



Université El Hadj Lakhdar Batna



## MEMOIRE

Présenté devant

La Faculté des Sciences

Département de Physique

Pour l'obtention du Diplôme de

### Magister en Physique

Option :

PHYSIQUE DES MATERIAUX METALLIQUES

ET SEMI-CONDUCTEURS

Par : **Sameh NOUI**

*Thème*

*ETUDE AB-INITIO DES PROPRIETES  
STRUCTURALES ET ELECTRONIQUES DES  
COMPOSES  
NaZnX (X=P, As et Sb)*

*Soutenu devant le jury le 19 Janvier 2012:*

M. El-Djemai BELBACHA	Pr.	U. Batna	President
Mme. Zoulikha CHARIFI	Pr.	U. M'sila	Rapporteur
M. Aissa BELGACEM-BOUZIDA	Pr.	U. Batna	Examineur
M. Hakim BAAZIZ	M.C.A	U. M'sila	Examineur
M. Yacine DJABALLAH	M.C.A	U. Batna	Examineur

## **Dédicace**

*A mon papa pour tous ce qu'il ma donné.*

*A ma mère pour tout son sacrifice*

*A celui qui ma soutenu et épaulé dans les galères, c'est a toi Smail que cette thèse est dédiée, Smail, ce travail te doit beaucoup ... Qu'il soit pour toit le témoignage de mon infinie reconnaissance pour ces années de compréhension et d'efforts communs.*

*A mes sœur Samira, Amal et Fouzia.*

*A Habib Allah, Abderahim et Dalia nos enfants, tout étonnés que leur maman est enfin terminé « sa Thèse »!*

## ***Remerciement***

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

Je suis très heureuse de témoigner de ma profonde estime à mon encadreur Mme **Zoulikha CHARIFI**, Maître de Conférences à l'Université de M'sila, je lui suis très reconnaissante de m'avoir fait bénéficier des ses compétences scientifiques et d'avoir proposé et dirigé ce travail. Je tiens à lui exprimer mon grand respect et mon admiration pour sa générosité et je la remercie de m'avoir orientée pour la réalisation de ce travail.

Je remercie vivement Monsieur **El-Djemaï BELBACHA**, Professeur à l'Université de Batna, qui m'a fait l'honneur de présider mon jury de thèse et juger mon travail ainsi que pour sa contribution à ma formation.

Je tiens à témoigner ma grande reconnaissance à Monsieur **Hakim BAAZIZ**, Maître de Conférences à l'Université de M'sila, pour avoir accepté de participer à ce jury, malgré ses nombreuses obligations, et pour son aide précieuse et sa grande générosité.

J'adresse mes sincères remerciements à Monsieur, **Aïssa BELGACEM BOUZIDA** Professeur à l'Université de Batna, d'avoir consacré une partie de son temps à l'examen de ce travail, pour sa contribution à ma formation.

Mes remerciements vont, également, à Monsieur **Yacine DJABALLAH**, Maître de Conférences à l'Université de Batna, d'avoir accepté de juger ce travail et de faire partie du jury.

Qu'il me soit permis de remercier chaleureusement « **Naceur Amal** » pour l'aide, qu'elle m'a apportée, Amal qui a été compétente toujours présente dans les moments de solitude et de souffrance, où l'on a terriblement besoin d'un petit mot, d'un petit geste de soutien moral ...  
merci pour tout Amal

Que tous ceux et celles qui m'ont aidé de près ou de loin durant toute ma formation, trouvent ici mes remerciements les plus vifs et ma reconnaissance la plus profonde.

# Sommaire

<i>Introduction générale</i>	1
<b><i>Chapitre I : Théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)</i></b>	
I.1. Introduction	4
I.2. L'équation de Schrödinger d'un solide cristallin	4
I.3. L'approximation de Born- Oppenheimer	5
I.4. L'approximation de Hartree	6
I.4.1. Formulation du potentiel effectif	7
I.4.2 L'équation d'onde dans l'approche de Hartree	8
I.5. L'approximation de Hartree – Fock	8
I.5.1. Le principe d'exclusion de Pauli	9
I.6. La théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)	11
I.6.1. L'approximation de Thomas-Fermi	11
I.6.2. L'approximation de Hohenberg et Kohn	12
I.6.3. Les équations de Kohn- ham	15
I.6.3.a. Solution des équations de Kohn- Sham	18
I.6.4. L'auto-cohérence dans les calculs	19
I.6.5. L'énergie d'échange-corrélation	20
I.7. L'approximation de la densité locale LDA	22
I.7.1. La méthode $X\alpha$	22
I.7.2. L'approximation de Ceperley et Alder	22
I.7.3. L'approximation de Hedin et Lunqvist	23
I.7.4. La généralité de l'approximation LDA(LSDA)	24
I.8. L'approximation de gradient généralisé GGA	25
I.8.1. L'approximation EV- _GGA	25
<b><i>Chapitre II : la méthode des ondes planes augmentées linéarisées (FP-LAPW)</i></b>	
II.1. Introduction	26
II.2. La méthode des ondes planes augmentées (APW)	27
II.3. La méthode des ondes planes augmentées linéarisées (FP-LAPW)	29
II.3.1. Les bases de la méthode (FP-LAPW)	29
II.4. Les rôles des énergies de linéarisation $E_l$	29
II.5. Constructions des fonctions radiales	30
II.5.1. Les fonctions radiales non relativistes	30
II.5.2. Les fonctions radiales relativistes	31

II.6. Résolution de l'équation de Poisson	33
II.7. Amélioration de la méthode (FP-LAPW)	34
II.7.1. Les fenêtres d'énergie multiples	34
II.7.2. Développement en orbital local	35
II.8. Traitement des effets de spin-orbit	35
II.9. Wien2k	36

### *Chapitre III : Résultats et discussions*

III.1. Introduction	38
III.2. La structure cristalline des composés NaZnX (X=P, As, et Sb)	38
III.3. Détail de calcul	40
III.4. Les propriétés structural des composés NaZnX (X=P, As et Sb)	41
III.4.1. Détermination des paramètres structuraux des composés NaZnX (X=P, As et Sb) dans les phases tétragonale , Alpha, Béta et Gamma	41
III.4.2. Étude de la stabilité des composés ternaires NaZnX (X = P, As et Sb) dans les phases tétragonale $\alpha$ , $\beta$ et $\gamma$	55
III.4.3. Transformation structurale des phases ternaires à haute pression	57
III.5. Les propriétés électroniques des composés NaZnX (X=P, As, et Sb)	63
III.5.1. La Structure de bandes des composés NaZnx (X=P, As et Sb)	63
III.5.2. La densité d'états électronique des composés NaZnX (X = P, As et Sb)	81
III.5.3. La Densité de charge des composés NaZnX (X=P, As, et Sb)	96
<i>Conclusion générale</i>	103
<i>Références bibliographique</i>	

# **Introduction Générale**

La civilisation humaine a toujours été étroitement liée à l'utilisation des matériaux, rien n'en témoigne plus que le fait que l'histoire de l'homme soit classifiée selon le développement de ses connaissances. Nous sommes passés par l'âge de pierre, l'âge de bronze, l'âge de fer et nous pouvons nous permettre d'appeler notre âge l'âge des semi-conducteurs

En effet, même si nous l'oublions la plupart du temps, la technologie qui nous entoure, à laquelle nous nous sommes si familiarisés et qui détermine les grandes lignes de notre mode de vie, n'a connu une poussée aussi éminente que depuis que l'homme a appris à se servir des propriétés innombrables de ces matériaux. Ainsi, ces derniers ont occupé les premières pages des revues scientifiques, jetant de l'ombre sur le pétrole et le charbon qu'ils les ont occupés durant plusieurs siècles

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

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

La première différence que l'on peut constater entre les matériaux c'est la nature de leurs liaisons (covalentes, ioniques, métalliques, ...). Les premières approches ont alors évidemment cherché à modéliser cette dernière à l'échelle atomique. Ceci a donné naissance à un grand nombre d'approches classiques empiriques, semi-empiriques ou ab-initio.

Cependant, si le but est de déterminer les propriétés électroniques et optiques, le cristal ne doit pas être décrit par un simple système d'atomes, mais il s'avère indispensable de tenir compte des électrons, et ainsi de traiter un système d'ions et d'électrons en interaction. Toute la difficulté réside dans le fait qu'un tel système ne peut être décrit par les lois de Newton classiques, mais il est régi par la mécanique quantique, autrement dit par l'équation de Schrödinger.

Les premières méthodes «quantiques» développées dans ce but, sont celles de Hartree et de Hartree-Fock [1,2]. Moyennant certaines approximations, on transforme la fameuse équation de Schrödinger en un système d'équations que l'on peut résoudre numériquement. Ces méthodes souffrent cependant de deux inconvénients : elles nécessitent un calcul énorme pour un solide, et surtout, elles omettent la corrélation électronique, qui est la principale caractéristique du comportement quantique des électrons. Ces problèmes ont pu être contournés avec l'avènement de la théorie de la fonctionnelle de densité «DFT» qui est basé sur les deux théorèmes de Hohenberg et Kohn (1964) [3], où l'équation de Schrödinger est remplacé par une autre équivalente mais ayant pour seule variable la densité électronique.

L'approximation de la densité locale LDA [4], avec ses extensions relativement récentes GGA [5] et EV-GGA [6], a apporté la solution qui permet aux méthodes quantiques, dites aussi méthodes du premier-principe, de se développer et d'arriver à un stade très élaboré.

Il est possible actuellement de calculer l'énergie totale, la structure de bandes et toutes les propriétés qui en découlent, avec une précision très satisfaisante. Dans la pratique, pour déterminer l'énergie totale dans le cadre de la DFT, il est nécessaire de passer par la résolution auto-cohérente et d'une forme approximative du potentiel d'échange-corrélation d'un système d'équations, dites équations de Kohn et Sham [7]. La procédure nécessite le choix d'un potentiel ionique et d'une base de fonctions d'onde et une forme approximative du potentiel d'échange-corrélation qui serviront à développer les fonctions propres de l'Hamiltonien lors de la résolution du système d'équations.

Parmi les méthodes *ab-initio* les plus connues est les plus utilisables, on cite la méthode des ondes planes augmentées linearisées (FP-LAPW) utilisée pour le calcul des propriétés physiques des matériaux. Elle est restée de loin la plus utilisée et la plus efficace pendant plusieurs années. D'ailleurs, son avantage réside dans le fait qu'elle peut traiter un grand nombre d'atomes. Ce dernier atteint actuellement une dizaine de centaines et pourrait atteindre une centaine de milliers dans les prochaines années. Contrairement aux méthodes empiriques qui utilisent des valeurs expérimentales pour ajuster les paramètres de départ, la méthode des ondes planes augmentées linearisées (FP-LAPW) dans le cadre de la DFT n'utilise que les propriétés intrinsèques des matériaux.

L'objet du travail est l'étude des propriétés structurales et électroniques des semi-conducteurs NaZnP, NaZnAs et NaZnSb dans les phases tetragonale du type Cu<sub>2</sub>Sb [8,9], cubique  $\alpha$ ,  $\beta$  et  $\gamma$  respectivement du type Zinc-blende [8,10.11], ainsi que la stabilité de leurs structures cristallines.

Les composés NaZnP, NaZnAs et NaZnSb appartiennent au group (AI BII CV) dans le tableau périodique, ils sont des semi-conducteurs qui appartiennent à la classe des composés tétraédrique reconnus comme des matériaux prometteurs pour plusieurs applications technologique tel que les applications photovoltaïques dans les domaines: spatial (satellites, navettes, ...) dans les habitations isolées (pompage d'eau, réfrigération, éclairage, ...), industrie isolée, comme des générateurs photovoltaïques utilisés dans les télécommunications (station relais pour TV, radio, téléphonie, émetteur -récepteur, ...) et peuvent aussi être utilisé pour d'autres application telles que: la protection cathodique, systèmes silencieux ou sans vibration, éclairage, balises et signaux pour navigation, équipement de monitoring, télémétrie, [8], [12-17]article.

Ce travail est subdivisé en trois chapitres, dans le premier nous exposons un rappel sur les fondements de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT), et l'approximation de la densité locale (LDA) et la densité du gradient généralisé (GGA). Dans le deuxième chapitre Nous rappelons le principe de la méthode des ondes planes augmentées linearisées (FP-LAPW.). Le troisième chapitre est consacré à la présentation des résultats de nos calculs des propriétés structurales tel que (le paramètre de réseau, module de rigidité et sa dérivée), la stabilité des composés NaZnX (X=P, As, et Sb), et des propriétés électroniques tel que (structure des bandes, densité d'états électronique et la, densité de charge).

Finalement, on termine par une conclusion générale qui regroupe tous les principaux résultats de ce travail.

# **Chapitre I**

## **Théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)**

## I.1. Introduction

La physique de la matière condensée et la science des matériaux sont concernées fondamentalement à la compréhension et l'exploitation des propriétés des systèmes d'électrons et de noyaux atomiques interagissant. Ceci est bien connu depuis le développement de la mécanique quantique. Avec ceci vient la reconnaissance qu'au moins presque toutes les propriétés des matériaux peuvent être étudiées par des outils de calcul convenable pour résoudre ce problème particulier de la mécanique quantique.

Malheureusement, les électrons et les noyaux qui composent les matériaux constituent un système à plusieurs corps fortement interagissant et ceci rend la résolution de l'équation de Schrödinger extrêmement difficile, et comme l'a déclaré Dirac (en 1929) le progrès dépend du développement des techniques approximatives suffisamment précises. Ainsi le développement de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) Pour décrire un matériau. Il faut savoir ces propriétés (électroniques, structurales, optiques,...). Et cela implique la connaissance des interactions entre les électrons et ions qui le constituent. Mais dans ce cas, la mécanique classique s'avère être insuffisante et il faut faire appel à la mécanique quantique dont la base est la résolution de l'équation de Schrödinger [18].

## I.2. L'équation de Schrödinger d'un solide cristallin :

Tout corps cristallin peut être considéré comme un système unique composé de particules légères (électrons) et lourds (noyaux). L'état stationnaire des particules est décrit par l'équation de Schrödinger [18]:

$$H\psi = E\psi \quad (I-1)$$

Où H est l'Hamiltonien du cristal qui contient tous les termes d'énergie (énergie cinétique et potentielle), aussi bien ceux apportés par les noyaux que ceux apportés par les électrons. E est l'énergie totale du cristal, et  $\psi$  est la fonction d'onde du système, elle contient toute l'information du système.

$$\psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \vec{r}_3, \dots, \dots, \dots, \vec{r}_{N_e}, \vec{R}_1, \dots, \vec{R}_{N_\alpha}) \quad (I-2)$$

$\vec{r}_i$   $i = 1 \dots N_e$  représente les coordonnées des électrons,  $N_e$  est le nombre d'électrons et  $\vec{R}_i$   $i = 1 \dots N_\alpha$  sont les coordonnées des noyaux,  $N_\alpha$  est le nombre d'atomes dans le système. L'opérateur Hamiltonien comprend toutes les formes d'énergie notamment:

1- L'énergie cinétique totale des électrons:

$$T_e = \sum_{i=0}^{N_e} T_i = \sum_{i=0}^{N_e} \left( \frac{-\hbar^2 \Delta_i}{2m} \right) \quad (I-3)$$

Avec  $m$  : la masse de l'électron.

2- L'énergie cinétique totale des noyaux:

$$T_z = \sum_{\alpha} T_{\alpha} = \sum_{\alpha=0}^{N_{\alpha}} \left( \frac{-\hbar^2 \Delta_{\alpha}}{2M_{\alpha}} \right) \quad (I-4)$$

Avec  $M_{\alpha}$  la masse du noyau.

3- L'énergie d'interaction des électrons deux par deux:  $|\vec{r}_i - \vec{r}_j|$

$$U_e = \frac{1}{2} \sum_{i,j \neq i} \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} = \frac{1}{2} \sum_{j \neq i} U_{ij} \quad (I-5)$$

L'énergie d'interaction des noyaux deux par deux:

$$U_z = \frac{1}{2} \sum_{\alpha \neq \beta}^k \frac{Z_{\alpha} Z_{\beta} e^2}{|\vec{R}_{\alpha} - \vec{R}_{\beta}|} = \frac{1}{2} \sum_{\alpha \neq \beta}^k U_{\alpha\beta} \quad (I-6)$$

$Z_{\alpha}$  et  $Z_{\beta}$  sont les nombres atomiques des noyaux  $\alpha$  et  $\beta$

4- L'énergie d'interaction noyaux-électrons:

$$U_{ez} = - \sum_{i=1}^{N_e} \sum_{\alpha=1}^{N_{\alpha}} \frac{Z_{\alpha} e^2}{|\vec{r}_i - \vec{R}_{\alpha}|} = \sum_{i=1}^{N_e} \sum_{\alpha=1}^{N_{\alpha}} U_{i\alpha} \quad (I-7)$$

L'équation de Schrödinger pourra donc être représentée sous la forme:

$$(T_e + T_z + U_e + U_z + U_{ez})\psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{R}_1, \vec{R}_2, \dots) = E\psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{R}_1, \vec{R}_2, \dots) \quad (I-8)$$

Cette équation contient  $3(Z+1)N_{\alpha}$  variables, et puisque on trouve dans un  $\text{cm}^3$  d'un solide cristallin près de  $10^{22}$  atomes, il est plus qu'évident que l'on ne saurait obtenir une solution car il s'agit d'un problème à N corps qui n'est résolu qu'en moyennant un certain nombre d'approximations, la première c'est l'approximation de Born-Oppenheimer (approximation adiabatique)

### 1.3. L'approximation de Born-Oppenheimer :

Elle consiste à découpler le mouvement des noyaux de celui des électrons, elle est justifiée par le fait que la masse des noyaux est beaucoup plus supérieure à celle des électrons. Ces électrons se trouvent à tout moment dans l'état fondamental correspondant à la position courante des noyaux, c.-à-d. pour des particules aussi rapides que le sont les électrons ce sont les positions instantanées des noyaux qui importent. Quand aux noyaux,

leur mouvement ne pourra être affecté par la position instantanée de chacun des électrons, ce n'est que la moyenne des mouvements de l'ensemble des électrons qui peut avoir de l'importance [19].

L'hypothèse la plus grossière que l'on pourrait faire est celle qui imposerait que les noyaux atomiques soient immobiles. En adoptant cette hypothèse, on simplifie notablement l'équation de Schrödinger, puisque l'énergie cinétique des noyaux devient nulle, l'énergie d'interaction des noyaux devient constante, mais que l'on peut rendre nulle par un choix convenable de l'origine.

Compte tenu de ce que  $T_z = 0$  et  $U_z = 0$  nous pouvons définir une fonction d'onde  $\psi_e$  comme fonction d'onde des électrons, et un nouveau Hamiltonien, c'est l'Hamiltonien des électrons qui est donnée par :

$$H_e = T_e + U_e + U_{ez} \quad (I-9)$$

L'équation de Schrödinger électronique peut s'écrire alors comme suit :

$$H_e \psi_e = E_e \psi_e \quad (I-10)$$

$$\left[ \sum_{i=0}^{N_e} \left( \frac{-\hbar^2 \Delta_i}{2m} \right) + \frac{1}{2} \sum_{j \neq i} \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} - \sum_{i=1}^{N_e} \sum_{\alpha=1}^{N_\alpha} \frac{Z_\alpha e^2}{|\vec{r}_i - \vec{R}_\alpha^0|} \right] \psi_e(\vec{r}, \vec{R}_\alpha^0) \quad (I-11)$$

$$= E_e(R_\alpha^0) \psi_e(\vec{r}, \vec{R}_\alpha^0)$$

Dans cette équation comme dans l'expression de  $\psi_e$  le  $\vec{R}_\alpha^0$  figure non plus comme une variable mais plutôt comme un paramètre.

$E_e$  : représente l'énergie des électrons qui se meuvent dans le champ créé par des noyaux fixes.

Cette approximation réduit de manière significative le nombre de variables nécessaires pour décrire la fonction  $\psi$ . En outre, tous les termes de l'Hamiltonien impliquant les noyaux sont éliminés. Cette approximation ne suffit cependant pas à elle seule à résoudre l'équation de Schrödinger, à cause de la complexité des interactions électron -électron. C'est pourquoi elle est très souvent couplée à l'approximation de Hartree-Fock

#### 1.4.1 .L'approximation de Hartree

Les simplifications résultantes de l'approximation de Born-Oppenheimer montrent que la fonction d'onde des électrons satisfait à l'équation (I.10).

Cette dernière équation ne peut elle non plus; être résolue à moins de la réduire à

Une équation concernant une seule particule; il faut donc trouver un moyen qui permettrait de tenir compte des interactions entre les électrons. Tout en substituant un système d'électrons indépendant à un système d'électrons en interaction [1].

Supposons que nous pouvons trouver un champ qui crée à l'emplacement de l'électron  $i$  un champ identique à celui produit par tous les autres électrons et désignons par  $\Omega_i$  l'énergie potentielle de l'électron dans ce champ. Il est évident que cette énergie ne dépend que des coordonnées de l'électron  $i$  considéré,  $\Omega_i = \Omega_i(\vec{r}_i)$ .

L'énergie d'interaction de toutes ces paires d'électrons du cristal peut être mise sous la forme d'une somme des termes  $\Omega_i$  :

$$\frac{1}{2} \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{j \neq i} \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} \rightarrow \sum_{i=1}^{N_e} \Omega(\vec{r}_i) \quad (I-12)$$

L'énergie potentielle  $\Omega(\vec{r}_i)$  d'un électron  $i$  dépend non seulement des mouvements de tous les autres électrons, mais indirectement de son propre mouvement. On peut déduire que le champ  $\Omega(\vec{r}_i)$  non seulement détermine le mouvement de l'électron ( $i$ ) ; mais il est à son tour une fonction.

Admettant que la valeur de ce champ soit déjà déterminée, nous pourrions alors mettre Hamiltonien  $H_e$  sous la forme

$$H_e = \left[ \sum_{i=1}^{N_e} \left( \frac{-\hbar^2 \Delta_i}{2m} \right) + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j}^{N_e} U_{ij} + \sum_{i\alpha} U_{i\alpha} \right] = \sum_{i=1}^{N_e} \left( \frac{-\hbar^2 \Delta_i}{2m} \right) + \sum_{i=1}^{N_e} \Omega_i(\vec{r}_i) + \sum_{i=1}^{N_e} \left( \sum_{\alpha=1}^{N_\alpha} U_{i\alpha} \right) = \sum_{i=1}^{N_e} H_i \quad (I-13)$$

Où :  $H_i$  l'Hamiltonien correspondant à l'électron  $i$  :

$$H_i = \left( \frac{-\hbar^2 \Delta_i}{2m} \right) + \Omega_i(\vec{r}_i) + U_i(\vec{r}_i) \quad (I-14)$$

#### I.4.1. formulation du potentiel effectif

Dans (I.14) le potentiel  $U_i(\vec{r}_i)$  du à l'interaction des électrons-noyaux. [1].

Dans l'approximation de Hartree on considère que les autres électrons forment une distribution de charge négative  $\rho(\vec{r}')$  c'est -à- dire que l'électron se déplace dans un potentiel électrostatique moyen  $V_H(\vec{r})$  provenant de l'ensemble des électrons voisins, le potentiel résultant est exprimé par le terme direct, ce dernier effet est plus délicat à prendre en compte [1] :

$$U_i(\vec{r}_i) = -Ze^2 \sum_R \frac{1}{|\vec{r}_i - \vec{R}_\alpha|} \quad (I-15)$$

$U_i(\vec{r}_i)$ : Le potentiel qui subit l'électron  $i$  dans le champ de tous les noyaux  $\alpha$ .

$$\Omega_i(\vec{r}_i) = V_H(\vec{r}_i) = -e \int d\vec{r}' \rho(\vec{r}') \frac{1}{|\vec{r} - \vec{r}'|} \quad (I-16)$$

$\Omega_i(\vec{r}_i)$  : C'est potentiel de Hartree.

Enfin on exprime le potentiel effectif comme la somme de ces deux contributions:

$$V_{eff}(\vec{r}) = \Omega_i(\vec{r}_i) + U_i(\vec{r}_i) \quad (I-17)$$

Le terme (I.15) est à un seul centre en  $r$ , alors que (I.16) est à deux centre en  $r$  et  $r'$ . Nous en verrons la conséquence dans les approches suivantes.

#### I.4.2.L'équation d'onde dans l'approche de Hartree :

Avec le potentiel effectif exprimé en (I.17), l'équation de Schrödinger pour un électron indépendant  $i$  s'écrit

$$\frac{-\hbar^2}{2m} \nabla^2 \psi_i(\vec{r}) + V_{eff}(\vec{r}) \psi_i(\vec{r}) = E_i \psi_i(\vec{r}) \quad (I-18)$$

Les fonctions propres résultantes de la solution permettent de calculer une nouvelle densité électronique:

$$\rho(\vec{r}) = \sum_i \psi_i^*(\vec{r}) \psi_i(\vec{r}) \quad (I-19)$$

Ceci sous-tend bien le cycle auto-cohérent, puisque la fonction d'onde et la densité électronique (et donc le potentiel) sont interdépendantes. Un grand mérite de cette approche est donc d'avoir proposé une solution auto-cohérente au problème du système électronique.

#### 1.5. 1. L'approximation de Hartree-Fock :

Le système électronique dans l'approximation de Hartree est incomplètement d'écrit. Ainsi peut-on présenter la déférence entre l'énergie du système multiélectronique réel et celle obtenue dans l'approximation de Hartree comme celle qui représente le restant des interactions électroniques. Une des interactions ainsi manquantes est l'échange [1,2]. C'est l'effet qui exprime l'antisymétrie de la fonction d'onde par rapport à l'échange des coordonnées de n'importe quels deux électrons menant à décrire le système à  $N$  corps (électrons) par l'égalité :

$$\psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \vec{r}_3, \dots, \vec{r}_i, \dots, \vec{r}_j, \dots, \vec{r}_{N_e}) = -\psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \vec{r}_3, \dots, \vec{r}_j, \dots, \vec{r}_i, \dots, \vec{r}_{N_e}) \quad (I-20)$$

Où

$\psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \vec{r}_3, \dots, \vec{r}_i, \dots, \vec{r}_j, \dots, \vec{r}_{N_e})$  est la fonction d'onde du système à  $N$  corps résultant de la combinaison linéaire de fonctions mono électroniques.

### I.5.1. Le principe d'exclusion de Pauli et l'échange

Le principe d'exclusion de Pauli est la cause directe de cette antisymétrie. La conséquence essentielle est que le mouvement des paires d'électrons de même spin est corrélé [21]. On peut montrer l'antisymétrie de la fonction d'onde par une séparation spatiale entre les électrons de même spin d'un système à  $N$  électrons et cette fonction d'onde décrite par une combinaison linéaire de fonctions mono-électroniques avec en plus la prise en compte de l'antisymétrie de l'ensemble. Ceci ne peut être obtenu avec un produit de fonctions comme celui donné dans l'équation (I.1). Une généralisation permettant d'incorporer l'antisymétrie est assurée en remplaçant les fonctions d'onde de Hartree par un déterminant de Slater [22]

$$\psi(\vec{r}_1\vec{\sigma}_1, \vec{r}_2\vec{\sigma}_2, \dots, \vec{r}_{N_e}\vec{\sigma}_{N_e}) = \frac{1}{\sqrt{N_e!}} \begin{vmatrix} \psi_1(\vec{r}_1\vec{\sigma}_1) & \psi_1(\vec{r}_2\vec{\sigma}_2) & \dots & \dots & \dots & \psi_1(\vec{r}_{N_e}\vec{\sigma}_{N_e}) \\ \psi_2(\vec{r}_1\vec{\sigma}_1) & \psi_2(\vec{r}_2\vec{\sigma}_2) & \dots & \dots & \dots & \psi_2(\vec{r}_{N_e}\vec{\sigma}_{N_e}) \\ \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots \\ \psi_{N_e}(\vec{r}_1\vec{\sigma}_1) & \psi_{N_e}(\vec{r}_2\vec{\sigma}_2) & \dots & \dots & \dots & \psi_{N_e}(\vec{r}_{N_e}\vec{\sigma}_{N_e}) \end{vmatrix} \quad (I-21)$$

Où  $N_e$  est le nombre d'électrons,  $S$  (le spin) représente  $\sigma_i$  et  $\psi_i$  est la fonction d'onde mono-électronique qui dépend des coordonnées spatiales  $\vec{r}_i$  du spin des électrons  $\sigma_i$ .

Ce déterminant comprend des fonctions d'onde mono-électroniques comme combinaison linéaire de toutes les fonctions de Hartree dans lesquelles des permutations de  $\vec{r}_i$  modulées par des poids  $\pm 1$  sont effectuées de manière à obéir à la règle d'exclusion de Pauli (I.22). Suivant une procédure variationnelle les équations de Hartree-Fock [1, 2]:

$$\begin{aligned} \frac{-\hbar^2}{2m} \nabla^2 \psi_i(\vec{r}) + V_N(\vec{r})\psi_i(\vec{r}) + V_H(\vec{r})\psi_i(\vec{r}) - \sum_j \int \frac{d\vec{r}'}{|\vec{r} - \vec{r}'|} \psi_j^*(\vec{r}')\psi_j(\vec{r})\psi_j^*(\vec{r}) \\ = E_e \psi_e(\vec{r}) \end{aligned} \quad (I-22)$$

Les équations de Hartree-Fock (I.22) diffèrent de celles de Hartree par le terme d'échange (dernier terme avant le signe d'égalité) Avec une forme intégrale d'opérateur, il est non linéaire en  $\Psi_i$ : La complexité ajoutée par la prise en compte de l'échange est considérable. Elle rend les calculs de type Hartree-Fock difficiles à mener pour des systèmes dépassant les petits ensembles de molécules.

On voit donc que l'Hamiltonien mono-électronique contient un terme qui décrit l'interaction coulombienne classique entre électrons (terme de Hartree) et un terme purement quantique (terme d'échange) qui résulte de l'application du principe de Pauli, ce terme qui est attractif atténue le caractère répulsif des interactions coulombiennes entre électrons [22]. Il traduit le fait que deux électrons de même spin ne peuvent occuper la même position. Ainsi chaque électron est entouré d'un trou d'échange qui maintient les autres électrons à une certaine distance, ce qui diminue la répulsion coulombienne qui est

une fonction décroissante de la distance entre particules ayant une charge de même signe. L'approximation d'Hartree-Fock permet donc d'aborder le problème à N corps comme un problème à un seul corps ; dans lequel chaque électron est soumis à un potentiel effectif qui est en partie généré par les autres électrons. C'est pourquoi il faut résoudre l'équation de Schrödinger de façon auto cohérente à partir d'un ensemble d'états initiaux ; pour cela on procède de la façon suivante :

- a) On suppose une distinction spatiale des électrons, ce qui détermine l'énergie d'interaction entre électrons ainsi que le potentiel de Hartree en tout point de l'espace.
- b) On résout de façons cohérentes les équations mono électroniques (I.12)
  - Pour cela on choisit une base initiale d'orbitales, généralement des orbitales atomiques ou ondes planes, à l'aide de cette base on calcule les potentiels d'interaction  $V_H(\vec{r})$  et  $V_x(\vec{r})$  que l'on introduit dans les équations mono électronique.
  - La résolution, des équations mono électroniques est alors possible et fournit une deuxième fonction mono électroniques à partir desquelles on réévalue les termes  $V_H(\vec{r})$  et  $V_x(\vec{r})$ .
  - On réitère la procédure jusqu'à ce que l'on obtienne une fonction, mono électroniques ainsi que les valeurs propres qui n'évoluent plus (valeurs stationnaires).
- c) On calcule alors l'énergie totale du système d'atomes de façon à minimiser cette énergie totale.

Cette méthode qui est assez lourde, n'est pas pour autant exacte. En effet l'état fondamental correspond à un minimum global sur un ensemble de fonction beaucoup plus étendues que celui couvert par un déterminant de Slater [22]. Ainsi en utilisant la fonction d'essai (I.22) on ne peut espérer qu'à obtenir une borne supérieure de l'énergie de l'état fondamental. On montre néanmoins que l'on s'approche graduellement de l'état fondamental en écrivant  $\Psi$  comme une somme de déterminants de Slater Cela rendrait le calcul très lourd du point de vue numérique. C'est pourquoi la méthode de la fonctionnelle de densité est souvent utilisée car elle simplifie considérablement et de manière étonnante les calculs.

## I.6. La théorie de la fonctionnelle de la densité :

Le concept fondamental de la théorie de la fonctionnelle de densité DFT et que l'énergie d'un système électronique peut être exprimé en fonction de la densité ainsi le problème à  $(n)$  électrons est étudié dans l'espace de  $\rho(\vec{r})$  qui est de dimension 3 au lieu de l'espace de la fonction d'onde  $\Psi$ . C'est en fait une idée ancienne datant principalement des travaux de Thomas-Fermi, (1927) [23, 24].

L'utilisation de la densité électronique comme variable fondamentale pour décrire les propriétés du système a toujours existé. Notons cependant que la DFT a réellement été établie avec les théories fondamentales exactes de Hohenberg-Kohn en 1964 qui relient l'énergie de l'état fondamental et sa densité de façon unique.

### I.6.1 L'approximation de Thomas-Fermi :

Thomas et Fermi ont indépendamment démontré dans les années vingt que l'on pouvait utiliser la densité électronique  $\rho(\vec{r})$  comme variable centrale pour résoudre l'équation de Schrödinger [23, 24]. La théorie de Thomas et Fermi est une véritable, théorie de la fonctionnelle de la densité. en ce sens que toutes ces contributions à l'énergie électronique totale (cinétique aussi bien qu'électrostatique) sont exprimées en termes de la densité électronique, elle subdivise le système inhomogène en petites boîtes en volumes élémentaires  $d^3r$ , dans lesquelles les électrons ont un comportement d'un gaz homogène de densité constante

L'énergie de l'état fondamental  $E^{TF}$  s'obtient en minimisant suivant  $\rho$  [21] :

$$E^{TF}(\rho) = A_0 \int_{R^3} \rho(\vec{r})^{5/3} d\vec{r} + \int_{R^3} V(\vec{r})\rho(\vec{r}) d\vec{r} + \frac{1}{2} \int \int_{R^3 R^3} \frac{\rho(\vec{r})\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r} d\vec{r}' \quad (I-23)$$

Avec  $A_0$  est une constante.

Le premier terme serait l'énergie exacte d'un gaz d'électrons non interagissant. Lorsque l'on considère un système avec noyau [19], il devient alors nécessaire d'introduire une correction. Ce que fait Von Weizsäcker en 1935 permettant ainsi la stabilité des molécules [21].

$$E^{TFW} = E^{TF}[\rho] + A_2 \int_{R^3} |\nabla\sqrt{\rho}|^2 d\vec{r} \quad (I-24)$$

Cette idée forme la base de la méthode de Thomas-Fermi, il considère un système d'électrons en interaction dans un champ de Coulomb  $V(\vec{r})$  générée par un ensemble de noyaux fixés.

L'énergie totale du système se constitue de:

- ✓ L'énergie cinétique des électrons.
- ✓ Leur interaction coulombienne.
- ✓ Leur interaction avec noyaux.
- ✓ L'énergie d'échange et corrélation.

Pour simplifier l'écriture de cette énergie totale, la théorie a fait une approximation très draconienne, et représente l'énergie cinétique par l'énergie cinétique d'un gaz d'électron uniforme.

On sait que l'énergie cinétique par unité de volume dans un tel gaz dépend seulement de la densité  $\rho$  des électrons donnée comme suit [23, 24]:

$$E = 3(3\pi^2)^{\frac{2}{3}} \hbar^2 \rho^{\frac{3}{5}} / 10m \quad (I-25)$$

### I.6.2. L'approximation de Hohenberg et Kohn :

La théorie de la fonctionnelle de la densité électronique a été développée en deux temps, en 1964 et en 1965 par Hohenberg et Sham ; elle consiste à réduire le problème à plusieurs corps en un problème à un seul corps dans un champ effectif prenant en compte toutes les interactions et fournit une base théorique principale pour le calcul de la structure de Bandes, son idée fondamentale est que les propriétés exactes du système fermé, formé de noyaux positionnés dans des sites fixes. Malgré sa formulation exacte du système électronique, la DFT ne prétend pas à calculer la vérité.

L'Hamiltonien générale est écrit dans l'approximation de Born-Oppenheimer en négligeant les interactions entre les cœurs d'atomes. Il est composé de trois parties: L'énergie cinétique, le potentiel et l'interaction de Hartree.

$$H = T + V + U \quad (I-26)$$

$$T = - \sum_{i=1}^n \nabla_i^2 \quad (I-27)$$

$$V = \sum_{i=1}^n V_{ext}(\vec{r}_i) \quad (I-28)$$

$$U = \sum_{i \neq j}^n V_{el-el}(|\vec{r}_i - \vec{r}_j|) \quad (I-29)$$

$$V_{el-el}(\vec{r}_i - \vec{r}_j) = \left[ \frac{1}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} \right] = \frac{1}{r_{ij}} \quad (I-30)$$

Les deux premiers termes (cinétique et potentiel) sont à un seul centre alors que le troisième terme (interaction coulombienne) est à deux centres. Cette remarque verra son importance dans la suite du développement.

**Théorème 1 :**

L'énergie totale de l'état fondamental  $E$  est une fonctionnelle unique de la densité des particules [3]. Par un potentiel externe  $V_{\text{ext}}(\vec{r})$  donné.

Ce théorème signifie qu'il suffit de connaître seulement la densité électronique pour déterminer toutes les fonctions d'onde. C'est le résultat fondamental de la théorie de la fonctionnelle de la densité DFT

En conséquence, l'énergie totale  $E$  d'un système d'électrons en interaction dans un potentiel extérieur est représentée comme une fonctionnelle de la densité électronique de l'état fondamental, comme suit :

$$E[\rho(\vec{r})] = F[\rho(\vec{r})] + \int \rho(\vec{r})V_{\text{ext}}(\vec{r}).d^3r \quad (I-31)$$

$$F(\rho) = \langle \varphi | u + T | \varphi \rangle \quad (I-32)$$

$T$  et  $u$  sont respectivement l'énergie cinétique et l'interaction inter particulaire qui ne dépend pas du potentiel extérieur.

