, r_i\}) = E\Psi(\{R_I, r_i\}) \quad (2.1)$$

Où H est l'hamiltonien du système qui contient les opérateurs de

-L'énergie cinétique :

$$-\sum_i \frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_{r_i}^2 - \sum_I \frac{\hbar^2}{2M_I} \nabla_{R_I}^2 \quad (2.2)$$

Et de l'énergie potentielle qui est due aux interactions entre les électrons et les noyaux.

\hbar est la constante de Planck divisée par 2π

m_e est la masse de l'électron.

M_I est la masse du noyau I.

E est l'énergie du système.

$\psi(\{R_I, r_i\})$ Est la fonction d'onde qui décrit l'état du système

$\{R_I\}$ Sont les positions des noyaux.

$\{r_i\}$ Sont les variables qui décrivent les positions des électrons

Le terme qui résulte de la répulsion entre é-é est $\frac{e^2}{|r_i - r_j|}$

Où e : est la charge électronique.

Le terme qui résulte de la répulsion entre noyau-noyau $\frac{Z_I Z_J e^2}{|R_I - R_J|}$

Le terme qui résulte de l'attraction entre é « i » et un noyau « I » est $\frac{Z_I e^2}{|R_I - r_i|}$

$$H = -\sum_i \frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_{r_i}^2 - \sum_I \frac{\hbar^2}{2M_I} \nabla_{R_I}^2 - \sum_{iI} \frac{Z_I e^2}{|R_I - r_i|} + \frac{1}{2} \sum_{ij(i \neq j)} \frac{e^2}{|r_i - r_j|} + \frac{1}{2} \sum_{2IJ(I \neq J)} \frac{Z_I Z_J e^2}{|R_I - R_J|} \quad (2.3)$$

Analytiquement, la résolution de cette équation sous cette forme est trop complexe, pour simplifier sa résolution, de nombreuses méthodes approximatives ont été développées .

2.2 Approximation de Born-Oppenheimer :

Cette approximation de Born-Oppenheimer [2], qui est également connue sous le nom d'approximation adiabatique, consiste à découpler le mouvement des électrons de celui des noyaux, en estimant que leur mouvement est beaucoup plus lent que celui des électrons et de les considérer comme fixes (à cause de leur énorme masse), ce qui permet l'élimination de nombreux termes de l'équation de Schrödinger et l'hamiltonien devient :

$$H = -\sum_i \frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_{r_i}^2 - \sum_{iI} \frac{Z_I e^2}{|R_I - r_i|} + \frac{1}{2} \sum_{ij(i \neq j)} \frac{e^2}{|r_i - r_j|} \quad (2.4)$$

Cela est insuffisant pour résoudre l'équation de Schrödinger à cause de la complexité des interactions électron-électron, alors il fallait introduire d'autres approximations qui reformulent le problème à N particules en un problème à une particule.

2.3 Approximation de Hartree-Fock :

En général, le but de toutes les approximations sur l'hamiltonien à N particules est de construire un hamiltonien exact pour un électron et approcher la vraie fonction d'onde de l'état fondamental poly-électronique par une combinaison des fonctions d'onde mono-électronique.

En 1927, Hartree [3] proposa une approche dite « approximation de Hartree » qui exprima la fonction d'onde globale comme un produit des fonctions mono-électroniques orthogonales entre elles et qui s'écrit [4]:

$$\Psi^H = \prod_{i=1} \psi_i(r_i) \quad (2.5)$$

Cette approximation mono-électronique consiste à supposer une fonction d'onde à électrons indépendants non-anti symétrisée, chaque électron est considéré comme une particule indépendante en mouvement dans le champ moyen des autres électrons plus le champ des noyaux atomiques. L'équation de Schrödinger satisfaite par la fonction d'onde du i-ème électron est de la forme :

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_r^2 + V_{\text{eff}}(r) \right] \psi_i(r) = \varepsilon_i \psi_i(r) \quad (2.6)$$

Le premier terme correspond à l'énergie cinétique, le deuxième terme $V_{\text{eff}}(r)$ est le potentiel effectif qui représente le potentiel dû à l'interaction de l'électron avec les noyaux noté (V_{ext}) plus le potentiel (V_H) qui résulte de l'interaction biélectronique de l'électron avec l'autre, moyenné sur toutes les positions possibles de celui-ci. Ce potentiel effectif s'écrit [5]:

$$V_{\text{eff}}(r) = V_{\text{ext}} + V_H(r) \quad (2.7)$$

Et le potentiel de Hartree s'écrit :

$$V_H(r) = +e^2 \sum_{j,i} \int \psi_j^*(r') \psi_j(r') \frac{1}{|r-r'|} dr' \quad (2.8)$$

En introduisant la densité, on a [2,6] :

$$\rho_i(r) = |\psi_i(r)|^2$$

$$\rho(r) = \sum_i \rho_i(r)$$

Alors, le potentiel de Hartree prend la forme :

$$V_i^H(r) = e^2 \sum_{j \neq i} \frac{\rho_j(r')}{|r-r'|} dr' = e^2 \int \frac{\rho(r') \rho_i(r')}{|r-r'|} \quad (2.9)$$

Chaque ψ_i peut être déterminée par la résolution de l'équation de Schrödinger mono-électronique integro-différentielle par une procédure itérative (pour obtenir une solution auto-cohérente).

Sachant qu'il existe N équations de la forme (2.6) ç a veut dire une pour chaque électron, toutes différentes et couplées entre elles par les différents potentiels de Hartree [6].

La méthode de Hartree ne fournit en général pas de bons résultats car elle ne prend pas en considération le principe de Pauli (car les électrons sont des fermions), ce qui était corrigé par Fock [7] qui souligna que cette approche fondée sur l'hypothèse d'électrons libres ne s'intéressait pas aux interactions entre les électrons et même les états de spin, en d'autres termes ; elle néglige une contribution très importante qui résulte de l'aspect antisymétrique de la fonction d'onde polyélectronique, connue sous le nom d'échange.

Alors pour tenir compte du principe de Pauli, la fonction d'onde d'un électron doit être un produit de deux parties, une partie orbitale et une autre de spin [8]

$$\psi_{\vec{k}\sigma}(\vec{r}_j, \xi_j) = \phi_{\vec{k}}(\vec{r}_j) S_{\sigma}(\xi_j) \quad (2.10)$$

$\psi_{\vec{k}\sigma}(\vec{r}_j, \xi_j)$ est la fonction d'onde de l'électron à \vec{r}_j de spin ξ occupant l'état (\vec{k}, σ) , La particule de spin \uparrow (*resp* \downarrow) ne peut occuper que l'état de spin $+$ (*resp*) ; autrement, la fonction d'onde $\psi_{\vec{k}\sigma}(\vec{r}_j, \xi_j) = 0$. Alors l'approximation de Hartree-Fock permet de décrire la fonction d'onde polyélectronique par un déterminant des fonctions mono-électroniques orthonormées [4] qui est antisymétrique par construction (Déterminant de Slater [9]) et d'ajouter par conséquent un autre terme au potentiel ; c'est le terme d'échange.

$$\Psi^H = \frac{1}{(N!)^{\frac{1}{2}}} \begin{vmatrix} \psi_{f_1}(q_1) & \psi_{f_1}(q_2) & \cdots & \psi_{f_1}(q_N) \\ \psi_{f_2}(q_1) & \psi_{f_2}(q_2) & \cdots & \psi_{f_2}(q_N) \\ \vdots & \vdots & \vdots & \vdots \\ \psi_{f_N}(q_1) & \psi_{f_N}(q_2) & \cdots & \psi_{f_N}(q_N) \end{vmatrix} \quad (2.11)$$

Le principe de Pauli est donc satisfait avec une fonction d'onde déterminantale, on peut exprimer Ψ par

$$\Psi = \frac{1}{(N!)^{\frac{1}{2}}} \sum_P (-1)^P \psi_{f_1}(q_1) \psi_{f_2}(q_2) \dots \psi_{f_N}(q_N) \quad (2.12)$$

Où P est l'opérateur « permutation » : la parité associée et N est la nombre total des électrons.

L'approximation de Hartree-Fock consiste à minimiser l'énergie du système $E = \langle \Psi | H | \Psi \rangle$ en respectant la normalisation $\left(\int |\Psi|^2 dq_1 dq_2 \dots dq_N = 1 \right)$ (2.13)

La minimisation d'une fonction est sous contrainte en appliquant la méthode variationnelles de Lagrange ce qui conduit à l'équation monoélectronique de Hartree-Fock présentée sous forme compacte (*posant* $q_i = \vec{r}_1$ et $q_j = \vec{r}_2$)

$$H(\vec{r}_1) \psi_{\vec{k}_i, \sigma_i}(\vec{r}_1) + \sum_{j \neq i} \langle \psi_{\vec{k}_j, \sigma_j}(\vec{r}_2) | V(\vec{r}_1, \vec{r}_2) | \psi_{\vec{k}_i, \sigma_i}(\vec{r}_2) \rangle \psi_{\vec{k}_i, \sigma_i}(\vec{r}_1) - \left[\sum_{j \neq i} \delta_{\sigma_i, \sigma_j} \langle \psi_{\vec{k}_j, \sigma_j}(\vec{r}_2) | V(\vec{r}_1, \vec{r}_2) | \psi_{\vec{k}_i, \sigma_i}(\vec{r}_2) \rangle \frac{\psi_{\vec{k}_j, \sigma_j}(\vec{r}_1)}{\psi_{\vec{k}_i, \sigma_i}(\vec{r}_1)} \right] \psi_{\vec{k}_i, \sigma_i}(\vec{r}_1) = \lambda_i \psi_{\vec{k}_i, \sigma_i}(\vec{r}_1) \quad (2.14)$$

$$V_X = - \left[\sum_{j \neq i} \delta_{\sigma_i = \sigma_j} \langle \psi_{\vec{k}_j, \sigma_j}(\vec{r}_2) | V(\vec{r}_1, \vec{r}_2) | \psi_{\vec{k}_i, \sigma_i}(\vec{r}_2) \rangle \frac{\psi_{\vec{k}_j, \sigma_j}(\vec{r}_1)}{\psi_{\vec{k}_i, \sigma_i}(\vec{r}_1)} \right] \quad (2.15)$$

Où λ_i est le multiplicateur de Lagrange qui est égale à l'énergie nécessaire pour enlever la particule de l'état \vec{k}_i du système.

Cette équation doit être résolue par itération pour obtenir une solution auto-cohérente [8] mais cette résolution n'est pas une tâche facile surtout si le nombre N est très grand, L'approximation H-F conduit à exprimer l'énergie du système comme une fonctionnelle de sa fonction d'onde.

Elle tient compte de l'énergie d'échange mais ignore la corrélation qui existe entre les électrons. Le terme de corrélation va apparaître dans la théorie de la fonctionnelle de la densité.

2.4 La théorie de la fonctionnelle de la densité :

La DFT (Density Functionnal Theory) constitue au début du XXI ème siècle l'une des méthodes les plus utilisées dans les calculs quantiques de la structure électronique de la matière (atomes, molécules, solides) aussi bien qu'en physique de la matière condensée qu'en chimie quantique.

La DFT trouve ses origines dans le modèle développé par Thomas [10] et Fermi [11] en 1927, cette approche élucide comment la DFT fonctionne .Dans la méthode originale T-F ; l'énergie cinétique du système d'électrons est approximée comme une fonctionnelle explicite de la densité, idéalisée comme des électrons sans interaction dans un gaz homogène avec une densité égale à la densité locale en n'importe quel point donné. Thomas et Fermi ont négligé l'échange et la corrélation entre les électrons, ce qui fut corrigé par Dirac en 1930, qui reformulait l'approximation d'échange locale. L'importance de la DFT est évidente par le fait qu'une équation de la densité est remarquablement plus simple qu'une équation de Schrödinger multi-électronique à 3 N degrés de liberté pour N électrons. L'approche de Thomas-Fermi a été appliquée, par exemple, aux équations d'états des éléments chimiques mais elle manque de l'essentiel de physique et de chimie ce qui la rend limitée et sa portée ne peut être guère plus étendue [5].

Alors, l'objectif de la DFT est de remplacer la fonction d'onde multi-électronique par la densité en tant que quantité de base pour les calculs. Alors que la fonction d'onde multi-électronique dépend de 3N variables, la densité est seulement fonction de trois variables. L'idée centrale de la DFT est que la seule densité électronique de l'état fondamental du système détermine entièrement les valeurs moyennes des observables, comme l'énergie par exemple.

2.4.1 La densité électronique :

La probabilité de trouver un électron parmi les N électrons du système dans un élément de volume $d\vec{r}$ sur la position (\vec{r}) s'exprime comme $n(\vec{r})d\vec{r}$ où $n(\vec{r})$ est la densité de probabilité électronique. Cette densité possède deux propriétés importantes

$$\begin{cases} n(\vec{r} \rightarrow \infty) = 0 \\ \int n(\vec{r})d\vec{r} = N \end{cases} \quad (2.16)$$

2.4.2 Théorèmes de Hohenberg et Kohn :

L'approche développée par P.Hohenberg et W.Kohn en 1964 [12] est de reformuler la DFT proposée par Thomas et Fermi par une théorie exacte d'un système à plusieurs corps en interaction évoluant dans un potentiel externe où l'hamiltonien s'écrit :

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \sum_i \nabla_i^2 + \sum_i V_{ext}(r_i) + \frac{1}{2} \sum_{ij} \frac{e^2}{r_{ij}} \quad (2.17)$$

Elle se fonde sur deux théorèmes essentiels qui furent énoncés et prouvés par Hohenberg et Kohn.

2.4.2.1 Le premier théorème :

Pour tout système de particules en interaction dans un potentiel externe $V_{ext}(\mathbf{r})$, le potentiel $V_{ext}(\mathbf{r})$ est uniquement déterminé, à une constante près, par la densité $n_0(\mathbf{r})$ de la particule dans son état fondamental.

➤ **Preuve du théorème 1 :**

Pour démontrer ce premier théorème on utilise un raisonnement par l'absurde. En supposant qu'il puisse exister deux potentiels externes différents $V_{ext}^1(\mathbf{r})$ et $V_{ext}^2(\mathbf{r})$ associés à la densité de l'état fondamental $n(\mathbf{r})$. Ces deux potentiels conduisent à deux hamiltoniens différents $H^{(1)}$ et $H^{(2)}$ dont les fonctions d'ondes $|\Psi^{(1)}\rangle$ et $|\Psi^{(2)}\rangle$ décrivant l'état fondamental sont différentes. Comme $|\Psi^{(2)}\rangle$ ne décrit pas l'état fondamental de $H^{(1)}$, on peut donc écrire que :

$$E^{(1)} = \langle \Psi^{(1)} | H^{(1)} | \Psi^{(1)} \rangle < \langle \Psi^{(2)} | H^{(1)} | \Psi^{(2)} \rangle \quad (2.18)$$

Cette inégalité stricte est valable si l'état fondamental est non dégénéré ce qui est supposé dans le cas de l'approche de HK. Le dernier terme de l'expression précédente peut s'écrire :

$$\langle \Psi^{(2)} | H^{(1)} | \Psi^{(2)} \rangle = \langle \Psi^{(2)} | H^{(2)} | \Psi^{(2)} \rangle + \langle \Psi^{(2)} | H^{(1)} - H^{(2)} | \Psi^{(2)} \rangle = E^{(2)} + \int [V_{ext}^1(r) - V_{ext}^2(r)] n_0(r) d^3r \quad (2.19)$$

Ce qui donne

$$E^{(1)} < E^{(2)} + \int [V_{ext}^1(r) + V_{ext}^2(r)] n_0(r) d^3r \quad (2.20)$$

Il va également de soi que le même raisonnement peut être réalisé en considérant $E^{(2)}$ à la place de $E^{(1)}$. On obtient alors la même équation que précédemment, les symboles (1) et (2) étant inversés :

$$E^{(2)} < E^{(1)} + \int [V_{ext}^2(r) - V_{ext}^1(r)] n_0(r) d^3r \quad (2.21)$$

En additionnant membre à membre ces deux dernières équations, on obtient l'égalité contradictoire suivante :

$$E^{(1)} + E^{(2)} < E^{(1)} + E^{(2)} \quad (2.22)$$

L'hypothèse de départ est donc fautive ; il ne peut exister deux potentiels externes différents par plus d'une constante conduisant à la même densité d'un état fondamental non dégénéré. Ceci achève la démonstration.

2.4.2.2 Le second théorème :

Il existe une fonctionnelle universelle $E[n]$ exprimant l'énergie en fonction de la densité électronique $n(r)$, valide pour tout potentiel externe $V_{ext}(r)$. Pour chaque $V_{ext}(r)$ particulier, l'énergie de l'état fondamental du système est la valeur qui minimise cette fonctionnelle, la densité $n(r)$ qui lui est associée correspond à la densité exacte $n_0(r)$ de l'état fondamental.

➤ Preuve du théorème 2 :

La connaissance de la densité $n(r)$ permet de définir toutes les propriétés du système. Elles peuvent donc être décrites comme des fonctionnelles de la densité. L'énergie totale peut donc s'écrire :

$$\begin{aligned}
E_{HK}[n] &= T[n] + E_H[n] + E_{xc}[n] + \int V_{\text{exp}}(r)n(r)d^3r \\
&= F_{HK}[n] + \int V_{\text{ext}}(r)n(r)d^3r
\end{aligned}
\tag{2.23}$$

La fonctionnelle F_{HK} inclut toutes les contributions électroniques, énergies cinétiques et potentielles, cette fonctionnelle appelée fonctionnelle universelle car elle est la même pour tout système électronique.

$$F_{HK}[n] = T[n] + U[n] = T[n] + E_H[n] + E_{xc}[n] \tag{2.24}$$

$$E_H[n] = \frac{1}{2} \int d^3r d^3r' \frac{n(r)n(r')}{|r-r'|} \tag{2.25}$$

Considérons maintenant un système ayant une densité à l'état fondamental notée $n^{(1)}$ et qui correspond à un potentiel externe $V_{\text{ext}}^1(r)$. La fonctionnelle de Hohenberg et Kohn est égale à la valeur obtenue pour l'hamiltonien de l'état fondamental associé à la fonction d'onde $\Psi^{(1)}$:

$$E^{(1)} = F_{HK}[n^{(1)}] = \langle \Psi^{(1)} | H^{(1)} | \Psi^{(1)} \rangle \tag{2.26}$$

Si on considère maintenant une densité différente $n^{(2)}$ qui correspond nécessairement à une fonction d'onde $\Psi^{(2)}$ différente de $\Psi^{(1)}$. On constate de manière immédiate que l'énergie E^2 caractérisant cet état est plus élevée que E^1 . Sachant que l'état 1 est l'état fondamental et il est unique par hypothèse.

$$E^{(1)} = \langle \Psi^{(1)} | H^{(1)} | \Psi^{(1)} \rangle < \langle \Psi^{(2)} | H^{(2)} | \Psi^{(2)} \rangle = E^{(2)} \tag{2.27}$$

Par conséquent, la valeur de la fonctionnelle énergie de H-K évaluée pour la densité de l'état fondamental $n_0(r)$ est forcément moindre que la valeur obtenue avec n'importe quelle autre densité n . De ce fait on peut en déduire que, si la fonctionnelle universelle F_{HK} est connue, la minimisation de l'énergie totale par une variation de la fonction densité va nous conduire à la densité et l'énergie de l'état fondamental. Le second théorème montre que l'énergie apparaît comme une fonctionnelle de la densité, et que pour tout potentiel extérieur, la densité qui minimise cette fonctionnelle est la densité exacte de l'état fondamental.

La méthode DFT montre que si la forme de la fonctionnelle est connue, il est facile de déterminer l'énergie de l'état fondamental pour un potentiel externe donné. Le problème qui se pose est donc la formulation de la fonctionnelle F_{HK} et en particulier l'expression de l'énergie cinétique $T[n]$. En effet, il n'est pas possible pour

un système de N électrons en interaction, de trouver une expression analytique à la fonctionnelle de l'énergie cinétique.

2.4.3 Les équations de Kohn-Sham :

L'énergie cinétique d'un gaz d'électrons en interaction étant inconnue ; Walter Kohn et Lu Sham [13] ont proposé en 1965 un ansatz qui consiste à reformuler le système d'électrons en interaction impossible à résoudre analytiquement à un problème d'électrons indépendants (sans interaction) évoluant dans potentiel externe à l'aide de l'équation de Schrödinger avec un potentiel effectif [C'est un système auxiliaire]. L'équation de Schrödinger est reformulée à ce qu'on appelle l'équation de Kohn-Sham. La résolution de ces équations conduit à l'énergie $E(n)$ et la densité $n(r)$ de l'état fondamental.

L'ensemble des équations mono-électroniques de type Schrödinger appelées les équations de Kohn et Sham (auto-cohérentes) obtenues à partir d'un calcul variationnel s'écrit [1,5] :

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m_e}\nabla_r^2 + V_{\text{eff}}(r)\right]\psi_i(r) = \varepsilon_i\psi_i(r) \quad (2.28)$$

$$\text{Où } V_{\text{eff}}(r) = V_C(r) + V_{XC}(r) \quad (2.29)$$

$$\text{Et } V_C(r) = V_{\text{ext}}(r) + V_H(r) = -e^2 \sum_{\vec{I}} \frac{Z_I}{|r_i - R_I|} + e^2 \int \frac{n(r')}{|r - r'|} dr' \quad (2.30)$$

Qui peut être calculé en utilisant l'équation de Poisson :

$$\nabla^2 V_C(r) = -4\pi e^2 q(r) \quad (2.31)$$

V_{XC} : Le potentiel d'échange et de corrélation qui s'écrit :

$$V_{XC}(r) = \frac{\partial E_{XC}[n(r)]}{\partial n(r)} \quad (2.32)$$

$$\text{Et } n(r) = \sum_{i=1}^N |\psi_i(r)|^2 \quad (2.33)$$

La densité électronique est exprimée comme une somme des densités de particules libres sur l'ensemble des orbitales occupées ; les orbitales de Kohn-Sham

$\psi_i(r)$ forment un ensemble orthonormé $\int \psi_i^*(r)\psi_j(r)dr = \delta_{ij}$ et elles sont données par :

$$\psi_i(r) = \sum C_{i\alpha}\phi_\alpha(r) \quad (2.34)$$

Où $\phi_\alpha(r)$ sont les fonctions de base et les $C_{i\alpha}$ sont les coefficients de développement.

L'énergie totale est donnée en résolvant l'équation de Kohn et Sham [5,14].

$$E(\rho) = \sum_{i=1}^N \varepsilon_i - \frac{1}{2} \int \frac{n(r)n'(r)}{|r-r'|} drdr' + E_{xc}(n) - \int V_{xc}(r)n(r)dr \quad (2.35)$$

Où

$$\sum_{i=1}^N \varepsilon_i = \sum_i \langle \psi_i | -\frac{1}{2} \nabla^2 + V_{eff}(r) | \psi_i(r) \rangle = T_s[n] + \int V_{eff} n(r)dr \quad (2.36)$$

La DFT, au stade des équations de kohn-Sham est une théorie parfaitement exacte dans la mesure où la densité électronique qui minimise l'énergie totale est exactement la densité du système de N-électrons en interaction. Cependant, la DFT reste inapplicable car le potentiel d'échange et de corrélation reste inconnu. Il est donc nécessaire d'approximer ce potentiel.

2.4.4 L'approximation de la densité locale (LDA) :

Cette approximation est fondée sur le modèle du gaz homogène d'électrons et constitue l'approximation la plus simple pour exprimer le terme d'échange et de corrélation. Cette dernière est tout simplement une intégrale sur tout l'espace avec une énergie ε_{xc} qui est l'énergie d'échange et de corrélation pour un électron appartenant à un gaz homogène d'électrons et une densité supposée être la même en chaque point de l'espace [5].

L'énergie d'échange et de corrélation s'écrit :

$$E_{xc}^{LDA}[n(r)] = \int n(r)\varepsilon_{xc}[n(r)]d^3r \quad (2.37)$$

Le potentiel est donné par :

$$V_{xc} = \frac{\partial[n\varepsilon_{xc}(n)]}{\partial n} \quad (2.38)$$

L'approximation LDA peut être reformulée de manière plus générale en prenant en compte le spin de l'électron dans l'expression de la fonctionnelle, on parle

Alors d'approximation LSDA (Local Spin density Approximation) ; elle était proposée par J.C.Slater [15] et permet de résoudre certains problèmes liés à une approximation LDA, notamment le traitement de systèmes soumis à des champs magnétiques et les systèmes où les effets relativistes deviennent importants. La fonctionnelle d'échange et de corrélation devient :

$$E_{XC}^{LSDA}((n \uparrow, n \downarrow)) = \int n(r) \varepsilon_{xc}^{\text{hom}}(n \uparrow(r), n \downarrow(r)) d^3 r \quad (2.39)$$

La fonction $\varepsilon_{xc}(n)$ peut être décomposée en une contribution d'échange ε_c et une contribution de corrélation ε_x , telle que :

$$\varepsilon_{xc}^{LDA}[n(r)] = \varepsilon_x^{LDA}[n(r)] + \varepsilon_c^{LDA}[n(r)] \quad (2.40)$$

Et le potentiel d'échange-corrélation s'écrit :

$$V_{xc} = \varepsilon_{xc}^{LDA}[n(r)] + n(r) \frac{\partial \varepsilon_{xc}^{LDA}[n(r)]}{\partial n(r)} \quad (2.41)$$

La partie d'échange est comme en la déterminant analytiquement de la fonctionnelle d'énergie d'échange, formulée par Dirac [16] :

$$\varepsilon_x[n] = -C_x [n(r)]^{\frac{1}{3}} \quad \text{où } C_x = \frac{3}{4} \left(\frac{3}{\pi} \right)^{\frac{1}{3}} \quad (2.42)$$

Cette partie est égale à un facteur près au terme introduit par Slater en 1951.

Pour l'énergie de corrélation, elle a d'abord été estimée par Wigner puis corrigée plus récemment par Ceperley et Alder [17]

$$\varepsilon_c(n) = \frac{-0.44}{r_s + 7.8} \quad \text{en } U.a \quad (2.43)$$

$$\text{avec } \frac{4}{3} \pi r_s^3 = \frac{1}{n} \quad (2.44)$$

Où r_s : un paramètre qui décrit le rayon d'une sphère contenant en moyenne une dans un système électronique de densité.

Les valeurs numériques sont obtenues de manière empirique par des calculs Monté-Carlo. Il existe donc de nombreuses paramétrisations pour cette énergie telles que par exemple, celles de Héidin-Lundqvist, Perdew et Zunger ou Volko –Wilks-Nusair .

L'approximation LDA est acceptable si la variation de la densité est suffisamment dense pour que le trou d'échange-corrélation ne soit pas déformé. Ce dernier calculé en LDA, il satisfait la règle de somme exacte $\int h_{xc}^{LDA}(r, r') dr' = -1$

Ainsi que la moyenne sphérique de $h_{xc}^{LDA}(r, r')$ intervient dans l'expression de l'énergie d'échange corrélation ce qui a pour effet de lisser les erreurs.

La LDA fournit des énergies totales et des énergies d'intégrations en général surestimées. Les énergies de liaison sont trop fortes et les distances entre atomes sont trop courtes. De différentes corrections ont été élaborées pour améliorer la LDA ; telles que l'ajout du spin qui permet d'améliorer les approximations pour les systèmes polarisés et une autre approximation qui apparait en prenant en compte la variation spatiale que possède la densité électronique, car les systèmes sont le plus souvent très différents d'un gaz électronique homogène (avec une densité uniforme) c'est l'approximation du gradient généralisé (GGA) [18, 19]

2.4.5 L'approximation du gradient généralisé (GGA) :

Cette approximation est dite aussi non locale permet d'obtenir une amélioration des résultats par rapport à une approche locale, elle exprime les fonctionnelles d'échange et de corrélation non seulement de la densité en chaque point mais aussi de son gradient (sa dérivée première) et il existe plusieurs approches GGA dans la littérature ; la forme générique de l'énergie d'échange et de corrélation est :

$$E_{xc}^{GGA} = \int f(n(r), |\nabla n(r)|) dr \quad (2.45)$$

Globalement, les fonctionnelles GGA sont construites selon deux types de procédures différentes. L'une est de nature empirique et la deuxième procédure consiste à construire les fonctionnelles sur la base des principes de la mécanique quantique, on peut citer à titre d'exemple la GGA développée par Perdew et Wang (PW), Becke et Perdew. Dans la version du présent programme de la FP-LAPW ; la GGA implémentée est celle proposée à titre d'exemple par Perdew, Burke et Ernzerhof(PBE)[16] mais dans ce manuscrit on a utilisé la GGA développée par Cohen-Wu (2006)[20]. Cette approche est la plus exacte GGA pour les solides qu'une autre GGA ou méta-GGA, elle a une simple forme sans l'utilisation des paramètres empiriques et elle est idéale pour les calculs ab-initio de certains matériaux .

