

N° d'ordre:



MINISTÈRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPÉRIEUR  
ET DE LA RECHERCHE  
SCIENTIFIQUE

Université Djillali Liabès de Sidi Bel-Abbès  
Faculté des Sciences exactes  
Département de physique

## THESE DE DOCTORAT

Présenté par:

**BIDAI Kada**

Pour l'obtention le grade de

**Docteur en science**

**Spécialité:** Sciences physiques

**Option:** Sciences des nanomatériaux

## THÈME

Contribution à l'étude des propriétés structurales, élastiques et thermodynamiques des anti-fluorites  $\text{Na}_2\text{X}$  ( $\text{X}=\text{S}$ ,  $\text{Se}$  et  $\text{Te}$ ) par la méthode ab-initio (FP – LAPW).

**Soutenu** le: 30/11/2015 devant le jury :

<b>Prof</b>	ZAOUI Ali	U. Djillali Liabès - SBA -	Président du jury
<b>Prof</b>	AMERI Mohammed	U. Djillali Liabès - SBA -	Directeur de thèse
<b>Dr</b>	LAZREG Abdelkader	U. Djillali Liabès - SBA -	Examinateur
<b>Dr</b>	BENSAID Djillali	C. U. B. B. Ain Temouchent	Examinateur
<b>Dr</b>	LABIDI Salima	U. de Annaba	Examinateur
<b>Dr</b>	BENTOUAF Ali	U. de Chlef	Examinateur

## **Remerciements**

*Je tiens à exprimer ma plus sincère gratitude à mon promoteur, Monsieur le Professeur AMERI Mohammed, qui ma apporté, tout au long de mon travail, un précieux soutien par son expériences et sa patience. son conseil amical qui ma permis d'avancer dans le sujet sans perdre pied. Ce travail a été pour moi extrêmement enrichissant.*

*Ainsi sans oublié le soutien de la regrettée M<sup>me</sup> BENKABO Fatima zohra pour ses conseils qui m'ont été d'un très grand profit tout au long de ce travail.*

*Que monsieur le Professeur ZAOUI Ali trouve ici le témoignage de ma profonde gratitude pour avoir bien voulu accepter d'être président de cette thèse.*

*J'exprime toute ma reconnaissance aux membres du jury : Monsieur. LAZREG Abdelkader Maitre C-A- UDL-SBA, Monsieur. BENSAID Djillali Maitre C-A- U-Ain Temouchent , M<sup>me</sup>. LABIDI Salima Maitre C-A- U-Annaba, Monsieur. BENTOUAF Ali Maitre C-A- U-Chlef, Monsieur. qui m'ont fait l'honneur d'accepter de juger mon travail.*

*Je tiens à remercier vivement M<sup>r</sup> SEDDIK Taïeb et M<sup>r</sup> MERABIHA Ali mes camarades de laboratoire de Physique Quantique et Modélisation Mathématique de la Matière (LPQ3M) à l'Université de Mascara pour les conseils scientifiques qu'ils m'ont prodigués tout au long de ce travail.*

*Je suis très reconnaissant envers tous les membres de ma famille qui m'ont pas cessé de m'encourager tous le long de mon cursus.*

*Ainsi que l'ensemble des enseignants qui ont assuré ma formation tout au long de mon cursus universitaire.*

*Bidai kada*

## *Dédicace*

Je dédie ce modeste travail à :

☞ *La mémoire de ma Mère .*

☞ *A mon Père .*

☞ *Mes Frères.*

☞ *A toute ma famille .*

☞ *A tous mes amis.*

## *Abréviations*

- APW** : La méthode des ondes planes augmentées.
- APW+ $l_0$**  : La méthode des ondes planes augmentées plus locale orbitales.
- AHF** : Approximation de Hartree & Fock.
- DFT** : La théorie de la fonctionnelle de la densité.
- EF** : Etat fondamental .
- $E_{\text{tot}}$**  : Energie totale.
- $E_{\text{xc}}$**  : Energie d'échange corrélation.
- FP-LAPW** : La méthode des ondes planes augmentées totalement linéaire.
- GGA** : L'approximation du gradient généralisé .
- IP** : La méthode de potentiel interatomique.
- KKR** : Korringa, Khon, Rostoker.
- KS** : Khon, Sham.
- LDA** : L'approximation de la densité locale.
- LSDA** : L'approximation de la densité locale de spin.
- LMTO** : La méthode linéaire des orbitales muffin-tin.
- LAPW** : La méthode des ondes planes augmentées linéaire.
- LAPW+LO** : La méthode des ondes planes augmentées linéaire plus orbitales locale.
- RMT** : Rayon muffin-tin.

# *Sommaire*

Introduction Générale.....	01
<b>Chapitre I : Méthodes de calcul</b>	
I - Théorie de la fonctionnelle de la densité DFT.....	06
I-1 Fondements théoriques.....	07
I-1.1 L'équation de Schrödinger .....	07
I-1.2 Approximation de Born-Oppenheimer .....	08
I-1.3 Approximation de Hartree .....	10
I-1.4 Approximation de Hartree-Fock .....	12
I-1.5 Approximation de Hartree-Fock-Slater .....	14
I-2 Théorie de la fonctionnelle de la densité DFT.....	14
I-2.1 Introduction.....	14
I-2.2 Etat fondamental .....	15
I-2.3 Domaine d'application.....	16
I-3 Equations de Kohn-Sham.....	16
I-4 Les approximations utilisées en DFT.....	18
I-4.1 l'approximation de la densité locale LDA.....	18
I-4.2 L'approximation du gradient généralisé GGA.....	19
I-5 Le cycle auto-cohérent de la DFT .....	21
<b>Chapitre II : Méthodes de calcul</b>	
II - La méthode LAPW.....	24
II -1 La méthode LAPW .....	25
II -1.1 La méthode APW.....	26
II -1.2 Principe de la méthode LAPW .....	29
II -2 La méthode LAPW+LO .....	31
II -3 La méthode APW+lo.....	31
II -4 Le code WIEN 2K .....	33
II -4.1 Introduction .....	33
II -4.2 Définition des programmes.....	33
<b>Chapitre III : Résultats et Discussions</b>	
III – Résultats et discussions.....	37

III - Introduction .....	38
III -1 Détails de calcul.....	38
III -2 Les propriétés structurales .....	39
III -3 Les propriétés élastiques .....	43
III -3.1 Les constante élastiques.....	43
III -3.2 Les grandeurs mécaniques .....	47
III -3.2.1 le module de compressibilité B, module de cisaillement G, module de Young E et le coefficient de Poisson $\nu$ .....	47
III -3.2.2 L'anisotropie.....	48
III -3.2.3 le comportement fragile et ductile.....	49
III -3.3 Effet de pression et Température sur les constantes élastiques.....	50
III -4 Propriétés thermodynamiques .....	54
III -4.1 Modèle quasi –harmonique de debye .....	55
III -4.2 L'effet de la température sur les propriétés structurale .....	58
III –4.3 Capacité calorifique $C_v$ et $C_p$ .....	62
III –4.4 Variations de dilatation thermique $\alpha$ .....	66
III –4.5 L'entropie S.....	68
III -4.6 Température de Debye $\theta$ .....	69
Bibliographiques.....	73
Conclusion générale .....	77

# *LISTE DES FIGURES*

<b>Figure I.1</b>	Organigramme d'un calcul auto-cohérent dans une méthode basée sur la théorie de la fonctionnelle de la densité électronique DFT.....	22
<b>Figure II.1</b>	Partition de l'espace selon la méthode APW.....	27
<b>Figure II.2</b>	Organigramme du code WIEN 2k.....	35
<b>Figure III .1</b>	Structure cristalline de Na <sub>2</sub> X (X=S, Se et Te).....	39
<b>Figure III .1.a</b>	La variation de l'énergie totale en fonction du volume pour Na <sub>2</sub> S.....	40
<b>Figure III .1.b</b>	La variation de l'énergie totale en fonction du volume pour Na <sub>2</sub> Se .....	40
<b>Figure III .1.c</b>	La variation de l'énergie totale en fonction du volume pour Na <sub>2</sub> Te .....	41
<b>Figure III .2.a</b>	La variation de l'énergie totale en fonction de la contrainte pour Na <sub>2</sub> S.....	46
<b>Figure III .2.b</b>	La variation de l'énergie totale en fonction de la contrainte pour Na <sub>2</sub> Se.....	46
<b>Figure III .2.c</b>	La variation de l'énergie totale en fonction de la contrainte pour Na <sub>2</sub> Te.....	47
<b>Figure III .3.a</b>	La variation des constantes élastiques $C_{ij}$ et du module de compressibilité $B$ en fonction de la pression du Na <sub>2</sub> S .....	50
<b>Figure III .3.b</b>	La variation des constantes élastiques $C_{ij}$ et du module de compressibilité $B$ en fonction de la pression du Na <sub>2</sub> Se .....	51
<b>Figure III .3.c</b>	La variation des constantes élastiques $C_{ij}$ et du module de compressibilité $B$ en fonction de la pression du Na <sub>2</sub> Te .....	51
<b>Figure III .4.a</b>	La variation des constantes élastiques en fonction de la température du Na <sub>2</sub> S.....	53
<b>Figure III .4.b</b>	La variation des constantes élastiques en fonction de la température du Na <sub>2</sub> Se.....	53
<b>Figure III .4.c</b>	La variation des constantes élastiques en fonction de la température du Na <sub>2</sub> Te.....	54

<b>Figure III .5.a</b> Volume en fonction de La température pour différentes pressions de Na <sub>2</sub> S.....	59
<b>Figure III .5.b</b> Volume en fonction de La température pour différentes pressions de Na <sub>2</sub> Se.....	59
<b>Figure III .5.c</b> Volume en fonction de La température pour différentes pressions de Na <sub>2</sub> Te.....	60
<b>Figure III .6.a</b> Module de compression en fonction de la température pour différentes pression de Na <sub>2</sub> S.....	60
<b>Figure III .6.b</b> Module de compression en fonction de la température pour différentes pression de Na <sub>2</sub> Se.....	61
<b>Figure III .6.c</b> Module de compression en fonction de la température pour différentes pression de Na <sub>2</sub> Te.....	61
<b>Figure III .7.a</b> Capacité thermique C <sub>v</sub> en fonction de la température pour différentes pression de Na <sub>2</sub> S. ....	63
<b>Figure III .7.b</b> Capacité thermique C <sub>v</sub> en fonction de la température pour différentes pression de Na <sub>2</sub> Se.....	63
<b>Figure III .7.c</b> Capacité thermique C <sub>v</sub> en fonction de la température pour différentes pression de Na <sub>2</sub> Te.....	64
<b>Figure III .8.a</b> Capacité thermique C <sub>p</sub> en fonction de la température pour différentes pression de Na <sub>2</sub> S.....	64
<b>Figure III .8.b</b> Capacité thermique C <sub>p</sub> en fonction de la température pour différentes pression de Na <sub>2</sub> Se.....	65
<b>Figure III .8.c</b> Capacité thermique C <sub>p</sub> en fonction de la température pour différentes pression de Na <sub>2</sub> Te.....	65
<b>Figure III .9.a</b> Expansion thermique $\alpha$ en Fonction de la température pour différentes pression de Na <sub>2</sub> S.....	66



<b>Figure III .9.b</b> Expansion thermique $\alpha$ en Fonction de la température pour différentes pression de Na <sub>2</sub> Se.....	67
<b>Figure III .9.c</b> Expansion thermique $\alpha$ en Fonction de la température pour différentes pression de Na <sub>2</sub> Te.....	67
<b>Figure III .10.a</b> La variation de l'entropie en fonction de la température à différente pression pour Na <sub>2</sub> S.....	68
<b>Figure III .10.b</b> La variation de l'entropie en fonction de la température à différente pression pour Na <sub>2</sub> Se.....	68
<b>Figure III .10.c</b> La variation de l'entropie en fonction de la température à différente pression pour Na <sub>2</sub> Te.....	69
<b>Figure III .11.a</b> La variation de la température de Debye ( $\theta$ ) en fonction de la température à différente pression pour Na <sub>2</sub> S.....	70
<b>Figure III .11.b</b> La variation de la température de Debye ( $\theta$ ) en fonction de la température à différente pression pour Na <sub>2</sub> Se.....	70
<b>Figure III .11.c</b> La variation de la température de Debye ( $\theta$ ) en fonction de la température à différente pression pour Na <sub>2</sub> Te.....	71
<b>Figure III .12.a</b> La variation de la température de Debye ( $\theta$ ) en fonction de la volume à différente température pour Na <sub>2</sub> S.....	71
<b>Figure III .12.b</b> La variation de la température de Debye ( $\theta$ ) en fonction de la volume à différente température pour Na <sub>2</sub> Se.....	72
<b>Figure III .12.c</b> La variation de la température de Debye ( $\theta$ ) en fonction de la volume à différente température pour Na <sub>2</sub> Te.....	72

# ***LISTE DES TABLAUX***

<b>Tableau III.1</b> Le paramètre du réseau d'équilibre $a$ en (Å), le module de compressibilité $B$ en (GPa) et sa dérivé $B'$ des composés $\text{Na}_2\text{S}$ , $\text{Na}_2\text{Se}$ et $\text{Na}_2\text{Te}$ .....	42
<b>Tableau III.2</b> Les constante élastiques $C_{ij}$ (en GPa) des composés $\text{Na}_2\text{S}$ , $\text{Na}_2\text{Se}$ et $\text{Na}_2\text{Te}$ ....	45
<b>Tableau III.3</b> Les modules de cisaillement $G$ et de Young $E$ (en GPa), le quotient de Poisson $\nu$ , le rapport $B/G$ et l'anisotropie $A$ calculés pour les $\text{Na}_2\text{S}$ ; $\text{Na}_2\text{Se}$ et $\text{Na}_2\text{Te}$ .....	49
<b>Tableau III.4</b> Résultats des dérivés premières de $C_{11}$ , $C_{12}$ , $C_{44}$ et du module de compressibilité $B$ par rapport à la pression $p$ pour les $\text{Na}_2\text{S}$ ; $\text{Na}_2\text{Se}$ e $t\text{Na}_2\text{Te}$ .....	52

# Introduction Générale

Le processus de la civilisation a toujours été étroitement lié à l'utilisation des matériaux, même si nous oublions la plus part du temps, la technologie qui nous entoure, à laquelle nous nous sommes familiarisés et qui détermine les grandes lignes de notre mode de vie. Cette technologie n'a connu une poussée aussi éminente que depuis que l'homme a appris à se servir des propriétés innombrables de ces matériaux. En effet, la nouvelle technologie cherche sa matière première des éléments du tableau périodique, en se basant sur la loi naturelle qui affirme que la combinaison de deux matériaux différents ne présente pas une combinaison de leurs propriétés mais donne plutôt naissance à des caractéristiques nouvelles, propres à l'alliage. Les propriétés des matériaux sont exploitées pour satisfaire, totalement ou partiellement les besoins contenus des industries. Pour mieux comprendre les propriétés structurales, électroniques, optiques, thermiques, mécaniques et magnétiques des matériaux, il est nécessaire d'étudier le milieu physique dans lequel se déplacent les électrons. En d'autre terme ceci revient à connaître comment sont disposés les atomes et les molécules à l'intérieur du solide. En effet, pour comprendre le fonctionnement et prévoir les performances des dispositifs, il est nécessaire d'étudier la structure énergétique correspondante à ce milieu. Il est évident qu'il n'est pas possible de laisser une technologie aussi poussée, tâtonner aveuglement son chemin parmi l'infinité des alternatives qui se présentent. L'outil de base qui sert à guide à la technologie des matériaux conducteurs, semi-conducteurs et isolants est actuellement la modélisation et la simulation numérique. Cette dernière technologie par l'intermédiaire des modèles théoriques nous permet de décrire les matériaux et d'expliquer les observations expérimentales. Ces simulations où des expériences virtuelles peuvent prédire le comportement de ces matériaux, surtout où l'expérience réelle soit très coûteuse et difficilement réalisable. Ainsi, l'intérêt de la modélisation et la simulation est d'étudier les diverses possibilités qui se présentent, et d'orienter l'industrie vers les meilleurs choix avec un coût minimum.

Par conséquence, différentes méthodes de calcul ont été élaborées et mises à la disponibilité de tout chercheurs physicien, chimiste ou biologiste. Elles sont classées en trois catégories. méthodes empiriques : qui exigent des données expérimentales pour déterminer les valeurs des paramètres inconnus, semi empiriques : qui nécessitent les paramètres atomiques et les résultats expérimentaux pour prédire d'autres propriétés qui ne sont pas encore déterminées expérimentalement et qui permettent d'étudier également les systèmes complexes et parfois quelques propriétés moléculaires, ab-initio (ou de premier principe) : Utilisent seulement les constantes atomiques comme paramètres d'entrée pour la résolution de l'équation de Schrödinger et qui sont plus limitées par la taille du système à étudier, mais permettent de déterminer avec précision les propriétés structurales et énergétiques, dans ce travail on va utiliser ce type de méthodes pour étudier les propriétés physiques de quelques anti-fluorite. Les chalcogénures de métaux alcalins  $\text{Na}_2\text{X}$  (X: S, Se et Te) constituent une famille cristalline qui a montré une grande utilité technologique dans les appareils nécessitant une haute conductivité ionique [1-3] et les grandes lacunes fondamentales dans les bandes d'énergie. En plus d'être utilisé dans les sources d'énergie, les piles à combustible, gaz-détecteurs et dispositifs de technologie de l'espace ultra-violet [4-6], ces composés ioniques jouent également un rôle important dans le développement de la photocathode, dans le soutien des réactions catalytiques et l'amélioration de l'oxydation des surfaces semi-conductrices [7-14]. A température ambiante, ces composés cristallisent dans la structure anti- $\text{CaF}_2$  [15-16] (groupe d'espace no. 225). Le (fluorure de calcium)  $\text{CaF}_2$  composé a une structure cristalline de base qui se compose d'un emballage cubique à faces centrées de cations Ca, avec des anions F situées dans tout le Ca tétraédrique. Considérant que, l'anti-Morphous à la structure  $\text{CaF}_2$  a échangé positions des cations et anions, et est connue comme la structure anti-fluorite. Dans le  $\text{Na}_2\text{X}$  (X: S, Se et Te) des composés, les atomes de métal (Na) sont situés à (0,25; 0,25; 0,25) et (0,75; 0,75; 0,75) et les atomes (X) sont situés à (0; 0; 0) sont présentés dans la

figure III -1. Ces composés ont fait l'objet de nombreux travaux expérimentaux et théoriques, en se concentrant sur la transformation de phase structurale [17-20] et les propriétés électroniques [21-25]. La structure de bande électronique de ces matériaux dans les conditions ambiantes a été examinée [23] en utilisant la méthode pseudo potentiel auto cohérent. Alay-e-Abbas et al. [21-22] ont été étudiés la densité électronique des états de  $\text{Na}_2\text{Se}$ ,  $\text{Na}_2\text{Te}$  dans le cadre de la théorie fonctionnelle de la densité. Ils ont également prédit les propriétés optiques et discutées les fonctions diélectriques complexes, le coefficient d'absorption, l'indice de réfraction et la réflexion pour une large gamme d'énergie de phonon.

Les constantes élastiques déterminent la réponse d'un cristal aux forces externes, et, évidemment, jouent un rôle important dans la détermination de la résistance des matériaux en ce qui concerne les changements dans les variables macroscopiques externes, tels que des effets de pression et de température. Les constantes élastiques sont également liés thermodynamique avec la chaleur spécifique, dilatation thermique, température de Debye, et le paramètre Grüneisen. Plus important encore, la connaissance des constantes élastiques est essentielle pour de nombreuses applications pratiques liés aux propriétés mécaniques d'un solide: déviation de la charge, les contraintes thermo élastique, contrainte interne, vitesses sonores et ténacité. Depuis plus de dix ans, les constants élastiques de composés  $\text{Na}_2\text{S}$  et  $\text{Na}_2\text{Se}$  ont été déterminées expérimentalement par la diffusion élastique de neutrons à basse température [26-27]. Lichanot et al. [28], Bührer et al. [1] ont calculé la constante élastique pour le composé  $\text{Na}_2\text{S}$  en utilisant la combinaison linéaire d'orbitales atomiques (méthode de LCAO) et le modèle de la coquille. En outre, Kalarasse, B. Bennecer [29] ont été utilisées la méthode de pseudo-potentiel dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de la densité [30-31] pour obtenir les propriétés de l'état fondamental et les techniques d'intervention linéaires [32-33] pour calculer les constantes élastiques et les spectres phonon et les quantités connexes.

Notre travail consiste à étudier les propriétés des matériaux binaires de type anti-fluorite  $\text{Na}_2\text{X}$ , où X (Soufre, Sélénium et Tellure) appartient au groupe 6 dans le tableau périodique, Na est le sodium.

Dans ce mémoire, nous allons déterminer par la méthode FP-APW+lo basée sur la théorie moderne de la fonctionnelle de la densité implémentée dans le code de calcul WIEN2k les propriétés structurales, élastiques, et thermodynamiques des composés  $\text{Na}_2\text{S}$ ,  $\text{Na}_2\text{Se}$  et  $\text{Na}_2\text{Te}$ .

Dans le premier chapitre, nous rappelons les principes généraux de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) ainsi que les approximations utilisées dans cette théorie telles que l'approximation de la densité locale LDA, l'approximation du gradient généralisé GGA.

Le second chapitre, est consacré à la base de la méthode des ondes planes augmentées linéarisées LAPW sachant que cette dernière est utilisée tout au long de ce mémoire.

Le dernier chapitre, est consacré aux calculs et discussions des résultats obtenus pour les propriétés structurales, propriétés élastiques (constantes élastiques, l'effet de pression et température sur les constantes élastique et des grandeurs élastiques) et thermodynamiques (l'effet de la température sur les propriétés structurale, Capacité calorifique  $C_V$  et  $C_P$ , les variations de la dilatation thermique  $\alpha$ , l'entropie  $S$ , et la température de Debye  $\Theta$ , à diverses pressions et températures) des composés  $\text{Na}_2\text{S}$ ,  $\text{Na}_2\text{Se}$  et  $\text{Na}_2\text{Te}$  en comparant nos résultats aux données disponibles dans la littérature.

En fin une conclusion générale indiquant les résultats importants concernant les propriétés obtenues de nos composés.

# **Chapitre I**

## **I -Théorie De La Fonctionnelle De La Densité DFT**



Les méthodes ab initio cherchent à prédire les propriétés des matériaux, par la résolution des équations de la mécanique quantique, sans utiliser de variables ajustables. Parmi les méthodes ab initio, la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT : Density Functional Theory) développée en 1964 et 1965 par Hohenberg, Khon [34], et qui est une reformulation du problème portant uniquement sur la densité électronique. Aujourd'hui, la DFT constitue l'une des méthodes les plus utilisées pour les calculs quantiques de structure électronique du solide, car la réduction du problème qu'elle apporte permet de rendre accessible le calcul de l'état fondamental d'un système comportant un nombre important d'électrons. C'est donc une méthode de choix pour l'étude des propriétés physiques de l'état fondamental des solides.

Le Chapitre I constitue une introduction aux principes généraux de la DFT. Il permet tout d'abord de faire un rappel sur la fameuse équation de Schrödinger et les différentes approches imposées pour la résolution de cette équation comme l'approche de Born-Oppenheimer, Hartree-Fock, et Hartree-Fock-Slater. D'autre part, ce chapitre inclut les fondements théoriques sur lesquels est basée cette méthode du premier principe de la DFT.

## **I-1 Fondement théorique :**

En principe, les lois gouvernant le comportement des ions et électrons dans un solide, un fluide ou encore une molécule sont bien connues ; il suffit pour cela de résoudre l'équation de Schrödinger. Le challenge est de trouver cette solution, non seulement dans le cas le plus simple de l'atome d'hydrogène, mais aussi dans le cas des problèmes plus complexes à plusieurs ions et électrons formant un solide [35]. Dans ce chapitre, les approches théoriques et approximations utilisées dans les calculs quantiques standards vont être décrites.

### **I-1.1 L'équation de Schrödinger :**

L'équation de Schrödinger permet de trouver les valeurs propres et les vecteurs propres associées aux régimes stationnaires d'un système donné. Cette équation, pour un système

composé de  $N_e$  électrons liés, de coordonnées d'espace  $\vec{r}_i$ , et de  $N_N$  noyaux de charge  $Z_N$ , de masse  $m_N$  et de coordonnées d'espace  $\vec{R}_N$  s'écrit à la forme suivante :

$$H\psi_n(\{\vec{r}_i\}, \{\vec{R}_N\}) = E_n\psi_n(\{\vec{r}_i\}, \{\vec{R}_N\}) \quad (\text{I.1})$$

Où  $H$  est l'hamiltonien du système,  $\psi_n$  la fonction d'onde associée au niveau d'énergie  $E_n$ , avec  $n$  un nombre entier introduisant la quantification de l'énergie du système.

