

République Algérienne Démocratique et Populaire
Ministère de l'Enseignement Supérieur
Université de Guelma

Faculté des Mathématiques et de l'Informatique et des Sciences de la Matière
Département des Sciences de la Matière

Mémoire de fin d'études
Master



Spécialité : Physique de la Matière Condensée

Présenté par :
ALLAL RAYANE

Intitulé
Étude de premiers principes des alcalin-pnictogènes sous l'effet de la
pression hydrostatique

Sous la Direction de :
Dr. Kahlerras lamia

Juin 2022

DÉDICACE

Je dédie ce modeste travail à ceux qui m'ont donné la vie, le symbole de tendresse, qui s'est sacrifiée pour mon bonheur et ma réussite, à mon père ALLAH YARHMOU.

à ma mère, école de mon enfance, qui a été mon ombre durant toutes les années des études, qui a veillé tout au long de ma vie à m'encourager, à me donner l'aide et à me protéger. Que dieu la garde et la protège.

A mes adorables soeurs :Houda, Youssra, et Malak, je veux dire merci beaucoup mes belles soeurs et je vous souhaite une belle vie pleine de joie et de réussite.A mes frères Abed el rahmman, Walid, Amine.

A les belles petites enfants :Assil, Joud , Wail, Dhia, Que dieu les gardes et les protège.

A mes belles, adorables et jolies amies dans tout ma vie : Majeda, Chourouk, Dalal, Rayane et Wissem .

REMERCIEMENTS

Tout d'abord, Je remercie en premier lieu ALLAH le tout-puissant de m'avoir donné le courage, la volonté et la patience de mener à terme ce présent travail. Je tiens à adresser mes plus vifs remerciements à mon encadreur Madame Kalarasse Lamia. d'avoir encadré mon mémoire, de sa gentillesse, et de sa patience, durant la réalisation de ce travail.

Je remercie particulièrement Monsieur Bennecer Badisse Directeur de Recherche au Laboratoire (LPG) à l'université 8 mai 1945 Guelma qui m'a accueilli au sein de son laboratoire, pour les moyens informatiques importants dont il m'a permis de bénéficier et pour son aide.

Je remercie sincèrement monsieur ZANAT KAMEL, professeur à l'université 8 mai 1945 de Guelma

Je remercie ceux et celles qui m'ont aidé de près ou de loin à réaliser ce travail et spécialement le Docteur Guechi Nassima

Le but de ce travail est l'étude des propriétés structurales et électronique des semi conducteurs alcalin pnictogène (Li_2NaSb) et (Li_2NaBi) à l'équilibre et sous l'effet de la pression hydrostatique, en utilisant la méthode des ondes planes augmentées linéarisées (FP-LAPW) dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de la densité avec l'approximation du gradient généralisée (GGA).

Les résultats obtenus sur les paramètres structuraux (pas de réseaux et le module de compressibilité) sont en bon accord avec les valeurs rapportées dans la littérature.

Les structure de bandes d'énergie et les densités d'état électronique confirment le caractère semi conducteur avec un gap d'énergie indirect ($\Gamma - X$) qui ne s'affecte pas par la pression.

La variation des énergies de transition (valence-conduction) aux points de haute symétrie est croissante en fonction de la pression selon un polynôme quadratique.

La pression ne change pas la nature des liaisons interatomiques qui restent toujours : ionique entre ($Li - Na$) et iono-covalente entre ($Li - Sb$) et ($Li - Bi$) .

ABSTRACT

The aim of this work is to study pressure effect on the structural and electronic properties of the Li_2NaSb and Li_2NaBi semiconductors using the Full Potential Linearized Augmented Plane Waves (FP-LAPW) in the frame work of the density functional theory (DFT) within the generalized gradient approximation (GGA).

The obtained results of the structural properties such as lattice parameters, bulk moduli agree well with other published results.

The electronic structure and density of state confirm that all of the studied compounds are indirect band gap semiconductors ($\Gamma - X$) which is not affected by pressure. The direct and indirect band gaps increase on a quadratic polynomial of pressure. Pressure doesn't change the interatomic bonds, they are ionic between (Li-Na) atoms and iono-covalent between ($Li - Sb$) and ($Li - Bi$).

ملخص:

الهدف من هذا العمل هو دراسة الخصائص البنيوية والالكترونية لأنصاف النواقل Li_2NaSb و Li_2NaB في حالة التوازن وتحت تأثير الضغط الهيدروكستاتيكي , باستعمال طريقة الأمواج المستوية المتزايدة خطيا في تقريب الكمون الكلي (FP-LAPW) في إطار النظرية الكثافة الدالية (DFT) مع تقريب التدرج المعم (GGA).

النتائج المتحصل عليها بالنسبة للخصائص البنيوية ثابت الشبكة ومعامل الانضغاطية تتوافق مع النتائج المتوفرة سابقا .

البنية الالكترونية وكثافة الحالات تؤكد أن كلا المركبين هو نصف ناقل بفجوة غير مباشرة (Γ -X) والتي لا تتأثر بتطبيق الضغط .

تغيرات طاقات الانتقال (تكافؤ- نقل) في النقاط ذات تناظر عالي , تتزايد وفق كثير حدود من الدرجة الثانية , الضغط لا يؤثر على الروابط الذرية حيث تحافظ على طبيعتها فالروابط (Li-Na) تبقى أيونية والرابطة (Bi-Li) , (Sb-Li) تبقى أيونية تكافؤية.

TABLE DES MATIÈRES

Introduction Générale	1
1 Théorie de la fonctionnelle de la densité	3
1.1 Équation de Schrödinger	3
1.2 Les approximations de bases	4
1.2.1 L'approximation de Born- Oppenheimer	4
1.2.2 L'approximation de <i>Hartree</i>	4
1.2.3 L'approximation de <i>Hartree - Fock</i>	6
1.3 La théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)	6
1.3.1 L'approche de <i>Thomas-Fermi</i>	6
1.3.2 Théorème de <i>Hohenberg-Kohn</i>	7
1.3.3 Les équations de <i>Kohn-Sham</i>	7
1.3.4 Le potentiel d'échange et de corrélation	8
L'approximation LDA	8
L'approximation du gradient généralisé <i>GGA</i>	9
1.3.5 Procédure de résolution des équations de Kohn- Sham	9
2 LA MÉTHODE LINÉAIRE DE L'ONDE PLANE AUGMENTÉE	11
2.1 La méthode des ondes planes augmentées et linéarisées (FP-LAPW)	11
2.1.1 Méthode des ondes planes	12
2.1.2 La méthode des ondes planes augmentées (APW)	12
2.1.3 La méthode LAPW	13
La linéarisation	14
2.1.4 Le code Wien2k	15
3 RÉSULTATS ET DISCUSSIONS	17
3.1 Détails de calcul	17
3.2 La Structure cristallographique	18

TABLE DES MATIÈRES

3.3	Test de convergence	19
3.3.1	Test de convergence du nombre de points (nkpt)	19
3.3.2	Test de convergence du $R_{MT} \cdot K_{max}$	19
3.4	Propriétés structurales	20
3.5	Les propriétés électroniques	22
3.5.1	structure de bandes d'énergie	23
3.5.2	Densités d'états partielles(PDOS)	26
3.5.3	Les densités de charge	27
3.6	Effet de la pression sur les propriétés des solides	29
3.6.1	Contraintes et déformations	29
	Contraintes	29
	Déformation	29
	Déformation élastique	29
	Déformation plastique	29
	Comportement du matériau :	29
3.6.2	L'effet de la pression hydrostatique sur les propriétés électroniques	30
3.6.3	Propriétés électroniques	31
3.6.4	Les variation des gaps en fonction de la pression	33
3.6.5	Le profil de charge	35
Conclusion		37

TABLE DES FIGURES

1.1	Cycle des calculs SCF pour la résolution des equations de Kohn-Sham. . .	10
2.1	Potentiel Muffin-Tin	13
2.2	Le schéma des calculs auto cohérent (self consistent) de la fonctionnelle de la densité.	16
3.1	la structure cristalline de Li_2NaSb	19
3.2	La variation de l'énergie totale en fonction du nombre de points (nkpt). . .	20
3.3	La variation de l'énergie totale en fonction du $R_{MT}.K_{max}$	20
3.4	la Variation de l'énergie totale en fonction du volume de la maille élémentaire	21
3.5	Structure de bande d'énergie du : A-gap indirect et B-gap direct	22
3.6	La première zone de brillouin.	23
3.7	La structure de bandes (à gauche) et la densité d'états totales (à droite) de Li_2NaSb	24
3.8	La structure de bandes (à gauche) et la densité d'états totales (à droite) de Li_2NaBi	24
3.9	Les densités d'états partielles.	26
3.10	Les contours de la charge sur le plan (110) de nos matériaux.	27
3.11	Profils de la densité de charge de valence selon la direction $\langle 111 \rangle$. . .	27
3.12	la variation de la pression hydrostatique en fonction du volume	31
3.13	La structure de bandes (à gauche) et la densité d'états totales (à droite) à pression normale et sous pression finie	32
3.14	La structure de bandes (à gauche) et la densité d'états totales (à droite) à pression normale et sous pression finie	32
3.15	Variation des gaps en fonction de la pression.	33
3.16	Profils de la densité de charge de valence selon la direction $\langle 111 \rangle$ à pression ambiante et sous pression.	35
3.17	Contours du densité de charge sur le plan (110) de nos matériaux.	36

LISTE DES TABLEAUX

3.1	Paramètres cristallographiques des matériaux.	18
3.2	les Paramètres structurales, paramètre de réseau a_0 en (Å), le module de compression B(GPa) et sa dérivé B' pour les matériaux.	22
3.3	Gaps énergétiques en (eV) de Li_2NaSb , Li_2NaBi	25
3.4	la largeur de la bande de valence et celle des plus hautes bandes (en eV).	33
3.5	Les coefficients de pression des gaps $a_p(meV/kbar)$, $b_p(meV/kbar^2)$	34

INTRODUCTION GÉNÉRALE

La physique de la matière condensée est le domaine de la physique qui traite des propriétés physique macroscopique et microscopique de la matière. Aujourd'hui est l'une des champs de la physique les plus actifs.

La science des matériaux englobe un certain nombre de domaines, parmi lesquels ceux des polymères, des matériaux composites et des semi-conducteurs. Un intérêt particulier est porté sur les semi-conducteurs à cause de leur utilisation dans certaines industries, l'électronique, l'énergie solaire, etc.

La recherche sur les matériaux semi-conducteur a commencé au début du 20^{ème} siècle il constitue la base de la technologie Ces matériaux jouent un rôle très important dans ces technologies de pointe et semblent avoir une importance capitale pour les industries de ce siècle.

Un métal alcalin est un élément chimique de la première colonne (1er groupe) du tableau périodique, à l'exception de l'hydrogène. Ce sont le lithium , le sodium , le potassium, le rubidium , le césium et le francium.

Le 15^e groupe du tableau périodique, parfois dit des pnictogènes sont l'azote, phosphore, l'arsenic, l'antimoine, le bismuth, moscovium .

Les pnictogènes alcalins sont des alliage des éléments chimiques de la première et la quinzième colonnes du tableau périodique des éléments.

Plusieurs travaux ont été réalisés sur ces matériaux pour étudier leurs propriétés : Christensen a étudié la stabilité de la phase structurale de la série intermétallique pour comprendre les antimoniures alcalins [1].

Zunger et Wei [2] ont étudié les propriétés électroniques par la méthode des ondes planes augmentées et linéarisées FP-LAPW, ils ont aussi montrée que les composés M_3Sb ($M=Li, K, Cs$) sont similaires aux composées M_2Sb . En plus, ils ont discuté la structure de bandes électroniques en terme de volume, la répulsion de cation p-d avec s et les effets électrostatiques.

Ettema et De Groot ont étudié les propriétés électroniques des alcalins et bialcalins par l'utilisation de la méthode (LSW) [3,4] et par la méthode FP-LAPW [4].

L.Kalarasse et al ont étudié les propriétés électroniques et élastiques pour les Cs_3Sb , Cs_2KSb , CsK_2Sb et K_3Sb à pression ambiante et sous l'effet de la pression hydrostatique [5].

Les propriétés électroniques et élastiques pour les composés Li_3Sb , Li_2Bi , Li_3NaSb et Li_2NaBi ont été étudiées par l.kalarass et al.

Khechaimia Bochra a réalisé une étude des propriétés structurales, électroniques et optiques des matériaux à base de Lithium (Li_3Sb , Li_3Bi) à pression ambiante [7].