On fait appel à l'approximation de Hartree, on trouve:

$$F[\rho] = T[\rho(\vec{r})] + \frac{1}{2} \cdot \frac{\int \int \rho(\vec{r})\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} .d^3r d^3r' + E_{xc}[\rho(\vec{r})] \quad (I-33)$$

$F[\rho(\vec{r})]$ : est une fonctionnelle universelle inconnue a cause du 3<sup>ème</sup> terme de l'égalité  $E_{xc}[\rho(\vec{r})]$ .

Touts les autres quantités peuvent être calculés exactement parce qu'elles correspondent a un terme précédemment d'écrits (I.30) pour la partie énergie cinétique  $T[\rho(\vec{r})]$  et celle de répulsion coulombienne (terme Hartree) :

$$E_{ee} = \frac{1}{2} \frac{\int \int \rho(\vec{r}) \cdot \rho(\vec{r}')}{|\vec{r}_1 - \vec{r}'_2|} .d^3r .d^3r' \quad (I-34)$$

Le troisième terme de l'égalité dans (I-33) c'est L'énergie d'échange corrélation  $E_{xc}[\rho(r)]$  apparaît comme la différence entre la vraie énergie cinétique et celle d'un gaz d'électrons sans interaction et celle de Hartree, d'autre part, comprenant ainsi toutes les contributions multi corps.

**Théorème 02 :**

La fonctionnelle de l'énergie totale de tout système à plusieurs particules possède un minimum qui correspond à l'état fondamental et à la densité des particules de l'état fondamental [3]

$$E(\rho_0) = \text{Min. } E(\rho) \quad (I-35)$$

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

$$\left. \frac{\delta E[\rho(\vec{r})]}{\delta \rho(\vec{r})} \right|_{\rho_0} = 0 \quad (I-36)$$

Théorème peut être énoncé de la façon suivante:

Pour un potentiel  $V_{\text{ext}}$  et un nombre d'électrons  $N$  donnés, l'énergie totale du système atteint sa valeur minimale lorsque la densité  $\rho(\vec{r})$  correspond à la densité exacte de l'état fondamental  $\rho_0(\vec{r})$ .

Selon les deux théorèmes de Hohenberg et Kohn, la résolution de l'équation de Schrödinger consiste à chercher la minimisation de  $E[\rho(\vec{r})]$  :

$$\frac{\delta E}{\delta \rho(\vec{r})} = 0 \quad (I-37)$$

En appliquant la contrainte de conservation du nombre total de particules:

$$\int \rho(\vec{r}) dr = N \quad (I-38)$$

Ce problème peut être résolu en faisant appel aux multiplicateurs de Lagrange:[20]

$$G[\rho(\vec{r})] = \int \rho(\vec{r}) dr - N \quad (I-39)$$

La contrainte devient dans ce cas:

$$G[\rho(\vec{r})] = 0 \quad (I-40)$$

Et si l'on introduit une fonction auxiliaire  $A[\rho(r)]$  telle que:

$$A[\rho(r)] = E[\rho(r)] - \mu G[\rho(r)] \quad (I-41)$$

Où  $\mu$  est un multiplicateur de Lagrange, le problème à résoudre devient [20] :

$$\delta A[\rho(r)] = \int \frac{\delta A[\rho(r)]}{\delta \rho} \delta \rho dr = 0 \quad (I-42)$$

Soit :

$$G[\rho(r)] = 0 \delta \left\{ E[\rho(r)] - \mu \left[ \int \rho(r) dr - N \right] \right\} = 0 \quad (I-43)$$

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

$$\begin{aligned} \frac{\delta A[\rho(r)]}{\delta \rho(r)} &= \frac{\delta}{\delta \rho(r)} \left\{ E[\rho(r)] - \left[ \mu \int \rho(r) dr - N \right] \right\} = \frac{\delta E[\rho(r)]}{\delta \rho(r)} - \mu \frac{\delta}{\delta \rho(r)} \left[ \int \rho(r) dr \right] \\ &= \frac{\delta E[\rho(r)]}{\delta \rho(r)} - \mu \end{aligned} \quad (I-44)$$

Si l'on remplace cette dernière expression dans l'expression de  $\delta A[\rho(r)]$ , il vient :

$$\delta A[\rho(r)] = \int \left[ \frac{\delta E[\rho(r)]}{\delta \rho(r)} - \mu \right] \delta \rho dr = 0 \quad (I-45)$$

$$G[\rho(r)] = 0 \Leftrightarrow \int \frac{\delta E[\rho(r)]}{\delta \rho(r)} \delta \rho dr = \int \mu \delta \rho dr \quad (I-46)$$

$$\Leftrightarrow \frac{\delta E[\rho(r)]}{\delta \rho(r)} = \mu \quad (I-47)$$

Il reste alors à calculer la dérivée fonctionnelle de  $E[\rho(r)]$ . D'après l'équation (I.33), cette dérivée fonctionnelle s'exprime selon:

$$\frac{\delta E[\rho(r)]}{\delta \rho(r)} = V_{ext}(r) + \frac{\delta F_{HK}[\rho(r)]}{\delta \rho(r)} \quad (I-48)$$

En remplaçant l'équation (I.47) dans l'expression (I.48), on obtient l'équation suivante:

$$\mu = \frac{\delta E[\rho(r)]}{\delta \rho(r)} = V_{ext}(r) + \frac{\delta F_{HK}[\rho(r)]}{\delta \rho(r)} \quad (I-49)$$

Dans laquelle la quantité  $\mu$  représente le potentiel chimique du système. Cette équation de type Euler-Lagrange, constitue l'équation fondamentale du formalisme DFT.

L'analyse menée ci-dessus a permis de souligner le fait que la connaissance de la fonctionnelle  $F[\rho]$  suffirait à déterminer l'énergie totale du système ainsi que ses propriétés à l'état fondamental. Cependant, cette fonctionnelle demeure inconnue à l'heure actuelle de façon exacte. Il est par conséquent nécessaire de recourir à des approximations qui correspondent aux équations de Kohn et Sham établies dans l'objectif de fournir les fondements nécessaires pour exploiter de façon effective les théorèmes de Hohenberg et Kohn.

### I.6.3. Les équations de kohn-sham

L'objectif atteint est celui d'avoir substitué au système réel à plusieurs particules en interaction un autre système modèle où les particules sont sans interaction mais dont la densité est la même que celle du système réel. L'équation de Schrödinger est donc reformulée en termes de ce que l'on convient d'appeler l'équation de Kohn-Sham.

Kohn et Sham [7] ont considéré un tel système (de référence) dont l'Hamiltonien :

$$H_s = T + V \tag{I-50}$$

$$H_s = \sum_{i=1}^N \left[ -\frac{\nabla_i^2}{2} + v_s(\vec{r}_i) \right] \tag{I-51}$$

ne contient pas de termes de répulsion électron-électron. Dans ce schéma, l'état fondamental  $\Psi_s$  correspond à un déterminant de Slater

$$\Psi_s = \frac{1}{\sqrt{N!}} \det[\Psi_1 \Psi_2 \dots \dots \dots \Psi_N] \tag{I-52}$$

Obtenu en remplissant, selon le principe d'exclusion de Pauli, l'orbital correspondant aux états propres définis par l'équation de Schrödinger

$$\left[ -\frac{\nabla_i^2}{2} + v_s(\vec{r}_i) \right] \Psi_i = \epsilon_i \Psi_i \tag{I-53}$$

Ainsi, la densité correspondante est donnée par

$$\rho(\vec{r}) = \sum_{i=1}^N |\Psi_i(\vec{r})|^2 \tag{I-54}$$

Et l'énergie cinétique est

$$T_s[\rho] = \sum_{i=1}^N \langle \Psi_i | \left| -\frac{\nabla_i^2}{2} \right| \Psi_i \rangle \tag{I-55}$$

$T_s[\rho]$  Ne représente pas la vraie (exacte) fonctionnelle énergie cinétique. Kohn et Sham [7] ont résolu le problème de façon à faire correspondre  $T_s[\rho]$  à l'énergie cinétique exacte. Ces auteurs ont défini une fonctionnelle  $E_{xc}[\rho]$ , qui correspond à l'échange corrélation, par :

$$F[\rho] = T_s[\rho] + \frac{1}{2} \int \int \frac{\rho(\vec{r})\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d^3r d^3r' + E_{xc}[\rho] \tag{I-56}$$

D'après les équations (I-31) et (I-32)

$$E_{xc}[\rho] = T[\rho] - T_s[\rho] + W_{ee}[\rho] \tag{I-57}$$

avec  $W_{ee}[\rho]$  : c'est la partie non classique de l'interaction électron-électron.

Cela signifie que la fonctionnelle énergie d'échange -corrélation contient la différence entre  $T[\rho]$  et  $T_s[\rho]$ , vraisemblablement assez petite, et la partie non classique de l'interaction électron-électron.

En appliquant le principe variationnel à l'équation (I.24) avec la définition de  $F[\rho]$  dans l'équation (I-31) et (I-33) on trouve :

$$\frac{\delta \varepsilon [\rho]}{\delta \rho(\vec{r})} = v_{ext}(\vec{r}) + \int \frac{\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d^3r' + \frac{\delta T_s [\rho]}{\delta \rho(\vec{r})} + \frac{\delta E_{xc} [\rho]}{\delta \rho(\vec{r})} \quad (I-58)$$

Si on compare l'équation (I-58) ci-dessus à l'équation similaire pour un système d'électrons non interagissant, se déplaçant dans un potentiel effectif  $V_{eff}(\vec{r})$

$$\frac{\delta \varepsilon [\rho]}{\delta \rho(\vec{r})} = v_{eff}(\vec{r}) + \frac{\delta T_s [\rho]}{\delta \rho(\vec{r})} \quad (I-59)$$

On trouve que les deux équations sont identiques sous la condition

$$v_{eff}(\vec{r}) = v_{ext}(\vec{r}) + \int \frac{\rho(r')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d^3r' + \frac{\delta E_{xc} [\rho]}{\delta \rho(\vec{r})} \quad (I-60)$$

Ainsi, la densité d'électrons qui satisfait l'équation (I-59) peut être obtenue en résolvant l'équation de Schrödinger à un électron, correspondant à des électrons non interagissant se déplaçant dans le potentiel effectif  $V_{eff}(\vec{r})$ .

$$H_s \Psi_i(\vec{r}) \equiv \left[ -\frac{\nabla^2}{2} + v_{eff}(\vec{r}) \right] \Psi_i(\vec{r}) = \varepsilon_i \Psi_i(\vec{r}) \quad (I-61)$$

Tel que :

$$\rho(\vec{r}) = \sum_{i=1}^N |\Psi_i(\vec{r})|^2$$

Où la somme est sur les N états occupés dans le schéma à une particule.

Les équations (I-61) et (I-62) doivent être résolues de façon auto-cohérente, i.e. la densité  $\rho(\vec{r})$  doit correspondre au potentiel effectif  $V_{eff}(\vec{r})$  exact. L'énergie de l'état fondamental est, donc, donnée par [20] :

$$\left[ -\frac{\nabla^2}{2} + V_H(\vec{r}) + V_{ion}(\vec{r}) + V_{xc}(\vec{r}) \right] \Psi_i(\vec{r}) = \varepsilon_i \Psi_i(\vec{r}) \quad (I-62)$$

$\Psi_i(\vec{r})$ : La fonction d'onde de l'électron i

$V_{ion}(\vec{r})$  : représente le potentiel ionique.

$V_H(\vec{r})$ : représente le terme de HARTREE.

$$\text{Avec } V_{xc}(\vec{r}) = \frac{\delta E_{xc} [\rho]}{\delta \rho(\vec{r})} \quad (I-63)$$

$V_{xc}(\vec{r})$  : est le potentiel d'échange -corrélation .

L'opérateur  $H_s$ , défini par les équations (I-61), est appelé Hamiltonien de Kohn-Sham. Seule la somme de ses valeurs propres  $\epsilon_i$ , a une signification comme étant une partie de l'expression de l'énergie totale de l'état fondamental.

Cependant, déterminer la fonctionnelle  $F[\rho]$  de l'équation (I-56) ou la fonctionnelle  $E_{xc}[\rho]$  de façon exacte est équivalent à trouver la solution exacte du problème à N électrons, impossible jusqu'à maintenant. Ainsi, le but est de trouver des approximations judicieuses, pour cette fonctionnelle, qui peuvent en même temps aboutir à des procédures pratiques et simples.

Les équations (I-61) et (I-62) de Kohn-Sham ont la même forme que celle de Hartree, mais sont beaucoup plus pratiques et restent convenables pour encore plus d'amélioration chaque fois qu'une approximation meilleure est utilisée pour  $E_{xc}$ . De plus, elles pourraient donner les valeurs exactes de  $\rho$  et de  $\epsilon$  si  $E_{xc}$  était connue avec précision.

### I.6.3. (a). Solution des équations de kohn-sham :

La résolution de l'équation de Schrödinger dans le cadre de l'approximation de Kohn-Sham est ramenée à la résolution d'équation de la forme suivante:

Hamiltonien de Kohn -Sham :

$$H_{k-s} = \frac{-\hbar^2 \nabla_i^2}{2m} + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \int \frac{\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}' + V_{xc} + V_{ext} \quad (I-64)$$

L'équation de Schrödinger s'obtient comme suivant :

$$|H_{k5}\Psi_i| = |E_i\Psi_i| \quad (I-65)$$

Les différentes méthodes de calcul de la structure électronique et qui sont fondés sur la DFT peuvent être classifiées selon les représentations utilisées pour la densité, le potentiel et les orbitales de Kohn-sham. Ces dernières sont décrites par :

$$\Psi_i(\vec{k}, \vec{r}) = \sum C_{ij} \phi_j(\vec{k}, \vec{r}) \quad (I-66)$$

$\phi_j(\vec{k}, \vec{r})$  : sont les fonctions de base

$C_{ij}$ : les coefficients de développement.

La résolution de l'équation de Kohn-sham consiste alors a déterminé les coefficients  $C_p^m$ .

Ayant choisi une base et une valeur finie de P, l'équation (I-64) se transforme sous la forme séculaire :

$$S_g = \langle \phi_i^b | \phi_j^b \rangle [\phi_i^b | \hat{H} | \phi_j^b - \varepsilon \langle \phi_i^b | \phi_j^b \rangle] \begin{bmatrix} C_1^m \\ \vdots \\ C_p^m \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 0 \\ \vdots \\ 0 \end{bmatrix} \quad (I-67)$$

Dans laquelle apparaissent les éléments de matrice de l'Hamiltonien H mono-particules et les éléments de la matrice de recouvrement S, c'est-à-dire :

$$(H_g - \varepsilon_i S_g) C_p^i = 0 \quad (I-68)$$

$$H_g = \langle \phi_i^b | \hat{H} | \phi_i^b \rangle \quad (I-69)$$

$$S_g = \langle \phi_i^b | \phi_j^b \rangle \quad (I-70)$$

Où  $\phi_m(r)$  sont les fonctions formant la base et les  $C_{ij}$  : les coefficients du développement.

Pour un solide, ces équations doivent être résolues pour chaque point k dans la zone de Brillouin irréductible.

La fonction propre est approchée de façon d'autant plus précise que la valeur de P est importante mais le temps de diagonalisation de la matrice est également d'autant plus élevé.

La résolution des équations de Kohn-Sham pour les points de haute symétrie dans la première zone de Brillouin permet de simplifier les calculs. La résolution de ces équations se fait alors d'une manière itérative en utilisant un cycle d'itération auto-cohérent illustré par l'organigramme de la figure (I.1). on commence d'abord par injecter la densité de charge initiale  $\rho_{in}$ , construire à partir d'une superposition de densités atomiques:

$$\rho_{in} = \rho_{cristal} = \sum_{at} \rho_{at} \quad (I-71)$$

Ensuite, les orbitales sont occupées et une nouvelle densité est déterminée comme suit:

$$\rho_{out}(r) = \sum_{i=1}^N |\Psi_i(r)|^2 \quad (I-72)$$

#### I.6.4. L'auto-cohérence dans les calculs :

Pour simplifier les calculs, on résout les équations de K-S pour les points de symétrie dans la première zone de Brillouin. Ces solutions s'obtiennent d'une manière itérative en utilisant un cycle d'itérations auto-cohérent illustré par l'organigramme de la Figure( I-1), on commence par une densité d'essai  $\rho_{in}$  pour la première itération. Typiquement on

utilise une superposition des densités atomiques puis on calcule les équations de Kohn - Sham , et en résolvant les équations pour les coefficients d'expansion pour obtenir les orbitales de Kohn-Sham, à cette étape, en calculant la nouvelle densité  $\rho_{out}$ . Si la densité ou l'énergie a beaucoup changé (critère de convergence), on retourne à la première étape, et en mélangeant les deux densités de charge  $\rho_{in}$  et  $\rho_{out}$  de la manière suivante:

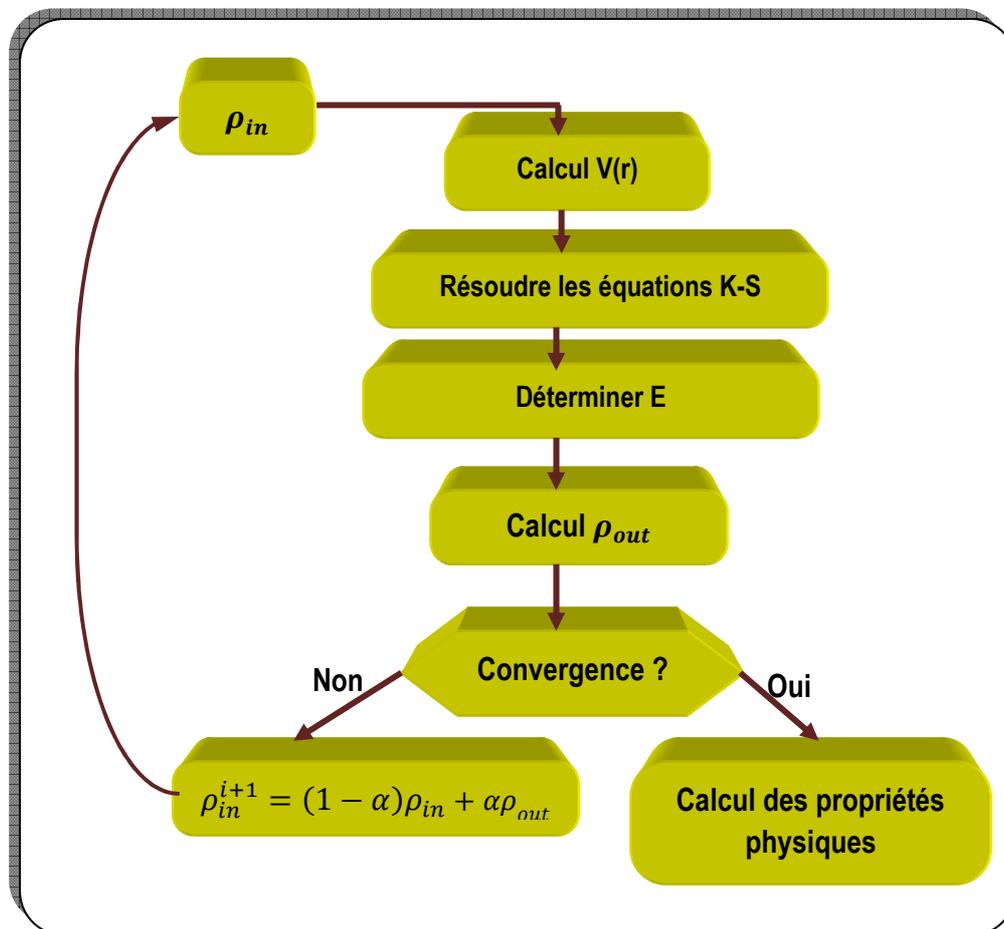
$$\rho_{in}^{i+1} = (1 - \alpha)\rho_{in}^i + \alpha\rho_{out}^i \quad (I-73)$$

$i$  : représente la  $i^{eme}$  itération.

$\alpha$  : un paramètre de mélange.

Ainsi la procédure itérative peut être poursuivie jusqu'à la convergence soit réalisée.

On peut représenter cette procédure par le schéma ci-après



**Figure. I.1** : Diagramme de la résolution des équations de Kohn-Sham [21]

### I.6.5. l'énergie d'échange- corrélation:

Le principe d'exclusion de Pauli et la corrélation inter-électronique jouent le rôle d'interdire la présence d'électron de spin  $S$  ( $S = \pm 1/2$ ) dans une même région de l'espace au moyen du trou d'échange-corrélation. Cette section qui précède le détail des fonctionnels est destinée à expliciter davantage les propriétés de cet espace d'échange-

corrélation.

En termes de probabilité d'occupation spatiale, ceci s'écrit [20] :

$$\rho(r_1, r_2) = \rho\left(\frac{r_1}{2}\right) \quad (I-74)$$

L'équation (I-74) signifie que deux électrons de même spin ne peuvent occuper la même position.

L'élaboration des équations de Kohn et Sham a permis de mettre en évidence le fait que la seule fonction de la densité qui demeure inconnue le fait que la seule fonction d'échange- corrélation  $E_{xc} [\rho(r)]$  .

Pour résoudre les équations de Kohn et Sham diverse fonctionnelles d'échange – corrélation ont été envisagés.

Les effets qui résultent des itérations entre les électrons sont de trois catégories : l'échange, la corrélation dynamique et la corrélation non dynamique.

L'effet d'échange résulte de l'antisymétrie de la fonction d'onde totale, il correspond au principe de Pauli qui stipule que deux électrons de même spin ont une problématique nulle de se trouver en même endroit,

L'effet de corrélation désigne la répulsion entre les mouvements électroniques résultat de la répulsion inter-électronique coulombienne, il correspond essentiellement a des effets de corrélation pour des électrons de cœurs.

Le troisième effet provient du fait que les fonctions d'onde électronique sont formulées en termes de particules indépendantes qui doit conduire a un comptage correct du nombre de paires d'électron.

La fonctionnelle d'échange-corrélation doit se déterminer en tenant compte, en plus de ce qui a été énoncé, de la différence d'énergie cinétique entre le système fictif non interactif et le système réel, autant que le calcul de l'énergie et potentiel d'échange corrélation repose sur un certain nombre d'approximation.

### I.7. L'approximation de la densité locale (LDA) :

L'approximation la plus simple de l'énergie d'échange-corrélation  $E_{xc}$  est celle de la densité locale (LDA). L'idée de LDA est de substituer la densité électronique d'un système réel par celle d'un gaz d'électrons homogène. En d'autres termes, on suppose que dans une petite région spatiale, la distribution de charges d'un gaz non-homogène à une densité similaire a une distribution de charges d'un gaz homogène.

$$E_{xc}[\rho] = \int E_{xc}(\rho(\vec{r}))\rho(\vec{r})d\vec{r} \quad (I-75)$$

$E_{xc}[\rho]$  : est la contribution à l'énergie d'échange-corrélation par électron dans un gaz homogène. Notons qu'elle est fonction de  $r$  d'où la localité contribution a l'échange non local la LDA consiste à considérer  $E_{xc}[\rho(\vec{r})]$  comme une fonctionnelle locale de la densité électronique  $\rho(\vec{r})$ , c'est-à-dire qu'elle dépend de la densité en ( $r$ ).

$$E_{xc}(\vec{r}) = E^{hom}[\rho(\vec{r})] \quad (I-76)$$

#### I.7.1. La méthode X $\alpha$

Cette approximation dite la méthode X $\alpha$  a été formulé par Slater [22] en 1951. Dans cette méthode l'énergie d'échange est donnée par :

$$E_{x\alpha}[\rho] = \frac{-9}{4} \left( \frac{3}{4\pi} \right) \int \rho^{4/3}(r) d^3r \quad (I-77)$$

L'énergie d'échange  $E_{x\alpha}[\rho]$  est donné ici comme une fonctionnelle de la densité électronique  $\rho$  et contient un paramètre ajustable, ce paramètre  $\alpha$  a été optimisé empiriquement pour chaque atome pour le gaz d'électron homogène sa valeur exactement 3/2 avec la méthode X $\alpha$ , Slater a permis d'exprimer l'énergie et le potentiel par une fonction proportionnelle a la puissance 1/3 de la densité électronique  $\rho(r)$ , le potentiel sait de Kohn-Sham et donné par:

$$V_x(\vec{r}) = -\frac{2}{3} 6\alpha \left[ \frac{3}{4\pi} \rho(r) \right]^{1/3} \quad (I-78)$$

#### I.7.2. L'approximation de Ceperley et Alder :

Dans cette approximation l'énergie  $E_{xc}(\rho)$  est considérée comme étant l'énergie de Dirac:

$$\varepsilon_x[\rho(\vec{r})] = -C_x \rho(\vec{r})^{1/3} \quad (I-79)$$

$$C_x = \frac{3}{4} \left( \frac{3}{\pi} \right)^{\frac{1}{3}} \quad (I-80)$$

Ce qui donne:

$$V_x = -\frac{C_x}{3} \rho^{-2/3} \quad (I-81)$$

L'énergie de corrélation  $\varepsilon_c(r)$  est paramétrée par Perdew et Zunger [25] par un calcul de Monté Carlo Ainsi en Posant:

$$r_s = \left( \frac{3}{4\pi\rho} \right)^{1/3} \quad (I-82)$$

$r_s$  : est le paramètre de séparation inter – électronique.

Pour  $r_s < 1$  :

$$V_c = (0.03) \ln(r_s) - 0.0583 + 0.0012 r_s \ln(r_s) - 0.084 r_s \quad (I-83)$$

Et pour  $r_s \geq 1$  :

$$V_c = -0,1423 \frac{1 + 1,2284\sqrt{r_s} + 0,4445 r_s}{(1 + 1,0529\sqrt{r_s} + 0,3334)^2} \quad (I-84)$$

### I.7.3. L'approximation de Hedin et Lunqvist

L'approximation de **Hedin et Lunqvist** (H-L) [26] est la plus utilisée, pour déterminé séparément les termes d'échange et de corrélation.

Le terme d'échange est donnée par:

$$\varepsilon_x = -\frac{3e}{4\pi} (3\pi^2 \rho)^{\frac{1}{3}} = -\frac{3e^2}{4\pi\alpha r_s} \quad (I-85)$$

Ou  $r_s$  : est le paramètre d'un gaz d'électron vérifiant la condition.

$$\frac{3\pi}{3} (r_s \alpha_B)^3 = \frac{1}{\rho} \quad (I-86)$$

Le terme du potentiel d'échange prend la forme suivante:

$$V_x(r_s) = \varepsilon_x(r_s) - \frac{r_s}{3} \cdot \frac{d\varepsilon_x(r_s)}{dr} = \frac{4}{3} \varepsilon_x(r_s) \quad (I-87)$$

L'énergie de corrélation de Hedin-Lunqvist est exprimée comme suit:

$$\varepsilon_c(r_s) = \frac{-Ce^2}{2} \left[ (1 + X^3) \log \left( 1 + \frac{1}{X} \right) + \frac{X}{2} - X^2 - \frac{1}{3} \right] \quad (I-88)$$

$$A = 21$$

$$C = 0.045 \text{ et } X = \frac{r_s}{A}$$

Le potentiel de corrélation est donné par :

$$V_c(r_s) = \varepsilon_c(r_s) - \frac{r_s}{3} \frac{d\varepsilon_c(r_s)}{dr_s} = \frac{Ce^2}{2\log(1 + \frac{1}{X})} \quad (I-89)$$

#### I.7.4. La généralité de L'approximation LDA (LSDA)

##### Introduction du spin (La LSDA) :

La généralisation de la LDA au cas où une polarisation des spins est prise en compte conduit à la LSDA. L'introduction du spin consiste à prendre en compte deux populations  $\rho(\uparrow)$  et  $\rho(\downarrow)$  dans la matrice densité.

Dans cette approximation, l'énergie d'échange-corrélation est définie naturellement à la LSDA ou S désigné le spin électronique,

\* Dans le cas des matériaux magnétiques, le spin électronique fournit un degré de liberté Supplémentaire et la LDA doit alors être étendue à l'Approximation de la Densité de Spin Locale (LSDA : Local Spin Density Approximation) où l'énergie d'échange - corrélation  $E_{xc}$  ; devient une fonctionnelle des deux densités de spin haut et bas [27, 28].

Dans cette approximation, l'énergie d'échange-corrélation est définie de la manière suivante :

$$E_{xc}^{LSDA}[S \uparrow, S \downarrow] = \int E_{xc}^{hom}(S \uparrow, S \downarrow) \rho(\vec{r}) d^3r \quad (I-90)$$

$E_{xc}^{hom}$ : est l'énergie d'échange -corrélation par particule d'un gaz d'électron homogène.

L'équation d'onde est réécrite pour les deux canaux de spins:

$$-\nabla_+^2 v_{eff} \uparrow(\vec{r}) = E_i \uparrow \Psi_i(\vec{r}) \quad (I-91)$$

$$-\nabla_+^2 v_{eff} \downarrow(\vec{r}) = E_i \downarrow \Psi_i(\vec{r}) \quad (I-92)$$

Dans S ( $\uparrow\downarrow$ ) le potentiel effectif ne montre pas une dépendance en spin pour ses composantes de potentiel extérieur et l'interaction électronique, mais uniquement pour la contribution de L'échange-corrélation, on écrit  $v(\uparrow, \downarrow)_{eff}(\vec{r})$

$$v_{eff} \uparrow(\vec{r}) = v_{ext}(\vec{r}) + \frac{\partial E_{xc}(\uparrow, \downarrow)}{d\rho \uparrow(r)} \quad (I-93)$$

$$v_{eff} \downarrow(\vec{r}) = v_{ext}(\vec{r}) + \frac{\partial E_{xc}(\uparrow, \downarrow)}{d\rho \downarrow(r)} \quad (I-94)$$

On a vu tout le long de cette section que dans son expression DFT est exact mais le potentiel effectif comprend le terme  $V_{xc}$  qui est loin d'être comme :

- le terme d'échange peut être exactement car il découle du principe d'exclusion de

Pauli.

- La corrélation ne peut être déterminée que par la paramétrisation de résultat de calcul de type dynamique moléculaire.
- L'énergie d'échange par particule  $E_x[\rho \uparrow, \rho \downarrow]$  conduit à l'exprimer pour un gaz d'électron non spin polaire [21]:

$$E_x = -3 \left( \frac{3}{4\pi} \right)^{1/3} \cdot \left[ \sum \rho^{4/3} \uparrow, \rho^{4/3} \downarrow \right] \quad (I-95)$$

Où la densité globale  $c$  est la somme des densités de deux populations de spin  $\rho \uparrow + \rho \downarrow$

$$E_{xc}(\rho \uparrow, \rho \downarrow) = E_x(\rho \uparrow, \rho \downarrow) + E_c(\rho \uparrow, \rho \downarrow) \quad (I-96)$$

Amélioration, sur l'approximation locale.

### I.8. L'approximation de gradient généralisé (GGA) :

Dans la *LDA*, on emploie la connaissance de la densité au point  $r$ , alors que dans un système réel la densité est spatialement, inhomogène, et par conséquent, il sera plus convenable d'introduire une correction à cette fonctionnelle qui tiendrait compte du taux de variation de  $\rho(r)$ : La manière la plus naturelle d'améliorer la *LDA* est de tenir compte de l'inhomogénéité de la densité électronique en introduisant dans l'énergie -d'échange et corrélation des termes dépendant du gradient de la densité. La *GGA* (Generalised Gradient Approximation) [5] permet d'introduire une combinaison entre les termes locaux et des termes dépendant du gradient. De telles fonctionnelles ont la forme générale donné par l'équation :

$$E_{xc}^{GGA}[\rho(r)] = \int dr f_{xc}^{GGA}[\rho(\vec{r}), \vec{\nabla}\rho(r)] \quad (I-97)$$

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

#### I.8.1. L'approximation EV-GGA

Il est bien connu que la *LDA* et la *GGA* sous-estiment les gaps d'énergie. Ceci est principalement dû au fait qu'elles ont des formes simples qui ne sont pas suffisamment flexibles pour obtenir la forme exacte du potentiel d'échange-corrélation. Engel et Vosko, en considérant ce déficit ont construit une nouvelle forme de la fonctionnelle de la *GGA* qui a été désignée pour donner un meilleur potentiel d'échange et de corrélation. Cette approche, qui s'appelle *EV\_GGA* [6], fournit un meilleur gap et quelques autres propriétés qui dépendent principalement de l'exactitude du potentiel d'échange et de corrélation. Par contre, dans cette méthode, les quantités qui dépendent d'une description exacte de l'énergie d'échange  $E_x$  telle que le volume d'équilibre et le module de compressibilité (Bulk modulus) sont en désaccord avec l'expérience.

# **Chapitre II**

## **La méthode des ondes planes augmentées linéarités avec potentiel complet (FP-LAPW)**

## II.1. Introduction:

En 1937, Slater [29] a développé la méthode des ondes planes augmentées (APW). Après plusieurs modifications faites par Anderson [30], Cette méthode devienne la méthode des ondes planes augmentées linéairasées (FP-LAPW).

Pour décrire le potentiel cristallin, Slater introduit l'approximation du potentiel Muffin-tin. Ce potentiel est représenté dans les Figures (II.1 et II.2) Selon cette approximation, le potentiel est sphériquement symétrique à l'intérieur des sphères atomiques du rayon  $r_s$  [ $U(\vec{r}) = U(|\vec{r}|)$ ], et assumé constant à l'extérieur [ $U(r) = U_0$ ]. Pour plus de simplification, l'énergie à l'origine calculée peut être choisie de telle façon que  $U_0$  soit nulle [ $U_0 = 0$ ]. Donc, le potentiel s'écrit sous la forme :

$$U(\vec{r}) = \begin{cases} U(r) & \text{pour } r \leq r_0 \\ 0 & \text{pour } r > r_0 \end{cases} \quad (II.1)$$

Avec :  $r = |\vec{r}|$

Avant d'entamer cette nouvelle méthode, on commence tout d'abord par décrire la méthode (APW) et les motivations derrière le développement de la méthode (FP-LAPW).

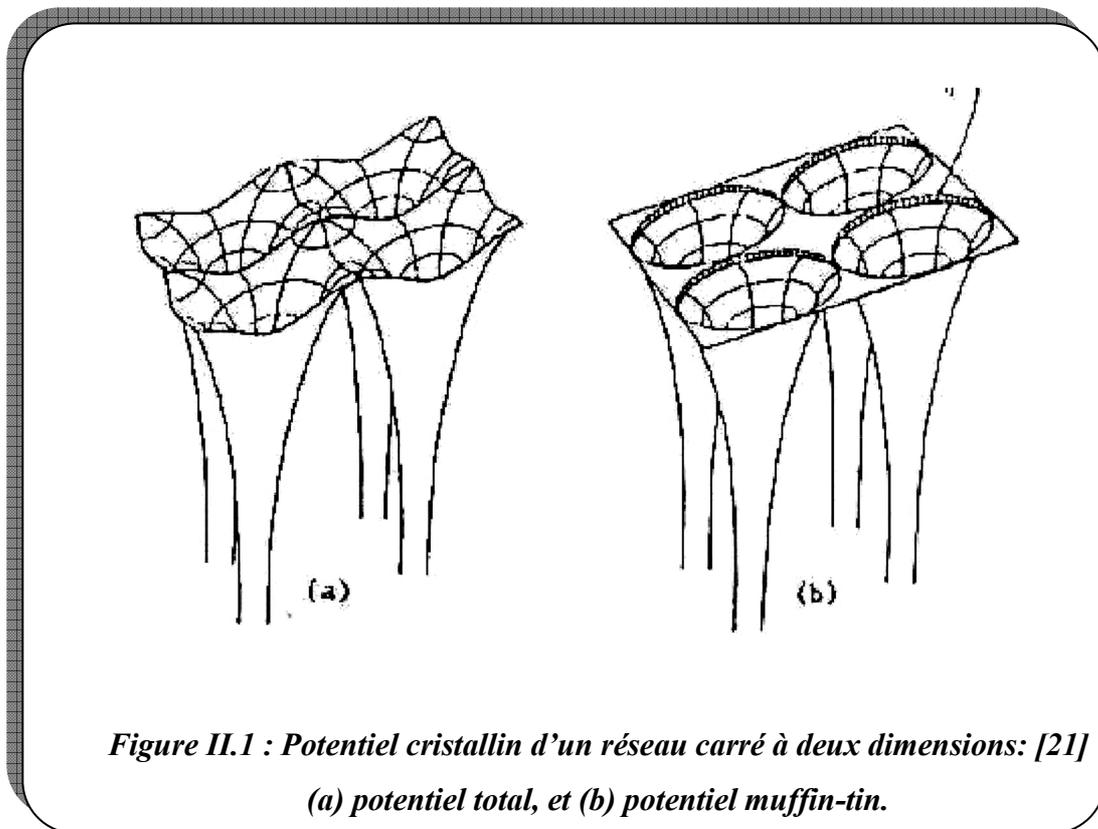


Figure II.1 : Potentiel cristallin d'un réseau carré à deux dimensions: [21]

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

## II.2. La méthode des ondes planes augmentées (APW):

Slater considère que l'espace est divisé en deux types de régions (figure. II.2): région de cœur et région interstitielle, La région près du noyau a un potentiel et une fonction d'onde similaire à ceux d'un atome isolé (alors, le potentiel varie fortement). Cette région est limitée par une sphère atomique (S) de rayon  $r_0$  et le potentiel possède la symétrie sphérique. Dans la région interstitielle les fonctions d'ondes sont planes et le potentiel est constant. Donc la fonction d'onde s'écrit sous la forme :

$$\varnothing(\vec{r}) = \begin{cases} \frac{1}{\Omega^{1/2}} \sum_G C_G e^{i(\vec{G}+\vec{K})\vec{r}} & r > r_0 \\ \sum_{lm} A_{lm} U_l(r) Y_{lm}(r) & r < r_0 \end{cases} \quad (II.2)$$

$\Omega$  : Volume de la maille unitaire.