Dans ces dernières années, de nouveaux types de fonctionnelles ont été développés de manière à aller au-delà des résultats fournis par des méthodes GGA ; citant celles dites méta-GGA, fonctionnelles hybrides (H-GGA) et fonctionnelles HM-GGA (hybrid meta GGA functional) ; cette dernière qui fait actuellement l'objet de nombreux développements

2.4.6 La résolution des équations de Kohn-Sham :

La résolution des équations de Kohn-Sham est faite de manière itérative en utilisant un cycle auto-cohérent illustré au dessous ; en partant d'une densité d'essai, on calcule le potentiel effectif de K-S et on résout les équations de K-S, ce qui permet de calculer une nouvelle densité que l'on compare à la première. On réitère ce processus de façon auto-cohérente jusqu'à atteindre un critère de convergence donné sinon la densité résultante sera mixée à la densité initialement introduite afin d'obtenir une nouvelle densité pour l'itération suivante.

Le schéma de mélange le plus simple se présente sous la forme suivante [21] :

$$\rho_{in}^{i+1} = (1 - \alpha)\rho_{in}^i + \alpha\rho_{out}^i \quad (2.46)$$

Avec : L'exposant « i » indiquant le rang de l'itération.

L'indice « in » indique une donnée entrante.

« out » indique une donnée résultante.

α : est le paramètre de mixage.

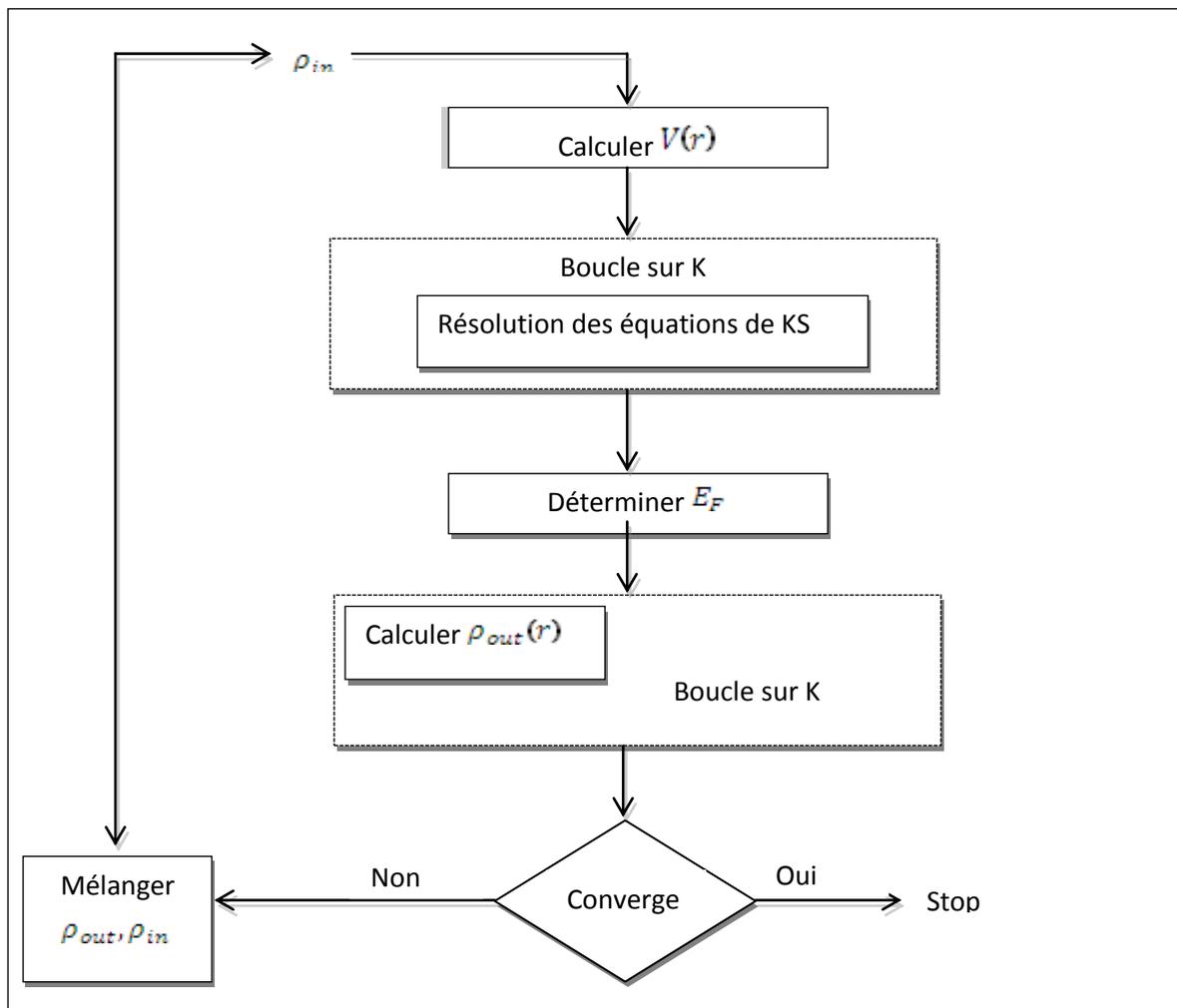


Figure 2.1 : diagramme de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)

2.5 La méthode des liaisons fortes (Tight Binding) :

Dans cette méthode on fait l'hypothèse que l'hamiltonien à un électron de l'ensemble du cristal est approximé, proche du site atomique, par l'hamiltonien atomique H :

$$H_{at}\psi_n(n) = E_n\psi(r) \quad (2.47)$$

Où : $\Psi_n(r)$ est la fonction d'onde atomique de l'atome supposé isolé.

E_n : est l'énergie du niveau électronique considéré.

L'hamiltonien à un électron de l'ensemble des N atomes (ou on admet ici qu'il ya un atome par cellule primitive)

$$H = H_{at} + \Delta U(r) \quad \text{et} \quad \Delta U(r) = U(r) - U_{at}(r) \quad (2.48)$$

Où $\Delta U(r)$: contient toutes les corrections possibles au potentiel atomique et il est très faible dans le voisinage de l'atome centré en $R=0$.

Cette méthode s'applique particulièrement bien à la description des bandes d'énergie des métaux de transition dans les quels le recouvrement des orbitales d est faible et s p des s/c ; elle s'applique aussi bien à la description des isolants mais elle est une mauvaise approximation pour les métaux alcalins où une description est basée sur la superposition d'ondes planes est mieux adaptée.

L'interaction électronique entre les atomes est supposée être relativement faible et les électrons suffisamment localisés autour du noyau, ce qui permet de faire le lien entre une description en terme d'orbitales atomiques et les fonctions de Bloch, c.à.d, la fonction d'onde est approximée par une combinaison linéaire d'orbitales atomiques c'est « LCAO ».

2.6 La méthode cellulaire :

Cette méthode est basée sur la résolution de l'équation de Schrödinger à l'intérieur de la cellule élémentaire de Wigner-Seitz en supposant que le potentiel dépend seulement de $|\vec{r}|$ et a une symétrie sphérique (continu dans la maille mais son gradient est discontinu à travers les faces) ce qui permet de calculer les fonctions de base et séparant la partie radiale des harmoniques sphériques.

La solution de l'équation de Schrödinger doit satisfaire les conditions aux limites imposées par le théorème de Bloch. Les conditions aux limites qui vont introduire le \vec{k} sont :

$$\psi(r) = e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}} \psi(r + R). \quad (\text{en volume}) \quad (2.49)$$

$$n(r) \cdot \nabla \psi(r) = -e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}} n(r + R) \cdot \nabla \psi(r + R). \quad (2.50)$$

Où : r et $(r+R)$ sont sur la surface de la maille, sur les deux faces opposées

n : vecteur unitaire sortant normal à la surface.

La difficulté majeure réside dans le grand nombre des conditions aux limites à satisfaire.

2.7 La méthode des ondes planes orthogonalisées (OPW)

Cette méthode a été proposée par Herring [22] en (1940), elle est basée sur le fait que les fonctions d'onde doivent être orthogonales aux états de cœur.

Les fonctions d'onde sont décrites par les ondes planes plus les états de cœur

$$\psi_k(r) = e^{ik \cdot r} + \sum_c \Gamma_c \phi_k^c(r). \quad (2.51)$$

Où C : définit le cœur atomique.

\sum_c : est portée sur tous les niveaux de cœur C

ϕ_k^c : en général est une fonction atomique.

Γ_c : calculée par la condition d'orthogonalité de $\psi_k(r)$ avec chaque niveau du cœur.

La difficulté de cette méthode réside dans le choix des fonctions de cœur de telle sorte que ces fonctions de cœur soient très localisées à l'intérieur de la cellule élémentaire et leurs niveaux d'énergie sont très séparés de ceux des bandes de valence et de conduction.

2.8 La méthode des pseudo potentiels :

Les électrons d'un système moléculaire ne contribuent pas tous de manière équivalente à la dépendance de son énergie en fonction de sa géométrie . On distingue des électrons dits de cœur , dont la contribution est relativement indépendante de la configuration du système, et les électrons dits de valence, qui participent véritablement à la liaison . Dans la mesure où les électrons de cœur restent localisés sur leur noyau d'origine et ne font a priori qu'écranter le potentiel crée par celui-ci sur les électrons de valence , il est avantageux de représenter l'ensemble noyau-électron de cœur par un opérateur réduisant ainsi la dimension du problème de manière non négligeable. Un tel opérateur est appelé un pseudopotentiel.

Rq : L'un des effets qui disparaît de la description, lors de l'utilisation d'un pseudopotentiel est la corrélation entre les électrons de cœur et les électrons de valence.

2.9 Le potentiel du réseau :

Quand on rapproche des atomes afin de former un solide, ce rapprochement entraîne des recouvrements des potentiels atomiques ainsi que des interactions supplémentaires entre les électrons. Des cristaux des gaz inertes ; aucun changement

fondamental ne se produit ; les couches extérieures complètes sont légèrement comprimées, mais chaque atome garde ses électrons liés. Alors, dans les métaux, il y a un fort recouvrement des potentiels atomiques et ce recouvrement important détruit certains états liés et permet aux électrons de valence de devenir des électrons de conduction.

2.10 L'approximation Muffin-Tin :

Elle consiste à représenter le cristal par un réseau de sphères sans recouvrement centrées sur les différents sites atomiques. Dans chaque sphère, le potentiel est remplacé par sa moyenne sphérique. Dans la zone interstitielle entre les sphères, le potentiel est constant que l'on prend comme origine des énergies (Zéro Muffin-Tin)

$$\text{Le potentiel muffin-tin s'écrit : } V(\vec{r}) = \begin{cases} V(\vec{r}) & \text{pour } r \leq r_0 \\ V_{MTZ} & \text{pour } r \geq r_0 \end{cases} \quad (2.52)$$

Dans la zone interstitielle ; un développement en ondes planes est utilisé.

2.11 La méthode des orbitales muffin-tin linéarisée (LMTO) :

La méthode LMTO [23] est l'une des méthodes utilisée pour représenter numériquement le potentiel et la densité de charge pour des solides de symétrie périodique. Elle utilise une base minimale qui donne un rendement élevé et rend les calculs possibles pour une grande cellule unitaire. Ainsi elle traite tous les éléments de la même manière de telle sorte que les matériaux d, f et les atomes ayant un grand nombre d'état de cœur peuvent être considérés. Cette méthode est très précise en raison du procédé d'augmentation qui donne à la fonction une forme correcte près du noyau.

Le premier de la méthode LMTO est basé sur l'approximation Muffin-tin : Le potentiel utilisé est sphérique à l'intérieur des sphères muffin-tin, et constant dans la région interstitielle. Les fonctions de base des combinaisons linéaires de la fonction radiale et sa dérivée dans la région sphérique des sphères, le potentiel est donné par une combinaison linéaire des harmoniques du réseau :

$$V_\alpha = \sum_h V_{\alpha,h}(r) D_{\alpha,h}(\hat{r}) \quad (2.53)$$

Où les fonctions $D_{\alpha,h}$ sont les harmoniques de réseau invariants sous les opérations du groupe ponctuel et couvre toutes les sphères non équivalentes dans la cellule unité. Dans la région interstitielle le potentiel est donné par :

$$V_i(r) = \sum_G e^{iG \cdot r} V(G) \quad (2.54)$$

Les états de base sont définis par une somme de Bloch :

$$\psi_{k,\alpha L} = \sum_R e^{ik \cdot R} \phi_{k,\alpha,L}(r - \rho_\alpha - R) \quad (2.55)$$

Où L représente les nombres quantiques l et m et ρ_α est la position de la $\alpha^{\text{ème}}$ sphère dans la cellule unité.

Les orbitales Muffin-tin sont :

$$\Phi_{k,\alpha,L}(r) = \begin{cases} [A\phi_{k,\alpha,L}(r_\alpha) + B\phi_{k,\alpha,L}^*(r_\alpha)] Y_L(\hat{r}) \\ [-k^{l+1} n_l(kr)] Y_L(\hat{r}) \\ \sum_{l'}^{l_{\max}} \sum_{m'} [C\phi_{k,\beta,l'}(r_\beta) + D\phi_{k,\beta,l'}^*(r_\beta)] Y_{L'}(\hat{r}) \end{cases} \quad (2.56)$$

La fonction (1) représente la $\alpha^{\text{ème}}$ sphère muffin-tin à $R=0$, (2) celle dans la région interstitielle, et (3) représente la fonction dans les autres sphères. Les orbitales muffin-tin dans les sphères sont une combinaison linéaire des fonctions $\phi(r)$, solution de l'équation semi relativiste de Dirac, et leurs dérivées par rapport à l'énergie.

Les coefficients A, B, C et D sont choisis de telle sorte que les états de base et leurs dérivées soient continus. Les Y_L sont les harmoniques sphériques, et $n_l(kr)$ est la fonction de Neumann de l'énergie cinétique k^2 .

Références :

- [1] Efthimios Kaxira. *Atomic and Electronic Structure of Solids* .Cambridge University Press (2003).
- [2] M.Born, J.R.Oppenheimier, Ann.Phys.87,457(1927).
- [3] D.R.Hartree, Proc. Comp.Phil. Soc.24, 89(1928).
- [4] Michael P.Marder . *Condensed Matter Physics* . Wiley (2000).
- [5] Richard M.Martin. *Electronic structure*. Cambridge Univesity Press (2004).
- [6] El Haj Hassen Fouad. *Contribution à l'étude des propriétés électroniques et structurales des composés à base de Bore et de Cuivre*. Thèse de Doctorat, Metz2000.
- [7] V.Fock.Z. Phys. 61,126 (1930) ; 62, 795(1930).
- [8] Diep H.T.*Physique de la Matière Condensée*. Dunod,2003.
- [9] J.C.Slater. phys. Rev. 34. 1293(1929).
- [10]L.H.Thomas, Proc.Camp.Phil.Soc.23, 542(1927).
- [11] E.Fermi, Zeits.F. Physics 48,73 (1928).
- [12] P.Hohenberg and W.Kohn. Phys. Rev. 136, B864(1964).
- [13] W.Kohn L.J.Sham,Phys. Rev.140.B1133(1965).
- [14] Philip L.Taylor & olle Heinonen. *A quantum Approach to Condensed Matter Physics*.Cambridge University Press (2003).
- [15] J.C.Slater.Phys. Rev. 81, 385, 399(1951).
- [16]James D.Patterson, Bernard C.Bailey . *Solid state physics*. Springer (2007).
- [17] D.M.Ceperley and B.J.Alder. Phys.Rev.Lett.45, 566(1980).
- [18] Emmanuel Bourgeois.*Couplage électron-photon dans les semi-conducteurs dopés*. Thèse de doctorat.Lyon (2003).
- [19] Muriel Gargaud.*Des atomes aux planètes habitales*.Presses Universitaires de Bordeaux,Pessac (2005).
- [20] Zhigang Wu*and R.E Cohen.Physical Review B73.235116 (2006).

[21] D.Singh, *Planes waves, pseudo –potentiels and the LAPW method* .Kluwer Academic Publishers (1994)

[22] C.Herring. Phys. Rev.57, 1169(1940).

[23] H.C.Scriver.*The LMTO Method*.Springer Heidelberg (1983).

Chapitre 3 :

La méthode FP-LAPW

3.1. La méthode des ondes planes augmentées linéarisées (FP-LAPW) :

3.1.1. La méthode APW :

La méthode dite des ondes planes augmentées ou APW a été introduite par Slater [1.2], reprise ensuite par Andersen [3], elle a été améliorée et transformée en une nouvelle méthode linéaire appelée la méthode LAPW. Dans cette dernière le potentiel à la surface de la sphère « muffin-tin » (MT) est continu et prend la forme suivante :

$$V(r) = \begin{cases} \sum_{lm} V_{lm}(r) Y_{lm}(r) & \text{à l'intérieur de la sphère} \\ \sum_{\mathbf{k}} V_{\mathbf{k}} e^{i\mathbf{k}\mathbf{r}} & \text{à l'extérieur de la sphère} \end{cases} \quad (3.1)$$

En 1937, Slater [1] a développé la méthode APW en remarquant qu'au voisinage d'un noyau atomique, le potentiel et les fonctions d'ondes devraient être du genre « Muffin-tin » (MT), ces derniers c.à.d le potentiel et les fonctions d'onde sont similaires à ceux d'un atome ; ils varient fortement mais ont une symétrie sphérique à l'intérieur de toute MT de rayon R.

En outre, dans l'espace entre les atomes, le potentiel et les fonctions d'ondes peuvent être considérés comme étant lisses. De ce qui précède, les fonctions d'onde des électrons dans le cristal sont alors développées dans des bases différentes selon la région considérée : Solutions radiales de l'équation de Schrödinger à l'intérieur de la sphère MT et d'ondes planes dans la région interstitielle (figure (3-1)).

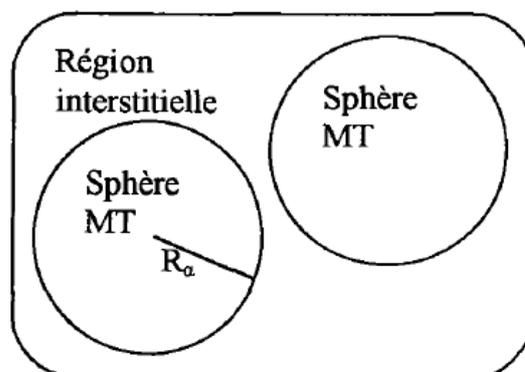


Figure 3.1 : Potentiel « Muffin-Tin »

Alors la fonction d'onde $\Phi(r)$ est de la forme :

$$\phi(r) = \begin{cases} \frac{1}{\Omega^{1/2}} \sum_G C_G e^{i(G+k)r} & r > R_\alpha \\ \sum_{lm} A_{lm} U_l(r) Y_{lm}(r) & r < R_\alpha \end{cases} \quad (3.2)$$

Où R_α représente le rayon de la sphère MT, Ω le volume de la cellule, C_G et A_{lm} les coefficients du développement. La fonction $U_l(r)$ est une solution régulière de l'équation de Schrödinger pour la partie radiale qui s'écrit sous la forme :

$$\left\{ -\frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} + V(r) - E_l \right\} r U_l(r) = 0 \quad (3.3)$$

$V(r)$ représente le potentiel Muffin-tin et E_l l'énergie de linéarisation. Les fonctions radiales définies par (3.3) sont orthogonales à tout état propre du cœur. Cette orthogonalité disparaît en limite de sphère comme le montre l'équation de Schrödinger :

$$(E_2 - E_1) r U_1 U_2 = U_2 \frac{d^2 r U_1}{dr^2} - U_1 \frac{d^2 r U_2}{dr^2} \quad (3.4)$$

Où U_1 et U_2 sont des solutions radiales pour les énergies E_1 et E_2 . Le recouvrement étant construit en utilisant l'équation (3.4) et en l'intégrant par partie.

Slater justifie le choix particulier de ces fonctions en notant que les ondes planes sont des solutions de l'équation de Schrödinger lorsque le potentiel est constant. Quant aux fonctions radiales, elles sont des solutions dans le cas d'un potentiel sphérique lorsque E_l est une valeur propre.

Cette approximation est très bonne pour les matériaux à structure cubique à faces centrées, et moins satisfaisante avec la diminution de symétrie du matériau. Pour assurer la continuité de la fonction $\Phi(r)$ 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, nous trouvons que :

$$A_{lm} = \frac{4\pi i^l}{\Omega^{1/2} U_l(R_\alpha)} \sum_G C_G j_l(|K+g|R_\alpha) Y_{lm}^*(K+G) \quad (3.5)$$

L'origine est prise au centre de la sphère, et les coefficients A_{lm} sont déterminés à partir de ceux des ondes planes C_G . Les paramètres d'énergie E_l sont appelés les coefficients variationnels de la méthode APW.

Les fonctions individuelles, étiquetées par G deviennent ainsi compatibles avec les fonctions radiales dans les sphères, et on obtient alors des ondes planes

augmentées (APWs). Ces fonctions sont des solutions de l'équation de Schrödinger dans les sphères, mais seulement pour l'énergie E_1 . En conséquence, l'énergie E_1 doit être égale à celle de la bande d'indice G. Ceci signifie que les bandes d'énergie (pour un point K) ne peuvent pas être obtenue par une simple diagonalisation et qu'il est nécessaire de traiter le déterminant séculaire comme une fonction de l'énergie.

Les quelques difficultés rencontrées lors de l'application de la méthode APW se résument succinctement en :

- La fonction $U_1(r)$ qui apparaît dans le dénominateur du coefficient A_{lm} peut devenir nulle à la surface de la sphère MT suivant le paramètre E_1 ; entraînant une séparation des fonctions radiales par rapport aux fonctions d'ondes planes. Ceci est appelé le problème de l'asymptote.

- L'utilisation d'un potentiel sphérique à l'intérieur des sphères permet la détermination des fonctions radiales.

- Les solutions de l'équation de Schrödinger à l'intérieur de la sphère sont des fonctions APW.

Donc le paramètre E_1 est fixé ce qui entraîne un manque de liberté variationnelle.

Pratiquement par une seule diagonalisation. Il est impossible d'obtenir toutes les énergies à un point donné (k).

Pour surpasser et surmonter les problèmes des modifications à la méthode APW ont été apportées notamment Koelling [4] et Anderson [5] elles consistent à représenter fonction d'onde $\phi(r)$ à l'intérieur des sphères par une combinaison linéaire des fonctions radiales $U(r)$ et de leurs dérivées par rapport à l'énergie $U(r)$ donnant naissance à la méthode FP-LAPW.

3.1.2. 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 $U_1(r)$ $Y_{lm}(r)$ et de leurs dérivées $U_1 Y_{lm}(r)$ par rapport à l'énergie. Les fonctions U_1 sont définies comme dans la méthode APW (2.3) et la fonction $U_1(r)Y_{lm}(r)$ doit satisfaire la condition suivante :

$$\left\{ -\frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} + V(r) - E_l \right\} r \dot{U}_l(r) = r U_l(r) \quad (3.6)$$

Dans le cas non relativiste, ces fonctions radiales U_1 et U_2 assurent, à la surface de la sphère MT, la continuité avec les ondes planes de l'extérieur. Les fonctions d'onde ainsi augmentées deviennent les fonctions de base (LAPWs) de la méthode FP-LAPW :

$$\phi(r) = \begin{cases} \frac{1}{\Omega^{1/2}} \sum_G C_G e^{i(G+k)r} & r > R_\alpha \\ \sum_{lm} [A_{lm} U_l(r) + B_{lm} \dot{U}_l(r)] Y_{lm}(r) & r < R_\alpha \end{cases} \quad (3.7)$$

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_1 diffère un peu de l'énergie de bande E , une combinaison 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_1 .

$$U_l(E, r) = U_l(E_1, r) + (E - E_1) \dot{U}_l(E, r) + O((E - E_1)^2) \quad (3.8)$$

Où $O((E - E_1)^2)$ 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 $(E - E_1)^2$ et une autre sur l'énergie de bandes de l'ordre $(E - E_1)^4$ malgré cet ordre d'erreur, les fonctions LAPWs forment une bonne base qui permet, avec un seul E_1 , 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 générale, 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 FP-LAPW.

Takeda et Kubler [5] 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_{11} , 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 la méthode FP-LAPW standard. Singh [6] a modifié cette approche en ajoutant des orbitales locales à une base sans augmenter l'énergie de cutoff des ondes planes.

3.1.3. Les rôles des énergies de linéarisation (E_1) :

Les fonctions U_1 et \dot{U}_1 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_1 . Dans ce cas, on ne peut pas effectuer le calcul sans modifier E_1 .

La solution idéale 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_1 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_1 doit être choisie le plus proche possible de l'énergie de la bande si la bande a le même l .

3.1.4. 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 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 $R_\alpha G_{\max}$ compris entre 7 et 9.

3.1.4.1. Les fonctions radiales non relativistes :

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

$$\left\{ -\frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} + V(r) - E_l \right\} rU_l(r) = 0 \quad (3.9)$$

Où $V(r)$ est la composante sphérique du potentiel dans la sphère MT pour $l=0$. la condition aux limites $rU_l(0)=0$ ayant été appliquée.

La dérivée par rapport à l'énergie E_l est :

$$\left\{ -\frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} + V(r) - E_l \right\} r\dot{U}_l(r) = rU_l(r) \quad (3.10)$$

Les solutions radiales doivent être normalisées dans sphère MT.

$$\int_0^{R_\alpha} r^2 U_l^2(r) dr = 1 \quad (3.11)$$

U_l est une solution homogène de l'équation inhomogène (3.10) de la forme $h_l \dot{U}_l - E_l \dot{U}_l = U_l$.

En utilisant la condition de normalisation (3.11), il apparaît immédiatement que la fonction U_l et sa dérivée sont orthogonales :

$$\int_0^{R_\alpha} r^2 U_l(r) \dot{U}_l(r) dr = 0 \quad (3.12)$$

La fonction \dot{U}_l est normalisée

$$N_l \equiv \int_0^{R_\alpha} r^2 \dot{U}_l^2(r) dr \quad (3.13)$$

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

$$R_\alpha^2 \left[U_l'(R_\alpha) \dot{U}_l(R_\alpha) - U_l(R_\alpha) \dot{U}_l'(R_\alpha) \right] = 1 \quad (3.14)$$

Avec

$$U'(E, r) \equiv (\partial U_l(E, r) / \partial r)$$

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

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 :

Avec ce choix, la norme de \dot{U}_1 , soit $\|\dot{U}_1\|$, indique l'ordre de grandeur de l'énergie E_1 . En particulier, les erreurs sur l'énergie de linéarisation sont acceptables selon Andersen [3] quand :

$$\|\dot{U}\| |E_1 - E| \leq 1$$

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

- Diviser le domaine d'énergie en fenêtre, et traiter chaque fenêtre séparément avec une énergie E_1 qui appartient à chaque état.
- Utiliser un développement sous forme d'orbitales locales (méthode quadratique).
- Réduire la taille des sphères, ce qui revient à réduire la norme du dérivé de $U_1(r)$.

Les deux premières options sont les plus utilisées et seront exposées dans la suite. La dernière n'est pas disponible dans tous les programmes et elle n'a été appliquée, à notre connaissance, que par Goedeker [7].

3.1.4.2. 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.

La modification relativiste consiste à remplacer (3.10) et (3.11) par les équations de Dirac correspondantes et leurs dérivées par rapport à l'énergie. Koelling et Harmon [8], Macdonald et al [9] 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 :

$$H_D = C\alpha p + mc^2 + V(r) \quad (3.16)$$

Avec les deux matrices α et β

$$\alpha = \begin{bmatrix} 0 & \sigma \\ \sigma & 0 \end{bmatrix} \quad ; \quad \beta = \begin{bmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{bmatrix} \quad (3.17)$$

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

$$\psi = \begin{bmatrix} \Phi \\ \chi \end{bmatrix} \quad (3.18)$$

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

L'équation de Schrödinger conduit à :

$$c(\sigma p)\chi = (\varepsilon - V)\Phi \quad (3.19)$$

$$c(\sigma p)\Phi = (\varepsilon - V + 2mc^2)\chi \quad (3.20)$$

A partir de ces deux équations, il vient

$$\frac{1}{2m}(\sigma p)\left(1 + \frac{\varepsilon - V}{2mc^2}\right)^{-1}(\sigma p)\Phi + V\Phi = \varepsilon\Phi \quad (3.21)$$

En utilisant l'approximation

$$\left(1 + \frac{\varepsilon - V}{2mc^2}\right)^{-1} \approx 1 - \frac{\varepsilon - V}{2mc^2} \quad (3.22)$$

Avec

$$pV = \nabla p - i\hbar \nabla V$$

et

$$(\sigma \cdot \nabla V)(\sigma \cdot P) = (\sigma \cdot \nabla P) + i\sigma[\nabla, P]$$

On obtient l'équation différentielle vérifiée par Φ

$$\left[\left(1 - \frac{\varepsilon - V}{2mc^2}\right)\frac{p^2}{2m} - V\right]\Phi - \frac{\hbar^2}{4m^2c^2}(\nabla V \nabla \Phi) + \frac{\hbar^2}{4m^2c^2}(\sigma[\nabla V, p]\Phi) = \varepsilon\Phi \quad (3.23)$$

Dans le cas où le potentiel possède une symétrie sphérique, l'équation (3.23) devient :

$$\left[\frac{P^2}{2m} + V - \frac{P^4}{8m^3c^2} - \frac{\hbar^2}{4m^2c^2} \frac{dV}{dr} \frac{\partial}{\partial r} + \frac{1}{2m^2c^2} \frac{1}{r} \frac{dV}{dr} (\vec{L}, \vec{S})\right]\phi = \varepsilon\phi \quad (3.24)$$

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.