Boutora amira à étudié les propriétés structural et électronique des composée Li_3Sb , Li_3Bi , dans les conditions normales (pression ambiante) et sous l'effet d'une pression hydrostatique [8].

Ce travail est une contribution à l'étude de premier principes des propriété structurales et électronique des composés alcalins pnictogène à l'état fondamental et sous l'effet de la pression hydrostatique, et en les composés Li_2NaSb et Li_2NaBi .

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

-Le premier chapitre présente la Théorie de la Fonctionnelle de la Densité (DFT), les équations de Kohn et Sham, les différentes approximations utilisées pour la détermination du potentiel d'échange et de corrélation.

-Le deuxième est consacré au formalisme de la méthode des ondes planes augmentées et linéarisées utilisée dans cette étude.

-Le troisième chapitre regroupe les résultats obtenus avec leur l'interprétation.

CHAPITRE 1

THÉORIE DE LA FONCTIONNELLE DE LA DENSITÉ

1.1 Équation de Schrödinger

Les solides sont constitués d'une association de particules élémentaires : des ions lourds (noyaux) de charge positive et des électrons légers de charge négative. En mécanique quantique la détermination de propriété physique d'un système à plusieurs corps revient à résoudre l'équation de Schrödinger :

$$H\psi(r_i, R_\alpha) = E\psi(r_i, R_\alpha) \quad (1.1)$$

Ψ : est la fonction d'onde en fonction des coordonnées de tous les ions et les électrons.

$\mathbf{R}_\alpha, \mathbf{r}_i$: sont les vecteurs de position de l'ion α et l'électron i respectivement.

E : est l'énergie du système.

H : est l'Hamiltonien exact de N corps décrit par la formule suivante :

$$H = -\frac{\hbar^2}{2m} \sum_i \Delta_i^2 + \frac{1}{2} \sum_i^n \sum_{i \neq j}^n \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{ij}} - \sum_i^n \sum_k^N \frac{Z_k e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{ik}} - \frac{\hbar^2}{2M} \sum_k^N \Delta_k^2 + \frac{1}{2} \sum_k^N \sum_l^N \frac{e^2 Z_k Z_l}{4\pi\epsilon_0 R_{kl}} \quad (1.2)$$

où :

m : est la masse de l'électron.

r_{ij} : est la distance entre l'électron i et l'électron j .

M : est la masse du noyau.

R_{kl} : est la distance entre les centres des noyaux k et l .

Z_k, Z_l : les nombres atomiques des noyaux k et l.
 D'une façon condensée, \mathbf{H} s'écrit :

$$H = T_e + T_N + V_{ee} + V_{NN} + V_{eN}, \quad (1.3)$$

où :

T_e : est l'énergie cinétique des électrons.

T_N : est l'énergie cinétique des noyaux.

V_{ee} : est l'énergie d'interaction électron-électron.

V_{eN} : est l'énergie d'interaction noyau-électron.

V_{NN} : est l'énergie d'interaction noyau-noyau.

Par la suite, les unités utilisées seront les unités atomiques, et l'unité de longueur est le Bohr :

$$a_0 = 0.5292\text{Å}, m_e = 1, e = 1, \hbar = 1 \text{ et } 4\pi\epsilon_0 = 1.$$

Du point de vue de mécanique quantique la solution générale de l'équation à grand nombre de particules est impossible, alors des approximations doivent être faites.

1.2 Les approximations de bases

1.2.1 L'approximation de Born- Oppenheimer

D'après Born et Oppenheimer [9] les noyaux sont très lourds par rapport aux électrons, on peut négliger leurs mouvements par rapport à ceux des électrons. On néglige ainsi l'énergie cinétique des noyaux et l'énergie potentielle d'interaction noyaux-noyaux.

$$H_e = T_e + V_{Ne} + V_{ee} \quad (1.4)$$

alors

$$H_e = -\frac{1}{2} \sum_i^n \Delta_i^2 - \sum_i^n \sum_k^N \frac{Z_k}{r_{ik}} + \frac{1}{2} \sum_i^n \sum_{i \neq j}^n \frac{1}{r_{ij}} \quad (1.5)$$

1.2.2 L'approximation de *Hartree*

L'approximation de Hartree [10] consiste à remplacer l'interaction de chaque électron de l'atome avec tous les autres par l'interaction avec un champ moyen créé par les noyaux et la totalité des autres électrons, c'est-à-dire que l'électron se déplace indépendamment dans un champ moyen créé par les autres électrons et noyaux.

Cela permet de remplacer le potentiel du type $\frac{1}{r_{ij}}$ qui dépend des coordonnées de deux

électrons par une expression définissant l'interaction électronique qui dépend des coordonnées de chaque électron isolé. Alors on peut écrire

$$H = \sum_i H_i \quad (1.6)$$

avec

$$H_i = \frac{-\hbar^2}{2m} \Delta_i + u_i(r_i) + v_i(r_i) \quad (1.7)$$

On a

$$u_i(r_i) = - \sum_k \frac{Z_k}{|\vec{r}_i - \vec{R}_k^0|} \quad (1.8)$$

$u_i(r_i)$: est l'énergie potentielle de l'électron i dans le champ de tous les noyaux k .

\vec{R}_k^0 est la position fixe des noyaux k .

$$v_i(r_i) = \frac{1}{2} \sum_j \frac{1}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} \quad (1.9)$$

$v_i(r_i)$: est le potentiel de Hartree.

l'équation(1.7) s'écrit :

$$H_i = \frac{-\hbar^2}{2m} \Delta_i + V(r), \quad (1.10)$$

où $V(r)$ est le potentiel moyen du cristal possédant la périodicité du réseau, il contient le potentiel périodique dus aux ions et les effets dus aux interactions de l'électron avec tous les autres électrons [11].

La fonction d'onde du système électronique a la forme d'un produit de fonction d'onde de chacun des électrons, et l'énergie de ce système électronique est égale à la somme des énergies de tous les électrons [12].

$$\psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_n) = \psi_1(\vec{r}_1) \psi_2(\vec{r}_2), \dots \psi_n(\vec{r}_n). \quad (1.11)$$

$$E = E_e = E_1 + E_2 + E_3 + \dots + E_n \quad (1.12)$$

Le champ de Hartree permet de ramener l'équation multiple à un système d'équation d'un seul électron.

$$\left[\frac{-\hbar^2}{2m} \Delta_i + U_i(r_i) + V_i(r_i) \right] \psi_i(r) = E_i \psi_i(r) \quad (1.13)$$

La méthode de Hartree ne fournit pas de bons résultats car elle ne tient pas compte du principe de Pauli. Ce défaut est corrigé dans la méthode de Hartree-Fock.

1.2.3 L'approximation de *Hartree - Fock*

L'approximation de Hartree ne décrit pas le système électronique complet. Tant que l'électron est un fermion donc la fonction d'onde totale doit être antisymétrique par rapport à l'échange de deux particules quelconques qui est négligé par Hartree. Pour corriger ce défaut, Fock, a proposé d'appliquer le principe d'exclusion de Pauli, donc la fonction d'onde électronique s'écrit sous la forme d'un déterminant de Slater [11–13]

$$\psi(\vec{r}_i) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{pmatrix} \psi_1(\vec{r}_1) & \psi_1(\vec{r}_2) & \cdots & \psi_1(\vec{r}_N) \\ \psi_2(\vec{r}_1) & \psi_2(\vec{r}_2) & \cdots & \vdots \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \psi_N(\vec{r}_1) & \cdots & \cdots & \psi_N(\vec{r}_N) \end{pmatrix} \quad (1.14)$$

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

Le système d'équations (1.14) se résout de manière auto-cohérente dans la mesure où le potentiel dépend des fonctions d'onde. Cette approximation conduit à des bons résultats notamment en physique moléculaire, mais dans le cas des systèmes étendus comme les solides reste difficile [11].

1.3 La théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)

L'idée fondamentale de cette théorie est considérer la densité électronique de l'état fondamental $\rho(r)$ comme la variable principale et d'écrire toute autre grandeur en fonction d'elle.

Cette théorie est basée sur un principe variationnel, qui impose à l'énergie totale d'être une seule et unique fonctionnelle de la densité, et que cette énergie est minimale pour la densité de l'état fondamental.

La meilleure procédure de réalisation de la DFT est celle de *Kohn-Sham* [14], ils ont traité le problème à N corps à l'aide des équations de Schrödinger à une seule particule nommées les équations de *Kohn-Sham* [14], la résolution de ces équations conduit normalement à l'énergie, $E(\rho)$, et la densité, $\rho(r)$, de l'état fondamental. La fonctionnelle $E(\rho)$ contient une contribution de l'énergie d'échange et de corrélation $E_{xc}(\rho)$ et sa dérivée par rapport à ρ qui représente le potentiel d'échange et corrélation $V_{xc}(\rho)$.

1.3.1 L'approche de *Thomas-Fermi*

La théorie de la fonctionnelle de la densité considère l'énergie d'un système d'électrons en interaction dans un potentiel dépendante de la distribution de densité $\rho(\vec{r})$ de ces électrons. Cette idée forme la base de la méthode de Thomas-Fermi. La théorie de

Thomas-Fermi considère un système d'électrons en interaction dans un champ de coulomb $V_e(\vec{r})$ crée par l'ensemble des noyaux fixes.

L'énergie totale du système se constitue de :

1. L'énergie cinétique des électrons.
2. L'interaction coulombienne (électron-électron) .
3. L'interaction avec (électron-noyaux).
4. L'énergie d'échange et corrélation.

la théorie a fait une approximation Pour simplifier l'écriture de cette énergie totale en représentant l'énergie cinétique par l'énergie cinétique d'un gaz d'électron uniforme.

1.3.2 Théorème de *Hohenberg-Kohn*

La DFT est basée sur les théorèmes de *Hohenberg-Kohn* [16], considèrent un système de N électrons enfermés dans une boîte, ces électrons sont en mouvement sous l'influence d'un potentiel extérieur $v(r)$, de plus ce système est non dégénéré.

Le premier théorème de *Hohenberg-Kohn* [15, 16] : Pour un système d'électrons en interaction, le potentiel externe $V_{ext}(r)$ est uniquement déterminé à une constante près par la densité électronique de l'état fondamental $\rho_0(r)$. Toutes les propriétés du système sont déterminées par la densité électronique de l'état fondamental $\rho_0(r)$.

le deuxième théorème de *Hohenberg-Kohn* : L'énergie totale du système peut alors s'écrire comme une fonctionnelle de la densité électronique, $E = E(\rho)$, et le minimum de l'énergie totale du système correspond à la densité exacte de l'état fondamental $\rho(r) = \rho_0(r)$ (principe variationnel). Les autres propriétés de l'état fondamental sont aussi en fonction de cette densité électronique de l'état fondamental.

1.3.3 Les équations de *Kohn-Sham*

En principe l'énergie de l'état fondamental peut être trouvée à partir de l'équation d'*Euler* :

$$\frac{\delta F[\rho]}{\delta \rho} + v(r) = \mu \quad (1.15)$$

Mais on ne connaît pas la forme exacte de la fonctionnelle $F[\rho]$.

$$F[\rho] = T[\rho] + V_{ee}[\rho] \quad (1.16)$$

Kohn et Sham [14] ont écrit la densité électronique comme une somme des densités à une particule, et ils ont utilisé un principe variationnel pour déterminer l'état fondamental du système. Ils ont montré que la vraie densité est donnée par la résolution

auto-cohérente (self consistent) de l'ensemble des équations à une particule de type *Schrödinger*, encore appelées équations de *Kohn-Sham* qui sont données par :

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 + V_{ion}(r) + V_H(r) + V_{xc}(r) \right] \psi_i(r) = \varepsilon_i \psi_i(r) \quad (1.17)$$

où :

$V_{ion}(r)$: est le potentiel ionique qui est une fonction locale réelle de r .

$V_H(r)$: est le potentiel de *Hartree-Fock*.

$V_{xc}(r)$: est le potentiel d'échange et de corrélation.

L'énergie s'écrit en fonction des orbitales de *Kohn-Sham* ψ_i sous la forme :

$$\begin{aligned} E[\psi_i] = & 2 \sum_i \int \psi_i \left(-\frac{\hbar^2}{2m} \right) \psi_i d^3r + \int V_{ion}(r) \rho(r) d^3r + \\ & + \frac{e^2}{2} \int \frac{\rho(r_1) \rho(r_2)}{|r_1 - r_2|} d^3r + E_{xc}[\rho(r)] + E_{ion}[R_I] \end{aligned} \quad (1.18)$$

avec : $\rho = \sum_{i=1}^N |\psi_i^2(r)|$

Les équations de *Kohn-Sham* sont probablement les plus importantes de la DFT à travers lesquelles le traitement du problème à plusieurs électrons en interaction, se réduit à l'étude d'un système d'électrons indépendants baignant dans un potentiel effectif, qui contient toutes les interactions possibles entre les électrons [15].