$Y_{lm}$ : Les harmoniques sphériques.

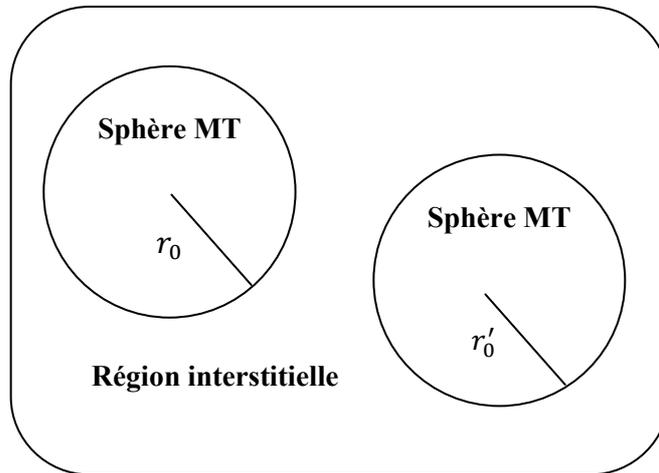
$C_G$  : Coefficients de développement.

$U_l(r)$  : La solution régulière de l'équation suivante [31] :

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

Où  $E_l$  : paramètre d'énergie.

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



**Figure II.2: Schéma de la répartition de la maille élémentaire en sphères atomiques et en région interstitielle [32].**

Les fonctions radiales définies par l'équation précédente, sont orthogonales à tout état propre du cœur, mais cette orthogonalité disparaît sur la limite de la sphère [29]. Comme le montre l'équation suivante:

$$(E_1 - E_2)rU_1U_2 = U_2 \frac{d^2rU_1}{dr^2} - U_1 \frac{d^2rU_2}{dr^2} \quad (II.4)$$

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

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

Cette approximation est très bonne pour les matériaux à structure cubique à faces centrées, et de moins en moins satisfaisante avec la diminution de symétrie du matériau [29].

Pour assurer la continuité de la fonction  $\mathcal{O}(\vec{r})$  à la surface de la sphère MT, les coefficients  $A_{lm}$  doivent être développés en fonction des coefficients  $C_G$  des ondes planes existantes dans les régions interstitielles. Ainsi, après quelques calculs algébriques [31], nous trouvons que:

$$A_{lm} = \frac{4\pi i^l}{\Omega^2 U_l(r_l)} \sum_G C_G j_l(|K + G|r_l) Y_{lm}^*(K + G) \quad (II.5)$$

$j_l$  : La fonction de Bessel.

Où l'origine est prise au centre de la sphère et  $r_l$  est son rayon, Ainsi les  $A_{lm}$  sont complètement déterminés par les coefficients des ondes planes, et les paramètres d'énergie  $E_l$  sont des coefficients variationnels dans la méthode (APW).

Les fonctions d'ondes se comportent comme des ondes planes dans la région interstitielle, et elles augmentent dans la région de cœur et se comportent comme des fonctions radiales.

Pour l'énergie  $E_l$ , Les fonctions APWs sont des solutions de l'équation de Schrödinger, avec  $E_l$  est égale à la bande d'énergie indiquée par  $G$ . ceci signifiait que les bandes d'énergie ne peuvent pas être obtenues par une simple diagonalisation, et ceci implique de traiter le déterminant séculaire comme une fonction de l'énergie.

La fonction  $U_l(r)$  qui apparaît dans l'équation (II.4) est dépendante de  $E_l$ , et peut devenir nulle à la surface de la sphère MT, cela conduit à la séparation entre les fonctions radiales et les ondes planes. Pour résoudre ce problème, plusieurs modifications ont été apportés sur la méthode APW. Parmi ces dernières, on cite le travail d'Anderson [30], ainsi que celui de Koelling et Abrman [33]. La modification consiste à représenter la fonction d'onde  $\mathcal{O}(\vec{r})$  à l'intérieur de la sphère par une combinaison linéaire des fonctions radiales  $U_l(r)$  et de leurs dérivés  $\dot{U}_l(r)$  par rapport à l'énergie.

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

Pour un cristal, l'espace est divisé en deux régions : la première région est la sphère du Muffin-tin, et la deuxième, c'est l'espace restant qui représente la région interstitielle. La fonction de base de la méthode (FP-LAPW) possède des ondes planes dans la région interstitielle et harmoniques sphériques multipliées par les fonctions radiales dans les sphères.

#### II.3.1. Les bases de la FP-LAPW:

Les fonctions de base à l'intérieur de la sphère sont des combinaisons linéaires des fonctions radiales  $U_l(r)Y_{lm}(r)$  et leurs dérivés  $\dot{U}_l(r)Y_{lm}(r)$  par rapport à l'énergie.

Les fonctions  $U_l$  sont définies comme dans la méthode (APW) et la fonction  $\dot{U}_l(r)Y_{lm}(r)$  doit satisfaire la condition suivante [31]:

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

La fonction d'onde s'écrit comme suit :

$$\varphi(\vec{r}) = \begin{cases} \frac{1}{\Omega^{1/2}} \sum_{\vec{G}} C_{\vec{G}} e^{i(\vec{G}+\vec{K})\vec{r}} & r > r_0 \\ \sum_{lm} (A_{lm}U_l(r) + B_{lm}\dot{U}_l(r)) Y_{lm}(r) & r < r_0 \end{cases} \quad (II-7)$$

Où  $A_{lm}$  : sont des coefficients correspondant à la fonction  $U_l$ .

$B_{lm}$  : sont des coefficients correspondant à la fonction  $\dot{U}_l$ .

Les fonctions (FP-LAPW) sont des ondes planes uniquement dans les zones interstitielles comme dans la méthode APW. Les fonctions radiales peuvent être développées au voisinage de  $E_l$  comme suit [32]:

$$U_l(E, r) = U_l(E_l, r) + (E - E_l)\dot{U}_l(E, r) + O((E - E_l)^2) \quad (II-8)$$

avec :  $O((E - E_l)^2)$  dénote l'erreur quadratique commise.

La méthode (FP-LAPW) entraîne une erreur sur les fonctions d'ondes de l'ordre de  $O(E - E_l)^2$  et une autre sur l'énergie de bande de l'ordre  $O(E - E_l)^4$  [31]. Nous pouvons obtenir toutes les bandes de valence dans une grande région d'énergie par un seul  $E_l$ . Dans le cas de l'impossibilité, on divise la fenêtre énergétique en deux parties.

#### II.4. Les rôles des énergies de linéarisation $E_l$ :

Nous avons cité déjà au-dessus que les erreurs commises dans la fonction d'onde (la densité de charge) sont l'ordre de  $O(E - E_l)^2$  et dans les bandes d'énergie de l'ordre de  $O(E - E_l)^4$ , ce qui indique qu'il faut choisir un paramètre  $E_l$  près du central de la bande où

on veut obtenir un bon résultat, et on peut optimiser le choix du paramètre  $E_l$  en calculant l'énergie totale du système pour plusieurs valeurs de  $E_l$  et en sélectionnant l'ensemble qui donne l'énergie la plus inférieure. Malheureusement, quand ces stratégies marchent bien dans plusieurs cas, elles échouent misérablement dans plusieurs d'autres.

La raison de cet échec est décrite dans la présence et l'étendue de l'état du cœur (seulement connu comme état de semi-cœur) dans plusieurs éléments en particulier : métal alcalin, les terres rares, récemment les métaux de transitions et les actinides.

Comme mentionné, les fonctions augmentées  $U_l(r)Y_{lm}(r)$  et  $\dot{U}_l(r)Y_{lm}(r)$  sont orthogonales à chaque état du cœur, cette condition n'est jamais satisfaite exactement excepté pour le cas où les états du cœur ne posséderaient pas le même  $l$ .

Les effets de cette orthogonalité inexacte aux états du cœur dans la méthode (FP-LAPW) sont sensibles aux choix de  $E_l$ . Le cas le plus critique, là où il y a un chevauchement entre les bases (FP-LAPW) et les états du cœur, ce qui introduit de faux états du cœur dans le spectre d'énergie, ces états sont connus sous le nom de bandes fantômes

Ces dernières sont facilement identifiées, elles ont une très petite dispersion et sont hautement localisées dans la sphère, et ont un caractère  $l$  de l'état de cœur.

Pour éliminer les bandes fantômes du spectre, on peut mettre le paramètre d'énergie  $E_l$  égal à l'énergie de l'état du cœur.

## II.5. Construction des fonctions radiales:

Dans la méthode (FP-LAPW) les fonctions de base  $U_l(r)$  sont des fonctions radiales à l'intérieur des sphères, avec la condition qu'elles soient ainsi que leurs dérivées  $\dot{U}_l(r)$  continuées à la limite de cette sphère, et des ondes planes dans la région interstitielle.

Ainsi, la construction des fonctions de base consiste à déterminer :

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

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

### II.5.1. Les fonctions radiales non relativistes:

Dans le cas non relativiste, les fonctions radiales  $U_l$  sont des solutions de l'équation de

$$\left\{ -\frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} + V(r) - E_l \right\} rU_l(r) = 0 \quad (II-9)$$

Schrödinger avec un potentiel sphérique et une énergie fixe  $E_l$ .

Où  $V(r)$  : est la composante sphérique du potentiel dans la sphère MT. La dérivée par rapport à l'énergie  $\dot{U}_l$  . d'après [31] est :

$$\left\{ -\frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} + V(r) - E_l \right\} r\dot{U}_l(r) = rU_l(r) \quad (II-10)$$

La normalisation de  $U_l(r)$  et de  $\dot{U}_l$  d'après [31] est donné :

$$\int_0^{R_\alpha} r^2 U_l^2(r) dr = 1 \quad (II-11)$$

Avec le choix de la norme  $\|U'_l\|$  permet l'indication de rang pour lequel la linéarisation de l'énergie sera une bonne approximation. En particulier, les erreurs sur l'énergie de linéarisation sont acceptables selon Anderson [30].

$$\|U'_l\| \cdot |E_l - E| \leq 1 \quad (II-12)$$

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

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

Dans la suite, on va exposer les deux premières méthodes, la troisième option a été appliquée par Goedecker [33].

### II.5.2. Les fonctions radiales relativistes:

Dans le cas des éléments lourds qui ont un nombre atomique élevé, on tient compte de l'effet relativiste.

Les effets relativistes concernent seulement les fonctions radiales dans les sphères MT. Pour introduire cet effet, il faut remplacer les équations (II-9) et (II-10) par les équations de Dirac et leurs dérivées par rapport à l'énergie. Dans le but de résoudre ces équations, Koelling et Harman [34] trouvaient une technique qui néglige l'effet spin-orbit Roskey [35], Wood et Boring [36] Tekeda [37], Macdonald et al. [38] . Les solutions de l'équation de Dirac sont :

$$\Psi_{kv} = \begin{bmatrix} g_k \chi_{kv} \\ -if_k \sigma_r \chi_{kv} \end{bmatrix} \quad (II-13)$$

$k$  ; le nombre quantique relativiste.

Koelling et Harmon [7] utilisent une nouvelle fonction :

$$\emptyset_k = \frac{1}{2MC} g'_k \quad (II-14)$$

avec :

$$M = m + \frac{1}{2C^2} (E - V) \quad (II-15)$$

$g'_k$  : est la dérivée radiale de  $g_k$ .

$m$  : est la masse.

$C$  : est la vitesse de la lumière dans le vide.

La solution en fonction des nombres quantiques habituelle  $lm$  [30] s'écrit comme suit :

$$\emptyset_k = \left[ \begin{array}{c} g_l Y_{lm} \chi_s \\ \frac{i}{2MC} \sigma_r \left( -g' + \frac{1}{r} g_1 \sigma \right) Y_{lm} \chi_s \end{array} \right] \quad (II-16)$$

Où  $\chi_s$  : est le spinor non relativiste.

Définissant  $P_l r g_l$  et  $Q_l = r C \emptyset_l$ , l'équation séculaire relativiste devient

$$\dot{P}_l = 2MQ + \frac{1}{2} P_l \quad (II-17)$$

$$\dot{Q}_l = -\frac{1}{2} Q + \left[ \frac{l(l+1)}{2Mr^2} + (V - E_l) \right] P_l \quad (II-18)$$

Cette dernière équation peut être résolue numériquement comme dans le cas de l'équation de Schrödinger non relativiste en utilisant la méthode prédicteur-correcteur par exemple, en donnant les conditions aux limites.

$$\lim_{r \rightarrow 0} \frac{Q}{P} = C \frac{1}{(2Z/C)} ([l(l+1) + 1 - (2Z/C)^{1/2} - 1]) \quad (II-19)$$

Le terme spin-orbite peut être inclus en additionnant le terme  $-\left(\frac{\dot{V}}{4M^2C^2}\right)(k+1)P$  (au membre droit de l'équation (II.15)). La dérivée par rapport à l'énergie est similaire au cas non relativiste.

$$\dot{P}'_l = 2(\dot{M}Q_l + M\dot{Q}_l) + \frac{1}{2}\dot{P}_l \quad (II-20)$$

Et les composantes  $g_l$  et  $f_l$  peuvent être déterminées en utilisant les définitions de  $P_l$ ,  $Q_l$  et  $\emptyset_l$ .

$$\dot{Q}_l = -\frac{1}{r}\dot{Q}_l \left[ \frac{l(l+1)}{2Mr^2} + (V - E_l) \right] \dot{P}_l - \left[ \frac{l(l+1)\dot{M}}{2M^2r^2} + 1 \right] \dot{P}_l \quad (II-21)$$

Les deux composantes sont utilisées dans la construction de la densité de charge ou l'évaluation des éléments de matrice (pour les composantes non sphériques de l'Hamiltonien, par exemple). Ainsi la quantité  $U_l^2$  est remplacée dans l'équation (II.11) de normalisation par le terme  $g^2 + f^2$ .

## II.6. Résolution de l'équation de Poisson:

Dans l'équation de Kohn et Sham, le potentiel utilisé contient le potentiel d'échange-corrélation et le potentiel de Coulomb (une somme du potentiel de Hartree et le potentiel nucléaire).

À l'aide de l'équation de Poisson. On peut déterminer le potentiel coulombien. On a :

$$\nabla^2 V_c(\vec{r}) = 4\pi\rho(\vec{r}) \quad (II-22)$$

On peut résoudre cette équation dans le réseau réciproque. Pour faire cela Hamann [39] et Weinert [40] ont proposé une méthode de résolution dite " pseudo-charge", elle est essentiellement basée sur les deux observations suivantes.

- 1- la densité de charge est continuée et varie lentement dans les régions interstitielles. Par contre, elle varie rapidement dans la région de cœur.
- 2- Le potentiel coulombien dans la région interstitielle ne dépend pas seulement des charges dans cette région, mais aussi, des charges dans la région de cœur.

La densité de charge est décrite par une série de Fourier dans la région interstitielle comme suit:

$$\rho(\vec{r}) = \sum_{\vec{G}} \rho(\vec{G}) e^{i\vec{G}\vec{r}} \quad (II-23)$$

Le développement de la fonction de Bessel Je permet de calculer les ondes planes

$$\int_0^R r^{l+2} J_l(\vec{G}\vec{r}) d\vec{r} = \begin{cases} R^{l+3} \frac{J_l(\vec{G}R)}{Gr} & G \neq 0 \\ \frac{R^3}{3} \sigma_{l,0} & G = 0 \end{cases} \quad (II-24)$$

Alors

$$e^{i\vec{G}\vec{r}} e = 4\pi e^{i\vec{G}\vec{r}_\alpha} \sum_{lm} i^l J_l(|\vec{G}||\vec{r} - \vec{r}_\alpha|) Y_{lm}^*(\vec{G}) Y_{lm}(\vec{r} - \vec{r}_\alpha) \quad (II-25)$$

Où  $r$  : est la coordonnée radiale.

$r_\alpha$  : est la position de la sphère  $\alpha$ .

Le potentiel coulombien devient :

$$V_c(\vec{G}) = \frac{4\pi\rho(\vec{G})}{G^2} \quad (II-26)$$

En intégrant l'équation (II.26), on trouve :

$$V_{PW} e = \sum_{lm} V_{lm}^{PW}(r) Y_{lm}(r) = \sum_v V_v^{PW}(r) K_v(r) \quad (II-27)$$

Où :  $V_{PW}$ , Le potentiel interstitiel.

Soit :

$$V_{PW}(r) = \sum_m C_{lm} Y_{lm}(r) \quad (II-28)$$

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

$$\begin{aligned} V_V(r) = V_{lm}^{PW}(r) \left[ \frac{r}{R} \right] \\ + \frac{4\pi}{2l+1} \left\{ \frac{1}{r^{l+1}} \int_0^x dr' r'^{l+2} \rho_v(r') \right. \\ \left. + r^l \int_x^R dr' r'^{l-1} \rho_v(r') - \frac{r^l}{R^{2l+1}} \int_0^{R^x} dr' r'^{l+2} \rho_v(r') \right\} \end{aligned} \quad (II-29)$$

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

## II.7. Amélioration de la méthode (FP-LAPW):

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

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

### II.7.1. Les fenêtres d'énergies multiples:

La technique la plus utilisée pour traiter le problème du semi-cœur est celle qui consiste à diviser le spectre énergétique en fenêtres dont chacune correspond à une énergie  $E_l$  [30]. Cette procédure de traitement est illustrée dans (la figure. II.3).

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

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

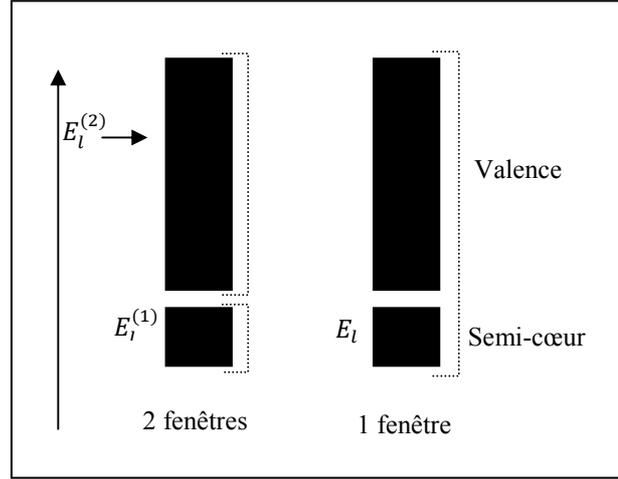


Figure II.3: Les fenêtres d'énergies multiples

### III.7.2. Développement en orbital local:

Dans cette technique, on traite tous les états énergétiques avec une seule fenêtre d'énergie. Tekeda[41], Perta [42], smrka [43], Shaughnessy [44] et Singh [45] proposent une combinaison linéaire de deux fonctions radiales. Les dérivés de ces fonctions par rapport à l'énergie sont égaux, mais les énergies de linéarisation correspondantes sont différentes. La fonction propre à la forme suivante :

$$\varnothing_{lm} = [A_{lm}U_l(r, E_{1,l}) + B_{lm}U_l(r, E_{1,l}) + C_{lm}U_l(r, E_{2,l})]Y_{lm}(r) \quad (II-30)$$

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

### II.8. Traitement des effets de spin-orbite

Dans l'étude non relativiste Le terme spin-orbite est important pour le calcul de la structure de bandes et des propriétés électroniques des matériaux qui contiennent des éléments lourds ou des substances magnétiques.

On peut calculer les éléments de la matrice de spin-orbite à l'intérieur d'une sphère, comme suit [21]:

$$\begin{aligned} \langle \varphi_G^\sigma | H^{SO} | \varphi_G^{\sigma'} \rangle = & \sum_{lm'l'm'} \left[ A_{lm}^*(G) A_{l'm'}(G') \langle U_{lm}^\sigma | H^{SO} | U_{l'm'}^{\sigma'} \rangle \right] \\ & + B_{lm}^*(G) A_{l'm'}(G') \langle \dot{U}_{lm}^\sigma | H^{SO} | U_{l'm'}^{\sigma'} \rangle + A_{lm}^*(G) B_{l'm'}(G') \langle U_{lm}^\sigma | H^{SO} | \dot{U}_{l'm'}^{\sigma'} \rangle \\ & + B_{lm}^*(G) B_{l'm'}(G') \langle \dot{U}_{lm}^\sigma | H^{SO} | \dot{U}_{l'm'}^{\sigma'} \rangle \end{aligned} \quad (II-31)$$

Avec

$$\langle U_{lm}^{\sigma} | H^{SO} | U_{l'm'}^{\sigma'} \rangle = 4\pi\sigma_{ll'} \left( \chi_{\sigma}^{+} Y_{ml}^{*} \sigma \cdot LY_{l'm'} \chi_{\sigma'} \int dr P_l P_{l'} \left( \frac{1}{2Mc} \right)^2 \frac{1}{r} \frac{dV}{dr} \right) \quad (II-32)$$

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

## II.9. Wien2k:

Dans ce travail, nous avons utilisé la méthode FP-LAPW, implémentée dans le code Wien2k [46]. Les principaux programmes nécessaires pour faire le calcul auto-cohérent sont :

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

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

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

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

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

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

**LAPW0** : Génère le potentiel à partir de la densité.

**LAPW1** : Calcul les bandes de valence, les valeurs propres et les vecteurs propres.

**LAPW2** : Calcul les densités de valence.

**LCORE** : Calcul les états du cœur et les densités.

**MIXER** : Mélange la densité d'entrée et de sortie.

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

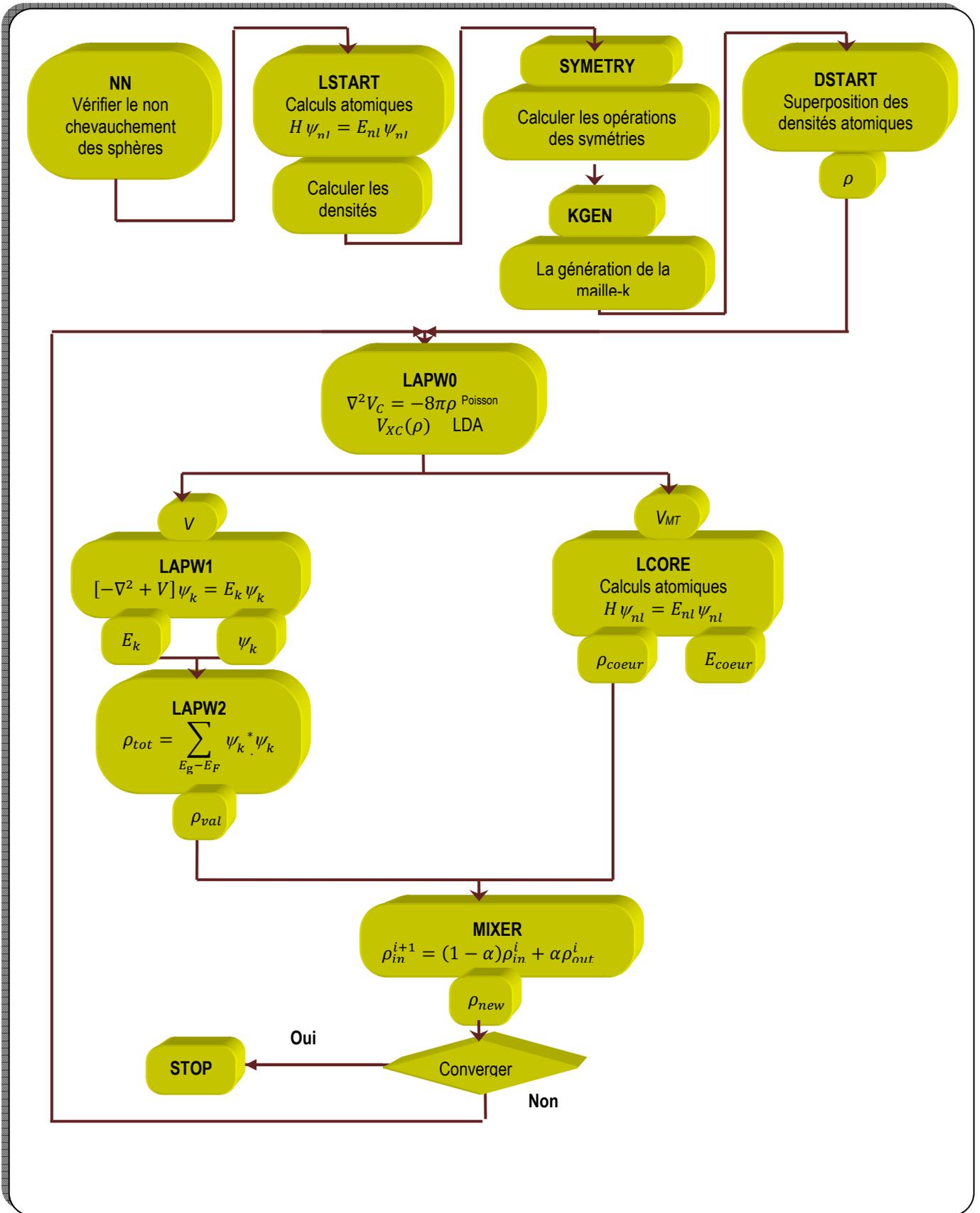


Figure. II.4 : La structure du programme Wien2K

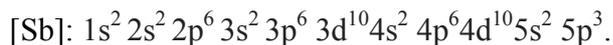
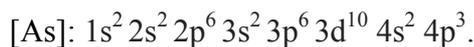
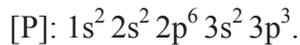
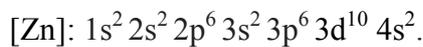
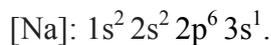
# **Chapitre III**

## **Résultats et discussion**

### III.1. Introduction:

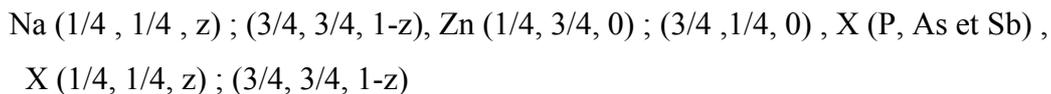
L'objectif de ce chapitre est l'étude des propriétés structurales des composés NaZnX (X=P, As et Sb) telles que (le paramètre du réseau, le module de compressibilité, et son dérivé...) et les propriétés électroniques telles que (la structure de bandes, la densité d'états totale et partielles et la densité de charge) pour ces composés. Les calculs ont été effectués par la méthode des ondes planes linéarisées (FP-LAPW) dans le cadre de la fonctionnelle de la densité (DFT), et pour déterminer le potentiel d'échange et de corrélation, on a utilisé plusieurs approximations à savoir l'approximation LDA, l'approximation GGA et enfin celle de Engel-Vosko (EV-GGA).

La configuration électronique de chaque élément est :



### III.2. La structure cristalline des composés NaZnP, NaZnAs et NaZnSb

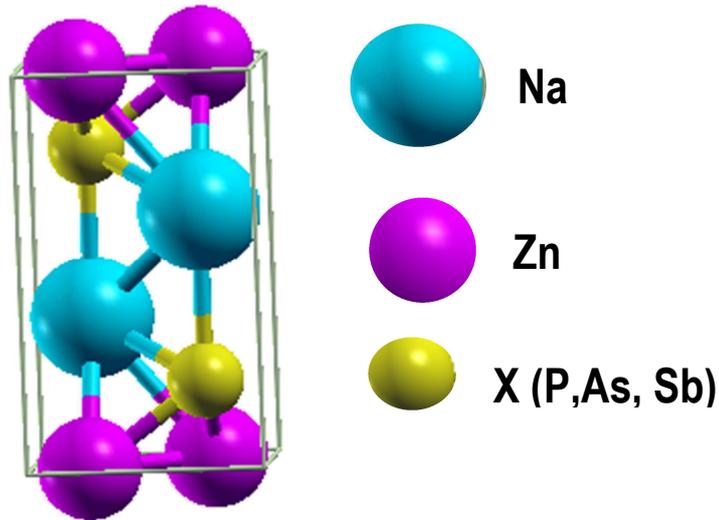
Les composés NaZnX (X = P, As et Sb) cristallisent dans les conditions ambiantes dans la structure tétragonale de type Cu<sub>2</sub>Sb avec un groupe d'espace 129 p4/nmm [8], la maille primitive de la tétragonale contient deux molécules de NaZnX (X=P, As et Sb) et chaque molécule contient les atomes occupant les positions suivantes:



Na	0.3578	Na	0.3596	Na	0.6546
P	0.7865	As	0.7807	Sb	0.2245

**Tableau .III.1:** paramètre z pour les composés NaZnX (X=P, As et Sb)

La représentation schématique de la structure tétragonale et comme suit:

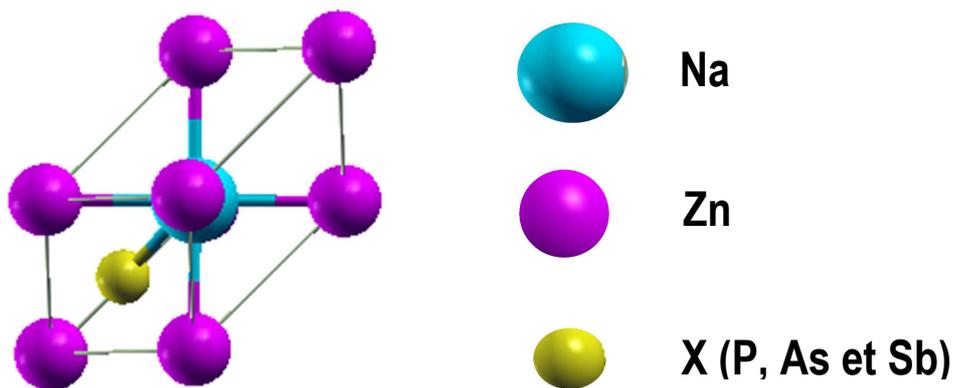


**Figure III.1:** La maille primitive pour la structure tétragonale des composés  $\text{NaZnX}$  ( $\text{X} = \text{P}, \text{As}$  et  $\text{Sb}$ )

Par contre dans la structure (CFC) la maille primitive contient une molécule de  $\text{NaZnX}$  ( $\text{X} = \text{P}, \text{As}$  et  $\text{Sb}$ ) et les atomes de cette molécule se trouvent dans les positions suivantes:

- Pour la phase cubique  $\alpha$  : Na (1/2, 1/2, 1/2), Zn (0, 0, 0), X (1/4, 1/4, 1/4)
- Pour la phase cubique  $\beta$  : Na (3/4, 3/4, 3/4), Zn (0, 0, 0), X (1/4, 1/4, 1/4)
- Pour cubique  $\gamma$  : Na (0, 0, 0), Zn (3/4, 3/4, 3/4), X, (1/4, 1/4, 1/4)

La représentation schématique pour la structure CFC et comme suit :



**Figure.III.2:** La maille primitive de la structure CFC pour  $\text{NaZnX}$  ( $\text{X} = \text{P}, \text{As}$  et  $\text{Sb}$ )

### III.3. Détails de calculs

Dans ce mémoire, les calculs ont été réalisés en utilisant le code Wien2k qui est une implémentation de la méthode FP-LAPW dans le cadre de la DFT. On a effectué des calculs semi - relativistes (l'effet de spin-orbit est négligé). Le potentiel d'échange et de corrélation est traité dans le cadre des approximations suivantes :

-L'approximation de la densité locale (LDA : Local Density Approximation) paramétrisée par Perdew et Wang [4].

-L'approximation du gradient généralisé (GGA : Generalized Gradient Approximation) paramétrisée par Perdew, Burke et Ernzerhof [5].

Dans la méthode FP-LAPW, la cellule unitaire est divisée en deux régions :

- ✓ Les sphères qui ne se chevauchent pas et qui sont centrées sur chaque atome de rayon  $R_{mt}$ .
- ✓ La région interstitielle (la région qui reste).

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

La première étape dans ce genre de calcul consiste à préciser les valeurs des paramètres importants:

- Les rayons de Muffin-tin ( $R_{mt}$ ), donnés en unités atomiques (u.a). Les valeurs de ( $R_{mt}$  que nous avons utilisé pour Na, Zn, P, As et Sb représentent un bon choix pour notre calcul. Ce choix est basé sur deux critères :
  1. Assurer l'intégration de la majorité des électrons de cœur dans la sphère (Muffin-tin).
  2. Eviter le chevauchement des sphères (Muffin-tin).
- Le paramètre de coupure  $R_{mt}^{min} * K_{max}$ ,  $R_{mt}^{min}$  est le plus petit rayon de la sphère MT et  $K_{max}$  la norme du plus grand vecteur d'onde utilisé pour le développement en ondes planes des fonctions propres.
- $G_{max}$  est la norme du plus grand vecteur d'onde utilisé pour le développement en ondes planes de la densité de charges.
- Le nombre de points k considéré dans la zone irréductible de Brillouin.

Le calcul a été effectué d'une façon auto-cohérent dans les phases Tétragonale,  $\alpha$ ,  $\beta$ , et  $\gamma$ , en utilisant les deux approximations LDA et GGA pour le potentiel d'échange-corrélation.

Les paramètres utilisés sont donnés dans Tableau III.2 et Tableau III.3.

		$R_{mt} * K_{max}$	K points	$R_{mt}$ de Na	$R_{mt}$ de Zn	$R_{mt}$ de X (X = P, As et Sb)
NaZnP	GGA	8.5	1000	1.8	2.2	1.9
	LDA	8.5	1000	1.8	2.2	1.9
NaZnAs	GGA	8.5	1000	1.9	2	2.2
	LDA	8.5	1000	1.9	2	2.2
NaZnSb	GGA	8.5	1000	1.9	2	2.2
	LDA	8.5	1000	1.9	2	2.2

**Tableau.III.2 :** Les valeurs de  $R_{mt} * K_{max}$ , K points,  $R_{mt}$  de Na,  $R_{mt}$  de Zn et  $R_{mt}$  de X (X=P, As et Sb) dans la structure Tétragonale.

		$R_{mt} * K_{max}$ ( $\alpha$ )	$R_{mt} * K_{max}$ ( $\beta, \gamma$ )	K points	$R_{mt}$ de Na	$R_{mt}$ de Zn	$R_{mt}$ de X (X = P, As et Sb)
NaZnP	GGA	8.5	8	800	2	2.2	2
	LDA	8.5	8	800	2	2.2	2
NaZnAs	GGA	8.5	8	800	2	2	2.2
	LDA	8.5	8	800	2	2	2.2
NaZnSb	GGA	8.5	8	800	2	2	2.2
	LDA	8.5	8	800	2	2	2.2

**Tableau .III.3 :** Les valeurs de  $R_{mt} * K_{max}$ , K points,  $R_{mt}$  de Na,  $R_{mt}$  de Zn, et  $R_{mt}$  de X (X=P, As et Sb) dans les phases  $\alpha$ ,  $\beta$ , et  $\gamma$  (structure CFC).

où  $K_{max}$  : le vecteur d'onde maximum dans le réseau réciproque.

$R_{mt}$  : le rayon de la sphère MT le plus petit.

### III.4. Les Propriétés Structurales des composés NaZnX (X=P, As et Sb)

#### III.4.1- Détermination des paramètres structuraux des composés NaZnX (X=P, As et Sb) dans les phases tétragonale, $\alpha$ , $\beta$ et $\gamma$ :

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

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

Nous avons effectué à l'aide du code WIEN2K [46] un calcul self-consistent de l'énergie totale pour plusieurs valeurs du paramètre du réseau à prise au voisinage de la valeur expérimentale.

Les valeurs de l'énergie ainsi obtenues ont été ensuite interpolées par l'équation d'état de Murnaghan [47] donnée par :

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

avec:

-  $E_0$  et  $V_0$  étant l'énergie et le volume à l'équilibre de la maille élémentaire.

$B$  et  $B'$  sont respectivement le module de compressibilité à l'équilibre et sa dérivée par rapport à la pression.