Quand 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 :

$$\Psi_{k\mu} \begin{bmatrix} g_k \chi_{k\mu} \\ -if_k \sigma_r \chi_{k\sigma} \end{bmatrix} \quad (3.25)$$

Et les fonctions f_k et g_k vérifient les équations radiales suivantes :

$$\frac{df_k}{dr} \equiv f'_k = \frac{1}{c}(V - E)g_k + \left(\frac{k-1}{r}\right)f_k \quad (3.26)$$

$$\frac{dg_k}{dr} \equiv -\frac{(k+1)}{r}g_k + 2mcf_k \quad (3.27)$$

Où

$$M \equiv m + \frac{1}{2c^2} (E - V) \quad (3.28)$$

K , est le numéro quantique relativiste donné par l et j .

$\mathcal{X}_{k\mu}$, l'opérateur de spin, m et c , la masse et la vitesse de la lumière.

Le traitement des deux équations couplées (3.26) et (3.27) donne :

$$\left(\frac{-1}{2M} \right) \left[\dot{g}_k + \frac{2}{r} g'_k - \frac{l(l+1)}{r^2} g_k \right] - V' g'_k / 4M^4 c^2 + V g_k - \frac{k+1}{r} V' g'_k / 4M^4 c^2 = E g_k \quad (3.29)$$

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 [9] ont présenté une technique pour résoudre ces équations avec un potentiel sphérique et une nouvelle fonction :

$$\Phi_k \equiv \frac{1}{2Mc} g'_k \quad (3.30)$$

Qui donne, compte tenu de l'équation (3.27)

$$f_k \equiv \Phi_k + \frac{1}{2Mcr} (k+1) g_k \quad (3.31)$$

A partir de l'équation (3.29), on négligeant le dernier terme et en remplaçant g'_k par sa valeur, on obtient l'expression :

$$\Phi'_l = -\frac{2}{r} \Phi_l + \left[\frac{l(l+1)}{2Mcr^2} + \frac{1}{c} (V - E) \right] g_l \quad (3.32)$$

Dans laquelle on a remplacé l'indice k par l . les équations (3.30) et (3.31) forment un système d'équations couplées. On peut le résoudre de la même façon que pour l'équation radiale standard de Dirac.

L'équation (3.25) devient :

$$\Psi_{k\mu} \equiv \begin{bmatrix} \tilde{\Phi} \\ \tilde{\chi} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} g_l \mathcal{X}_{k\mu} \\ -\phi_l + \frac{(k+1)}{2Mcr} g_l \end{bmatrix} \sigma_r \chi_s \quad (3.33)$$

Et l'équation (3.33) écrite avec les nombres quantiques lm :

$$\Psi_{lms} = \begin{bmatrix} \tilde{\Phi} \\ \tilde{\chi} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} g_l Y_{lm} \chi_s \\ -g'_l + \frac{1}{r} g_l \sigma_r L \end{bmatrix} Y_{lm} \chi_s \quad (3.34)$$

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

Pour faciliter la résolution des équations séculaires relativistes (3.31) (3.32) Louks [11] définit les fonctions suivantes :

$$P_l = r g_l \quad (3.35)$$

Et $Q_l = r c \phi_l$

Alors

$$p'_l = 2MQ_l + \frac{1}{r} p_l \quad (3.36)$$

$$Q' = -\frac{1}{r_l} Q_l + \left[\frac{l(l+1)}{2Mr^2} + (V - E) \right] p_l \quad (3.37)$$

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 suivantes :

$$\lim_{r \rightarrow 0} \frac{Q}{P} = C \frac{[l(l+1) + 1 - (2z/c)^2]^{\frac{1}{2}} - 1}{(2z/c)} \quad (3.38)$$

Le terme de spin orbite $\left(\frac{V'}{4M^2C^2} \right) (k+1)$ est alors ajouté à l'équation (3.37). La dérivée par rapport à l'énergie conduite à des équations semblables à celle des cas non relativiste, soit :

$$\dot{P}_l = 2(\dot{M}Q_l + M\dot{Q}_l) + \frac{1}{r} \dot{P}_l \quad (3.39)$$

$$\dot{Q}_l = -\frac{1}{r} \dot{Q}_l \left[\frac{l(l+1)}{2Mr^2} + (V - E_l) \right] \dot{P}_l - \left[\frac{l(l+1)}{2M^2r^2} + 1 \right] P_l \quad (3.40)$$

On détermine les composantes g_l et f_l à partir des solutions P_l et Q_l . ces même composantes vont être utilisées pour le calcul de la densité de charge et des éléments de matrice. Ainsi, la quantité U^2 est remplacée dans l'équation (3.11) 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 de la fonction de base initial sous la forme :

$$\langle lms | H | l'm's' \rangle = \varepsilon_{lms} \langle lms | l'm's' \rangle + \delta_{\mu'} \int dr^3 \frac{g_l^2}{(2MC)^2} \left(\frac{1}{r} V' \right) (\chi_s^+ Y_{l'm'}^* \sigma \cdot LY_{l'm'} \chi_{s'}) \quad (3.41)$$

Où la matrice de recouvrement est :

$$\langle lms | l'm's' \rangle = \delta_{\mu'} (4\pi \delta_{mm'} N_l - S_l \int d^3r \chi_s^+ Y_{lm}^* \sigma \cdot LY_{l'm'} \chi_{s'}) \quad (3.42)$$

$$\text{Avec } N_l \equiv \int dr r^2 \left\{ g_l^2 + \frac{1}{(2MC)^2} \left[g_l^2 + \frac{l(l+1)}{r^2} g_l^2 \right] \right\} \quad (3.43)$$

$$\text{Et } S_l = \int dr r^2 \left(\frac{1}{2MC} \right)^2 \left(2g_l g_l' + \frac{1}{r^2} g_l^2 \right) \quad (3.44)$$

En résumé, le $2^{\text{ème}}$ terme dans les équations (3.42) et (3.43) 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 d'utiliser une expression semblable tout en gardant toutefois le spin (spin-haut et spin-bas).

3.1.5. Détermination des 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 et leurs dérivées premières d'être continues aux limites des sphères de MT.

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

$$\phi(k_n) = \Omega^{-\frac{1}{2}} \exp ik_n \cdot r \quad (3.45)$$

Avec $k_n = k + K_n$

Dans la région sphérique :

$$\phi(k_n) = \sum_{lm} [A_{lm} U_l(E_l) + B_{lm} \dot{U}_l(E_l)] Y_{lm}(r) \quad (3.46)$$

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

A l'opposé du formalisme de la méthode APW, dans laquelle l'énergie E_l est constante, la méthode FP-LPW 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 .

$$\phi(k_n, R_\alpha) = \frac{4\pi}{\sqrt{\Omega}} \sum_{lm} i^l j_l(k_n, R_\alpha) Y_{lm}^*(k_n) Y_{lm}(R_\alpha) \quad (3.47)$$

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

$$A_{lm}(k_n) = \frac{4\pi}{\sqrt{\Omega} R_\alpha^2 i^l Y_{lm}^*(k_n) \cdot a_l(k_n)}$$

$$a_l(k_n) = \frac{\dot{U}_l(d/dr) j_l(k_n R_\alpha) - (d\dot{U}_l/dr) j_l(k_n R_\alpha)}{R_\alpha^2 [(dU_l/dr) \dot{U}_l - U_l (d\dot{U}_l/dr)]} \quad (3.48)$$

$$B_{lm}(k_n) = \frac{4\pi}{\sqrt{\Omega}} R_\alpha^2 i^l Y_{lm}^*(k_n) \cdot b_l(k_n)$$

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

Et, compte tenu de l'équation (3-11), l'équation (3.48) devient :

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

$$a_l(k_n) = [\dot{U}_l j_l'(n) - \dot{U}_l j_l(n)]$$

$$B_{lm}(k_n) = \frac{4\pi}{\sqrt{\Omega}} R_\alpha^2 i^l Y_{lm}^*(k_n) b_l(k_n)$$

$$b_l(k_n) = [U_l j_l(n) - -U_l j_l(n)] \quad (3.49)$$

Où $j_l(k_n, R_\alpha)$ est remplacé par $j_l(n)$.

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

3.1.6. La densité de charge et le potentiel :

Pour résoudre les équation de Kohn-sham , il faut faire un choix précis pour le potentiel effectif, qui comprend le terme coulombien $V_c(r)$ et le terme d'échange et corrélation, de plus dans la méthode LAPW, le potentiel est à tous électrons (full-potential) .

$$V(r) = \begin{cases} \sum_k V_k \exp(ikr) & r > R_{MT} \\ \sum_{lm} V_{lm}(r) Y_{lm}(r) & r < R_{MT} \end{cases} \quad (3.50)$$

Cette forme assure la continuité du potentiel à la surface de la sphère MT. L'utilisation de la symétrie du réseau est efficace dans la représentation de la densité de charge et du potentiel ; et aide beaucoup à simplifier et réduire le temps de calcul.

Dans la méthode LAPW , on considère que la densité de charge :

- Possède la symétrie du site à l'intérieur des sphères.
- Possède la symétrie du groupe d'espace dans la région interstitielle.
- La densité est une quantité réelle.
- La densité est identique à l'intérieur des atomes équivalents, pratiquement on tient compte de ces considérations par l'utilisation des étoiles dans la région interstitielle et les harmonique du réseau à l'intérieur des sphères.

3.1.6.1. La construction des étoiles (stars) :

L'ensemble des vecteurs d'ondes équivalents forment ce qu'on appelle l'étoile (star) du vecteur d'ondes en question.

$$\phi_s = \frac{1}{N_{op}} \sum_R \exp[iRG(r - t_r)] = \frac{1}{m_s} \sum_m \phi_m \exp(iR_m Gr) \quad (3.51)$$

Où R : sont les composants de rotation des opérations du groupe spatial.

N_{op} : est le nombre des opérations du groupe d'espace.

m_s : est le nombre des ondes planes indépendantes dans l'étoile et qui peut être inférieur à N_{op} .

ϕ_m : est le facteur de phases qui assure que chaque étoile a la symétrie totale du réseau.

De ce qui précède on tire les conclusions suivantes :

-Une onde plane donnée se produit seulement dans une étoile à cause des propriétés du groupe.

-Pour un réseau de haute symétrie on a plus d'étoile que d'onde plane.

-Toutes les composantes de l'étoile ont le $|G|$, mais l'inverse n'est pas toujours juste.

-Toute fonction qui possède la symétrie du réseau peut être développée en étoile.

Les étoiles son aussi orthogonales :

$$\frac{1}{\Omega} \int \phi_s^* \phi_s d^3 r = \frac{1}{m_s} \delta_{ss'} \quad (3.52)$$

La boîte qui contient toutes les ondes planes dont le vecteur d'onde est inférieur ou égal à celui de la coupure G_{\max} est construit dans l'espace réciproque, on examine tous les G_i , on les classe dans des listes selon leur longueur (sachant que les éléments de la même étoile ont la même longueur), chaque liste est divisée en sous listes chacune contient des ondes planes dont les vecteurs d'ondes ont la même longueur. Ensuite, chaque sous liste est divisée en listes des ondes planes reliées par la symétrie, ceci forme les étoiles ϕ_s , les facteurs de phase sont construits en utilisant les opérations du groupe spatial :

$$\{R/t\}r = Rr + t \quad (3.53)$$

$$\text{Donc } \phi_m = \frac{m_s}{N_{op}} \sum_{R \in m} \exp[-iR.Gt] \quad (3.54)$$

La somme est sur toutes les opérations du groupe spatial qui transforment G en RG

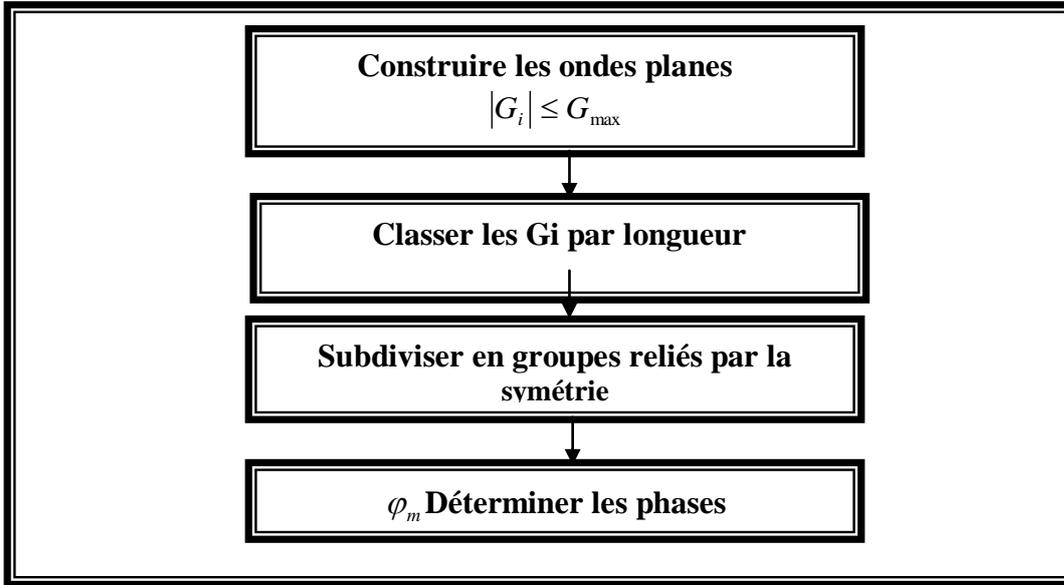


Figure 3.2 : construction des étoiles.

3.1.6.2 La construction des harmoniques du réseau :

Les harmoniques du réseau K_v sont les harmoniques sphériques symétriques utilisées pour la représentation sphérique, elles sont référencées au centre de la sphère en question, puisqu'elles sont construites en respectant la symétrie du site. Les harmoniques du réseau s'expriment sous la forme :

$$k_{v,\alpha}(r - R_\alpha) = \sum_m C_{v,m}^\alpha Y_{lm}(r - R_\alpha) \quad (3.55)$$

R_α : est la position du centre de l'atome α .

Les coefficients $C_{v,m}^\alpha$ sont déterminés de telle sorte que les harmoniques sphériques soient réelles et invariantes sous les opérations de rotation qui correspondent au site considéré et qu'elles soient orthogonales.

Les K_v sont construites à partir de la matrice de rotation suivante :

$$D(R) = (-1)^{lp} D(\alpha, \beta, \gamma) \quad (3.56)$$

α, β, γ : sont les angles d'Euler.

D : est le déterminant de R qui peut prendre l'une des deux valeurs ± 1 .

Notons que, l'harmonique du réseau $l=0$ est toujours présente, et elle possède un seul coefficient calculé séparément autant que la densité de charge et le potentiel sont presque sphérique au voisinage du noyau (à l'intérieur des sphères), les composants avec $l \neq 0$ peuvent être négligés.

Les éléments de matrice D sont donnés par :

$$D_{mm'}(\alpha, \beta, \gamma) = \exp(-im\alpha) d_{mm'}(B) \exp(-im'\alpha) \quad (3.57)$$

Avec

$$d_{mm'}(B) = \sum_t (-1)^t \frac{[(t+m)!(l-m)!(l+m)!(l-m)]^{\frac{1}{2}}}{(l+m-t)(l-m'-t)(t+m'-m)} \left[\cos \frac{B}{2} \right]^a \left[\sin \frac{B}{2} \right]^b \quad (3.58)$$

Où

$$a = 2l + m + m' \quad \text{et} \quad b = 2t + m' - m$$

La sommation sur t est limitée aux arguments non négatifs des factoriels dans la dénomination.

Les harmoniques du réseau sont obtenus par l'application de toutes les opérations de rotations aux harmoniques sphériques réelles et la sommation sur tous les R :

$$C_m^M = \begin{cases} \sum_R [D_{mM}(R) + (-1)^M D_{m-M}(R)] & M \geq 0 \\ \sum_R i [D_{m-M}(R) - (-1)^M D_{mM}(R)] & M < 0 \end{cases} \quad (3.59)$$

Les C_m^M sont les coefficients de Gram-Schmidt orthogonalisés, et qui ont une norme nulle sont écartés, et les coefficients restants sont exactement les C_v , où V est juste un nombre séquentiel des C_m^M restants.

Les densités de charge sphériques sont développées en harmonique de réseau dans une maille radiale r_i , la même que celle des fonctions d'onde.

Pour une représentation exacte il faut utiliser un nombre suffisant d'harmonique sphériques et une maille radiale suffisamment dense. Pratiquement on utilise la maille logarithmique.

$$r_{i+1} = r_j \exp(\delta x) = r_i \exp(\delta x)$$

Avec le dernier point de maille $r_{im} = R_\alpha$. Un degré élevé de convergence est atteint avec $\delta_x \approx 0.3$.

L'utilisation de cette maille est particulièrement pratique pour l'intégration des équations différentielles.

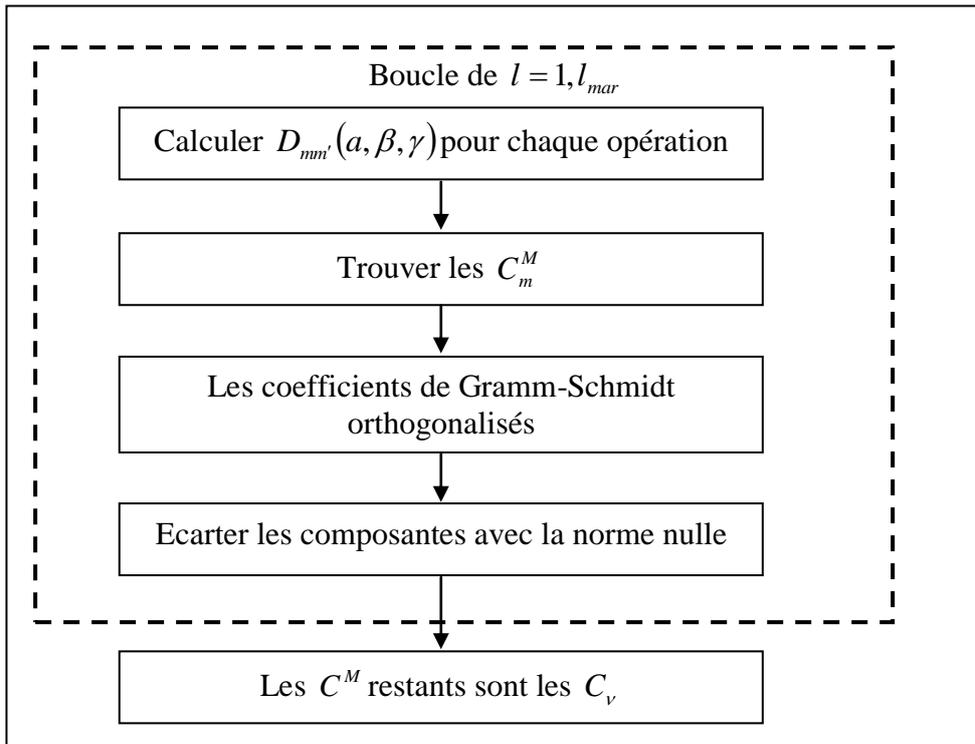


Figure 3.3 : La construction des harmoniques du réseau.

3.1.6.3. Détermination des potentiels :

➤ La résolution de l'équation de Poisson :

Le potentiel utilisé dans les équations de Kohn-Sham comprend le terme d'échange et 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 :

$$\nabla^2 V_c(r) = 4\pi\rho(r) \quad (3.60)$$

L'intégration de cette équation est seulement possible dans l'espace réciproque. La méthode de résolution dite de la « pseudo-charge » 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 multiple de la charge à l'intérieur de la sphère. Dans la région interstitielle, la densité de charge est développée en série de Fourier :

$$\rho(r) = \sum_G \rho(G) \exp(iG.r) \quad (3.61)$$

Et les ondes planes $\exp(iG.r)$ sont calculées à partir de la fonction de Bessel j_l :

$$\int_0^R r^{l+2} h_l(Gr) dr = \begin{cases} \frac{R^{l+3} j_l(Gr)}{Gr} & G \neq 0 \\ \frac{R^3}{3} \delta_{l,0} & G = 0 \end{cases} \quad (3.62)$$

$$e^{iGr} = 4\pi e^{iGr_\alpha} \sum_{lm} i^l j_l(|G||r - r_\alpha|) Y_{lm}^*(G) Y_{lm}(r - r_\alpha) \quad (3.63)$$

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

$$V_c(G) = \frac{4\pi\rho(G)}{G^2} \quad (3.64)$$

Le potentiel interstitiel V_{pw} est donné par :

$$V_{pw} = \sum_{lm} V_{lm}^{pw}(r) Y_{lm}(r) = \sum_p V_p^{pw}(r) K_v(r) \quad (3.65)$$

Soit :

$$K_v(r) = \sum_{lm} C_{vm} Y_{lm}(r) \quad (3.66)$$

Où $K_v(r)$, sont les harmoniques du réseau

$$\text{Donc } V_v^{pw}(r) = \sum_{lm} C_{v,m} V_{lm}^{pw}(r) \quad (3.67)$$

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

$$V_v(r) = V_{lm}^{pw}(r) \left[\frac{r}{R} \right]^l + \frac{4\pi}{2l+1} * \left\{ \frac{1}{r^{l+1}} \int_0^r dr' r'^{l+2} \rho_v(r') + r' \int_r^R dr' r'^{l-1} \rho(r') - \frac{r'}{R^{2l+1}} \int_0^R dr' r'^{l+2} \rho_v(r') \right\} \quad (3.68)$$

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

Cette procédure est illustrée dans la figure (3.4)

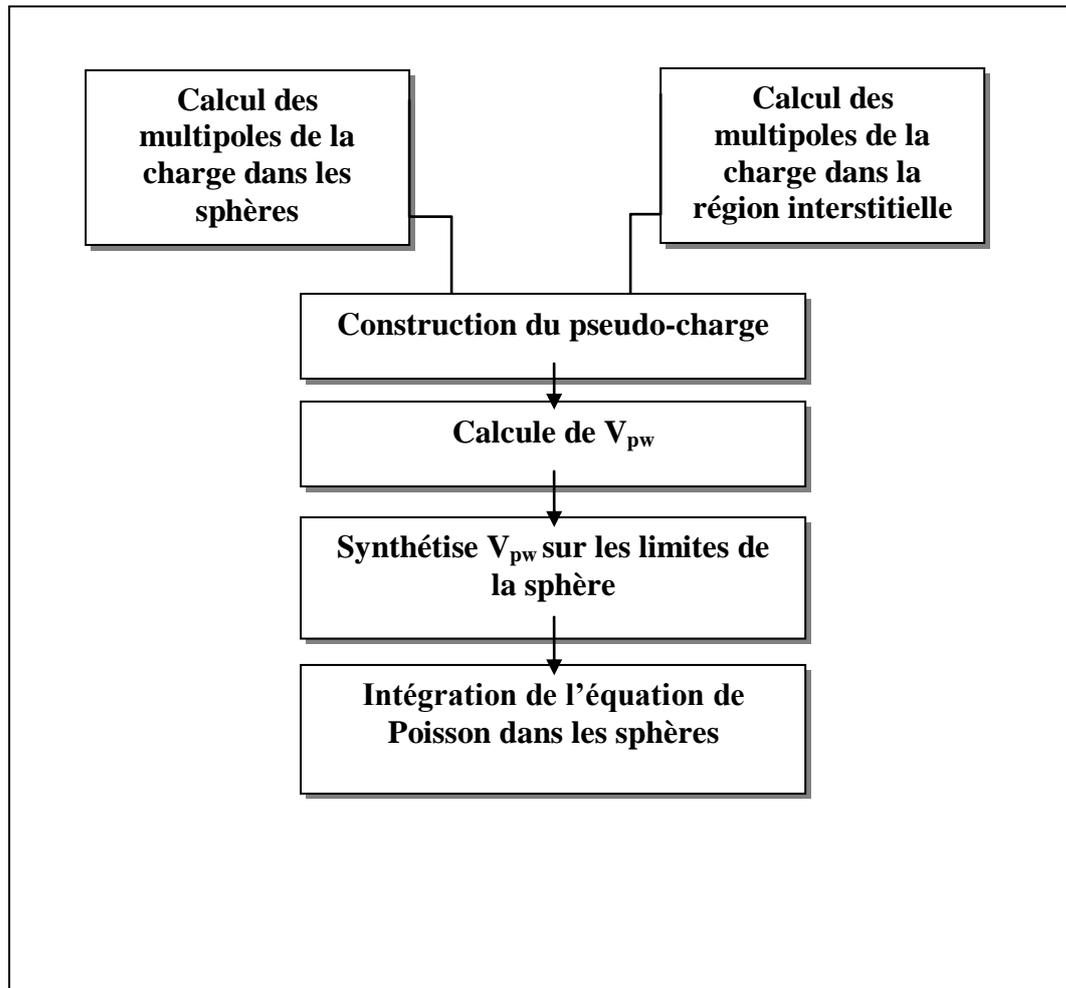


Figure 3.4 : la résolution de l'équation de Poisson par la méthode de pseudo-charge.

➤ **Potentiel d'échange et de corrélation :**

Dans l'équation de Kohn-Sham, le potentiel d'échange et de corrélation est linéaire contrairement au potentiel coulombien. Il doit être illustré dans l'espace réel où il est heureusement diagonal. La procédure est illustrée par le diagramme de la figure (3.5), la représentation de la charge interstitielle dans l'espace réel est obtenue directement à partir de la transformation de Fourier, puis on calcule le potentiel effectif, construire $V_{xc}(r)$ par transformée de Fourier et le transforme à nouveau dans la représentation de LAPW

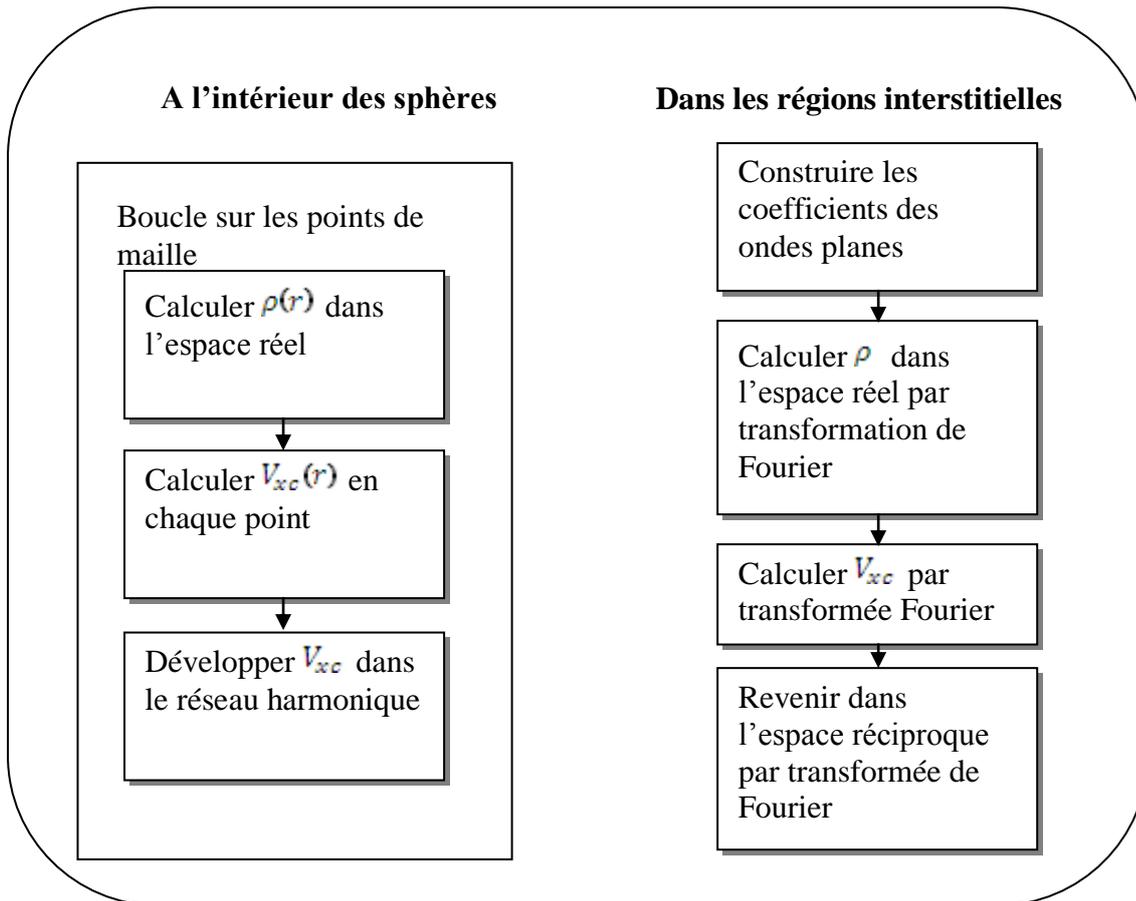


Figure3.5 : calcul de potentiel d'échange et de corrélation.