Le développement de l'hamiltonien  $H$  du système s'écrit

$$H = -\frac{1}{2} \left( \sum_{i=1}^{N_e} \Delta_i + \sum_{N=1}^{N_N} \frac{\Delta_N}{m_N} \right) + \sum_{i=1}^{N_e} \sum_{j(i)} \frac{1}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} + \sum_{N=1}^{N_N} \sum_{N' \neq N} \frac{Z_N Z_{N'}}{|\vec{R}_N - \vec{R}_{N'}|} - \sum_{i=1}^{N_e} \sum_{N=1}^{N_N} \frac{Z_N}{|\vec{R}_N - \vec{r}_i|} \quad (\text{I.2})$$

Les termes contenant les laplaciens  $\Delta_i$  et  $\Delta_N$  représentent l'énergie cinétique respectivement du  $i^{\text{ème}}$  électron et du  $N^{\text{ième}}$  noyau. Les trois derniers termes décrivent respectivement les interactions électrostatiques électrons-électrons, noyaux-noyaux et noyaux-électrons.

Cette équation reste trop compliquée pour que des solutions analytiques soient données même dans les cas d'interactions d'un nombre de particules peu élevé. C'est pourquoi les nombreuses approches visant à résoudre cette équation font appel à quelques approximations fondamentales.

### I-1.2 Approximation de Born-Oppenheimer :

De manière générale, les calculs quantiques sont fondés sur la possibilité de traiter séparément les électrons et les noyaux d'un système réel. Ceci constitue l'approximation Adiabatique de Born et Oppenheimer [36] qui est la conséquence de la grande différence de masse entre les deux catégories de particule. En d'autres termes, comme ils sont beaucoup plus légers que les ions, les électrons peuvent se déplacer dans le solide beaucoup plus rapidement que les noyaux Car les noyaux sont bien plus lourds que les électrons,  $m_{\text{noyaux}} \approx 1823 m_{\text{électron}}$ . La

configuration électronique peut être ainsi considérée comme Complètement relaxée dans son état fondamental pour chaque position occupée par les noyaux durant leurs déplacements. C'est –à– dire, résoudre deux équations de type Schrödinger : l'une pour la partie nucléaire et l'autre pour la partie électronique. C'est l'approximation, dite adiabatique, Dans cette approximation ; on recherche une solution de la fonction  $\psi_n(\{\vec{r}_i\}, \{\vec{R}_N\})$  sous la forme:

$$\psi_n(\{\vec{r}_i\}, \{\vec{R}_N\}) = \phi_{\vec{R}_N}(\{\vec{r}_i\}) \chi(\{\vec{R}_N\}) \quad (\text{I.3})$$

Où  $\chi(\{\vec{R}_N\})$  est la fonction d'onde nucléaire,  $\phi_{\vec{R}_N}(\{\vec{r}_i\})$  est la fonction d'onde électronique correspondant aux positions  $\vec{R}_N$  des noyaux figés.

En écrivant l'hamiltonien H sous la forme :

$$H = -\frac{1}{2} \sum_{N=1}^{N_N} \frac{\Delta_N}{m_N} + \left( -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^{N_e} \Delta_i + \sum_{N=1}^{N_N} \sum_{N' < N} \frac{Z_N Z_{N'}}{|\vec{R}_N - \vec{R}_{N'}|} - \sum_{i=1}^{N_e} \sum_{N=1}^{N_N} \frac{Z_N}{|\vec{R}_N - \vec{r}_i|} + \sum_{i=1}^{N_e} \sum_{j < i} \frac{1}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} \right) \quad (\text{I.4})$$

On fait apparaître un opérateur électronique  $H_{el}$  de la forme :

$$H_{el} = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^{N_e} \Delta_i + \sum_{N=1}^{N_N} \sum_{N' < N} \frac{Z_N Z_{N'}}{|\vec{R}_N - \vec{R}_{N'}|} - \sum_{i=1}^{N_e} \sum_{N=1}^{N_N} \frac{Z_N}{|\vec{R}_N - \vec{r}_i|} + \sum_{i=1}^{N_e} \sum_{j < i} \frac{1}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} \quad (\text{I.5})$$

Si on remplace (I.3) dans l'équation de Schrödinger, on obtient :

$$H_{el} \phi_{\vec{R}_N}(\{\vec{r}_i\}) = E_{el}(\{\vec{R}_N\}) \phi_{\vec{R}_N}(\{\vec{r}_i\}) \quad (\text{I.6})$$

La fonction  $\phi_{\vec{R}_N}(\{\vec{r}_i\})$  est une fonction propre de l'opérateur  $H_{el}$  avec la valeur propre  $E_{el}(\{\vec{R}_N\})$ , pour des positions  $\{\vec{R}_N\}$  des noyaux figés.

Born et Oppenheimer ont aussi montré que le mouvement des noyaux est régi par une équation

de type de Schrödinger :

$$\left[ -\frac{1}{2} \sum_{N=1}^{N_N} \frac{\Delta_N}{m_N} + E_{el}(\{\vec{R}_N\}) \right] \chi(\{\vec{R}_N\}) = E_{nucl} \chi(\{\vec{R}_N\}) \quad (I.7)$$

Où  $E_{el}(\{\vec{R}_N\})$  est l'énergie électronique évaluée par l'équation (I.6), et  $E_{nucl}$  l'énergie des noyaux.

L'approximation de Born-Oppenheimer découple ainsi le mouvement des électrons et des noyaux. Dans cette approximation les noyaux sont considérés comme gelés leur mouvement n'est pas pris en compte. Il reste donc à résoudre l'hamiltonien électronique  $H_{el}(\{\vec{R}_N\})$ , où les  $\{\vec{R}_N\}$  sont des paramètres fixés pendant les calculs.

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

### I-1.3 Approximation de Hartree :

L'approximation de Hartree consiste à chercher les fonctions propres de H sous la forme de produit direct des fonctions d'onde à une particule  $\varphi_i(\vec{r}_i)$

$$\varphi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_{N_e}) = \varphi_1(\vec{r}_1) \varphi_2(\vec{r}_2) \dots \varphi_{N_e}(\vec{r}_{N_e}) \quad (I.8)$$

L'équation de Schrödinger à une particule, appelée équation de Hartree [37], s'écrit sous la forme:

$$h_i \varphi_i(\vec{r}) = \varepsilon_i \varphi_i(\vec{r}) \quad (\text{I.9})$$

Où l'hamiltonien  $h_i$  à un électron s'écrit

$$h_i = -\frac{1}{2} \Delta_i + V_{ext}(\vec{r}) + V_i(\vec{r}) \quad (\text{I.10})$$

Où :

$V_{ext}(\vec{r})$  Représente à la fois le potentiel dû aux interactions noyaux-noyaux et celles des autres électrons-noyaux dans le système, et

$$V_i(\vec{r}) = \int d^3 \vec{r}' \frac{\rho_i(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} \quad (\text{I.11})$$

Est le potentiel de Hartree pour le  $i^{\text{ème}}$  électron qui remplace l'interaction coulombienne électrons-électrons avec tous les autres électrons.

La densité d'électrons  $\rho_i(\vec{r})$  dans l'équation (I.11) est donnée par

$$\rho_i(\vec{r}) = \sum_{\substack{j=1 \\ (j \neq i)}}^{N_e} |\varphi_j(\vec{r})|^2 \quad (\text{I.12})$$

Où la somme est faite sur les  $N_e$  états mono électronique occupés.

En substituant les équations (I.10), (I.11) et (I.12) dans (I.9) ; on trouve les équations de Hartree pour un système mono électroniques :

$$\left( -\frac{1}{2} \Delta_i + V_{ext}(\vec{r}) \right) \varphi_i(\vec{r}) + \sum_{\substack{j=1 \\ (j \neq i)}}^{N_e} \int d^3 \vec{r}' \frac{|\varphi_j(\vec{r}')|^2}{|\vec{r} - \vec{r}'|} \varphi_i(\vec{r}) = \varepsilon_i \varphi_i(\vec{r}) \quad (\text{I.13})$$

Le potentiel de Hartree  $V_i(\vec{r})$ , donné par l'équation (I.11), qui détermine les fonctions d'ondes mono électroniques  $\varphi_i(\vec{r})$  est exprimé en terme de ces mêmes fonctions d'ondes selon l'équation de (I.12). C'est la raison pour laquelle cette approche est appelée approximation du champ self consistante.

Mais, trouver une solution auto-cohérente avec la formulation de Hartree est une tâche très ardue, surtout si le nombre d'électrons  $N_e$  mis en jeu est très grand. Très souvent la densité mono électronique  $\rho_i(\vec{r})$  est supposé égale à la densité électronique totale  $\rho(\vec{r})$ , i.e.

$$\rho_i(\vec{r}) = \rho(\vec{r}) = \sum_{j=1}^{N_e} |\varphi_j(\vec{r})|^2 \quad (\text{I.14})$$

Ainsi, le potentiel subit par chaque électron est le même, mais on introduit une interaction de chaque électron avec lui-même, ce qui est incorrect surtout pour des systèmes localisés tels que les atomes.

Cette approximation est basée sur celle des électrons libres, ce qui revient à ne pas tenir compte des interactions entre les électrons et les états de spin. Ceci a deux conséquences importantes :

- la répulsion coulombienne totale  $V_{cc}$  du système électronique est surestimée.
- le principe d'exclusion de Pauli n'est pas pris en considération

### **I-1.4 Approximation de Hartree-Fock :**

Dans cette approximation, Fock [38] en 1930 a montré que les solutions de l'hamiltonien de Hartree [37] violent le principe d'exclusion de Pauli car elles ne sont pas antisymétriques par rapport à l'échange de deux électrons quelconques. L'antisymétrisation de la fonction d'onde électronique s'écrit, en permutant deux électrons par exemple :

$$\phi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_i, \vec{r}_{i+1}, \dots, \vec{r}_j, \dots, \vec{r}_{N_e}) = -\phi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_{i+1}, \vec{r}_i, \dots, \vec{r}_j, \dots, \vec{r}_{N_e}) \quad (\text{I.15})$$

Une telle description obéit donc au principe d'exclusion de Pauli qui impose à deux électrons de mêmes nombres quantiques de ne pouvoir occuper simultanément le même état quantique. Or, dans la formulation de Hartree de la fonction d'onde, cela n'est pas le cas ; car l'électron  $i$  occupe précisément l'état  $i$ .

Hartree et Fock ont Généralisé ce concept en exprimant la fonction d'onde multi-électronique  $\phi$  comme un déterminant de Slater construit à partir de  $N$  fonctions d'onde mono-électroniques.

$$\phi(\vec{r}_1 \vec{\sigma}_1, \vec{r}_2 \vec{\sigma}_2, \dots, \vec{r}_{N_e} \vec{\sigma}_{N_e}) = \frac{1}{\sqrt{N_e!}} \begin{vmatrix} \varphi_1(\vec{r}_1 \vec{\sigma}_1) & \varphi_1(\vec{r}_2 \vec{\sigma}_2) & \dots & \varphi_1(\vec{r}_{N_e} \vec{\sigma}_{N_e}) \\ \varphi_2(\vec{r}_1 \vec{\sigma}_1) & \varphi_2(\vec{r}_2 \vec{\sigma}_2) & \dots & \varphi_2(\vec{r}_{N_e} \vec{\sigma}_{N_e}) \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ \varphi_{N_e}(\vec{r}_1 \vec{\sigma}_1) & \varphi_{N_e}(\vec{r}_2 \vec{\sigma}_2) & \dots & \varphi_{N_e}(\vec{r}_{N_e} \vec{\sigma}_{N_e}) \end{vmatrix} \quad (\text{I.16})$$

Où  $\vec{\sigma}$  représente le spin.

La fonction  $\phi$  donnée par l'équation (I.16) conduit aux équations de Hartree-Fock Pour un système à une particule :

$$\left( -\frac{1}{2} \Delta_i + V_{ext}(\vec{r}) + \sum_{\substack{j=1 \\ (j \neq i)}}^{N_e} \int d^3 \vec{r}' \frac{|\varphi_j(\vec{r}')|^2}{|\vec{r} - \vec{r}'|} \right) \varphi_i(\vec{r}) - \sum_{\substack{j=1 \\ (j \neq i)}}^{N_e} \delta_{\sigma_i, \sigma_j} \int d^3 \vec{r}' \frac{\varphi_j^*(\vec{r}') \varphi_i(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} \varphi_j(\vec{r}) = \varepsilon_i \varphi_i(\vec{r}) \quad (\text{I.17})$$

Ces équations de Hartree-Fock sont difficiles à résoudre quand le système étudié comporte un grand nombre d'électrons.

Les interactions électrons-électrons produisent des termes d'énergie supplémentaires en plus de ceux de l'approximation de Hartree, qui sont appelés termes d'énergie de corrélation selon Wigner [39]. Cette approximation explique que les calculs de Hartree-Fock soient si largement utilisés en chimie quantique moléculaire.

## I-1.5 Approximation de Hartree-Fock-Slater :

Slater [40] approxime le terme d'échange en supposant qu'il possède un caractère local contrairement à l'AHF. Ce potentiel d'échange s'écrit sous la forme :

$$V_x(\vec{r}) = -6\alpha \left( \frac{3\rho(\vec{r})}{4\pi} \right)^{1/3} \quad (\text{I.18})$$

Où  $\alpha$  est un paramètre sans dimension et  $\rho(\vec{r})$  la densité de charge. Dans ses calculs, Slater pose  $\alpha=1$ , ce qui correspond à un gaz homogène sans interaction. Cette méthode  $X_\alpha$  de Slater soulève deux points essentiels : premièrement la simplicité de ce potentiel par rapport à l'AHF (due au fait qu'il est local), deuxièmement, il donne une forme simple du terme d'échange-corrélation. Toutefois le choix de ce potentiel pratiquement intuitif conduit à des résultats pas toujours satisfaisants.

De nos jours, l'une des plus importantes approximations dans le cadre du schéma mono électronique est l'approximation de la théorie de la Fonctionnelle de la Densité (DFT) qui présente la réduction du problème à plusieurs corps en un problème à un corps dans un champ effectif.

## I-2 Théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) :

### I-2.1 Introduction :

La physique de la matière condensée a pour objectif d'expliquer les propriétés électroniques des systèmes d'électrons en interaction et cela en se basant sur la mécanique quantique. Cependant à cause du nombre très élevé des interactions, la résolution de l'équation de Schrödinger devient une tâche très difficile même impossible. Pour cela les techniques et les approximations faites par Dirac(1929), dont le but est de simplifier la résolution de l'équation caractéristique du système à plusieurs particules. Le développement de la DFT [34] LDA a été mis en évidence



pour résoudre ce type de problème et pour résoudre ainsi les systèmes à plusieurs atomes par cellule unitaire.

La théorie de la fonctionnelle de la densité réduit le problème de l'état fondamental à plusieurs électrons à la forme d'un problème d'un seul électron traité par une procédure self-consistante, en utilisant les équations de Kohn et Sham.

### I-2.2 Etat fondamental :

Le but de la DFT c'est de déterminer, les propriétés de l'état fondamental d'un système composé d'un nombre fixé d'électrons, en interaction coulombienne avec des noyaux ponctuels à l'aide de la seule connaissance de la densité électronique.

Aujourd'hui, on préfère une formulation légèrement plus générale et plus rigoureuse due à Lévy [41]. Considérons un système de  $N_e$  électrons en interaction, soumis à un potentiel extérieur  $V_{ext}(\vec{r})$ , l'hamiltonien est alors

$$H_{el-el} = T + V_{el-el} + \sum_{i=1}^{N_e} V_{ext}(\vec{r}_i) \quad (I.19)$$

Où  $T$  et  $V_{el-el}$  sont respectivement les termes d'énergie cinétique et l'interaction entre électrons (en général coulombienne).

Pour des densités  $\rho(\vec{r})$  obtenues à partir d'une fonction d'onde antisymétrique  $\phi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_{N_e})$ , Lévy a défini la fonctionnelle

$$F[\rho] = \min_{\phi \rightarrow \rho} \langle \phi | T + V_{el-el} | \phi \rangle \quad (I.20)$$

Où le minimum cherché est pris sur tous les  $\phi$  qui donnent la densité  $\rho(\vec{r})$ .  $F[\rho]$  est universelle dans le sens où elle ne dépend ni d'un système spécifique ni du potentiel extérieur.

L'état fondamental (EF) peut être déterminé par l'énergie  $E_{EF}$ , la fonction d'onde  $\phi_{EF}$  et la densité  $\rho_{EF}$ . Ainsi les deux théorèmes fondamentaux, démontrés par Hohenberg et Kohn [34] sont :

– l'énergie de l'état fondamental est une fonctionnelle unique de la densité électronique  $\rho(\vec{r})$ .

Cette fonctionnelle peut s'écrire donc, sous la forme :

$$E[\rho] = \int d^3 \vec{r} V_{ext}(\vec{r}) \rho(\vec{r}) + F[\rho] \geq E_{EF} \quad (I-21)$$

– Pour un potentiel  $V_{ext}$  et un nombre d'électrons  $N_e$  donnés, le minimum de l'énergie totale du système correspond à la densité exacte de l'état fondamental :

$$\int d^3 \vec{r} V_{ext}(\vec{r}) \rho_{EF}(\vec{r}) + F[\rho_{EF}] = E_{EF} \quad (I-22)$$

### I-2.3 Domaine d'application :

Par analogie à la méthode de Hartree-Fock, les calculs basés sur la DFT fournissent de bons résultats pour les propriétés structurales, électroniques, et vibrationnelles. Ainsi, elle permet une meilleure prédiction des propriétés optiques, et magnétiques en comparaison avec la méthode de Hartree-Fock.

### I-3 Equations de Kohn-Sham :

Ces équations ont pour objectif la détermination des fonctions d'ondes électroniques qui minimisent l'énergie totale. Kohn et Sham (KS) [42] ont écrit l'énergie exacte de l'état fondamental d'un système en interaction dans un potentiel extérieur  $V_{ext}$  sous la forme d'une fonctionnelle dépendant seulement de la densité électronique  $\rho(\vec{r})$  :

$$E[\rho(\vec{r})] = T_s[\rho(\vec{r})] + \int d^3 \vec{r} V_{ext}(\vec{r}) \rho(\vec{r}) + \int d^3 \vec{r} d^3 \vec{r}' \frac{\rho(\vec{r}) \rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} + E_{xc}[\rho(\vec{r})] \quad (I.23)$$

Où les quatre termes du nombre de droite de l'équation (I.23) signifient respectivement : l'énergie cinétique d'un gaz d'électrons non-interagissants, l'énergie d'interaction avec le potentiel extérieur, l'énergie de répulsion électrostatique électrons –électrons, et le terme lié à l'échange (qui provient de la nécessité pour un système contenant des fermions d'avoir des fonctions d'ondes antisymétriques vis-à-vis de l'échange de n'importe quelle paire de fermions de même nature), la corrélation (i.e. le fait que statistiquement des électrons d'énergie quasi dégénérée puissent s'échanger et que dynamiquement les électrons peuvent « s'éviter » pour minimiser leur énergie).

Dans ce cas Kohn et Sham proposent de résoudre le système d'équations auto-cohérentes suivant qui permet de trouver la densité  $\rho(\vec{r})$  qui minimise l'énergie du système

$$\begin{cases} H_{KS} \varphi_i(\vec{r}) = \left[ -\frac{1}{2} \Delta_i + V_{eff}(\vec{r}) \right] \varphi_i(\vec{r}) = \varepsilon_i^{KS} \varphi_i(\vec{r}) \\ \rho(\vec{r}) = \sum_{i=1}^{N_e} f_i |\varphi_i(\vec{r})|^2 \end{cases} \quad (I.24)$$

$\varepsilon_i^{KS}$  Et  $\varphi_i(\vec{r})$  étant respectivement les valeurs propres et les fonctions d'ondes propres monoélectroniques (dites de Kohn-Sham) à partir desquelles on détermine la densité électronique  $\rho(\vec{r})$ ,  $V_{eff}$  est le potentiel efficace dans le quel se déplacent les particules.

$$V_{eff}(\vec{r}) = V_{ext}(\vec{r}) + V_H(\vec{r}) + V_{xc}(\vec{r}) \quad (I.25)$$

$$\text{Où l'on a posé } V_H(\vec{r}) = \int d^3 \vec{r}' \frac{\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} \text{ et } V_{xc}(\vec{r}) = \frac{\delta E_{xc}[\rho(\vec{r})]}{\rho(\vec{r})} \quad (I.26)$$

En remplaçant dans l'équation (I.23) l'énergie cinétique et la densité électronique par celles trouvées en résolvant le système (I.24) on trouve l'énergie totale de l'état fondamental du système :

$$E[\rho] = \sum_{i=1}^{N_e} \varepsilon_i - \int d^3 r d^3 r' \frac{\rho(\vec{r})\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} - \int d^3 r V_{xc}(\vec{r})\rho(\vec{r}) + E_{xc}[\rho] \quad (I.27)$$

On note que les transformations de Kohn-Sham sont des transformations exactes. Le problème de  $N_e$  électrons en interaction est remplacé par un problème de  $N_e$  électrons indépendants interagissant avec la densité électronique totale, ce qui simplifié considérablement les calculs.

Dans la formulation de Kohn-Sham, tous les termes de l'énergie, et leur potentiel associé, peuvent être évalués, sauf celui d'échange-corrélation, qui est source de problèmes.

Ce terme  $E_{xc}[\rho]$  n'est pas connu exactement même s'il apparaît comme un terme correctif. Dans tous les cas, on doit recourir à diverses approximations.

## I-4 Les approximations utilisées en DFT :

### I-4.1 l'approximation de la densité locale LDA :

L'approximation de la densité locale (LDA, local Density Approximation) est, historiquement, l'une des plus judicieuses approximations proposées pour résoudre le problème de la fonctionnelle d'échange corrélation. C'est une approximation assez radicale qu'il faut pour calculer  $E_{xc}[\rho]$ . Elle a été proposée par Kohn et Sham [42] pour le cas d'un gaz d'électrons faiblement inhomogène, où la densité d'électrons (dans le schéma à une particule) varie peu de sa valeur dans le cas homogène. Dans cette approximation, la fonctionnelle peut s'écrire:

$$E_{xc}^{LDA}[\rho] = \int d^3 r \rho(\vec{r}) \varepsilon_{xc}^{LDA}[\rho(\vec{r})] \quad (I.28)$$

Où  $\varepsilon_{xc}^{LDA}[\rho(\vec{r})]$  est l'énergie d'échange-corrélation par particule dans un système d'électrons homogène de densité  $\rho(\vec{r})$ , d'autres paramétrisations de fonctionnelles d'échange-corrélation ont été développées par Wigner [43], Vosko-Wilk-Nussair [44], Perdew-Zunger [45], à l'aide de

calculs Monte-Carlo quantiques variationnels (VQMC, Variational Quantum Monte - Carlo) de Ceperley et Alder [46] sur le gaz d'électrons.

Les approximations de ce potentiel d'échange-corrélation sont cependant nettement meilleures si on fait usage des densités de spin, ce qui est la manière la plus aisée de tenir compte des règles de Hund. On obtient alors l'Approximation de la densité local de spin (LSDA, Local Spin Density Approximation) et la fonctionnelle d'échange-corrélation s'écrit

$$E_{xc}^{LSDA}[\rho(\vec{r})] = \int d^3\vec{r} \rho(\vec{r}) \varepsilon_{xc}^{LSDA}[\rho_{\uparrow}(\vec{r}), \rho_{\downarrow}(\vec{r})] \quad (I.29)$$

$$\text{Avec: } \rho = \rho_{\uparrow} + \rho_{\downarrow} \quad (I.30)$$

Où  $\rho_{\uparrow}$  et  $\rho_{\downarrow}$  désignent respectivement les densités d'électrons associées aux états de spin *up*( $\uparrow$ ) et *down*( $\downarrow$ ).

La plupart des paramétrisations de ces fonctionnelles LSDA ont été obtenues en calculant exactement l'énergie d'un gaz d'électrons infini pour différentes densités électroniques données [47, 48, 49]. Les formes analytiques de  $\varepsilon_{xc}^{LSDA}[\rho_{\uparrow}(\vec{r}), \rho_{\downarrow}(\vec{r})]$  ne font pas appel à des paramètres externes empiriques dans la procédure de paramétrisation.