1.3.4 Le potentiel d'échange et de corrélation

Si le potentiel d'échange et de corrélation est connu la DFT donne des résultats exacts, mais l'expression exacte de ce potentiel reste toujours inconnue, et on utilise seulement des expressions approchées. Beaucoup d'efforts ont été déployés dans la recherche de l'expression de ce terme, et plusieurs formes approchées ont été proposées. Les approximations les plus commodes sont LDA [14,18] (Local Density Approximation) ou LSDA (Local Spin Density Approximation), et le gradient généralisé de la densité GGA [19] (Generalized Gradient Approximation).

L'approximation LDA

Le mot locale peut être utilisé dans plusieurs sens, dans ce cas le mot locale indique que la fonctionnelle $F[\rho]$ dépend seulement de r à travers la densité ρ c'est-à-dire que cette fonctionnelle s'écrit encore $F[\rho(r)]$. Dans cette approximation l'énergie d'échange et de corrélation s'écrit sous la forme :

$$E_{xc}[\rho] = \int dr^3 \rho(r) \varepsilon_{xc}[\rho(r)] \quad (1.19)$$

où $\varepsilon_{xc}[\rho(r)]$ est une fonction locale de la densité, cette énergie est celle d'un gaz électronique homogène et uniforme.

Pour les systèmes de spin polarisé, la densité se décompose en deux parties ρ_\uparrow et ρ_\downarrow , et par conséquent l'énergie E_{xc} sera écrite sous la forme :

$$E_{xc}[\rho_\uparrow, \rho_\downarrow] = \int dr^3 \rho(r) \varepsilon_{xc}[\rho_\uparrow, \rho_\downarrow] \quad (1.20)$$

donc le potentiel d'échange et de corrélation prend la forme :

$$v_{xc}^{LDA}(r) = \frac{\delta E_{xc}[\rho]}{\delta \rho} = \varepsilon_{xc}(\rho) + \frac{\partial \varepsilon_{xc}[\rho(r)]}{\partial \rho(r)} \rho(r) \quad (1.21)$$

Il existe plusieurs paramétrisations pour l'énergie et la plus utilisée est celle de *Perdew et al* [18]. De plus cette énergie peut être décomposée en deux termes, le terme d'échange et le terme de corrélation.

$$\varepsilon_{xc}(\rho) = \varepsilon_x(\rho) + \varepsilon_c(\rho) \quad (1.22)$$

L'approximation du gradient généralisé *GGA*

L'approximation *LDA* donne des résultats acceptables dans de nombreux cas (pas dans tous les cas). Les difficultés rencontrées avec *LDA*, nécessitent la recherche d'autres approximations. La nouvelle approximation existante est celle du gradient généralisé *GGA* [17]. Dans cette approximation l'énergie d'échange et de corrélation dépend à la fois de la densité et de son gradient et elle s'écrit :

$$E_{xc}^{GGA}[\rho_\uparrow, \rho_\downarrow] = \int dr^3 f([\rho_\uparrow, \rho_\downarrow, \nabla \rho_\uparrow, \nabla \rho_\downarrow]) \quad (1.23)$$

1.3.5 Procédure de résolution des équations de Kohn- Sham

Pour simplifier les calculs, on résout les équations de KS pour les points de symétrie dans la première zone de Brouillon. Ces solutions s'obtiendront d'une manière itérative en utilisant un cycle d'itérations auto-cohérent (SCF) illustré par l'organigramme de la figure (1.1). On commence par une densité d'essai ρ_{in} pour la première itération. Typiquement on utilise une superposition des densités atomiques puis on calcul la matrice de Kohn Sham, et en résolvant les équations pour les coefficients d'expansion on obtient les orbitales de Kohn- Sham, à cette étape, on calcul la nouvelle densité ρ_{out} . Si la densité ou l'énergie a beaucoup changé (critère de convergence), on retourne à la première étape, et on mélange les deux densités de charge ρ_{in} et ρ_{out} de la manière suivante :

$$\rho_{in}^{i+1} = (1 - \alpha) \rho_{in}^n + \alpha \rho_{out}^n. \quad (1.24)$$

i : représente la $i^{\text{ème}}$ itération.

α : un paramètre de mixage.

Ainsi la procédure itérative peut être poursuivie jusqu'à ce que la convergence soit réalisée. On peut représenter cette procédure par le schéma ci-après.

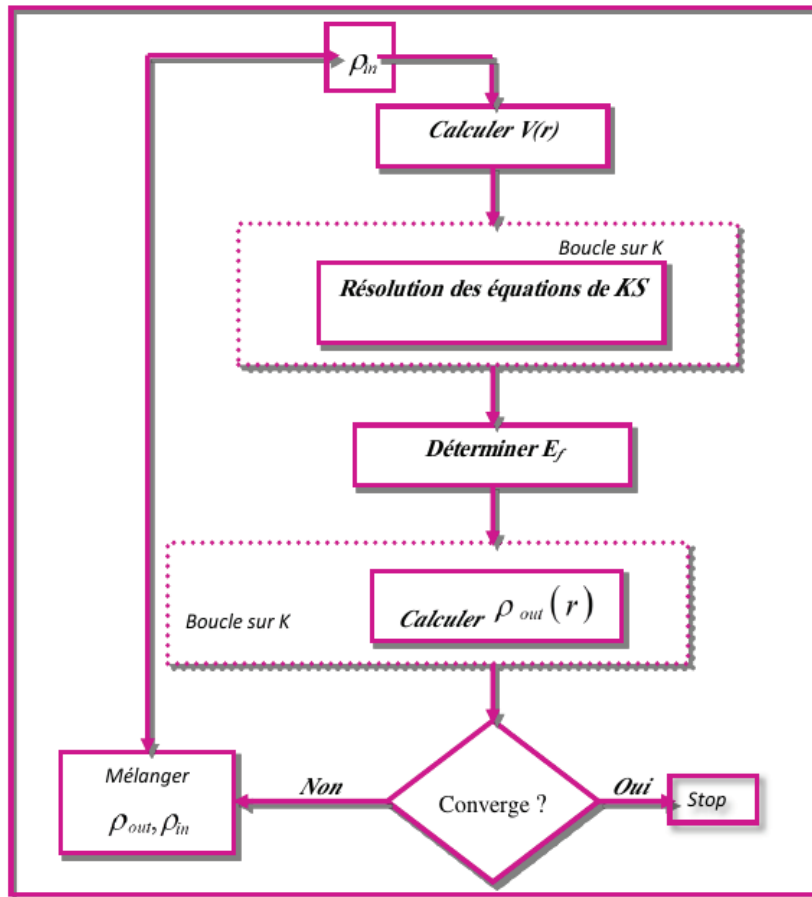


FIGURE 1.1: Cycle des calculs SCF pour la résolution des équations de Kohn-Sham.

CHAPITRE 2

LA MÉTHODE LINÉAIRE DE L'ONDE PLANE AUGMENTÉE

La théorie de la fonctionnelle de la densité est une approche puissante pour traiter le problème à plusieurs corps, mais il est important de faire le bon choix d'une base de fonction d'onde pour résoudre les équations de Kohn-Sham. Il existe plusieurs méthodes permettant de résoudre l'équation de Schrödinger, ces méthodes diffèrent par la forme du potentiel utilisé et par les fonctions d'onde sur lesquelles elles s'appuient, y compris les méthodes linéarisées développées par Andersen [?] Linearized Augmented Plane Waves (LAPW) et Linearized Muffin-tin Orbitals (LMTO), permettent de gagner du temps de calcul de plusieurs ordres de grandeur. La méthode des ondes planes augmentées linéarisées (LAPW) est une modification fondamentale de la méthode des ondes planes augmentées (APW) de Slater [20].

Alors avant de commencer cette nouvelle méthode, commençons par un petit rappel de la méthode (APW) et de ces motivations dans la méthode (LAPW).

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

La méthode des ondes planes augmentées et linéarisées (LAPW : linearized augmented plane wave), développée par Andersen [6], est fondamentalement une modification de la méthode des ondes planes augmentées (APW) développée par Slater [20, 21], donc avant d'exposer le principe de LAPW, nous allons revoir les différents aspects de la méthode APW.

2.1.1 Méthode des ondes planes

Cette méthode constitue la base d'un ensemble de méthodes dites ondes planes telles que la méthode des ondes planes orthogonalisées et celle des ondes planes augmentées. Pour résoudre l'équation de Schrödinger, en tenant compte de la périodicité du réseau cristallin, on choisit une forme particulière de la fonction d'onde établie par *Bloch*.

$$\psi_k(r) = U_k(r)exp(ikr) \quad (2.1)$$

Le choix d'utilisation d'une base d'ondes planes pour les fonctions d'ondes présente de nombreux avantages :

- L'utilisation dans le calcul des éléments de matrice de l'Hamiltonien.
- L'utilisation des transformées de Fourier rapide permettent de passer rapidement de l'espace réel à l'espace réciproque et vice-versa.
- Les ondes planes forment un ensemble complet et orthonormal indépendantes des positions atomiques [22].

Pour le calcul de la relation de la dispersion $E_n(K)$ on fait appel à l'équation séculaire où la connaissance de l'expression décrivant le potentiel cristallin est nécessaire. Ce calcul exige que le nombre d'ondes planes utilisées soit suffisamment grand ce qui rend la tâche difficile, d'où on obtient une faible convergence [23]

2.1.2 La méthode des ondes planes augmentées (APW)

La méthode APW (Augmented plane wave method), a été proposée par Slater en 1937 [24, 25], en utilisant le potentiel muffin-tin.

$$V(\vec{r}) = \begin{cases} V(r) & \text{pour } r < r_s \\ 0 & \text{pour } r > r_s \end{cases} \quad (2.2)$$

Elle est issue du constat suivant : la solution de l'équation de Schrödinger pour un potentiel constant est une onde plane, tandis que pour un potentiel sphérique c'est une fonction radiale. Une façon de décrire un potentiel cristallin de type Muffin-Tin(MT) (figure 2.1) est donc de diviser l'espace en deux régions :

- 1- une première région (sphère MT) constituée de sphères centrées sur chaque site atomique dans lesquelles les fonctions d'ondes seront basées sur des fonctions radiales.
- 2- une seconde région (région interstitielle), se situant entre les atomes et pour laquelle les fonctions de bases sont des ondes planes.

Les deux régions sphériques et interstitielles sont définies par les fonctions d'ondes :

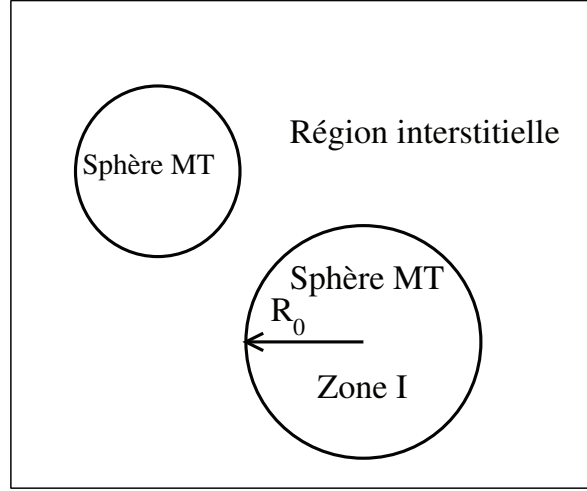


FIGURE 2.1: Potentiel Muffin-Tin

$$\phi(r) = \begin{cases} \frac{1}{\Omega^{\frac{1}{2}}} \sum_G C_G \exp i(G + K)r, & r > R_a \\ \sum_{lm} A_{lm} U_l(r) Y_{lm}(r), & r < R_a \end{cases} \quad (2.3)$$

où :

Ω : est le volume de la maille unitaire.

C_G, A_{lm} : sont les coefficients de développement.

\mathbf{r} : est la position en coordonnées polaires à l'intérieur de la sphère.

\mathbf{K} : est le vecteur d'onde dans la zone de Brillouin irréductible.

\mathbf{G} : est le vecteur de l'espace réciproque.

$U_l(r)$: est la solution numérique de la partie radiale de l'équation de Schrödinger :

$$\left\{ -\frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{dr^2} + V(r) - E_l \right\} U_l(r) = 0 \quad (2.4)$$

avec V la composante sphérique du potentiel dans la sphère. Les fonctions radiales définies par cette équation sont automatiquement orthogonales à chaque état du même hamiltonien qui disparaît à la frontière des sphères.