3.1.7. Les équations variationnelles :

La méthode variationnelles utilise la solution la plus générale des orbitales de Kohn-Sham :

$$\psi = \sum_G c_G \phi_G(k_G) \quad (3.69)$$

Ces fonctions de base satisfont à la fois les conditions aux limites des cellules et les conditions de liaison à la surface MT.

$$\text{L'équation : } H_{GG'} = ES_{GG'} \quad (3.70)$$

Revient à résoudre le déterminant séculaire dont les éléments de matrice $S_{GG'}$, et $H_{GG'}$ sont :

$$S_{GG'} = \langle \phi_G | \phi_{G'} \rangle \quad (3.71)$$

$$H_{GG'} = \langle \phi_G | H | \phi_{G'} \rangle \quad (3.72)$$

Où :

$$S_{GG'} = \frac{1}{\Omega} \int d^3 \exp(i(G' - G)r) \Theta(r) + \sum_{\alpha} S_{\alpha}(G, G') \quad (3.73)$$

$$H_{GG'} = \frac{1}{\Omega} \int_{\Omega} d^3 r \Theta(r) \exp -i(G + K)r [T + V_{pw}] \exp i(G' + K)r + \sum_{\alpha} [H_{\alpha}(G, G') + V_{\alpha}^{NS}(G, G')] \quad (3.74)$$

Dans l'expression de $S_{GG'}$, la région interstitielle est prise en compte par le premier terme, et la région sphérique par le second, et dans l'expression de $H_{GG'}$ le premier terme représente les régions interstitielles où T est l'opérateur énergie cinétique, est une fonction échelon dont la transformée de Fourier est égale à zéro à l'intérieur des sphères et à un dans les zones interstitielles. Le second terme est la somme de l'hamiltonien H et d'un potentiel non sphérique V_{α}^{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, cela simplifie les calculs en rendant les matrices H et S des matrices réelles symétriques. Il y a trois termes qui contribuent à l'élément de matrice, des termes interstitiels, sphériques et non sphériques.

3.1.8. La 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.

$$\sum_{nk} |\psi_{n,k}(r)|^2 d\Omega \quad (3.74)$$

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 anti liante 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 :

$$\rho(r) = 2e \sum_{n,k} |\psi_{n,k}(r)|^2 \quad (3.75)$$

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

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

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

$$\rho(r) = \sum_{kj} W(k, j) \sum_{GG'} \phi_{G',k,j}^* \phi_{G,K,j} e^{i(G-G').r} \quad (3.76)$$

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

2. Une densité de charge située dans la sphère, donné par :

$$\begin{aligned} \rho(r) = \sum_v \rho_r(r) K_v(r) = \sum_{kj} W(k, j) \sum_{Glm} \sum_{G'l'm'} \{ & a_{lm}^*(G) a_{l'm'}(G') U_l(r) U_{l'}(r) \\ & + b_{lm}^*(G) a_{l'm'}(G') \dot{U}_l(r) U_{l'}(r) + a_{lm}^*(G) b_{l'm'}(G') U_l(r) \dot{U}_{l'}(r) \\ & + b_{lm}^*(G) b_{l'm'}(G') \dot{U}_l(r) \dot{U}_{l'}(r) \} Y_{lm}^*(r) Y_{l'm'}(r) \end{aligned} \quad (3.77)$$

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.

3.1.9. Ionicité :

Les concepts empiriques, comme l'électronégativité et l'ionicité, sont d'une grande importance pour l'étude et la compréhension des propriétés de base des molécules et des solides. Cependant, l'un des problèmes posé pour évaluer l'ionicité d'une liaison est la difficulté de transformer un concept qualitatif ou verbal en une formule mathématique contenant des grandeurs physiques mesurables. Pour résoudre ce problème, plusieurs méthodes ont vu le jour [11,12], et chacune d'elles comprend une part d'arbitraire.

On a évidemment, par définition, la relation :

$$f_c + f_i = 1 \quad (3.78)$$

Où f_i est la fonction du caractère ionique ou hétéro polaire de la liaison, et f_c la fraction de son caractère covalent ou homopolaire.

Dans un cristal élémentaire comme le silicium Si, nous devons avoir $f_c=1$ et $f_i=0$. Afin d'évaluer f_i beaucoup de méthodes ont été proposées, utilisant soit les orbitales atomiques (Coulson [13], soit des enthalpies (Pauling [14]), soit la nature des gaps (Philips)).

3.1.10. Amélioration de la méthode FP-LAPW :

Le but de la méthode FP-LAPW est d'obtenir des énergies de bande précises au voisinage des énergies de linéarisation E_l . Dans la plupart des matériaux, il suffit de choisir les énergies E_l au voisinage du centre des bandes. Cependant, ce n'est pas toujours possible et il existe de nombreux matériaux pour lesquels le choix d'une seule valeur de E_l n'est pas suffisant pour calculer toutes les bandes d'énergie : par exemple, les matériaux avec des orbitales 4f [15.16] et les éléments des métaux de transition [17.18]. C'est le problème fondamental de l'état de semi-cœur qui est un état intermédiaire entre l'état de valence et l'état de cœur.

Il existe deux moyens pour traiter cette situation :

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

3.2 Le code Wien 2K :

Le code Wien 2K est une implémentation de la méthode FP-LAPW. Ce programme a été conçu par Blaha et ses collaborateurs(19). Ses applications sont nombreuses.

Le code Wien 2K est constitué de plusieurs programmes indépendants liés par le C-SHELLSCRIPT. Le rôle des différents programmes est montré sur la figure (3.6)

Le calcul se fait en trois étapes :

1. **Initialisation** : pour déterminer les propriétés d'un matériau donné, il faut générer les données de départ qui se trouvent dans le fichier case struct. ce dernier contient le paramètre du réseau, la structure cristalline, les rayons muffin tin, les opérations de symétrie...etc. cette étape est faite pour la préparation du cycle SCF. Ces éléments sont générés par une série de petits programmes :

NN : donne les distances entre plus proches voisins et aide à déterminer le rayon de la sphère muffin tin.

LSTART : génère les densités atomiques et détermine comment les différentes orbitales sont traitées dans le calcul de la structure de bande (c'est-à-dire états de cœur et états de valence, avec ou sans orbitales locales.)

SYMMETRY : 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 : génère une maille K dans la zone de Brillouin.

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

2. **Calcul SCF** : le cycle SCF comprend les étapes suivantes :

LAPW0 : génère le potentiel à partir de la densité.

LAPW1 : calcule les bandes de valence (les valeurs propres et les vecteurs propres).

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

LCORE : calcule les états de cœur et les densités.

MIXER : mélange les densités de valence et du cœur pour produire une nouvelle densité .

3. **Calcul des propriétés** : le calcul des propriétés physiques se fait à l'aide des programmes :

OPTIMISE : détermine l'énergie totale en fonction du volume qui sert à calculer le paramètre du réseau, le module de compressibilité et sa dérivée.

TETRA : calcule la densité d'état totale et partielle.

SPAGHETTI : calcule la structure de bande en utilisant les valeurs propres générées par LAPW.

OPTIC : calcule les propriétés optiques.

XSPEC : calcule les structures des spectres d'absorption et émission des rayons X.

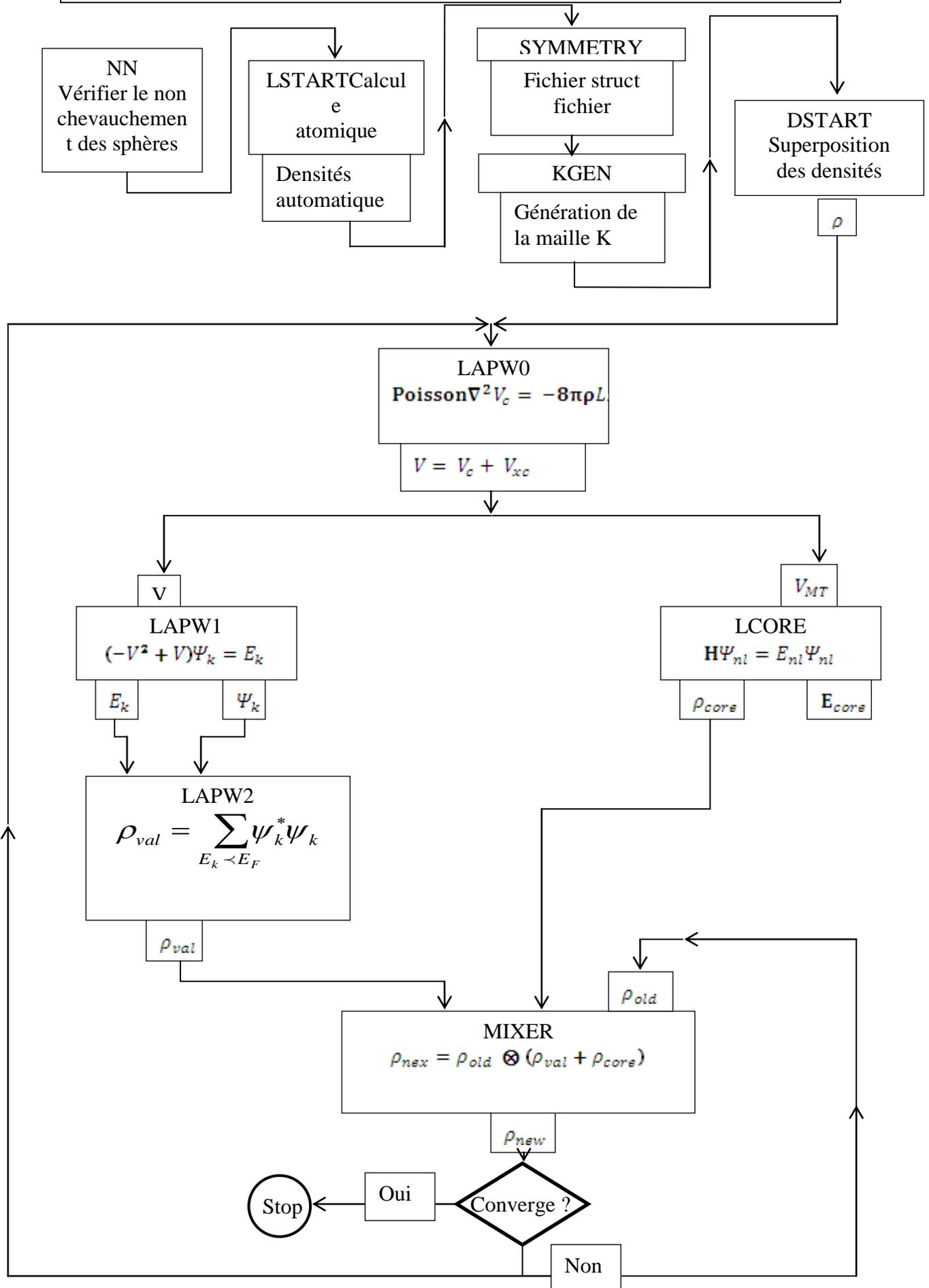


Figure 3.6 : Le code Wien 2k.

Références :

- [1] J.C.Slater, Phys.Rev.51,846 (1937).
- [2] C.Herring. Phys. Rev, 57, 1169 (1940).
- [3] D.K. Anderson. Phys. Rev, B12, 3060 (1975).
- [4] D.D.Koelling and G.O.Arbman, J. Phys. F5, 2041 (1975).
- [5] T.Takeda and J. Phys. F9, 815 (1979).
- [6] D.Singh. Phys. Rev. B43, 6388 (1991).
- [7] S.Goesecker. Phys. Rev. B47,9881 (1993).
- [8] D.D. koelling and B.N. Harman, J. Phys. C10,3107 (1977).
- [9]A.H.Macdonald, W.E.Pickett and D.D Koelling, J.Phys.C 13,2675 (1980)
- [10] T.L.Loucks «The augmented Plane WaveMethod « Benjamin, New York (1967).
- [11] D.J.Singh « Plane Waves, pseudo-potentiels and LAPW Method. Kluwer Academic (1994).
- [12] J.C. phillips and J.A. VanVachten. Phys. Rev. B2, 2147 (1970).
- [13] C.A. Colson, L.B. Redai and D. Stocker. Proc.R.SOC. London 270,352 (1962).
- [14] L. Pauling. « The nature of chemical Bonds ». I thaca , N.Y. (1939).
- [15] W. Kohn. Phys. Rev. 74, 1763 (1948).
- [16] D. J. Singh. Phys. Rev. B44, 7451 (1991).
- [17] S. Goedecker and K. Maschke. Phys. Rev. B42, 8858 (1990).
- [18] D. J. Singh , K. Shwartz and P. Blaha. Phys. Rev. B46, 5849 (1992).
- [19] P. Blaha, K. Schwarz, G.K.H. Madsen, D. Kvasnicka and J. Lintz ,Wien 2k, An augmented plane wave plus local orbitals Program for calculating. Crystal Properties, Vienna University of Technology, Vienna, Austria (2008).

Chapitre4 :

Résultats et discussion

4.1 Détails de calculs :

Les composés Li_2S , Li_2Se et Li_2Te se cristallisent dans une structure anti-fluorite (anti- CaF_2 , prototype Na_2O) et leur groupe d'espace est $(\text{Fm}\bar{3}\text{m})$ [1]. Les cations occupent des sites tétraédriques $(0.25 ; 0.25 ; 0.25)$ et $(0.75 ; 0.75 ; 0.75)$ et les anions constituent un réseau CFC et occupent les positions $(0 ; 0 ; 0)$.

La structure, avec 8 cations et 4 anions par maille comporte donc quatre motifs Li_2X ($\text{X}=\text{S}$, Se et Te) par maille.

Ces matériaux sont constitués d'un métal alcalin qui est *le lithium* (du grec lithios signifiant « pierre » découvert en 1817 par J.A. Arfwedson) se trouvant dans la colonne (I-A) et d'un chalcogène de la colonne (VI-A) qui pourrait être *le soufre* (çulbari signifie l'ennemi du cuivre qui est connu depuis l'antiquité), *le sélénium* (Latin : séléne la déesse romaine de la lune; découvert par les chimistes Berzélius et Gahn en 1817), et *le tellure* (latin: tellus la déesse romaine de la terre découvert en 1782 par Von Reichenstein dans les minerais d'or de transylvanie).

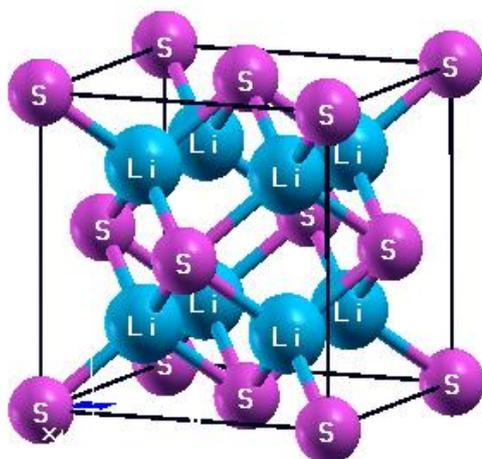


Figure 4.1 : La structure anti-fluorite du composé Li_2S

Dans le tableau (4-1), on présente quelques caractéristiques des éléments Li, S, Se et Te formants les composés étudiés.

Tableau 4-1 : Les caractéristiques des éléments Li, S, Se et Te.

	Rayon muffin tin	Numéro atomique	Configuration électronique	Etat ordinaire	Structure cristalline	Conductivité électronique – Électronégativité (Pauling)
Li	1.9	3	$2s^1$	Solide	Cubique centré	$10.8 \times 10^6 \text{S.m}^{-1}$ - 0.98
S	2.3	16	$[\text{Ne}]3s^2 3p^4$	Solide	Orthorhombique	0.5fS.m^{-1} - 2.58
Se	2.4	34	$[\text{Ar}]3d^{10} 4s^2 4p^4$	Solide	Hexagonale	$1.0 \times 10^4 \text{S.m}^{-1}$ - 2.48
Te	2.5	52	$[\text{Kr}]4d^{10} 5s^2 5p^4$	Solide	Hexagonale	200S.m^{-1} - 2.1

Pour réaliser ce travail, on a utilisé la méthode des ondes planes augmentées linéarisées avec un potentiel total (FP-LAPW) [2], dans le cadre de la DFT, implémentée dans le code Wien 2K [3].

Le potentiel d'échange et de corrélation est traité par l'approximation de la densité locale paramétrisée par Perdew et Wang [4] et l'approximation du gradient généralisé paramétrisée par Wu et Cohen [5]. Les fonctions de base, les densités d'électrons et le potentiel sont calculés d'une façon auto-cohérente (self-consistent). Ces quantités sont développées en combinaison des harmoniques sphériques à l'intérieur des sphères muffin-tin jusqu'à $l=10$, et en série de Fourier dans la région interstitielle avec un rayon de coupure $R_{\text{MT}} * K_{\text{max}} = 9$; où R_{MT} est le plus petit rayon muffin tin et K_{max} est la plus grande valeur du vecteur d'onde \vec{k} . Pour l'intégration on utilise une maille de 1728 points-K dans la première zone de Brillouin correspondant à 72 points dans la zone irréductible de Brillouin.

Notons que le rayon de coupure $R_{\text{MT}} * K_{\text{max}}$ et le nombre de points spéciaux N_{kpt} ont été choisis après des tests de convergence.

4.2 – Les propriétés structurales :

La détermination des propriétés structurales est le premier pas important précédant l'obtention par calcul des propriétés physiques d'un matériau donné à partir de sa structure à l'échelle microscopique. De nos jours, il est possible de calculer l'énergie totale des solides de façon assez précise moyennant certaines approximations telles que la LDA et la GGA.

On a effectué à l'aide du code Wien 2K un calcul auto cohérent de l'énergie totale pour plusieurs valeurs du paramètre du réseau a prises au voisinage de la valeur expérimentale. Les valeurs de l'énergie ainsi obtenues ont été ensuite interpolées par l'équation d'état de Murnaghan [6] donnée par :

$$E_T(V) = \frac{B_0 V}{B_0'} \left[\frac{V_0/V}{B_0' - 1} + 1 \right] + E_0 - \frac{V_0 B_0}{B_0' - 1} \quad (4.1)$$

Où B_0 et B_0' sont respectivement le module de compressibilité à l'équilibre et sa dérivée par rapport à la pression, et V_0 est le volume à l'équilibre de la maille élémentaire. La constante du réseau a correspondant à l'état fondamental est déduite à partir du minimum de la courbe $E_{\text{tot}}(V)$ et le module de compressibilité B est déterminé par :

$$B_0 = V \frac{d^2 E_T}{dV^2} \quad (4.2)$$

La variation de l'énergie en fonction du volume pour les trois composés dans la structure anti-fluorite est représentée sur les figures (4.2), (4.3) et (4.4) .

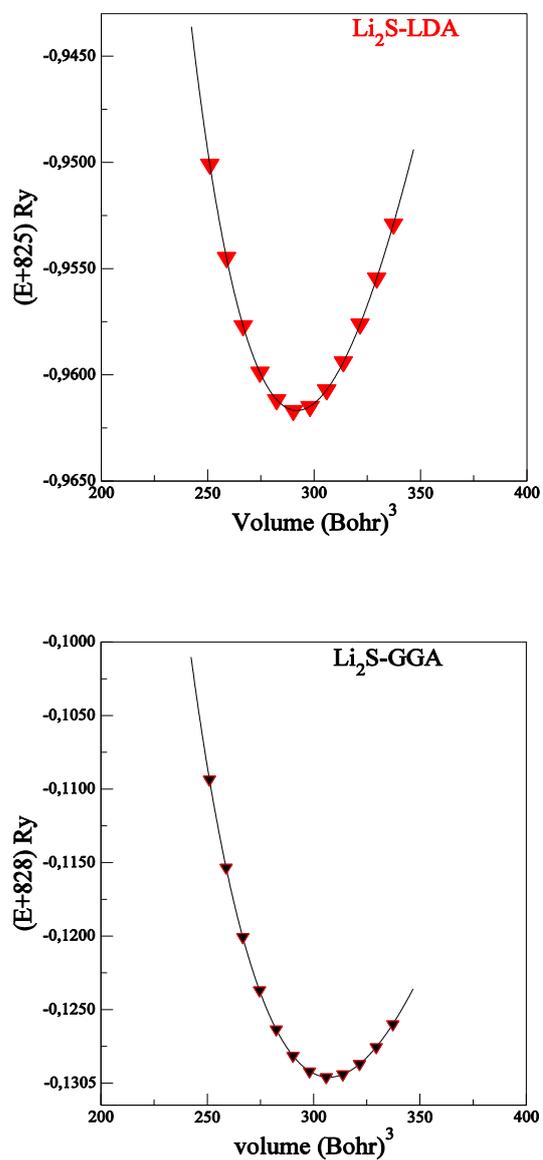


Figure 4.2 : La variation de l'énergie totale en fonction du Volume pour le composé Li₂S

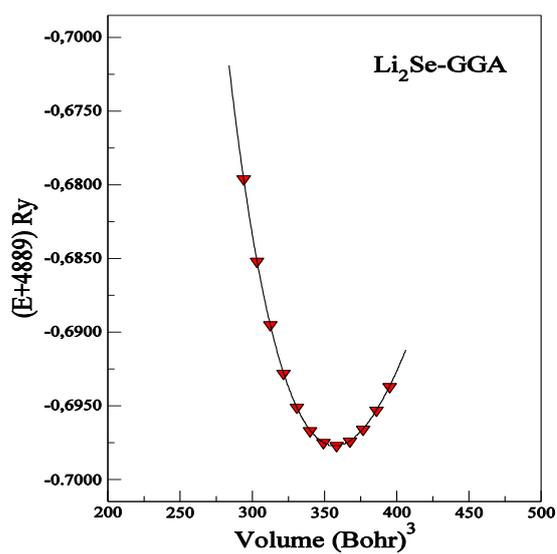
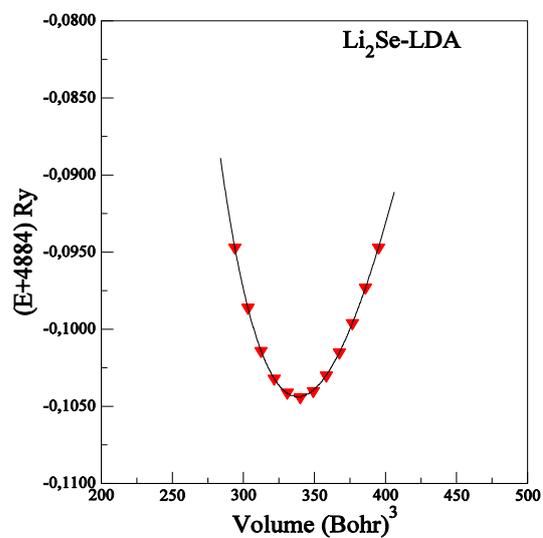


Figure 4.3 : La variation de l'énergie totale en fonction du Volume pour le composé Li_2Se

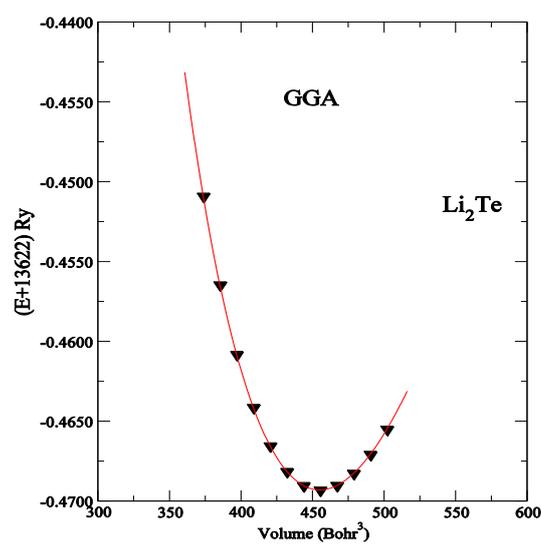
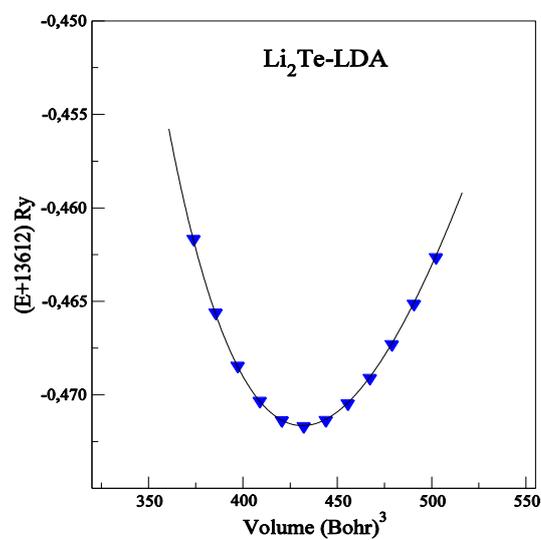


Figure 4.4 : La variation de l'énergie totale en fonction du Volume pour le composé Li_2Te

Les paramètres du réseau optimaux et les modules de compressibilité ainsi que leurs dérivées par rapport à la pression sont donnés dans les tableaux (2 à 4).

Ils sont comparés à ceux obtenus expérimentalement et à d'autres prédictions théoriques.

Tableau 4-2 : Le paramètre du réseau a (Å^0), le module de compressibilité B (GPa), et sa dérivée B' pour le composé Li_2S

	Paramètre du Réseau a (Å^0)	Module de Compressibilité B (GPa)	B'
Nos calculs GGA	5.668	41.772	3.7085
Nos calculs LDA	5.572	46.163	3.92
Expérience	5.708 ^c	-	-
Autres calculs :			
LDA	5.535 ^a , 5.569 ^b	44.9 ^a , 46.19 ^b	3.58 ^a , 3.90 ^b
GGA	5.677 ^a , 5.711 ^b	40.40 ^b , 28.3 ^a 43.45 ^c	4.57 ^a , 3.88 ^b

^aRef.[7], ^b. Ref[8], ^c.Ref[9]

Tableau 4.3 : Le paramètre du réseau a (Å^0), le module de compressibilité B (GPa), et sa dérivée B' pour le composé Li_2Se .

	Paramètre du Réseau a (Å^0)	Module de Compressibilité B (GPa)	B'
Nos calculs			
GGA	5.960	34.707	3.726
LDA	5.854	38.478	3.954
Expérience	6.017 ^{c,d}	-	-
Autres calculs :			
WC-GGA	5.966 ^e	34.721 ^e	3.855 ^e
TB-LMTO	6.030 ^f	34.00 ^f	-

^{c,d}.ref.[9,10], ^eRef[11], ^f Ref[12]

Tableau 4.4 : Le paramètre du réseau a (Å), le module de compressibilité B (GPa), et sa dérivée B' pour le composé Li_2Te .

	Paramètre du Réseau a (Å)	Module de Compressibilité B (GPa)	B'
Nos calculs GGA	6.461	26.953	3.721
Nos calculs LDA	6.348	29.528	3.999
Expérience	6.517 ^c	-	-
Autres calculs :			
WC-GGA	-	26.839 ^g	4.648 ^g
TB-LMTO	6.559 ^f	26.18 ^f	

^c.Ref.[9], ^f Ref.[12] , ^g Ref.[13]

On remarque que nos résultats en bon accord avec les résultats d'autres calculs. On constate que la LDA toujours sous-estime le paramètre du réseau et cette sous-estimation est de l'ordre (2.3%,2.7%,2.5%), par contre la GGA [5] qui surestime d'habitude le paramètre du réseau, elle ne le surestime pas dans ce travail, mais ce résultat est en accord avec d'autres résultats théoriques. Pour le travail de R. Khachai [8] ; on constate une surestimation de l'ordre (0.05%), ceci peut provenir de la méthode expérimentale utilisée.