#### I-4.2 L'approximation du gradient généralisé GGA

Dans l'approximation de la densité locale (LDA), le potentiel d'échange et de corrélation dépend uniquement de la densité électronique  $\rho(\vec{r})$ . Malgré la simplicité de la LDA, elle a donné des résultats faibles dans plusieurs cas, mais il y avait des cas où elle était en contradiction avec l'expérience. Pour cette raison, le gradient de la densité d'électrons a été introduit conduisant à l'approximation du gradient généralisé GGA (Generalized Gradient Approximation) où l'énergie d'échange et de corrélation est fonction de la densité d'électrons et de son gradient :

$$E_{xc}^{GGA}[\rho(\vec{r})] = \int d^3\vec{r} f_{xc}^{GGA}[\rho(\vec{r}), \nabla\rho(\vec{r})] \quad (I.31)$$

Où  $f_{xc}^{GGA}$  dépend en particulier de la GGA utilisée.

En pratique, les fonctionnelles GGA traitent séparément la partie échange et la partie corrélation. L'énergie d'échange qui est facile à calculer peut être écrite de la manière suivant :

$$E_x^{GGA}[\rho] = E_x^{LDA} - \int d^3r \rho_\sigma(\vec{r})^{4/3} F_x(x_\sigma) \quad (I.32)$$

$$\text{Avec : } x_\sigma = \frac{|\nabla\rho_\sigma|}{\rho_\sigma^{4/3}} \quad (I.33)$$

Pour le spin  $\sigma$ , le terme  $x_\sigma$  représente le gradient de densité réduit. La puissance 4/3 au dénominateur pour  $\rho_\sigma$  a été introduite pour lui donner un caractère sans dimension. En fait,  $\rho_\sigma$  peut être considéré comme une mesure de l'inhomogénéité du système.

Dans la fonctionnelle GGA de Perdew-Wang 91 (PW 91) [50] l'énergie d'échange est décomposée en deux termes distincts :

$$E_x^{PW91}[\rho_\uparrow, \rho_\downarrow] = \frac{1}{2} (E_{x,\uparrow}^{PW91}[2\rho_\uparrow] + E_{x,\downarrow}^{PW91}[2\rho_\downarrow]) \quad (I.34)$$

Car l'énergie d'échange ne concerné que les électrons de même spin. Chaque terme est calculé d'après l'équation (I.32) dans laquelle la fonctionnelle  $F_x(x_\sigma)$  est déterminée par l'expression suivante :

$$F_x(x_\sigma) = \frac{1 + 0.19646x_\sigma \sinh^{-1}(7.7956x_\sigma) + (0.2743 - 0.1508e^{-100x_\sigma^2})x_\sigma^2}{1 + 0.19645x_\sigma \sinh^{-1}(7.7956x_\sigma) + 0.004x_\sigma^4} \quad (I.35)$$

$$\text{Avec : } x_\sigma = \frac{1}{2(3\pi^2)^{1/3}} \frac{|\nabla\rho_\sigma|}{\rho_\sigma^{4/3}} \quad (I.36)$$

Ceci est raffinement par rapport à l'équation (I.33).

L'approximation PW91 qui corrige à la fois l'échange et la corrélation a montré ses performances pour les atomes, les molécules et les surfaces [51]. De nombreuses autres expressions pour les fonctionnelles GGA existent dans la littérature [52,53]. Ces différentes GGA diffèrent des unes des autres sur la façon de paramétrer les termes de la LDA et la méthode de construction de  $f_{xc}^{GGA}(\rho, \nabla\rho)$ . Elles dépendent aussi du choix des observables que L'on cherche à déterminer (structures électroniques, réactivité, structures de bande des systèmes périodiques). En physique, par exemple, la plus utilisée est celle proposée par Perdew, Burke et Ernzerhof qu'on note généralement PBE [53]. En chimie on utilise celle développée par Becke en 1988 [54], qu'on note BLYP (qui est une combinaison de la fonctionnelle d'échange de Becke et une fonctionnelle de corrélation de Lee, Yang et Parr (LYP) [55]. L'expression  $F_x(x_\sigma)$  de la

correction BLYP est la suivante :

$$F_x(x_\sigma) = \frac{x_\sigma^2}{1 + 6\beta x_\sigma \sinh^{-1} x_\sigma} \quad (I.37)$$

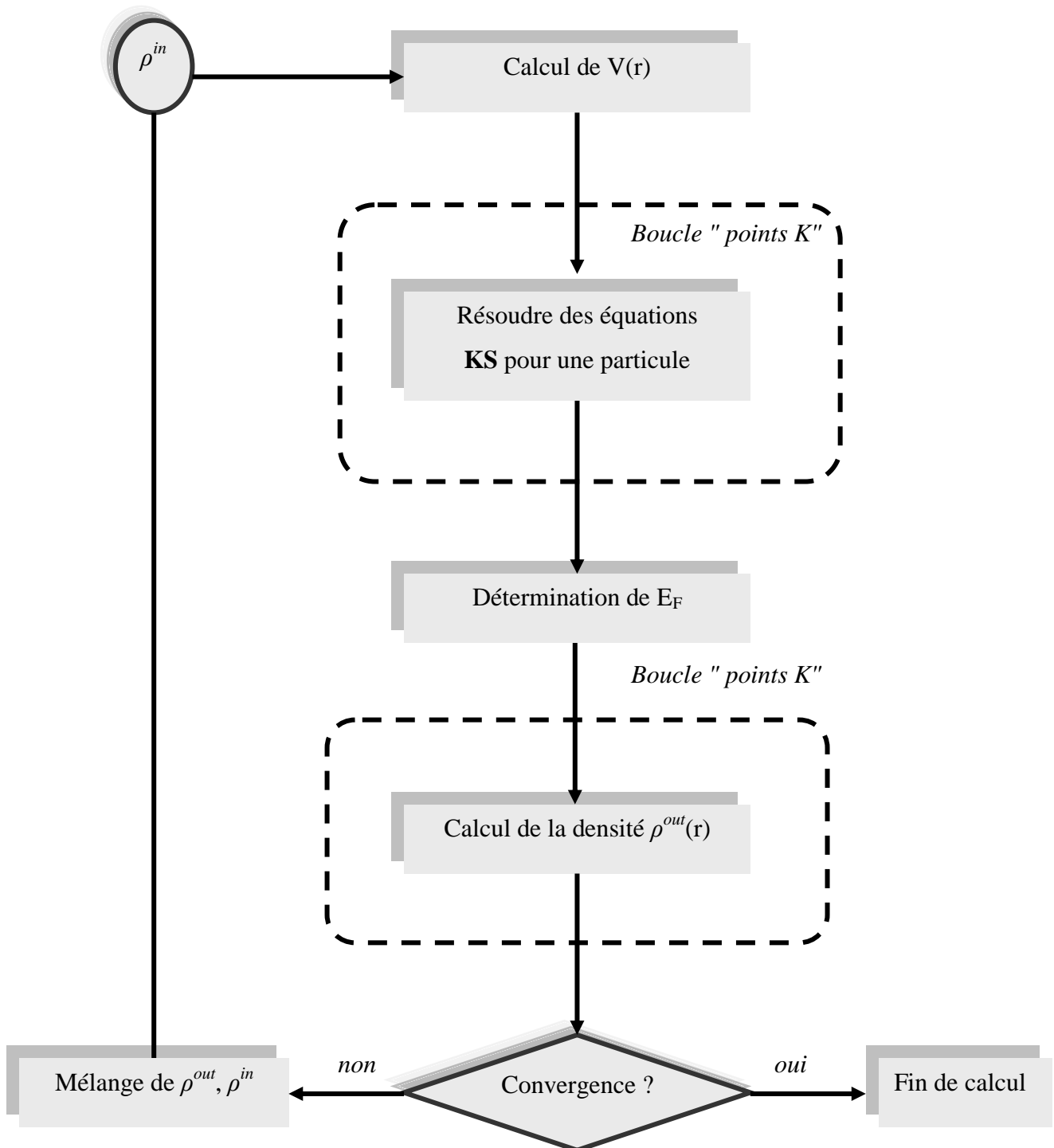
Le paramètre  $\beta$  est déterminé de façon à reproduire dans la mesure du possible les énergies d'échanges exactes des gaze rares, calculées par la méthode de Hartree –Fock.

### I-5 Le cycle auto-cohérent de la DFT :

Ce processus commence par une superposition de densités atomiques pour construire la densité cristalline initiale  $\rho^{int}(\vec{r})$ , cette densité est utilisée par la suite pour calculer le potentiel  $V(\vec{r})$  qui est utilisé dans la résolution des équations de Kohn et Sham d'une seule particule et la détermination de l'énergie de Fermi. Après cette étape, une nouvelle densité de sortie est créée et testée suivant certaines conditions de convergence. Si cette densité obéit à ces conditions, on s'arrête, sinon on mixe les densités de sortie et d'entrée suivant l'équation (I.38) et le processus se répètent jusqu'à la convergence.

$$\rho_{in}^{i+1} = (1-\alpha)\rho_{in}^i + \alpha\rho_{out}^i \quad (I.38)$$

On peut présenter ce cycle par le schéma ci-après:



**Figure I.1:** Organigramme d'un calcul auto-cohérent dans une méthode basée sur la théorie de la fonctionnelle de la densité électronique DFT.



La résolution de l'équation de Schrödinger (I.1.1) pour un système (Ne+Nn) corps en interaction n'est pas le cas simple, cette équation reste trop complexe, donc il faut faire appel à quelque approches, parmi ces approches l'approximation de Born-Oppenheimer, Hartree et Hartree-Fock. Malheureusement ces approches restent toujours assez approximatives.

C'est pourquoi Hohenberg-Kohn [34] ont développé la méthode de la fonctionnelle de la densité DFT qui présente en effet l'avantage de prendre en considération la corrélation électronique directement au sien de son formalisme, et qui permet de déterminer à l'aide de seule connaissance de la densité électronique, les propriétés de l'état fondamental d'un système en interaction.

Mais la DFT permet de reformuler le problème pas de la résoudre, pour ce la c'est l'approche de Kohn-Sham [42] qui s'est imposée, car le seul terme qu'elle laisse indéterminé est le plus petit de l'énergie total : le terme d'échange corrélation. Ce terme qui est traité ensuite par deux approximations très courants l'approximation de la densité locale LDA [42], et l'approximation du gradient généralisé GGA [50].

En supposant connus les fonctionnelles d'échange et de corrélation, il est théoriquement possible de résoudre les équations de Kohn-Sham. Ce pendant une telle résolution est encore loin d'être évidente. Il va falloir donc recourir à des méthodes et des approches numériques parmi les quelle en trouve LAPW [56] exposée le prochaine chapitre.

# **Chapitre II**

## **II - La Méthode LAPW**

Les méthodes ab initio utilisées pour résoudre les équations mono-électronique en jeu dans le cas d'un solide utilisent des approches qui peuvent être différents. Ces méthodes de calculs peuvent être classées en deux catégories : soit en développe les fonctions d'onde sur une base fixe de fonctions choisie a priori (méthode des orbitales atomiques type Slater ou gaussiennes des ondes planes,.....) soit sur une base de fonctions dépendantes du potentiel et de l'énergie (méthode de la fonction de green de Korringa, Khon et Rostoker KKR [63] et la méthode cellulaire du type APW [62] ondes plane augmentées. Cette dernière méthode (APW) qui est développée a d'autres méthodes de linéarisation LAPW [56] et [57] LMTO.

Dans ce chapitre nous rappelons les bases de la méthode APW et nous indiquerons les difficultés qui ont conduit au développement des dérivées LAPW, LAPW+LO, APW+lo qui sont respectivement les méthodes : linearised augmented plane wave, linearised augmented plane wave plus Local Orbitals et augmented plane wave plus local orbital. En fin nous avons fait une petite présentation sur le code du calcul utilisée dans cette étude Wien2K.

## II-1 La méthode LAPW :

Comme la plupart des méthodes de calcul des structures de bande, la méthode LAPW (linearized Augmented Plane Wave) développée par Andersen [56] constitue l'une des bases les plus précises pour le calcul des solides cristallins. Elle correspond à une amélioration de la méthode dite des ondes planes augmentées (Augmented Plane Wave (APW)), élaborée par Slater [58, 59], cette méthode est une procédure destinée à résoudre les équations de Kohn et Sham pour trouver la densité de l'état fondamental, l'énergie totale et les valeurs propre d'un système à plusieurs électrons, cela en introduisant des bases qui sont spécialement adapté au problème. Le but de la méthode LPAW est d'obtenir des énergies de bande précise au voisinage des énergies de linéarisation  $E_l$ . Dans des matériaux, il suffit de choisir les énergies  $E_l$  au voisinage du centre des des bandes. Cependant, Ce n'est pas toujours possible car il existe de nombreux matériaux

pour lesquels le choix d'une seule valeur  $E_1$  n'est pas suffisant pour calculer toutes les bandes d'énergie.

Dans la méthode LAPW, le potentiel et la densité de charge sont développés en :

- Des harmoniques du réseau à l'intérieur de chaque sphère atomique.
- Des séries de Fourier dans la région interstitielle.

$$V(r) = \begin{cases} \sum_{LM} V_{LM}(r) Y_{LM}(r) & r \in S \\ \sum_K V_K \exp(ikr) & r \in I \end{cases} \quad (\text{II.1})$$

$r$  est pris à l'origine de la cellule unité.

Ce qui est à l'origine du nom de la méthode FP-LAPW « full-potential LAPW ».

### II-1.1 La méthode APW :

L'élaboration de la méthode APW est basée sur l'observation de Slater que :

- à proximité des noyaux, le potentiel et les fonctions d'onde sont similaires à ceux d'un atome ; ils varient fortement mais selon une symétrie sphérique ;
- entre les atomes, le potentiel et les fonctions d'onde sont tous deux plus lisses.

Par conséquent, l'espace peut être divisé en deux régions : (i) des sphères appelées « **Muffin-Tin** » englobant les atomes et (ii) une **région interstitielle** délimitant l'espace résiduel non occupé par les sphères (**Figure II.1**) dans lesquelles deux catégories appropriées de bases sont utilisées :

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

Soit :

$$\phi_{\vec{k}}^{\vec{r}}(\vec{r}, E) = \begin{cases} \frac{1}{\Omega^{1/2}} \sum_{\vec{K}} C_{\vec{K}} e^{i(\vec{k}+\vec{K})\vec{r}} & \text{pour } r > R_{\alpha} & (i.e. \vec{r} \in II) \\ \sum_{l,m} A_{lm}^{\alpha} u_l^{\alpha}(r, E) Y_{lm}(\hat{r}) & \text{pour } r < R_{\alpha} & (i.e. \vec{r} \in I) \end{cases} \quad (II.2)$$

Où  $\Omega$ ,  $u_l^{\alpha}(r, E)$ ,  $Y_{lm}(\hat{r})$ ,  $A_{lm}^{\alpha}$ , et  $R_{\alpha}$  représentent respectivement le volume de la cellule unitaire de simulation, la fonction radiale, l'harmonique sphérique, les coefficients du développement en harmoniques sphériques et le rayon de la sphère « Muffin-Tin ». La base APW est une base dépendante de  $\vec{k}$ , comme l'est la base d'ondes planes.

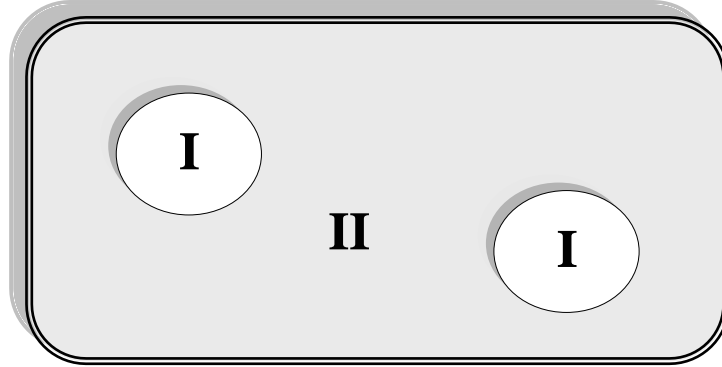


Figure II.1 : Partition de l'espace selon la méthode APW :

I : zone « Muffin-Tin ».

II : Zone interstitielle.

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

$$\left\{ -\frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} + V^{\alpha}(r) - E_l \right\} r u_l^{\alpha}(r, E) = 0 \quad (II.3)$$

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

Les fonctions radiales définies selon cette équation sont orthogonales à tout état propre du cœur [56]. Cette orthogonalité disparaît en limite de sphère comme on peut le remarquer à partir de l'équation de Schrödinger suivante :

$$(E_2 - E_1)ru_1u_2 = u_2 \frac{d^2 ru_1}{dr^2} - u_1 \frac{d^2 ru_2}{dr^2} \quad (\text{II.4})$$

Dans laquelle  $u_1$  et  $u_2$  sont des solutions radiales pour les énergies  $E_1$  et  $E_2$ .

Slater a justifié l'utilisation de ces fonctions en remarquant que :

- (i) les ondes planes sont les solutions de l'équation de Schrödinger lorsque le potentiel est constant ;
- (ii) les fonctions radiales sont les solutions de l'équation de Schrödinger dans un potentiel sphérique lorsqu'El est égale à une valeur propre.

De manière à assurer la continuité de la fonction  $\phi_{\vec{K}}^{\alpha}(\vec{r}, E)$ , une condition de contrainte doit être appliquée. Elle correspond à exprimer les coefficients  $A_{lm}^{\alpha}$  en fonction des  $C_{\vec{K}}$  à partir du développement en harmoniques sphérique des ondes planes. Cette procédure conduit à la condition :

$$A_{lm}^{\alpha} = \frac{4\pi i^l}{\Omega^{1/2} u_l^{\alpha}(R_{\alpha})} \sum_{\vec{k}} C_{\vec{K}} j_l(|\vec{k} + \vec{K}| R_{\alpha}) Y_{lm}^*(\vec{k} + \vec{K}) \quad (\text{II.5})$$

De ce fait, les coefficients  $A_{lm}^{\alpha}$  sont complètement déterminés par les coefficients  $C_{\vec{K}}$  et les paramètres  $E_1$  qui constituent les coefficients vibrationnels dans cette méthode.

Les fonctions individuelles, étiquetées par  $\vec{K}$ , deviennent ainsi des ondes planes ajustées à des fonctions radiales dans les sphères « Muffin-Tin » et correspondent de ce fait à des ondes planes augmentées (Augmented Plane Waves).

Dans cette méthode les fonctions APWs constituent des solutions de l'équation de Schrödinger dans les sphères mais uniquement pour l'énergie  $E_l$ . Il leur manque ainsi une certaine flexibilité pour rendre compte des modifications de la fonction d'onde lorsque la bande d'énergie dévie de cette valeur de référence. En conséquence, l'énergie  $E_l$  doit être égale à celle de la bande d'énergie d'indice  $\vec{K}$ . Cela signifie que les bandes d'énergie (pour un point  $k$  donné) ne peuvent pas être obtenues par une simple diagonalisation et qu'il est nécessaire de traiter le déterminant séculaire comme une fonction de l'énergie.

### II-1.2 Principe de la méthode LAPW :

La méthode LAPW fournit une base plus flexible et plus précise pour le calcul de structure de bandes des réseaux cristallins. Cette procédure reprend la partition de l'espace en deux zones. L'amélioration apportée dans ce formalisme comparativement à la méthode APW concerne le fait que les fonctions de base dans les sphères MT sont des combinaisons linéaires des fonctions radiales multipliées par des harmoniques sphériques,  $u_l(r)Y_{lm}(\hat{r})$ , et de leurs dérivées,  $\dot{u}_l(r)Y_{lm}(\hat{r})$ , par rapport à l'énergie.

Les fonctions  $u_l(r)$  sont définies comme dans la méthode APW et la fonction  $\dot{u}_l(r)Y_{lm}(\hat{r})$  doit satisfaire la condition suivante :

$$\left\{ -\frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} + V(r) - E_l \right\} r u_l(r) = r \dot{u}_l(r) \quad (\text{II.6})$$

Dans un traitement non-relativiste, les fonctions radiales  $u_l$  et  $u'_l$  assurent, à la surface de la sphère MT, la continuité avec les ondes planes. Les fonctions d'onde ainsi augmentées constituent les fonctions de base de la méthode LAPW :

$$\phi_{\vec{K}}^{\vec{k}}(\vec{r}, E) = \begin{cases} \frac{1}{\Omega^{1/2}} \sum_{\vec{K}} C_{\vec{K}} e^{i(\vec{k} + \vec{K})\vec{r}} & r > R_{\alpha} \quad \left( \text{i.e. } \vec{r} \in II \right) \\ \sum [A_{lm}^{\alpha} u_l(r) + B_{lm}^{\alpha} \dot{u}_l(r)] Y_{lm}(r) & r < R_{\alpha} \quad \left( \text{i.e. } \vec{r} \in I \right) \end{cases} \quad (\text{II.7})$$

Où  $B_{lm}^{\alpha}$  sont les coefficients correspondant à la fonction  $\dot{u}_l$  et sont de même nature que les coefficients  $A_{lm}^{\alpha}$ . Les fonctions LAPW sont des ondes planes uniquement dans les zones interstitielles comme dans la méthode APW. A l'intérieur des sphères, les fonctions LAPW sont mieux adaptées que les fonctions APW. En effet, si  $E_1$  diffère un peu de l'énergie de bande  $E$ , une combinaison linéaire de  $u_l$  et  $\dot{u}_l$  reproduira mieux la fonction radiale que les fonctions APW constituées d'une seule fonction radiale. Les potentiels non sphériques à l'intérieur de la sphère « Muffin –Tin » peuvent désormais être traités sans difficulté.

La précision d'une base d'onde plane est déterminée par  $K_{\max}$ . Il n'est pas incorrect d'utiliser ce même critère pour les méthodes APW et LAPW mais il est plus précis, dans le cadre de ces formalismes, de considérer le produit  $R_{\alpha}^{\min} \cdot K_{\max}$  dans lequel  $R_{\alpha}^{\min}$  représente le plus petit rayon de MT.

Dans cette méthode, le nombre de fonctions de base est déterminé par la forme de la densité électronique (ou du potentiel) sur les surfaces des sphères atomiques. La méthode LAPW a pour objectif d'obtenir des énergies de bande précises au voisinage des énergies de linéarisation  $E_1$ . Pour de nombreux matériaux, cette condition peut être remplie en choisissant les valeurs d'énergie  $E_1$  au centre des bandes. Cependant, dans les matériaux caractérisés par des états de semi-cœur, intermédiaires entre un état de valence et un état de cœur, le choix d'une seule valeur d'énergie  $E_1$  peut s'avérer insuffisant. Dans ce cas de figure, la méthode LAPW+LO, établie par Singh [60] offre un meilleur traitement du problème comparativement à une résolution à partir de la méthode LAPW.



## II-2 La méthode LAPW+LO :

La méthode LAPW consiste à utiliser deux fenêtres d'énergie et à résoudre séparément les équations séculaires associées. Cependant, il existe, pour cette méthodologie, un risque de rencontrer des problèmes d'orthogonalité entre les fonctions propres des deux fenêtres.

Une seconde méthode, plus intéressante, appelée LAPW+LO [60], correspond à l'utilisation d'une troisième catégorie de fonctions de base. Ces fonctions sont des orbitales locales notées « LO » :

$$\phi_{\alpha',LO}^{lm}(\vec{r}) = \begin{cases} 0 & r > R_{\alpha} \left( \text{i.e. } \vec{r} \in II \right) \\ (A_{lm}^{\alpha',LO} u_l^{\alpha'}(r, E_I) + B_{lm}^{\alpha',LO} \dot{u}_l^{\alpha'}(r, E_I) + C_{lm}^{\alpha',LO} u_l^{\alpha'}(r, E_{LO})) Y_{lm}(\hat{r}) & r < R_{\alpha} \left( \text{i.e. } \vec{r} \in I \right) \end{cases} \quad (\text{II.8})$$

Cette méthodologie permet de traiter l'ensemble des bandes à partir d'une fenêtre d'énergie unique. Une orbitale locale est définie pour un  $l$  et un  $m$  données et également pour un atome  $\alpha'$  donné. Le ' ' ' indique que tous les atomes dans la cellule unitaire sont considérés et non plus uniquement les atomes inéquivalents. Au-delà du traitement des états de semi-cœur, ces orbitales locales « LO » peuvent être également utilisées pour améliorer la base vis-à-vis des bandes de conduction. Cette amélioration de la méthode LAPW est à l'origine du succès de la méthode de linéarisation basée sur la méthode LAPW dans la mesure où elle permet d'étendre cette méthode originelle à une catégorie de composés beaucoup plus large.