2.1.3 La méthode LAPW

Cette méthode consiste à exprimer les fonctions de base à l'intérieur des sphères comme des combinaisons linéaires des fonctions radiales $U_l(r)$ et de leurs dérivées \dot{U}_l par

rapport à l'énergie :

$$\varphi(r) = \begin{cases} \frac{1}{\sqrt{\Omega}} \sum_G C_G \exp [i (K + G)] r & \in I \\ \sum_{\ell m} [A_{\ell m} U_{\ell}(r) + B_{\ell m} \dot{U}_{\ell}(r)] Y_{\ell m}(r) & \in S \end{cases} \quad (2.5)$$

Les fonctions radiales satisfont l'équation :

$$\frac{1}{r^2} \frac{d}{dr} \left[r^2 \frac{dU_{\ell}}{dr} \right] + \left[\varepsilon - \frac{\ell(\ell+1)}{r^2} - V(r) \right] U_{\ell}(\varepsilon, r) = 0 \quad (2.6)$$

Tandis que leurs dérivées satisfont l'équation suivante :

$$\left\{ \frac{1}{r^2} \frac{d}{dr} + \frac{\ell(\ell+1)}{r^2} + V(r) - E_{\ell} \right\} r \dot{U}_{\ell}(r) = r U_{\ell}(r) \quad (2.7)$$

Les coefficients $B_{\ell m}$ sont déterminés de la même manière que celle utilisée pour obtenir les coefficients $A_{\ell m}$. A l'intérieur des sphères les fonctions *LAPW* décrivent l'état du système mieux que les fonctions *APW*. Dans le cas où E_{ℓ} diffère un petit peu de l'énergie de bande E , une combinaison linéaire peut représenter mieux la fonction radiale, et on peut écrire :

$$U(r) = U_{\ell}(\varepsilon_l, r) + (\varepsilon - E_l) r \dot{U}_{\ell}(r) + O((\varepsilon - E_l)^2) \quad (2.8)$$

Mais avec cette procédure on perd un peu la précision des calculs, par rapport à la méthode *APW* les erreurs commises sur les fonctions d'onde et l'énergie de bande sont de l'ordre de $(\varepsilon - E_l)^2$ et $(\varepsilon - E_l)^4$ et respectivement.

La linéarisation

Les énergies de linéarisation E_{ℓ} jouent un rôle très important dans la méthode *LAPW*, lorsque E_{ℓ} est égale à l'énergie de la bande considérée *LAPW* se réduit à *APW*, le choix de ce paramètre n'est pas toujours facile, dans certains cas la présence des états du cœur étendus appelés les états semi-cœur pose un problème, et les calculs vont échouer. Pour les états du cœur complètement confinés dans les sphères, les fonctions $U_{\ell}(r) Y_{\ell m}(r)$ et $\dot{U}_{\ell}(r) Y_{\ell m}(r)$ sont orthogonales s'il n'existe pas des états du cœur avec le même moment angulaire ℓ .

Si cette condition n'est pas satisfaite il y aura un composant des états de cœur étendus et contenus dans les fonctions d'ondes des états de valence, donc ces états ne sont pas orthogonaux. Dans certains cas il y aura un chevauchement entre les fonctions de la base *LAPW* et les états du cœur, et il apparaît ce qu'on appelle la bande fantôme (Ghost-band) dans le spectre de l'énergie. La meilleure solution à ce problème est d'utiliser un développement en orbitales locales, mais cette solution n'est pas disponible dans tous les codes. Une autre solution consiste à augmenter les rayons des sphères muffin-tin.

2.1.4 Le code Wien2k

Le code Wien2k est une implémentation de la méthode FP-LAPW. Ce programme a été conçu par Blaha et ses collaborateurs [26]. Ce code a été distribué pour la première fois en 1990.les versions qui ont suivi sont Wien93, wien97 et Wien2K. Dans ce travail,nous avons utilisé la méthode FP-LAPW, implémentée dans le code Wien2k. les différents programmes qui s'exécutent lors d'une calcul auto-cohérent sont :

NN : un programme qui donne les distances entre les distance entre les plus proches voisins et qui aide à déterminer la rayon atomique de la sphère.

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

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

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

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

Calcul SCF : le cycle SCF comprend les étapes suivantes :

LAPW0 : génère le potentiel à partir de la densité.

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

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

LCORE : calcule les états de c ?ur et les densités.

MIXER : mélange les densités de valence et du coeur pour produire la nouvelle densité.

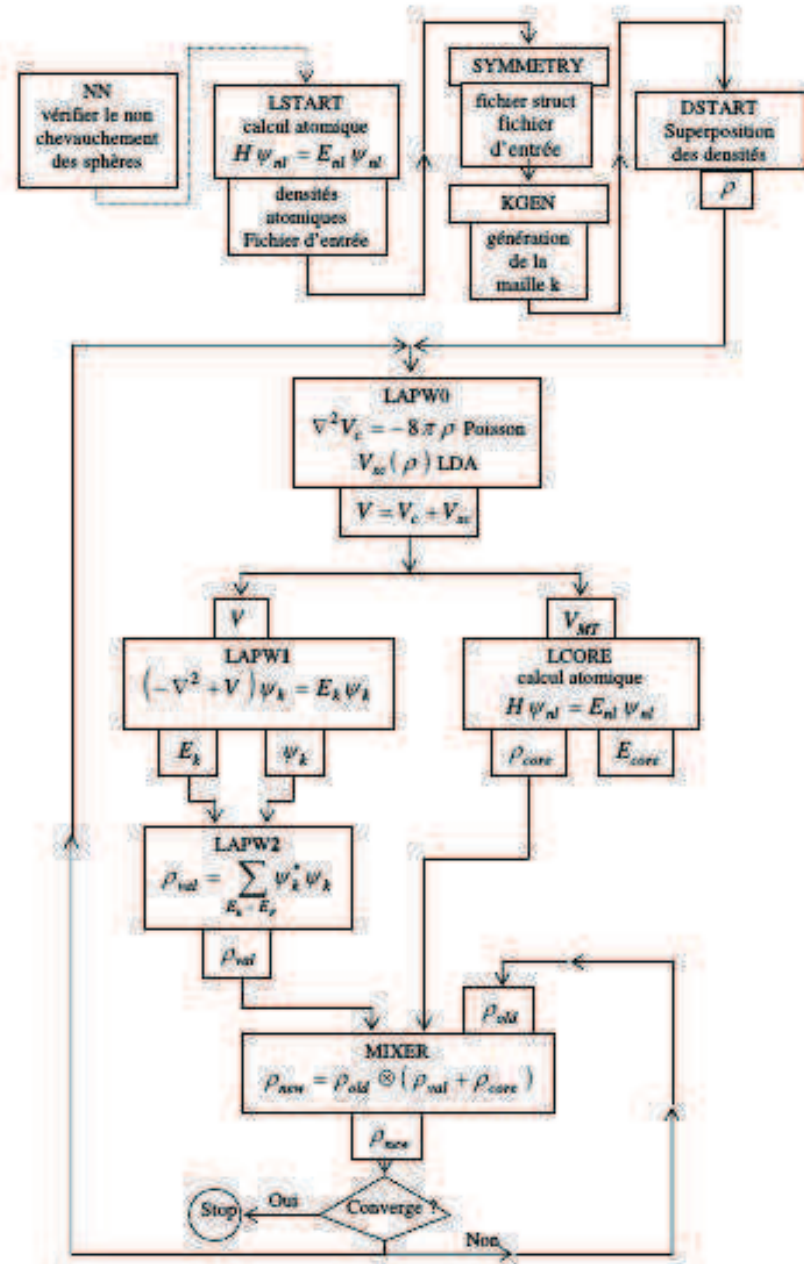


FIGURE 2.2: Le schéma des calculs auto cohérent (self consistent) de la fonctionnelle de la densité.

3.1 Détails de calcul

La procédure de calcul choisie dans ce mémoire est basée sur l'utilisation de la méthode des ondes planes augmentées linéarisées avec un potentiel total (FP-LAPW) dans le cadre de la DFT implémentée dans le code Wien2K [26] pour étudier les propriétés structurales, électroniques de Li_2NaSb et Li_2NaBi à l'équilibre et sous l'effet d'une pression hydrostatique.

Pour le traitement du potentiel d'échange et de corrélation nous avons utilisé l'approximation du gradient généralisé (WC-GGA) paramétrée par Wu-Cohen (2006) [27].

Dans le cadre de la méthode des ondes planes augmentées et linéarisées (FP-LAPW) l'espace est divisé en deux régions : une région constituée de sphères qui ne se chevauchent pas entourant les sites atomiques (sphères muffin-tin), de rayons muffin-tin RMT, et une région interstitielle située entre les sphères.

La configuration électronique de chaque élément des composés étudiés Li_2NaSb et Li_2NaBi ont été explicitement traités comme des états électroniques de valence. sont les suivantes :

- Li : $(2s^1)$
- Na : $(2s^2 2p^6 3s^1)$
- Sb : $(4d^{10} 5s^2 5p^3)$
- Bi : $(5d^{10} 6s^2 6p^3)$

3.2 La Structure cristallographique

Un cristal est formé d'un arrangement périodique d'atomes. La structure cristalline est entièrement décrite par les paramètres de son réseau de Bravais, son groupe d'espace et les position des atomes dans la maille élémentaire.

Un réseau de Bravais est une distribution régulière de points dans l'espace qui représente la périodicité de la distribution atomique d'un cristal, à trois dimensions. Les points, également appelés noeuds, indiquent la périodicité de la distribution atomique du cristal. il sont classés en 14 types.

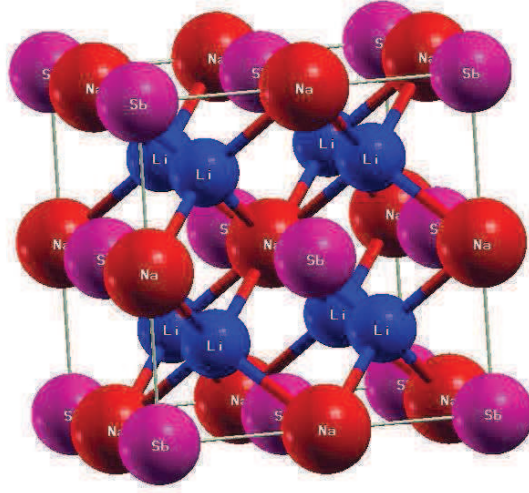
Le groupe d'espace d'un cristal contient l'ensemble des opérations de symétrie de la structure cristalline. On ne considère ici pas seulement la maille mais aussi les atomes qu'elle contient [28]

. Les positions des atomes sont données par leurs coordonnées x, y et z dans la base formée par les vecteurs de la maille \vec{a} , \vec{b} et \vec{c} .

Dans le tableau (3.1) on donne les paramétrés cristallographiques des matériaux étudiés dans ce travail [5].

TABLE 3.1: Paramètres cristallographiques des matériaux.

matériaux	Réseau	Groupe	sites atomiques
Li_2NaSb	CFC	$Fm\bar{3}m(\#225)$	$Sb : (4a)(0,0,0)$ $Na : (4b)(1/4,1/4,1/4)$ $Li : (8c)(1/4,1/4,1/4)$
Li_2NaBi	CFC	$Fm\bar{3}m(\#225)$	$Bi : (4a)(0,0,0)$ $Na : (4b) (1/2,1/2,1/2)$ $Li : (8c)(1/4,1/4,1/4)$

FIGURE 3.1: la structure cristalline de Li_2NaSb

3.3 Test de convergence

Avant d'entamer l'étude des propriétés physiques des matériaux, il faut d'abord tester les paramètres de calcul le $R_{MT}.k_{max}$ et le nkpt pour assurer une bonne convergence de l'énergie du système et réduire le temps de calcul.

3.3.1 Test de convergence du nombre de points (nkpt)

On fixe le paramètre $Rk_{max} = 8$ et on varie le nombre de points k à partir de $(4 \times 4 \times 4)$ jusqu'à $(13 \times 13 \times 13)$. en utilisant le paramètre du réseau ($a_{Li_2NaSb} = 6.840 \text{ \AA}$, $a_{Li_2NaBi} = 7.016 \text{ \AA}$) [5] Les résultats sont représentés dans la figure suivante :

Ces courbes montrent que l'énergie totale converge a partir de 1000 points correspondant à 47 points dans la zone irréductible de Brillouin.

3.3.2 Test de convergence du $R_{MT}.K_{max}$

Une fois que nous avons choisi le nombre de points (nkpt) convenable $(10 \times 10 \times 10)$, nous fixons ce dernier et nous changeons la valeur de $R_{MT}.K_{max}$ de 6.5 jusqu'à 11 avec un pas de 0.5.