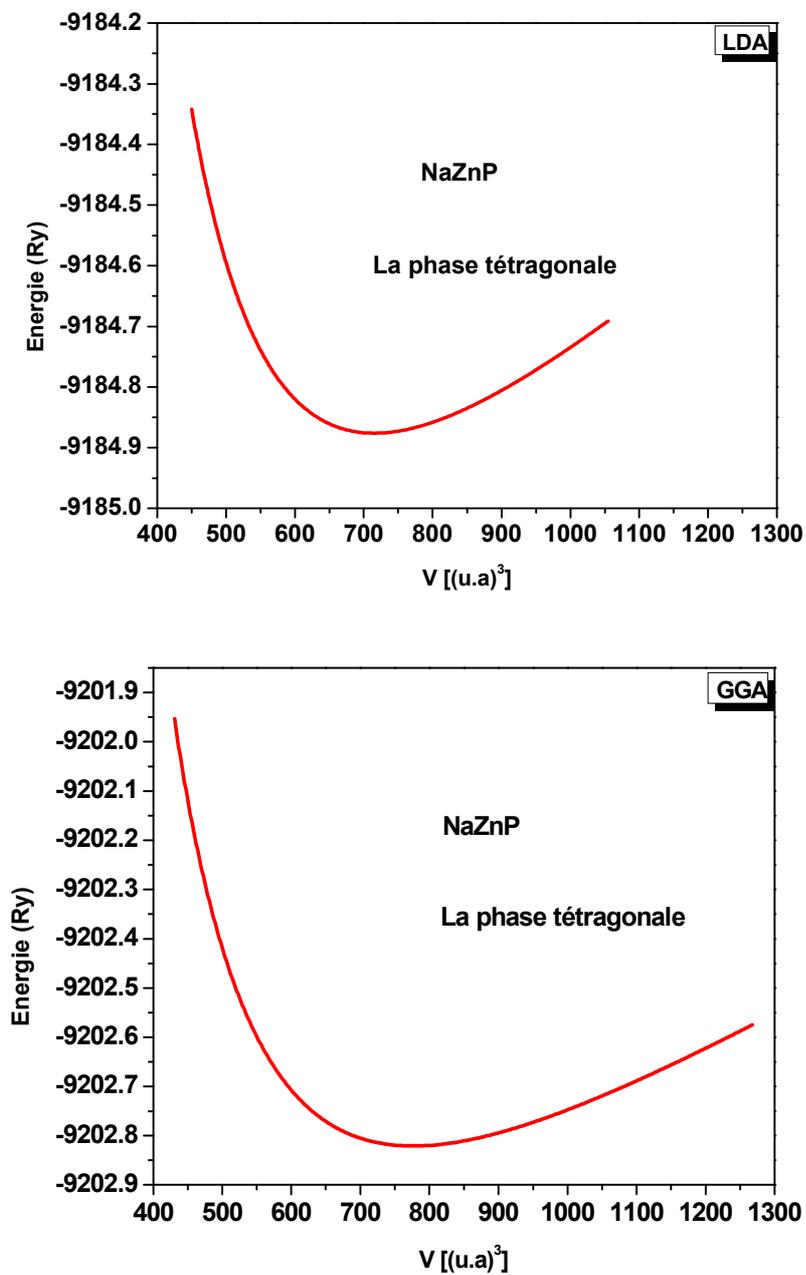
-La constante du réseau  $a$  correspondante à l'état fondamental est déduite à partir du minimum de la courbe  $E_{\text{totale}}$ .

le module de compressibilité  $B$  est déterminé par :

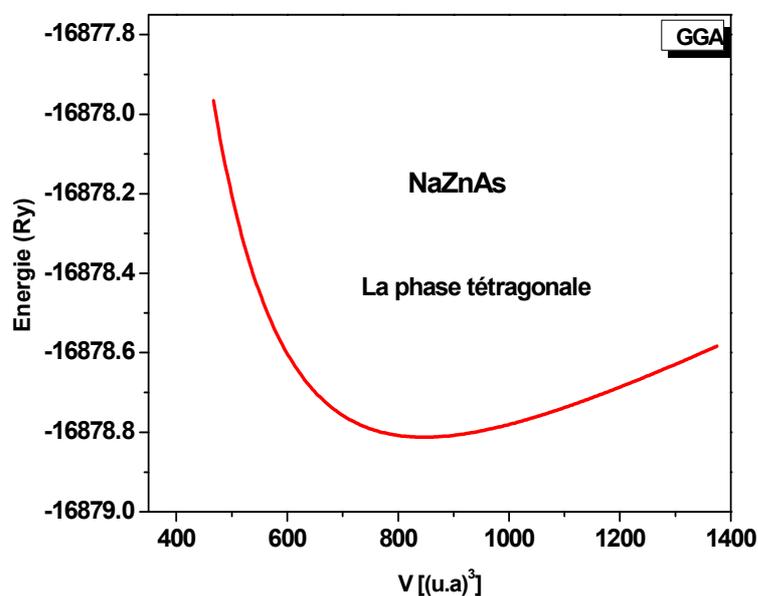
$$B = V \frac{\partial^2 E}{\partial V^2} \quad (\text{III.2})$$

Dans les figures III.3 - III.5, Ci-dessous nous représentons la variation de l'énergie totale en fonction du volume pour les composés NaZnP, NaZnAs et NaZnSb dans leurs structures :

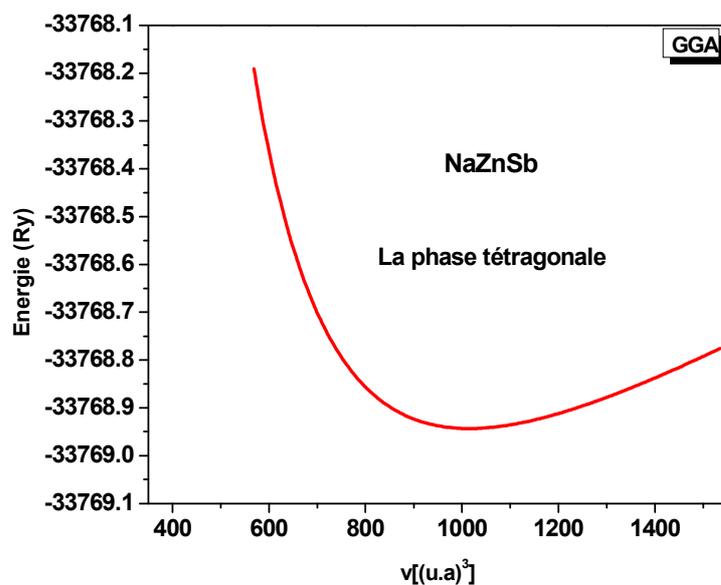
❖ Pour la phase tétragonale :



**Figure.III.3** : La variation de l'énergie en fonction du volume du NaZnP dans la phase Tétragonale calculée par LDA et GGA.



*Figure. III.4* : La variation de l'énergie en fonction du volume du NaZnAs dans la phase Tétragonale calculée par GGA.



*Figure. III.5* : La variation de l'énergie en fonction du volume du NaZnSb dans la phase Tétragonale calculée par GGA.

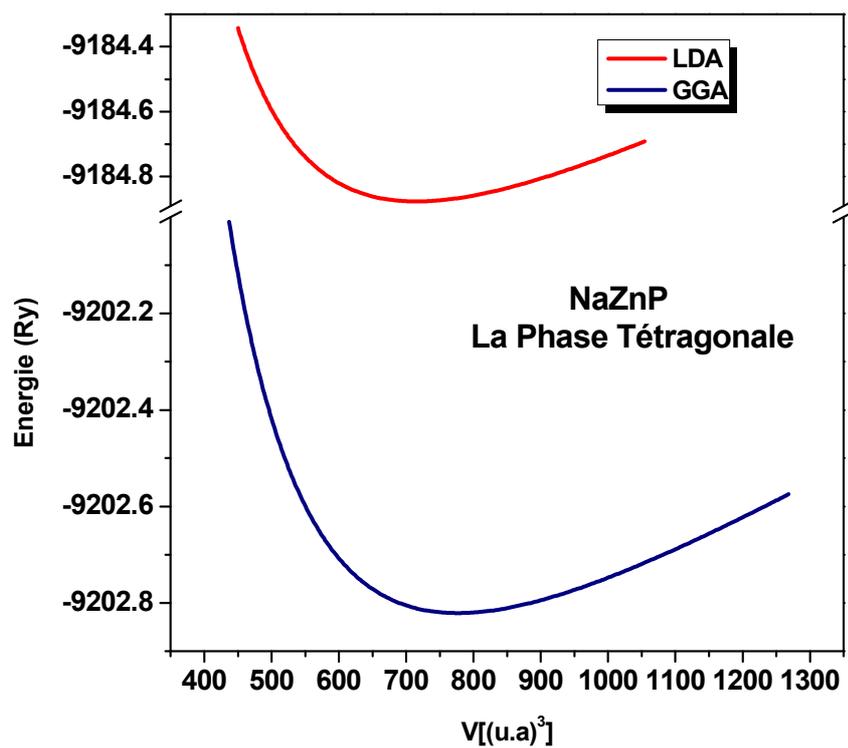
Dans le Tableau. III.4, nous avons rassemblé toutes les grandeurs à l'équilibre telles que les constantes du réseau, le rapport  $c/a$ , l'énergie totale, module de compressibilité et l'énergie totale minimale calculées de façon *ab initio* en utilisant la LDA, et la GGA. Nous avons aussi inclus dans le tableau les valeurs expérimentales quand celles-ci sont disponibles pour faciliter la comparaison.

		GGA	LDA	Expérience [8, 9, 48]	Calcul théorique [8]
<b>NaZnP</b> <b>Tétraгонаle</b>	<b>a (Å)</b>	4.076	3.965	4.066	4.012
	<b>c (Å)</b>	6.918	6.761	6.893	
	<b>c/a</b>	1.694	1.705	1.695	1.695
	<b>B (GPa)</b>	54.741	66.590		124.85
	<b>B'</b>	4.39	4.76		
	<b>E<sub>min</sub>(Ry)</b>	-9202.8210	-9184.8771		
<b>NaZnAs</b> <b>Tétraгонаle</b>	<b>a (Å)</b>	4.192	4.069	4.176	4.121
	<b>c (Å)</b>	7.115	6.935	7.088	
	<b>c/a</b>	1.697	1.704	1.697	1.697
	<b>B (GPa)</b>	49.54	59.22		111.95
	<b>B'</b>	3.87	4.59		
	<b>E<sub>min</sub>(Ry)</b>	-16878.8226	-16853.1166		
<b>NaZnSb</b> <b>Tétraгонаle</b>	<b>a (Å)</b>	4.460	4.325	4.442	4.365
	<b>c (Å)</b>	7.491	7.273	7.492	
	<b>c/a</b>	1.679	1.681	1.686	1.686
	<b>B (GPa)</b>	38.41	47.65		95.34
	<b>B'</b>	4.78	4.64		
	<b>E<sub>min</sub>(Ry)</b>	-33768.9432	-33733.5051		

**Tableau .III.4:** Les paramètres du réseau  $a$  et  $c$ , module de rigidité  $B$  et sa dérivée  $B'$  de  $\text{NaZnX}$  ( $X = \text{P}, \text{As}$  et  $\text{Sb}$ ) dans la phase Tétraгонаle.

Nos calculs nous a permis de retirer les conclusions suivantes:

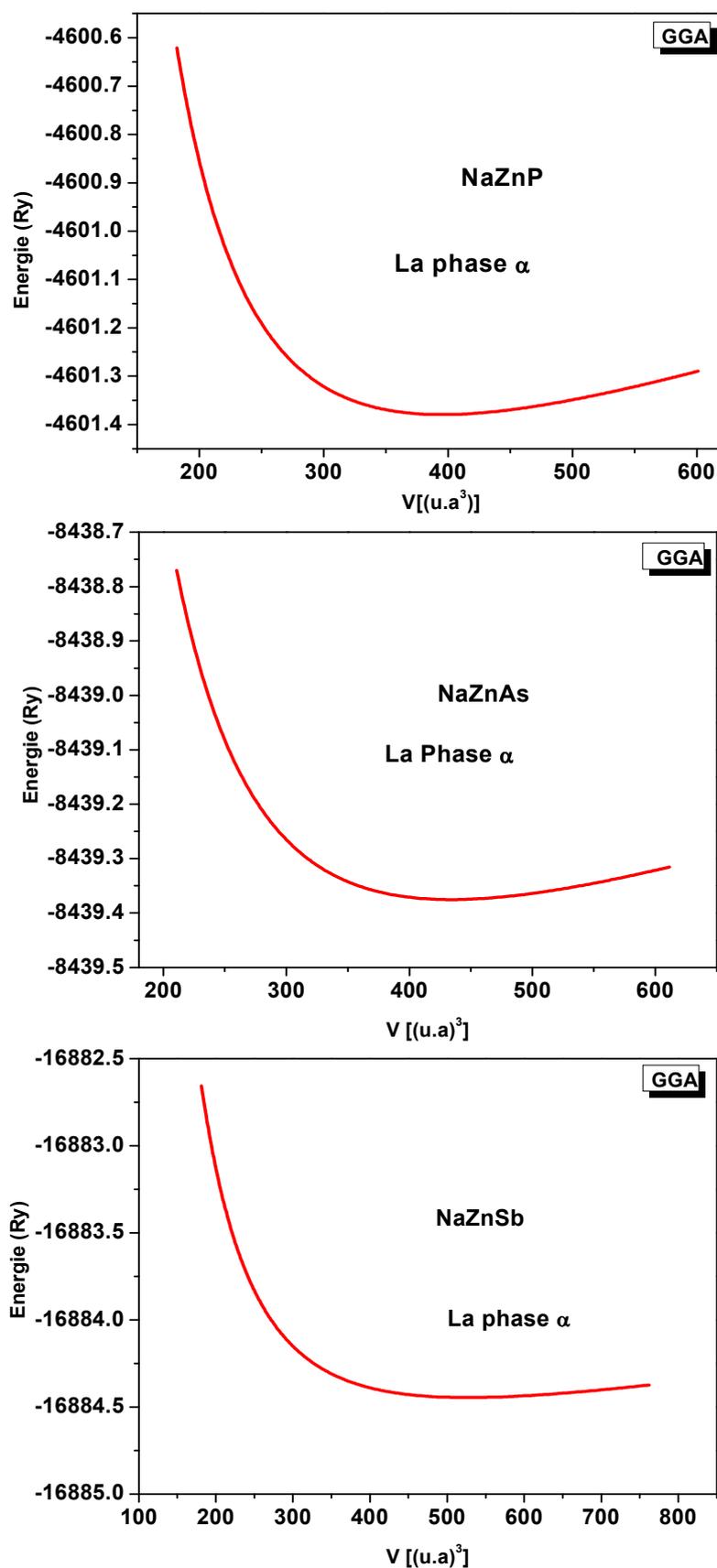
- Les valeurs du paramètre du réseau à l'équilibre croient lors du remplacement de l'atome P par l'atome As puis l'atome Sb dans la phase tétraгонаle. Les résultats quand la GGA est appliquée sont surestimé tandis qu'ils sont légèrement sous estimé lorsque la LDA est utilisée.
- Le module de compressibilité diminue d'une façon remarquable lors du remplacement d'un atome P, par As puis Sb quelque soit l'approximation appliquée.
- l'énergie minimale est obtenue lors de l'application des deux approximations GGA et LDA et la comparaison entre les deux méthodes nous a permis de retenir les valeurs obtenu par GGA et cela est clairement apparu dans la figure III.6. On conclut que la phase la plus stable est trouvée par l'approximation GGA pour les trois composés ( $\text{NaZnP}$ ,  $\text{NaZnAs}$  et  $\text{NaZnSb}$ ).



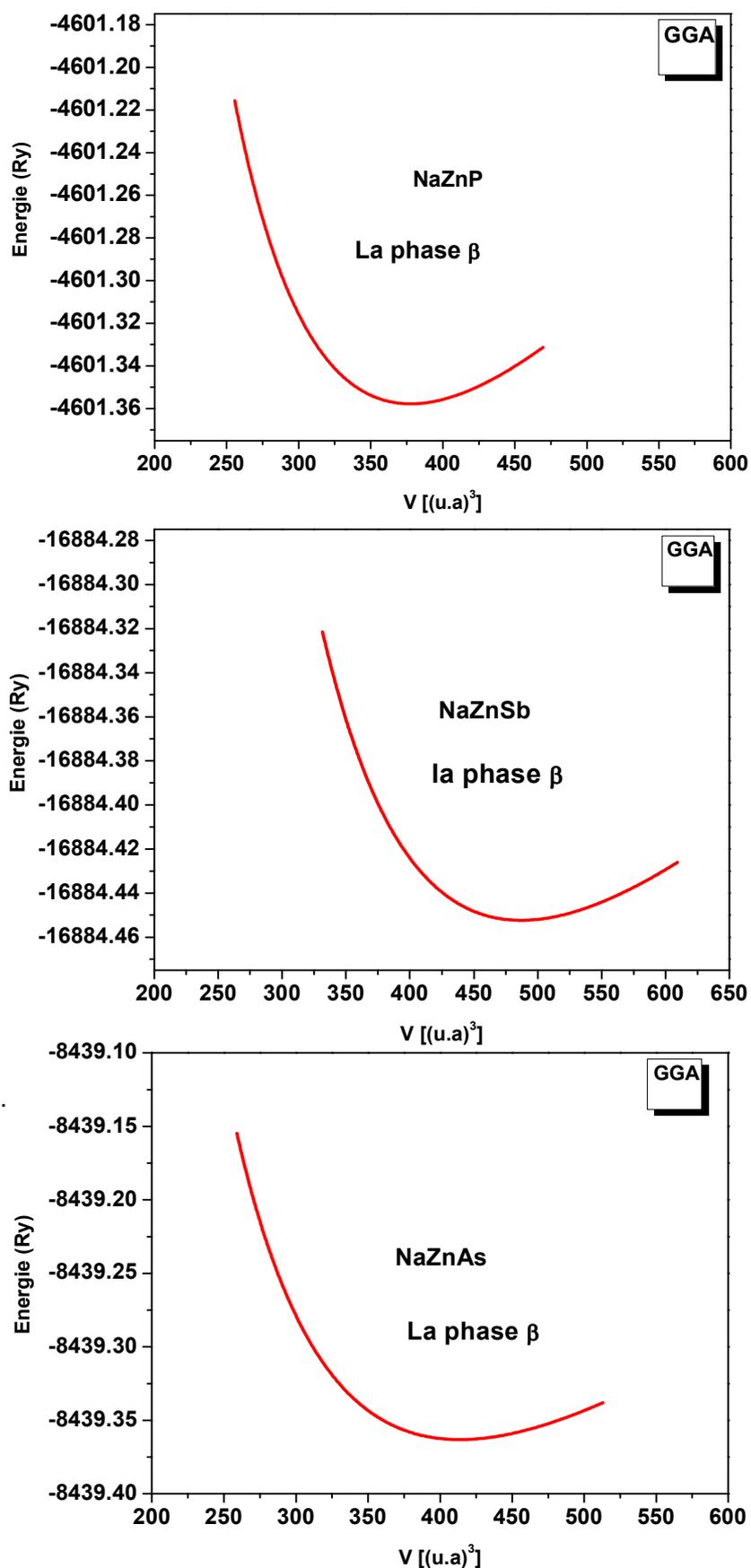
**Figure.III.6 :** La variation de l'énergie en fonction du volume du NaZnP dans la phase Tétragonale calculée par GGA et LDA (comparaison entre LDA et GGA).

- Nous avons calculé aussi La variation de l'énergie totale en fonction du volume pour les composés NaZnX (X=P ,As et Sb) dans les phases :Alpha ( $\alpha$ ) , Béta ( $\beta$ ) et Gamma ( $\gamma$ ) en utilisant les deux approximations ( LDA ) et( GGA )

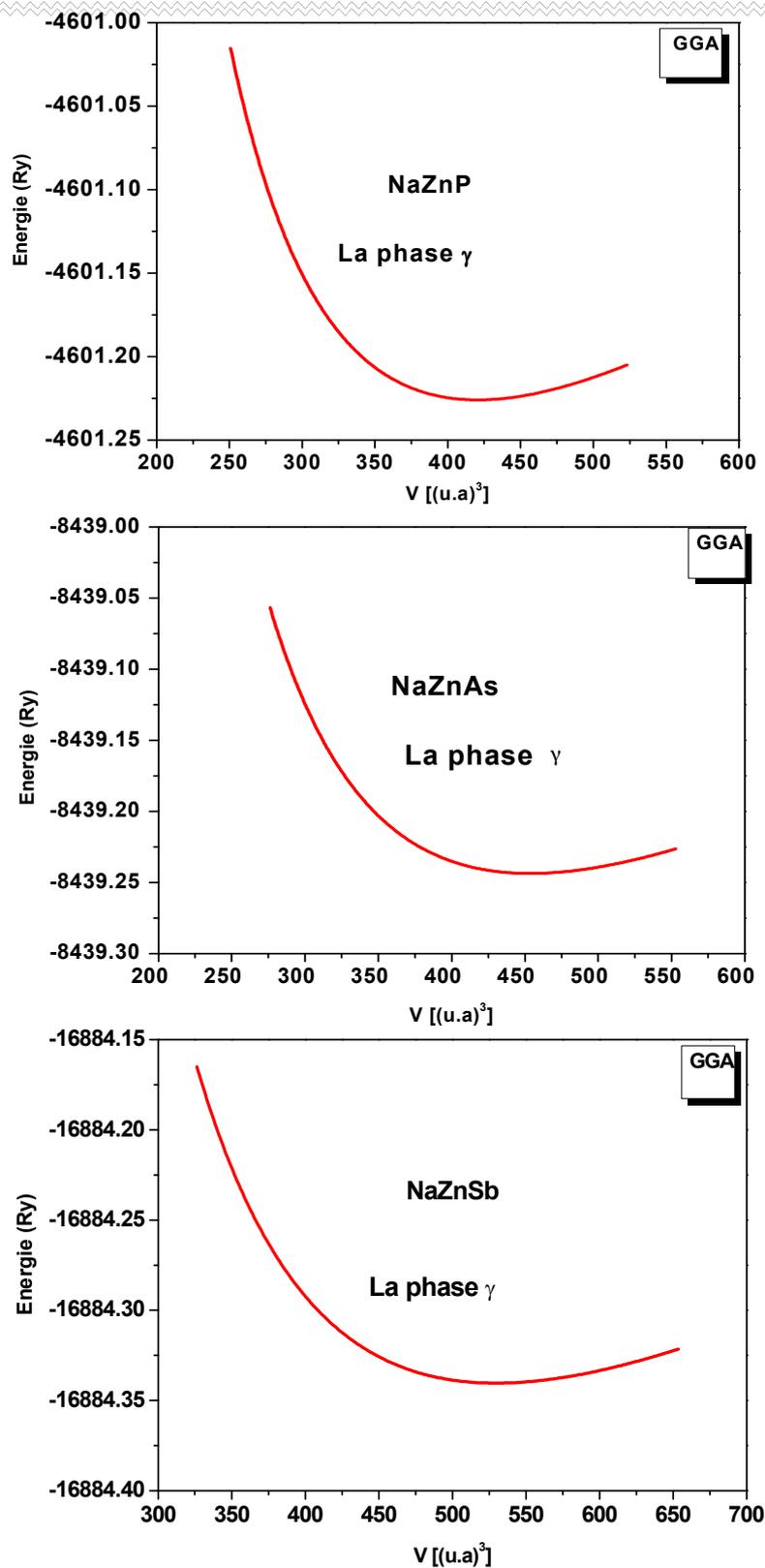
Les résultats obtenus par (GGA) sont représentés dans les figures (III 7)-(III.9)



**Figure. III.7:** La variation de l'énergie en fonction du volume du NaZnX (X=P, As et Sb) dans la phase Alpha ( $\alpha$ ) calculée par GGA.



**Figure III.8:** La variation de l'énergie en fonction du volume du NaZnX (X=P, As et Sb) dans la phase Béta ( $\beta$ ) calculée par GGA.



**Figure. III.9:** La variation de l'énergie en fonction du volume du NaZnX (X=P, As et Sb) dans la phase Gamma ( $\gamma$ ) calculée par GGA.

Dans le tableau III.5, nous avons rassemblé toutes les grandeurs à l'équilibre telles que la constante du réseau, l'énergie totale, module de compressibilité et l'énergie totale minimale calculées de façon ab initio en utilisant la LDA, et la GGA.

		LDA	GGA	Calcul théorique [8]
<b>NaZnP ALPHA</b>	<b>a (A°)</b>	5.962	6.148	5.750
	<b>B (GPa)</b>	60.55	47.59	122.62
	<b>B'</b>	5.00	4.44	
	<b>E<sub>min</sub>(Ry)</b>	-4592.4022	-4601.3752	
<b>NaZnAS-ALPHA</b>	<b>a (A°)</b>	6.140	6.350	5.916
	<b>B (GPa)</b>	51.89	39.93	107.11
	<b>B'</b>	4.53	4.33	
	<b>E<sub>min</sub>( Ry)</b>	-8426.5260	-8439.3747	
<b>NaZnSb-ALPHA</b>	<b>a (A°)</b>	6.537	6.767	6.276
	<b>B (GPa)</b>	42.02	31.69	86.91
	<b>B'</b>	4.42	4.34	
	<b>E<sub>min</sub>(Ry)</b>	-16866.7234	-16884.4441	
<b>NaZnP-BETA</b>	<b>a (A°)</b>	5.89	6.07	
	<b>B (GPa)</b>	63.68	50.40	
	<b>B'</b>	4.54	4.28	
	<b>E<sub>min</sub>(Ry)</b>	-4592.3902	-4601.3577	
<b>NaZnAS-BETA</b>	<b>a (A°)</b>	6.05	6.26	
	<b>B (GPa)</b>	56.4761	44.2017	
	<b>B'</b>	4.45	4.13	
	<b>E<sub>min</sub>( Ry)</b>	-8426.5187	-8439.3631	
<b>NaZnSb-BETA</b>	<b>a (A°)</b>	6.39	6.61	
	<b>B (GPa)</b>	47.87	36.96	
	<b>B'</b>	4.62	4.36	
	<b>E<sub>min</sub>(Ry)</b>	-16866.7374	-16884.4522	
<b>NaZnP-Gamma</b>	<b>a (A°)</b>	6.074	6.294	
	<b>B (GPa)</b>	45.95	35.06	
	<b>B'</b>	4.21	4.02	
	<b>E<sub>min</sub>(Ry)</b>	-4592.2462	-4601.2259	
<b>NaZnAS-Gamma</b>	<b>a (A°)</b>	6.214	6.454	
	<b>B (GPa)</b>	42.19	32.11	
	<b>B'</b>	4.28	4.01	
	<b>E<sub>min</sub>(Ry)</b>	-8426.3876	-8439.2436	
<b>NaZnSb-Gamma</b>	<b>a (A°)</b>	6.538	6.796	
	<b>B (GPa)</b>	36.18	27.03	
	<b>B'</b>	4.31	4.09	
	<b>E<sub>min</sub>(Ry)</b>	-16866.6146	-16884.3404	

**Tableau .III.5 :** Le paramètre du réseau  $a$ , module de rigidité B et sa dérivée B' de NaZnX (X = P, As et Sb) dans les phases Alpha ( $\alpha$ ), Béta ( $\beta$ ) et Gamma ( $\gamma$ )

Nos calculs nous a permis de retirer les résultats suivants :

-Pour les phases  $\alpha$ ,  $\beta$  et  $\gamma$

- L'augmentation du paramètre du réseau à l'équilibre lors du remplacement de l'atome P par l'atome As puis l'atome Sb quelque soit l'approximation utilisée. Les valeurs obtenues dans l'approximation LDA sont inférieures à celles trouvées dans l'approximation GGA.
  - Une diminution dans la valeur du module de compressibilité dans la même phase passant de l'atome P à l'atome As puis vers Sb.
- Nous avons représenté la variation de l'énergie totale en fonction du volume calculée par LDA et GGA sur les figures III.10, III.11 et III.12 pour le composé NaZnP dans les trois phases Alpha ( $\alpha$ ), Béta ( $\beta$ ), et Gamma ( $\gamma$ ), l'énergie minimale est obtenue lors de l'application des deux approximations GGA et LDA et la comparaison entre les deux méthodes nous a permis de retenir les valeurs de l'approximation par GGA .
- Nous remarquons aussi lors du passage de la phase tétragonale vers la phase  $\alpha$  ou  $\beta$  pour le même composé ternaire NaZnX (X=P, As et Sb), le paramètre du réseau à l'équilibre augmente quelque soit la méthode appliquée (LDA ou GGA), par contre lorsqu'on passe de la phase  $\alpha$  vers  $\beta$  le paramètre de réseau à l'équilibre diminue.
- Lors du passage de la phase tétragonale vers la phase  $\alpha$ , le module de rigidité diminue pour les trois composés NaZnP, NaZnAs et NaZnSb .Par contre, il augmente de valeur de la phase  $\alpha$  vers la phase  $\beta$ .

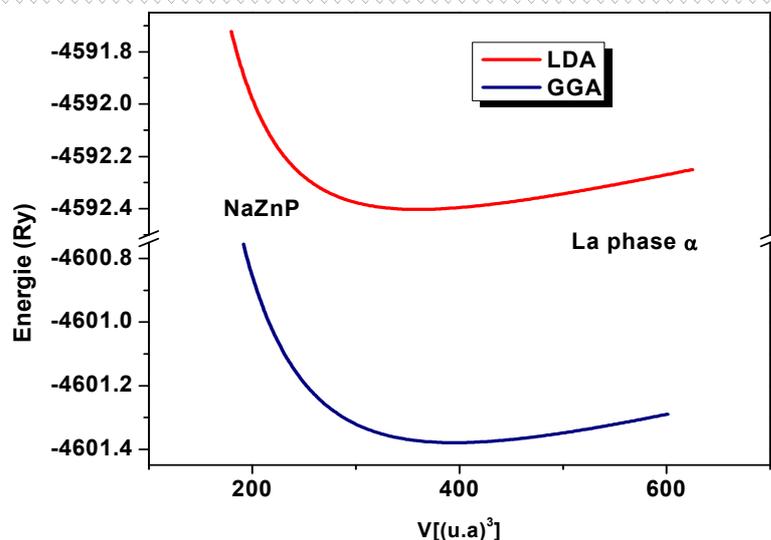


Figure. III.10 : La variation de l'énergie en fonction du volume du NaZnP dans la phase Alpha calculée par GGA et LDA.

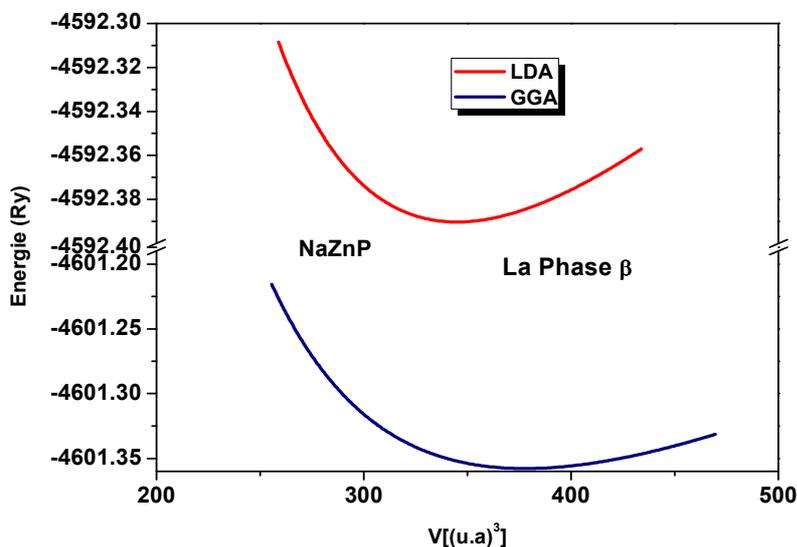


Figure. III.11: La variation de l'énergie en fonction du volume du NaZnP dans la phase Béta ( $\beta$ ) calculée par GGA et LDA.

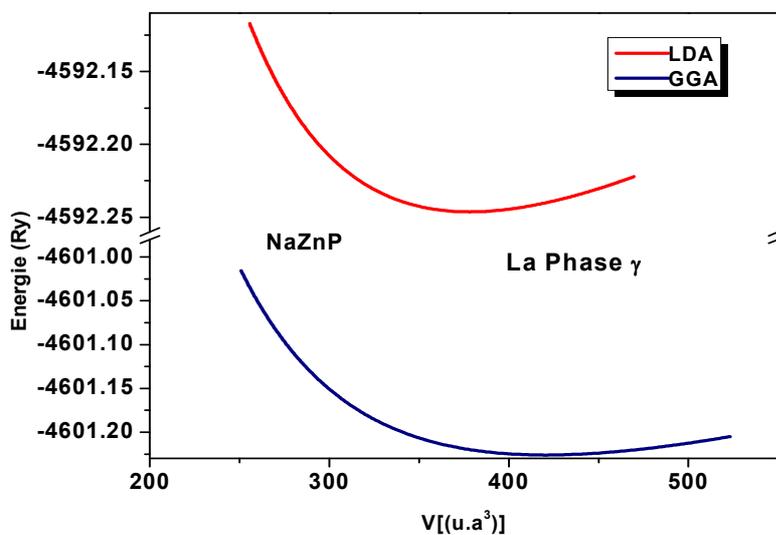


Figure. III.12: La variation de l'énergie en fonction du volume du NaZnP dans la phase gamma ( $\gamma$ ) calculée par GGA et LDA.

 **Discussion**

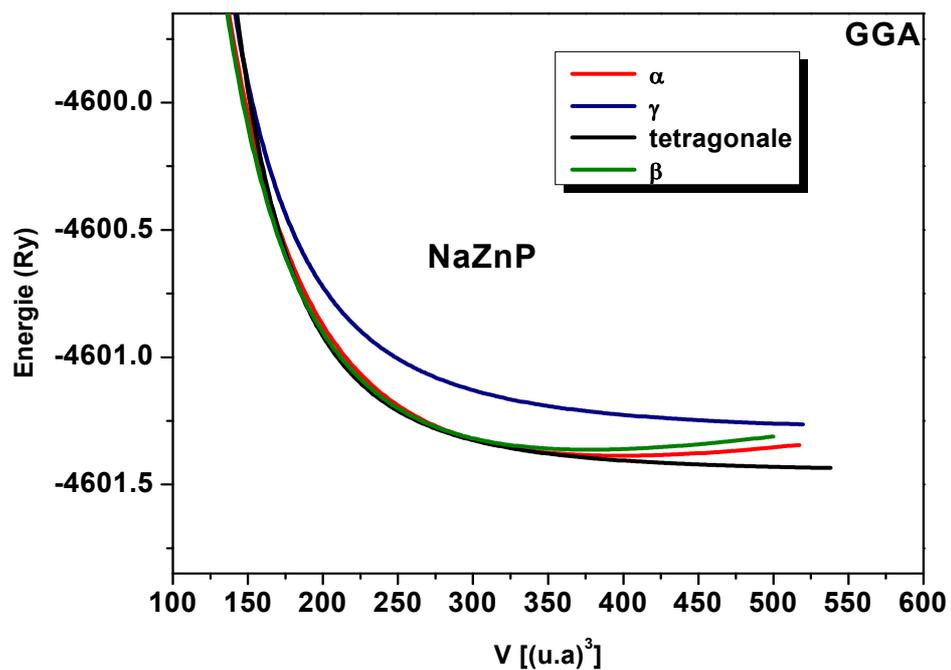
- Pour La phase tétragonale
  - ✓ On va comparer nos résultats avec des valeurs expérimentales et théoriques on remarque que les paramètres de réseau pour les trois composés qui sont obtenues par GGA sont en accord avec les données expérimentales [8, 9, 48], et théoriques [8].
  - ✓ Pour le calcul du module de compressibilité, et vu l'absence des mesures expérimentales de  $B_0$  et  $B'$ , on va juste comparer nos résultats avec des valeurs théoriques des références [8] où nous avons effectué un calcul ab-initio en utilisant pour le terme d'échange et de corrélation GGA et LDA. On remarque qu'il y a une grande différence entre les résultats.
- Pour La phase  $\alpha$ 
  - ✓ Pour le calcul de paramètre de réseau et vu l'absence des mesures expérimentales on va juste comparer nos résultats avec des valeurs théoriques [8], on remarque que le paramètre de réseau pour les trois composés qui sont obtenues par LDA sont en accord avec [8].
  - ✓ Pour le module de compressibilité et vu l'absence des mesures expérimentales on va juste comparer nos résultats avec des valeurs théoriques [8], on trouve qu'il y a une grande différence entre les résultats.
- Pour les phases Béta ( $\beta$ ) et Gamma( $\gamma$ ).
- Pour le paramètre de réseau et le module de compressibilité et vu l'absence des données expérimentales et théoriques, on ne peut rien dire.

### III.4.2. Étude de la stabilité des phases des composés NaZnX (X=P, As et Sb)

Nous avons calculé la variation de l'énergie totale en fonction du volume pour les composés NaZnX (X=P, As et Sb) dans les quatre phases tétragonale,  $\alpha$ ,  $\beta$  et  $\gamma$ .

A cause de la similarité des courbes, nous avons représenté les résultats du composé NaZnP, en utilisant l'approximation GGA. A partir de (la figure.III.13), on constate que la phase la plus stable est la phase tétragonale, cela est en bon accord avec les données expérimentales [8, 9, 48].

Alors dans les conditions ambiantes les composés ternaires NaZnX (P, As et Sb) sont plus stables dans la structure tétragonale de type Cu<sub>2</sub>Sb [8, 9].



*Figure. III.13* : La variation de l'énergie en fonction du volume du NaZnP dans les phases tétragonale  $\alpha$ ,  $\beta$ , et  $\gamma$  calculé par GGA.

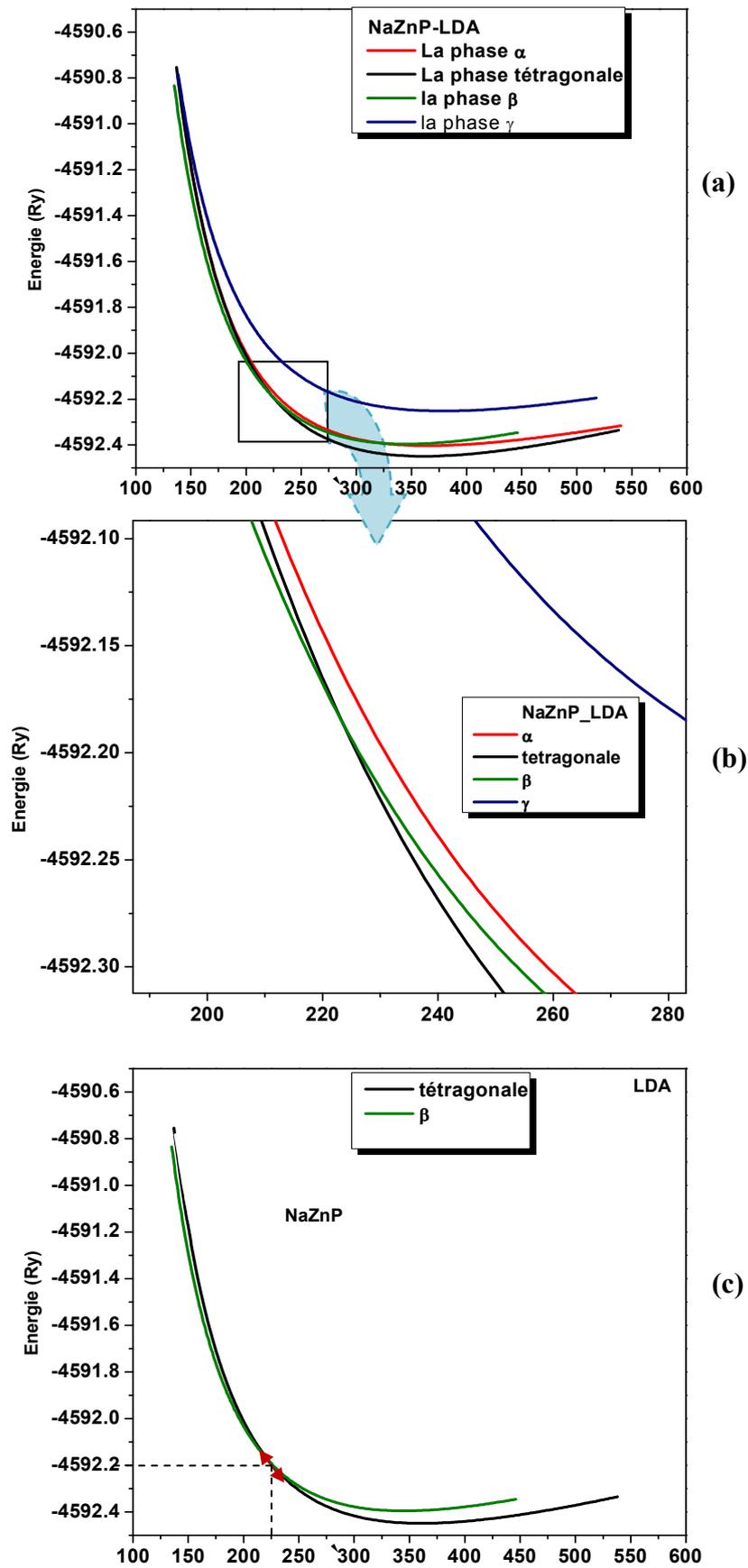
### III.4.3. Transformation structurale des phases à haute pression :

A haute, pression les composés  $\text{NaZnX}$  ( $X=\text{P}$ ,  $\text{As}$  et  $\text{Sb}$ ) subissent une transition de phase structurale de la phase tétragonale vers la phase cubique ( $\alpha$ ) ou cubique ( $\beta$ ).