Sachant que le module de compressibilité est sensible à la variation du volume car il correspond à la diminution du volume sous l'effet d'une pression à température constante. Pour ce module et sa dérivée par rapport à la pression, il n'y a pas de résultats expérimentaux.

4.3 Les propriétés électroniques :

4.3.1 Structure de bandes et densité d'états :

Les propriétés essentielles d'un solide sont déterminées par la répartition des niveaux d'énergie ce qu'on appelle sa structure de bandes ; c'est à partir de cette répartition qu'on pourra dire qu'un corps est isolant, conducteur ou un semi-conducteur. Les niveaux d'énergie des électrons sont discrets, alors l'interaction entre les électrons conduit à un éclatement de leurs niveaux d'énergie, ce dernier donne des bandes d'énergie d'une certaine largeur appelées bandes d'énergie permises. Les bandes d'énergie permises, sont séparées par des zones appelées bandes interdites où il n'y a pas de niveaux d'énergie permis.

Les structures de bandes, obtenues par la méthode FP-LAPW suivant les différentes directions de haute symétrie dans la zone de Brillouin.

$$W = \frac{2\pi}{a} \left(1, \frac{1}{2}, 0 \right), L = \frac{2\pi}{a} \left(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2} \right), \Gamma = \frac{2\pi}{a} (0,0,0), X = \frac{2\pi}{a} (1,0,0), K = \frac{2\pi}{a} \left(\frac{3}{4}, \frac{3}{4}, 0 \right)$$

Elles ont été effectuées en utilisant le paramètre du réseau optimisé dans nos calculs des propriétés structurales, elles sont représentées sur les figures (4.4), (4.5) et (4.6) et sont complétées avec les densités d'états correspondantes obtenues par la résolution des équations de Kohn-Sham .

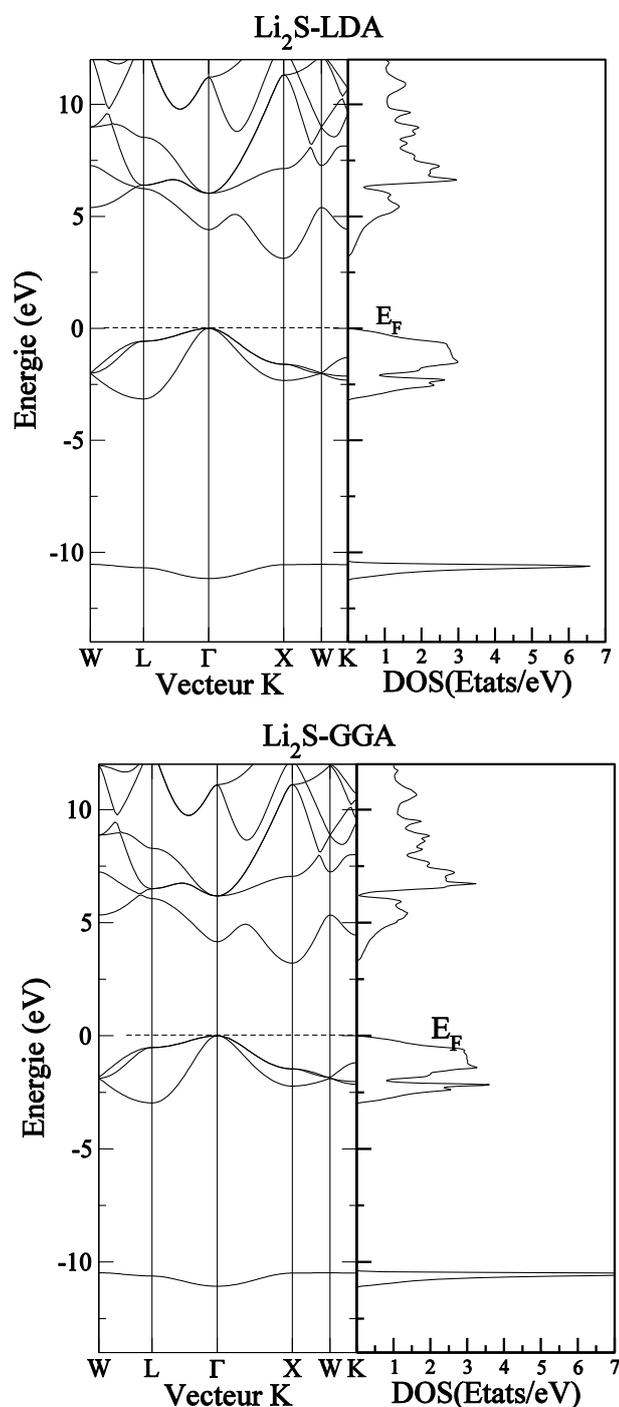


Figure 4.5 : La structure de bandes du composé Li₂S à gauche et la densité d'états totale à droite

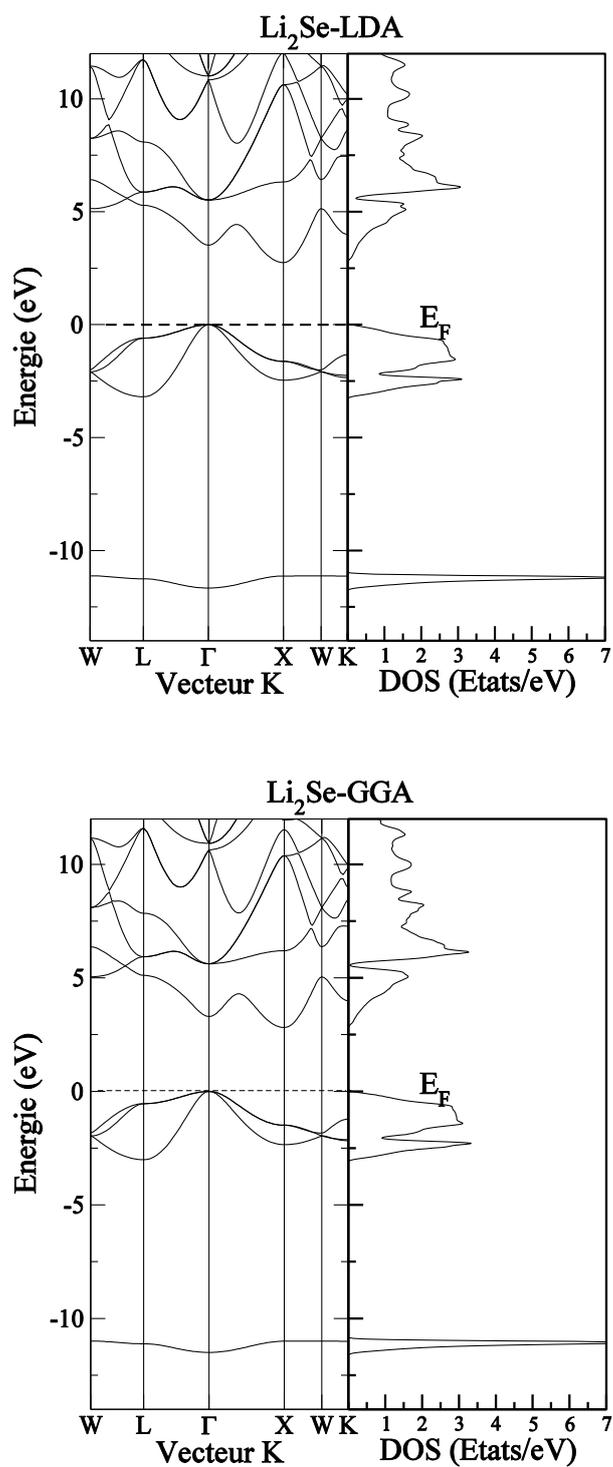


Figure 4.6 : La structure de bandes du composé Li_2Se à gauche et la densité d'états totale à droite

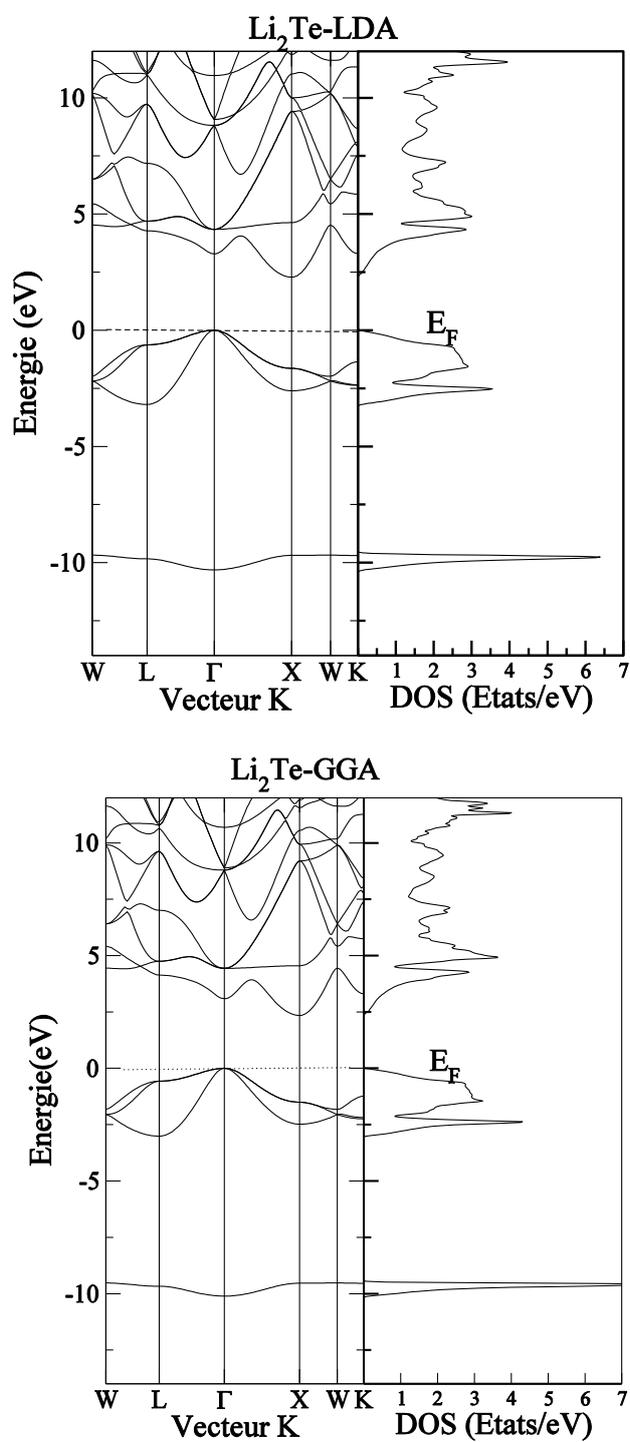


Figure 4.7 : La structure de bandes du composé Li₂Te à gauche et la densité d'états totale à droite

Une première comparaison entre les structures de bandes révèle une topologie similaire pour l'ensemble des trois semi-conducteurs étudiés. Comme tous les semi-conducteurs, ils se caractérisent par leur bande interdite (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.

Ces structures de bandes sont similaires avec une petite différence dans les détails.

On peut dire que pour les différentes structures de bandes, les bandes de valence présentent moins de dispersion que les bandes de conduction. Ceci est dû au fait que les électrons dans les bandes de conduction sont plus libres donc moins localisés. Les valeurs que nous avons trouvées pour le gap d'énergie sont données dans le tableau (4.5). Ces valeurs sont en accord avec les résultats des autres prédictions théoriques

Un regard attentif aux figures (4.5), (4.6) et (4.7) de la structure de bande montre clairement que les trois composés étudiés (Li_2S , Li_2Se et Li_2Te) ont un large gap indirect d'où le maximum de la bande de valence est situé au point Γ et le minimum de la bande de conduction est au point X.

La dégénérescence de la bande de valence au point Γ est également évidente pour les trois composés.

Afin de montrer la contribution des états dans la structure électronique et la nature des gaps d'énergie fondamentale, on a calculé les densités d'états totales et partielles ; elles sont représentées sur les figures (4.8), (4.9) et (4.10).

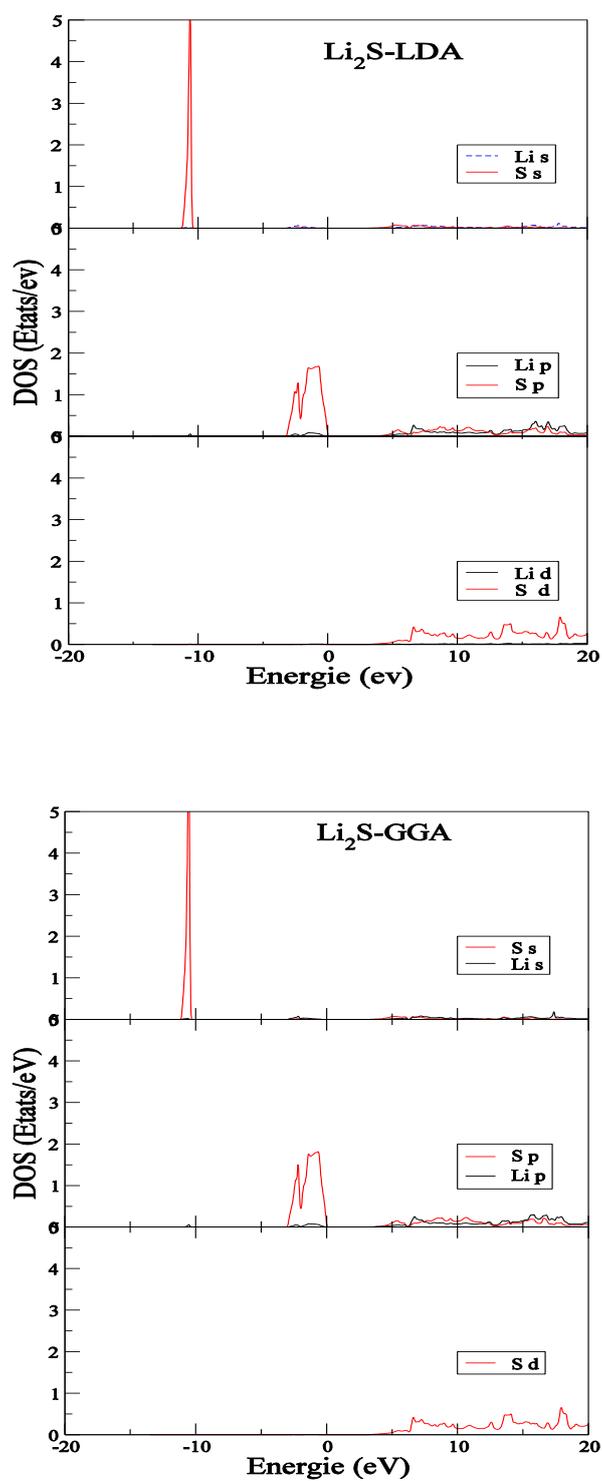


Figure 4.8 : La densité d'états partielle du composé Li_2S

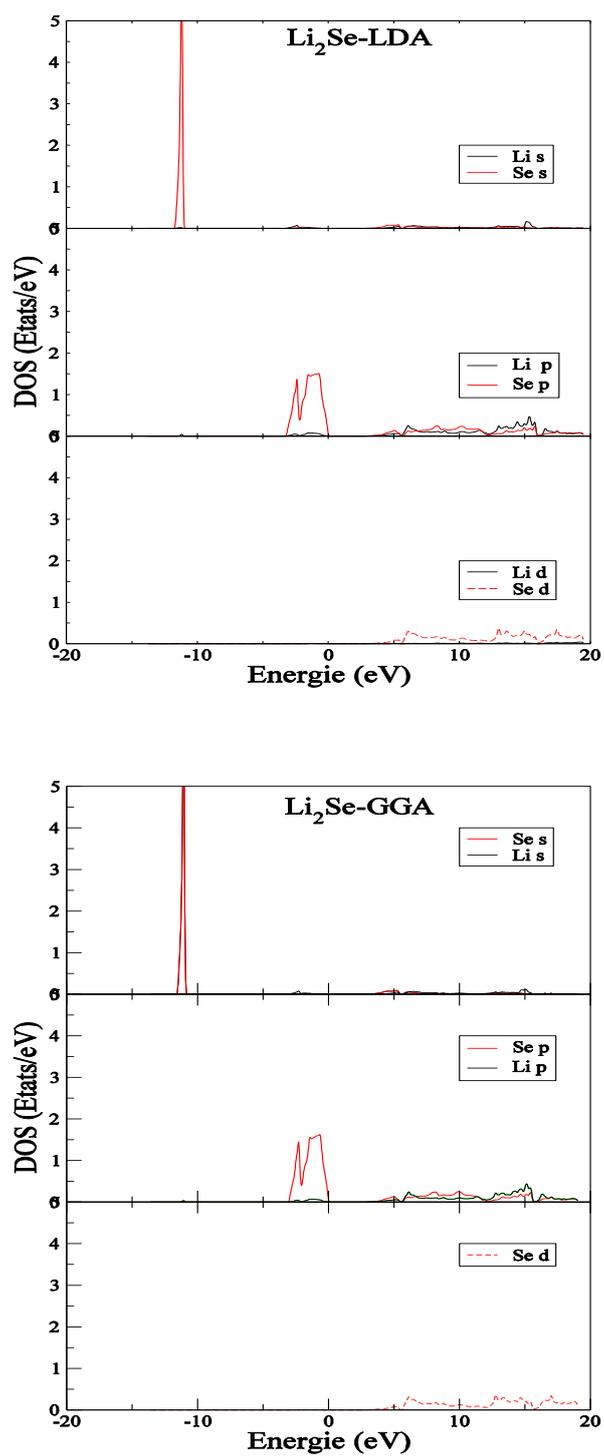


Figure 4.9 : La densité d'états partielle du composé Li_2Se

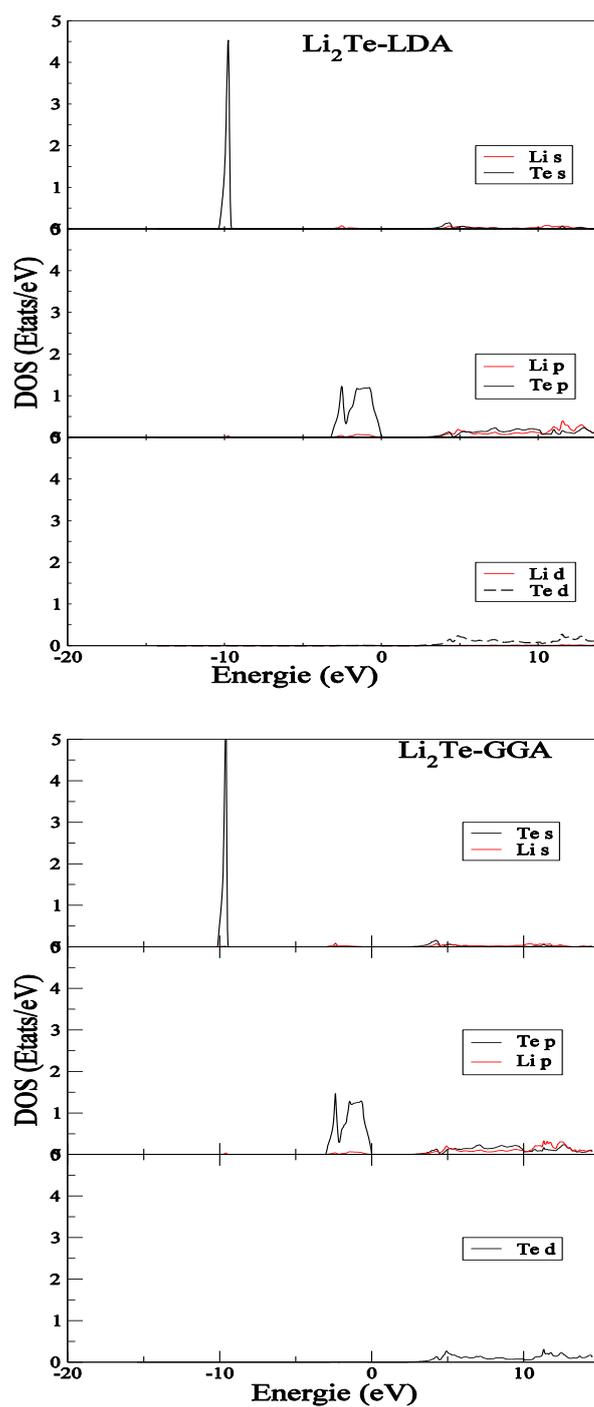


Figure 4.10 : La densité d'états partielle du composé Li_2Te

On constate que sur l'échelle des énergies ; la plus basse bande d'énergie se situe à -11,19 eV (-11.00), -11.68 (-11.52) eV et 10.26 (-9.96) eV avec la LDA (GGA) pour les trois composés Li_2S , Li_2Se et Li_2Te respectivement, elle est due principalement aux états « s » de l'anion (S, Se et Te)

La plupart de la contribution aux bandes de valence provient des états « p » des anions (3p, 4p et 5p) avec une contribution mineure des états « s et p » de lithium. En outre les états des cations « s » contribuent beaucoup plus à la bande d'énergie inférieure et les états des cations « p » contribuent beaucoup plus à la bande d'énergie supérieure de valence.

La bande de conduction est un mélange des états « p et d » des anions et les états « s, p et d » du cation (hybridation des états).

Tableau 4.5 : Les gaps d'énergie (Γ - Γ , Γ -X et X-X) des composés Li_2S , Li_2Se et Li_2Te ainsi que d'autres résultats théoriques.

composé	Références	Gap direct (Γ - Γ)[eV]	Gap indirect (Γ -X)[eV]	Gap direct (X-X)[eV]
Li_2S	<i>Nos calculs :</i>			
	LDA	4.400	3.121	4.722
	WC-GGA	4.153	3.208	4.672
	<i>Théorie :</i>			
	EV,GGA ^a	5.50 ^a	4.55 ^a	5.810
	WC-GGA ^a	4.19 ^a	3.36 ^a	4.770
	LDA ^a ,	3.97 ^a	3.14 ^a	4.590
Li_2Se	<i>Nos calculs :</i>			
	LDA	3.518	2.747	4.374
	WC-GGA	3.300	2.812	4.301
			2.82 ^b	
	<i>Théorie</i>	3.18 ^b , 4.73 ^b , 3.457 ^b	-	-
Li_2Te	<i>Nos calculs :</i>			
	LDA	3.283	2.283	3.923
	WC-GGA	3.000	2.374	3.847
	<i>Théorie</i>	3.264 ^c	2.380 ^c	-

^a.Ref[7], ^b.Ref[10], ^c Ref[13].

Ces valeurs montrent que les composants étudiés ont un gap indirect (X- Γ) ce qui est en accord avec les autres prédictions théoriques. Ces gaps sont décroissants dans le sens de S à Te. Il faut noter qu'il n'y a pas de résultats expérimentaux de la structure électronique des bandes dans la littérature.

4.3.2 Densité de charge de valence :

La liaison chimique résulte de la distribution de la charge électronique entre les atomes. La détermination de sa nature et son comportement dans un solide donné nécessite l'étude de la densité de charge électronique associée aux états de valence.

Le caractère de la liaison est illustré par les figures (4-11), (4.12) et (4.13) où sont représentés les contours des densités de charge des électrons de valence résultant du calcul *ab initio* pour les trois composés sur le plan (110).

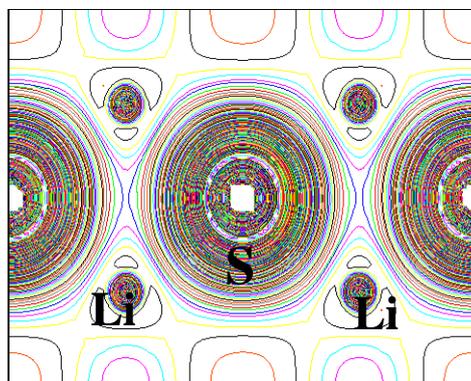


Figure 4.11 : Contours de la densité de charge de valence dans le plan (110) pour Li_2S

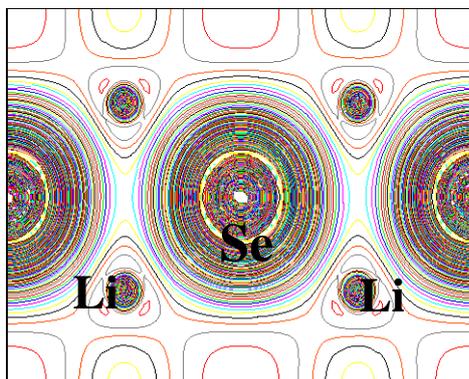


Figure 4.12 : Contours de la densité de charge de valence dans le plan (110) pour Li₂Se

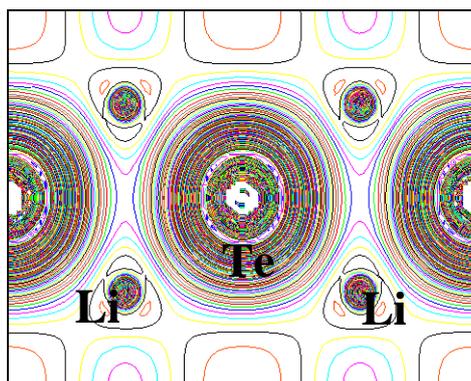


Figure 4.13 : Contours de la densité de charge de valence dans le plan (110) pour Li₂Te

On constate que la distribution de la densité de charge est fortement localisée autour des anions (S^- , Se^- , Te^-).

Le fait marquant provient de l'observation des contours d'égale densité. Ces contours ne se ferment pas autour du centre de la liaison anion-cation comme dans le cas des liaisons covalentes, mais elles entourent les anions manifestant un caractère ionique certain [14]. Le comportement le plus prononcé apparaît pour Li_2S . Les contours ne sont pas circulaires comme dans les métaux purs mais présentent des déviations dans les directions des liaisons.

D'après Pauling, l'électronégativité est de : 2.58, 2.55 , 2.1 et 0.98 pour S, Se, Te et Li respectivement. Cette grandeur qui caractérise la capacité d'un élément à attirer les électrons lors de la formation d'une liaison chimique avec un autre élément ; Alors, on voit que le soufre présente l'élément qui a une haute électronégativité ; il est capable d'attirer le lithium (transfert de charge entre cation et anion) qui a une faible électronégativité qui peut présenter une grande différence avec celle de soufre ou les deux autres anions. Pour ces trois composés la liaison est ionique [8].

4.4 Les propriétés optiques :

Dans les solides, les propriétés optiques peuvent être décrites par la fonction diélectrique complexe, dans le cas d'un champ dynamique, la constante diélectrique $\varepsilon(\omega)$ est une fonction complexe [15] :

$$\varepsilon = \varepsilon_1 + i\varepsilon_2 \quad (4.5)$$

Ceci n'est strictement valable que pour les composés isotropes, c'est le cas des matériaux étudiés dans ce travail car ils cristallisent dans un système cubique.

Alors, les propriétés optiques de la matière peuvent être décrites par cette constante diélectrique $\varepsilon(\omega) = \varepsilon_1(\omega) + i\varepsilon_2(\omega)$, celle-ci est la réponse optique du milieu à un champ électrique incident. La partie imaginaire ε_2 traduit l'absorption du matériau tandis que ε_1 est liée à la polarisation du milieu.

Dans cette partie de notre travail, à savoir la détermination des propriétés optiques des composés : Li_2S , Li_2Se et Li_2Te ; on a utilisé le paramètre du réseau optimisé dans les calculs des propriétés structurales. Afin de détecter toutes les transitions optiques possibles.

On a augmenté le nombre de points dans la première zone de Brillouin à 752 points parce que les spectres optiques dépendent fortement du nombre de points.

On s'est concentré uniquement sur l'utilisation de la GGA du fait que le choix de l'approximation à utiliser n'influe pas beaucoup sur les résultats.

L'évolution des différentes grandeurs optiques est déterminée dans une gamme d'énergie allant jusqu'à 25 eV.

Les courbes de la partie imaginaire de la fonction diélectrique calculée pour les trois composés étudiés sont représentées sur les figures (4.14), (4.15) et (4.16) ainsi que les structures de bandes de transition correspondantes.

L'analyse de ces spectres optiques et la détermination des origines de chaque pic sont basées sur la décomposition du spectre de chaque composé en des contributions de chaque paire de transition de la bande de valence v_i vers la bande de conduction c_j .

La numérotation des bandes est à partir de la plus haute bande de valence et pour les bandes de conduction elle est à partir de la plus basse.