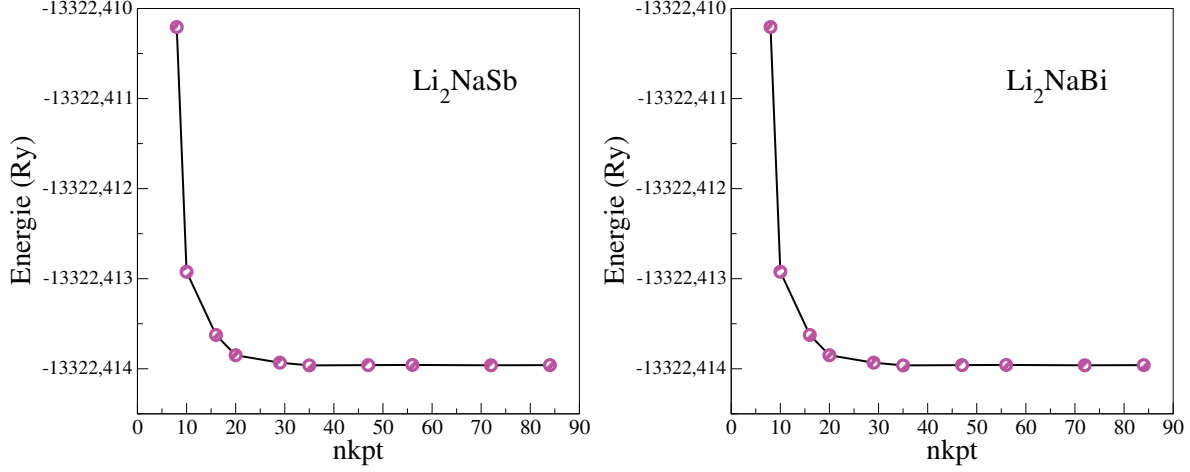


FIGURE 3.2: La variation de l'énergie totale en fonction du nombre de points (nkpt).

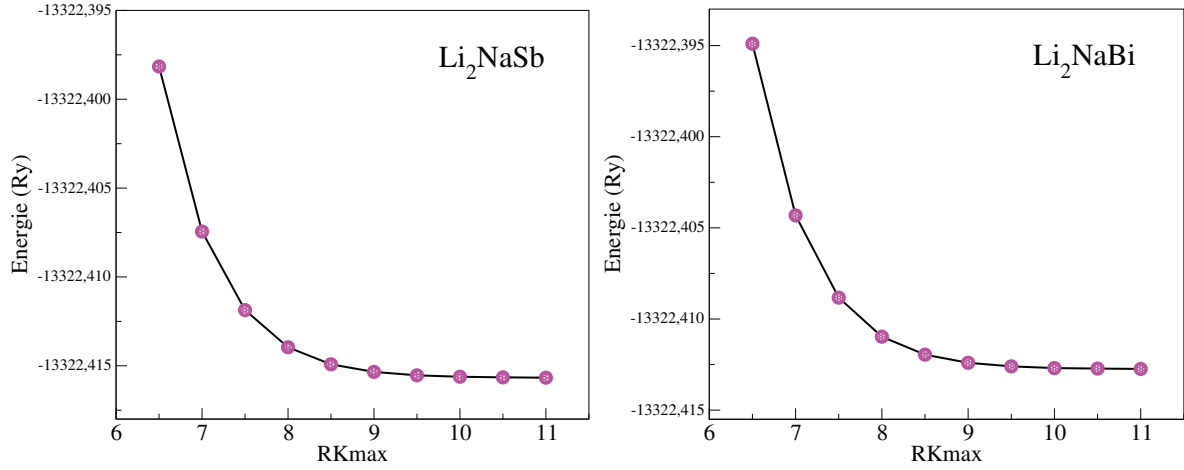


FIGURE 3.3: La variation de l'énergie totale en fonction du $R_{MT}.K_{max}$.

La courbe montre que l'énergie totale converge au voisinage de 10.

3.4 Propriétés structurales

Pour déterminer les paramètres de réseau à l'équilibre et les valeurs du module de compressibilité, on doit ajuster la courbe d'énergie totale en fonction de volume par l'équation de Murnaghan [29] qui est donnée par l'expression suivante :

$$E_T(V) = \frac{BV}{B'} \left[\frac{(V_0/V)^{B'}}{B' - 1} - 1 \right] + E_0 - \frac{V_0 B}{B' - 1} \quad (3.1)$$

avec E : l'énergie totale de système (matériau étudié).

B : le module de compressibilité.

B' : la dérivée première du module de compressibilité par rapport à la pression.

V : le volume de la maille.

V_0 : le volume de la maille élémentaire à l'équilibre.

Le paramètre du réseau à l'équilibre statique est donné par le minimum de la courbe $E_T(V)$, tandis que B : le module de compressibilité mesure la résistance d'un solide à une modification de son volume suite à l'application d'une pression hydrostatique est déterminé à partir de la relation :

$$B = V \frac{\partial^2 E}{\partial V^2} \quad (3.2)$$

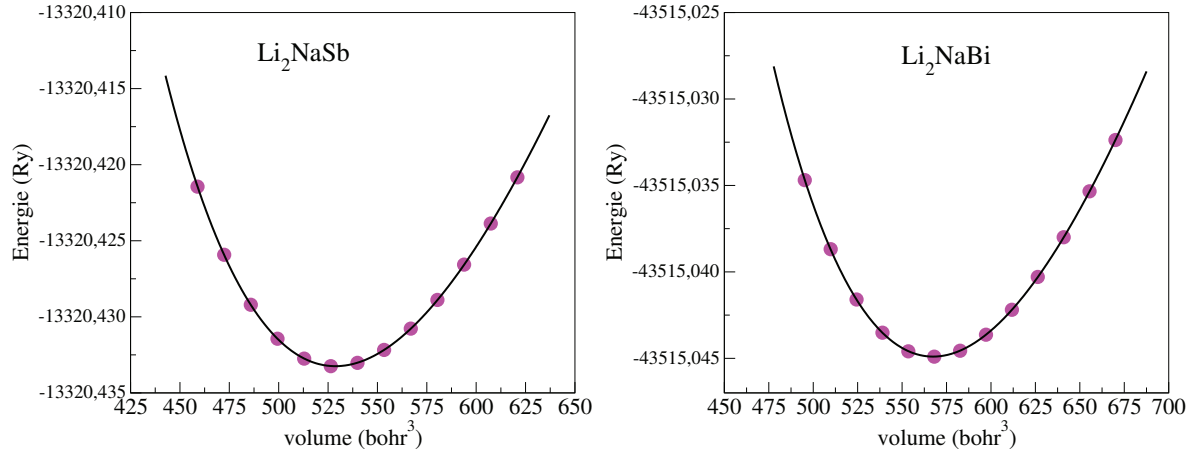


FIGURE 3.4: la Variation de l'énergie totale en fonction du volume de la maille élémentaire

Les paramètres structuraux obtenus par l'ajustement des valeurs de l'énergie en fonction du volume avec l'équation d'état de Murnaghan [29] sont présentés dans le tableau(3.2).

Les données expérimentales et calculées disponibles sont aussi ajoutées au tableau pour comparaison.

Nous avons comparé nos valeurs optimisées avec d'autres résultats expérimentaux et théoriques obtenus par différentes méthodes.

TABLE 3.2: les Paramètres structurales, paramètre de réseau a_0 en (Å), le module de compression B(GPa) et sa dérivé B' pour les matériaux.

	Paramètres	GGA	Autres calcules	Expérimental
<i>Li₂NaSb</i>	a_0	6.7926	6.745 ¹ , 6.840 ¹	6.798 ²
	B	29.5466	31.44 ¹ , 29.38 ¹ , 32.90 ¹	
	B'	4.0066	3.98 ¹	
<i>Li₂NaBi</i>	a_0	6.9545	6.909 ¹ , 7.01 ¹	
	B	25.9794	27.34 ¹ , 25.36 ¹	
	B'	3.9668	3.86 ¹	

¹Ref. [5]. ²Ref. [30, 31].

3.5 Les propriétés électroniques

L'analyse de la structure électronique d'un matériau permet de déterminer la nature de l'énergie de liaison entre les différents éléments de ce matériau, énergie de gap et distribution des charges.

La nature de gap joue un rôle fondamental dans l'interaction du semi-conducteur avec le rayonnement électromagnétique.

Si le maximum de la bande de valence et le minimum de la bande de conduction se situent au même endroit de la zone de Brillouin la bande est dite directe.

Si le minimum et le maximum se trouvent en deux points différents le gap est indirecte.

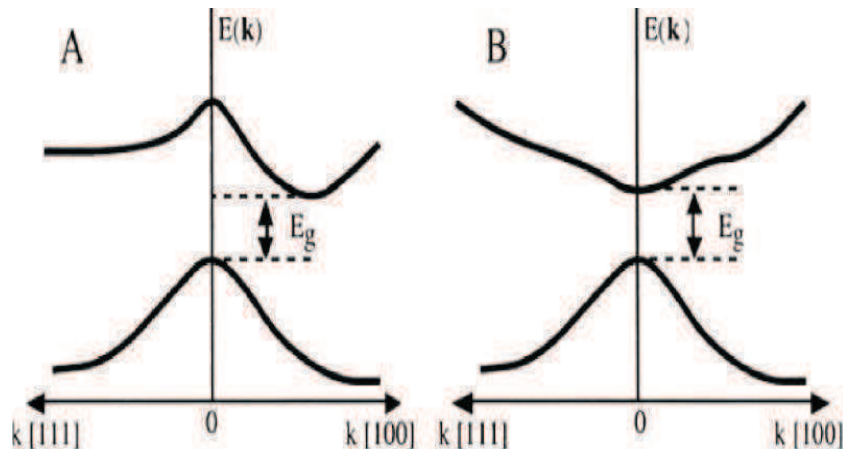


FIGURE 3.5: Structure de bande d'énergie du : A-gap indirect et B-gap direct

3.5.1 structure de bandes d'énergie

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 lignes et les points de plus hautes symétrie dans la première zone de Brillouin sont traitées :

- $\Gamma : \frac{2\pi}{a}(0, 0, 0)$ est le centre de la première zone de Brillouin.
- $X : \frac{2\pi}{a}(1, 0, 0)$ ce point est le centre d'une face carrée de l'octaèdre qui appartient à l'un des axes k_y ou k_z avec l'une des faces carrées.
- $L : \frac{2\pi}{a}(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$ ce point est le centre d'une face hexagonale de l'octaèdre.
- $W : \frac{2\pi}{a}(1, \frac{1}{2}, 0)$ se trouve sur l'un des sommets des faces carrées.
- $K : \frac{2\pi}{a}(\frac{3}{4}, \frac{3}{4}, 0)$ c'est le milieu d'une arête joignant deux faces hexagonales.

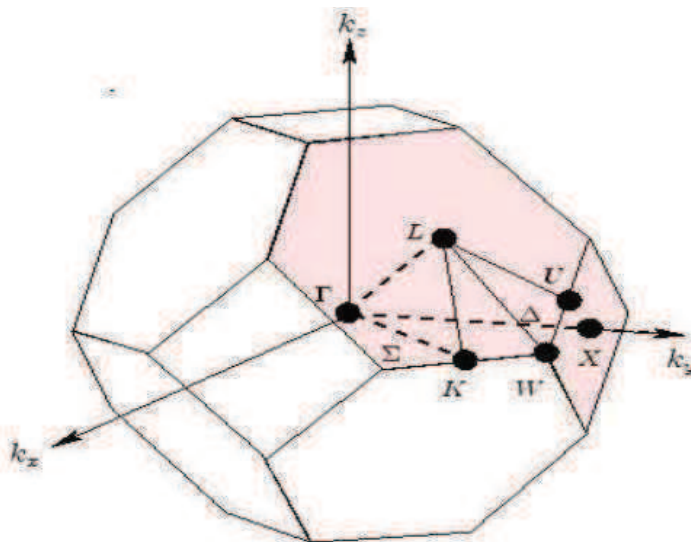


FIGURE 3.6: La première zone de Brillouin.

3.5. LES PROPRIÉTÉS ÉLECTRONIQUES

Nous avons utilisé le paramètre de réseau optimisé pour effectuer les calculs des propriétés électroniques : la structure de bande d'énergie, la densité d'états électronique et la densité de charge.