Pour calculer la pression de transition ( $P_t$ ) on a utilisé deux méthodes :

- a) La première méthode : pour trouver la pression de transition ( $P_t$ ) a partir des courbes  $E(V)$  on a calculé la tangente  $P_t = \frac{E_2 - E_1}{V_2 - V_1}$

La variation de l'énergie totale en fonction du volume dans les quatre phases tétragonale,  $\alpha$ ,  $\beta$  et  $\gamma$  est illustrée sur la figure III.14.



**Figure III.14:** La variation de l'énergie en fonction du volume du NaZnP dans les phases Tétragonale,  $\alpha$ ,  $\beta$  et  $\gamma$  calculée par LDA

D'après la figure.III.14, on constate qu'il ya une transition de phase de la phase tétragonale vers la phase Béta ( $\beta$ ) et les valeurs de la pression de transition pour les trois composés ont été calculés et sont reportées dans (le tableau .III.6).

Composés		Cu <sub>2</sub> Sb → β-phase P <sub>t</sub> (GPa)	Autres calculs [8]		
			Cu <sub>2</sub> Sb → α-phase [8]	α → β-phase [8]	Cu <sub>2</sub> Sb → β-phase [8]
NaZnP	GGA	198.96			
	LDA	88.39	19.60	90.50	
NaZnAs	GGA	195.51			
	LDA	64.94	15.75	72.40	
NaZnSb	GGA	66.73			
	LDA	7.06			51.6

**Tableau. III.6:** Les valeurs de la pression de transition (P<sub>t</sub>) en GPa calculée par la méthode de la tangente.

Nos calculs nous a permis de retirer les résultats suivants :

(a) la première méthode

- On constate qu'il y a une transformation de phase, de la phase tétragonale à la phase Béta, pour les trois composés NaZnP, NaZnAs et NaZnSb.
- Ces résultats qui ont été obtenus en utilisant les deux approximations LDA et GGA sont en désaccord avec ceux de la réf [8] pour les composés NaZnP et NaZnAs mais en excellent accord pour le composé NaZnSb.

(b) La deuxième méthode :

La transformation des phases est déterminée par le calcul de l'énergie libre de Gibbs [49]

$$G = E_0 + PV - TS \quad (\text{III.3})$$

Où : E<sub>0</sub> : Energie à l'équilibre

P : pression

V : volume

T: température

S : entropie

Les calculs théoriques sont effectués à 0<sup>0</sup> K donc l'énergie de Gibbs devient égale a l'enthalpie :

$$H = E_0 + PV \quad (\text{III.4})$$

Nous avons calculé la variation des enthalpies en fonction de la pression pour les composés NaZnX (X=P, As et Sb) dans les quatre phases tétragonale,  $\alpha$ ,  $\beta$  et  $\gamma$  en utilisant les deux approximations GGA et LDA.

Les résultats obtenus, pour le composé NaZnP sont illustrés sur la figure III.15. D'après les figure nous remarquons qu'il ya une transition de phase, de la phase tétragonale vers la phase Alpha ( $\alpha$ ) [figure.III.15 (b)] puis une transition de phase de deuxième ordre de la phase  $\alpha$  vers la phase  $\beta$  [figure.III.15 (c)].

Cette remarque constate à été faite pour les composés NaZnP et NaZnAs.

Pour le composé NaZnSb la transition se fait de la phase tétragonale vers la phase  $\beta$  (Figure .III.16)

Un excellent accord avec les résultats de la réf [8] à été trouvé.

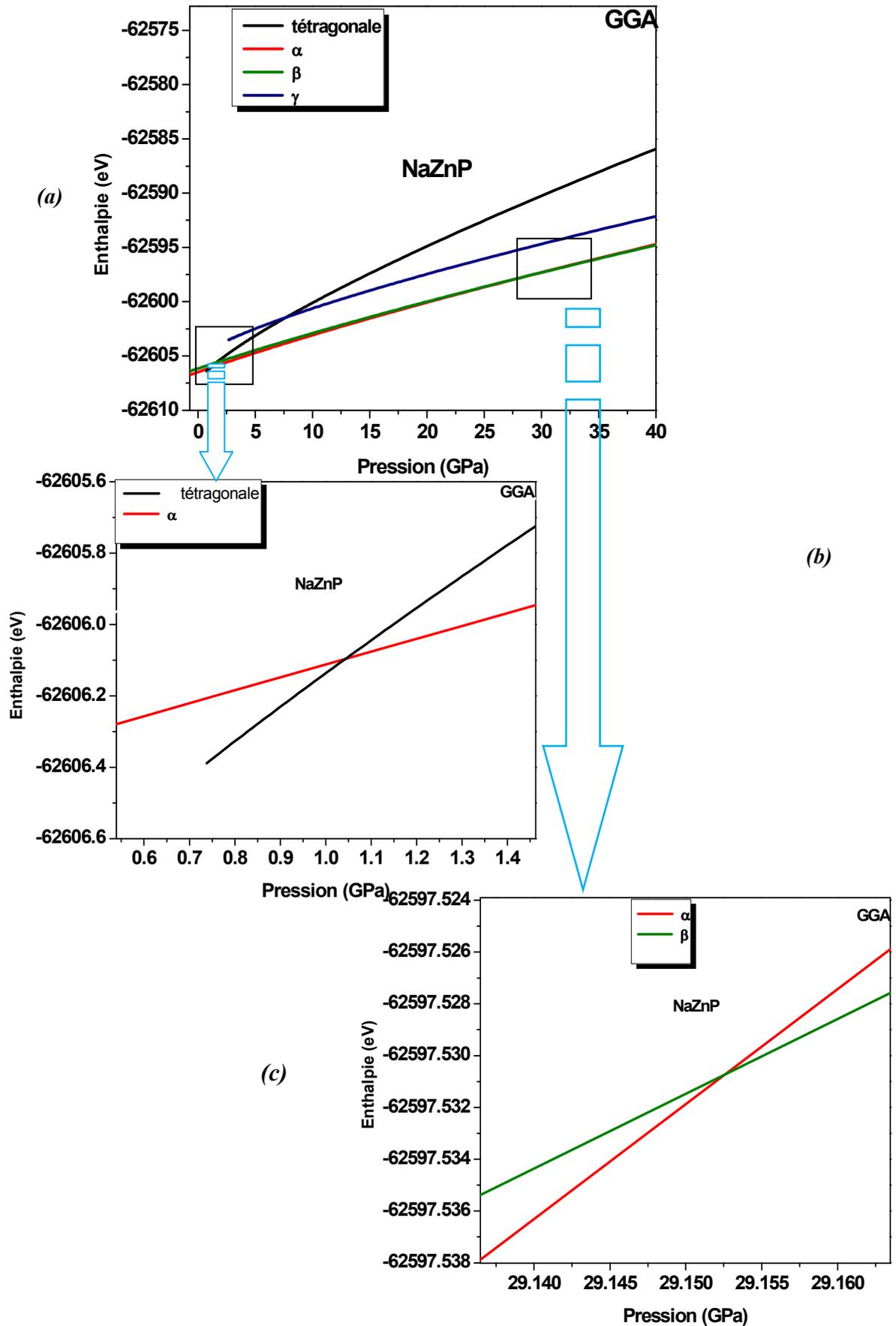
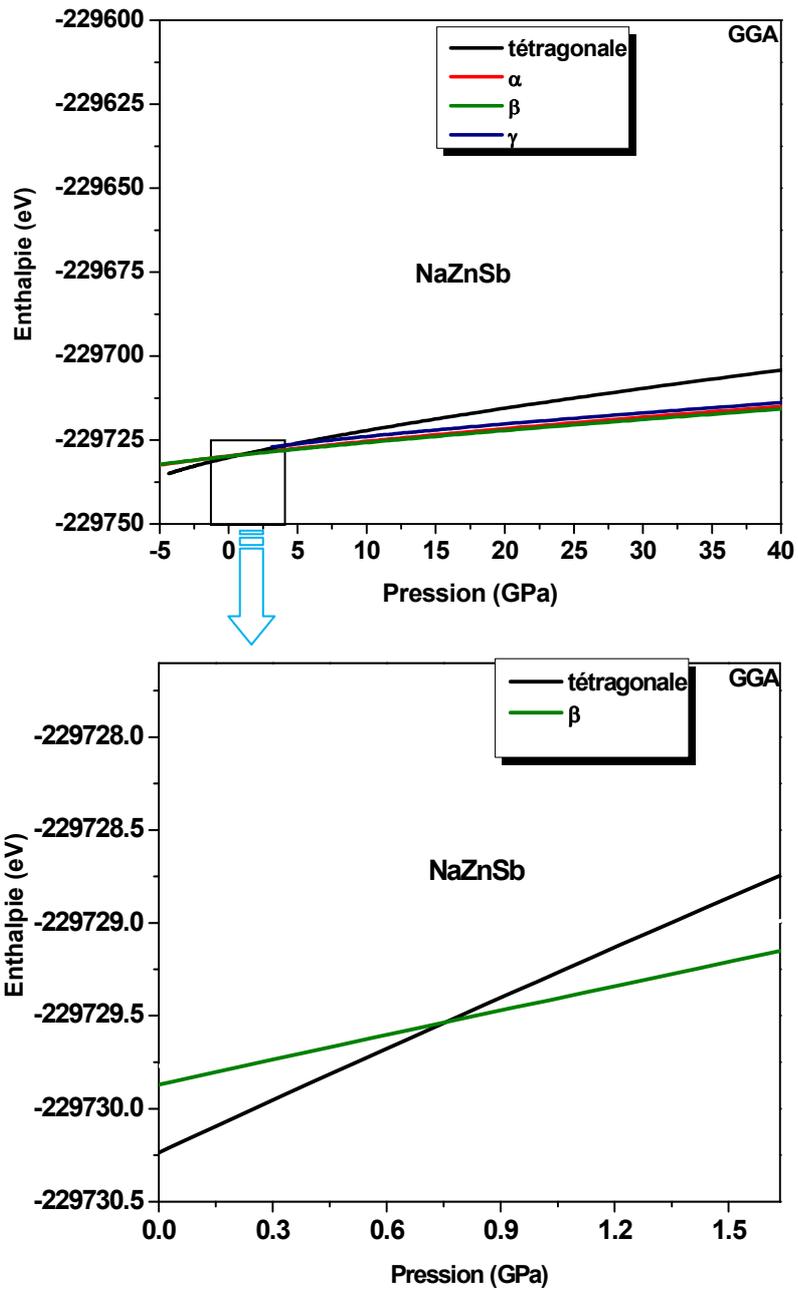


Figure .III.15 : La variation de l'enthalpie en fonction de la pression du NaZnP dans les phases tétragonale,  $\alpha$ ,  $\beta$  et  $\gamma$  calculée par GGA.



**Figure .III.16** : La variation de l'enthalpie en fonction de la pression du NaZnSb dans les phases tétragonale,  $\alpha$ ,  $\beta$  et  $\gamma$  calculée par GGA.

Les valeurs de la pression de transition qui ont été calculés par la méthode H(P) sont reportées dans le tableau .III.7.

Composés	Cu <sub>2</sub> Sb → α-phase	α → β-phase	Cu <sub>2</sub> Sb → β-phase P <sub>t</sub> (GPa)	Autres calculs [8]		
				Cu <sub>2</sub> Sb → α-phase [8]	α → β-phase [8]	Cu <sub>2</sub> Sb → β-phase [8]
NaZnP	GGA	1.06	29.15			
	LDA	1.93	6.92	19.60	90.50	
NaZnAs	GGA	1.12	14.04			
	LDA	1.26	11.42	15.75	72.40	
NaZnSb	GGA		0.73			
	LDA		0.28			51.6

**Tableau.III.7:** les valeurs de la pression de transition (P<sub>t</sub>) en GPa calculées par la méthode H(P)

Nos calculs avec la deuxième méthode nous a permis de retirer les résultats suivants

On constate que nos valeurs de (P<sub>t</sub>) sont très petites comparativement avec celles trouvés dans la réf [8].

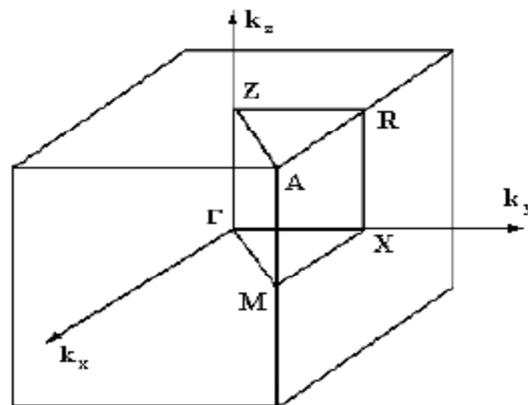
### III.5. Les propriétés électroniques des composés NaZnX (X=P, As et Sb)

#### III.5.1. La structure de bandes

Les bandes d'énergie donnent les énergies possibles d'un électron en fonction du vecteur d'onde. Ces bandes sont donc représentées dans l'espace réciproque, et pour simplifier, seules les directions de plus hautes symétries dans la première zone de Brillouin sont traitées. Pour les semi-conducteurs, le spectre est caractérisé par la présence de bandes de valence et de bandes de conduction qui sont séparées par une bande interdite ou gap.

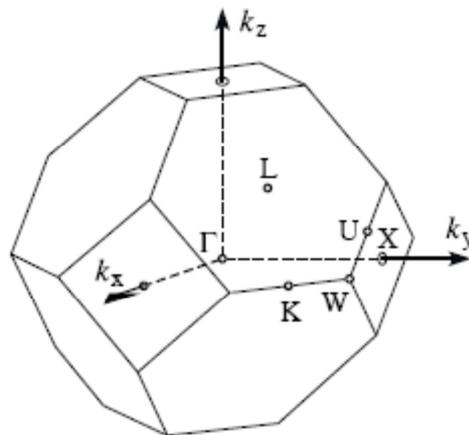
On définit le gap d'énergie comme la différence entre le maximum de la bande de valence et le minimum de la bande de conduction.

La première zone de Brillouin pour la maille primitive de la structure tétragonale, des composés NaZnX (X= P, As et Sb), est illustrée dans la figure. III.17.



**Figure III.17 :** la première zone de Brillouin de la maille primitive Tétraogonale des composés  $\text{NaZnX}$  ( $X=\text{P}$ ,  $\text{As}$  et  $\text{Sb}$ ).

Pour la première zone de Brillouin de la structure CFC, est illustré dans la Figure III.18.



**Figure III.18 :** Première zone de Brillouin d'un réseau c f c. Les points de haute symétrie sont indiqués.

Nous avons calculé les bandes d'énergies des composés NaZnP, NaZnAs et NaZnSb le long des lignes de hautes symétrie dans la première zone de Brillouin, en utilisant les deux approximations LDA et GGA dans la phase tétragonale.

Nos résultats sont illustrés dans les figures (III.19 et III.20)

- ✓ Pour NaZnP, et NaZnAs, nous constatons que le minimum de la bande de conduction et le maximum de la bande de valence se trouvent au même point  $k$ , précisément au point  $\Gamma$  de la première zone de Brillouin, donc NaZnP et NaZnAs sont des semi-conducteurs à gaps directs, Par contre pour le composé NaZnSb, on note qu'il ya un chevauchement des bandes cela signifie que NaZnSb est un métal.

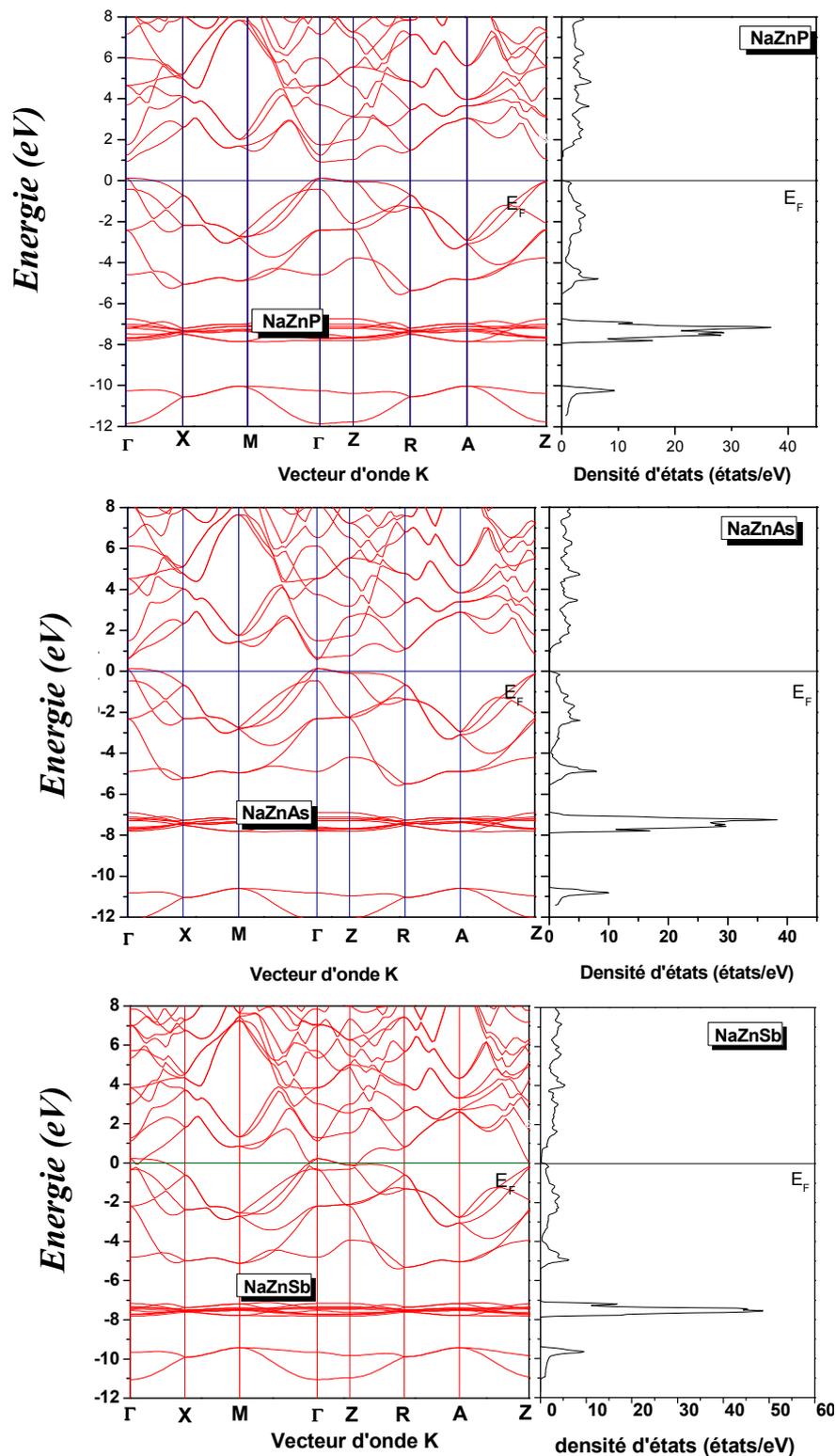


Figure. III.19 : La structure de bandes et la densité d'états totale de NaZnX (X=P, As et Sb) dans la phase tétragonale calculée par LDA.

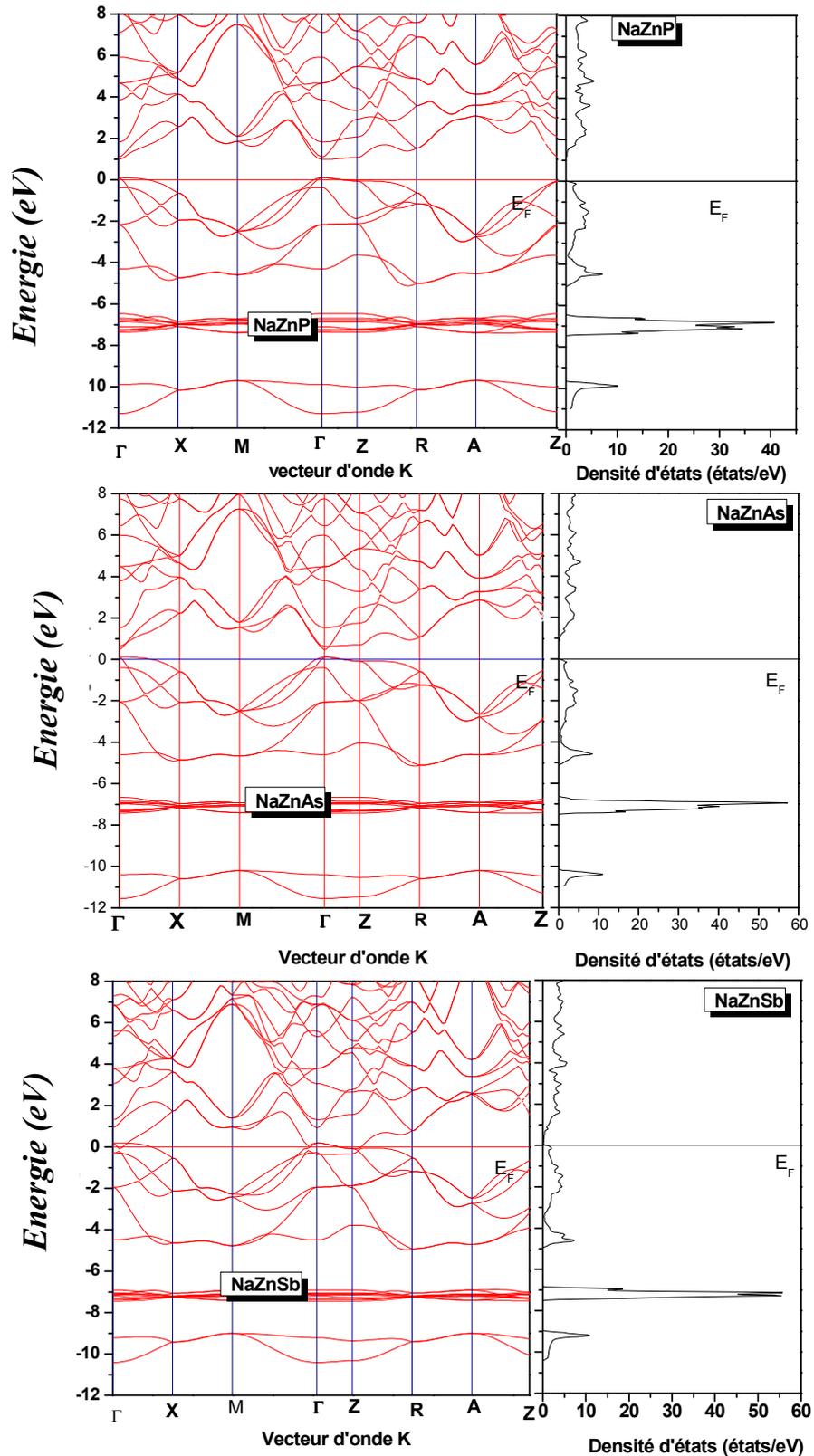


Figure.III.20: La structure de bandes et la densité d'états totale de NaZnX (P, As et Sb) dans la phase tétragonale calculée par GGA.

Nous avons calculé la structure de bandes des composés NaZnX (X=P, As et Sb) dans la phase tétragonale, en utilisant la nouvelle approximation (EV\_GGA), et nous avons présenté les résultats obtenus dans la figure.III.21. On remarque que l'allure des bandes reste la même soit celle calculée par LDA ou GGA avec une ouverture importante du gap d'énergie, presque le double pour NaZnP et NaZnAs.

Les valeurs que nous avons trouvées pour les gaps d'énergie sont reportées dans le Tableau .III.8

	Eg				
	Tétragonale				
	LDA	GGA	EV_GGA	Expérience [8, 9, 48]	Autres calculs [8,16]
NaZnP	0.79	0.77	1.30		0.64
NaZnAs	0.44	0.39	0.79		0.163
NaZnSb	0,00	0	0	0	0

**Tableau .III.8:** Les valeurs des gaps d'énergie (eV) pour les composés NaZnX (X=P, As et Sb) dans la phase tétragonale en utilisant les approximations LDA, GGA et EV\_GGA.

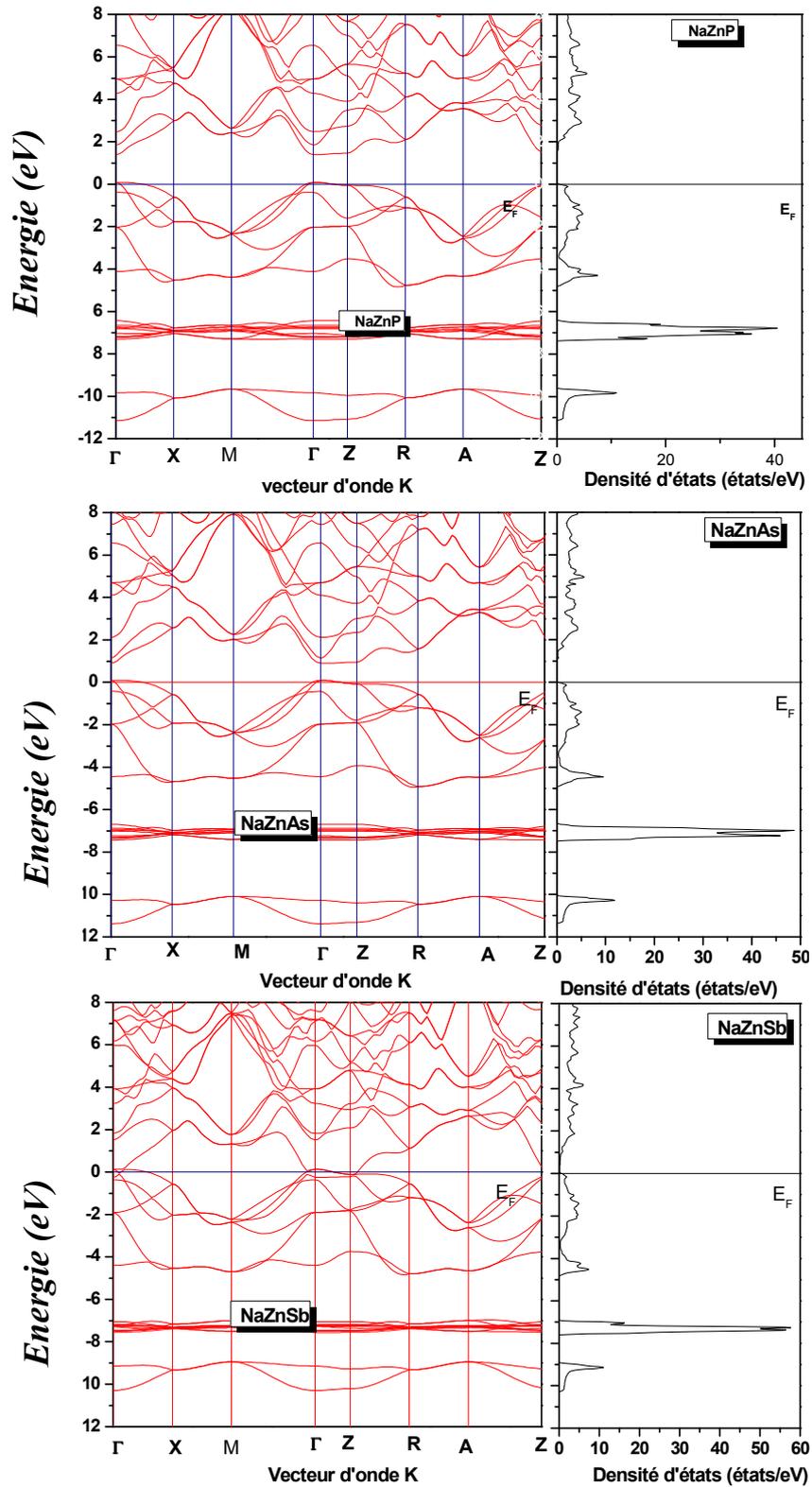


Figure.III.21 : La structure de bandes et la densité d'états totale de NaZnX (P, As et Sb) dans la phase tétragonale calculée par EV\_GGA.

Nous avons calculé aussi les bandes d'énergies des composés NaZnP, NaZnAs et NaZnSb le long des lignes de hautes symétries de la première zone de Brillouin en utilisant les deux approximations LDA et GGA dans les phases Alpha ( $\alpha$ ), Béta ( $\beta$ ) et Gamma ( $\gamma$ ) respectivement.

Nos résultats sont illustrés dans les figures (III.22) et (III.29)

Pour les phases cubiques  $\alpha$ , et  $\beta$  nous constatons que le minimum de la bande de conduction et le maximum de la bande de valence se trouvent au même point  $\mathbf{k}$  précisément au point  $\Gamma$  de la première zone de Brillouin, donc NaZnP, c'est un semi-conducteur avec un gap direct dans la phase  $\alpha$  et  $\beta$  par contre on remarque que NaZnAs et NaZnSb sont des semi métaux (le gap nul) dans les phases  $\alpha$  et  $\beta$ .

- ✓ Pour la phase cubique  $\gamma$  nous constatons que les trois composées montrent un comportement métallique.

Et pour les même causes, nous avons aussi calculé la structure de bandes des composés NaZnX (X=P, As et Sb) dans les phases Alpha( $\alpha$ ) Béta( $\beta$ ) et Gamma( $\gamma$ ) respectivement, en utilisant cette nouvelle approximation (EV\_GGA), et nous avons présenté les résultats obtenus dans les figures III.24, III.27 et III.30 respectivement.

On remarque que l'allure des bandes reste la même que celle calculée par LDA ou GGA avec une ouverture importante du gap d'énergie, pour NaZnP.

Les valeurs que nous avons trouvées pour les gaps d'énergie sont reportées dans le Tableau .III.9

Eg															
	LDA			GGA			EV-GGA			Expérience [8, 9, 48]			Autres calculs [8, 16]		
	$\alpha$	$\beta$	$\gamma$	$\alpha$	$\beta$	$\gamma$	$\alpha$	$\beta$	$\gamma$	$\alpha$	$\beta$	$\gamma$	$\alpha$	$\beta$	$\gamma$
NaZnP	0.73	0.71	0	0,45	0.35	0	1	0.85	0	/	/	/	0.75	0.66	/
NaZnAs	0	0	0	0	0	0	0	0	0	/	/	/	0	0	0
NaZnSb	0	0	0	0,00	0	0	0	0,00	0	0	0	0	0	0	0

**Tableau .III.9 :** Les valeurs des gaps (eV) pour les composés NaZnX (X=P, As et Sb) dans les phases  $\alpha$ ,  $\beta$  et  $\gamma$  en utilisant les approximations LDA, GGA et EV\_GGA.

- ✓ Notons que les valeurs que nous avons calculé pour la phase tétragonale (Tableau III.8) et, les phases cubiques  $\alpha$ ,  $\beta$  et  $\gamma$  (Tableau III.9) sont sous-estimées dans les

deux approximations LDA et GGA par rapport à celles trouvées dans EV\_GGA. Ceci ne doit pas être une surprise, la DFT étant une théorie exacte de l'état fondamental, ne peut pas en principe prévoir une grandeur telle que le gap qui fait intervenir des états excités. Cette sous estimation est d'ailleurs connue dans la littérature sous le nom de « Problème du gap ». Elle a été adressée correctement par Sham, Schluter, et Godby [50,51]

- ✓ Notons aussi qu'il est bien connu que la GGA, généralement sous estime le gap énergétique [52,53]
- ✓ Nous pouvons aussi dire que pour les différentes figures (III.22 - III.30) les bandes de valence présentent moins de dispersion que les bandes de conduction. Ceci est dû au fait que les électrons dans les bandes de conduction sont plus libres donc moins localisés
- ✓ Notons aussi que dans les conditions ambiantes (structure tétragonale) on trouve que le NaZnP, et NaZnAs, sont des semi-conducteurs et NaZnSb est un métal

A haute pression, le composé NaZnP reste un semi- conducteur dans les phases Alpha ( $\alpha$ ) et Béta ( $\beta$ ) mais le composé NaZnAs devient un semi-métal dans les phases Alpha ( $\alpha$ ) et Béta ( $\beta$ ).

Pour la phase Gamma( $\gamma$ ) les composés NaZnX (X=P, As et Sb) sont des métaux. Nos résultats obtenus à l'aide de la LDA sont en accords avec les résultats obtenus dans les Réfs. [8, 16].

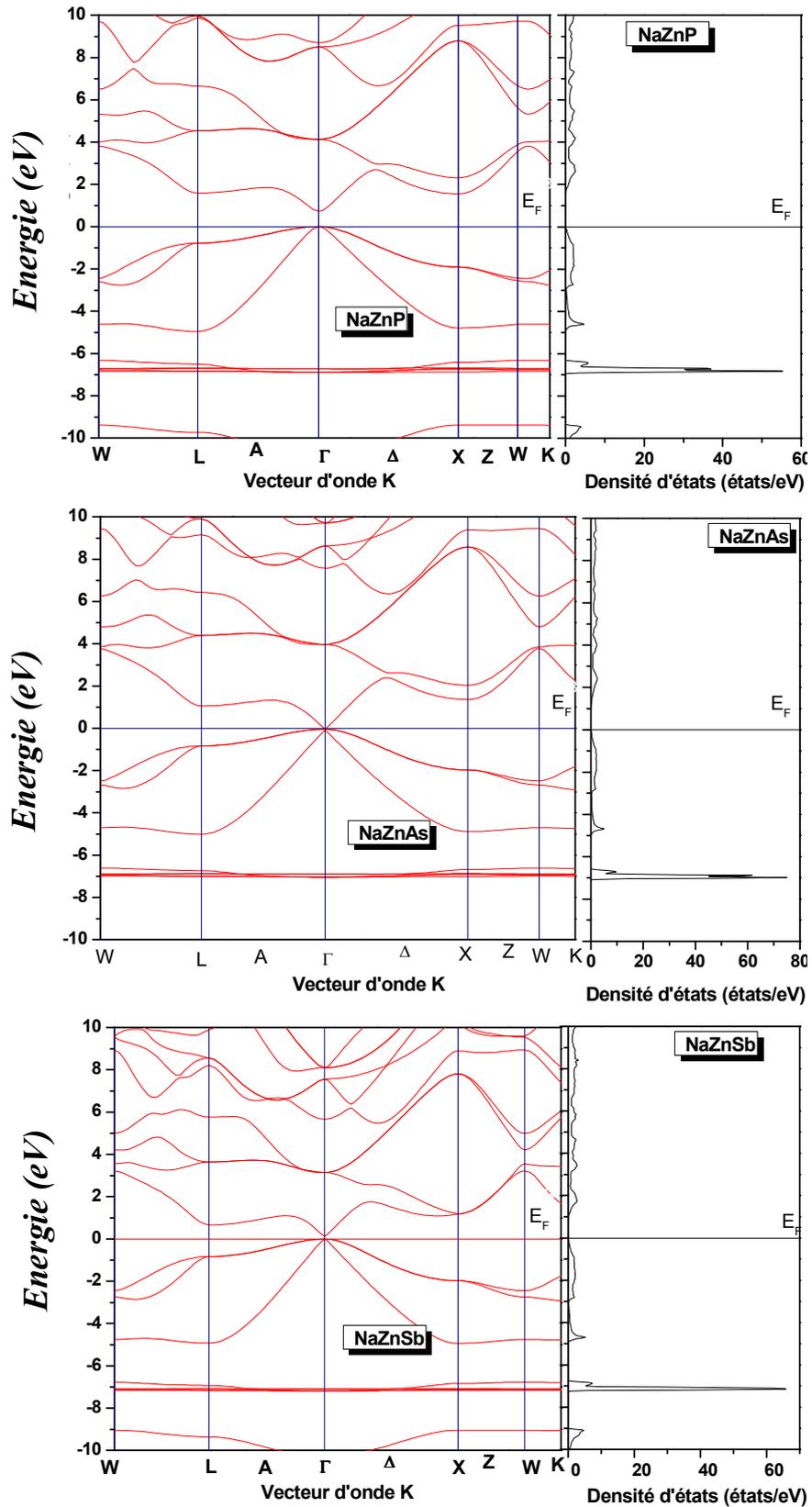


Figure III.22 : La structure de bandes et la densité d'états totale de NaZnX (P, As et Sb) dans la phase Alpha ( $\alpha$ ) calculée par LDA.