Les positions des pics et les énergies des transitions interbandes correspondantes ($E_{c_j} - E_{v_i}$) ainsi que leurs positions dans la zone de Brillouin sont données dans les tableaux (6, 7 et 8)

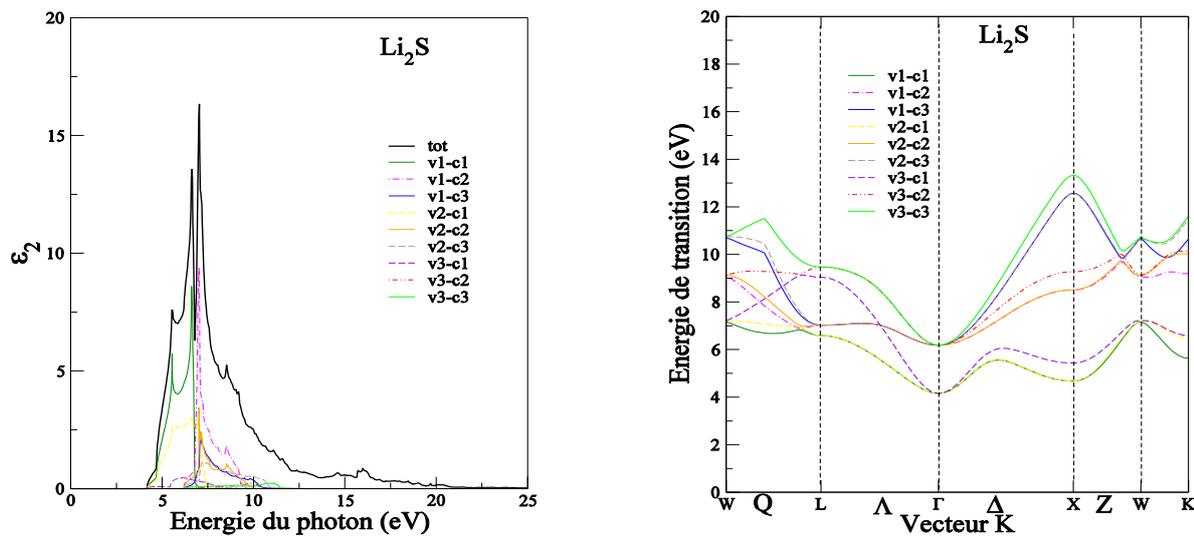


Figure 4.14 : La variation de la partie imaginaire de la fonction diélectrique en fonction de l'énergie du photon à gauche et la structure de bandes de transition à droite pour Li_2S

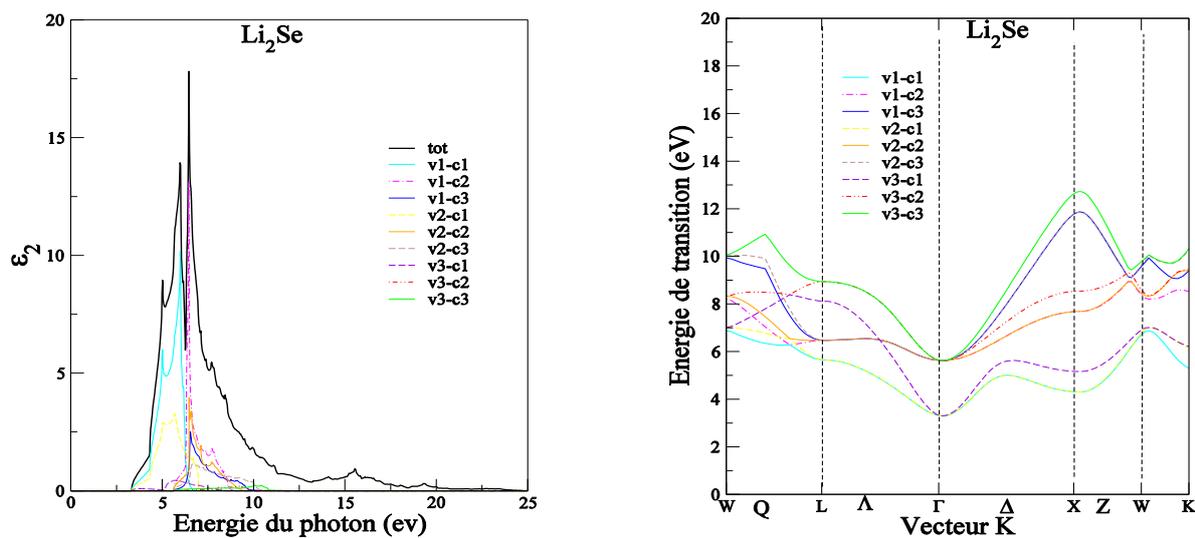


Figure 4.15 : La variation de la partie imaginaire de la fonction diélectrique en fonction de l'énergie du photon à gauche et la structure de bandes de transition à droite pour Li_2Se

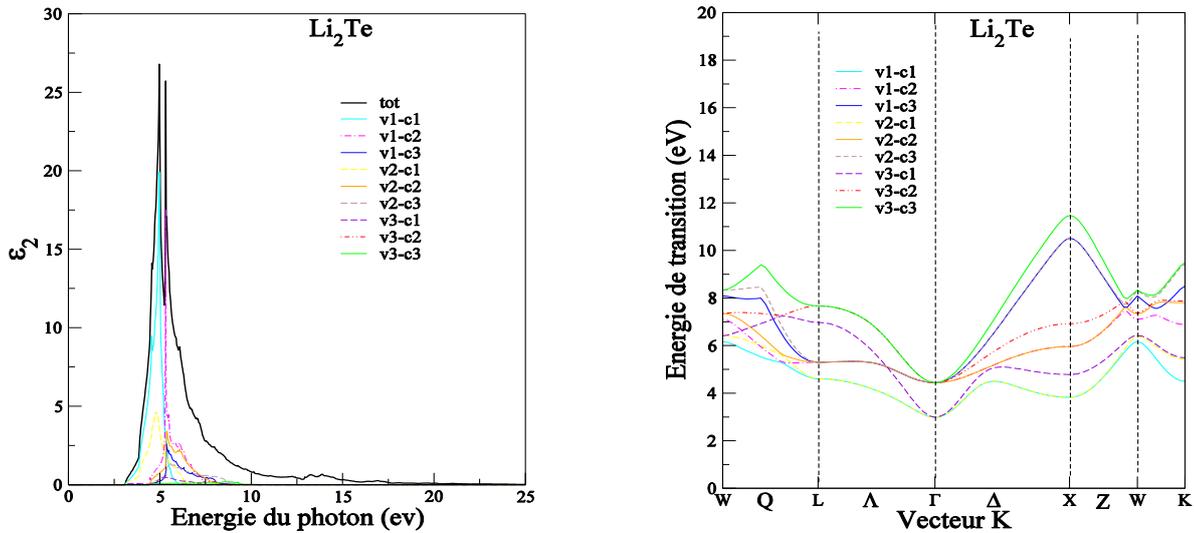


Figure 4.16 : La variation de la partie imaginaire de la fonction diélectrique en fonction de l'énergie du photon à gauche et la structure de bandes de transition à droite pour Li_2Te

Tableau 4.6 : Les positions des pics et les transitions principales pour Li_2S

Li_2S	Positions des pics	Transitions principales	Directions	Energie des transitions
	5.72	V_2-C_1 V_1-C_1	Λ, Z $Z, W-K$	5.70 5.71
	6.62	V_2-C_1	Q, Λ, Z	6.61
	7.03	V_1-C_2 V_2-C_2	Q, Δ Q, Δ	7.02 7.02
	8.04	V_1-C_2 V_2-C_2 V_2-C_3	Q, Δ Q, Δ Q, Δ	8.00 8.01 8.00

Tableau 4.7 : Les positions des pics et les transitions principales pour Li_2Se

Li_2Se	Positions des pics	Transitions principales	Directions	Energie des transitions
	5.02	V_1-C_1 V_2-C_2	Λ, Δ, Z Λ, Δ, Z	5.02 5.02
	5.15	V_3-C_1 V_1-C_1 V_2-C_1	Λ, Δ, X Λ, Z Λ, Z	5.15 5.18 5.14
	6.13	V_1-C_1	Q	6.13
	6.27	V_2-C_2	Λ, Δ	6.25
	7.38	V_1-C_2 V_1-C_3 V_3-C_3	Q, Δ Q, Δ Λ, Δ	7.36 7.38 7.38
	7.71	V_1-C_2	Q, Δ	7.71
	7.79	V_1-C_3 V_2-C_2	Q, Δ Q, Z	7.79 7.79

Tableau 4.8 : Les positions des pics et les transitions principales pour Li_2Te

Li_2Te	Positions des pics	Transitions principales	Directions	Energie des transitions
	4.96	V_1-C_1	Q, Z, W-K	4.96
	5.31	V_1-C_1 V_1-C_2 V_3-C_1	Q, Z, W-K L, Λ, Δ Λ, Z	5.35 5.31 5.30
	5.37	V_1-C_1 V_1-C_3	Q, Δ Q, Δ	5.37 5.36
	6.02	V_1-C_2 V_2-C_2 V_2-C_3 V_3-C_3	Q, Z Q, Z Q, Δ Λ, Δ	6.25
	6.73	V_3-C_1	Q, Λ	7.55
	7.5	V_1-C_3 V_3-C_3	Q, $\Delta, Z, W-K$ Λ, Δ	7.71
	8.28	V_2-C_3 V_3-C_3	Q, $\Delta, Z, W-K$ Q, Δ, Z	8.28 8.28

La variation du coefficient d'absorption en fonction de l'énergie du photon est représentée sur la figure (4.17)

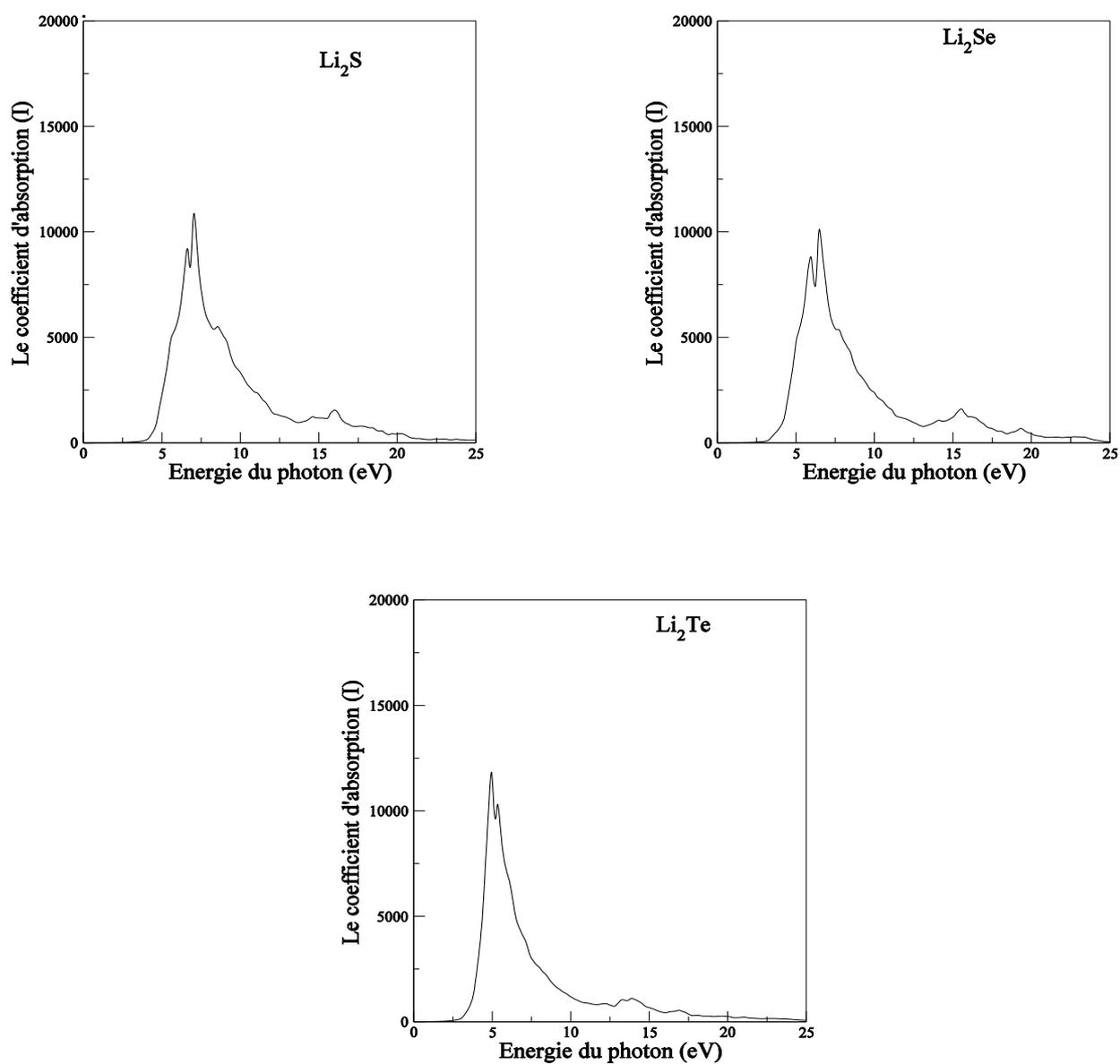


Figure 4.17 : La variation du coefficient d'absorption en fonction de l'énergie pour les trois composés Li₂S, Li₂Se et Li₂Te

La partie imaginaire de la fonction diélectrique et liée directement à l'absorption optique dans les matériaux, un coup d'œil sur les figures qui représentent la partie imaginaire des trois composés étudiés montre que :

On peut noter que l'absorption (seuil d'absorption fondamental [16]) commence aux énergies 3.11, 3.31 et 4.10 (eV) pour les trois composés Li_2Te , Li_2Se et Li_2S respectivement et elle correspond aux transitions optiques directes ; entre la plus haute bande de valence et la plus basse bande de conduction le long de la direction L et X .

Les valeurs 7.03, 4.46 et 4.96 (ev) pour les trois composés Li_2S , Li_2Se et Li_2Te respectivement correspondent aux principaux pics qui reflètent le maximum de l'absorption.

Une comparaison avec les figures (4.17) montre que les régions de fortes absorptions se produisent lorsque la partie imaginaire a des grandes valeurs.

Ces régions d'absorption sont les gammes d'énergie du photon incident dans lesquelles ce matériau doit être optiquement excité. Nos résultats montrent que les trois matériaux étudiés se caractérisent par une gamme d'énergie nulle prévue des rayonnements électromagnétiques qui n'ont pas une énergie suffisante pour élever un électron à travers le gap d'énergie ; donc ces rayonnements ne seront pas absorbés.

De fortes absorptions se produisent de 4 à 9eV permettent à Li_2S , Li_2Se et Li_2Te de trouver des applications dans les appareils optoélectroniques ultra-violet.

Les variations de la partie réelle de la fonction diélectrique pour les trois composés sont illustrées sur la figure (4.18).

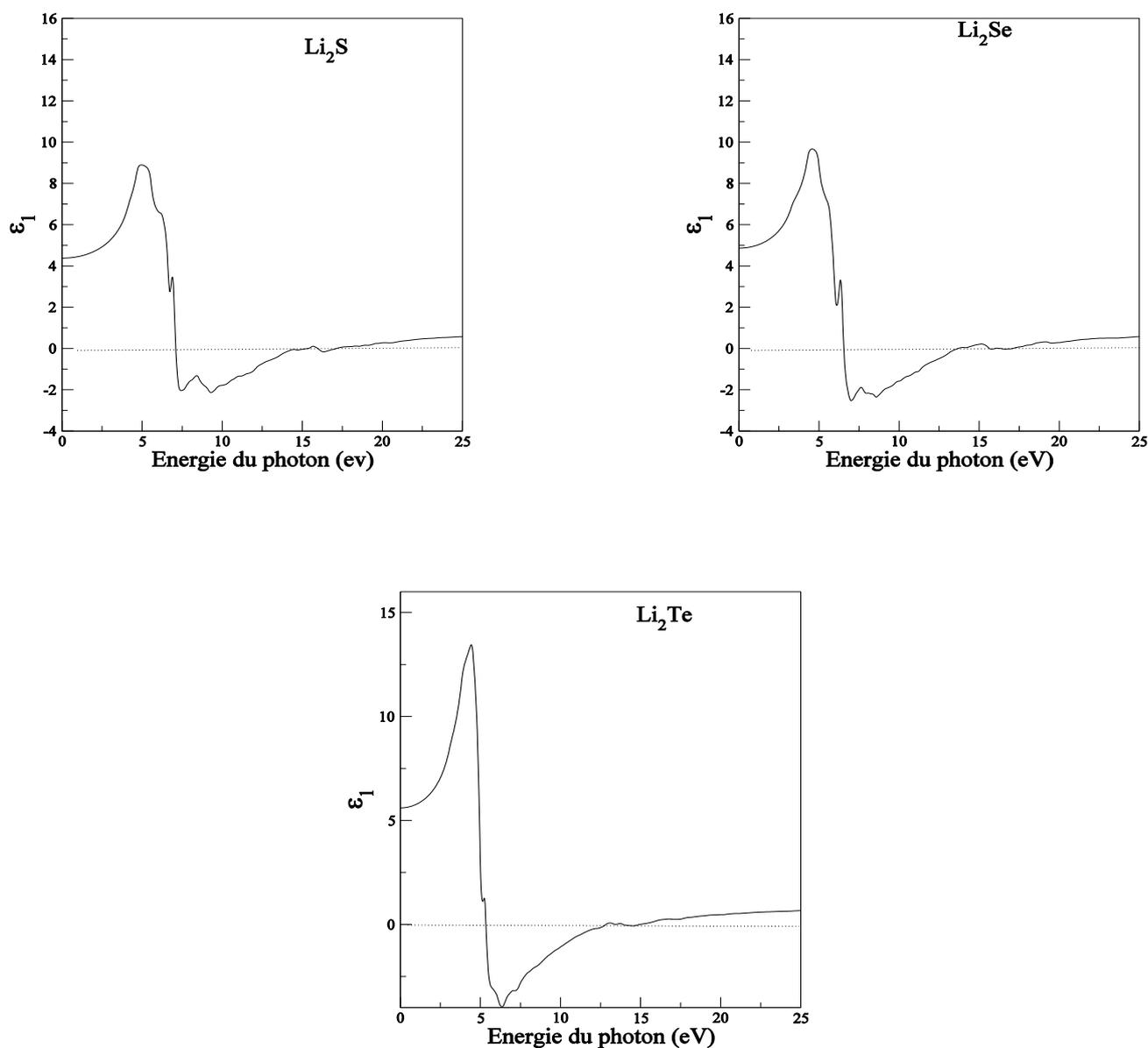


Figure 4.18 : La variation de la partie réelle de la fonction diélectrique en fonction de l'énergie pour les trois composés Li₂S, Li₂Se et Li₂Te

D'après les résultats de la partie réelle de la fonction diélectrique, on peut voir que dans le cas de ces matériaux les pics ϵ_1 apparaissent aux énergies suivantes 4.66, 4.58, 4.44 eV pour Li_2S , Li_2Se et Li_2Te respectivement suivie d'une forte diminution, faisant la partie réelle nulle à 7.06, 6.51 et 5.29eV pour Li_2S , Li_2Se et Li_2Te respectivement, ce qui signifie l'inexistence de la diffusion, puis elle atteint un minimum (elle devient négative) puis elle augmente lentement vers le zéro suivie d'une augmentation très lente pour les énergies plus élevés.

Connaissant le tenseur diélectrique complexe, on peut calculer les différentes constantes optiques telles que l'indice de réfraction (n), et le coefficient d'extinction (k). La relation entre ces quantités et la partie réelle et imaginaire est :

$$\epsilon_1(\omega) = n^2 - k^2 \quad (4.6)$$

$$\text{et } \epsilon_2(\omega) = 2nk. \quad (4.7)$$

L'évolution de l'indice de réfraction et du coefficient d'extinction des composés étudiés est représentée sur les figures 19 et 20.

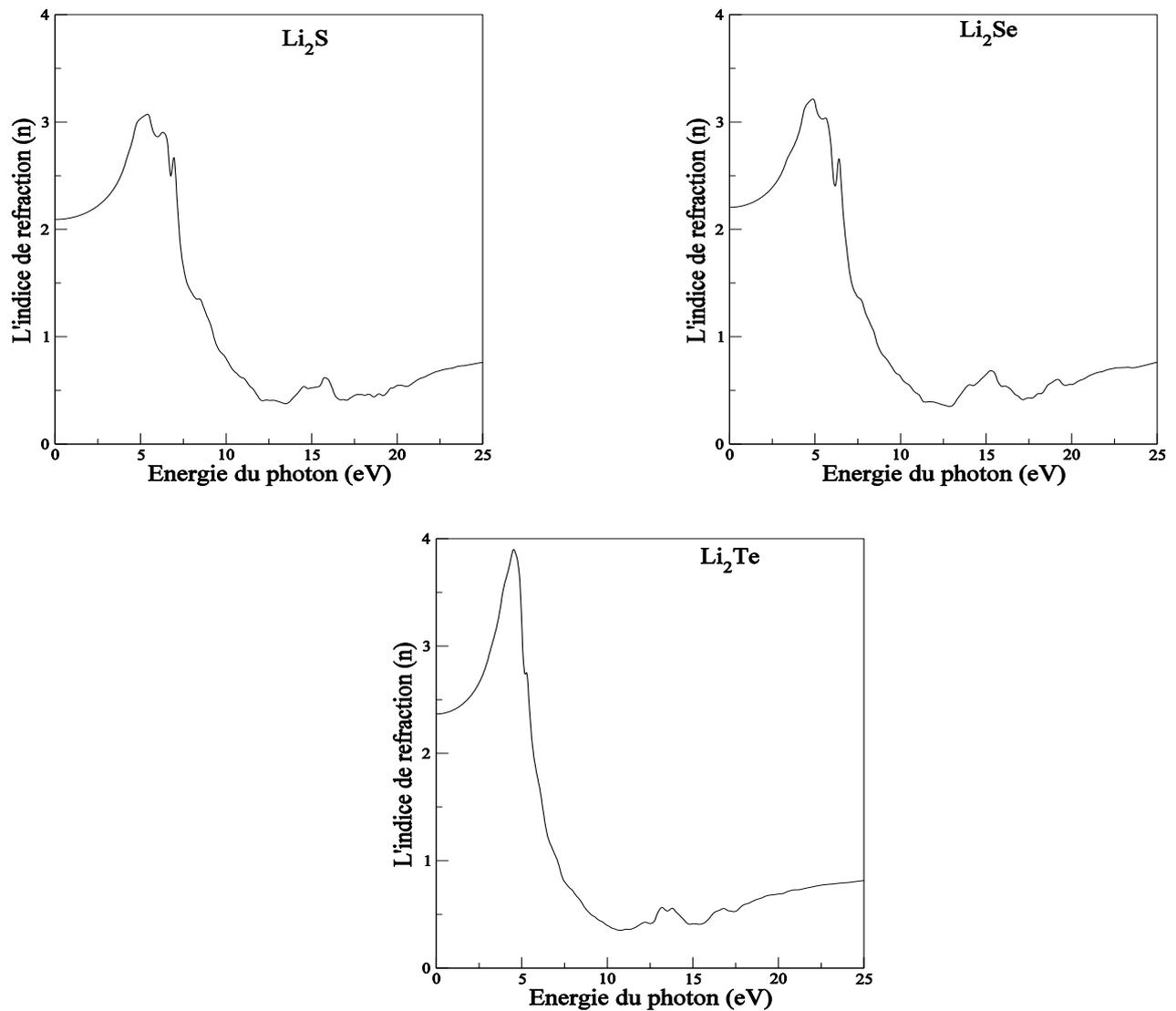


Figure 4.19 : La variation de l'indice de réfraction en fonction de l'énergie pour les trois composés Li_2S , Li_2Se et Li_2Te

La figure (4.19) présente la variation de l'indice de réfraction en fonction de l'énergie du photon, elle nous montre que l'allure de n suit de près la partie réelle, les courbes de variation de l'indice de réfraction dans la gamme d'énergie [0-25] eV présentent un maximum aux énergies 5.40, 4.88, 4.53 eV pour les trois composés Li_2S , Li_2Se et Li_2Te .

Alors que k change comme la partie imaginaire. La valeur maximale du coefficient d'extinction k_{\max} correspond à l'énergie 7.19, 6.62, et 5.45 eV pour les trois composés Li_2S , Li_2Se et Li_2Te ; notant que ces valeurs sont proches aux valeurs énergétiques pour lesquelles la partie réelle de la fonction diélectrique est nulle.

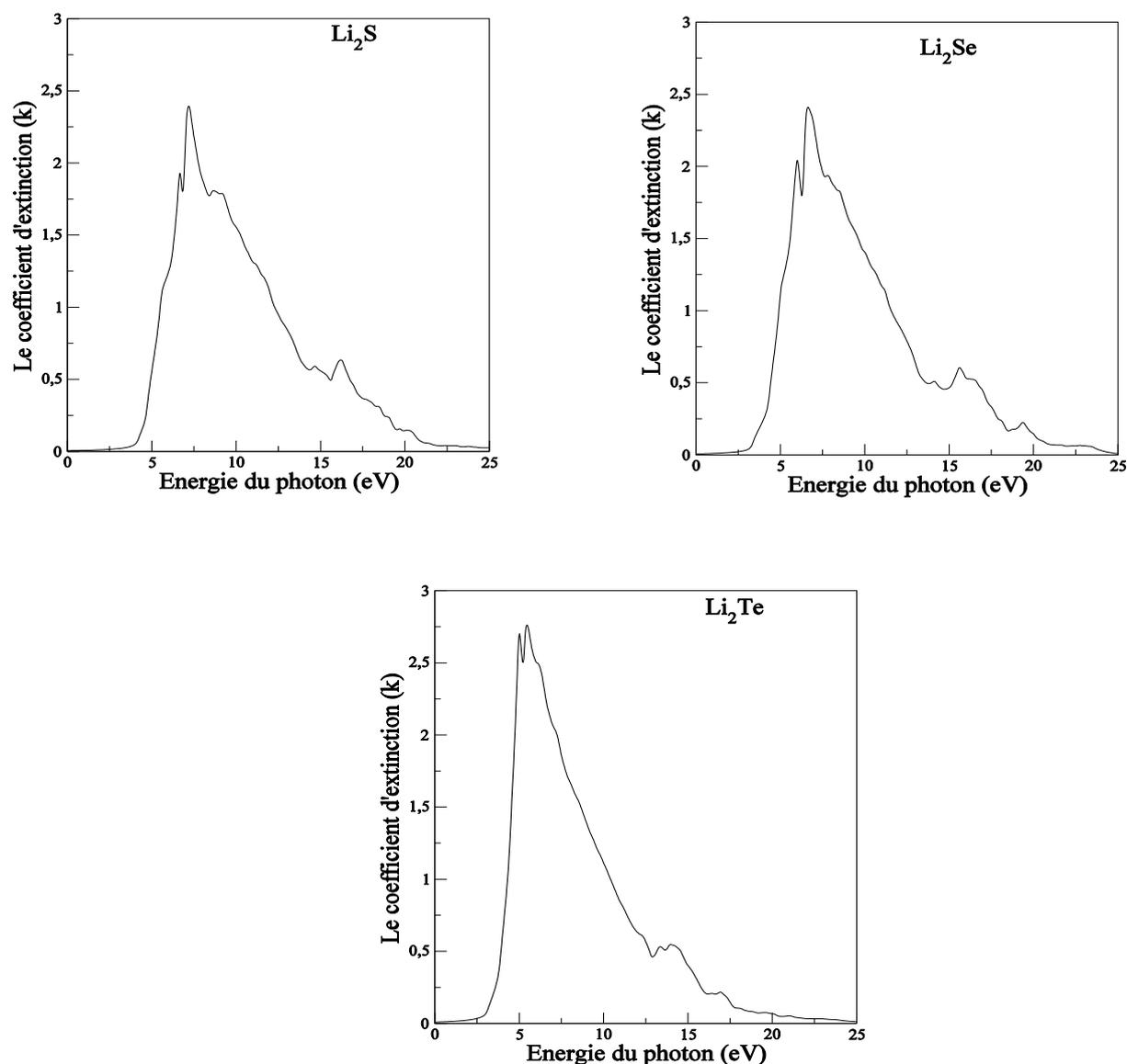


Figure 4.20 : La variation du coefficient d'extinction en fonction de l'énergie pour les trois composés Li_2S , Li_2Se et Li_2Te