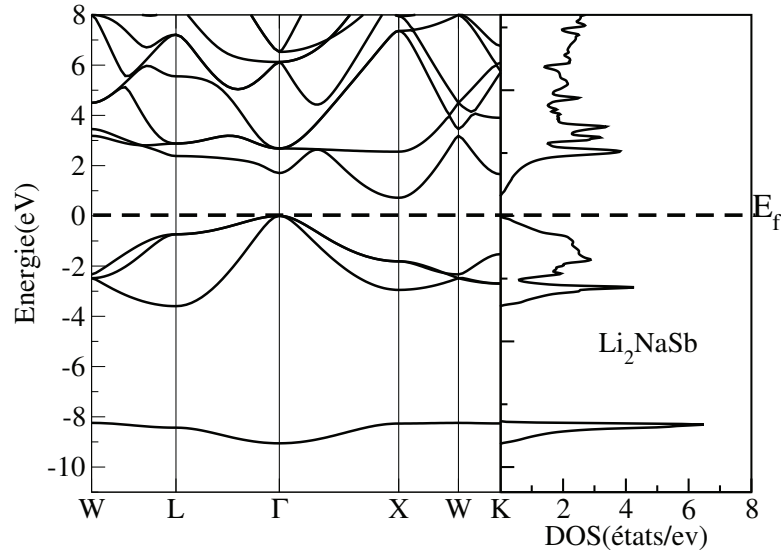


FIGURE 3.7: La structure de bandes (à gauche) et la densité d'états totales (à droite) de Li_2NaSb .

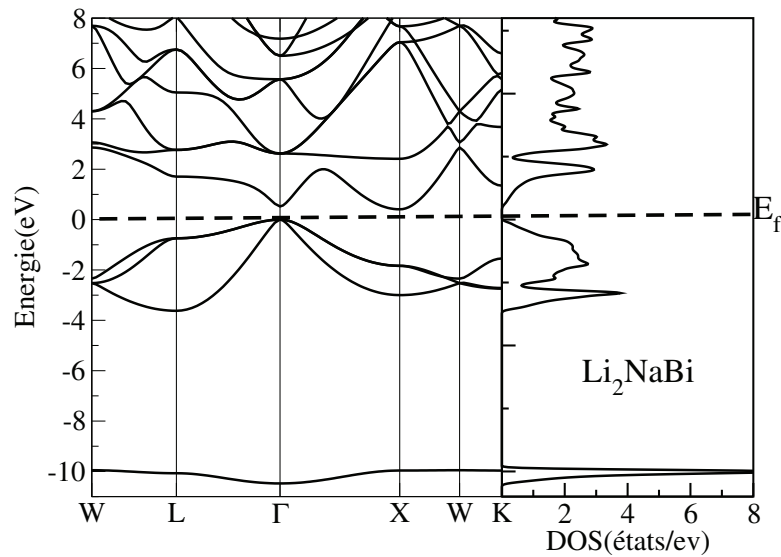


FIGURE 3.8: La structure de bandes (à gauche) et la densité d'états totales (à droite) de Li_2NaBi .

3.5. LES PROPRIÉTÉS ÉLECTRONIQUES

Les structure électronique des composé Li_2NaSb et Li_2NaBi sont illustrées sur les figures(3.7,3.8) avec les densités des états électroniques totales.

D'après ces figures on remarque que le maximum de la bande de valence se trouvent au centre de la zone de Brillouin Γ . et le minimum de la bande de conduction se trouvent au point X ce qui signifie que le gap fondamental est indirect (Γ -X).

Les valeurs des gaps d'énergie directs et indirects sont regroupées dans le tableau (3.3) où on donne aussi les différents résultats théoriques calculés

TABLE 3.3: Gaps énergétiques en (eV) de Li_2NaSb , Li_2NaBi .

approximation	$E_g^{\Gamma-\Gamma}$	$E_g^{\Gamma-X}$	$E_g^{\Gamma-L}$	
Li_2NaSb	GGA	1.70	0.71	2.38
	Autres calcules ¹	1.67 ^{GGA} , 1.68 ^{LDA}	0.70 ^{GGA} , 0.57 ^{LDA}	2.32 ^{GGA} , 2.39 ^{LDA}
Li_2NaBi	GGA	0.52	0.40	1.70
	Autres calcules ¹	0.40 ^{GGA} , 0.51 ^{LDA}	0.36 ^{GGA} , 0.27 ^{LDA}	1.61 ^{GGA} , 1.72 ^{LDA}

¹Ref. [5]

3.5.2 Densités d'états partielles(PDOS)

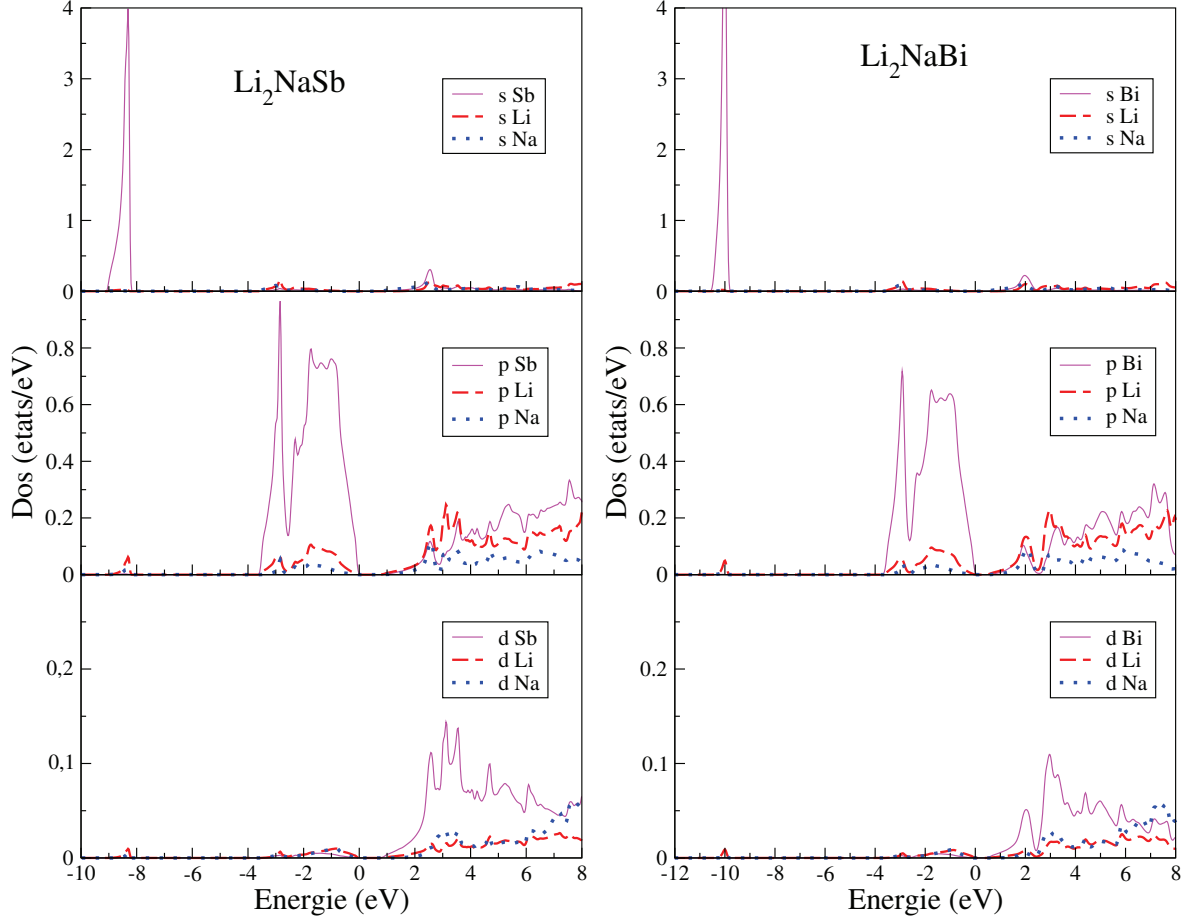


FIGURE 3.9: Les densités d'états partielles.

Les courbes de la figure (3.9) représentent les densités partielles d'états dérivées des densités totales d'états projetées sur les orbitales atomiques de chacun des atomes constitutifs des composés (les états s, p, d). Elles montrent que les bandes d'énergie de Li_2NaSb et Li_2NaBi sont décomposées en trois régions :

- La première région des plus basses énergies est dominée par les états s de l'atome pnictogène (Sb, Bi) autour de (-8 eV Li_2NaSb), (-10 eV Li_2NaBi). Le pic qui apparaît correspond à la bande la basse dans la structure électronique cette bande est bien localisée.
- la deuxième région située entre (-4,0 eV) représente les hautes bandes de valence sont essentiellement dominées par les états p des atomes pnictogènes, avec une petite contribution des états s, p des atomes alcalins.
- La dernière région au dessus du niveau de Fermi illustre les bandes de conduction ;

est un mélange des états s, p et d de tous les atomes constituant les deux matériaux.

3.5.3 Les densités de charge

La distribution de charge est associée à la bande de valence est un aspect important des propriétés électroniques puisqu'elle indique la nature des liaisons cristallines. Pour les structures cubique à faces centrées, c'est le cas de Li_2NaSb et Li_2NaBi , la densité de charge est mieux vue dans le plan (110) sous forme de contours sur la figure (3.10) et le long de la direction $\langle 111 \rangle$ sous forme de profils sur la figure (3.11) contenant les trois atomes de la maille unitaire.

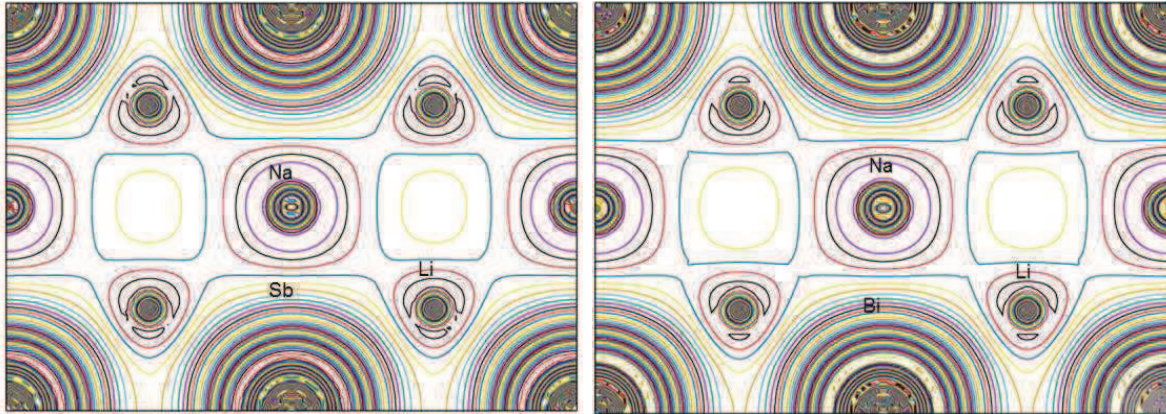


FIGURE 3.10: Les contours de la charge sur le plan (110) de nos matériaux.

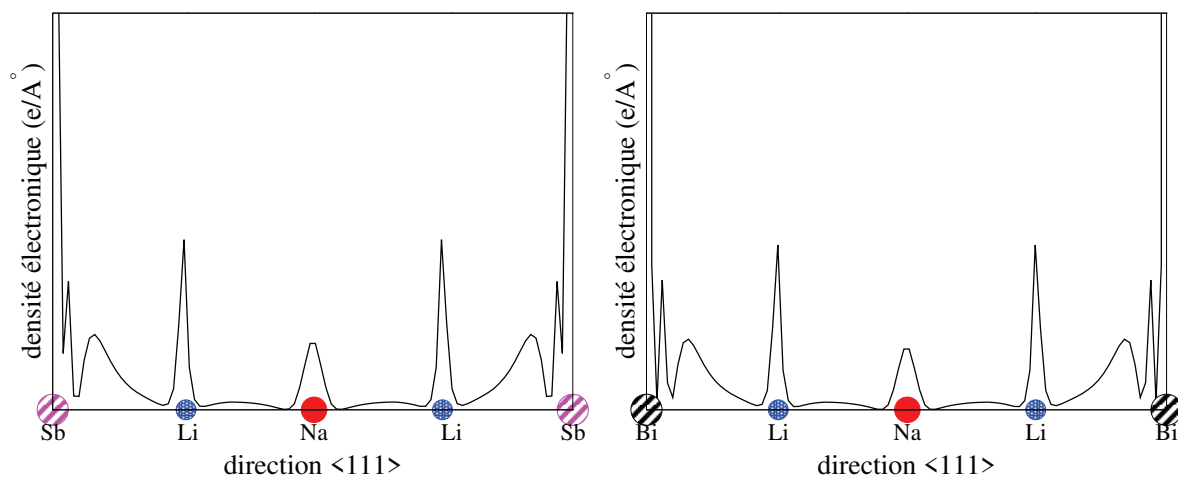


FIGURE 3.11: Profils de la densité de charge de valence selon la direction $\langle 111 \rangle$.