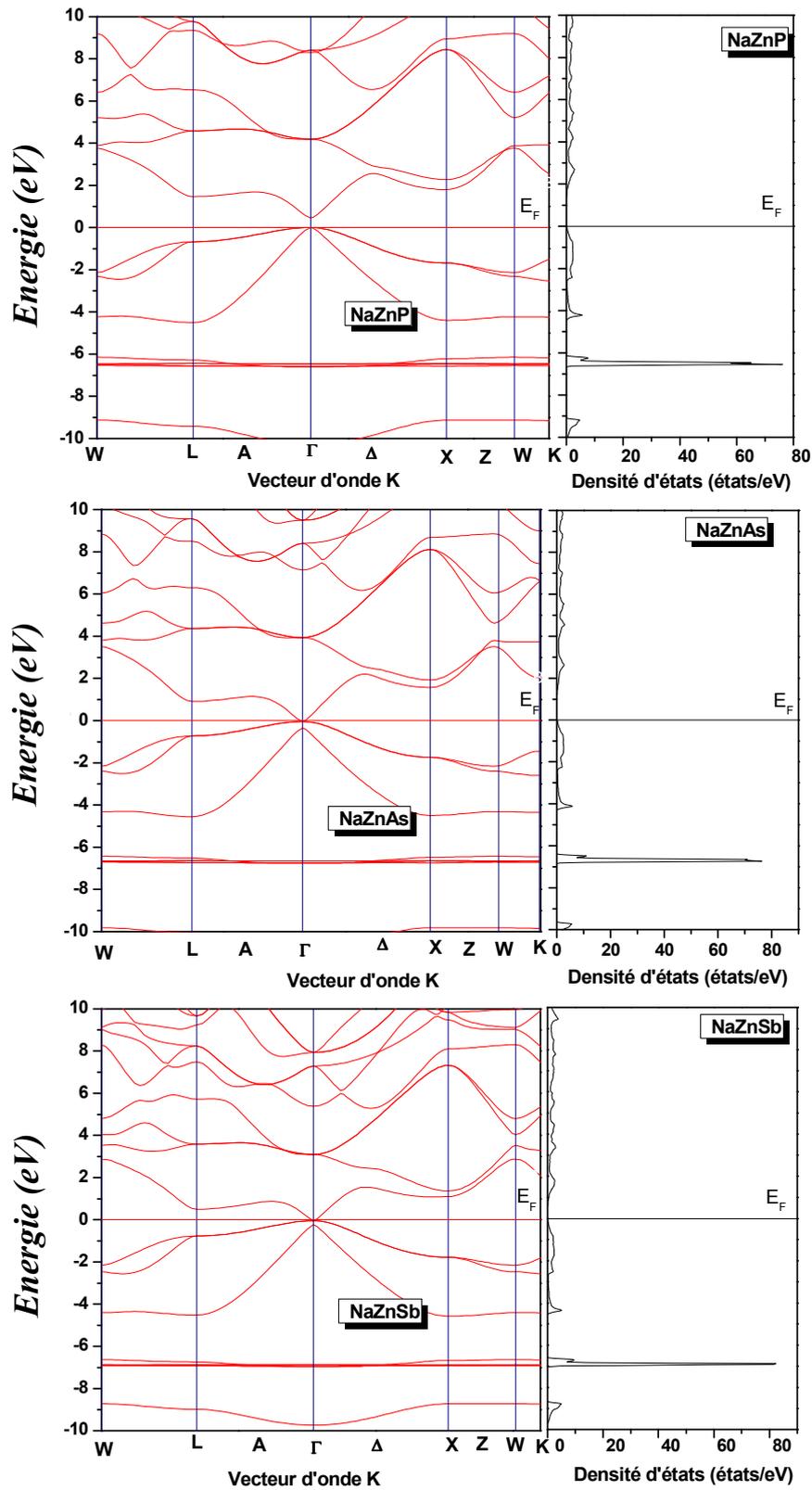


Figure III.23 : La structure de bandes et la densité d'états totale de NaZnX (P, As et Sb) dans la phase Alpha ( $\alpha$ ) calculée par GGA.

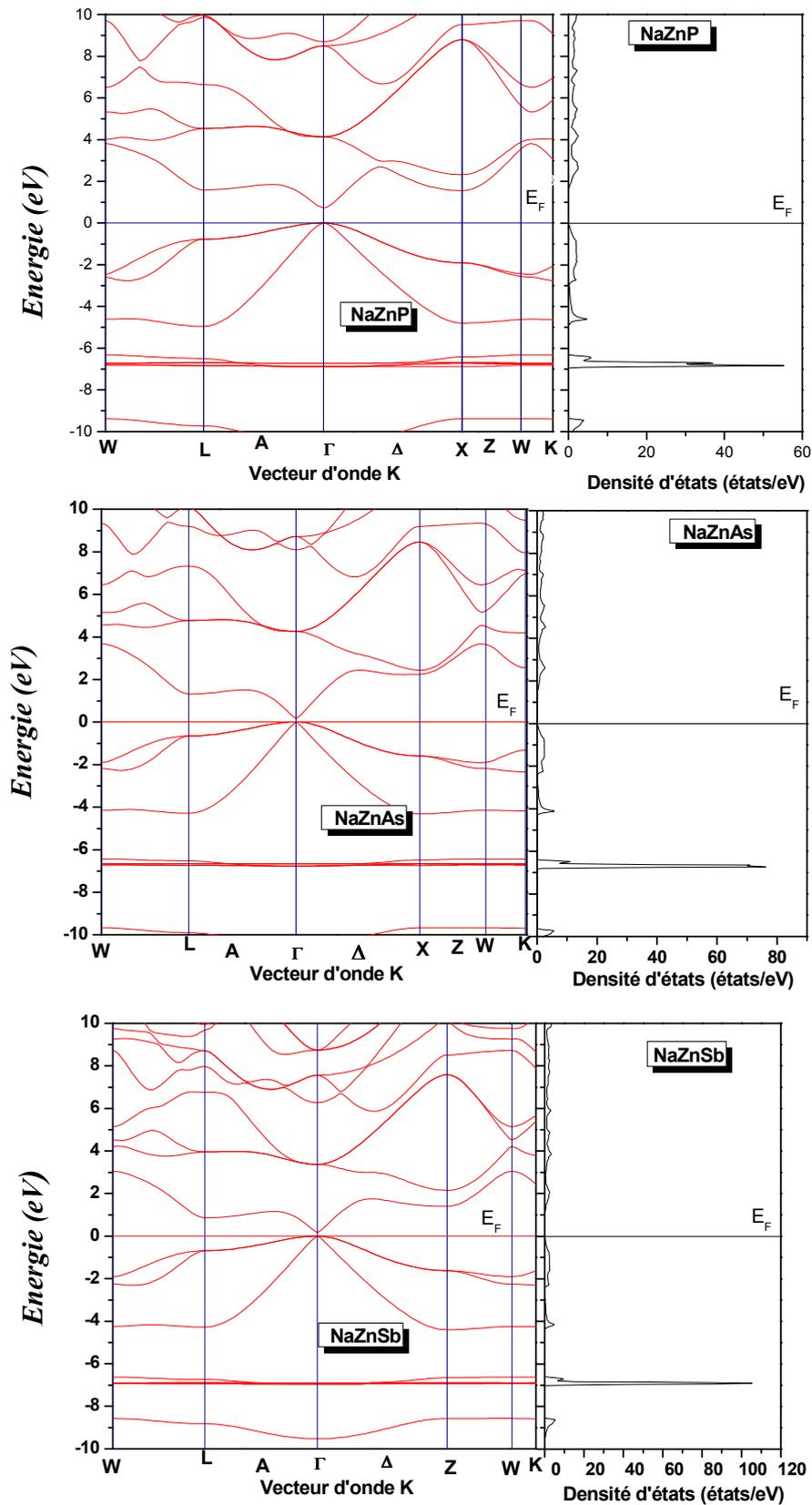


Figure III.24 : La structure de bandes et la densité d'états totale de NaZnX (P, As et Sb) dans la phase Alpha ( $\alpha$ ) calculée par EV\_GGA.

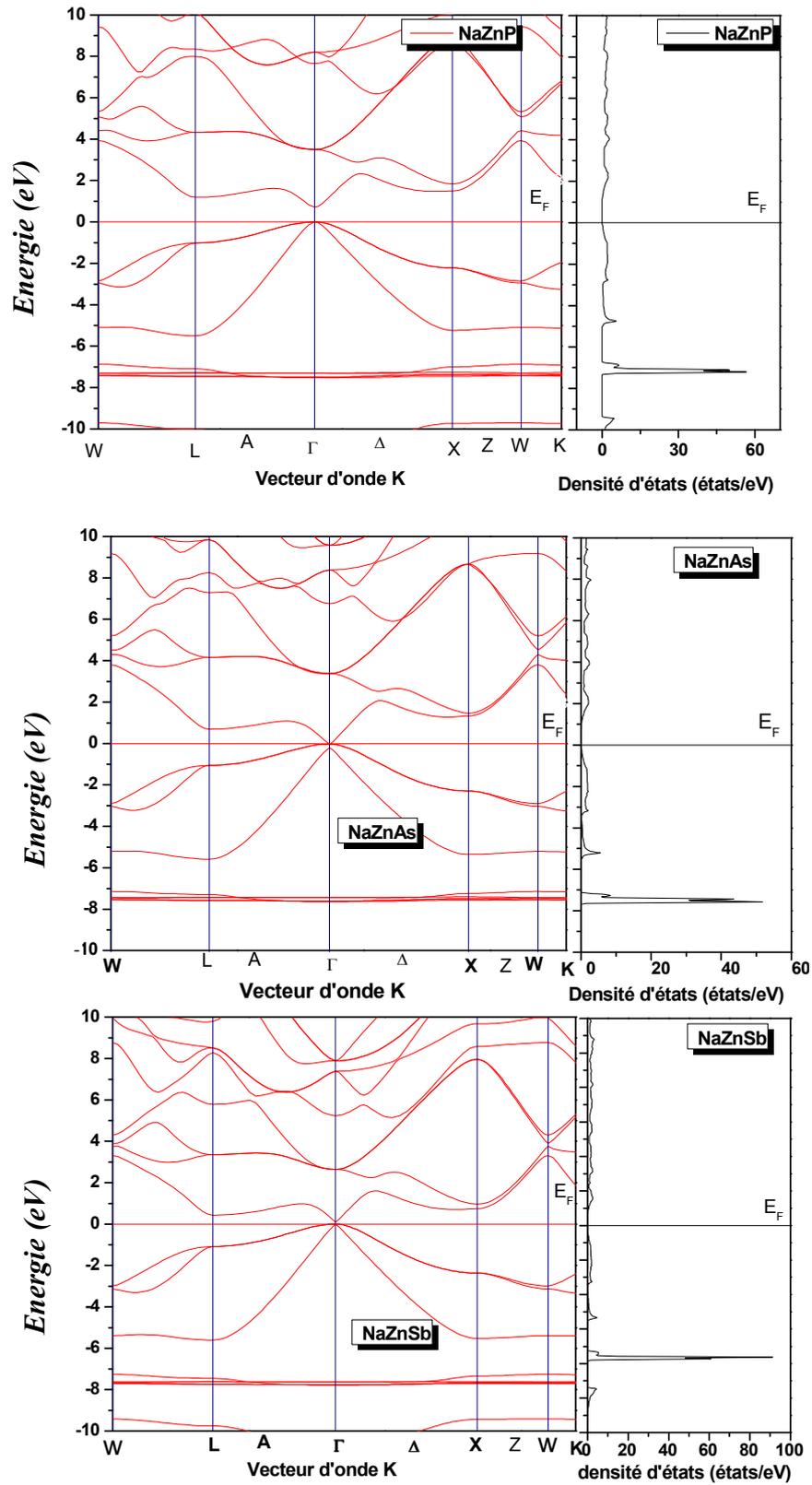


Figure III.25 : La structure de bandes et la densité d'états totale de NaZnX (P, As et Sb) dans la phase Bêta ( $\beta$ ) calculée par LDA.

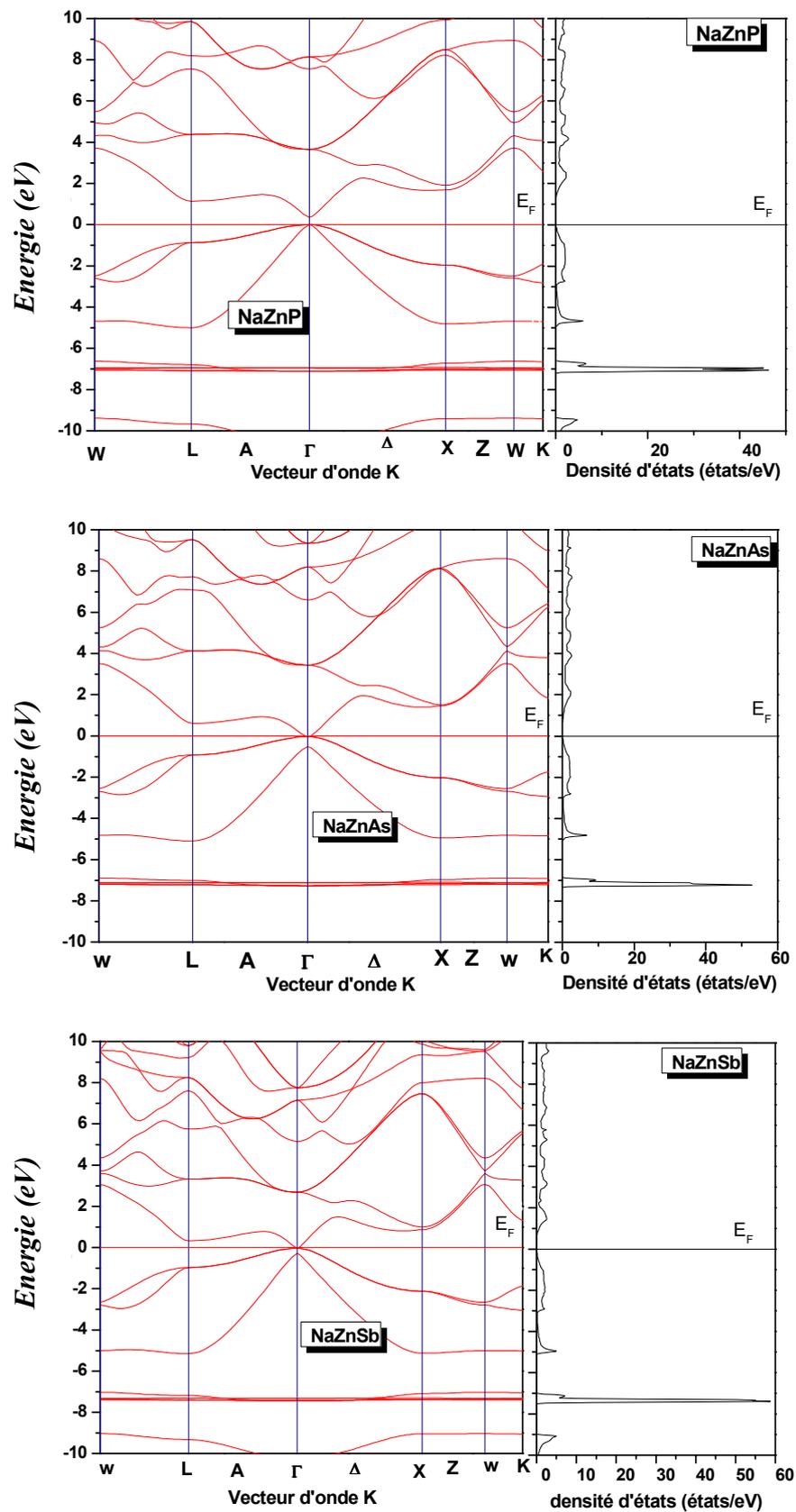


Figure III.26: La structure de bandes et la densité d'états totale de NaZnX (P, As et Sb) dans la phase Béta ( $\beta$ ) calculée par GGA.

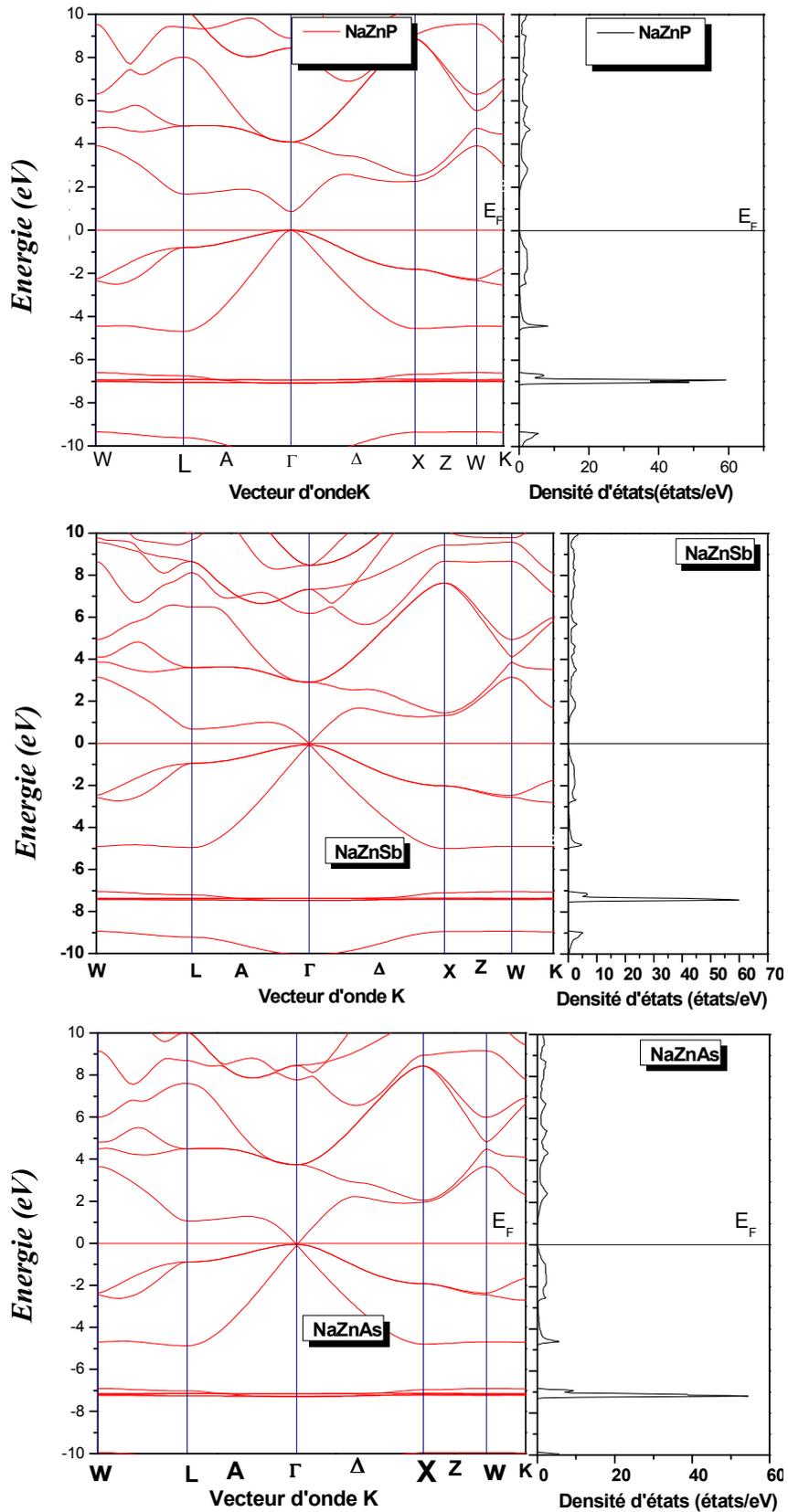


Figure III.27: La structure de bandes et la densité d'états totale de NaZnX (P, A set Sb) dans la phase Béta ( $\beta$ ) calculée par EV\_GGA.

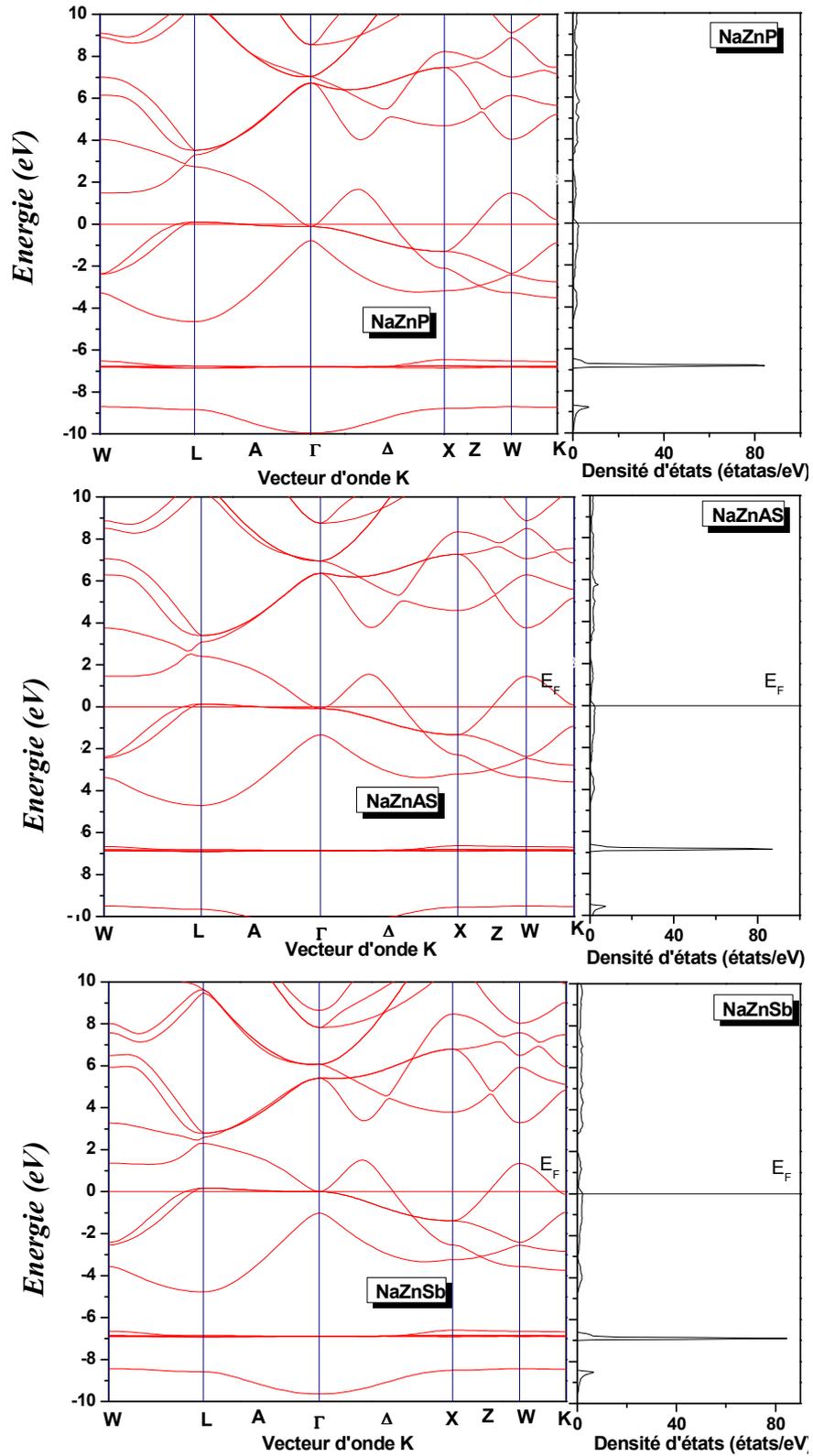


Figure III.28: La structure de bandes et la densité d'états totale de  $\text{NaZnX}$  ( $\text{P}$ ,  $\text{As}$  et  $\text{Sb}$ ) dans la phase Gamma ( $\gamma$ ) calculée par LDA.

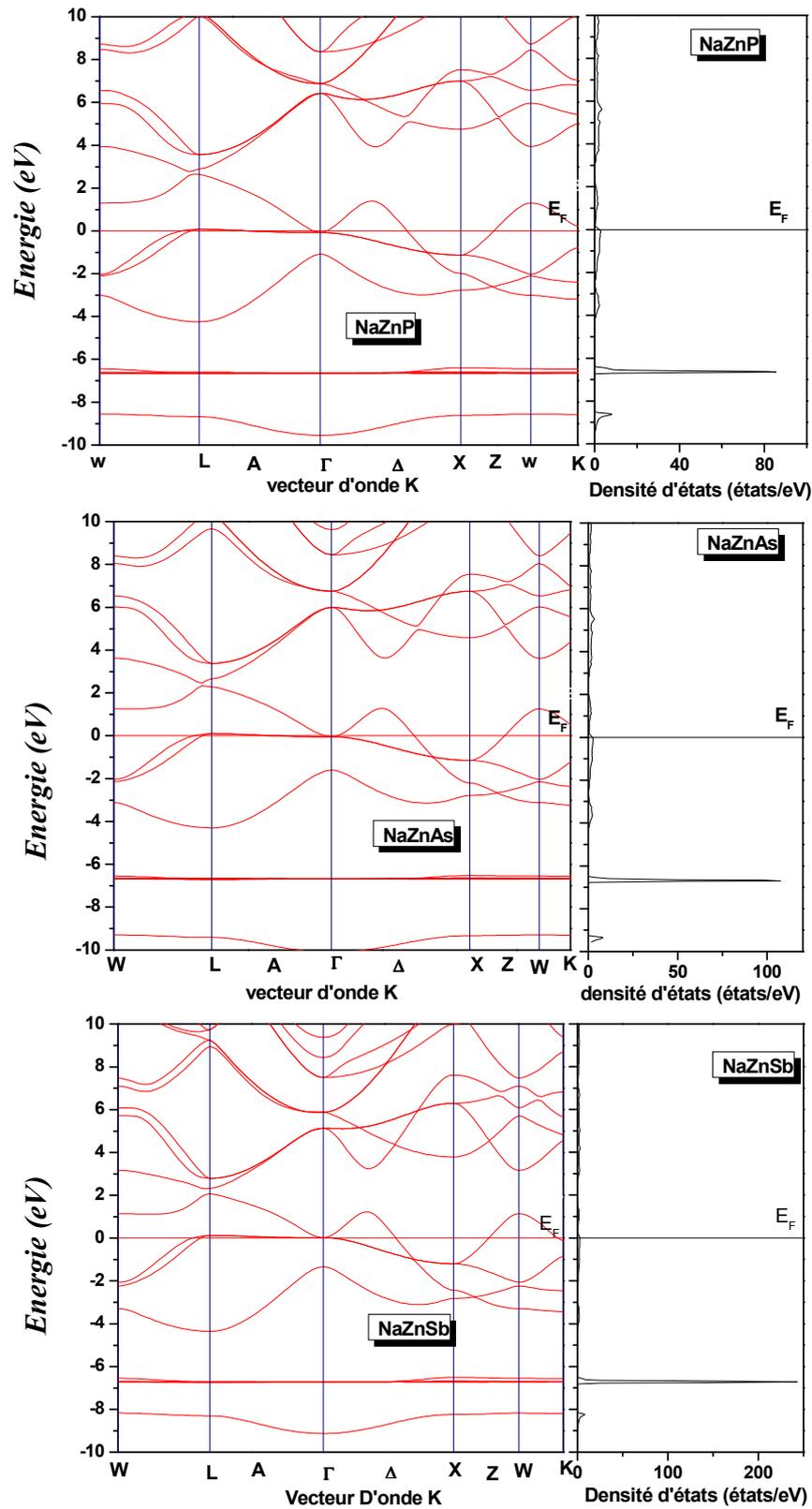
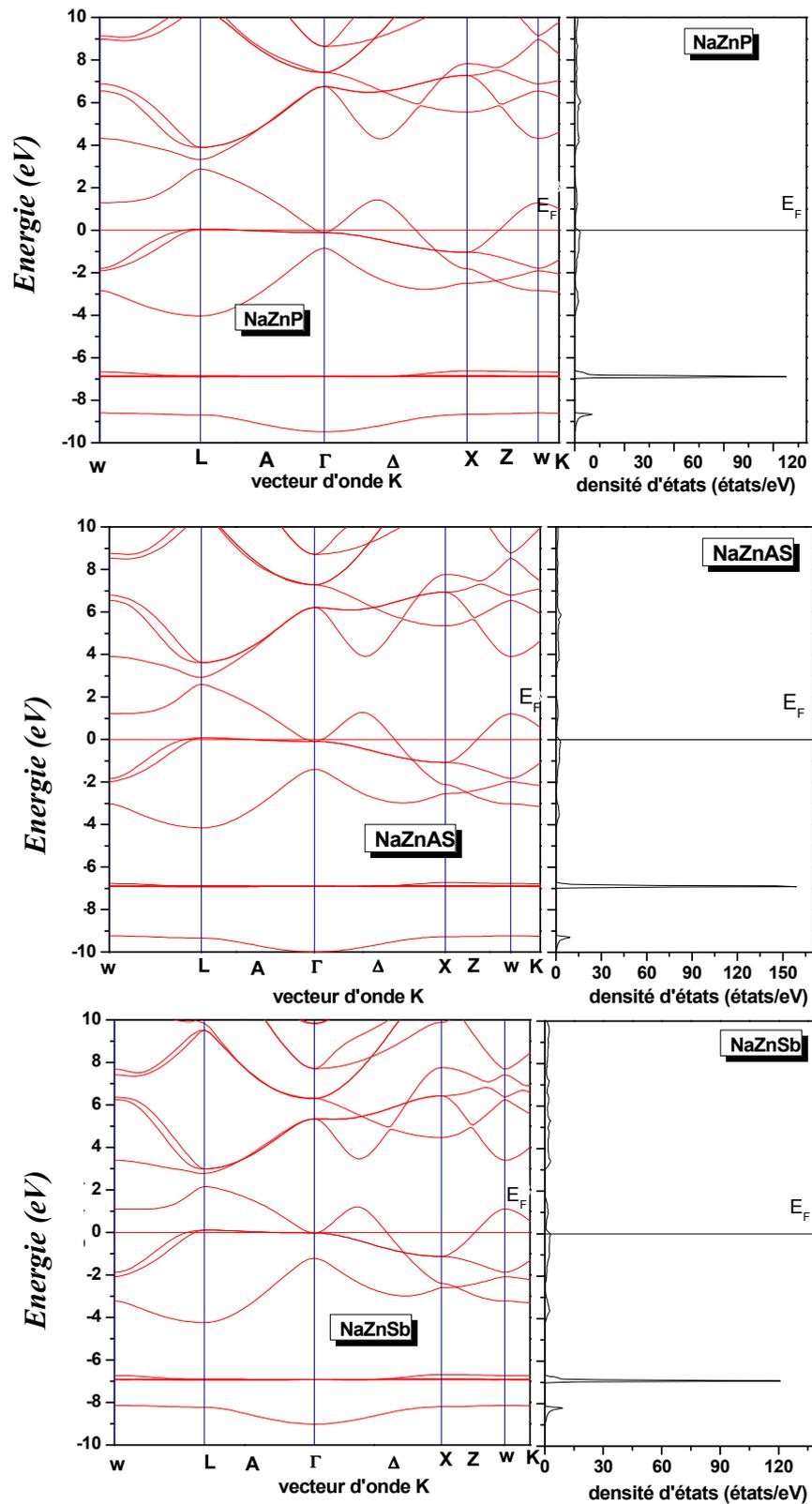


Figure III.29: La structure de bandes et la densité d'états totale de  $\text{NaZnX}$  (P, As et Sb) dans la phase Gamma ( $\gamma$ ) calculée par GGA.



**Figure III.30:** La structure de bandes et la densité d'états totale de  $\text{NaZnX}$  (P, As et Sb) dans la phase Gamma ( $\gamma$ ) calculée par EV\_GGA.

### III.5.2 : La densité d'états électronique des composés NaZnX (X = P, As et Sb)

Pour avoir une idée générale sur l'origine de la structure électronique de bandes, nous avons calculé les densités d'états (DOS) totales et partielles des composés NaZnP, NaZnAs et NaZnSb dans différents phases tétragonale,  $\alpha$ ,  $\beta$  et  $\gamma$  en utilisant les approximations LDA, GGA et EV-GGA.

Les figures (III.31-III.33) représentent la densité d'états totale et partielle de NaZnX (X=P, As et Sb) calculée par EV-GGA dans la phase tétragonale.

Pour les composés NaZnP et NaZnAs, on confirme l'existence du gap d'énergie et l'absence de ce dernier dans le composé NaZnSb

A partir des figures

- ✓ Nous pouvons distinguer, a partir de la bande de valence, trois régions séparées entre elles par des gaps que nous appelons VB1, VB2 et VB3.
- ✓ Dans la région VB1 entre (-12eV et -9eV), en analysant les dos partielles on note que les bandes d'énergie de cette structure sont dominées par l'orbitale s de l'atome X (X=P, As et Sb) respectivement et l'orbitale d de l'atome Zn et avec une faible contribution de l'orbitale p de l'atome Zn.
- ✓ Dans la région VB2 entre (-8eV et -6eV), on note que les bande d'énergie sont les résultats des contributions de l'orbitale d de l'atome Zn avec une faible contribution de l'orbitale s de l'atome X (X=P, As et Sb).
- ✓ Dans la région VB3 entre (-5eV et 0eV) on note que les bandes d'énergie sont les contributions des orbitales s et d de l'atome Zn et l'orbitale p de l'atome X (X=P, As et Sb) respectivement.
- ✓ Dans la région CB1 c'est la région de la bande de conduction cette région est dominée principalement de la contribution de l'orbitale p des atomes Zn et X (X=P, As et Sb) et avec une faible contribution de l'orbitale s de l'atome Zn.

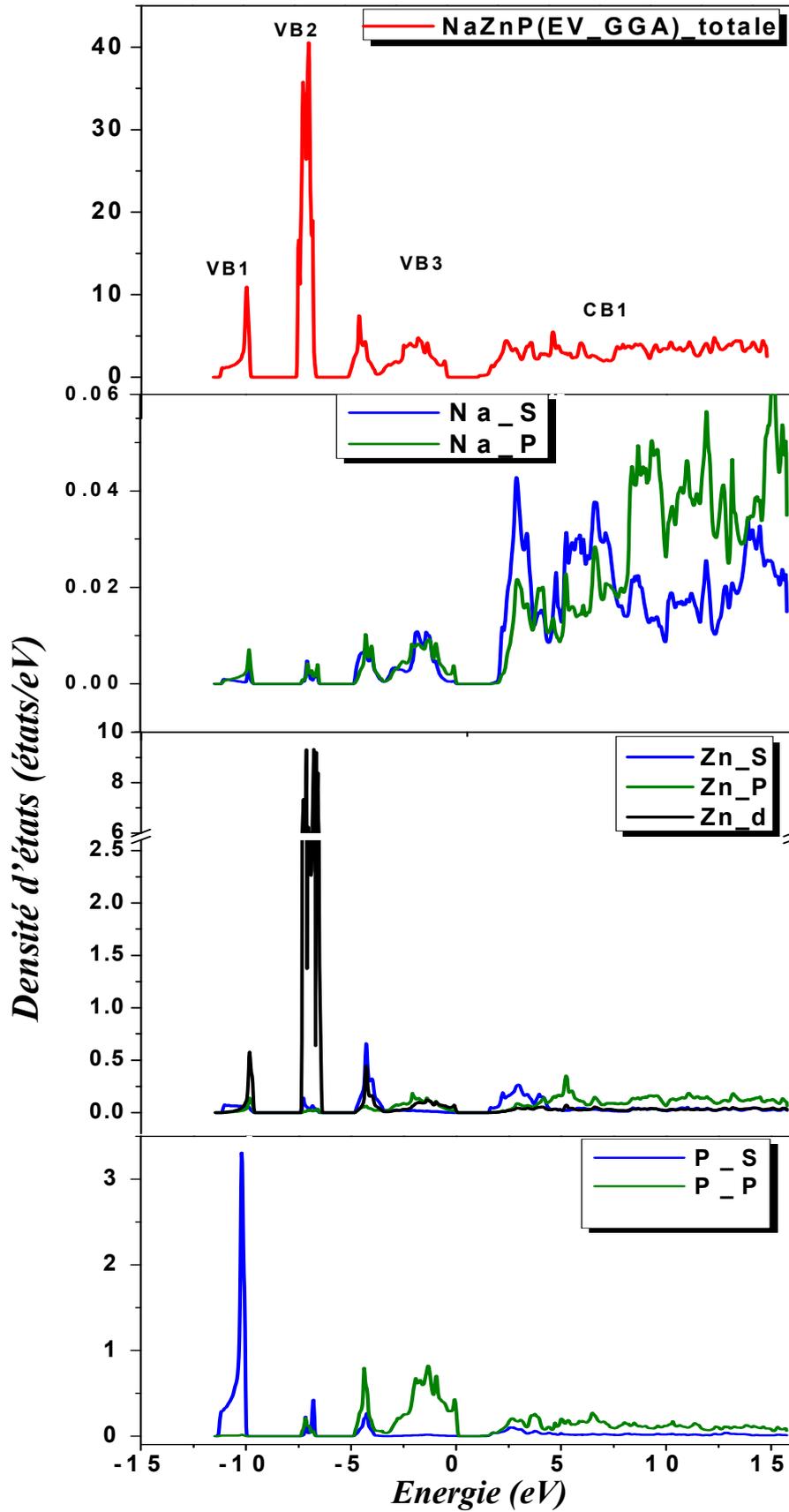


Figure III.31 : La densité d'états totale et partielle de NaZnP dans la phase Tétragonale obtenue par EV\_GGA.