## II-3 La méthode APW+lo :

Le problème rencontré dans la méthode APW concernait la dépendance de la base vis-à-vis de l'énergie. Cette dépendance a été éliminée dans la méthode LAPW+LO mais au prix d'une base de taille plus importante, de sorte que les méthodes APW et LAPW+LO sont toutes deux caractérisées par une limitation importante. Sjustedt, Nordstrom et Singh [61] ont

récemment apporté une amélioration supplémentaire en réalisant une base qui combine les avantages de la méthode APW et ceux de la méthode LAPW+LO.

Cette méthode est appelée « APW+lo » et correspond à une base indépendante de l'énergie (comme l'était la méthode LAPW+LO) mais qui ne requiert malgré tout qu'une énergie de coupure d'ondes planes très faiblement supérieure à celle nécessaire dans le cadre de la méthode APW. Elle consiste à utiliser une base APW standard mais en considérant maintenant  $u_l(r)$  pour une énergie  $E_l$  fixée de manière à conserver l'avantage apporté par la linéarisation du problème aux valeurs propres. Etant donné qu'il a été démontré précédemment qu'une base d'énergies fixes ne fournit pas une description satisfaisante des fonctions propres, on y ajoute également des orbitales locales qui permettent d'assurer une flexibilité vibrationnelle au niveau des fonctions de base radiales.

Une base «APW+ lo» est donc définie par l'association des fonctions suivantes :

(i) des fonctions APWs pour un jeu d'énergies fixées,  $E_l^\alpha$  :

$$\phi_K^{\vec{k}}(\vec{r}) = \begin{cases} \frac{1}{\Omega^{1/2}} \sum_{\vec{K}} C_{\vec{K}} e^{i(\vec{k}+\vec{K})\vec{r}} & r > R_\alpha & \left( \begin{array}{l} i.e. \vec{r} \in II \end{array} \right) \\ \sum_{l,m} A_{lm}^\alpha u_l^\alpha(r, E_l) Y_{lm}(\hat{r}) & r < R_\alpha & \left( \begin{array}{l} i.e. \vec{r} \in I \end{array} \right) \end{cases} \quad (\text{II.9})$$

(ii) Des orbitales locales :

$$\phi_{\alpha',lo}^{lm}(\vec{r}) = \begin{cases} 0 & r > R_\alpha & \left( \begin{array}{l} i.e. \vec{r} \in II \end{array} \right) \\ (A_{lm}^{\alpha',lo} u_l^{\alpha'}(r, E_l) + B_{lm}^{\alpha',lo} \dot{u}_l^{\alpha'}(r, E_l)) Y_{lm}(\hat{r}) & r < R_\alpha & \left( \begin{array}{l} i.e. \vec{r} \in I \end{array} \right) \end{cases} \quad (\text{II.10})$$

Les orbitales locales ne sont plus notées « LO » comme dans le cadre de la méthode LAPW+LO mais « lo » de manière à les différencier. Les orbitales locales « lo » sont relativement similaires aux orbitales « LO » mais elles se distinguent de ces dernières par le fait que les coefficients  $A_{lm}$

et  $B_{lm}$  ne dépendent plus de  $\vec{k}$  et sont désormais déterminés par la condition que ces orbitales « lo » sont nulles en limite de sphère et normalisées. Ainsi, les orbitales APW et les orbitales « lo » sont toutes deux continues en limite de sphère tandis que leurs dérivées premières sont discontinues.

Cette base donne des résultats aussi satisfaisants que la méthode LAPW+LO tout en permettant de réduire le produit  $R_{\alpha}^{\min} \cdot K_{\max}$  d'une valeur environ égale à un. Cela correspond à une diminution de la taille de base d'environ 50% qui permet d'abaisser le temps de calcul d'un ordre de grandeur comparativement à la méthode LAPW+LO.

## II-4 Le code WIEN 2K :

### II-4.1 Introduction :

Une application réussie de la méthode FP-APW+lo est le code WIEN2K, un code développé par Blaha, Schwarz et leurs collaborateurs [64]. WIEN 2K consiste en différents programmes indépendants qui sont liés par le SHELL SCRIPT.

### II-4.2 Définition des programmes :

L'usage des différents programmes est utilisé dans la figure (II-2).

**NN :** C'est un programme qui donne les distances entre plus proches voisins, qui aide à déterminer le rayon atomique de la sphère.

**LSTART :** C'est une version modifiée du code LSDA de Desclaux. Il est utilisé dans la génération du potentiel atomique tronqué au rayon muffin-tin.

**SYMMETRY :** Il génère les opérations de symétrie du groupe spatial, détermine le groupe ponctuel des sites atomiques individuels, génère l'expansion  $l_m$  pour les harmoniques du réseau

et détermine les matrices de rotation locale.

**KGEM** : Il génère une maille  $k$  dans la zone de Brouillon.

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

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

**LAPW0** : Ce programme utilise la densité d'électron pour calculer le potentiel

$$V_{coul} = V_{Ne} + V_{ee}, V_{\chi c} \text{ et } V_{total} = V_{coul} + V_{\chi c}.$$

**LAPW1** : Dans ce programme, la matrice  $H$  de l'hamiltonien de Kohn et Sham et la matrice de chevauchement  $S$  sont construits, les valeurs propres et les vecteurs propres sont aussi obtenus (dans des fenêtres prédéfinies).

**LAPW2** : Ce programme Calcule les valeurs et les vecteurs propres (solution de l'équation de Kohn et Sham ) trouvées par LAPW1, et les utilisent pour calculer l'énergie de Fermi et le développement de la densité du spin. Ceci est fait pour chaque état occupé et à chaque point  $k$  dans la zone de Brillouin. A partir de ces développements, les charges correspondantes (partielles) sont obtenues par intégration.

**LCORE** : Il est utilisé dans la résolution des états du cœur de la partie sphérique du potentiel total.

**MIXER** : Dans ce programme, les densités d'électron (d'entrée et sortie) sont combinées et mixées.

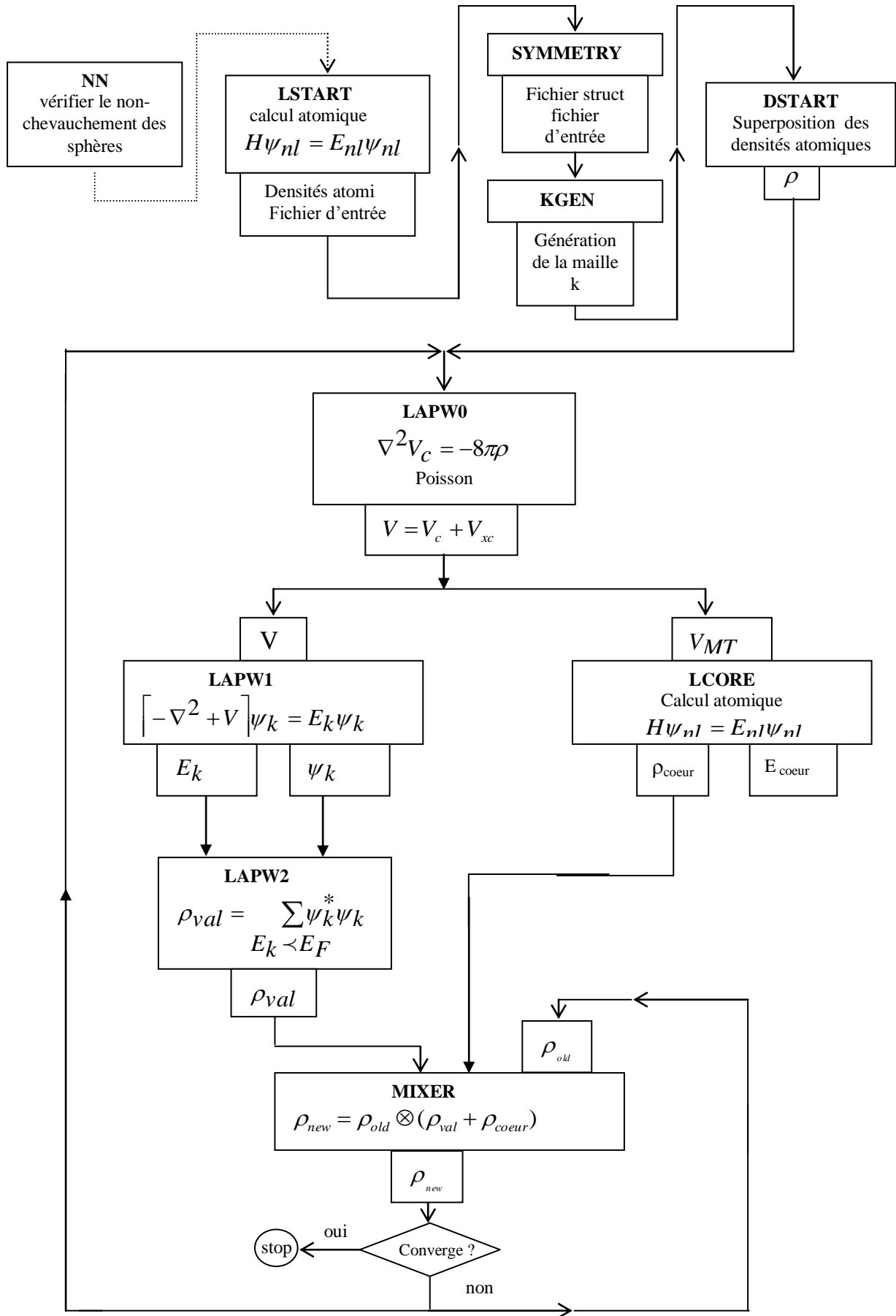


Figure II.2 : Organigramme du code WIEN 2k [34].

Durant ce chapitre nous avons essayé d'exposer les principes généraux d'une méthode de premier principe LAPW [56] la méthode des ondes planes augmentées linéairement, qui est fondamentalement une modification de la méthode des ondes plane augmentées APW de Slater [58, 59]

Dans cette méthode, pour un cristal périodique, tout l'espace est divisé en deux régions : le premier est sphères Muffin-tin non chevauchées, et la deuxième c'est l'espace restant qui représente les régions interstitielles entre ces sphères. La fonction de base (LAPW) comprend des ondes planes dans la région interstitielle et augmentées dans les sphères.

Le but de la méthode LAPW est d'obtenir des énergies de bande précise au voisinage des énergies de linéarisation  $E_l$ . Dans des matériaux, il suffit de choisir les énergies  $E_l$  au voisinage du centre des bandes. Cependant, Ce n'est pas toujours possible car il existe de nombreux matériaux pour lesquels le choix d'une seule valeur  $E_l$  n'est pas suffisant pour calculer toutes les bandes d'énergie. A cette conséquence que la méthode LAPW a subi des améliorations, parmi les quels on trouve la méthode LAPW+LO, établie par Singh [60] qui offre un meilleur traitement de problème comparativement à une résolution à partir de la méthode LAPW. Ainsi que la méthode APW+lo développée par Sjösted, Nordstrom et Singh [61] qui est une amélioration supplémentaire en réalisant une base qui combine les avantages de LAPW et ceux de LAPW+LO

**CHAPITRE III**  
**III - RESULTATS ET DISCUSSION**

Avec les développements récents de la physique des matériaux, beaucoup d'efforts ont été déployés pour une meilleure compréhension du comportement de ces derniers et pour cela nous avons commencé par la détermination des propriétés structurales qui sont essentielles pour déterminer les propriétés élastique, mécanique, thermodynamique...etc. car elles sont considérées comme la 1<sup>ère</sup> étape dans un calcul ab-initio pour avoir plus d'informations physiques et chimiques des matériaux étudiés.

Nous présentons dans ce chapitre une application de la méthode des ondes planes augmentées plus orbital locale [FP-LAPW+lo] [63-64], incluse dans le code de calcul Wien2K, afin de déterminer les propriétés structurales, mécanique et thermodynamique de  $\text{Na}_2\text{S}$  ;  $\text{Na}_2\text{Se}$  et  $\text{Na}_2\text{Te}$  qui ont cristallisé dans la phase cubique. L'ensemble de ces études est basé sur l'approximation du gradient généralisé GGA [52]. associée à la théorie de la fonctionnelle de la densité DFT [34].

D'autre part et pour les calculs des constantes élastiques  $C_{ij}$  des matériaux  $\text{Na}_2\text{S}$  ;  $\text{Na}_2\text{Se}$  et  $\text{Na}_2\text{Te}$ , nous avons utilisé la méthode de Mehl [65]. Les constantes élastiques nous ont permis de déterminer d'autres grandeurs élastiques, puis nous avons étudié l'effet de pression et température sur les constantes élastiques  $C_{ij}$ . A la fin nous avons déterminé les propriétés thermodynamiques de ces matériaux par le modèle quasi-harmonique de Debye en se basant sur la méthode de Gibbs.

Les résultats obtenus par les calculs sont présentés et comparés aux valeurs expérimentales disponibles dans la littérature.

### III -1 Détail de calcul :

Les fonctions de base, les densités électroniques, et les potentiels sont développés sous forme de combinaisons d'harmoniques sphériques au tour des sites atomiques, c'est-à-dire dans des sphères atomique avec un rayon de coupure ( $G_{\max}=12$ ) et de séries de Fourier dans les régions interstitielles avec un rayon de coupure  $R_{\text{mt}}*K_{\max} = 9$  (ou  $R_{\text{mt}}$  est le rayon moyen des sphères muffin-tin et  $K_{\max}$  le rayon de coupure pour le vecteur de réseau réciproque).

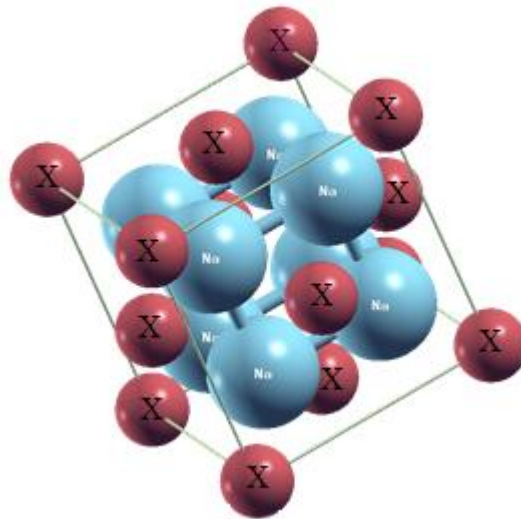


Nos calculs sont basés sur un choix judicieux des rayons muffin-tin où nous avons pris un rayon muffin-tin de 2.1 u.a (Na), 2.2 u.a (S), 2.8 u.a (Se), 3.1 u.a (Te). Du fait que l'énergie totale dépend du nombre de points K, nous avons utilisé la technique des points spéciaux de Monkhorst et Pack [66] en développant le calcul pour 35 points spéciaux pour les trois composés.

### III -2 Les propriétés structurales :

Dans un calcul ab-initio, la détermination des propriétés structurales est une première étape très importante pour avoir plus d'informations sur les propriétés du matériau à étudier du point de vue microscopique, et ceci avant d'accéder aux autres propriétés physiques.

Les matériaux à structures anti- $\text{CaF}_2$  (anti-fluorite)  $\text{Na}_2\text{X}$  (X=S, Se et Te) cristallisent dans la structure cubique d'un groupe d'espace no. 225. Les atomes X sont positionnés à (0, 0, 0) et Na sont positionnés à (1/4, 1/4, 1/4) et (3/4, 3/4, 3/4) sont présentés dans la figure III -1.



**Figure III -1** Structure cristalline de  $\text{Na}_2\text{X}$  (X=S, Se et Te).

Le calcul de la variation de l'énergie totale en fonction du volume, nous a permis d'avoir les propriétés statiques d'équilibre, le paramètre de réseau  $a_0$ , le module de compressibilité B et sa dérivée première B'. Pour ces dernières on a effectué un calcul de l'énergie total  $E_{t_0}$  pour plusieurs

paramètres du réseau "a" au voisinage du paramètre de réseau expérimental, en utilisant l'approximation du gradient généralisée (GGA) [52].

Les figures III-1(a, b et c) représentent la variation de l'énergie totale de l'état fondamental en fonction du volume pour les trois matériaux  $\text{Na}_2\text{X}$  (X= S, Se et Te).

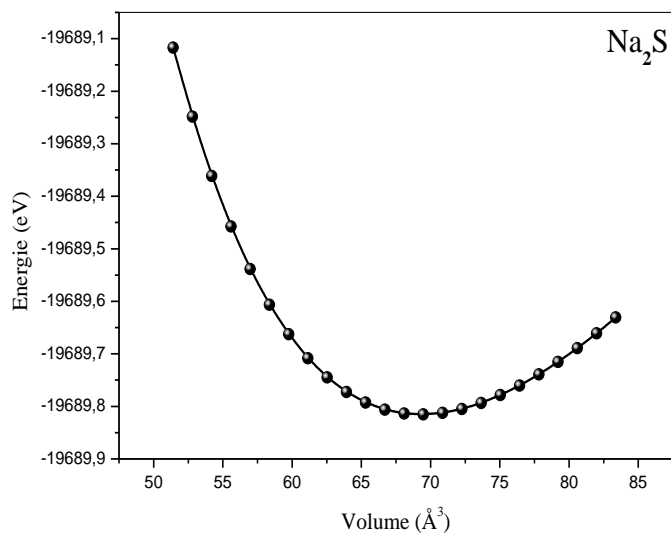


Figure (III -1.a) : La variation de l'énergie totale en fonction du volume pour  $\text{Na}_2\text{S}$ .

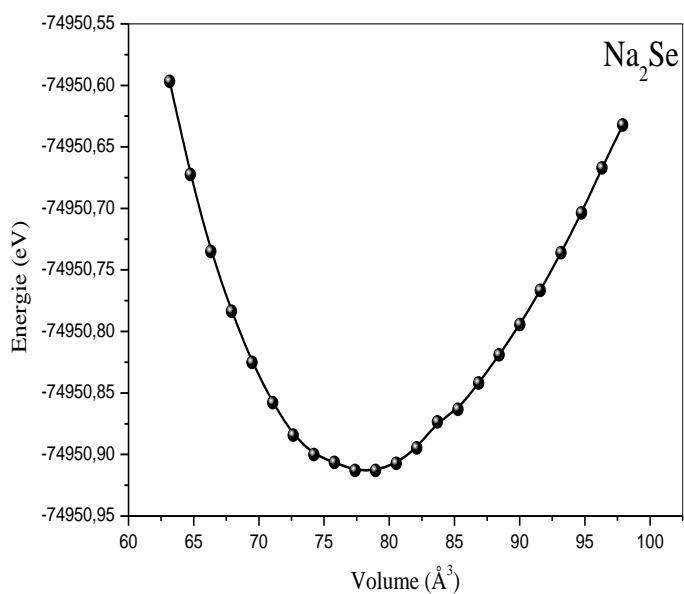
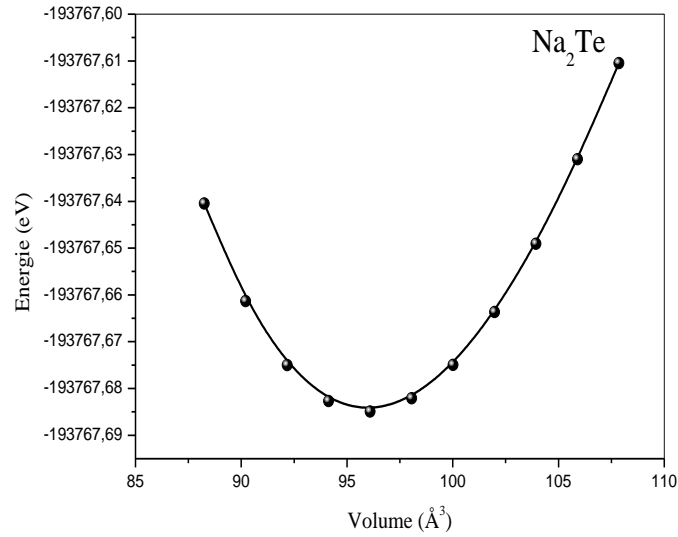


Figure (III -1.b) : La variation de l'énergie totale en fonction du volume pour  $\text{Na}_2\text{Se}$ .



**Figure (III -1.c) :** La variation de l'énergie totale en fonction du volume pour Na<sub>2</sub>Te.

Le paramètre du réseau  $a_0$  est donné par le minimum de la courbe d'énergie totale  $E_t(V)$  en fonction du volume, le module de compressibilité  $B$  et sa dérivée  $B'$  sont déterminés par l'ajustement de l'énergie totale obtenue  $E(V)$  en utilisant l'équation d'état de Murnaghan (1944) [67].

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

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

$B$ : le module de compressibilité qui est déterminé par la courbure de la courbe de l'équation (III.1) selon l'équation (III.2).

$B'$ : la dérivée du module de compressibilité qui est déterminé par l'équation (III.3).

$V_0$ : est le volume de l'état fondamental correspondant au paramètre  $a_0$  du réseau à l'état fondamental.

$$B = \left( V \frac{\partial^2 E}{\partial V^2} \right)_{V_0} \quad \text{(III.2)}$$

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

Les constantes de réseau à l'équilibre sont obtenues par l'ajustement des courbes des énergies en fonction du volume à l'aide de l'équation de Murnaghan [67] III-1(a, b et c). du Na<sub>2</sub>S, Na<sub>2</sub>Se et Na<sub>2</sub>Te sont respectivement égales à 6.5223 Å ; 6.7756 Å et 7.3331 Å. Nous avons aussi déterminé les valeurs du module de compressibilité B qui sont respectivement estimées à 28.3643 GPa, 25.2718 GPa et 19.1083 GPa respectivement pour les trois composés Na<sub>2</sub>S ; Na<sub>2</sub>Se et Na<sub>2</sub>Te avec l'approximation du gradient généralisé (GGA).

Les valeurs de la dérivée du module de compressibilité B' sont respectivement égales à 4.0502GPa ; 4,2571GPa et 4.2207GPa respectivement pour Na<sub>2</sub>S ; Na<sub>2</sub>Se et Na<sub>2</sub>Te.

Nous avons regroupé les résultats de l'état fondamental dans les tableaux (III -1) et ceux obtenus par d'autres méthodes théoriques et des travaux expérimentaux.

**Tableau III.1** : Le paramètre du réseau d'équilibre **a** en (Å), le module de compressibilité **B** en (GPa) et sa dérivé **B'** des composés Na<sub>2</sub>S ; Na<sub>2</sub>Se et Na<sub>2</sub>Te.

Matériau	Parameters	Nos calculs	Autres calculs	Experiment
Na <sub>2</sub> S	$a_o$	6.5223	6.634 <sup>c</sup> 6.644 <sup>d</sup> 6.264 <sup>d</sup> 6.299 <sup>d</sup> 6.375 <sup>d</sup> 6.428 <sup>e</sup> 6.388 <sup>f</sup> 6.581 <sup>f</sup> 6.577 <sup>g</sup> 6.384 <sup>g</sup> 6.570 <sup>m</sup> 6.320 <sup>m</sup> 6.512 <sup>o</sup>	6.526 <sup>a</sup>
	$B_o$	28.3643	28.20 <sup>c</sup> 39.00 <sup>d</sup> 38.80 <sup>d</sup> 34.84 <sup>d</sup> 29.94 <sup>d</sup> 32.95 <sup>e</sup> 33.98 <sup>f</sup> 28.67 <sup>f</sup> 27.84 <sup>g</sup> 33.63 <sup>g</sup> 30.5 <sup>h</sup> 36.2 <sup>i</sup> 45.0 <sup>k</sup> 29.1969 <sup>l</sup> 28.4 <sup>m</sup> 28.7 <sup>m</sup> 35.77 <sup>o</sup>	49.00 <sup>b</sup>
	$B'_o$	4.0502	3.82 <sup>f</sup> 3.66 <sup>f</sup> 3.21 <sup>m</sup> 5.52 <sup>m</sup> 4.30 <sup>o</sup>	-
Na <sub>2</sub> Se	$a_o$	6.7756	6.796 <sup>l</sup> 6.856 <sup>l</sup> 6.651 <sup>l</sup> 6.763 <sup>o</sup>	6.81 <sup>a,p</sup> 6.823 <sup>n</sup>
	$B_o$	25.2718	24.8830 <sup>l</sup> 24.88 <sup>l</sup> 29.03 <sup>l</sup> 39 <sup>k</sup> 22.6 <sup>h</sup> 30.7 <sup>i</sup> 30.63 <sup>o</sup>	-
	$B'_o$	4.2571	4.15 <sup>o</sup>	-
Na <sub>2</sub> Te	$a_o$	7.3331	7.246 <sup>e</sup> 7.285 <sup>l</sup> 7.383 <sup>l</sup> 7.1071 7.210 <sup>o</sup>	7.314 <sup>a</sup> 7.329 <sup>n</sup> 7.320 <sup>p</sup>
	$B_o$	19.1083	21.47 <sup>e</sup> 19.7235 <sup>l</sup> 19.24 <sup>l</sup> 22.82 <sup>l</sup> 32 <sup>k</sup> 19.7 <sup>h</sup> 23.9 <sup>i</sup> 23.61 <sup>o</sup>	-
	$B'_o$	4.2207	4.41 <sup>o</sup>	-

<sup>a</sup> Ref. [15], <sup>b</sup> Ref. [27], <sup>c</sup> Ref. [24], <sup>d</sup> Ref. [20], <sup>e</sup> Ref. [59], <sup>f</sup> Ref. [60], <sup>g</sup> Ref. [61], <sup>h</sup> Ref. [62],

<sup>i</sup> Ref. [63], <sup>k</sup> Ref.[64], <sup>l</sup> Ref. [21], <sup>m</sup> Ref. [65], <sup>n</sup> Ref. [66], <sup>o</sup> Ref [29], <sup>p</sup> Ref. [67].