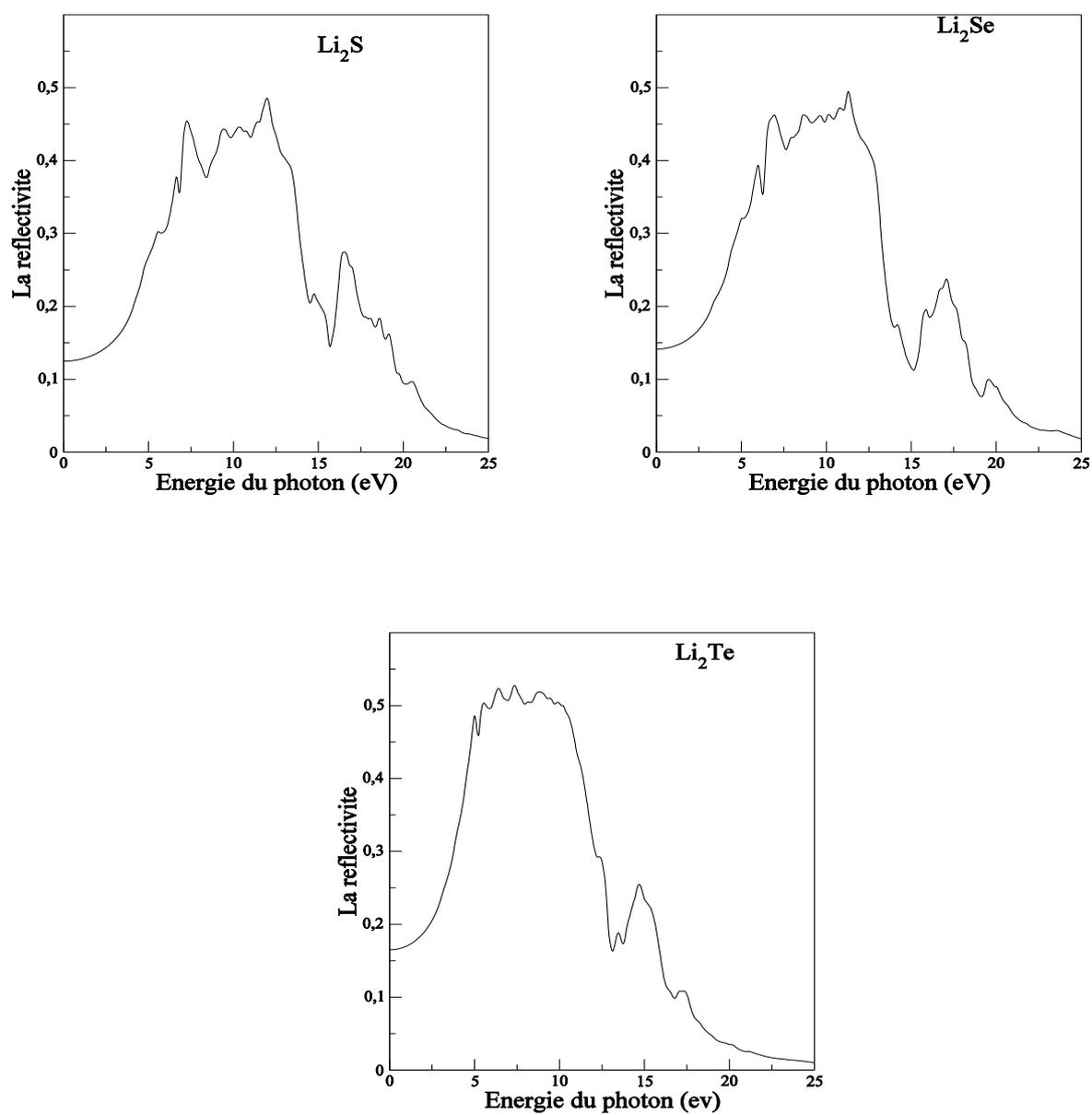


Figure 4.21 : La variation de la réflectivité en fonction de l'énergie pour les trois composés Li_2S , Li_2Se et Li_2Te

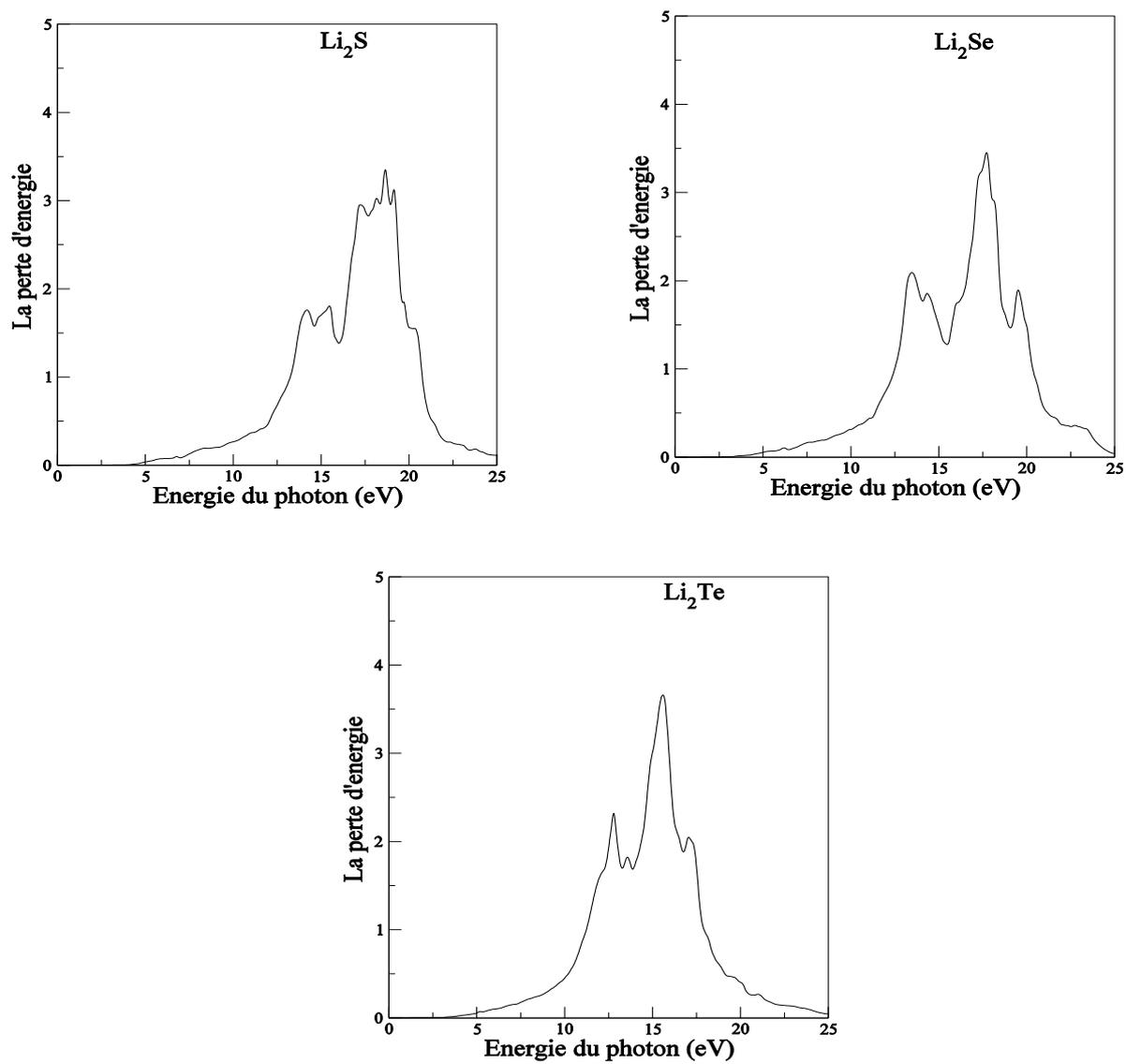


Figure 4.22 : La perte d'énergie pour les trois composés Li_2S , Li_2Se et Li_2Te .

Le spectre de la réflectivité calculé pour ces trois matériaux montre que cette dernière commence à 10%.

Notre réflectivité atteint son maximum à une valeur de 48% (11.98eV), 49% (11.30eV) et 52% (7.36eV) pour les trois composés Li_2S , Li_2Se et Li_2Te , il ya une diminution jusqu'à 33eV ; après cela ; elle devient nulle.

La fonction de la perte d'énergie montre des pics pour différentes gammes d'énergie correspondant aux excitations électroniques de différentes orbitales. La fonction de la perte d'énergie décrit les interactions possibles qui peuvent inclure des transitions intrabandes et interbandes,....etc.

Le spectre de la perte d'énergie a une large bande comprise entre 11eV et 18 eV, le maximum global de cette fonction se produit à 18.65, 15.60 et 17.72eV pour les trois composés Li_2S , Li_2Se et Li_2Te .

Les matériaux étudiés dans ce mémoire sont parmi les matériaux qui ont été marqués dans le domaine des semi-conducteurs ces dernières années. Ces matériaux se caractérisent par leur large gap indirect (3.01 eV pour le Li_2S , 2.99 eV pour le Li_2Se et 2.91 eV pour le Li_2Te) et leur domaine d'absorption qui leur permet de trouver des applications dans le domaine des appareils optoélectroniques ultra-violetts comme les diodes laser UV; qui nécessitent un fort indice optique, ce qui permet d'obtenir un coefficient de réflexion suffisant pour déclencher l'effet laser.

Comme ils trouvent aussi des applications au niveau des nouvelles batteries qui viennent de remplacer les batteries Lithium-ion.

Le soufre à titre d'exemple sert de cathode dans les batteries Lithium-soufre qui contribue fortement dans le stockage et transfert d'énergie ; et pour assurer une bonne conductivité , des tiges de carbone poreux de quelques nanomètres ont été utilisées puis le soufre est fondu et coulé dans ces vides situés entre ces tiges où il se solidifie et rétrécit pour former des nanofibres de soufre..

La combinaison des propriétés chimiques entre les deux éléments génère des densités d'énergie très élevée.

Cette nouvelle technologie permettrait de mettre des batteries plus légères, plus petites et plus puissantes que celle actuellement commercialisées.

Alors, à cause de leur importante utilité, il devient nécessaire d'étudier le comportement de Li_2S , Li_2Se et Li_2Te sous l'effet d'une perturbation extérieure telle que la pression.

4.5 L'effet de la pression hydrostatique sur les différentes propriétés :

L'étude de l'effet de la pression sur les différentes propriétés que possèdent les matériaux est réalisée en variant le volume de la maille élémentaire. Le volume est soit augmenté dans le cas de la dilatation, soit diminué dans le cas de la compression.

La compressibilité, correspond à la diminution du volume sous l'effet d'une pression à température constante est définie par l'inverse du module de compression. Ce module qui est la mesure de la rigidité du cristal.

$$B = -V \frac{dP}{dV} \quad (4.8)$$

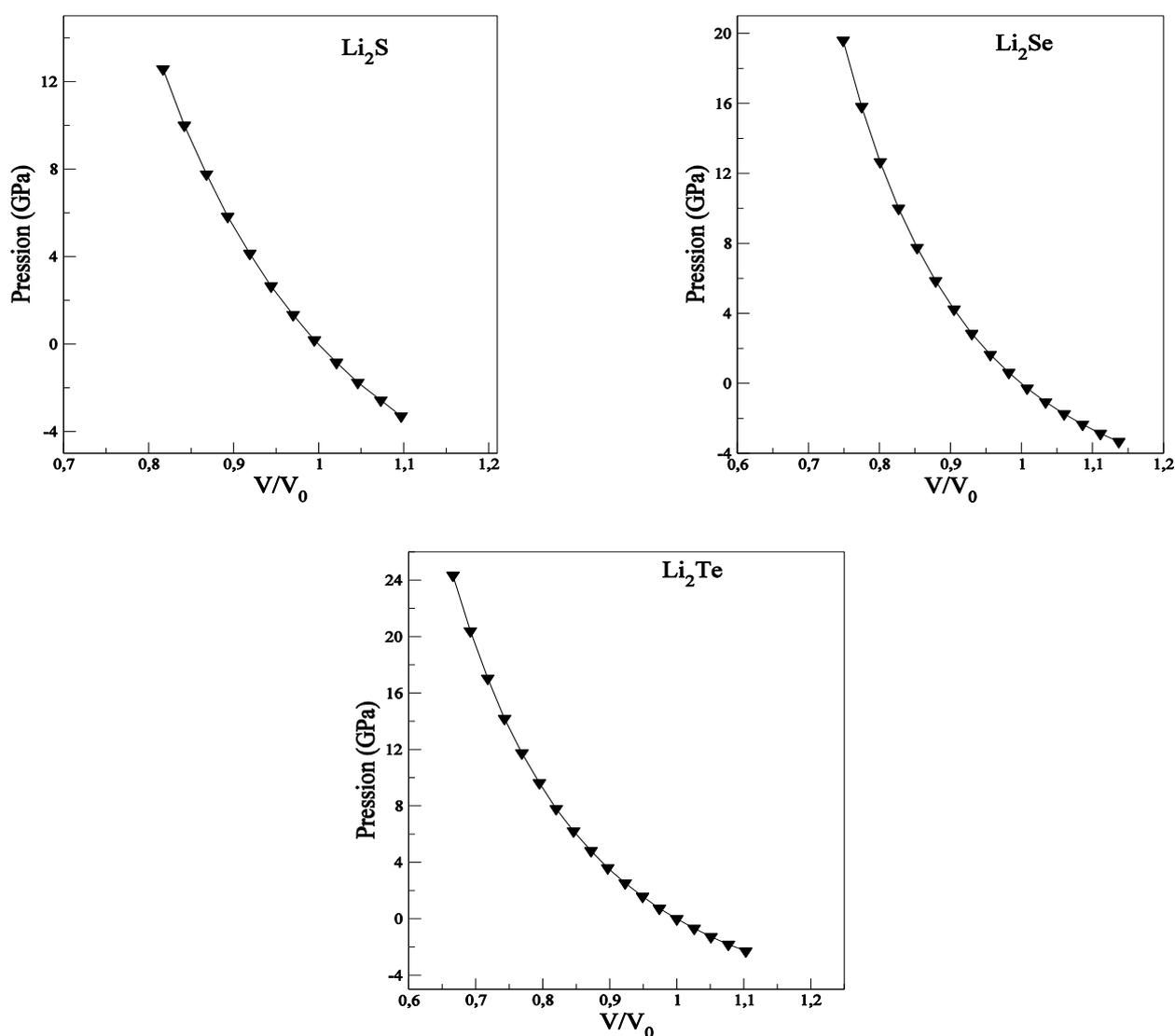


Figure 4.23 : L'équation d'état $P(V)$ pour les trois composés Li_2S , Li_2Se et Li_2Te .

En étudiant l'effet de la pression, on s'est limité à des faibles pressions pour conserver la structure cristalline et éviter la transition de phase.

4.5.1 Les propriétés électroniques :

Les structures de bandes des trois composés étudiés sont calculées sous pression et sont confrontées aux structures de bandes à pression nulle

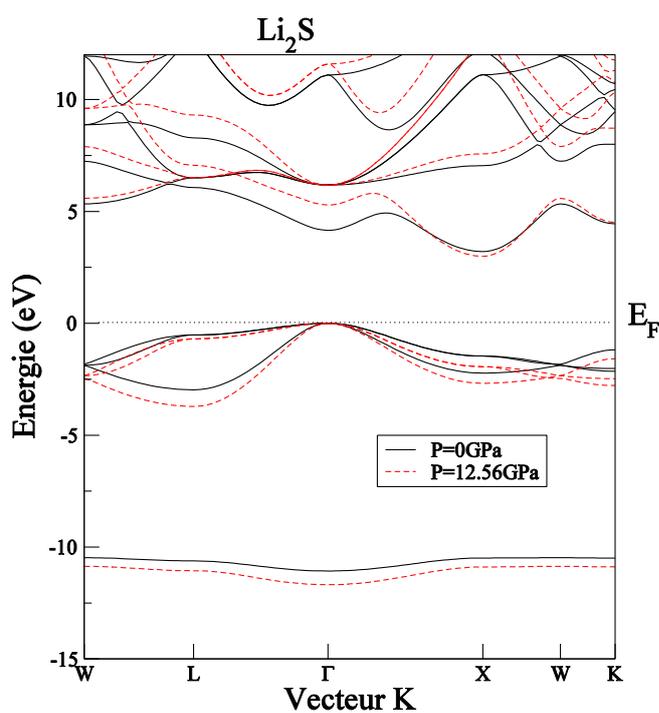


Figure 4.24 : La structure de bandes pour Li_2S à l'équilibre et sous pression $P=12.56$ GPa.

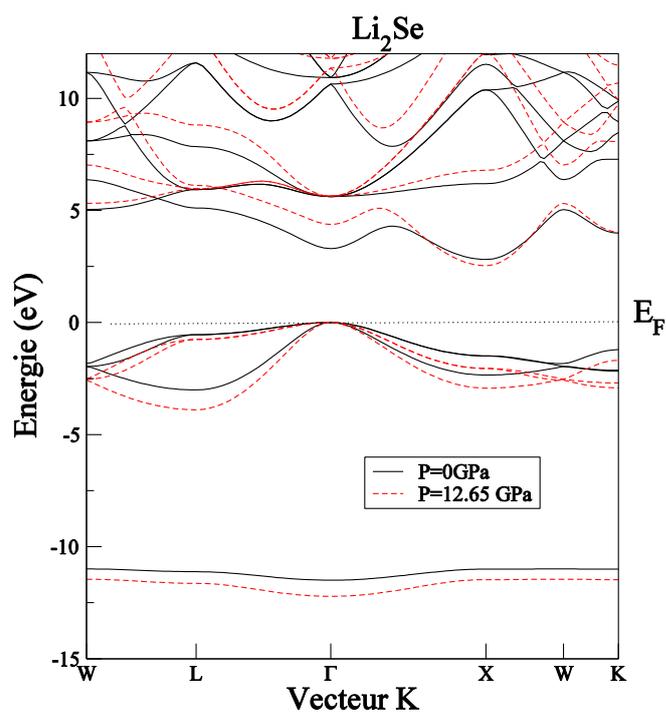


Figure 4.25 : La structure de bandes pour Li_2Se à l'équilibre et sous pression $P=12.65\text{GPa}$.

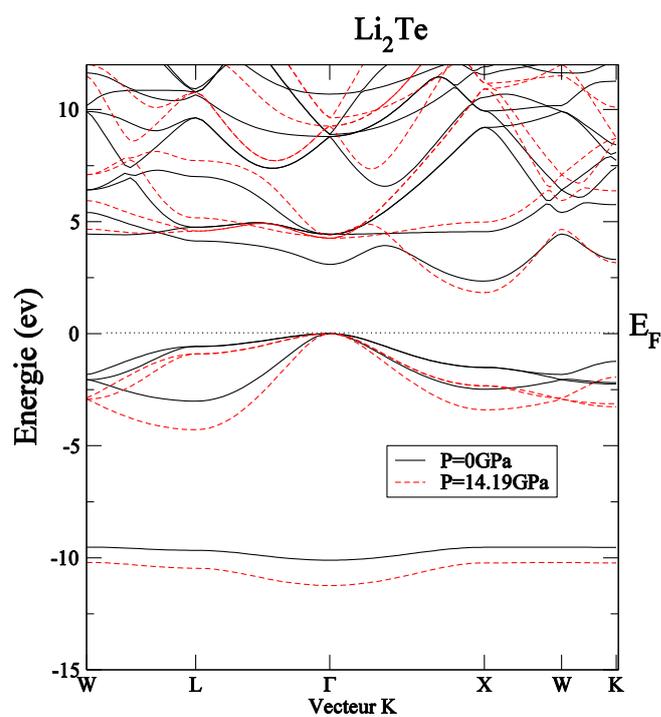


Figure 4.26 : La structure de bandes pour Li_2Te à l'équilibre et sous pression $P=14.19\text{GPa}$

On constate un changement des niveaux énergétiques .Sous pression, les niveaux de bandes de valence diminuent et ce décalage dans les bandes de valence conduit à un élargissement de ces dernières et particulièrement les plus hautes ce qui est illustré sur le tableau (4.9).

Les états de la bande de conduction varient. Leurs énergies augmentent sous pression sauf au point X où elles diminuent pour les trois composés.

Tableau 4.9 : la largeur de la bande de valence et celle des plus hautes bandes de valence pour Li_2S , Li_2Se et Li_2Te

		P=0 GPa	P=12.56 GPa
Li_2S	Largeur de BV	11.00	11.72
	La largeur des plus hautes BV	2.91	3.72
			P=12.65 GPa
Li_2Se	Largeur de BV	11.52	12.25
	La largeur des plus hautes BV	2.99	3.93
			P=14.19 GPa
Li_2Te	Largeur de BV	9.96	11.28
	La largeur des plus hautes BV	3.01	4.29

Les densités d'états calculées sous pression sont confrontées à celle calculées à l'équilibre et elles sont représentées sur la figure (4.27)

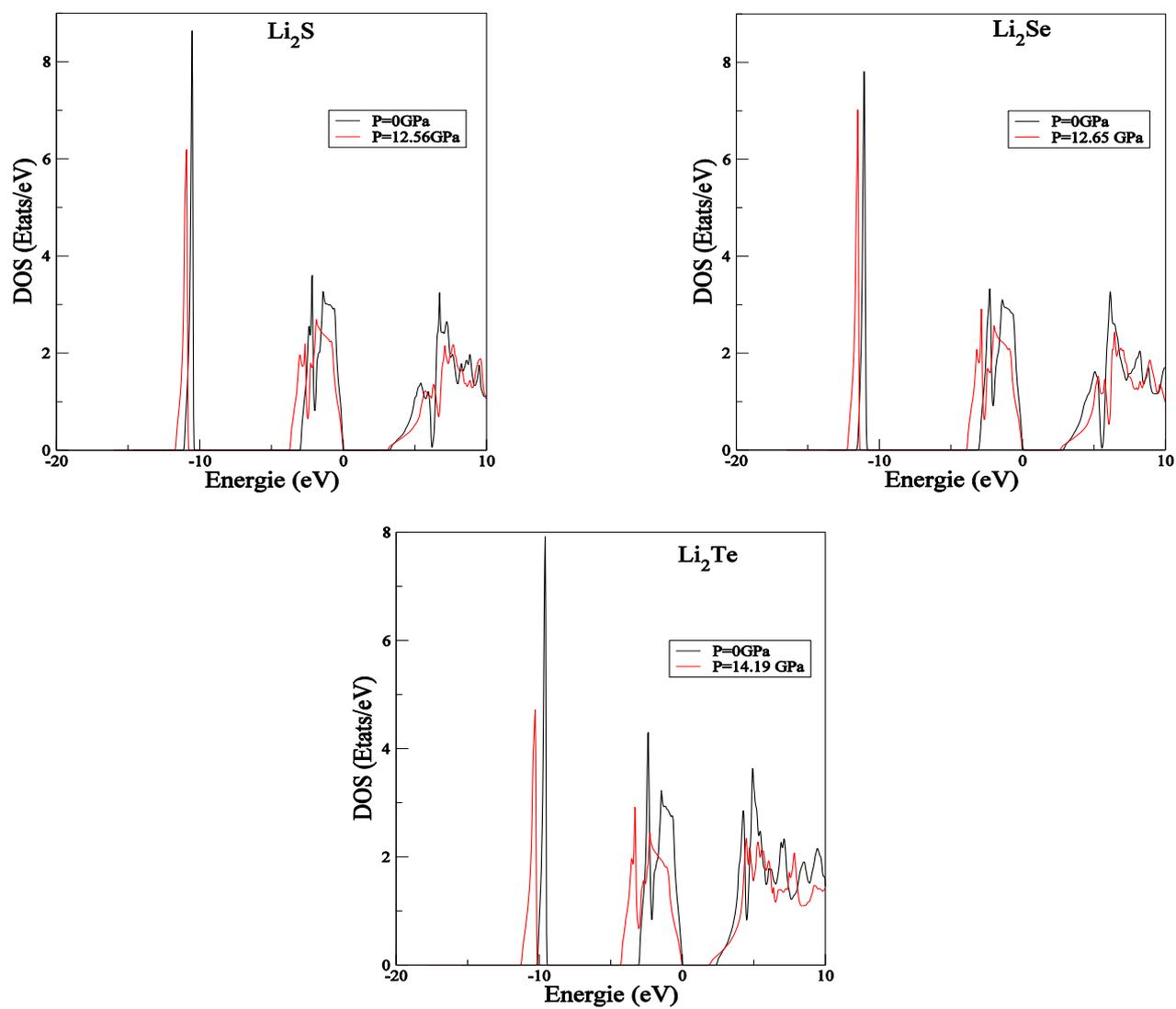


Figure 4.27 : La densité d'états totale de Li_2S , Li_2Se et Li_2Te à l'équilibre et sous pression

Les changements dans les écarts d'énergie entre les bandes de valence et les bandes de conduction, entraînent une variation dans le gap d'énergie.

Les variations des différents gaps directs et indirects en fonction de la pression sont représentées sur la figure (4.28) pour Li_2S , Li_2Se et Li_2Te

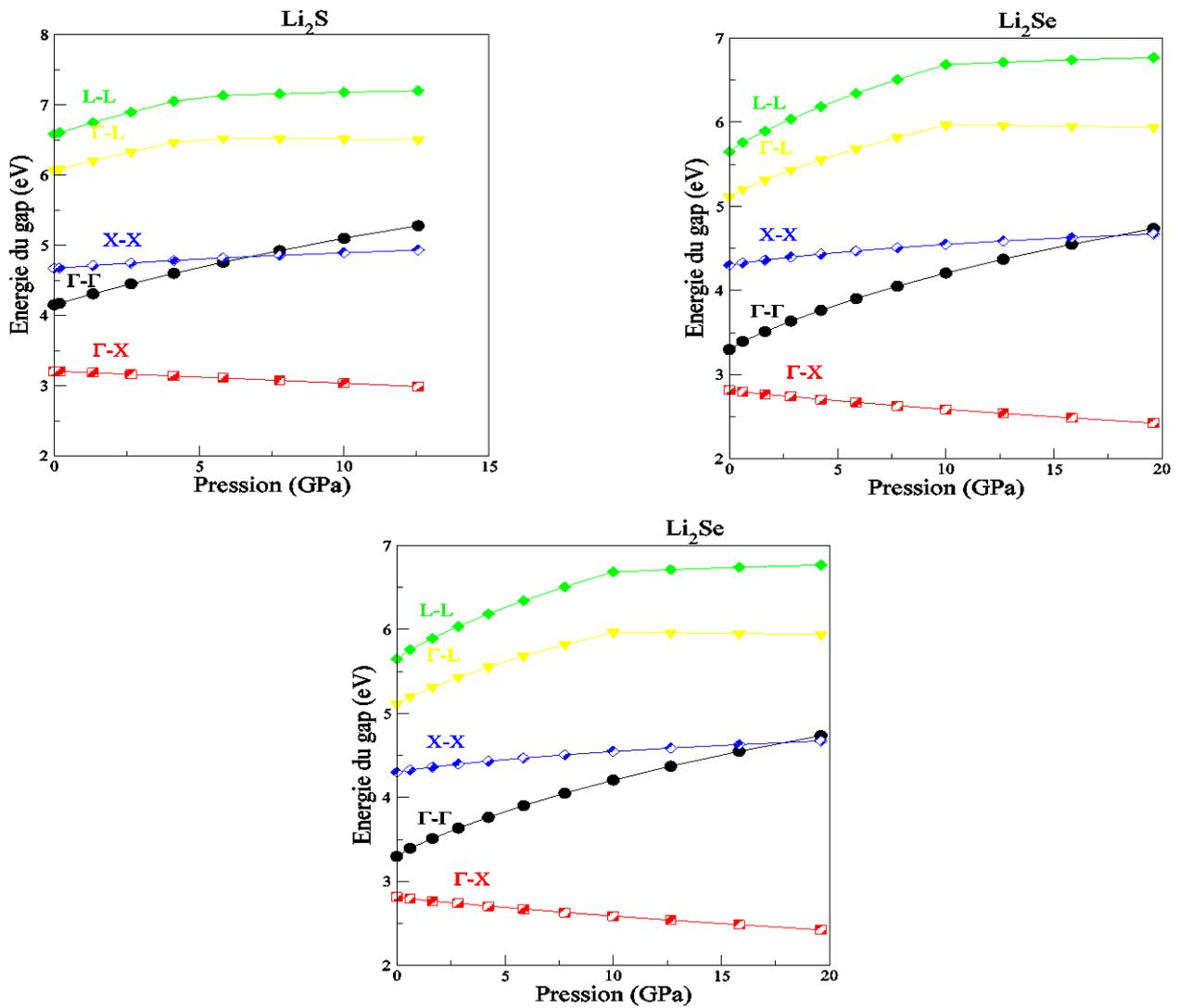


Figure 4.28 : La variation des gaps d'énergie en fonction de la pression pour les trois composés Li_2S , Li_2Se et Li_2Te .

Les gaps directs ($\Gamma-\Gamma$), ($X-X$) et ($L-L$) croient pour les trois composés étudiés avec la pression. Par contre le gap ($\Gamma-X$) décroît pour les trois composés étudiés. Mais pour le gap ($\Gamma-L$), il commence par une certaine croissance jusqu'à 5.83 GPa, 10 GPa et 6.12 GPa pour les composés Li_2S , Li_2Se et Li_2Te respectivement, puis il décroît. Les deux gaps directs ($\Gamma-\Gamma$), ($X-X$) se croisent à 6.84GPa, 17 GPa et 9.63GPa.