Le profil de la densité de charge est presque identique pour les deux composés étudiés.

La charge est fortement localisée autour du centre des atomes (Sb, Bi). Les profils de charge montrent également un maximum de charge du côté des atomes (Sb, Bi). La répartition sphérique parfaite de la charge autour du (Na) est à l'origine de la liaison purement ionique entre les deux atomes (Li et Na).

Les atomes de Sb et Bi ont des électronégativités plus fortes que Li et Na, provoquant un transfert de charge de Li vers Sb et Bi. Ce transfert de charge entraîne une asymétrie de charge autour de Li.

La charge directionnelle entre les atomes (Sb, Bi) et Li est à l'origine de la liaison covalente (Li-Sb) et (Li-Bi). En raison de la dualité de la nature métallique et non métallique de l'atome Sb, il peut donner un cation (Sb^{+3} , Sb^{+5}) lorsqu'il est considéré comme un métal, mais dans le cas non métallique, il devient un anion (Sb^{-3}).

En résumé, la liaison (Li-Sb) et (Li-Bi) est une liaison iono-covalente, la liaison (Li-Sb) est plus ionique que la liaison (Li-Bi) et cette dernière est plus covalente.

3.6 Effet de la pression sur les propriétés des solides

Lorsqu'un corps est soumis à l'action de forces extérieures, la réaction crée des contraintes à l'intérieur de ce corps, qui sont associées à des déformations.

3.6.1 Contraintes et déformations

Contraintes

Il existe trois types de contraintes selon la direction d'application de la force :

- Contrainte de traction : Un matériau peut être étiré lorsqu'une force de traction lui est appliquée, ses dimensions augmentent.
- Contrainte de compression : lorsque la direction de la force est opposée à celle de la traction, le volume total du matériau diminue à cause de la compression.
- La torsion : le matériau se tord, sa forme change avec le changement de volume.

Déformation

La déformation est la modification des dimensions et de la forme d'un composé sous l'influence de forces externes. Il existe deux types de déformation : la déformation élastique et la déformation Plastique.

Déformation élastique

La déformation élastique est une déformation dont l'effet sur la forme, la structure et les propriétés d'un matériau cesse complètement lorsque la force exercée sur les atomes relatifs et parfaitement réversibles est supprimée.

Lors de l'expansion, les atomes se séparent et lors de la compression, ils se rapprochent. Un tel écart par rapport à l'état d'équilibre perturbe l'équilibre des forces d'attraction et de répulsion électrostatiques, par conséquent, après la suppression de la tension, les forces d'attraction et de répulsion apportées aux atomes reviennent à l'état d'équilibre initial. Les cristaux retrouvent leur forme et leur taille d'origine.

Déformation plastique

Lorsque la force appliquée dépasse une certaine valeur (limite élastique), la déformation devient irréversible, la suppression de la force n'élimine que la composante élastique de la déformation, laissant derrière elle la partie de la déformation dite plastique. Alors le matériau ne revient pas de la forme à l'équilibre avant l'application des forces.

Comportement du matériau :

En général, un solide se déforme sous l'action d'un système de contraintes. La manière dont il se déforme dépend du comportement du matériau.

- **Comportement fragile** : Parce que le matériau n'a pas de région plastique, la rupture se produit alors que les déformations sont élastiques
- **Comportement ductile** : La déformation élastique est suivie d'une déformation plastique permanente accompagnée d'un durcissement.
- **Comportement élastique** : La déformation élastique (c'est-à-dire réversible) n'est pas proportionnelle à la contrainte qu'elle provoque, ce comportement est caractéristique de certains polymères thermoplastiques.

3.6.2 L'effet de la pression hydrostatique sur les propriétés électroniques

Les matériaux sont généralement destinés à des applications technologiques, il est donc nécessaire d'étudier leur comportement sous l'action de perturbations extérieures telles que la pression, la température, le champ électrique, le champ magnétique, etc. Certains auteurs ont choisi la pression hydrostatique comme une perturbation externe et ont étudié son effet sur les propriétés des matériaux ; qui est notre choix pour déterminer son influence sur les propriétés électroniques.

L'étude de l'effet de la pression hydrostatique sur les différentes propriétés s'effectue en faisant varier le volume de la cellule élémentaire, soit en augmentant le volume en cas de dilatation, soit en le diminuant en cas de compression.

Le volume est lié à la pression, P , par la relation suivante :

$$V = V_0 \left[1 + \frac{B' P}{B} \right]^{-\frac{1}{B'}} \quad (3.3)$$

Cette formule donne des valeurs de pression qui correspondent à des variations de volume.

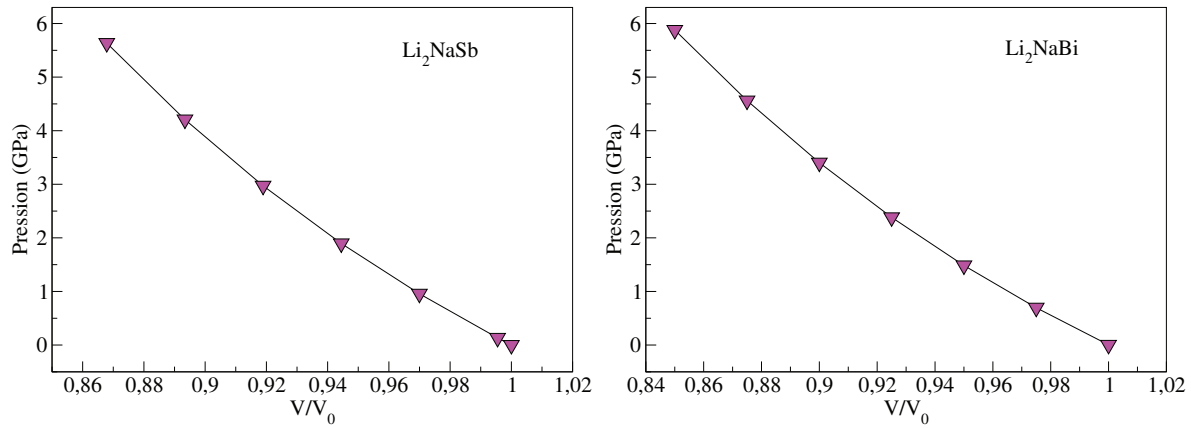


FIGURE 3.12: la variation de la pression hydrostatique en fonction du volume .

3.6.3 Propriétés électroniques

Dans ce travail, nous avons étudié l'effet de la pression hydrostatique sur les états électroniques, en nous limitant aux basses pressions pour éviter les transitions de phase et préserver la structure cristalline.

Les figures (3.13,3.14) illustrent les structures des bandes d'énergie à pression ambiante et sous l'influence de la pression hydrostatique pour les deux composés étudiés, à droite la densité totale d'états.

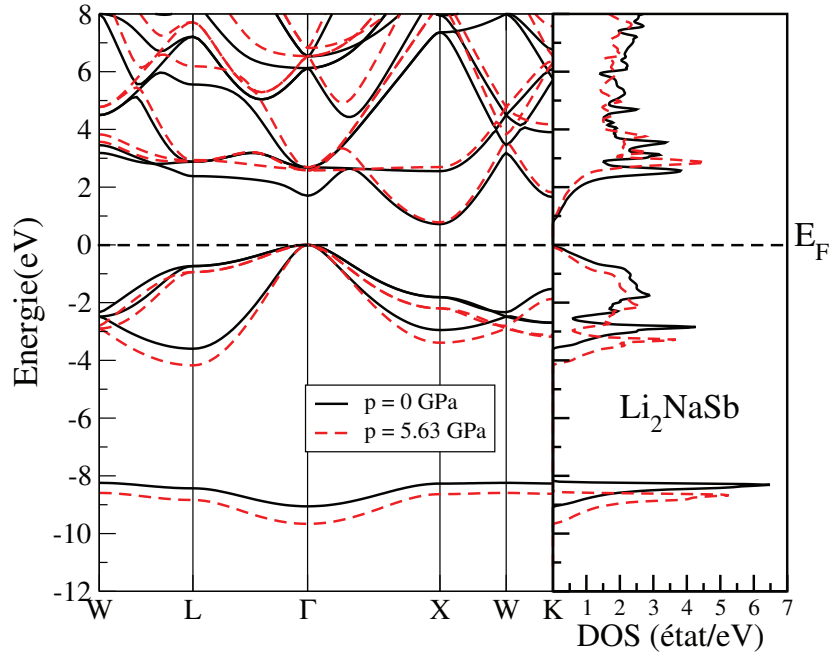


FIGURE 3.13: La structure de bandes (à gauche) et la densité d'états totales (à droite) à pression normale et sous pression finie

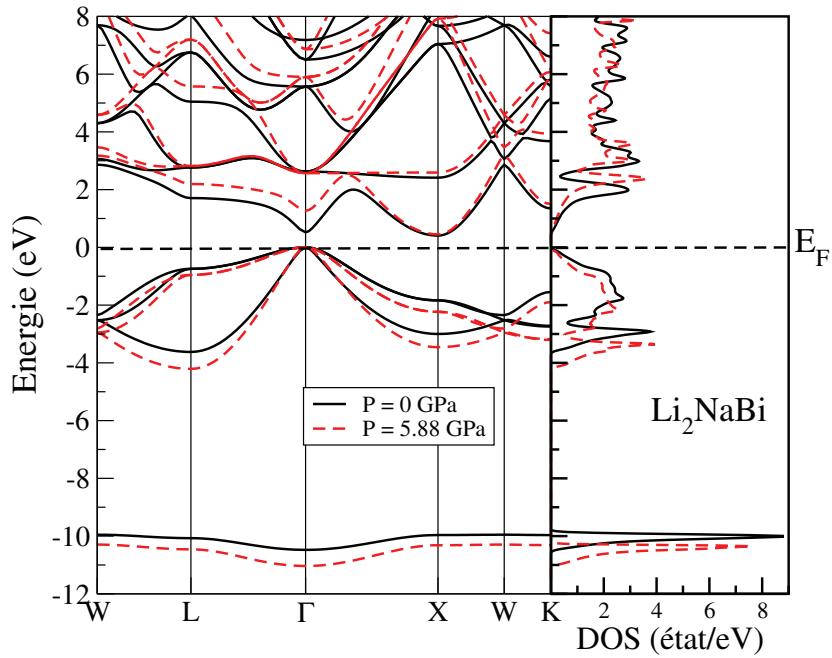


FIGURE 3.14: La structure de bandes (à gauche) et la densité d'états totales (à droite) à pression normale et sous pression finie

L'application de pression affecte les niveaux d'énergie, entraînant un déplacement vers le bas pour les bandes de valence, ce déplacement conduit à l'élargissement de ces bandes.

En revanche, l'application de pression entraîne une augmentation des niveaux d'énergie des bandes de conduction dans la zone de Brillouin sauf à proximité du point X.

Le tableau(3.4) montre les changements dans les largeurs des bandes de valence pour les deux matériaux.

TABLE 3.4: la largeur de la bande de valence et celle des plus hautes bandes (en eV).

les matériaux	Li ₂ NaSb		Li ₂ NaBi	
la pression (GPa)	p = 0	p = 5.63	p = 0	p = 5.63
la largeur de la BV	9.07	9.83	10.52	11.17
la largeur des plus hautes BV	3.58	4.24	3.69	4.30

3.6.4 Les variation des gaps en fonction de la pression

Les changements dans les niveaux d'énergie des bandes de valence et des bandes de conduction dus à l'application de pression ont entraîné une variation des écarts d'énergie.

La figure (3.15) montre les courbes de la variation des gaps directs et indirects en fonction de la pression.