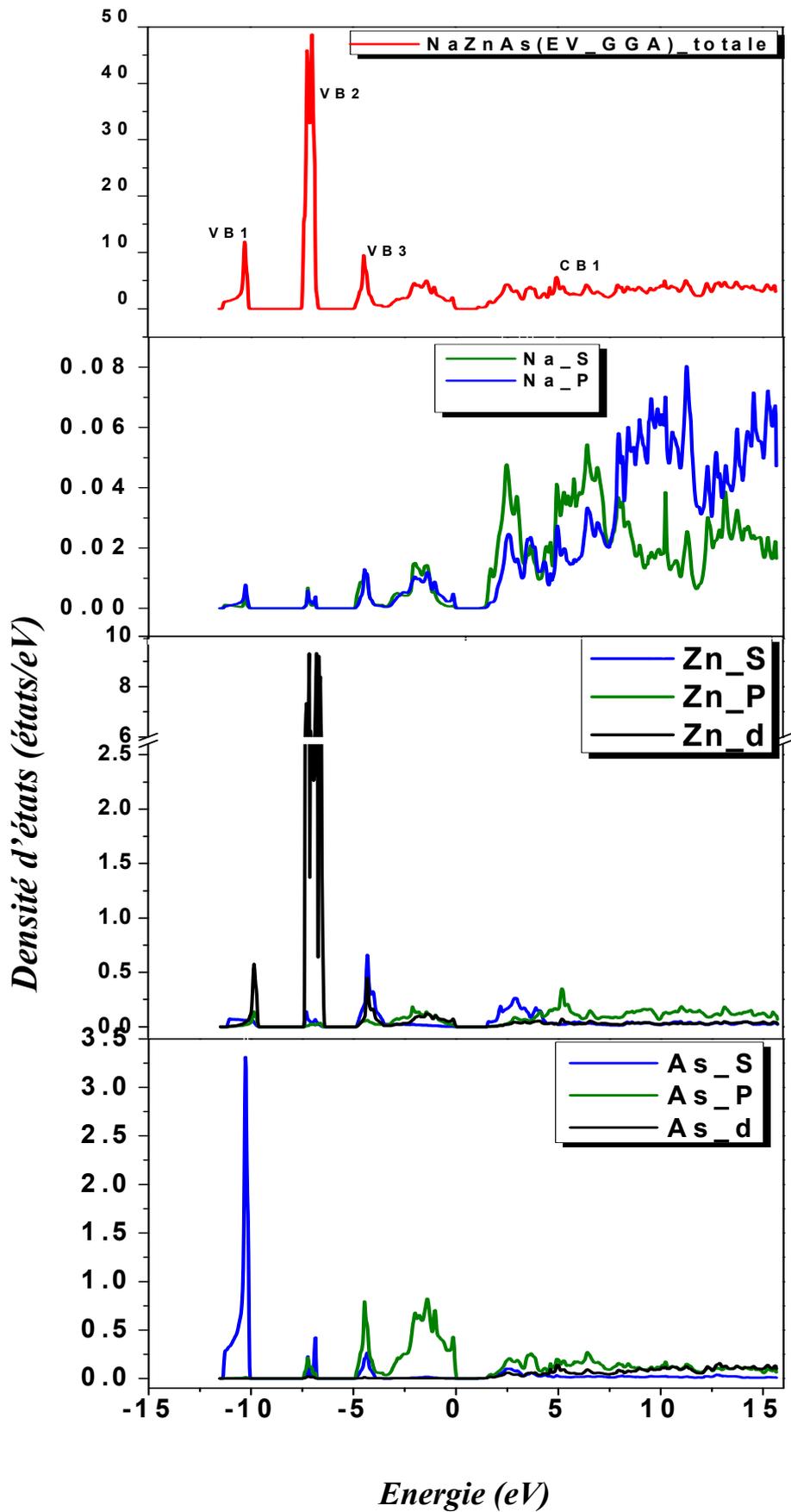
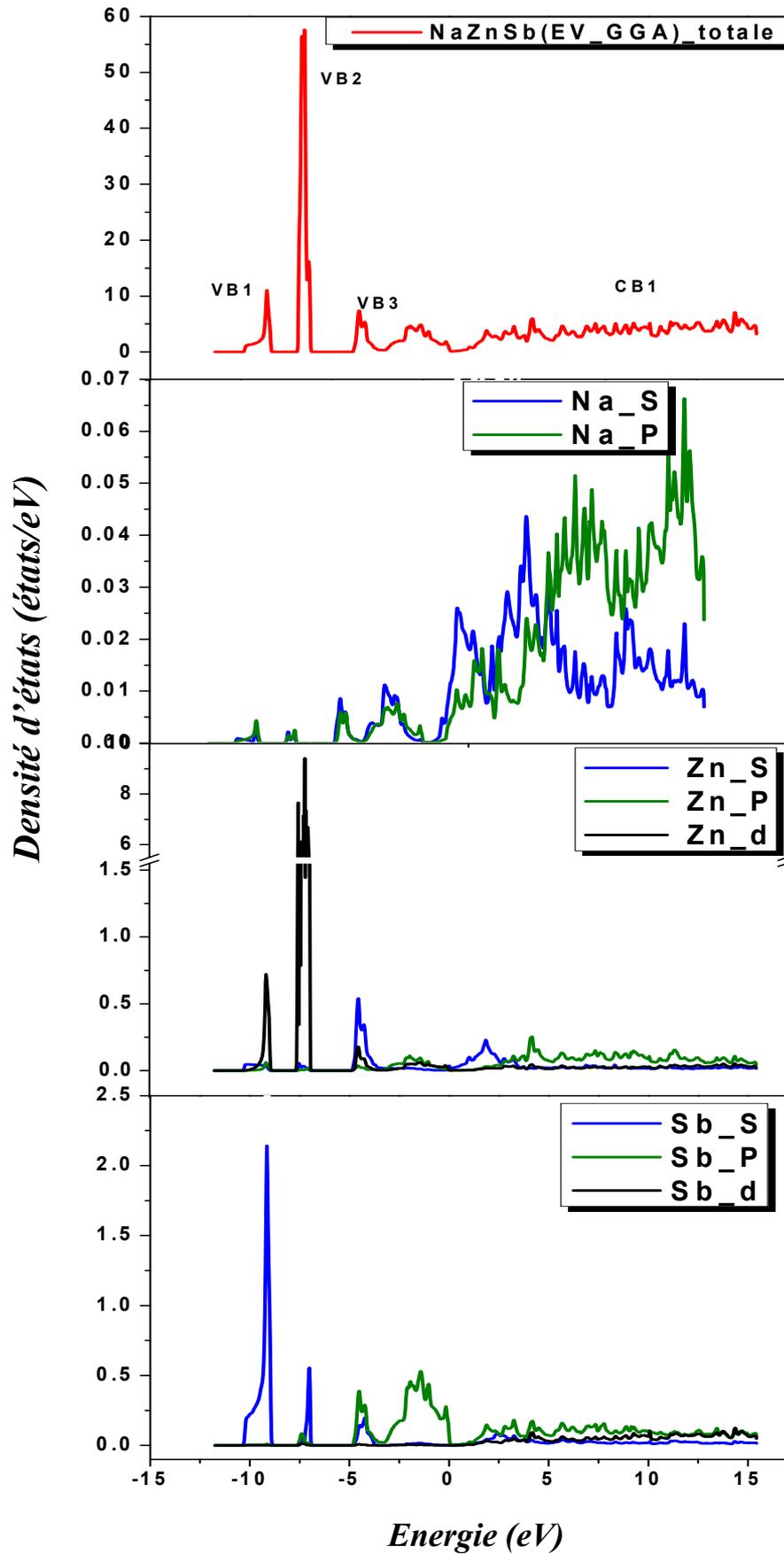


Figure III.32 : La densité d'états totale et partielle de NaZnAs dans la phase Tétragonale obtenue par EV\_GGA



**Figure III.33 :** La densité d'états totale et partielle de NaZnSb dans la phase Tétraogonale obtenue par EV\_GGA

Les figure (III.34 – III.39) représentent la densité d'états totale et partielle de NaZnX (X=P, As et Sb) calculée par EV-GGA dans les phases  $\alpha$ ,  $\beta$ .

Pour le composé NaZnP on confirme l'existence de gap d'énergie et l'absence de ce dernier dans les deux composés NaZnAs et NaZnSb.

A partir des figures

- ✓ Nous pouvons distinguer, à partir de la bande de valence, trois régions séparées entre elles par des gaps que nous appelons VB1, VB2 et VB3.
- ✓ Dans la région VB1 entre (-11eV et -9eV) en analysant les dos partielles, on note que les bandes d'énergie de cette structure sont dominat par l'orbitale *s* de l'atome X (X=P, As et Sb) respectivement et l'orbitale *d* de l'atome Zn.
- ✓ Dans la région VB2 entre (-7eV et -6eV), on note que les bande d'énergie sont les résultantes des contributions de l'orbitale *d* de l'atome Zn avec une faible contribution des orbitales *s* et *p* de l'atome X (X=P, As et Sb).
- ✓ Dans la région VB3 entre (-4eV et 0eV), on note que les bandes d'énergie sont les contributions des orbitales *s* et *p* de l'atome Zn et l'orbitale *p* de l'atome X (X=P, As et Sb) respectivement.
- ✓ La région CB1 c'est la région de la bande de conduction Cette région est dominée principalement par la contribution des orbitales *s*, *p* et *d* de l'atome Zn et les atomes X (X=As et Sb) respectivement.

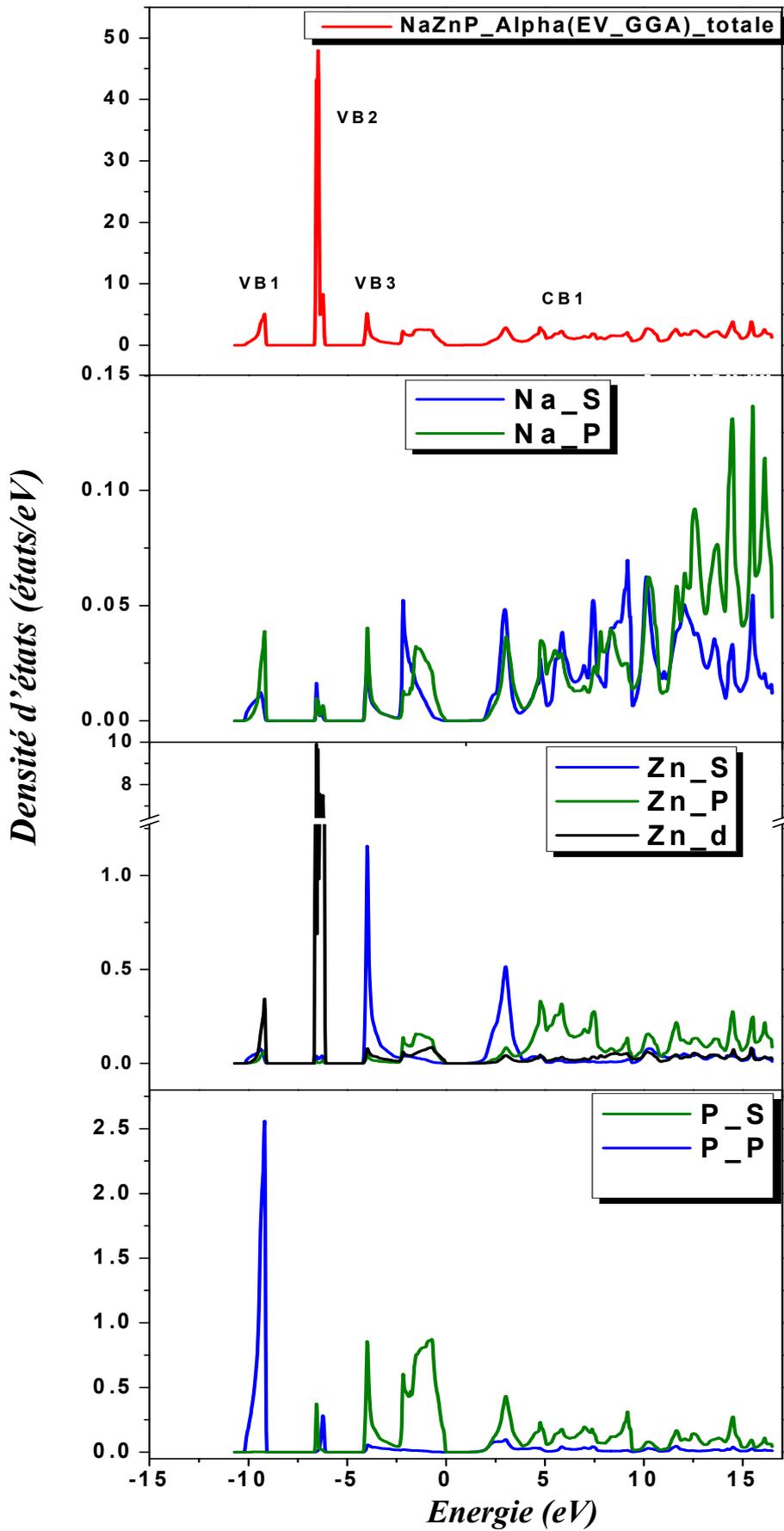


Figure. III.34: La densité d'états totale et partielle de NaZnP dans la phase  $\alpha$  obtenue par EV\_GGA.

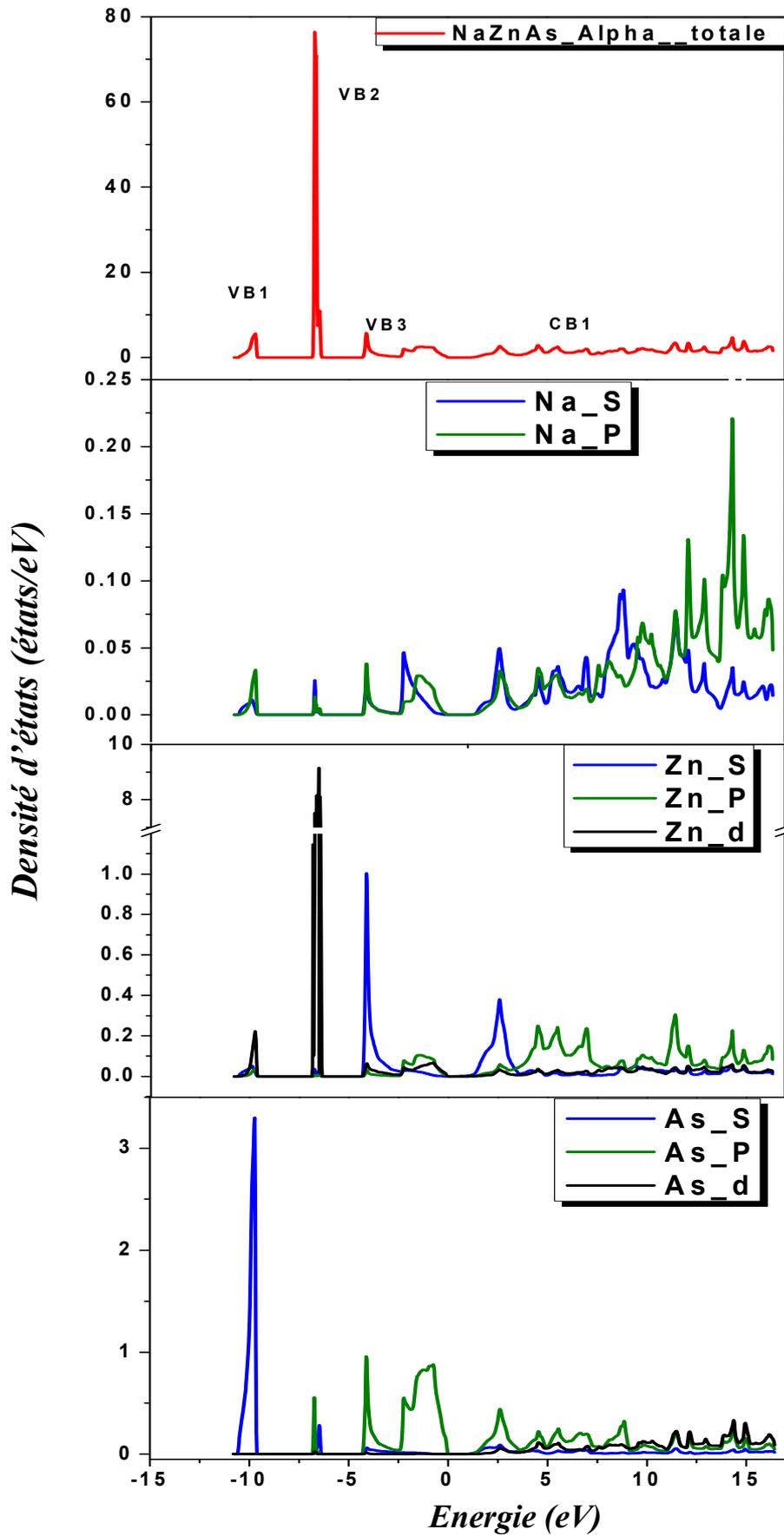


Figure.III.35 : La densité d'états totale et partielle de NaZnAs dans la phase  $\alpha$  obtenue par EV\_GGA.

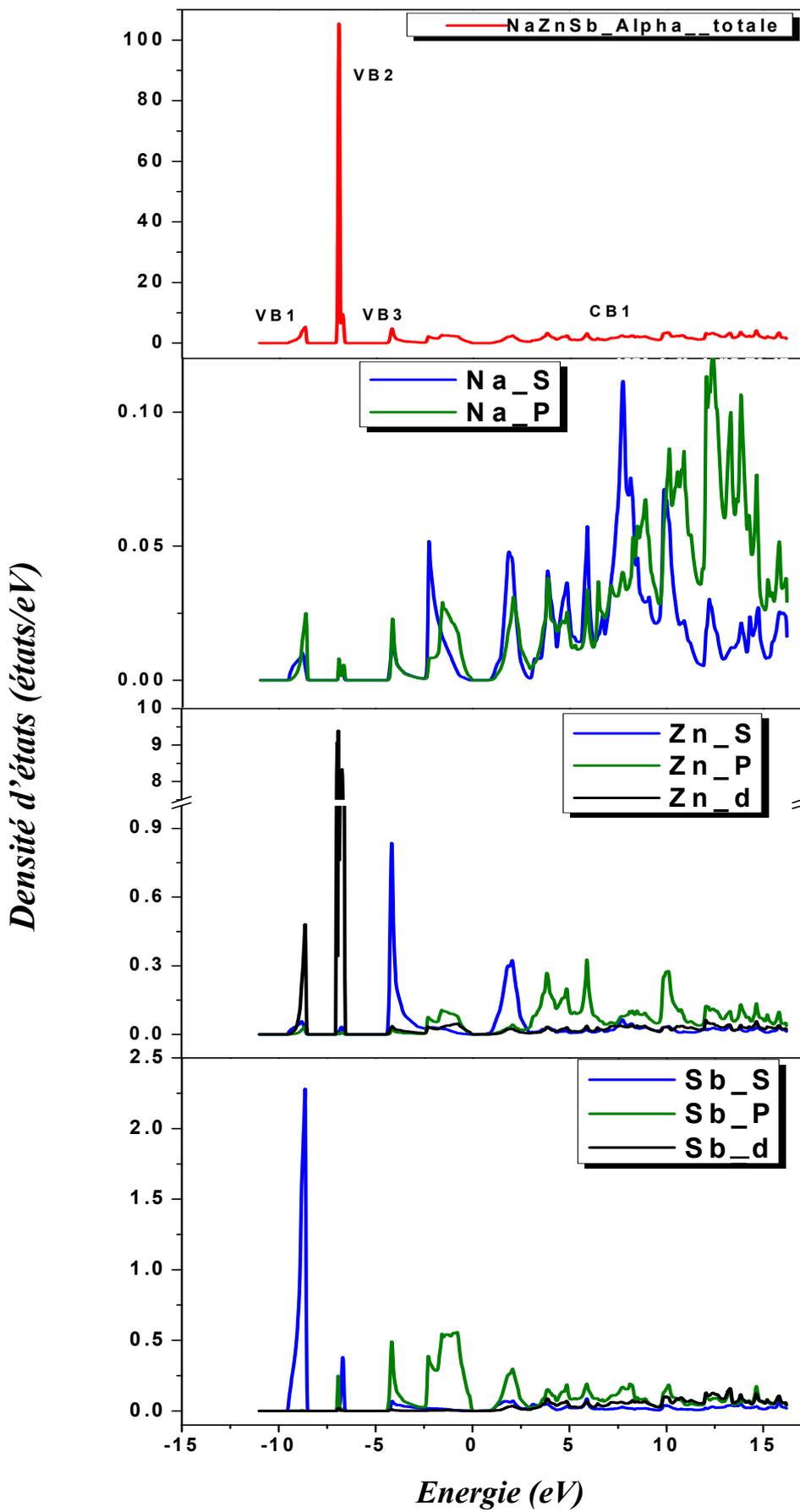


Figure III.36 : La densité d'états totale et partielle de NaZnSb dans la phase  $\alpha$  obtenue par EV\_GGA

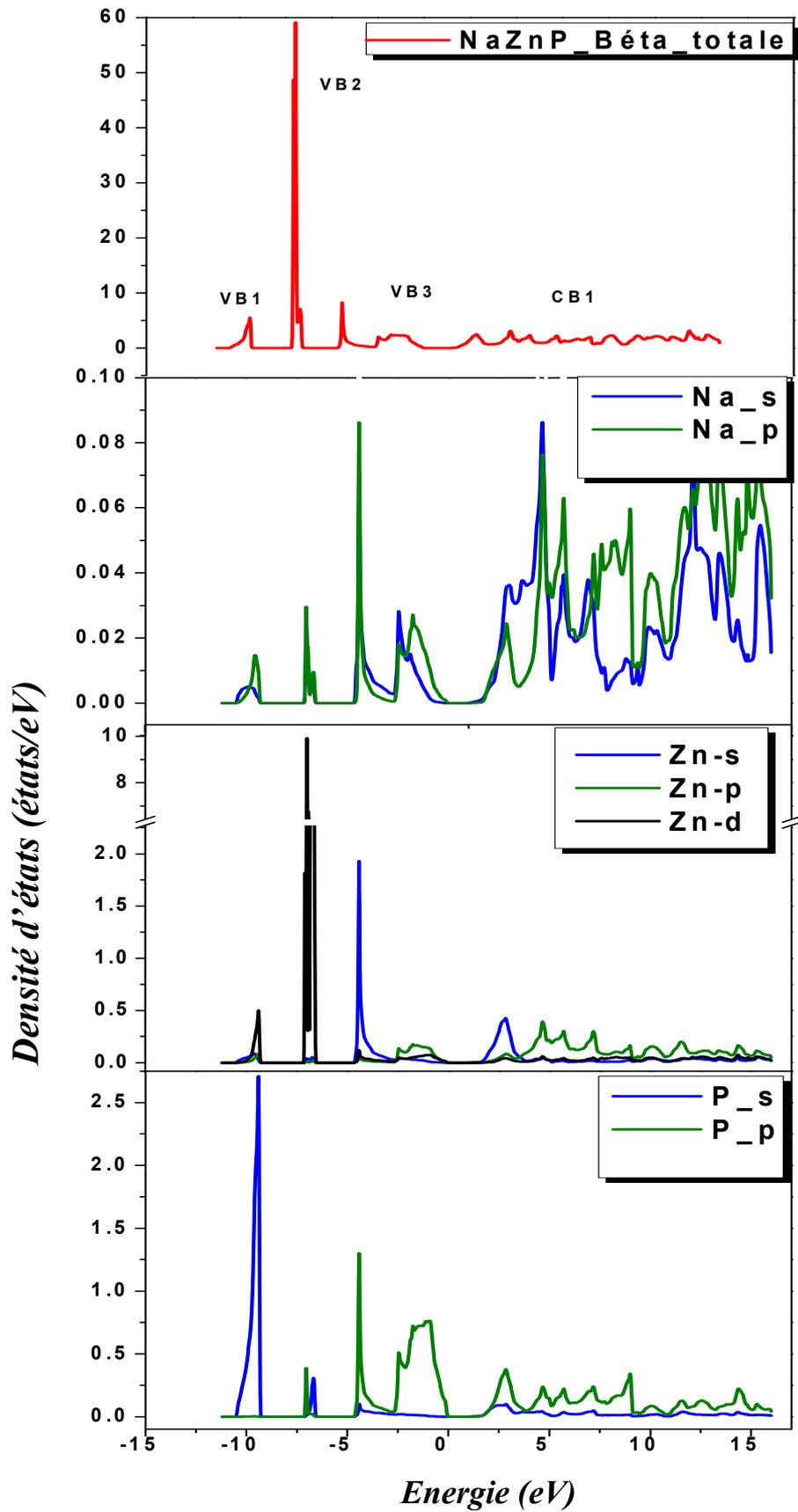


Figure III.37 : La densité d'états totale et partielle de NaZnP dans la phase  $\beta$  obtenue par EV\_GGA.

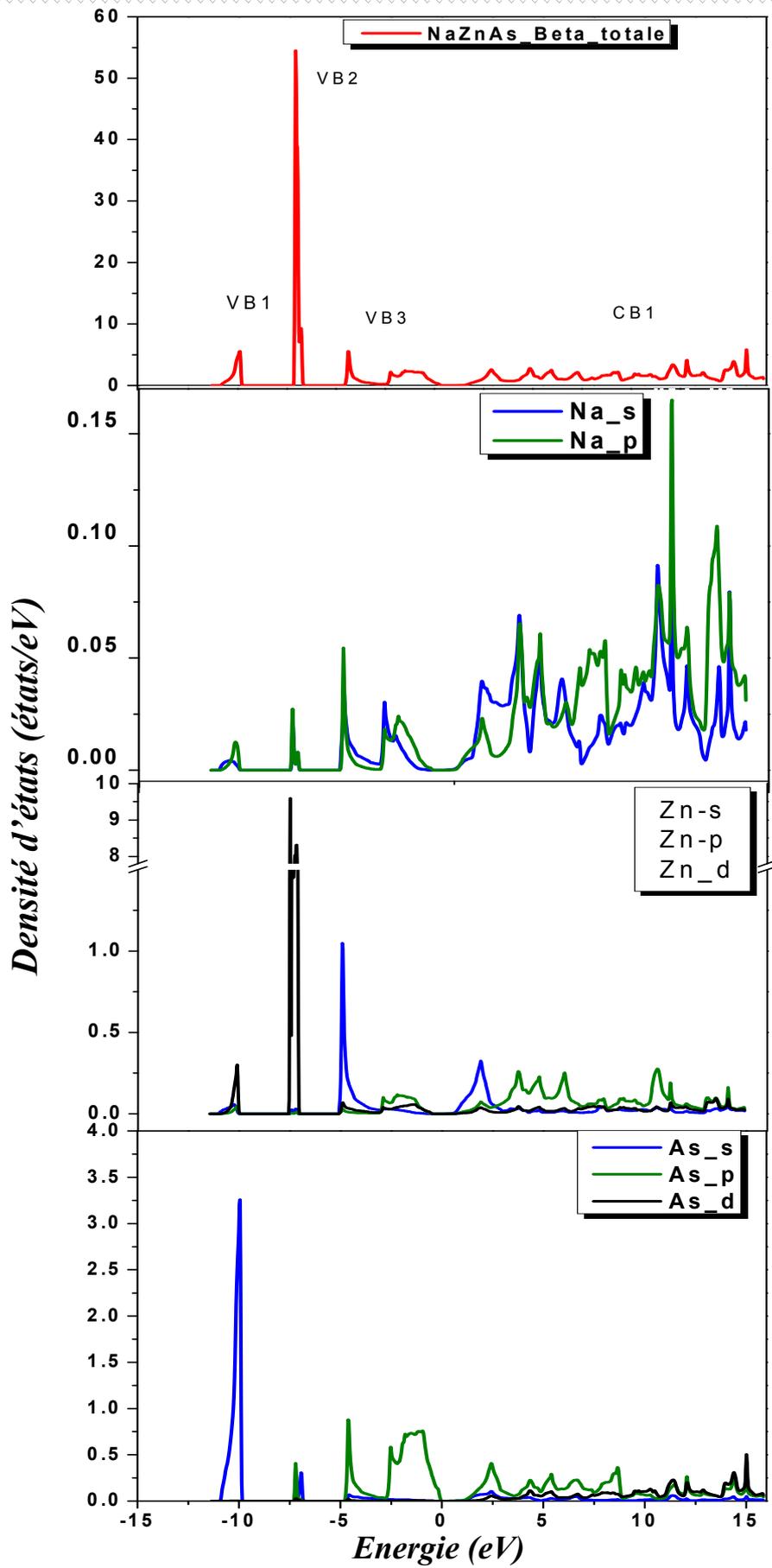


Figure. III.38 : La densité d'états totale et partielle de NaZnAs dans la phase  $\beta$  obtenue par EV-GGA.

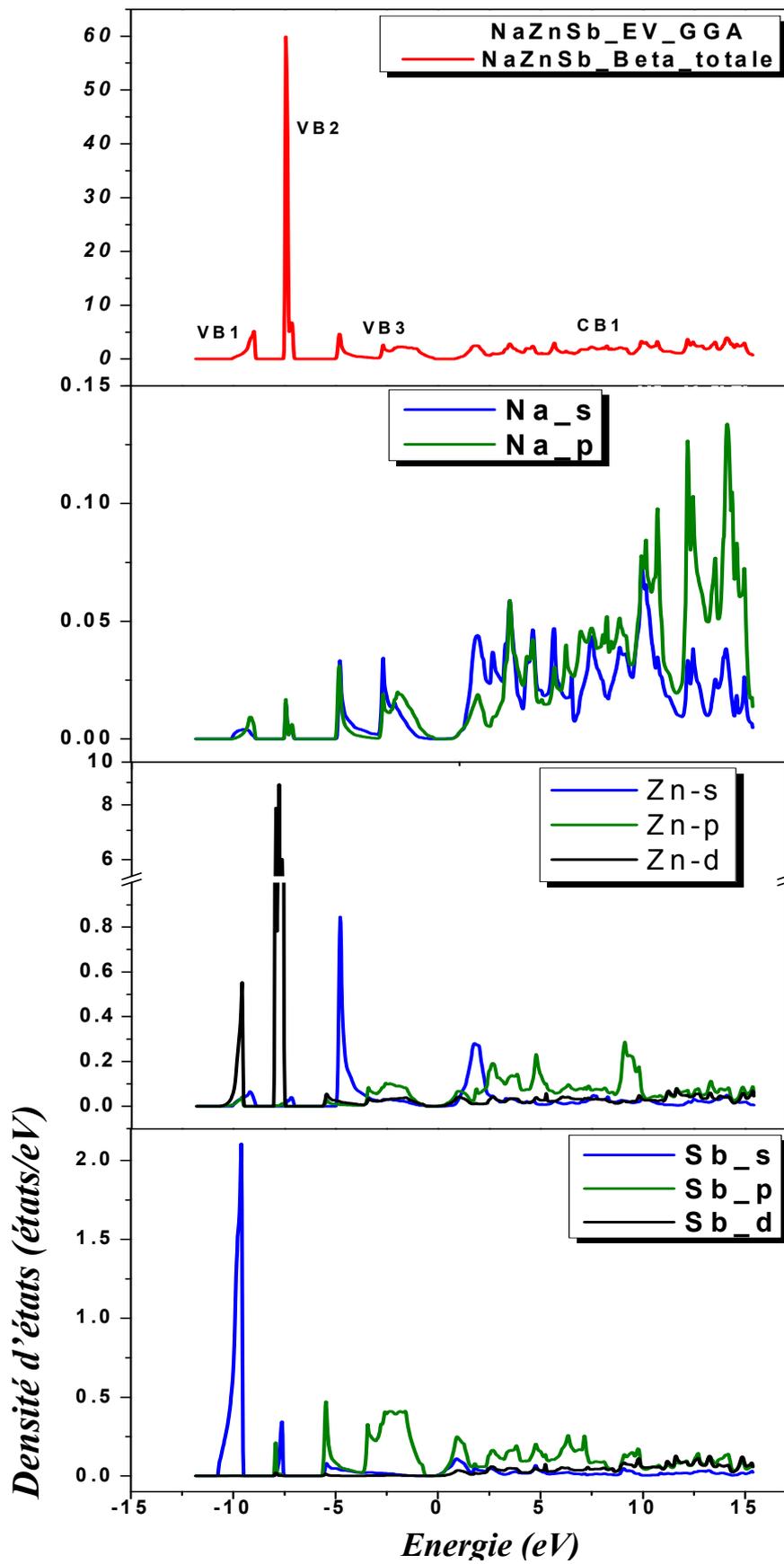


Figure. III.39 : La densité d'états totale et partielle de NaZnSb dans la phase  $\beta$  obtenue par EV-GGA.

Les figures (III.40 - III.42) représentent la densité d'états totale et partielle de NaZnX (X=P, As et Sb) calculée par EV-GGA dans la phase  $\gamma$ .

A partir des figures ;

- ✓ On confirme l'absence du gap d'énergie pour les trois composées NaZnX (X= P, As et Sb) on note que les bande d'énergie entre :
- ✓ (-10eV et -9eV) sont des contributions des orbitales s de l'atome X (X=P, As et Sb) respectivement et l'orbitale d de l'atome Zn.
- ✓ (-7eV et -6eV) on note que ces bandes sont les contributions de l' orbitale d de l'atome Zn.
- ✓ (-4eV et 0eV) on note que les bandes d'énergie sont les contributions des orbitales s et p de l'atome Zn et l'orbitale p de l'atome X (X=P, As et Sb) respectivement.
- ✓ la région de (0-17eV) est dominée principalement par la contribution des orbitales s p et d de l'atome Zn et les orbitales p et d de l'atome X(X=P As et Sb).

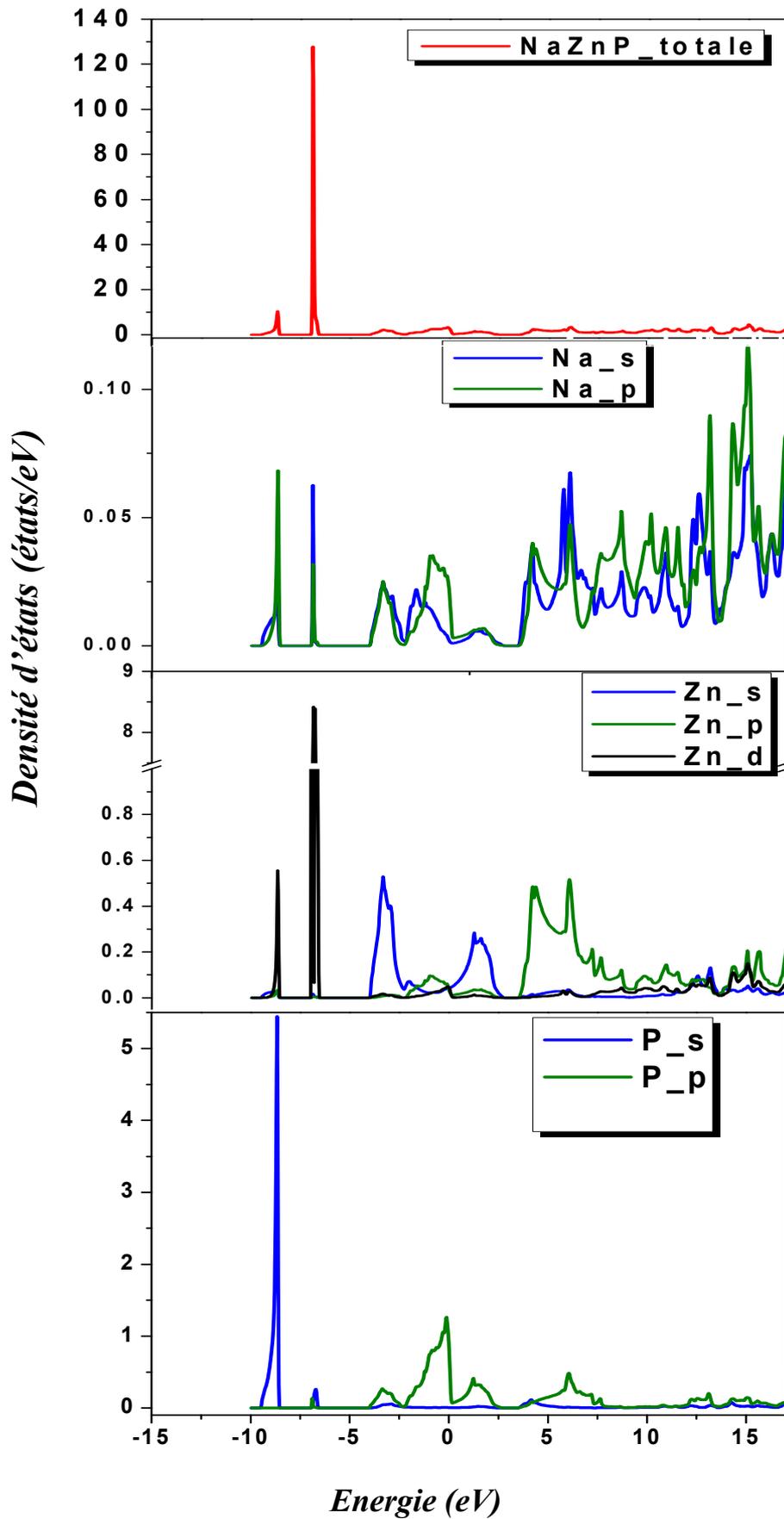


Figure III.40 : La densité d'états totale et partielle de NaZnP dans la phase  $\gamma$  obtenue par EV\_GGA.