On remarque que le paramètre de réseau présente une légère sous-estimation pour  $\text{Na}_2\text{S}$  et  $\text{Na}_2\text{Se}$  par contre pour  $\text{Na}_2\text{Te}$  une légère surestimation est observé par rapport à l'expérimental. Ceci est du à l'utilisation de l'approximation du gradient de généralisé (GGA).

Les valeurs de  $a_0$  des séries de  $\text{Na}_2\text{X}$  augmentent de la manière suivante  $a_0(\text{Na}_2\text{S}) < a_0(\text{Na}_2\text{Se}) < a_0(\text{Na}_2\text{Te})$ , De ce fait, le paramètre de réseau augmente avec l'augmentation du nombre atomique de l'élément X dans les composés  $\text{Na}_2\text{X}$ .

Tandis que le module de compressibilité est sous-estimé par rapport aux résultats théoriques. Le module de la compressibilité est une mesure de la rigidité de cristal, donc une grande compressibilité conduit à une rigidité élevée de cristal.

Les résultats des propriétés structurales des trois composés étudiés sont en bon accord avec les données expérimentales et les méthodes de calcul (pseudopotentiel, TB-LMTO).

### III -3 Les propriétés élastiques :

#### III -3.1 Les constante élastiques :

Le comportement élastique des solides est lié à la rigidité de la liaison atomique par exemple, si le type de liaison dans un solide particulier est connu, on peut prédire quelque aspects de son comportement élastique, comme, le module d'élasticité, De même on peut utiliser les informations concernant les propriétés élastiques pour comprendre le type de liaison atomique.

Les constantes élastiques sont des grandeurs macroscopiques reliant, dans les solides homogènes, les contraintes aux déformation, Elle permettent donc d'évaluer la vitesse de propagation des ondes élastiques mais les résultats obtenus ne sont valable que lors que la longueur d'onde des ébranlements est grande devant la distance qui sépare les atomes, les matériaux cubiques possèdent trois constantes élastiques indépendantes  $C_{11}$ ,  $C_{12}$  et  $C_{44}$ . on a évalué ces constantes par un calcul de l'énergie totale pour un système perturbé [68]. Il est possible de choisir la contrainte pour que le volume reste constant et l'énergie soit en fonction de cette contrainte appliquée Pour

calculer les constantes  $C_{11}$  et  $C_{12}$ . on applique un tenseur de contrainte orthorhombique à volume conservé donné par l'expression suivante :

$$\vec{E} = \begin{pmatrix} \delta & 0 & 0 \\ 0 & -\delta & 0 \\ 0 & 0 & \delta^2 / (1 - \delta^2) \end{pmatrix} \quad (\text{III -4})$$

Où  $\delta$  est la contrainte appliquée.

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

$$E(\delta) = E(-\delta) = E(0) + (C_{11} - C_{12})V\delta^2 + 0[\delta^4] \quad (\text{III -5})$$

Avec  $E(0)$  est l'énergie du système à l'état initial (sans contrainte)

On a : la formule après la courbe  $E(\delta) = b\delta^2 + E(0)$  (III -6)

$b$  est la pente.

On comparé la relation (III -5) et (III -6), il donne l'expression suivante :

$$C_{11} - C_{12} = \frac{b}{V_0} \quad (\text{III -7})$$

Pour le cristal cubique isotrope, le module de compressibilité B est donnée par :

$$B = \frac{1}{3}(C_{11} + 2C_{12}) \quad (\text{III -8})$$

Pour le coefficient  $C_{44}$ . On utilise un tenseur de contrainte monoclinique à volume conservé donné par l'expression suivante :

$$\vec{E} = \begin{pmatrix} 0 & \delta/2 & 0 \\ \delta/2 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & \delta^2 / (4 - \delta^2) \end{pmatrix} \quad (\text{III -9})$$

La forme finale de ce tenseur diagonale est donné par :

$$\vec{E} = \begin{pmatrix} \delta/2 & 0 & 0 \\ 0 & -\delta/2 & 0 \\ 0 & 0 & \delta^2 / (4 - \delta^2) \end{pmatrix} \quad (\text{III -10})$$

L'énergie totale devient :

$$E(\delta) = E(-\delta) = E(0) + \frac{1}{2} C_{44} V \delta^2 + 0[\delta^4] \quad (\text{III -11})$$

Et l'équation :

$$E(\delta) = E(0) + b\delta^2 \quad (\text{III -12})$$

En combinant l'équation (III -11) et (III -12). On peut déterminer facilement le constante élastique  $C_{44}$  par l'équation suivante :

$$C_{44} = \frac{2b}{V_0} \quad (\text{III -13})$$

Où b indique la pente.

En combinant l'équation (III -7) et (III -8), on peut déterminer facilement les deux constants élastiques  $C_{11}$  et  $C_{12}$ , alors que, pour la troisième constante élastique  $C_{44}$  est déduite directement de l'équation (III -13).

Les valeurs de ces constantes élastiques ( $C_{11}$ ,  $C_{12}$  et  $C_{44}$ ) sont énumérés dans le tableau III-2 pour les matériaux  $\text{Na}_2\text{S}$  ;  $\text{Na}_2\text{Se}$  ;  $\text{Na}_2\text{Te}$ .

Nos résultats pour  $C_{11}$  et  $C_{12}$  sont comparables avec ceux trouvés par la méthode (pseudopotentiel).

**Tableau III.2 :** Les constante élastiques  $C_{ij}$  (en GPa) des composés  $\text{Na}_2\text{S}$ ,  $\text{Na}_2\text{Se}$  et  $\text{Na}_2\text{Te}$ .

Matériau	Parameters	Nos calculs	Autres calculs							Experiment
<b>Na<sub>2</sub>S</b>	$C_{11}$	53.94	64.4 <sup>c</sup>	58.4 <sup>a</sup>	54.07 <sup>t</sup>	61.36 <sup>t</sup>	92.2 <sup>m</sup>	72.8 <sup>m</sup>	61.24 <sup>o</sup>	81.0 <sup>d</sup>
	$C_{12}$	15.50	21.7 <sup>c</sup>	13.6 <sup>a</sup>	15.96 <sup>f</sup>	20.28 <sup>f</sup>	21.7 <sup>m</sup>	41.2 <sup>m</sup>	21.99 <sup>o</sup>	33.0 <sup>d</sup>
	$C_{44}$	19.00	17.9 <sup>c</sup>	20.0 <sup>a</sup>	19.94 <sup>f</sup>	21.42 <sup>f</sup>	22.9 <sup>m</sup>	21.7 <sup>m</sup>	20.40 <sup>o</sup>	21.0 <sup>d</sup>
<b>Na<sub>2</sub>Se</b>	$C_{11}$	46.09	50.84 <sup>o</sup>							-
	$C_{12}$	14.01	19.18 <sup>o</sup>							-
	$C_{44}$	15.28	17.17 <sup>o</sup> 22.86 <sup>o</sup>							-
<b>Na<sub>2</sub>Te</b>	$C_{11}$	34.09	38.14 <sup>o</sup>							-
	$C_{12}$	13.05	16.50 <sup>o</sup>							-
	$C_{44}$	13.17	13.15 <sup>o</sup> 18.90 <sup>o</sup>							-

<sup>a</sup> Ref. [28], <sup>c</sup> Ref. [1], <sup>d</sup> Ref. [26], <sup>f</sup> Ref. [60], <sup>m</sup> Ref. [65], <sup>o</sup> Ref [29].

D'après le tableau III-2, Nous pouvons observer que la constante élastique unidirectionnelle  $C_{11}$  est approximativement plus grande de 64.8 %, 66.8 % et 61.4 % que la constante  $C_{44}$  pour nos matériaux  $\text{Na}_2\text{S}$  ;  $\text{Na}_2\text{Se}$  et  $\text{Na}_2\text{Te}$ , respectivement, ce qui implique que ces matériaux présentent une résistance relativement plus faible aux déformations de cisaillement.

Les figures III-2(a, b et c) représentent la variation de l'énergie totale en fonction de la contrainte pour les trois matériaux.

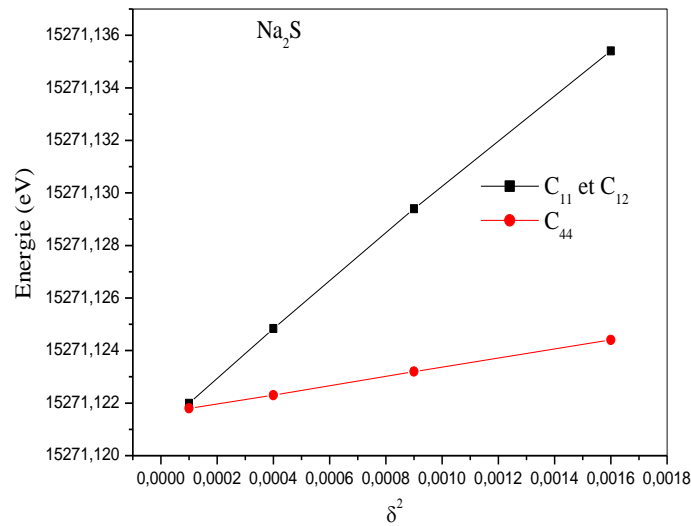


Figure (III -2.a) :La variation de l'énergie totale en fonction de la contrainte pour  $\text{Na}_2\text{S}$ .

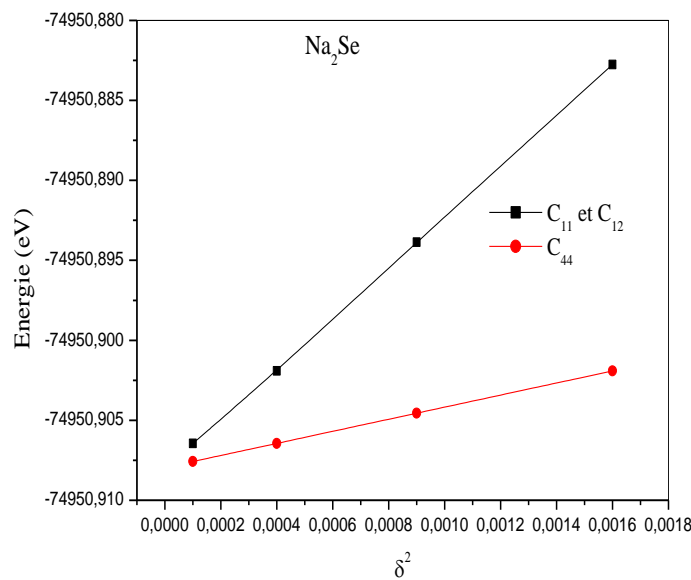
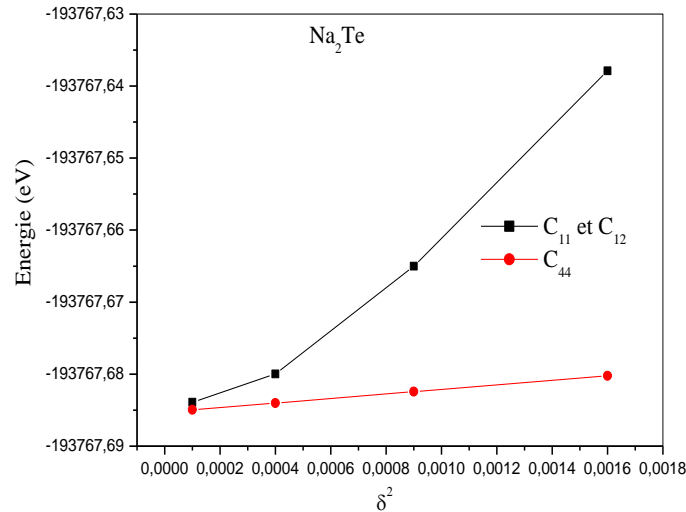


Figure (III -2.b) :La variation de l'énergie totale en fonction de la contrainte pour  $\text{Na}_2\text{Se}$ .





**Figure (III -2.c) :** La variation de l'énergie totale en fonction de la contrainte pour  $\text{Na}_2\text{Te}$ .

### III - 3.2 Les grandeurs mécanique :

Une fois que nos constantes élastiques  $C_{11}$ ,  $C_{12}$  et  $C_{44}$  sont déterminées, il est possible d'obtenir d'autres grandeurs telles que: le module de cisaillement ( $G$ ), le module de Young ( $E$ ), le coefficient de Poisson ( $\nu$ ).

#### III - 3.2.1 Le module de compressibilité $B$ , module de cisaillement $G$ , module de Young $E$ et le coefficient de Poisson $\nu$ :

Le module de compressibilité isotrope  $B$  et le module de cisaillement  $G$  sont déterminés par M.J. Mehl [69]. Ces quantités ne peuvent pas être en général calculées directement à partir des  $C_{ij}$ , mais nous pouvons employer nos valeurs pour donner des limites sur nos modules isotropes. Reuss a trouvé les limites inférieures ( $B_R$  et  $G_R$ ) pour tous les réseaux [70], alors que Voigt découvrait les limites supérieures ( $B_V$  et  $G_V$ ) [69]. Hill a prouvé qu'on peut moyenniser les limites de Voigt et de Reuss, et suggéra que les modules efficaces réels pourraient être rapprochés par la moyenne arithmétique des deux limites  $G_H$  [71]. Pour les systèmes cubiques, le module de compressibilité isotrope  $B$  est donné exactement par la relation (III.15)  $B = \frac{1}{3}(C_{11} + 2C_{12})$ .

Les limites sur le module de cisaillement sont données par:

$$G_R = 5(C_{11} - C_{12})C_{44}/[4C_{44} + 3(C_{11} - C_{12})] < G < G_V = (C_{11} - C_{12} + 3C_{44})/5 \quad (\text{III.14})$$

La moyenne de Hill est donné par :

$$G_H = (G_V + G_R)/2 \quad (\text{III.15})$$

$$G = \frac{1}{5}(C_{11} - C_{12} + 3C_{44}) \quad (\text{III.16})$$

$$E = \frac{9BG}{(3B + G)} \quad (\text{III.17})$$

$$\nu = \frac{3B - 2G}{2(3B + G)} \quad (\text{III.18})$$

### III - 3.2.2 L'anisotropie :

La connaissance de l'anisotropie élastique d'un cristal est d'une grande importance car elle renseigne sur la possibilité de formation de microfissures ou de défauts structuraux lors du processus de croissance du cristal. Le facteur d'anisotropie pour des cristaux cubiques s'écrit:

$$A = 2C_{44}/(C_{11} - C_{12}) \quad (\text{III.19})$$

Le tableau (III-3) ci-dessous résume les résultats obtenus pour les constantes mécaniques calculées pour nos trois matériaux.

Les valeurs calculées du facteur d'anisotropie  $A$  pour les matériaux  $\text{Na}_2\text{S}$  ;  $\text{Na}_2\text{Se}$  et  $\text{Na}_2\text{Te}$  sont classées dans le tableau (III-3). Pour un cristal isotrope, le facteur d'anisotropie  $A$  est égal à 1, alors que n'importe quelle valeur plus petite ou plus grande que 1, ce qui indique que les composés étudiés sont des matériaux quasi isotropie. L'importance de la déviation de 1 est une mesure du degré d'anisotropie élastique possédé par le cristal. A partir du tableau (III-3), nous pouvons observer que les valeurs du facteur d'anisotropie pour ces matériaux n'approchent pas à l'unité pour  $\text{Na}_2\text{Se}$ , ce qui signifie que ces composés ne sont pas caractérisés par une profonde anisotropie.

### III - 3.2.3 Le comportement fragile et ductile :

Afin de prévoir le comportement fragile et ductile des matériaux, S. F. Pugh [72] introduit en 1954 le rapport entre le module de compressibilité et le module de cisaillement de la phase polycristalline ( $B/G$ ), avec  $G$  est le module de cisaillement représentant la résistance à la déformation plastique, et  $B$  le module de compressibilité représentant la résistance à la rupture. Par conséquent, avec une telle prétention une valeur (basse) élevée de  $B/G$  devient associée à la ductilité (fragilité) d'un certain solide. La valeur critique qui sépare les matériaux ductiles et fragiles a été fixé à environ 1,75. (Fragile  $<1.75$  ductile). Le rapport  $B/G$  pour les trois matériaux est inférieur à cette valeur (Tableau III-3), ce qui nous permet de classer les composés  $\text{Na}_2\text{S}$  ;  $\text{Na}_2\text{Se}$  et  $\text{Na}_2\text{Te}$  comme des matériaux fragiles.

La valeur du coefficient de Poisson  $\nu$  typique pour les matériaux covalents est environ de 0.1 et pour les matériaux métalliques la valeur de  $\nu$  est environ 0.33 tandis que pour les matériaux ioniques  $\nu$  est environ de 0.25 [73]. Pour les anti- $\text{CaF}_2$  étudiées ( $\text{Na}_2\text{S}$  ;  $\text{Na}_2\text{Se}$  et  $\text{Na}_2\text{Te}$ ) la valeur de  $\nu$  est égal à 0.22, c'est-à-dire une contribution ionique.

**Tableau (III.3) :** Les modules de cisaillement  $G$  et de Young  $E$  (en GPa), le quotient de Poisson  $\nu$ , le rapport  $B/G$  et l'anisotropie  $A$  calculés pour les  $\text{Na}_2\text{S}$  ;  $\text{Na}_2\text{Se}$  et  $\text{Na}_2\text{Te}$ .

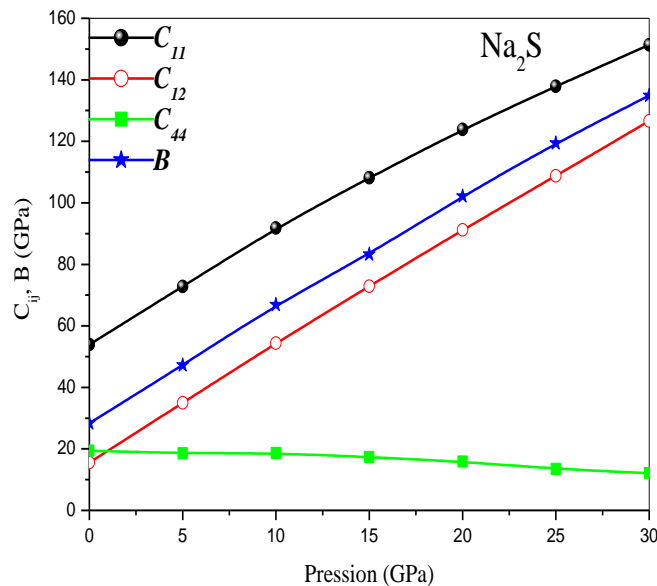
Matériau	GGA	$B$	$G$	$E$	$A$	$B/G$	$\nu$
$\text{Na}_2\text{S}$	Nos calculs	28.34	19.34	47.26	1.01	1.46	0.22
	<i>Autres calculs</i>	28.67 <sup>a</sup>	19.58 <sup>a</sup>	47.84 <sup>a</sup>	-	1.46	0.22 <sup>a</sup>
$\text{Na}_2\text{Se}$	Nos calculs	24.71	15.58	38.62	0.95	1.58	0.23
	<i>Autres calculs</i>	-	-	-	-	-	-
$\text{Na}_2\text{Te}$	Nos calculs	20.06	12.04	30.10	1.25	1.66	0.24
	<i>Autres calculs</i>	-	-	-	-	-	-

<sup>a</sup> Ref. [60].

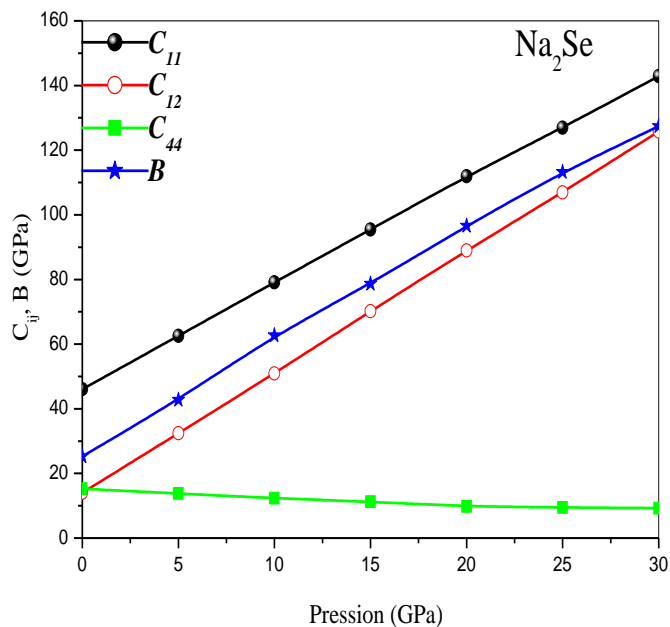
### III - 3.3 Effet de la pression et de la température sur les constantes élastiques :

Il est souvent important de savoir la dépendance des constantes élastiques à l'égard de la pression appliquée. Actuellement les calculs *ab initio* des constantes élastiques des cristaux sous la pression ambiante, ne sont pas un problème, cependant la question est la façon de calculer les constantes élastiques à la pression hydrostatique isotrope arbitraire, qui exige des considérations spéciales.

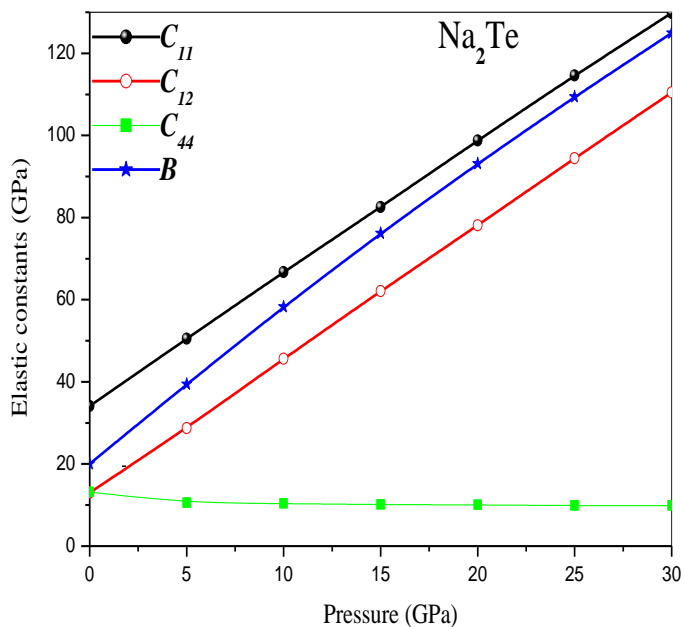
Afin d'étudier la dépendance de la pression des propriétés élastiques des composées  $\text{Na}_2\text{S}$ ,  $\text{Na}_2\text{Se}$  et  $\text{Na}_2\text{Te}$ , nous avons effectués un calcul des constantes élastiques pour des différentes pressions allant de 0 GPa à 30 GPa pour  $\text{Na}_2\text{S}$ ,  $\text{Na}_2\text{Se}$  et  $\text{Na}_2\text{Te}$ . Les résultats obtenus sont illustrés dans les figures III-3 (a, b et c) qui représentent l'évolution des constantes élastiques  $C_{ij}$ , du module de compressibilité  $B$ , en fonction de la pression  $P$ .



**Figure (III – 3.a):** La variation des constantes élastiques  $C_{ij}$  et du module de compressibilité  $B$  en fonction de la pression du  $\text{Na}_2\text{S}$ .



**Figure (III – 3.b):** La variation des constantes élastiques  $C_{ij}$  et du module de compressibilité  $B$  en fonction de la pression du  $\text{Na}_2\text{Se}$ .