La remarque qu'on peut faire est que les trois composés demeurent des semi-conducteurs à gap indirect pour les gammes de pression utilisées.

Les gaps d'énergie en fonction de la pression présentent une variation quadratique sous la forme suivante :

$$E_g(P) = E_g(0) + \frac{dE_g}{dp} p + \frac{d^2E_g}{dp^2} p^2 \quad (4.9)$$

$E_g(0)$ et $E_g(p)$ représentent les gaps d'énergie à une pression normale, et à une pression p respectivement

$$\frac{dE_g}{dp} = a_p : \text{ est le coefficient linéaire de la pression.} \quad (4.10)$$

$$\frac{d^2E_g}{dp^2} = b : \text{ est le coefficient quadratique de la pression.} \quad (4.11)$$

Dans un semi conducteur le potentiel de déformation du volume est donné par [21]:

$$a_v = \frac{dE_g}{d \ln V} \quad (4.12)$$

Le module de compression B est donné par : (4.13)

$$B = \frac{-dp}{d \ln V}$$

Donc le coefficient de volume est relié au coefficient de pression par la relation :

$$a_p = -\left(\frac{1}{B}\right)a_v \quad (4.14)$$

Le tableau suivant (4.10) indique les valeurs des coefficients linéaires et quadratiques de pression ainsi que les coefficients de volume des composés étudiés pour les transitions principales ($\Gamma - \Gamma$), ($\Gamma - X$) et ($\Gamma - L$).

Tableau 4.10 :

Les coefficients linéaires et quadratiques de pression ainsi que les coefficients de volume des composés étudiés.

		$\Gamma - \Gamma$		X-X		$\Gamma - X$	
		Ce travail	Autres	Ce travail	Autres	Ce travail	Autres
Li ₂ S	E _g (0)	4.15	-	4.67	-	3.20	-
	a _p	11.9	13.8 ^a	3.10	2.90 ^a	-1.75	- 1.14 ^a
	b	-30.0	-25.4 ^a	- 12.0	-5.55 ^a	1.60	-
	a _v	-4.90	-	-1.29	-	0.73	-
Li ₂ Se	E _g (0)	3.31	-	4.30	-	2.81	-
	a _p	12.0	-	3.50	-	-2.65	-
	b	-40.0	-	-14.0	-	5.00	-
	a _v	-4.16	-	-1.21	-	0.91	-
Li ₂ Te	E _g (0)	3.095	-	3.84	-	2.343	-
	a _p	11.7	-	3.20	-	-4.6	-
	b	20.0	-	-11.0	-	9.20	-
	a _v	-3.15	-	-1.11	-	1.23	-

^aRef. [8], E_g(0) en eV, a_p en 10⁻² eV(GPa)⁻¹, b en eV10⁻⁴(GPa)⁻², a_v en eV

Les coefficients linéaires de la pression pour les transitions $\Gamma - \Gamma$ et X-X sont positifs pour Li₂S, Li₂Se et Li₂Te, Ces coefficients pour la transition $\Gamma - X$ sont négatifs pour les trois matériaux, les résultats obtenus pour Li₂S sont en accord avec les résultats de R.Khachai et al [8], mais pour les deux autres composés ; nos résultats sont prédictifs.

Les coefficients de volume sont toujours de signe opposé de celui des coefficients linéaires de

pression, les deux coefficients de volume $a_v^{\Gamma-\Gamma}$, a_v^{X-X} décroissent dans le sens de S vers Te ; par contre pour $a_v^{\Gamma-X}$, il croit dans le même sens cité.

4.5.2 Les propriétés optiques :

Après avoir étudié l'effet de la pression sur les propriétés électroniques, on passe à l'étude des propriétés optiques sous l'effet de la pression pour les trois composés étudiés Li_2S , Li_2Se et Li_2Te .

Vu le décalage des bandes de valence vers les basses énergies et des bandes de conduction vers les hautes énergies, le gap au point Γ s'est donc élargi sous pression d'où l'augmentation de toutes les constantes optiques. Ce décalage exige une énergie plus importante aux électrons de valence pour transiter vers la bande de conduction, ceci est illustré sur la figure suivante par le déplacement des pics vers les grandes énergies.

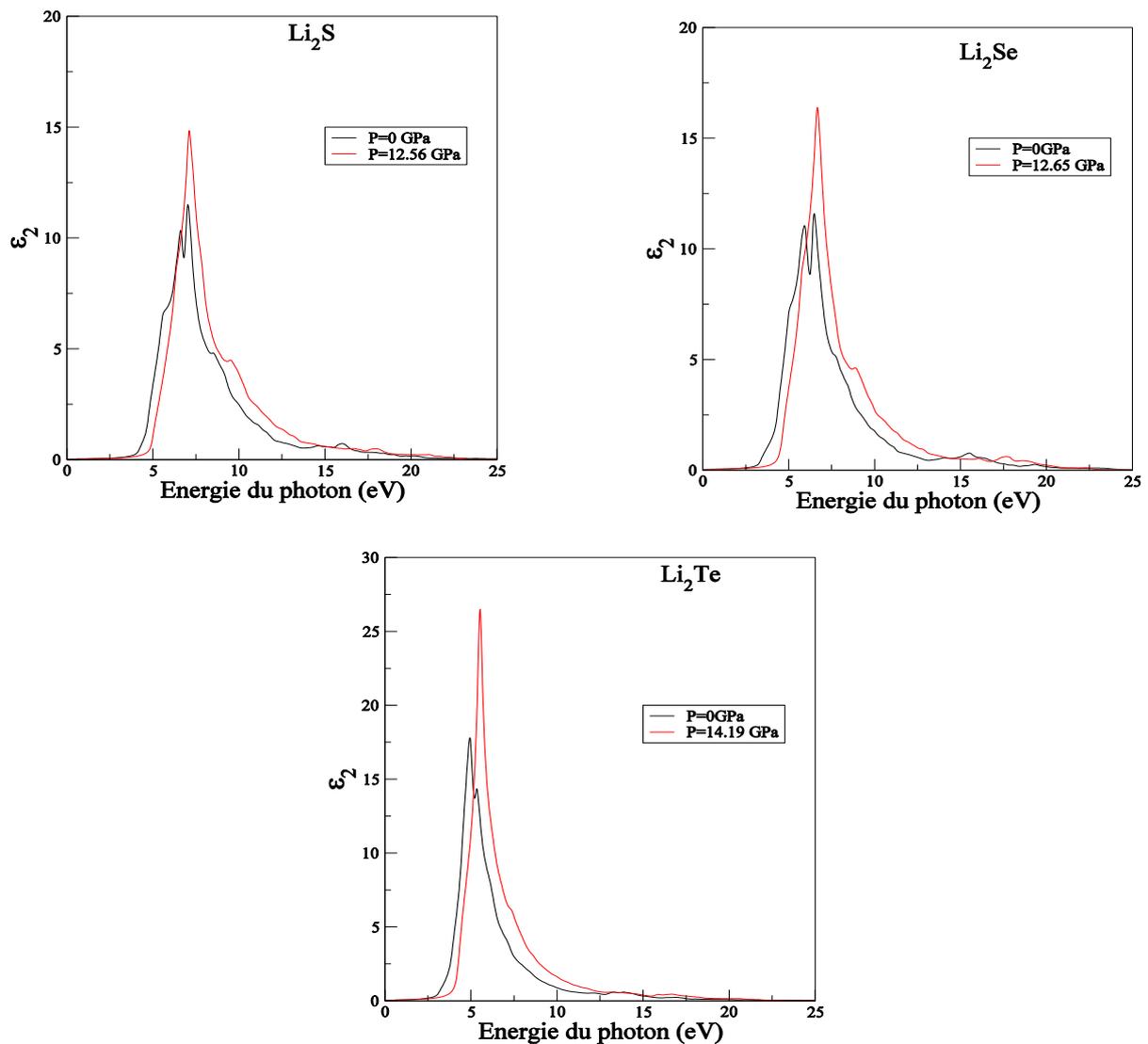


Figure 4.29 : La variation de la partie imaginaire en fonction de l'énergie des photons à l'équilibre et sous pression pour les trois composés Li_2S , Li_2Se et Li_2Te

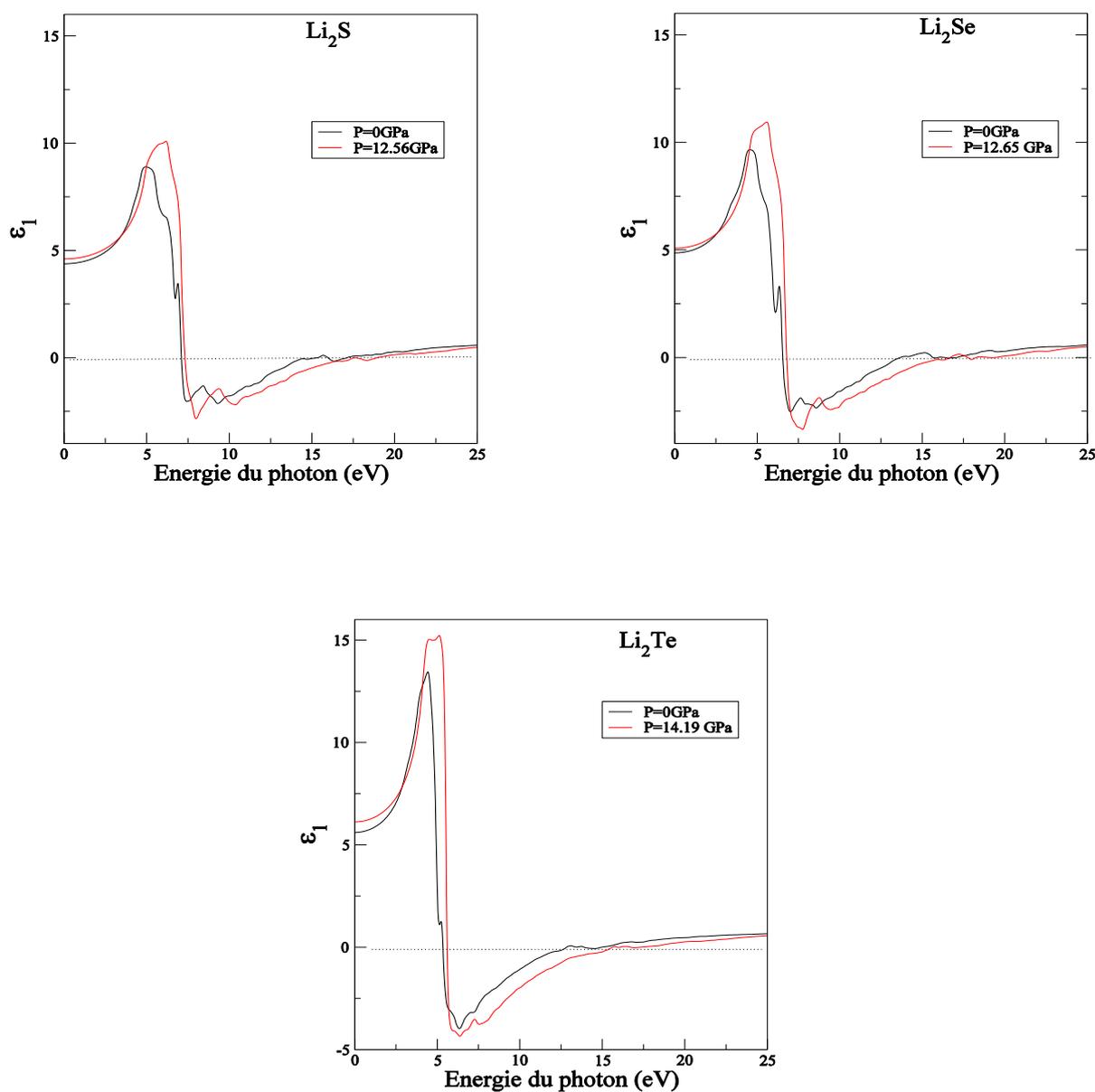


Figure 4.30 : La variation de la partie réelle en fonction de l'énergie du photon à l'équilibre et sous pression pour les trois composés Li_2S , Li_2Se et Li_2Te .

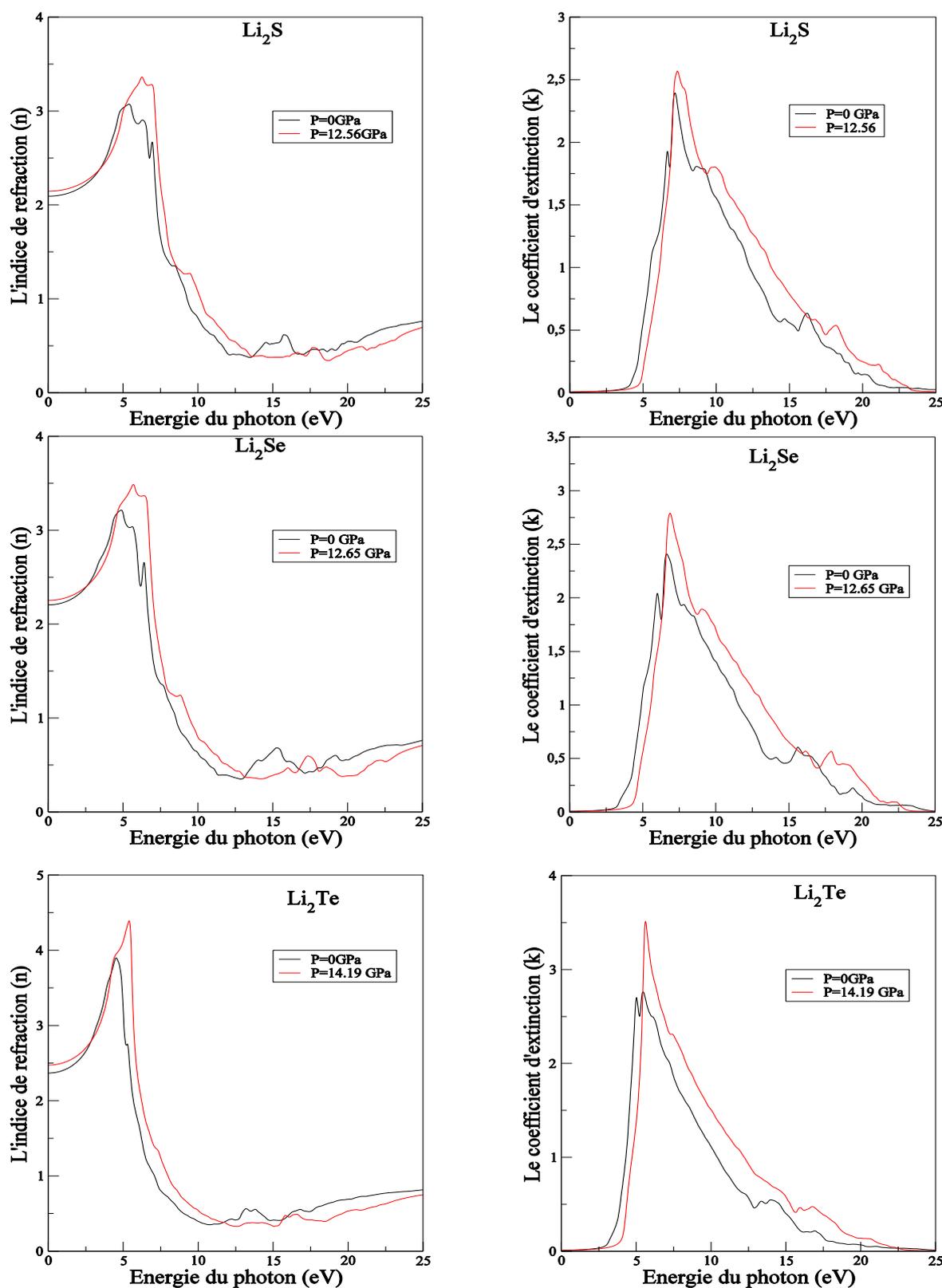


Figure 4.31 : La variation de l'indice de réfraction (n) à gauche et le coefficient d'extinction (k) à droite en fonction de l'énergie du photon pour Li_2S , Li_2Se et Li_2Te

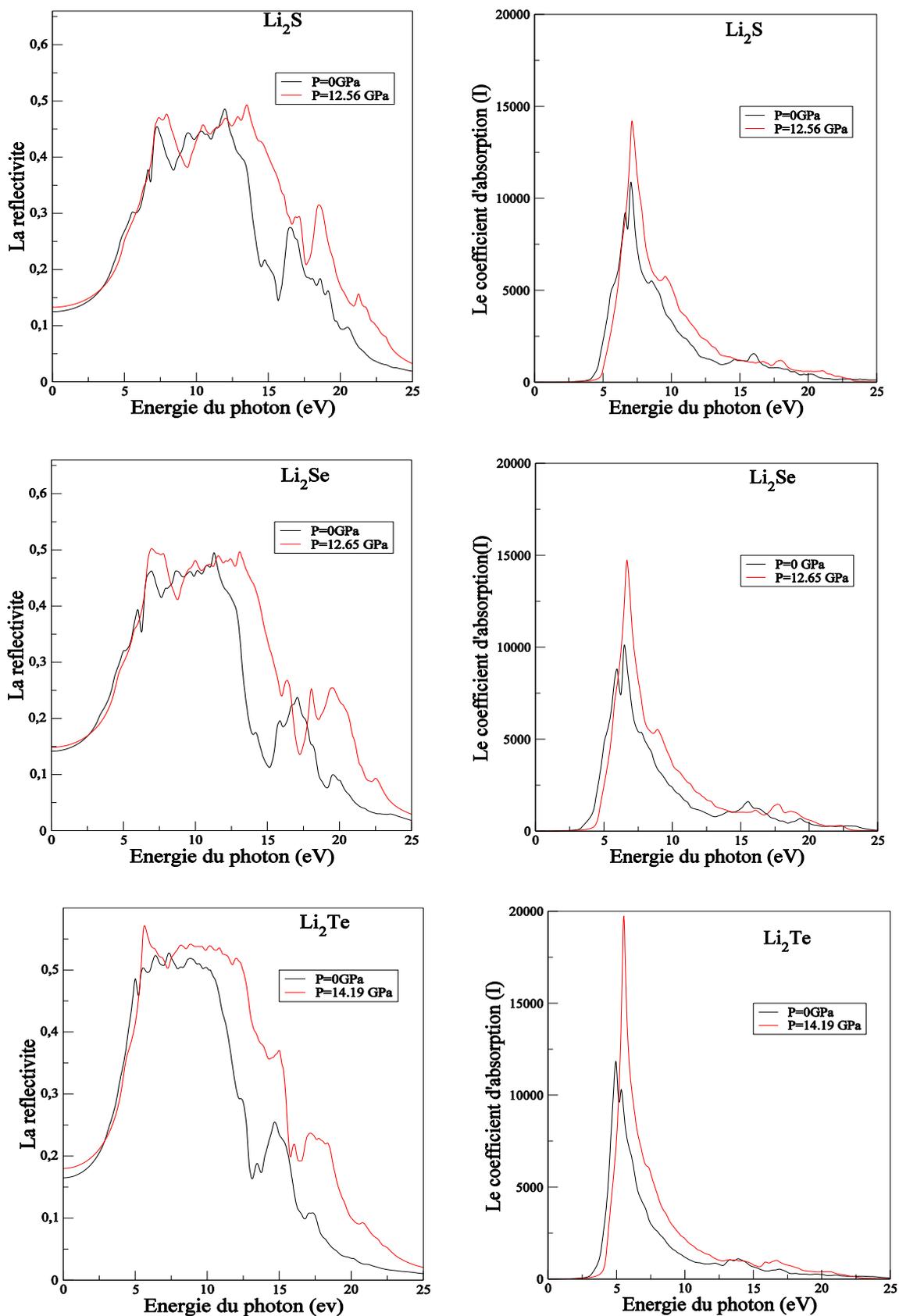


Figure 4.32 : La variation de la réflectivité à gauche et le coefficient d'absorption à droite en fonction de l'énergie du photon pour Li_2S , Li_2Se et Li_2Te .

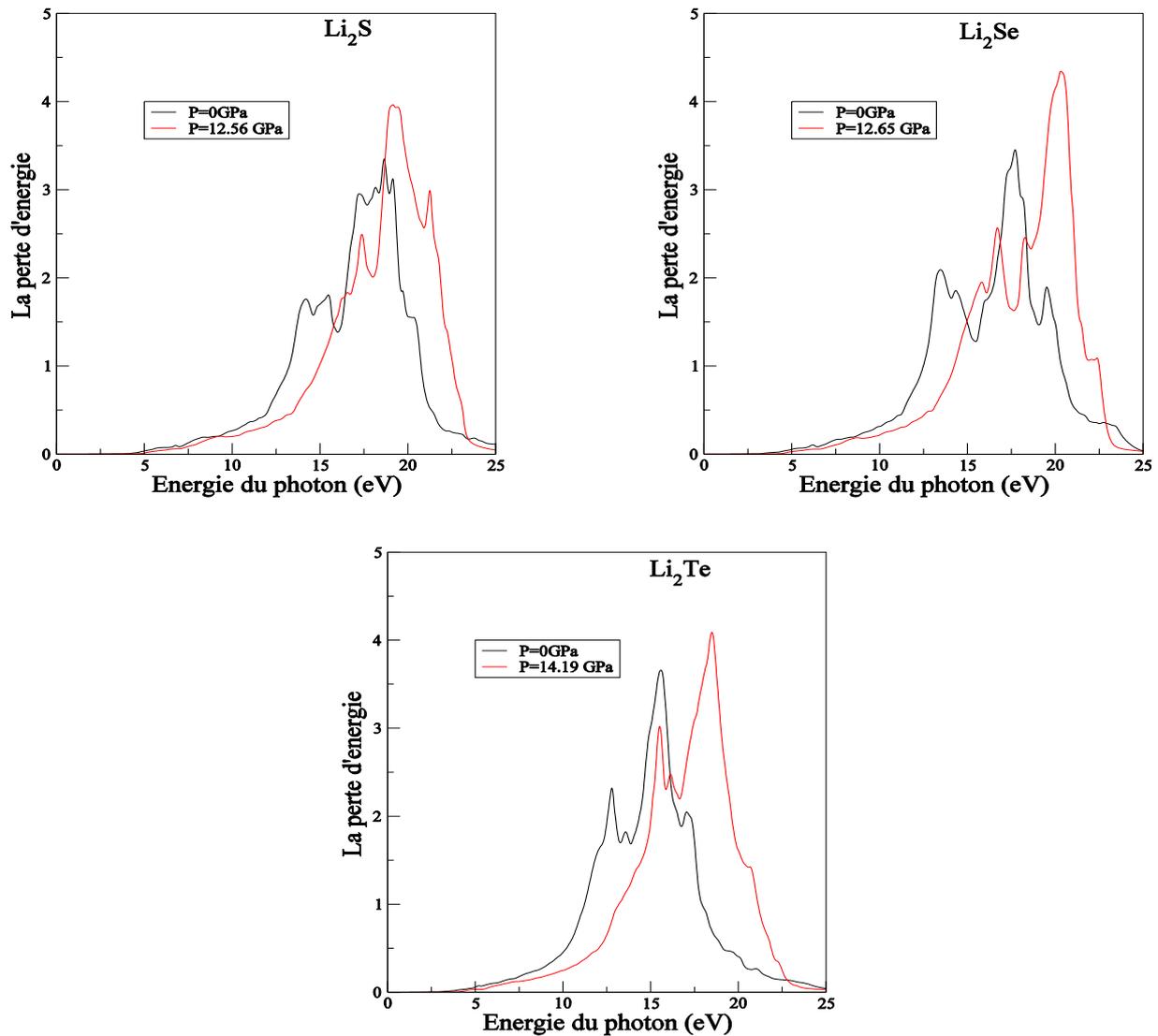


Figure 4.33 : La variation de la perte d'énergie en fonction de l'énergie du photon pour Li_2S , Li_2Se et Li_2Te

Les résultats obtenus signifient que l'application de la pression à un composé conduit à une variation de ses propriétés électroniques et optiques par rapport à l'équilibre. Cette variation apparaît dans la structure des bandes, la densité d'états et les gaps d'énergies pour les propriétés électroniques. Tandis que l'effet de la pression sur les propriétés optiques se trouve dans les variations qui apparaissent au niveau de la fonction diélectrique et les constantes optiques.

Références :

- [1] Mirtat Bouroushian. *Electrochemistry of metal chalcogenides*. Springer 2010.
- [2] O.K.Anderson ,Phys.Rev.B12(1975)3060.
- [3] P.Blaho, K.Schwarz, G.K.H. Madsen, D.Kvasnicka and J.Lintz ,Wien 2k, An augmented plane wave plus local orbitals Program for calculating.Crystal Properties,Vienna University of Technology,Vienna,Austria (2008).
- [4] J.P.Perdew,Y.Wang,Phys.Rev.B45 (1992)13244.
- [5] Zhigang wu* and R.E Cohen.Physical Review B73.235116(2006)
- [6] F.D.Murnaghan,Proc.Nath.Acad.Sci USA 30(1944)244.
- [7] Premlata Pandit* ,Bipul Rakshit & Sankat p sanyl, .Indian Journal of Pure & Applied Physics,Vol 47, NOVEMBER 2009.
- [6] Joseph H.Simmons ,Kelly S.Potter. Optical Materials. Academic Press (2000).
- [7] J.Singh . *Optical Properties of condensedmatter And Applications*. Wiley 2006.
- [8] R.Khachai,H Khenata,A.Bouhemadou,A.Haddou,Ali H Reshak,B.Amrani,D Rached and H soudini.J.Phys. : Condens.Matter 21 (2009) 095404 (9pp).
- [9] Zintl e, Harder a & Dauth B,Z Elektrochem, 40 (1934)588.
- [10] R.Anthony,Solid State Chemistry and its application, John Wiley and Sons,1991,ISBN 0471908746.
- [11] Alay-e-Abbas SM, Sabir N, Saeed Y, Shaukat A (2010) J Alloys Compd 503:10.
- [12] Eithiraj RD, Jaiganesh G, G & Kalpana Rajagopalan M, Phys status solidi B, 244 (2007) 1337.
- [13] S.M Alay-e-Abbas.A.Shaukat.J Mater Sci (2011) 46:1027-1037.
- [14]A.Berghout. *Etude Ab initio de composes et d'alliages ternaires II-VI à base de beryllium*. Thèse de doctorat. Metz2007.
- [15] J.Singh .*Optical Properties of condensedmatter And Applications*. Wiley 2006.
- [16]S.Oundadji. *Etude des propriétés structurales, électroniques, optiques et thermodynamiques des composés binaires semiconducteurs CdS, CdSe et CdTe et leurs alliages ternaires par la méthode des ondes planes linéarisées*.Thèse doctorat. Annaba2010.

Conclusion générale

Conclusion générale

Notre travail a porté sur l'étude des propriétés structurales, électroniques et optiques des composés Li_2S , Li_2Se et Li_2Te .

Pour réaliser ce travail, on a utilisé la méthode des ondes planes augmentées et linéarisées avec un potentiel total (FP-LAPW) en utilisant l'approximation de la densité locale (LDA) et l'approximation du gradient généralisé (GGA) pour le potentiel d'échange et de corrélation dans le calcul des propriétés structurales et électroniques.

Par contre pour l'étude des propriétés optiques à l'équilibre et pour l'étude de nos différentes propriétés sous l'effet de la pression ; on s'est contenté d'utiliser seulement l'approximation du gradient généralisé (GGA) du fait que le choix de l'approximation n'influe pas sur résultats.

- Le paramètre de réseau, le module de compressibilité et sa première dérivée par rapport à la pression ont été déterminés à l'équilibre. Ils sont en accord avec ceux calculés par l'expérience et d'autres travaux théoriques.
- A partir des structures de bandes, on a déduit que les composés étudiés sont des semi-conducteurs à gap indirect.
- Un autre point qu'on a abordé dans ce travail a été le calcul de la densité de charge de valence dans le plan (110). Les résultats montrent que le caractère ionique domine dans ces matériaux.
- Pour étudier le comportement des semi-conducteurs Li_2S , Li_2Se et Li_2Te vis-à-vis de la lumière, on a calculé leurs propriétés optiques.
- La technique de la décomposition du spectre optique de chaque composé donne de riches informations sur les positions des pics de ce spectre et la contribution des différentes transitions inter-bandes dans la zone de Brillouin.

Nous avons également cherché à définir le comportement de nos composés sous pression. L'influence de ce paramètre apparaît dans le décalage des bandes de valence vers les basses énergies et les bandes de conduction vers les hautes énergies. L'augmentation du seuil d'absorption et le déplacement des pics dans les spectres optiques vers les plus hautes énergies confirment bien le changement des structures de bandes lorsque la pression augmente.