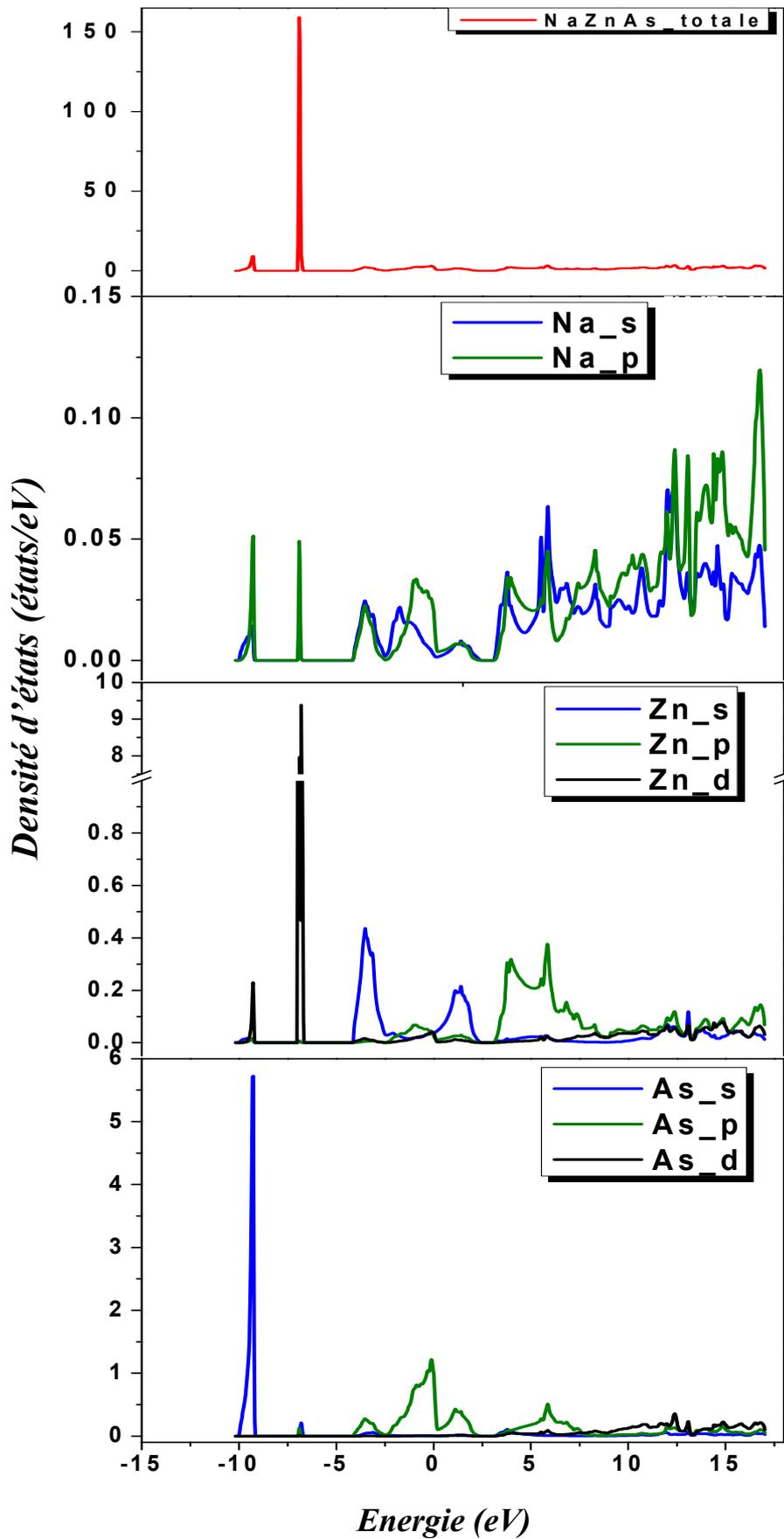


Figure III.41 : La densité d'états totale et partielle de NaZnAs dans la phase  $\gamma$  obtenue par EV\_GGA.

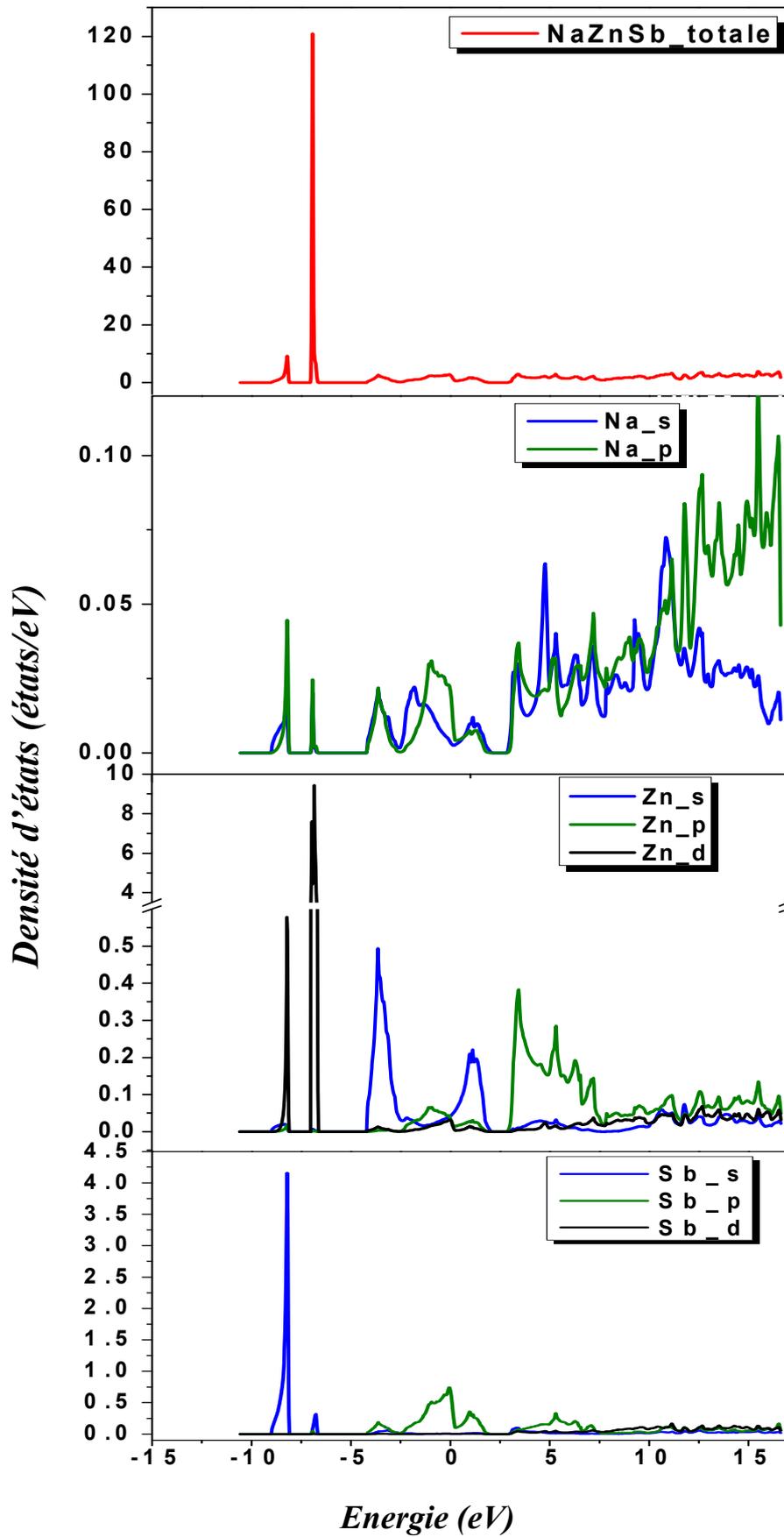


Figure III.42 : La densité d'états totale et partielle de NaZnSb dans la phase  $\gamma$  obtenue par EV\_GGA.

- Nous remarquons aussi

Pour le composé NaZnP

- ✓ Lors du passage de la phase tétragonale vers la phase  $\alpha$  ou la phase  $\beta$  la contribution de l'orbitale s de l'atome P est diminuée. Par contre la contribution de cette orbitale augmente dans la phase  $\gamma$  (dans la région VB1)
- ✓ Lors du passage de la phase tétragonale vers la phase  $\alpha$  ou la phase  $\beta$  on remarque l'augmentation de la contribution de l'orbitale s de l'atome Zn mais cette contribution est la même dans la phase  $\gamma$  (dans la région VB3)

Pour le composé NaZnAs

- ✓ Lors du passage de la phase tétragonale vers la phase  $\alpha$  ou la phase  $\beta$  la contribution de l'orbitale s de l'atome As reste la même par contre on remarque une augmentation de cet orbitale dans la phase  $\gamma$  et cette augmentation est très importante (la région VB1)
- ✓ Nous remarquons aussi que la contribution de l'orbitale s de l'atome Zn augmente lors du passage de la phase tétragonale vers la phase  $\alpha$  ou la phase  $\beta$  par contre la contribution de cet orbitale diminué dans la phase  $\gamma$  (région VB3)

Pour le composé NaZnSb

- ✓ Lors du passage de la phase tétragonale vers la phase  $\alpha$  ou la phase  $\beta$  on note que la contribution de l'orbitale s de l'atome Sb est la même par contre cette contribution est augmentée et elle est très importante dans la phase  $\gamma$  (VB1)

### III.5.3. La densité de charge des composés NaZnX (X=P, As et Sb)

La connaissance de la structure atomique est d'un intérêt primordial pour une compréhension des propriétés physiques et chimiques des solides. En effet, il est bien évident que les propriétés d'une substance doivent être en relation non seulement avec la nature mais encore avec le mode d'assemblage des atomes qui la composent.

La première classification des liaisons d'atomes fait état de liaisons fortes ou liaisons primaires et des liaisons faibles ou liaisons secondaires. Dans les premières, l'abaissement d'énergie par rapport à l'état non lié est fort important, tandis que dans les secondes, il est beaucoup plus faible. Les liaisons ioniques, covalentes et métalliques sont des liaisons fortes, typiquement de l'ordre de quelques eV/at, tandis que les liaisons de type Van der Waals sont des liaisons faibles, typiquement de l'ordre de 0.1 eV/at [54,55].

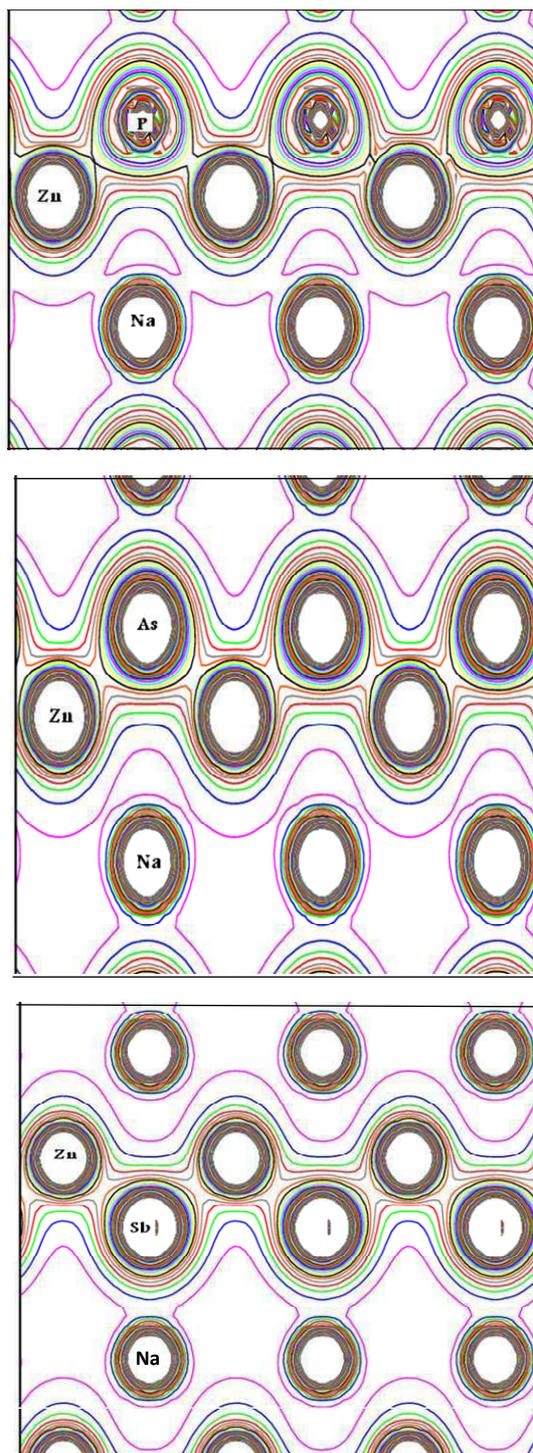
Donc on peut dire que : la description de la densité de charge est une propriété importante dans le solide, puisque elle fournit une bonne description des propriétés

chimiques. Le caractère ionique est relatif au transfert de charge entre les cations et les anions. Pour cette raison nous avons calculé les densités de charge de NaZnP, NaZnAs et NaZnSb dans les phases tétragonale,  $\alpha$ ,  $\beta$  et  $\gamma$ .

Dans le but d'accéder à une analyse facile de la nature des liaisons des cristaux dans la structure tétragonale, la densité de charge totale est calculée en utilisant les deux approximations LDA et GGA. A cause de leur similarité nous avons représenté nos résultats dans l'approximation (GGA) sur les figures (III.43).

Les éléments Zn, X (X=P, As et Sb) possèdent une électronégativité plus grande que celle de l'élément Na et les figures montrent cet effet. On remarque un transfert de charge électronique de l'atome Na vers les atomes Zn, X (X=P et As) donc on peut dire que la liaison entre les atomes c'est une liaison ionique.

Pour le composé NaZnSb on trouve que la liaison entre les atomes c'est une liaison métallique.



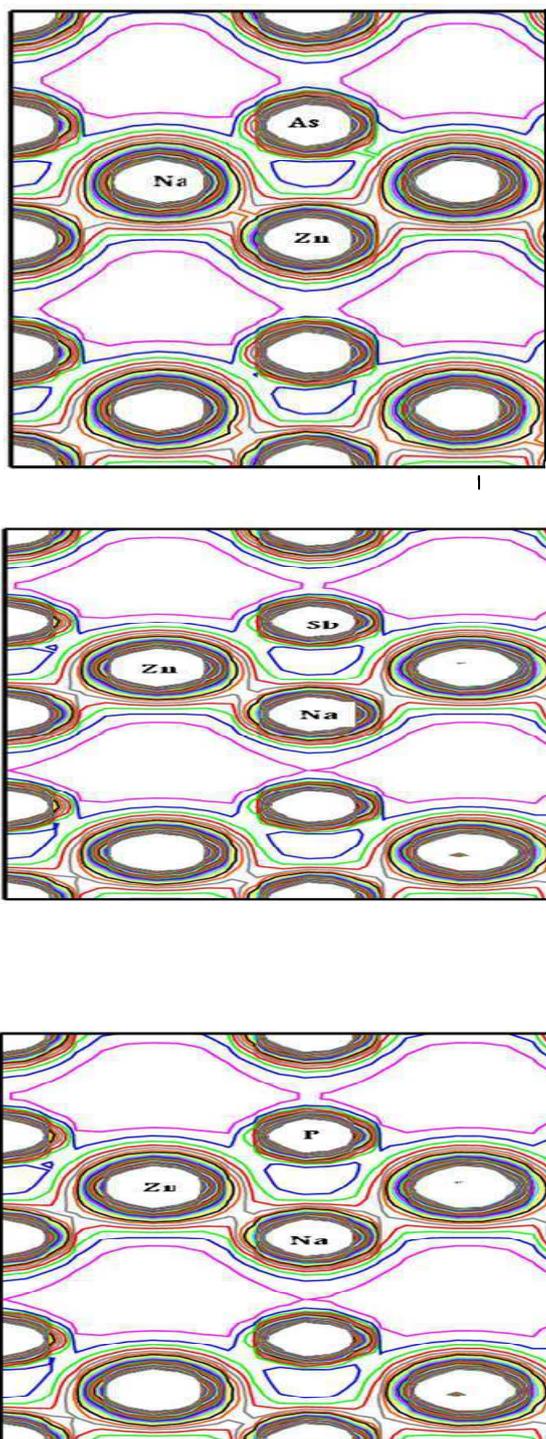
**Figure. III.43 :** La densité de charge de valence de  $\text{NaZnX}$  ( $X=\text{P}$ ,  $\text{As}$  et  $\text{Sb}$ ) dans la phase tétragonale calculée par GGA suivant le plan (010).

Dans les phases  $\alpha$ ,  $\beta$ , la densité de charge totale a été calculée en utilisant les approximations LDA et GGA. Et à cause de leur similarité nous avons représenté les résultats obtenus par l'approximation (GGA) sur les figures (Fig. III.44- III.45).

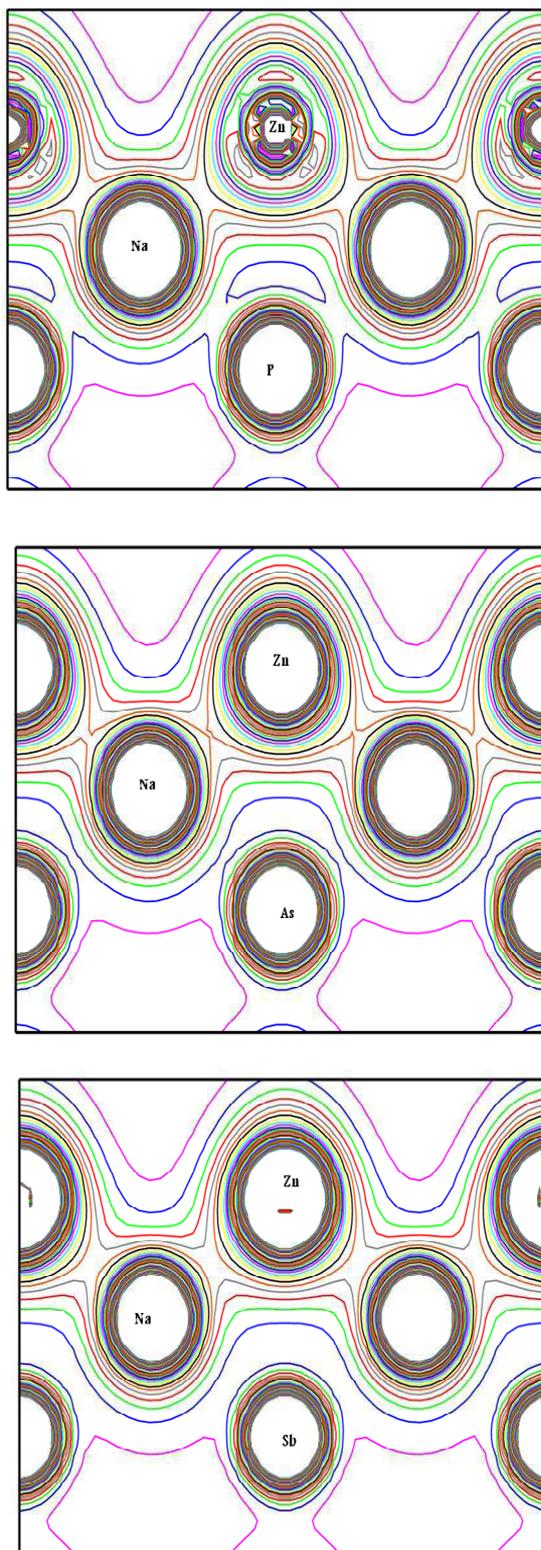
On peut dire qu'il y a une liaison mixte (ionique et covalente), pour les trois composés.

#### **Pour la phase Gamma ( $\gamma$ )**

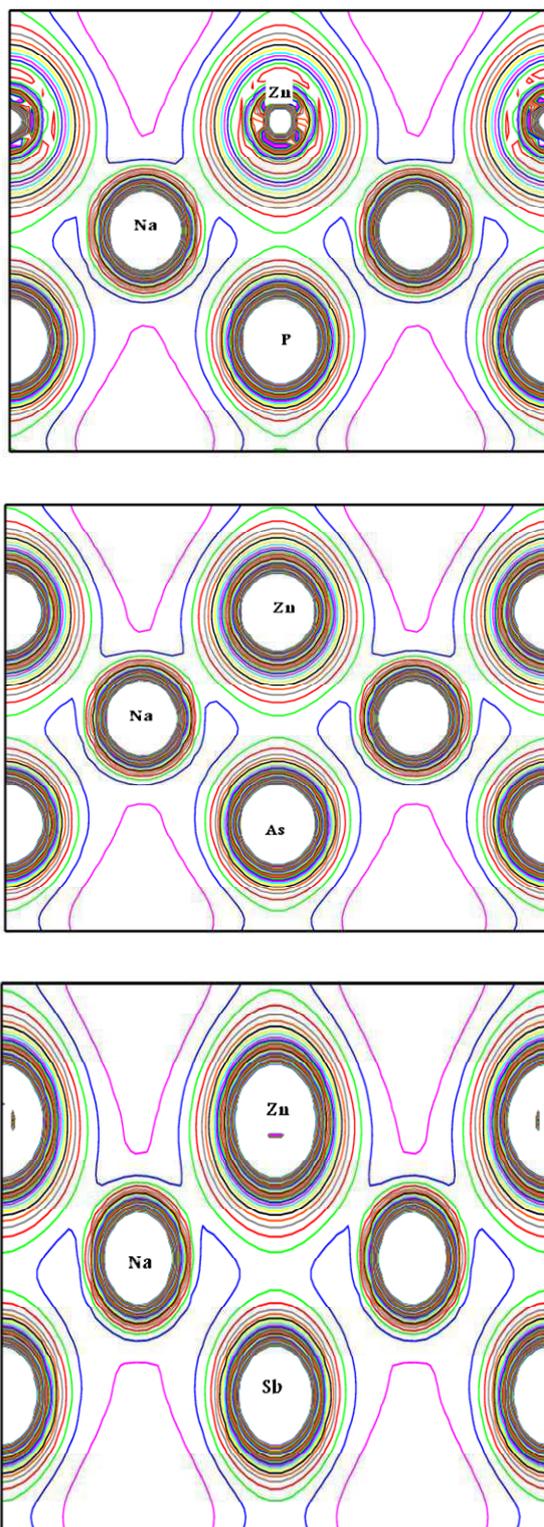
La représentation de la densité de charge totale calculée en utilisant l'approximation GGA pour la phase  $\gamma$  est illustrée sur les figures ci-dessous (figures III.46) et la liaison qui apparaît est une liaison métallique dans les trois composés NaZnX (X= P, As et Sb).



*Figure. III.44 : La densité de charge de valence de NaZnP dans la phase Alpha ( $\alpha$ ) calculée par GGA suivant le plan (011).*



**Figure. III.45 :** La densité de charge de valence de  $\text{NaZnX}$  ( $X=\text{P}$ ,  $\text{As}$  et  $\text{Sb}$ ) dans la phase Béta( $\beta$ ) calculée par GGA suivant le plan (011).



**Figure. III.44 :** La densité de charge de valence de NaZnP dans la phase( $\gamma$ ) calculée par GGA suivant le plan (011).

# **Conclusion générale**

## Conclusion générale

Dans ce travail, nous avons étudié les propriétés structurales telles que la stabilité des phases, la constante du réseau, le module de rigidité ainsi que l'énergie totale d'équilibre, et les propriétés électroniques telles que (structure de bandes, densité d'états, densité de charge) des composés ternaires NaZnP, NaZnAs, et NaZnSb

Les calculs ont été effectués par la méthode des ondes planes linéarisées (FP-LAPW) dans le cadre de la fonctionnelle de la densité (DFT), et pour déterminer le potentiel d'échange et de corrélation, on a utilisé plusieurs approximations à savoir l'approximation LDA, l'approximation (GGA) et enfin celle de Engel-Vosko (EV-GGA).

- Les principaux résultats obtenus sont:

### 1. Propriétés structurales

#### Pour la phase tétragonale

Nos résultats concernant les propriétés structurales de l'état d'équilibre .

- les paramètres du réseau qui sont obtenus par l'approximation (GGA) sont en accord avec les résultats théoriques et les données expérimentales.
- pour le module de compressibilité, on a trouvé une grande différence entre nos résultats par les deux approximations (LDA) et (GGA) et les résultats théoriques
- nous trouvons que le paramètre du réseau augmente lors du remplacement d'un atome par un autre X (X=P, As, Sb) respectivement quelque soit l'approximation appliquée (LDA ou GGA).
- Le module de compressibilité diminue quand on remplace un atome par un autre (X=P, As, Sb) respectivement, quelque soit l'approximation appliquée.
- Nous remarquons qu'il ya une grande différence entre l'énergie minimal calculée par LDA et GGA pour les trois composés.

#### Pour la phase Alpha

- Les paramètres du réseau obtenus par la LDA sont en accord avec les résultats théoriques.
- Le module de compressibilité, on a trouvé une grande différence entre nos résultats et les résultats théoriques.
- Nous trouvons que le paramètre du réseau augmente lors du remplacement d'un atome par un autre X(X=P, As et Sb) respectivement quelque soit la méthode appliqué (LDA ou GGA).

- Concernant le module de compressibilité sa diminution est remarquée l'ors du remplacement d'un atome par une autre quelque soit l'approximation appliquée.
- Pour l'énergie minimal nous avons trouvés que les trois composés sont plus stables dans les deux approximations GGA et LDA et la comparaison entre les deux méthodes nous a permis de retenir les valeurs obtenu par GGA.
- **Pour les phase Béta et Gamma**
- Pour le paramètre du réseau et le module de compressibilité, nos résultats sont sous estimé par la LDA et sont surestimé par la GGA.
- La diminution du module de compressibilité est remarquable lors du remplacement d'un atome par un autre quelque soit la méthode appliqué.
- La comparaison entre les deux approximations GGA et LDA concernant l'énergie minimale nous a permis de retenir les valeurs obtenu par GGA pour les trois composés.
  - ☞ Nous remarquons aussi que lors du passage de la phase tétragonale vers la phase Alpha ou Béta, le paramètre du réseau augmente quelque soit la méthode appliqué. Par contre lors du passage de la phase Alpha vers la phase Béta sa valeur est diminue.
  - ☞ Le module de compressibilité lors du passage de la phase tétragonale vers la phase Alpha où Beta diminue d'une façon remarquable. Par contre il augmente lors du passage de la phase Alpha vers la phase Béta.
- ❖ On a trouvé que dans les conditions ambiantes les trois composés NaZnX (X =P, As et Sb) sont plus dans la phase tétragonale, à haute pression ces composés subissent une transition de phase de la phase tétragonale vers la phase Alpha ou Béta.
  - Pour trouver cette transition on a utilisé deux méthodes (la méthode de la tangente et la méthode de l'enthalpie) respectivement:
- ❖ Pour la première méthode on a trouvé la transition de la phase tétragonale vers la phase Béta pour les trois composés.
- ❖ Pour la deuxième méthode on a trouvé la transition de la phase tétragonale vers la phase Alpha puis de la phase alpha vers la phase béta pour les deux premiers composés NaZnP et NaZnAs.
- ❖ Pour le NaZnSb la transition apparait de la phase tétragonale vers la phase Béta
- ❖ On peut dire pour la première méthode, les résultats obtenus sont en désaccord avec ceux reportes dans la référence [8] pour les composés NaZnP et NaZnAs et sont en accord avec [8] concernant le composé NaZnSb.

- ❖ Pour la deuxième méthode, en comparant les résultats obtenus avec ceux de réf [8] nous remarquons le bon accord sauf que les valeurs ne sont pas en bonne concordance.

## 2. Propriétés électroniques

### Pour les phases tétragonale alpha, bêta, et gamma

- **Pour le composé NaZnP**
  - On a trouvé que le NaZnP est un semi-conducteur dans les phases tétragonale, Alpha, et Bêta (il possède un gap d'énergie direct au point de haut symétrie  $\Gamma$  correspond à la transition directe entre le maximum de la bande de valence et le minimum de la bande de conduction) par contre ce composé est un métal dans la phase gamma (le gap est nul).
- **Pour le composé NaZnAs**
  - On a trouvé que ce composé est un semi-conducteur dans la phase tétragonale (possède un gap d'énergie direct au point de haut symétrie  $\Gamma$ ) et il est un semi-métal dans les phases alpha et bêta et un métal dans la phase gamma.
- **Pour le composé NaZnSb**
  - on a trouvé que ce composé est un métal (le gap est nul) dans les phases tétragonale, et Gamma. et un semi métal dans les phases Alpha et Bêta.
  - Les valeurs calculées des gaps de ces composés en utilisant la LDA sont en accord avec les résultats théoriques.
  - L'utilisation de la EV-GGA a apporté une amélioration pour le calcul du gap comparativement à la LDA et la GGA.
  - Les origines des bandes de valences et des conductions des ternaires NaZnP, NaZnAs, et NaZnSb ont été étudiées et analysées en calculant la densité d'états par les approximations LDA, GGA et EV\_GGA.
- ❖ Pour avoir une idée générale sur les liaisons dans le solide cristallin pour NaZnP, NaZnAs, et NaZnSb, nous avons calculé la densité de charge dans le plan (010) pour la phase tétragonale et dans le plan (011) pour les phases Alpha, Bêta, et Gamma.
  - Nous trouvons que la liaison est ionique pour les ternaires NaZnP, NaZnAs, et métallique pour le composé NaZnSb dans la phases tétragonale.
  - Pour les phases alpha et bêta est une liaison mixte entre ionique et covalente pour les trois composés.
  - Pour la phase Gamma, elle est métallique pour les trois composés.

# Références

## Références

- [1] D. R. Hartree, Proc. Cambridge Philos. Soc. 24, 89 (1928).
- [2] V. Fock, Z. Phys. 61, 126 (1930) ; 62, 795 (1930).
- [3] P. Hohenberg , W. Kohn, Phys. Rev. B 136, 864 (1964).
- [4] D. M. Ceperley , B. J. Alder, Phys. Rev. Lett. 45, 566 (1980).
- [5] J. P. Perdew, S. Burke et M. Ernzerhof, Phys. Lett. 77, 3865 (1996).
- [6] E. Engel, S. H. Vosko, Phys. Rev. B47, 20 (1993).
- [7] W. Kohn, L. J. Sham, Phys. Rev. A 1133, 140 (1965).
- [8] G Jaiganesh, T Merita Anto Britto, R D Eithiraj and G Kalpana, Journal of physics: Condensed Matter, Volume 20,8 (2008)
- [9] P, Villars and L D Calverts Pearson's Handbook of Crystallographic Data for Intermetallic Phases 2nd edn, Vol 1 and 4 (Materials Park, OH ; ASM international, the materials international society) p1188,4508 ,4520.
- [10] H. Nowotny And K Bachmayer Manatsh. Chem. 81, 488, (1950).  
H. Nowotny and Glatzl B Manatsh. Chem. 82, 720, (1951).
- [11] R Juza and F. hund Z Anorg. Chem. 257 1 (1948)  
R Juza W Dethlefsen H Seidel and K banda Anorg Allg. Chem., 356, 253 (1968).
- [12] D. M. Wood, A. Zunger and R De groot, Phys. Rev. B 31 2570 (1948).
- [13] S-h wei and A. Zunger, Phys. Rev. Lett. 56, 528 (1968).
- [14] A. E. Carisson, A. Zunger and D. M. Wood Phys. Rev. B 32 1386 (1985).
- [15] R. Bacewicz and T. F Cizek , Appl. Phys. Lett. 52 1150 (1988).
- [16] G. K. H. Madsen Am J. Chem. Soc. 128 12140-6 (2006).
- [17] R. Bacewicz and T. F. Cizek, Appl. Phys. Lett, 52, vol 14, pp 1150-1151, (1988).
- [18] C. Kittel, Introduction a la physique de solide. 5<sup>e</sup> édition Dunod.
- [19] M. Born, J.R. Oppenheimer, Ann. Phys. 87, 457 (1927).
- [20] B. S Aicha, Thèse de Fin d'études, Université de Bordj Bou-Arredj (2010).
- [21] C. Chauvin, Thèse de Doctorat, Université de Grenoble (2005).
- [22] J. C. Slater , Phys. Rev., 81, 385 (1951).
- [23] L. H. Thomas, Proc. Cambridge Philos. Soc. 23, 542 (1927).
- [24] E. Fermi, Z. Phys. 48, 73 (1928).
- [25] J. P. Perdew, A. Zunge. Phys. Rev. B 23, 5048 (1981).
- [26] L. Hedin and B.I. Lundqvist, J. Phys. C 4, 2064 (1971).
- [27] P. M. Marcus, Int. J. Quant. Chem. Symp. 1, 567 (1967).
- [28] N. Elyashar and D. D. Koelling, Phys. Rev. B 13, 5362 (1976).
- [29] J. C. Slater, Phys. Rev. 51, 846 (1937).
- [30] O. K. Andersen, Phys. Rev. B 12, 3060 (1975).
- [31] M. B. Kanoun, thèse de doctorat. First-Principles study of Structural, Elastic and Electronic Properties of AlN and GaN Semiconductors under Pressure Effect and Magnetism in AlN:Mn and GaN:Mn systems, université de Tlemcen. (2004).

- 
- [32] S.Cottenier, Density Functional Theory and the Family of (L)APW methods:a step-by-step introduction(Institut voor Kern-en Stralingsfysica, K.ULeuven, Belgium),2002, ISBN 90-807215-1-4(2002).
- [33] S. Goedecker, Phys. Rev. B 47, 9881 (1993).
- [34] D. Koelling and B.N. Harmon, J. Phys. C 10, 3107 (1977).
- [35] F. Rosicky, P. Weinberg and F. Mark, J. Phys. B 9, 2971 (1976).
- [36] J. H. Wood and A.M. Boring, Phys. Rev. B18, 2701 (1978).
- [37] T. Takeda, J. Phys. F 9, 815 (1979).
- [38] A. H. Macdonald, W.E. Pickett and D.D. Koelling, J. Phys. C 13, 2675 (1980).
- [39] D. R. Hamann, Phys. Rev. Lett. 42, 662 (1979).
- [40] M. Weinert, J. Math. Phys. 22, 2433 (1981).
- [41] T. Takeda and J. Kubler, J. Phys. F 5, 661 (1979)
- [42] J. Petru and L. Smrcka, Czech. J. Phys. B 35, 62 (1985).
- [43] L. Smrcka, Czech. J. Phys. B 34, 694 (1984).
- [44] G. R. Evans, M. I. Drby, J. Phys. F 14, 1671 (1987).
- [45] D. J. Singh, Phys. Rev. B 436388 (1991),.
- [46] P. Blaha, K. Schwarz, G. K. H. Madsen, D. Kvasnicka and J. Luitz, WIEN2K, an augmented plane-wave+local orbitals program for calculating crystal properties (Karlheinz Schwarz, Techn. Universitat Vienna, Austria), (2001).
- [47] F. D. Murnaghan, Proc. Nat. Acad. Sci. USA 30, 244 (1944).
- [48] F. S. Gallasso, Structure and Properties of Inorganic Solids 1st edn (oxford ;Pergamon) p 95 (1970).
- [49] W. Wettlein, J. Windscheif, Solid state commun.50, 33 (1984).
- [50] R. W. Godby, M. Schlüter, and L. J. Sham. Phys. Rev. Lett., **56**, 2415, (1986).
- [51] R. W. Godby, M. Schlüter, and L. J. Sham. Phys. Rev. B, **35**, 4170, (1987).
- [52] P. Dufek, P. Blaha, K. Schwarz, Phys. Rev. B **50**, 7279 (1994).
- [53] F.EL Haj Hassan, H. Akbarzadeh,S.J. Haschemifar, J. Phys. Condens. Matter 16, 3329 (2004); F.EL Haj Hassan, H. Akbarzadeh, S. J. Haschemifar,A.Mokhatari, J. Phys. Chem. Solids **65**, 1871 (2004).
- [54] R. Lyacine, Thèse de Magister, Université de HOUARI BOUMEDIENE (U.S.T.H.B.), (2010).
- [55] M. Gerl, J. Issi, Ttraité des matériaux, Tome 8, Presses Polytechniques et Universitaires Romandes (PPUR), (1997).
-

## **Abstract**

The structural, and electronic properties of three compounds NaZnP, NaZnAs and NaZnSb, in the four phases tetragonal of (Cu<sub>2</sub>Sb) type, cubic  $\alpha$ ,  $\beta$  and  $\gamma$  of zinc-blende-type investigated by using the full-potential (Linearized augmented plane-wave method (FP-LAPW) within density functional theory. We employed the local density approximation (LDA) and generalized gradient approximation (GGA) for the exchange-correlation (XC) potential. Moreover, the alternative form of GGA proposed by Engel and Vosko (EV-GGA) is also used for the band structure and of. The total density and partial density, The equilibrium lattice constants are in agreement with the available experimental. Results obtained for band structure using EV-GGA show a significant improvement.

## **Résumé**

Les propriétés structurales et, électroniques des composés ; NaZnP, NaZnAs et NaZnSb dans les quatre phases tétraédrique de type (Cu<sub>2</sub>Sb),  $\alpha$ ,  $\beta$  et  $\gamma$  ont été étudiées. Les calculs ont été effectués par la méthode de calcul des ondes planes augmentées (FP-LAPW) qui se base sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT). Nous avons utilisé l'approximation de la densité locale (LDA) et l'approximation du gradient généralisé (GGA) pour le terme du potentiel d'échange et de corrélation (XC) pour calculer les propriétés structurales tel que (le paramètre de réseau, module de compressibilité, énergie minimal...ect), et les propriétés électronique (la structure de bandes, densité d'états totale et partielle, et la densité de charge) bien que, pour les propriétés électroniques (structure de bandes (les gaps) et (la densité d'états totale et partielle) on a utilisé LDA, GGA et EV-GGA. Les valeurs du paramètre de réseau d'équilibre sont en accord avec les résultats expérimentaux disponibles. Les résultats obtenus pour la structure de bandes en utilisant EV\_GGA montrent une amélioration considérable par rapport à ceux trouvés en utilisant les deux approximations LDA et GGA.

ملخص:

بواسطة طريقة الأمواج المستوية خطيا (FP-LAPW) و التي تركز على نظرية كثافة الدالية DFT قمنا بحساب الخواص البنيوية و الإلكترونية للمواد NaZnP و NaZnAs و NaZnSb وقد إستعملنا تقريب كثافة الموقع (LAD) و تقريب التدرج المعمم (GAA) لأجل حساب كمون التبادل – الارتباط (XC) بغية حساب الخواص البنيوية (ثابت الشبكة و ثابت الصلابة).

لحساب الخصائص الإلكترونية (عصابات الطاقة، كثافة الحالات و كثافة الشحنة) إستعملنا تقريب كثافة الموضع (LDA) و تقريب التدرج المعمم (GGA) و تقريب (EV-GGA) قيمة ثابت الشبكة المتحصل عليها عند التوازن متوافقة مع النتائج العملية المتوفرة، أما عند استعمالنا لتقريب EVGGA بغية حساب عصابات الطاقة و كثافة الحالات فوجدنا تحسنا كبيرا للنتائج مقارنة مع تقريب (LDA) و (GGA).