**Figure (III – 3.c):** La variation des constantes élastiques  $C_{ij}$  et du module de compressibilité  $B$  en fonction de la pression du  $\text{Na}_2\text{Te}$ .

A partir des figures III-3(a, b et c) nous observons clairement une dépendance linéaire dans les courbes des Na<sub>2</sub>S, Na<sub>2</sub>Se et Na<sub>2</sub>Te. On observe facilement que les constants élastiques  $C_{11}$ ,  $C_{12}$  augmentant avec l'augmentation de la pression, De plus le module de compressibilité  $B$  augmentant aussi avec l'augmentation de la pression. On observe que  $C_{12}$  est plus sensible au changement de la pression comparé à d'autres constants élastiques.  $C_{44}$  est le moins sensible au changement de la pression comparé aux autres constants élastiques.

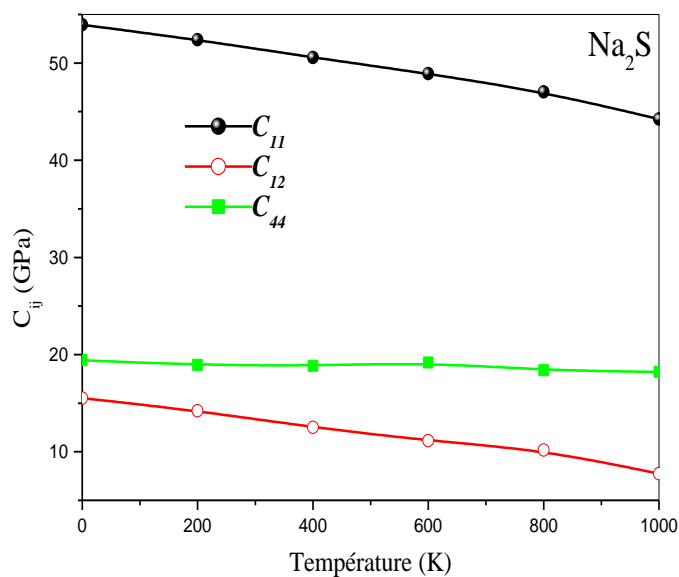
Les dérivés premières de  $C_{11}$ ,  $C_{12}$ ,  $C_{44}$  et le module de compressibilité  $B$  par rapport à la pression  $P$  ( $\partial C_{11}/\partial P$ ,  $\partial C_{12}/\partial P$ ,  $\partial C_{44}/\partial P$  et  $\partial B/\partial P$ ) sont présentés dans le Tableau (III.4).

**Tableau (III.4):** Résultats des dérivés premières de  $C_{11}$ ,  $C_{12}$ ,  $C_{44}$  et du module de compressibilité  $B$  par rapport à la pression  $P$

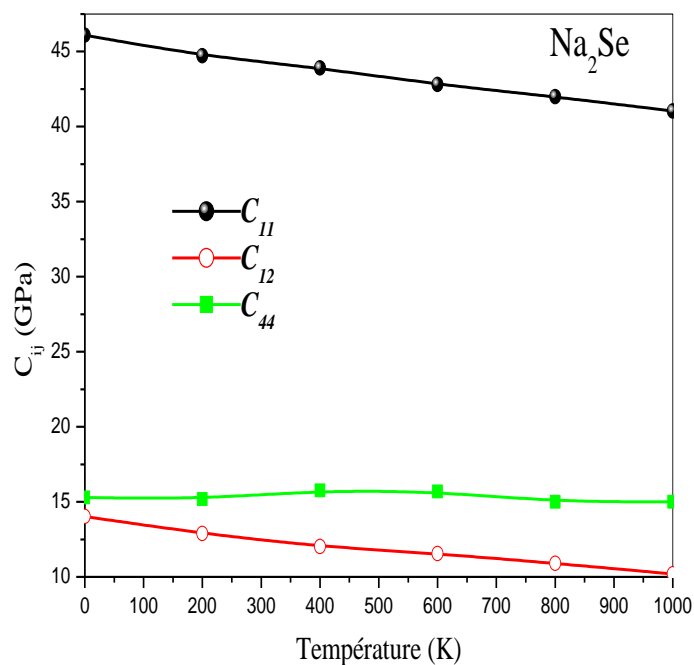
Matériau	$\partial C_{11}/\partial P$	$\partial C_{12}/\partial P$	$\partial C_{44}/\partial P$	$\partial B/\partial P$
Na <sub>2</sub> S	3.245	3.698	0.249	3.564
Na <sub>2</sub> Se	3.229	3.730	0.210	3.437
Na <sub>2</sub> Te	3.196	3.258	0.100	3.494

Du Tableau (III.4) nous remarquons que les résultats de  $\partial C_{11}/\partial P$ ,  $\partial C_{12}/\partial P$  sont de même ordre pour tous les composées Na<sub>2</sub>S, Na<sub>2</sub>Se et Na<sub>2</sub>Te de même pour les résultats de  $\partial B/\partial P$ , contrairement aux résultat de  $\partial C_{44}/\partial P$  qui diffères un peu.

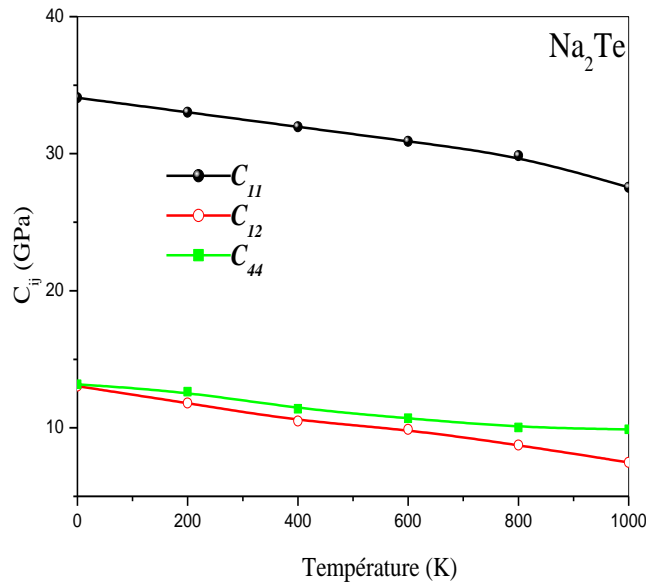
Pour analyser l'effet de la température sur les constantes élastiques, nous avons effectuées un calcul des constantes élastiques pour des différentes températures allant de 0 K à 1000 K pour Na<sub>2</sub>S, Na<sub>2</sub>Se et Na<sub>2</sub>Te. Les résultats obtenus sont illustrés dans les figures III-4(a, b et c) qui représentent l'évolution des constantes élastiques  $C_{ij}$ , en fonction de la température  $T$ .



**Figure (III – 4.a):** La variation des constantes élastiques  $C_{ij}$  en fonction de la température du  $\text{Na}_2\text{S}$ .



**Figure (III – 4.b):** La variation des constantes élastiques  $C_{ij}$  en fonction de la température du  $\text{Na}_2\text{Se}$ .



**Figure (III – 4.c):** La variation des constantes élastiques  $C_{ij}$  en fonction de la température du  $\text{Na}_2\text{Te}$ .

De ces figures nous observons clairement que les constantes élastiques:  $C_{11}^T$ ,  $C_{12}^T$  et  $C_{44}^T$  diminue lorsque la température est augmentée. En particulier, nous avons constaté une légère augmentation linéaire pour  $C_{44}^T$ . Mais la variation de  $C_{11}^T$  et  $C_{12}^T$  avec la température se trouve être plus grande par rapport à  $C_{44}^T$  qui est un constante de cisaillement liés à l'élasticité de forme. Il est connu qu'une contrainte longitudinale produit une variation du volume sans un changement de forme, et au-dessous, nous avons vu que la variation de volume est fortement liée à la température et produit un grand changement dans  $C_{11}^T$  et donc  $C_{12}^T$ . D'autre part, une déformation transversale ou de cisaillement entraîne une modification de forme sans modification de volume. Alors,  $C_{44}^T$  est moins sensibles à la température.

#### III-4 Propriétés thermodynamiques :

Un réseau cristallin au zéro absolu est dans son état de base, et aucun mode de phonon n'est excité. D'après les lois de la thermodynamique, lorsqu'un réseau cristallin est à une température supérieure au zéro absolu, son énergie n'est pas constante mais elle fluctue de manière aléatoire



autour d'une valeur moyenne. Ces fluctuations d'énergie sont dues à des vibrations aléatoires du réseau, qui peuvent être vues comme un gaz de phonons (le mouvement aléatoire des atomes du réseau correspond à la chaleur). Comme ces phonons sont liés à la température du réseau, ils sont parfois nommés « phonons thermiques ».

**III-4-1 Modèle quasi –harmonique de debye :**

Pour étudier les propriétés thermodynamiques de composés Na<sub>2</sub>X, nous appliquons ici le modèle de Debye[74] quasi-harmonique mis en œuvre dans le programme Gibbs [75], pour rendre compte des réactions d'un matériau aux variations de la température et de la pression. Dans ce modèle la fonction non-équilibre de Gibbs  $G^*(V; P, T)$  peut s'écrire sous la formes suivantes :

$$G^*(V, P, T) = E(V) + PV + A_{vib} [\theta(V), T] \tag{III-20}$$

où  $E(V)$  est l'énergie totale par unité de cellule,  $PV$  correspond à la constante de la pression hydrostatique,  $\theta(V)$  est la température de Debye at  $A_{vib}$  est le terme vibrationnel de l'énergie libre de Helmholtz. En utilisant le modèle de Debye de la densité de modes et en tenant compte de l'approximation quasi-harmonique, le terme vibrationnel  $A_{vib}$  s'écrit comme [75-76]:

$$A_{vib} (\theta ; T) = nkT \left[ \frac{9\theta}{8T} + 3 \ln \left( 1 - e^{-\theta/T} \right) - D \left( \frac{\theta}{T} \right) \right] \tag{III.21}$$

où  $D(y)$  représente l'intégral de Debye donnée par :

$$D(y) = \frac{3}{y^3} \int_0^y \frac{x^3}{e^x - 1} dx \tag{III-22}$$

avec  $y = \frac{\theta}{T}$  ,

$n$  est le nombre d'atome par formule-unité,  $\theta$  est la température de Debye, qui est une caractéristique de chaque substance et pour le solide isotrope est déterminée d'après [75-77] par:

$$\theta = \frac{\hbar}{k} \left[ 6\pi^2 V^{1/2} n \right]^{1/3} f(\sigma) \sqrt{\frac{B_s}{M}} \quad (\text{III-23})$$

où  $M$  est la masse moléculaire par formule-unité,  $B_s$  est le module de compression adiabatique, qui peut être estimé par la compressibilité statique [74]:

$$B_s \cong B(V) = V \frac{d^2 E(V)}{dV^2} \quad (\text{III-24})$$

où  $E$  est l'énergie totale du matériau à 0 K. Étant donné que l'énergie du matériau considéré ( $E$ ) en fonction du volume ( $V$ ) est calculée au moyen de la méthode de FP-LAPW à l'état statique ( $T=0K$ ), le modèle quasi-harmonique de Debye permet de reproduire la température de Debye  $\theta$  à partir des équations (III-23) et (III-24).

Où  $f(v)$  est définie comme

$$f(v) = \left\{ 3 \left[ 2 \left( \frac{2}{3} \frac{1+v}{1-2v} \right)^{3/2} + \left( \frac{1}{3} \frac{1+v}{1-v} \right)^{3/2} \right]^{-1} \right\}^{1/3} \quad (\text{III-25})$$

Les détails des valeurs de  $f(v)$  et  $B_s$  sont donnés dans différentes références [78-81].  $v$  est prise comme 0,25 [82].

Par conséquent, la fonction de Gibbs non-équilibrée  $G^*(V; P, T)$  en fonction de ( $V; P, T$ ) peut être minimisée en respectant le volume  $V$ .

$$\left( \frac{\partial G^*(V; P, T)}{\partial V} \right)_{P, T} = 0 \quad (\text{III-26})$$

En résolvant l'équation (III-26) nous obtenons l'équation d'état thermique EOS  $V(P,T)$  et le module de compression isotherme  $B_T$ ,

$$B_T(P,T) = V \left( \frac{\partial^2 G^*(V;P,T)}{\partial V^2} \right)_{P,T} \quad (\text{III-27})$$

La capacité thermique à volume constant  $C_v$  ; la capacité calorifique à pression constante  $C_p$  et le coefficient de dilatation thermique  $\alpha$  sont donnés respectivement par [79]:

$$C_v = 3nk \left[ 4D \left( \frac{\theta}{T} \right) - \frac{3\theta/T}{e^{\theta/T} - 1} \right] \quad (\text{III-28})$$

$$C_p = C_v (1 + \alpha \gamma T) \quad (\text{III-29})$$

$$\alpha = \frac{\gamma C_v}{B_T V} \quad (\text{III-30})$$

$$S = nk \left[ 4D \left( \frac{\theta}{T} \right) - 3 \ln \left( 1 - e^{-\frac{\theta}{T}} \right) \right] \quad (\text{III-31})$$

Où  $\gamma$  est le paramètre de Grüneisen, et est exprimé par:

$$\gamma = - \frac{d \ln \theta (V)}{d \ln V} \quad (\text{III-32})$$

La dilatation thermique est provoquée par l'augmentation de l'espacement moyen interatomique lorsque la température monte. Les atomes vibrent dans un état d'énergie potentielle minimale. La courbe d'énergie potentielle espacement est asymétrique (car il est plus facile pour les atomes de s'éloigner que de se rapprocher). Etant donné que les vibrations atomiques augmentent en croissant la température, l'espacement moyen augmente également.

Le coefficient de dilatation thermique  $\alpha$  est défini par l'allongement unitaire nominal (aucune

unité) se produisant lors de l'augmentation de la température d'une unité : l'unité utilisée pour celui-ci est donc  $K^{-1}$

Les propriétés thermiques sont déterminées dans la gamme de température 0 à 1000K, l'effet de pression est étudié dans la gamme 0-30 GPa pour  $Na_2S$  ;  $Na_2Se$  et  $Na_2Te$ .

### III-4-2 L'effet de la température sur les propriétés structurale :

La relation entre le volume et la température à différentes pressions est indiquée dans les figures III-5(a, b et c).

En remarque pour ces trois matériaux, la variation du volume  $V$  dans l'intervalle de température de 0 à 100 K est presque constante. Au-dessus de cette température ( $T > 100$  K), le volume augmente avec l'augmentation de la température. D'un autre côté, lorsque la pression augmente, le volume  $V$  diminue sous l'effet de la température. Généralement, le volume  $V$  augmente lorsque la température augmente, et il diminue lorsque la pression augmente. le volume  $V$  calculer à zéro pression et zéro température est de  $468.10 \text{ \AA}^3$ ,  $524.79 \text{ \AA}^3$  et  $671.61 \text{ \AA}^3$  pour  $Na_2S$  ;  $Na_2Se$  et  $Na_2Te$  respectivement.

La figure III-6(a, b et c) présente la variation du module de compressibilité  $B$  en fonction de la température sous l'effet de pression. on remarque que le module de compressibilité est linéairement constant dans l'intervalle de température 0 à 100 K, au-dessus de cette température ( $T > 100$  K), le module de compressibilité diminue avec l'augmentation de la température. D'un autre côté, le module de compressibilité croît avec l'augmentation de la température sous l'effet de pression et il diminue avec la pression sous l'effet de la température. A la température  $T=300$  K et pression zéro, le module de compressibilité  $B$  est égale à 26.01GPa, 22.94GPa et 19.18GPa pour les matériaux  $Na_2S$  ;  $Na_2Se$  et  $Na_2Te$  respectivement, qui sont en bon accord avec les valeurs 28.3643GPa, 25.2718GPa, 19.1083GPa calculées par la méthode directe via les constantes élastique.

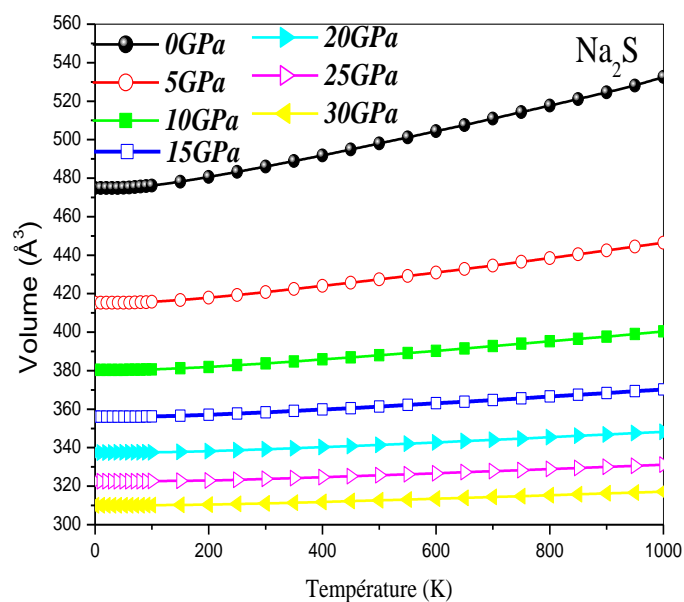


Figure III.5.a : Volume en fonction de la température pour différentes pressions de Na<sub>2</sub>S.

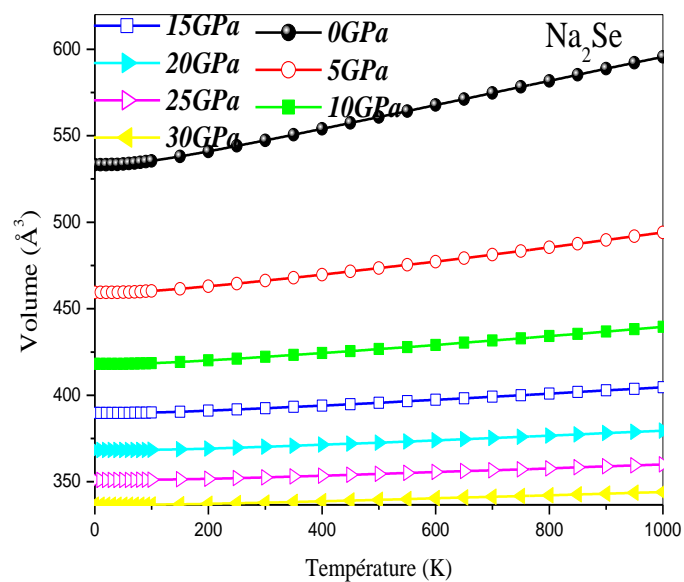


Figure III.5.b : Volume en fonction de la température pour différentes pressions de Na<sub>2</sub>Se.

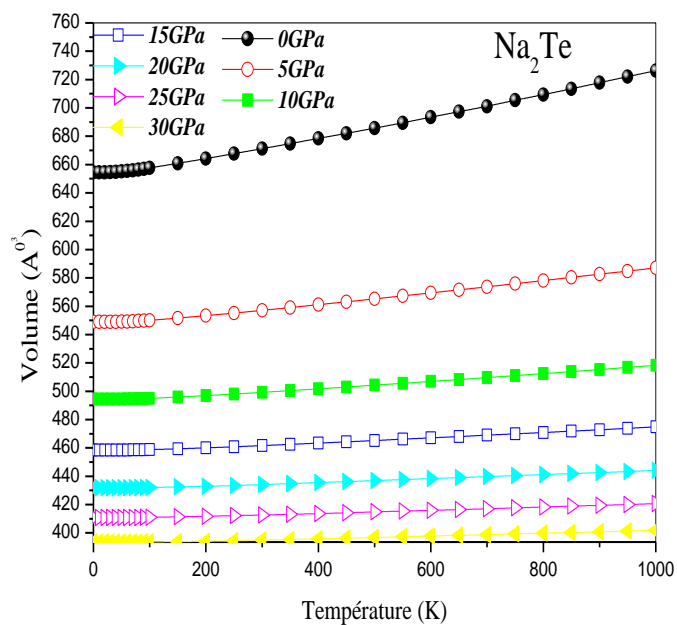


Figure III.5.c : Volume en fonction de la température pour différentes pressions de Na<sub>2</sub>Te.

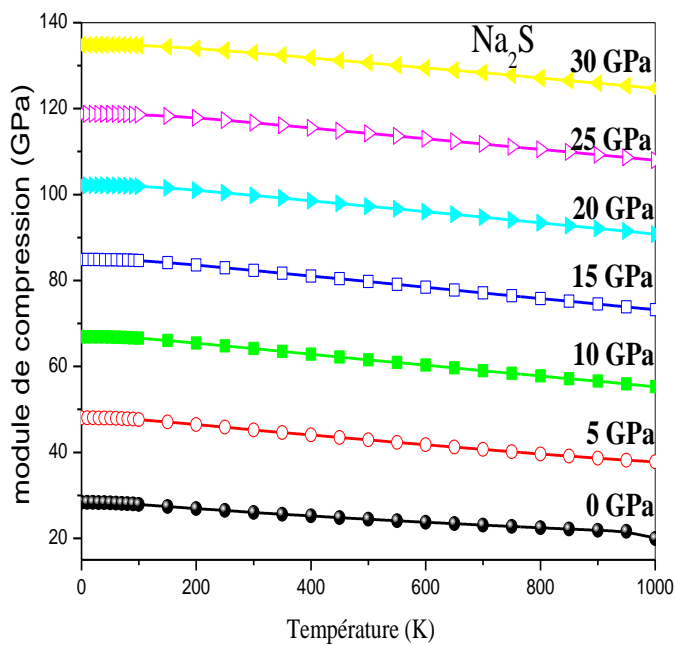


Figure III.6.a : Module de compression en fonction de la température pour différentes pressions de Na<sub>2</sub>S.

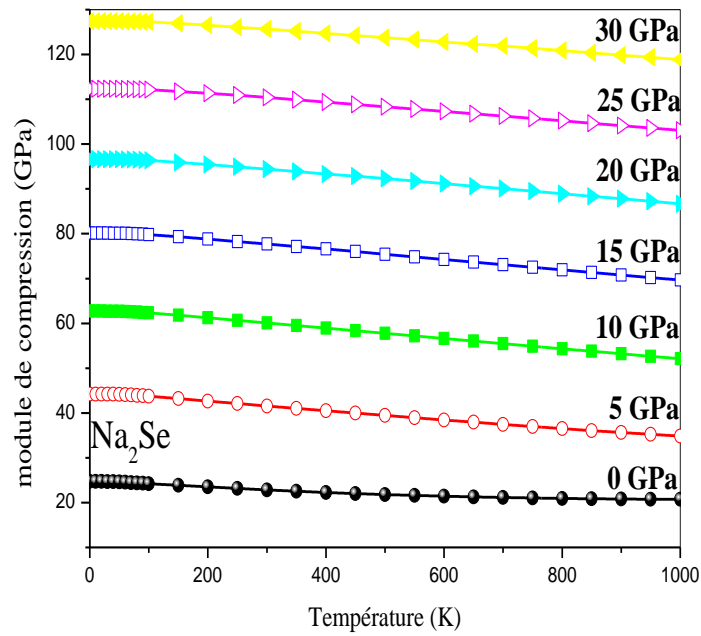


Figure III.6.b : Module de compression en fonction de la température pour différentes pressions de  $\text{Na}_2\text{Se}$ .