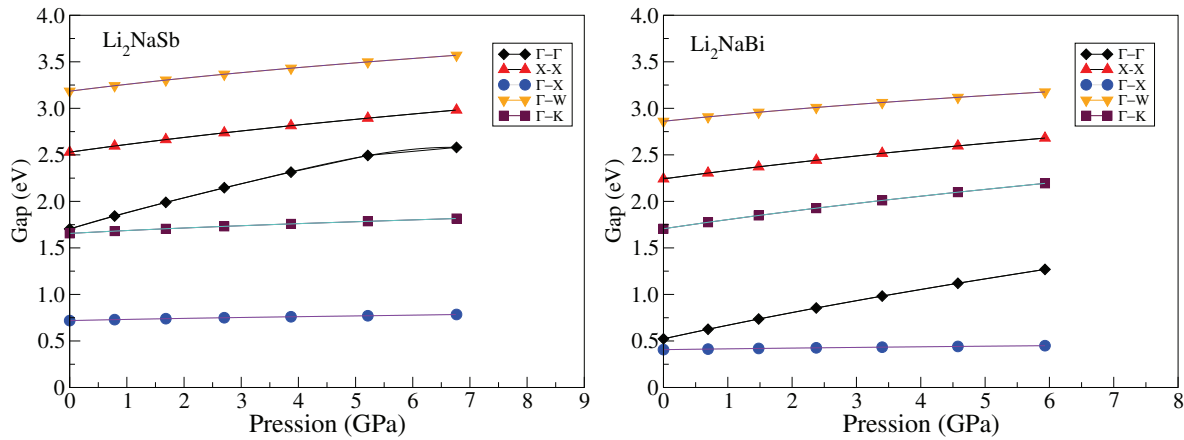


FIGURE 3.15: Variation des gaps en fonction de la pression.

Ces courbes sont ajustées par le polynôme quadratique suivant :

$$E_g(p) = E_g(0) + a_p p + b_p p^2 \quad (3.4)$$

avec :

$E_g(0)$ et $E_g(p)$: représentent les gaps d'énergie à l'état fondamental, et à une pression p respectivement.

$a_p = \left(\frac{dE_g}{dP}\right)$: est le coefficient linéaire de la pression.

$b_p = \left(\frac{d^2E_g}{dP^2}\right)$: est le coefficient quadratique de la pression.

Les coefficients de pression a_p et b_p pour les transitions directes et indirectes aux points de haute symétrie dans la zone de Brillouin sont résumés dans le tableau (3.5).

Selon les courbes (3.15) tout les gaps augmentent avec la pression à l'exception du gap indirect (Γ -X) qui n'est pas affecté par la pression.

Le coefficient quadratique de la pression b_p est négligeable ; la variation est linéaire.

TABLE 3.5: Les coefficients de pression des gaps a_p ($meV/kbar$), b_p ($meV/kbar^2$).

		$\Gamma - \Gamma$	$\Gamma - X$	$\Gamma - L$	$\Gamma - W$	$\Gamma - K$	$L - L$	$X - X$
Li ₂ NaSb	E	1.702	0.718	2.379	3.184	1.655	3.113	2.529
	a_p	19.515	1.341	11.235	7.790	3.276	15.005	8.695
	b_p	-0.229	0.007	-0.112	-0.045	-0.019	-0.128	-0.043
Li ₂ NaBi	E	0.522	0.407	1.706	2.860	1.346	2.449	2.241
	a_p	15.188	0.907	10.301	7.15	3.448	14.63	9.426
	b_p	-0.057	-0.004	-0.048	-0.044	-0.020	-0.067	-0.048

3.6.5 Le profil de charge

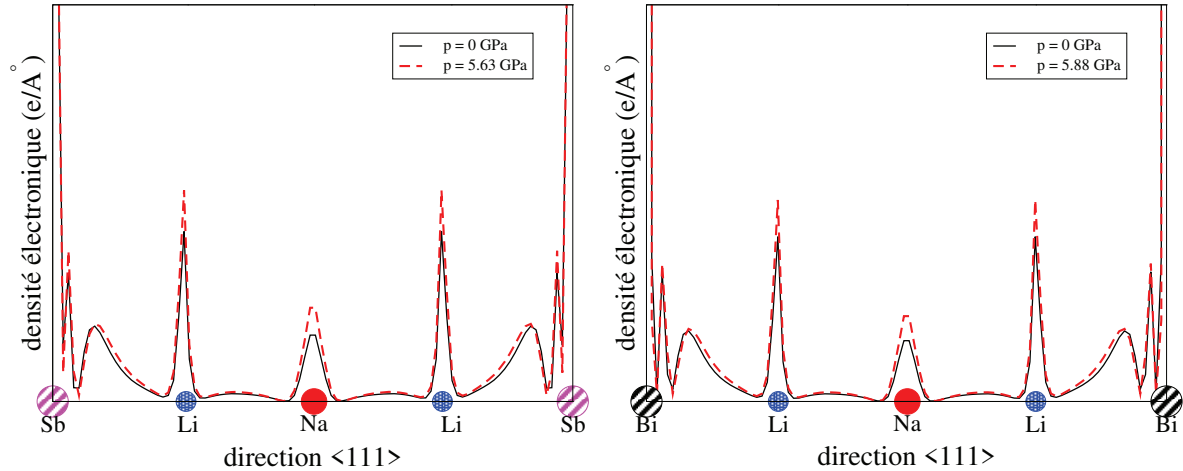


FIGURE 3.16: Profils de la densité de charge de valence selon la direction $\langle 111 \rangle$ à pression ambiante et sous pression.

Pour étudier l'influence de la pression sur les charges de valence et les liaisons, on trace les profils de charge dans la direction $\langle 111 \rangle$ à l'équilibre et sous pression figure (3.16).

On constate que ces profils sont quasiment identiques ; les liaisons restent toujours : ionique (Li–Na) et iono-covalente (Li–Sb) et (Li–Bi).

Nous dessinons également les contours de la charge sous pression qui ne sont pas influencés par cette dernière, donc la pression n'affecte pas la nature des liaisons.

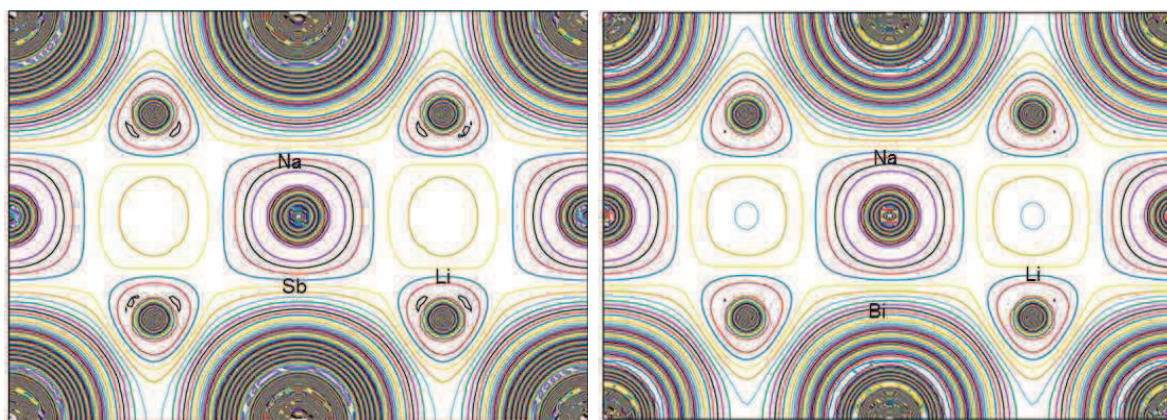


FIGURE 3.17: Contours du densité de charge sur le plan (110) de nos matériaux.

CONCLUSION

Dans ce mémoire, nous nous concentrons sur la détermination des propriétés structurales électroniques, dans des conditions normales (pression nulle) et sous l'effet de la pression hydrostatique pour les composés Li_2NaSb et Li_2NaBi .

Pour réaliser ce travail on a utilisé la méthode des ondes planes augmentées et linéarisées avec un potentiel total (FP-LAPW) basée sur la théorie de la fonctionnelle de la densité implémentée dans le code Wien2k. Le potentiel d'échange et de corrélation est traité par l'approximation du gradient généralisée (WC-GGA).

Les paramètres de réseau et les modules de compressibilité à l'équilibre calculés concordent avec les résultats théoriques et expérimentaux disponibles.

L'analyse des structures électroniques et les densités d'états correspondantes montre que les composés Li_2NaSb et Li_2NaBi ont un gap indirect (Γ -X).

Le profil et les contours de charge indiquent que la liaison (Li-Na) est purement ionique et celle entre (Li-Sb, Li-Bi) est iono-covalente.

Les structures de bande d'énergie sous l'effet de la pression montrent un déplacement de bandes de valence vers le bas qui révèle un élargissement de ces bandes, les deux matériaux restent toujours à gap indirect.

La variation des gaps d'énergie est linéaire croissante, à l'exception du gap ($\Gamma - X$) qui ne s'affecte pas par la pression.

La pression ne change pas la nature des liaisons interatomiques.

BIBLIOGRAPHIE

- [1] N.E. Christensen, Phys. Rev. B 32 (1985) 207.
- [2] S.-H. Wei, A. Zunger, Phys. Rev. B 35 (1987) 3952
- [3] A.R.H.F. Ettema, R.A. de Groot, J. Phys. : Condens. Matter 11 (1999) 759.
- [4] A.R.H.F. Ettema, R.A. de Groot, Phys. Rev. B 66 (2002) 115102.
- [5] L. Kalarasse, B. Bennecer, F. Kalarasse, J. Phys. Chem. Solids 71 (2010) 314.
- [6] O.K. Anderson, Phys. Rev B 42 (1975) 3060
- [7] B. Khechaimia, Mémoire de master, Université 8 mai 1945, guelma (2018).
- [8] Boutora, A.(2020) Mémoire de master, Université 8 mai 1945, guelma (2020).
- [9] Born, M., and Oppenheimer, R. (1927). Zur quantentheorie der molekeln. Annalen der physik, 389(20), 457-484.
- [10] Hartree, D. R. (1928, July). The wave mechanics of an atom with a non-coulomb central field. part iii. term values and intensities in series in optical spectra. In Mathematical Proceedings of the Cambridge Philosophical Society (Vol. 24, No. 3, pp. 426-437). Cambridge University Press.
- [11] Zerarga F. (2008), Contribution à l'étude des propriétés structurales, électroniques et élastiques de quelques spinelle, Thèse de magister, Université de M'sila .
- [12] Bernard Silvi, Méthode Hartree-Fock, Laboratoire de Chimie Théorique, Université Pierre et Marie Curie(FRANCE).
- [13] V.A. Fock, Z. Phys. 15, (1930) 126
- [14] Kohn, W., and Sham, L. J. (1965). Self-consistent equations including exchange and correlation effects. Physical review, 140(4A), A1133.
- [15] Á A.Nagy,Density functional theory and application to atoms and molecules.PHYSICS REPORTS,ELSEVIER 1998).
- [16] Hohenberg, P., and Kohn, W. (1964). Density functional theory (DFT). Phys. Rev, 136, B864.

- [17] J.P.Perdew,S.Burke.and M.Ernzerhof,Phys.Rev.Let.77.(1996) 3865.
- [18] Perdew, J. P., and Wang, Y. (1992). Accurate and simple analytic representation of the electron-gas correlation energy. Physical review B, 45(23), 13244.
- [19] Perdew, J. P., Burke, K., and Ernzerhof, M. (1996). Generalized gradient approximation made simple. Physical review letters, 77(18), 3865.
- [20] Slater, J. C. (1964). Energy band calculations by the augmented plane wave method. In Advances in quantum chemistry (Vol. 1, pp. 35-58). Academic Press.
- [21] Slater, J. C. (1965). Quantum Theory of Molecules and Solids. Vol. 2 : Symmetry and Energy Bands in Crystals. New York.
- [22] Souadkia, M. (2013). Semi-conducteurs polaires : Etude des propriétés structurales, vibrationnelles et thermodynamiques (Doctoral dissertation).
- [23] Slater, J. C. (1937). Wave functions in a periodic potential. Physical Review, 51(10), 846.
- [24] Ziman, J. M. (1972). Principles of the Theory of Solids. Cambridge university press.
- [25] Fletcher, G. C. (1971). The electron band theory of solids. North-Holland.
- [26] P. Blaha, K.Schwartz,G.K.H.Madsen, D.Kvasnicka, J.Luittz.WIEN2K,Anaugmented plane Wave local orbitals program for calculating crystal properties ,Karlheinz Schwarz, Techn .Universitat ,Wien Austria, (2001)
- [27] Z. Wu, R.E. Cohen, Phys. Rev. B 73 (2006) 235116
- [28] Chareles Kittel (trad. Nathalie Bardou, Evelyne Kolb), Physique de l'état solide, Dunod, (1996)
- [29] F.D. Murnaghan, Proc. Nat.Acad. Sci. USA 30 (1944) 5390.
- [30] S.-H. Wei, A. Zunger, Phys. Rev. B 35 (1987) 3952.
- [31] M.E.Leonova,L.G.Sevast'yanova, O.K. Gulish, K.P. Burdina, Inorg. Mater. 37(2001) 1270.