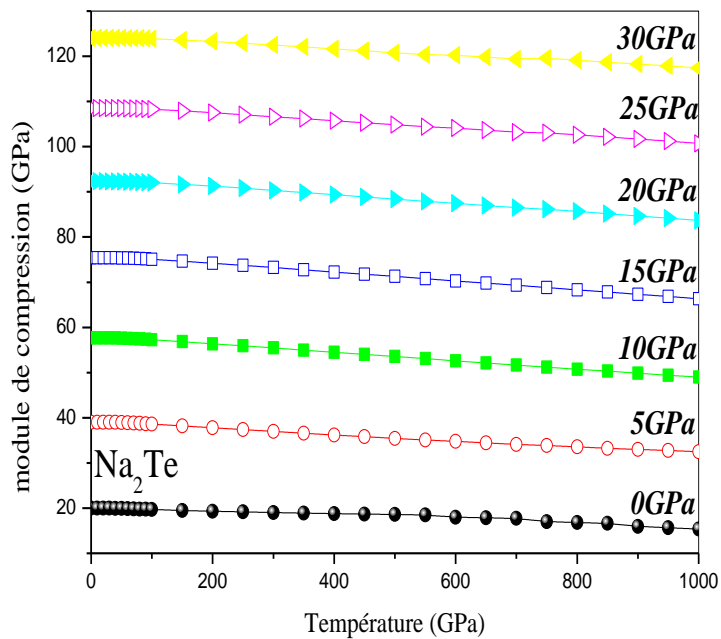
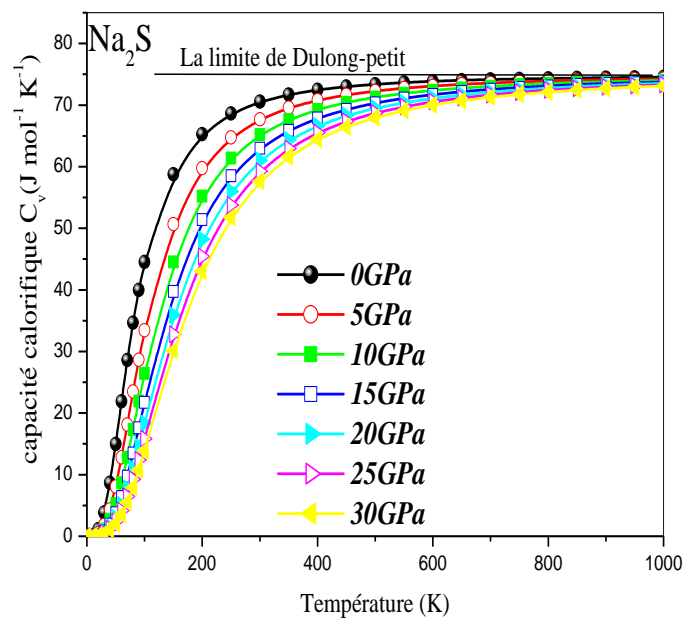


Figure III.6.c : Module de compression en fonction de la température pour différentes pressions de  $\text{Na}_2\text{Te}$ .

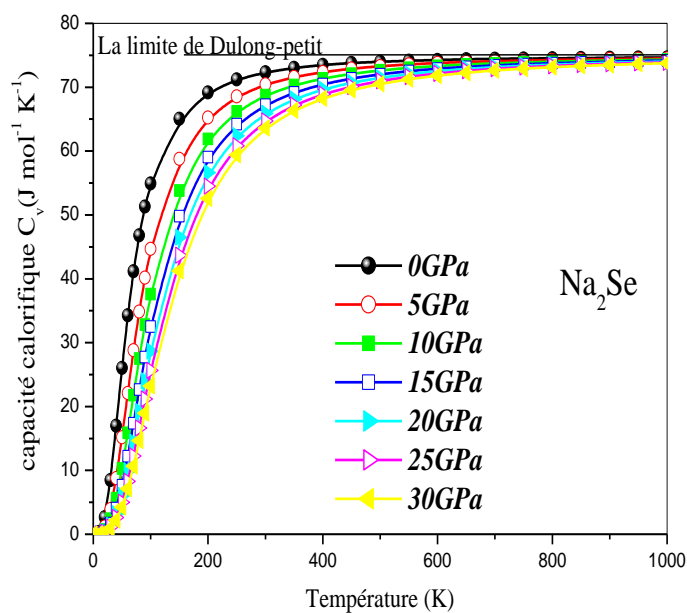
### III-4-3 Capacité calorifique :

La connaissance de la capacité calorifique d'une substance donne un aperçu essentiel dans ses propriétés vibrationnelles et elle est également obligatoire pour des nombreuses applications. La variation de la capacité calorifique à volume constant  $C_v(T)$  et à pression constante  $C_p(T)$  en fonction de la température à différente pression pour les trois matériaux est illustrée dans la figure III-7-8(a, b et c). A  $T=0$ , la valeur de  $C_v(T)$  et  $C_p(T)$  est nulle. Il est montré aussi que pour  $T < 400$  K les caractéristiques de la variation des valeurs de  $C_v(T)$  sont similaires à celles de  $C_p(T)$  ainsi que les deux variations  $C_v(T)$  et  $C_p(T)$  croit rapidement avec la température. Ceci met en évidence l'approximation du modèle de Debye utilisé ici. Cependant, l'effet anharmonique sur la capacité calorifique à volume constant  $C_v(T)$  est éliminé aux températures élevées, la capacité calorifique  $C_v(T)$  se rapproche de la limite de Dulong-Petit [83], qui est commun aux tous les solides à haute température. A température suffisamment basse  $C_v(T)$  est proportionnelle à  $T^3$  [84]. A température élevée, la courbe de la capacité calorifique à volume constant  $C_v(T)$  en fonction de la température pour les composés  $\text{Na}_2\text{S}$  ;  $\text{Na}_2\text{Se}$  et  $\text{Na}_2\text{Te}$  atteint un palier et  $C_v(T)$  devient presque indépendante de la température et tend vers une sorte de saturation qui correspond à la valeur de 74.8 k J/mol.K. D'après la figure III-6-7(a, b et c), on remarque que la variation de la capacité calorifique à pression constante  $C_p(T)$  augmente avec l'augmentation de la température et ne converge pas vers une valeur constante. A la pression zéro et a  $T=300$  K, la valeur de  $C_p$  est égale à 75.493, 76.986 et 77.082 J/mol.K pour  $\text{Na}_2\text{S}$  ;  $\text{Na}_2\text{Se}$  et  $\text{Na}_2\text{Te}$  respectivement.





**Figure III.7.a** : Capacité thermique  $C_v$  en fonction de la température pour différentes pressions de  $\text{Na}_2\text{S}$ .



**Figure III.7.b** : Capacité thermique  $C_v$  en fonction de la température pour différentes pressions de  $\text{Na}_2\text{Se}$ .

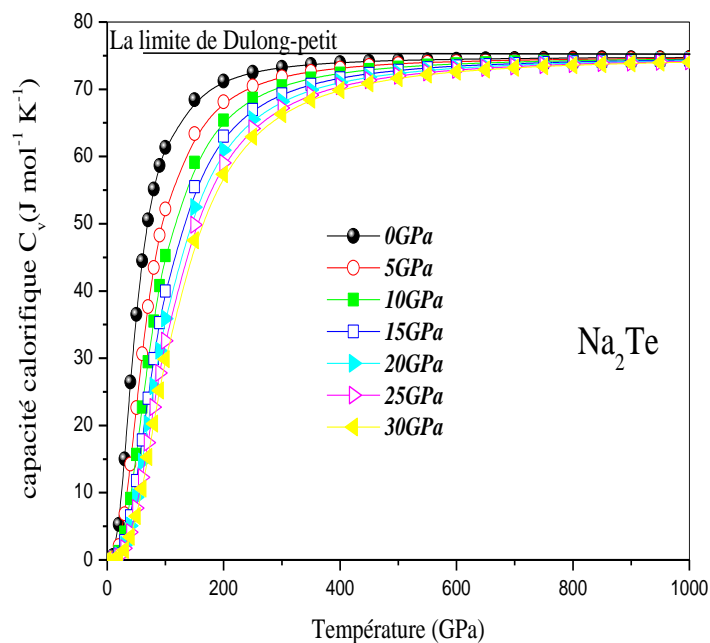


Figure III.7.c : Capacité thermique  $C_v$  en fonction de la température pour différentes pression de  $\text{Na}_2\text{Te}$ .

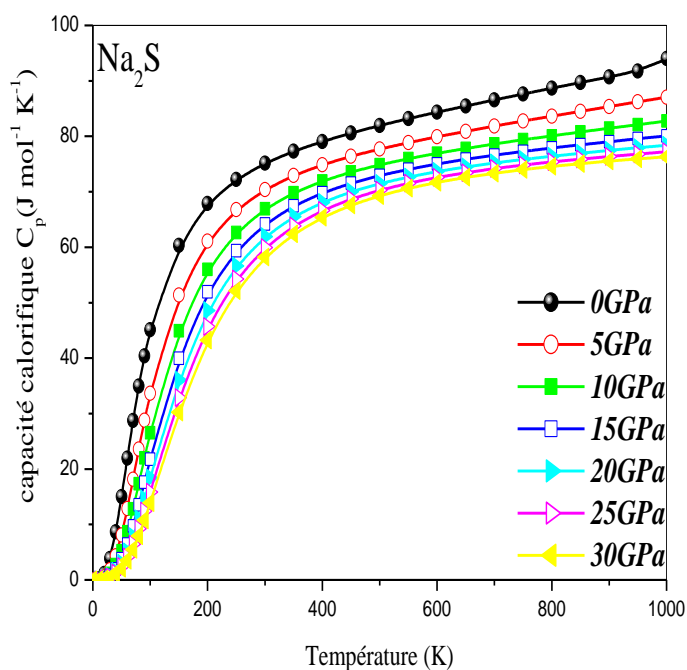
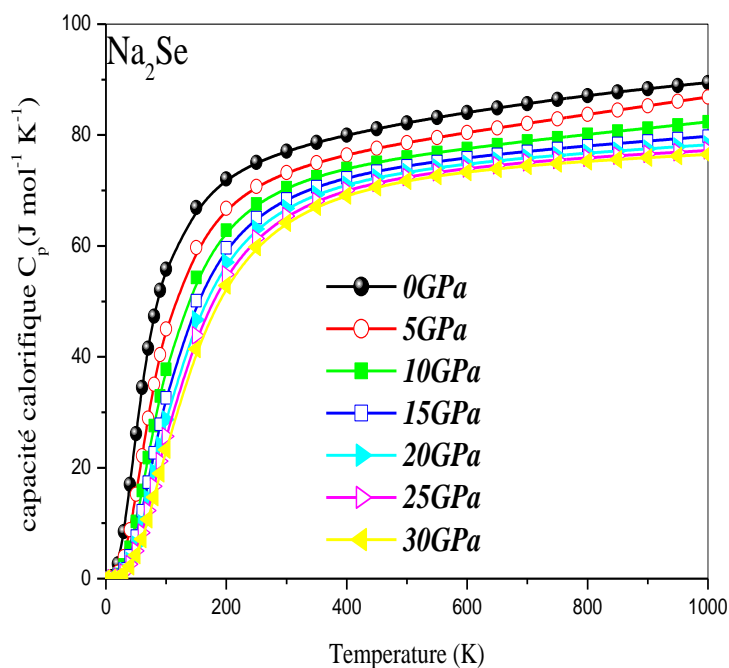
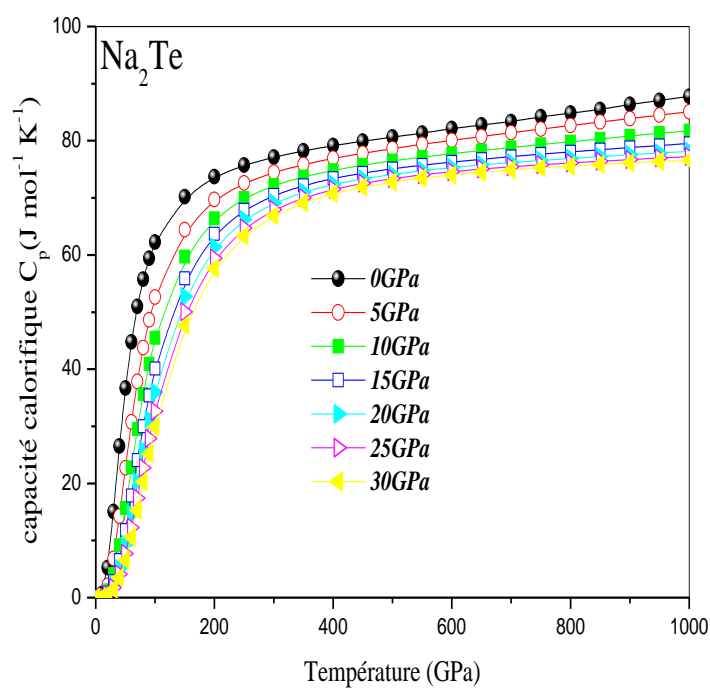


Figure III.8.a : Capacité thermique  $C_p$  en fonction de la température pour différentes pression de  $\text{Na}_2\text{S}$ .



**Figure III.8.b** : Capacité thermique  $C_p$  en fonction de la température pour différentes pression de  $\text{Na}_2\text{Se}$ .

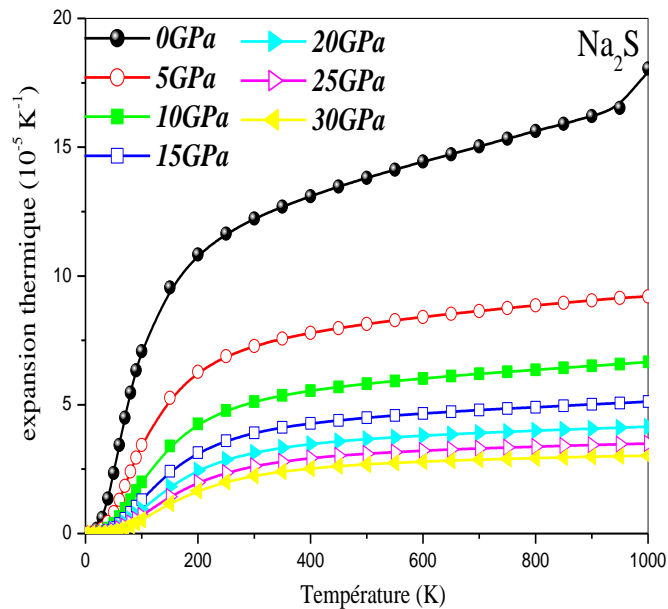


**Figure III.8.c** : Capacité thermique  $C_p$  en fonction de la température pour différentes pression de  $\text{Na}_2\text{Te}$ .

### III-4-4 variations de la dilatation thermique $\alpha$ :

Les variations de la dilatation thermique  $\alpha$  avec la température à 0, 10, 20 et 30 GPa sont présentés dans la figure III-9(a, b et c). On voit que pour une température donnée,  $\alpha$  diminue avec l'augmentation de la pression devient petite et à des pressions plus élevées. D'autre part, Il est clair que  $\alpha$  augmente également de façon exponentielle à des températures inférieures ( $T < 250$  K) et augmente progressivement linéairement à des températures élevées ( $T > 300$  K). La dépendance en température de  $\alpha$  est très faible à haute température, la variation augmente linéairement avec la température.

A  $P = 0$  GPa et  $T = 300$  K, les valeurs de  $\alpha$  pour  $\text{Na}_2\text{S}$ ,  $\text{Na}_2\text{Se}$  et  $\text{Na}_2\text{Te}$  sont  $12.25 * 10^{-5}$ ,  $12.48 * 10^{-5}$  et  $11.23 * 10^{-5} (\text{K}^{-1})$ , respectivement.



**Figure III.9.a** : Expansion thermique  $\alpha$  en fonction de la température pour différentes pressions de  $\text{Na}_2\text{S}$ .

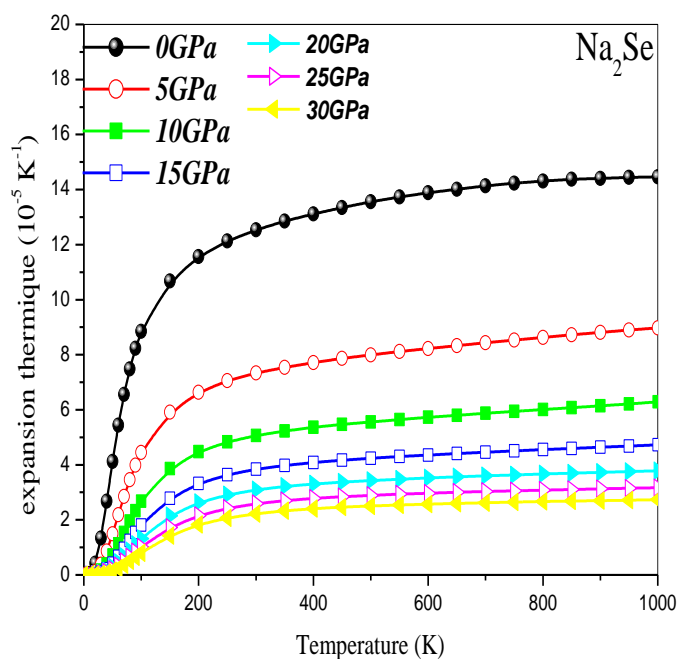


Figure III.9.b : Expansion thermique  $\alpha$  en fonction de la température pour différentes pression de  $\text{Na}_2\text{Se}$ .

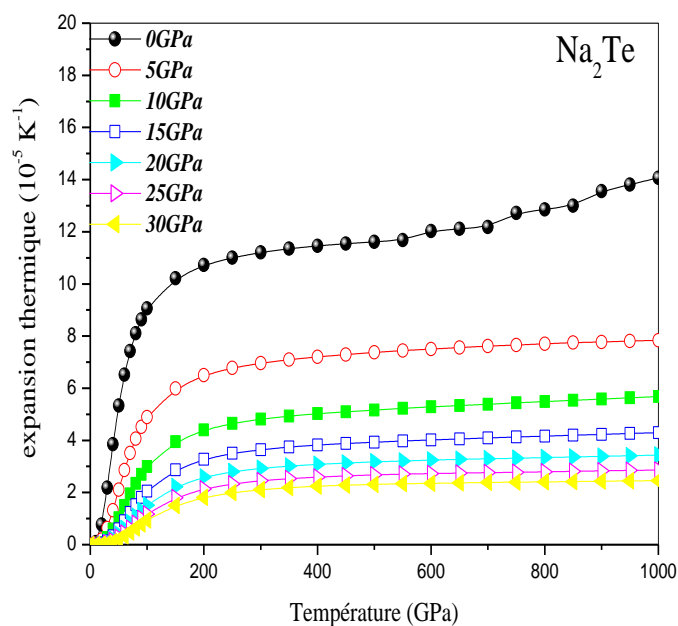


Figure III.9.c : Expansion thermique  $\alpha$  en fonction de la température pour différentes pression de  $\text{Na}_2\text{Te}$ .

III-4-5 L'entropie :

L'entropie  $S$  sous haute pression et à haute température peut être obtenue selon l'équation. (III-31). La figure III-10(a, b et c) montre la courbe de l'entropie  $S$  à pression et température différentes. Les courbes montrent que l'entropie diminue avec la pression à une température donnée et augmente de façon monotone avec la température, à une pression fixe.

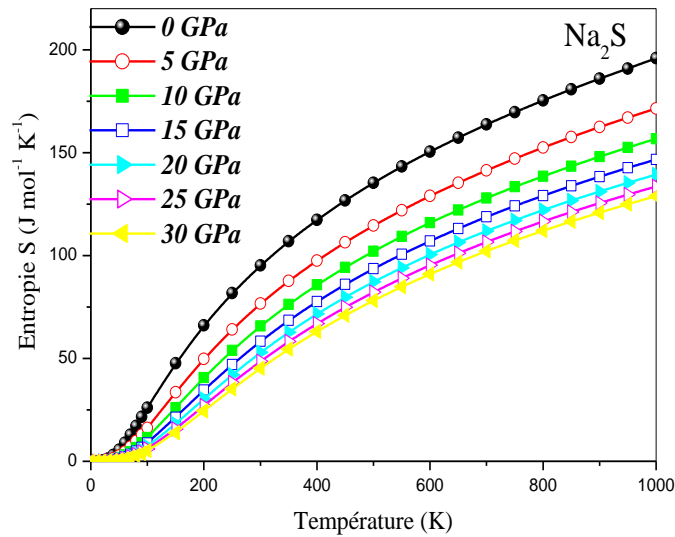


Figure III-10.a: La variation de l'entropie en fonction de la température à différentes pressions pour  $\text{Na}_2\text{S}$ .

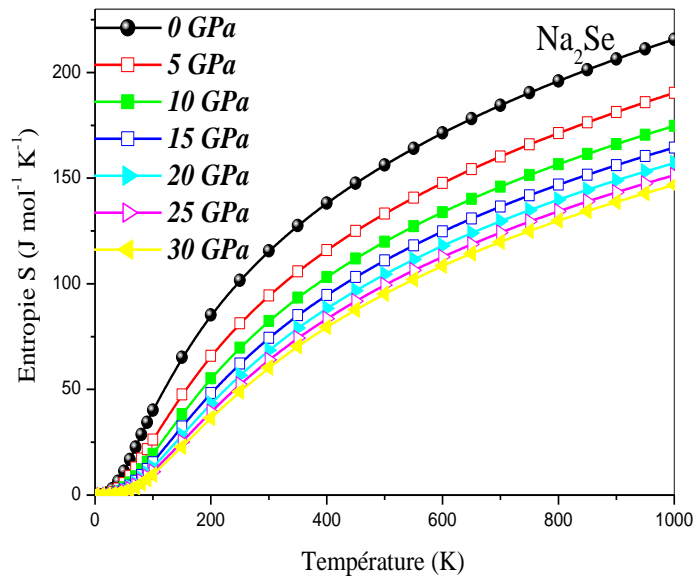
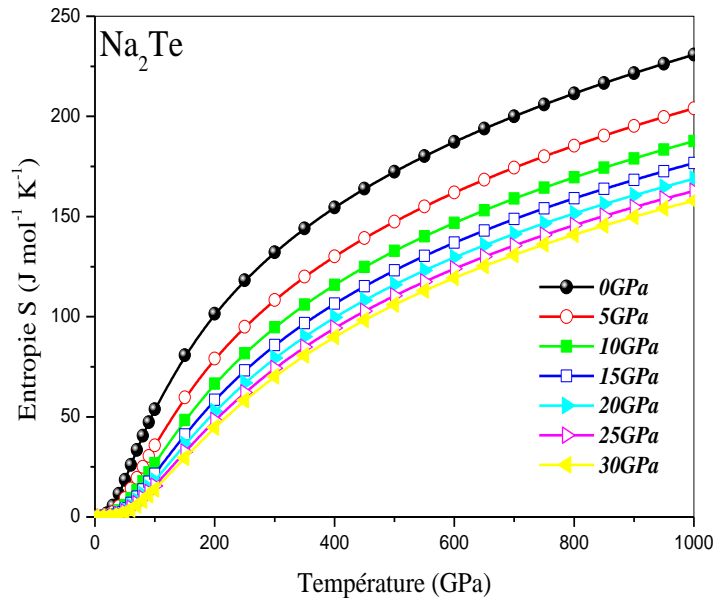


Figure III-10.b: La variation de l'entropie en fonction de la température à différente pression pour  $\text{Na}_2\text{Se}$ .



**Figure III-10.c:** La variation de l'entropie en fonction de la température à différentes pressions pour Na<sub>2</sub>Te.

### III-4-6 Température de Debye :

La température de Debye ( $\theta$ ) est un paramètre important, caractéristique pour les propriétés thermiques des solides. C'est la température à laquelle le cristal se comporte classiquement, parce que les vibrations thermique deviennent plus importantes que les effets quantiques. Donc elle caractérise la valeur maximale des énergies des vibrations. Nous présentons dans la figure III-11-12(a, b et c) la variation de la température de Debye ( $\theta$ ) en fonction de la température et du volume respectivement pour nos trois matériaux. La figure III-11(a, b et c) montre que ( $\theta$ ) est quasiment constante de 0 à 100 K puis elle décroît linéairement avec l'augmentation de la température a différente pression. Tendis qu'à différente température figure III-12(a, b et c), la température de Debye ( $\theta$ ) décroît avec l'augmentation du volume. Les valeurs calculées de la température de Debye ( $\theta$ ) à température zéro et pression zéro est égale à 342.62, 258.94 et 196.97 (K) pour Na<sub>2</sub>S ; Na<sub>2</sub>Se et Na<sub>2</sub>Te, respectivement.

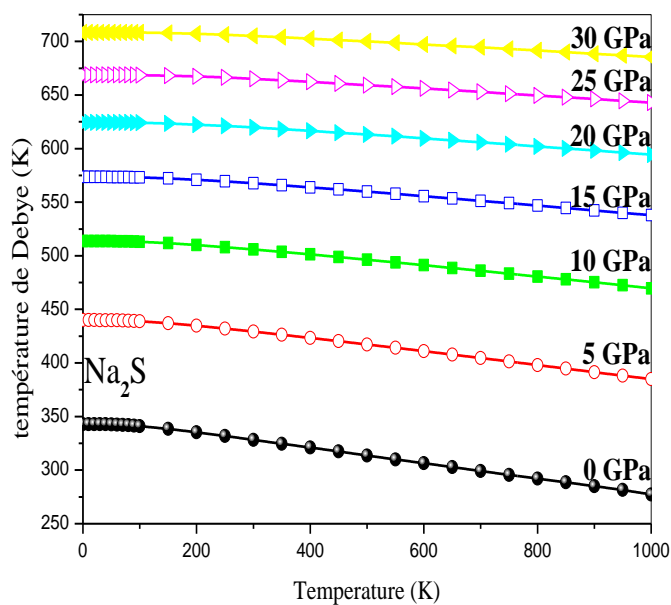


Figure III-11.a: La variation de la température de Debye ( $\theta$ ) en fonction de la température à différentes pressions pour  $\text{Na}_2\text{S}$ .

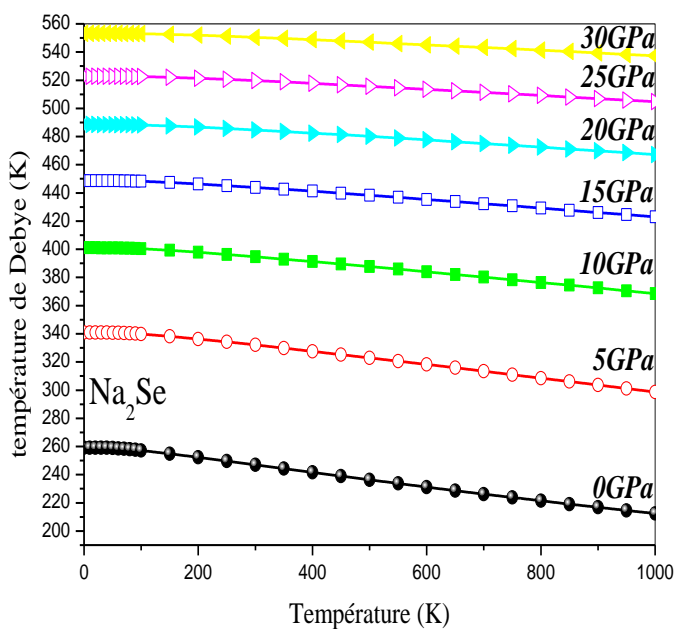
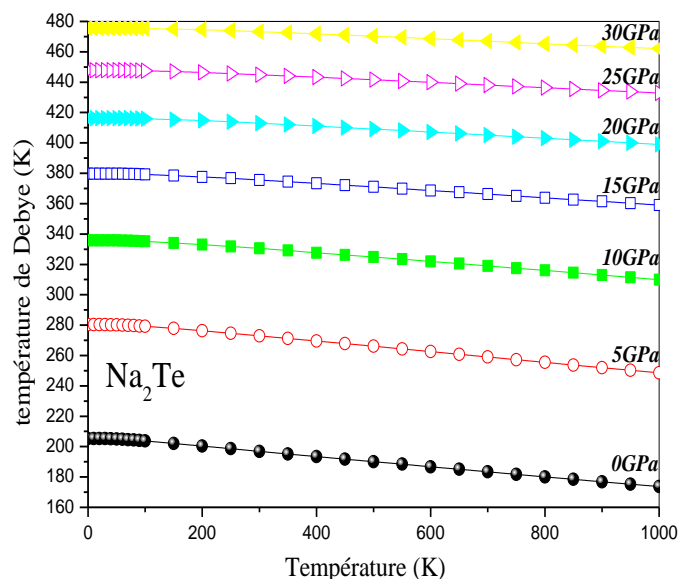
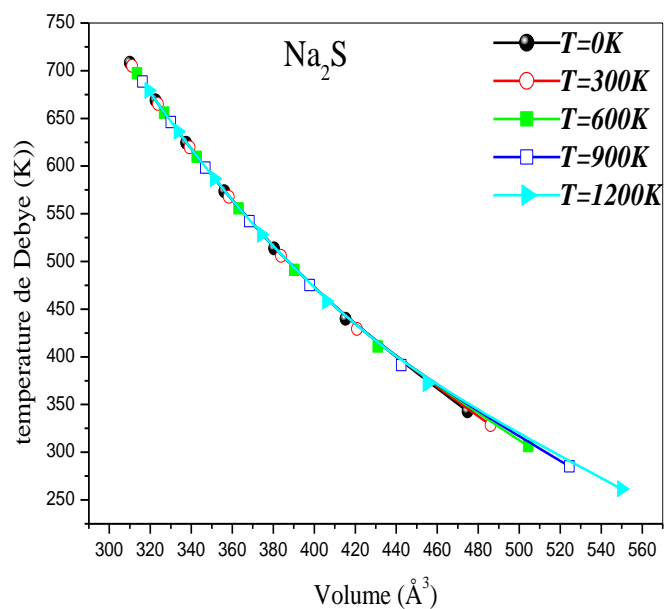


Figure III-11.b: La variation de la température de Debye ( $\theta$ ) en fonction de la température à différentes pressions pour  $\text{Na}_2\text{Se}$ .

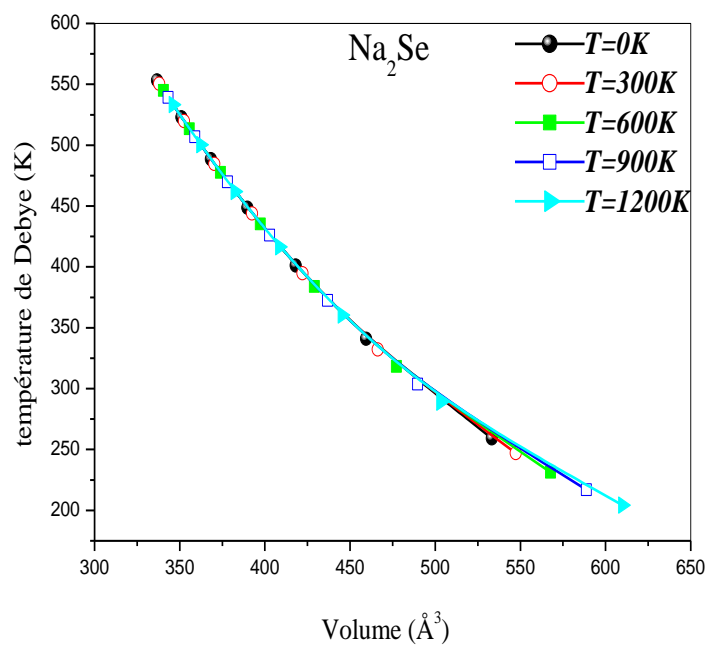




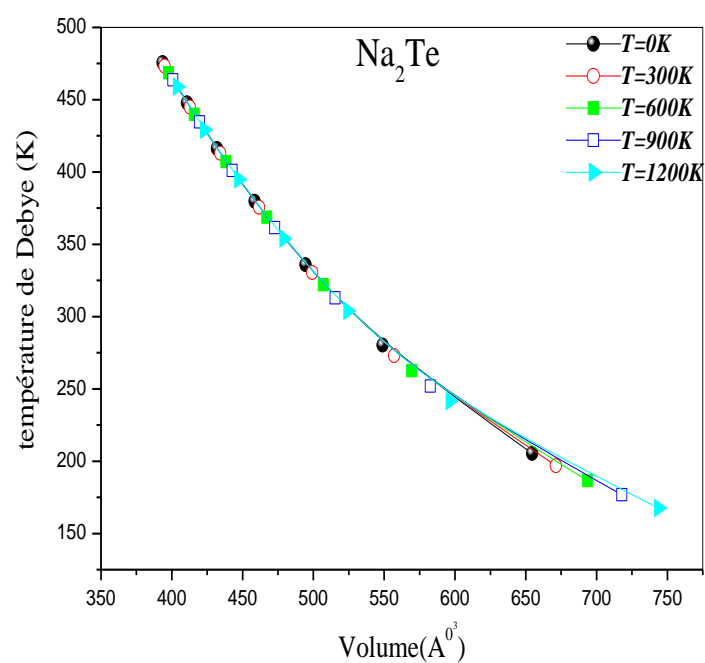
**Figure III-11.c:** La variation de la température de Debye ( $\theta$ ) en fonction de la température à différentes pressions pour  $\text{Na}_2\text{Te}$ .



**Figure III-12.a:** La variation de la température de Debye ( $\theta$ ) en fonction de la volume à différentes températures pour  $\text{Na}_2\text{S}$ .



**Figure III-12.b:** La variation de la température de Debye ( $\theta$ ) en fonction de la volume à différentes températures pour  $\text{Na}_2\text{Se}$ .



**Figure III-12.c:** La variation de la température de Debye ( $\theta$ ) en fonction de la volume à différentes températures pour  $\text{Na}_2\text{Te}$ .

***Reference Bibliographies***

- [1] W. Bühner, H. Bill; J. Phys. C: Solid State Phys. 13 (1980) 5495.
- [2] P.M. Mjwara, J.D. Comins, P.E. Ngoepe, W. Bühner, H. Bill; J. Phys.: Condens. Matter 3 (1991) 4289.
- [3] H. Kikuchi, H. Iyetomi, A. Hasegawa; J. Phys.: Condens. Matter 10 (1989) 11439.
- [4] D. Biseri, A. di Bona, P. Paradisi, S. Valeri ; J. Appl. Phys. 87 (2000) 543.
- [5] A. Piccioli, R. Pegna, I. Fedorko, M. Giunta, N. Malakhov; Instr. Meth. Phys. Res. Sect. A 518 (2004) 602.
- [6] **C. Joram; Phys. B 78 (1999) 407.**
- [7] T. Minami, A. Hayashi, M. Tatsumisago; Solid State Ionics 136 (2000) 1015.
- [8] J.S. Esher, Academic Press, New York, 1981, p. 195.
- [9] C. Gosh, Phys; Mater. 12 (1982) 75.
- [10] D. Bisero, B.M. van Oerle, G.J. Ernst, J.W.J. Verschuur, W.J. Witteman; Appl. Phys. Lett. 69 (1996) 3641.
- [11] D. Bisero, B.M. van Oerle, G.J. Ernst, J.W.J. Verschuur, W.J. Witteman; J. Appl. Phys. 82 (1997) 1384.
- [12] C.T. Campbell; J. Catal 94 (1985) 436.
- [13] P. Soukiassian, H.I. Starnberg, in: H.P. Bonzel, A.M. Bradshaw, G. Ertl (Eds.); Elsevier, Amsterdam, 1989, p. 449.
- [14] S. Hull, T.W.D. Farley, W. Hayes, M.T. Hutchings; J. Nucl. Mater. 160 (1988) 125.
- [15] E. Zintle, A. Harder, B. Dauth; Z. Elektrochem. 40 (1934) 588.
- [16] J. Sangster, A.D. Pelton; J. Phase Equilib. 18 (1997) 190.
- [17] A. Grzechnik, A. Vegas, K. Syassen, L. Loa, M. Hanfland, M. Jansen; J. Solid. State Chem. 154 (2000) 603.
- [18] A. Vegas, A. Grzechnik, K. Syassen, L. Loa, M. Hanfland, M. Jansen; Acta Cryst. B 57 (2001) 151.
- [19] A. Vegas, A. Grzechnik, M. Hanfland, C. Muhle, M. Jansen; Solid. State Sci. 4 (2002) 1077.
- [20] J.C. Schon, Z. Cancarevic, M. Jansen; J. Chem. Phys. 121 (2004) 2289.
- [21] S.M. Alay-e-Abbas, N. Sabir, Y. Saeed, A. Shaukat; J. Alloy Compd. 503 (2010) 10.
- [22] S.M. Alay-e-Abbas, Y. Saeed, A. Shaukat; Int. J. Mod. Phys. B 25 (2011) 3911.
- [23] Y.N. Zhuravlev, A.B. Kosobutskii, A.S. Poplavnoi; Russ. Phys. J. 48 (2005) 138.
- [24] P. Azavant, A. Lichanot, M. Rérat; Acta Crystallogr. B 50 (1994) 279.

- [25] R.D. Eithiraj, G. Jaiganesh, G. Kalpana, M. Rajagopalan; *Phys. Satus Solidi B* 244 (2007) 1337.
- [26] W. Bührer, F. Altorfer, J. Mesot, H. Bill, P. Carron, H.J. Smith; *J. Phys. Condens. Matter* 3 (1991) 1055.
- [27] W. Bührer, H. Bill; *Helv. Phys. Acta* 50 (1977) 431.
- [28] A. Lichanot, E. Aprà, R. Dovesi; *Phys. Status Solidi (b)* 177 (1993) 157.
- [29] F. Kalarasse, B. Benecer; *Comput. Mater. Sci.* 50 (2011) 1806.
- [30] P. Hohenberg, W. Kohn; *Phys. Rev. B* 864 (1964) 136.
- [31] W. Kohn, L.J. Sham; *Phys. Rev. A* 1133 (1965) 140.
- [32] P. Giannozzi, S. de Gironcoli, P. Pavone, S. Baroni ; *Phys. Rev. B* 43 (1991) 7231.
- [33] S. Baroni, S. de Gironcoli, A. Dal Corso, P. Giannozzi ; *Rev. Mod. Phys.* 73 (2001)
- [34] P. Honenberg and W. Kohn, *Phys. Rev. B* 136, 867 (1964).
- [35] P.A..M Dirac, *Proc.Roy.Soc. (London)* 123,714 (1929).
- [36] M. Born and J.R. Oppenheimer, *Ann. Phys.* 87, 457 (1927).
- [37] D.R. Hartree, *Proc. Cambridge. Philos. Soc.*, 24, 328 (1928).
- [38] V.A. Fock, *Z. Phys.*, 15, 126 (1930).
- [39] E.P. Wigner, *Trans. Faraday Soc.*, 34, 678 (1938).
- [40] J.C. Slater, *Phys. Rev.* 81, 385 (1951).
- [41] M. Lévy, *Phys. Rev. A* 26, 1200 (1982).
- [42] W. Kohn and L.J. Sham, *Phys. Rev.* 140, 1133 (1965).
- [43] E.P. Wigner, *Trans. Faraday Soc.*, 34, 678 (1938).
- [44] S.H. Vosko, L. Wilk and M. Nussair, *Can. J. Phys.* 58, 1200 (1980).
- [45] J.P. Perdew and A. Zunger, *Phys. Rev. B* 23, 5048 (1981).
- [46] D.M. Ceperley and B.J. Alder, *Phys. Rev. Lett.* 45, 566 (1980).
- [47] U. von Barth and L. Hedin, *J. Phys. C* 5, 1629 (1972)
- [48] O. Gunnarson and B.I. Lundqvist, *Phys. Rev. B* 13, 4274 (1976).
- [49] J. P. Perdew and Y. Wang, *Phys. Rev. B* 45, 13244 (1993).
- [50] J.P. Perdew, in *electronic structure of solids* (P. Zieche, H. Echerig, Academic verlag, Berlin, 11 (1991)).
- [51] J.P. Perdew, J.A. Chevary, S.H. Vosko, K.A. Jackson, M.R. Perderson, D.J. Singh, C. Fiolhais, *Phys. Rev. B* 46, 6671 (1992).
- [52] J.P. Perdew, K. Burke and M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.* 77, 3865 (1996).
- [53] J.P. Perdew, K. Burke and M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.* 78, 1396 (1997).
- [54] A.D. Becke, *Phys. Rev. A* 38, 3098 (1988).

- [55] C. Lee, W. Yang and R.G. Parr, Phys. Rev. B 37, 785 (1988).
- [56] O.K. Andersen, phys. Rev., B12, 3060 (1975).
- [57] D.D. koelling, G.O. Arbman, J. Phys. F5, 2041 (1975).
- [58] J.C. Slater, Adv. Quantum Chem, 1, 35 (1964).
- [59] J.C. Slater, Quantum Theory of Molecules and Solids, Vol. 2, Chap. 8 (1965).
- [60] D. Singh, Phys. Rev, B43, 6388 (1991).
- [61] E. Sjöstedt, L. Nordström et D.J. Singh, Solid State Commun., 114, 15 (2000).
- [62] J. C. Slater, phys. Rev. 51, 846 (1937).
- [63] W. Khon, N. Rostiker, phys. Rev. 94, 1111 (1954).
- [64] P. Blaha, K. Schwarz, G. K. H. Madsen, D. Kvasnicka, and J. Luitz, Vienna University of Technology, Austria, 2001.
- [65] M. J. Mehl, Phys. Rev. 1347, 2493 (1993).
- [66] H. J. Monkhorst, J. D. Pack, Phys. Rev. B 13, 5188 (1976).
- [67] F. D. Murnaghan, Proc. Natt. Acad. Sci. USA 30, 244 (1944).
- [68] E.P. Wigner, Trans. Faraday Soc., 34, 678 (1938).
- [69] M.J. Mehl, B.M. Barry, D.A. Papaconstantopoulos, Intermetallic Compounds: Principle and Practice, Volume I: Principles, J.H. Westbrook and R.L. Fleischeir, eds., John Wiley and Sons (London, 1995), Ch. 9, p. 195-210.
- [70] R. Hill, Proc. Phys. Soc. London, 65, 350 (1952).
- [71] A. Reuss.Z. Angew. Math. Mech, 9, 49 (1929).
- [72] S. F. Pygh. Philos. Mag., 45, 823 (1954).
- [73] j.Haines,J.M.leger,G.Bocquillon,Annu.Rev.Mater.Res.31 (2001) 1.
- [74] M. A. Blanco, E. Francisco and V . Luaña, comput. Phys. Commun. 158, 57 (2004).
- [75] M.A.Blanco,E.Francisco,V.Luaña; GIBBS: Isothermal-Isobaric Thermodynamics of Solids from Energy Curves Using a Quasi-Harmonic Debye Model;Comput.Phys.Commun.158 (2004)57–72.
- [76] M.A. Blanco, A. Martin Pendas, E. Francisco, J.M. Recio, R. Franco; J. Molec., Struct.: THEOCHEM 368 (1996) 245.
- [77] M. Florez, J.M. Recio, E. Francisco, M.A. Blanco, A. Martin Pendas; Phys. Rev. B 66 (2002) 144112.
- [78] E. Francisco, J.M. Recio, M.A. Blanco, A. Martin Pendas; Costales. J. Phys. Chem. 102 (1998) 1595.
- [79] E. Francisco, M.A. Blanco, G. Sanjurjo; Phys. Rev. B 63 (2001) 094107.

- [80] J.P. Poirier, Introduction to the Physics of the Earth's Interior, vol. 39, Cambridge University Press, Oxford, 2000.
- [81] Hill; Proc. Phys. Soc. London A 65 (1952) 349.7
- [82] F.D. Murnaghan; Prot. Natl. Acad. Sci. U.S.A. 30 (1944) 244.
- [83] A.T. Petit, P.L. Dulong, Ann. Chem. Phys. 10, 395 (1981).
- [84] Debye, Ann. Phys. 39, 789 (1912).

# Conclusion générale

Dans ce travail, nous avons utilisé la méthode des ondes planes linéairement augmentées avec un potentiel total [FP-LAPW] implémentée dans le code de calcul WIEN2K, afin de calculer les propriétés structurales, élastiques et thermodynamiques à différentes pressions et températures des trois matériaux  $\text{Na}_2\text{X}$  ( $\text{X}=\text{S}$ ,  $\text{Se}$  et  $\text{Te}$ ) à structure anti- $\text{CaF}_2$  (anti-fluorite). Le potentiel d'échange et de corrélation est traité par l'approximation du gradient généralisé GGA associée à la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT).

A partir du calcul de l'énergie totale en fonction du volume, enregistrons que les propriétés structurales, telles que le paramètre de réseau, le module de compressibilité et sa dérivée pour les composées  $\text{Na}_2\text{S}$ ,  $\text{Na}_2\text{Se}$  et  $\text{Na}_2\text{Te}$  montrent que nos résultats s'accordent bien avec ceux observés dans les travaux théoriques et expérimentaux. En remarque aussi que l'approximation du gradient généralisé surestime le paramètre de réseau par rapport à l'expérience.

Les constantes élastiques  $C_{11}$ ,  $C_{12}$  et  $C_{44}$  de nos composées sont en bon accord avec ceux trouvés théoriquement.

Les grandeurs mécaniques trouvées montrent que nos matériaux sont fragiles et élastiquement isotropiques.

L'effet de pression sur les constantes élastiques  $C_{11}$ ,  $C_{12}$  et le module de compressibilité augmente avec l'augmentation de la pression pour les trois matériaux, par contre le  $C_{44}$  varie très faiblement en fonction de la pression.

L'effet de température sur les constantes élastiques  $C_{11}$ ,  $C_{12}$  et  $C_{44}$  diminue avec l'augmentation de la température.

Nous avons également étudié en fonction de la pression et de la température, le volume  $V$  de la cellule élémentaire et le module de compressibilité  $B$ , et en fonction de la



température le  $C_V$  et le  $C_p$  des trois composés en utilisant le modèle quasi-harmonique de Debye.

Le volume  $V$  de la cellule élémentaire diminue avec l'augmentation de la pression pour les trois composés.

Le module de compressibilité  $B$  pour les trois composés diminue avec l'augmentation de la température.

A température élevée, la capacité calorifique  $C_v(T)$  pour les composés  $\text{Na}_2\text{S}$ ,  $\text{Na}_2\text{Se}$  et  $\text{Na}_2\text{Te}$  tend vers la valeur limite de  $75 \text{ J/mol.K}$ , qualifiée d'approximation raisonnable de la valeur de  $C_v(T)$ .

Les variations de la dilatation thermique  $\alpha$  diminue avec l'augmentation de la pression à une température donnée

L'entropie  $S$  diminue avec la pression à une température donnée et augmente de façon monotone avec la température, à une pression fixe.

La variation de la température de Debye ( $\theta$ ) en fonction de la température et du volume montre que ( $\theta$ ) décroît linéairement avec l'augmentation de la température à différentes pressions. Tandis qu'à différente température la température de Debye ( $\theta$ ) décroît avec l'augmentation du volume.

En fin, on peut conclure que la méthode appliquée du premier principe (FP-LAPW), est une méthode très puissante, elle est exacte, et s'appliquée de la même façon pour tous les matériaux.

## Résumé

Nous avons effectué des calculs du premier principe de l'énergie totale sur les propriétés structurales, élastiques et thermodynamiques de la série des composés  $\text{Na}_2\text{S}$ ,  $\text{Na}_2\text{Se}$  et  $\text{Na}_2\text{Te}$ . Nous avons appliqué la méthode des ondes planes linéairement augmentées à tout électron plus orbitale localisé (*FP-LAPW+lo*) et qui est basée sur la théorie de la fonctionnelle de densité (*DFT*) en utilisant l'approximation du gradient généralisé (*GGA*). Le modèle quasi-harmonique de Debye, en utilisant l'ensemble des calculs de l'énergie totale en fonction du volume obtenus est appliqué pour étudier les effets thermiques de ces matériaux. Les effets de la température et de la pression sur les paramètres structuraux, la capacité calorifique, la dilatation thermique, l'entropie et la température de Debye sont déterminés à partir de la fonction de Gibbs du non-équilibre.

**Mots-clés:** FP-LAPW; DFT; GGA ; Coefficients de pression ; Propriétés thermiques.

## Abstract

We have carried out a first-principles total-energy calculations of structural, elastic and thermal properties for the compounds  $\text{Na}_2\text{S}$ ,  $\text{Na}_2\text{Se}$  et  $\text{Na}_2\text{Te}$ . We have applied the full-potential linearized augmented plane waves plus local orbital (*FP-LAPW+lo*) method based on the density functional theory (*DFT*) using the generalized gradient approximation (*GGA*). The quasi-harmonic Debye model, using a set of total energy versus volume calculations obtained with the *FP-LAPW+lo* method which is applied to study the thermal effects. Temperature and pressure effects on the structural parameters, heat capacities, thermal expansions, entropy and Debye temperatures are determined from the non-equilibrium Gibbs functions.

**Key-words:** FP-LAPW; DFT; GGA; Pressure coefficient ; Thermal properties.

## المخلص

قمنا بإجراء حسابات المبدأ الأول للطاقة الكلية لإيجاد الخصائص البنيوية، المرورية و الحرارية لسلسلة المواد  $\text{Na}_2\text{S}$ ,  $\text{Na}_2\text{Se}$  و  $\text{Na}_2\text{Te}$ . قمنا بتطبيق طريقة الأمواج المستوية المتزايدة خطيا بكل الالكترونات (*FP-LAPW+lo*) والتي تركز على نظرية كثافة الدالية (*DFT*) و باستعمال تقريب التدرج المعمم (*GGA*). نموذج ديبياي (Debye) الشبه منسجم و باستعمال مجموع حسابات الطاقة الكلية بدلالة الحجم المتحصل عليها بطريقة (*FP-LAPW+lo*) يطبق لدراسة الآثار الحرارية لهذه المواد. أثار درجة الحرارة و الضغط على الخصائص البنيوية، السعة الحرارية، التمدد الحراري، الأنتروبي و درجة حرارة ديبياي (Debye) يحصل عليهم من خلال دالة جيبس (Gibbs) لعدم التوازن.

**الكلمات-المفاتيح:** FP-LAPW، DFT، GGA، معاملات الضغط، الخصائص الحرارية.