

République Algérienne Démocratique et Populaire

Ministère de l'Enseignement Supérieur

Université 8 mai 1945 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 :

Boutora amira

**Étude de premier principe des systèmes à base d'élément du premier
groupe sous l'effet de la pression**

Sous la direction de :

Dr kahlerras lamia

September 2020

Remerciements

*Je remercie avant tout **ALLAH***

*le tout puissant qui m'a donné la volonté, la patience et la santé me permettant
de mener à bien ce présent travail.*

*Je remercie très sincèrement et plus encore chaleureusement, ma directrice de
mémoire **Dr Kahlerras Lamia**, d'avoir encadré ma mémoire, de sa
gentillesse, et de sa patience, durant la réalisation de ce travail.*

*Je tiens à remercier, le président ainsi que les membres de jury pour l'honneur
qu'ils m'ont fait en acceptant de juger ce travail*

*Mes remerciements vont également à tous enseignants du département de
physique qui n'ont pas ménagé leurs efforts.*

*Je ne saurais aussi oublier mes amis : **Amira, Bisma** et mes collègues
pour les beaux moments.*

*Ainsi tous ceux qui ont participé de loin ou de près et qui nous ont aidés pour
l'élaboration de ce mémoire.*

BOUTORA AMIRA

Dédicace

Je dédie ce modeste travail :

A mes parents qui m'ont bien éduqué

A mes chères sœurs et mon cher frère

*et surtout à ma sœur **YOUSRA BOUTORA***

*A mes sympathiques amies **AMIRA, BESMA***

et mille pardon pour ceux que j'ai oubliés.

A tous mes chères amies.

A tous mes collègues de promotion 2020.

A tous ceux que j'aime.

A tous ceux qui m'aiment.

Résumé

Dans ce manuscrit, nous avons effectué des calculs de premier principe des propriétés électroniques sous l'effet de la pression hydrostatique pour les composés Li_3Bi et Li_3Sb . en utilisant la méthode des ondes planes augmentées et linéarisées, avec un potentiel complet ($FP - LAPW$) dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) implémentée dans le code Wien2k. Le potentiel d'échange et de corrélation est traité dans l'approximation de la densité locale (LDA) et l'approximation du gradient généralisé (GGA).

Les résultats des propriétés structurales sont en bon accord avec les résultats théoriques et expérimentaux disponibles. Les résultats obtenus pour la structure des bandes et les densités d'états totales (TDOS) confirment que Li_3X ($X = Bi$ et Sb) possèdent un caractère semi-conducteur avec un gap d'énergie indirect ($\Gamma \rightarrow X$) qui ne s'affecte pas par la pression,

Les énergies des transitions directes et indirectes varient en fonction d'un polynôme quadratique de la pression

les profils de charge à pression nulle et sous une pression hydrostatique confirme le caractère iono-covalent pour les liaisons (Sb ,Bi) - Li_2 et le caractère ionique entre les deux atomes Li_1 et Li_2 .

Abstract

In this manuscript, we have carried out first principle calculations of electronic properties under pressure effect for the Li_3Bi and Li_3Sb compounds, using the full potential linearized augmented plane wave method (FP-LAPW) within the density functional theory (DFT) as it implemented in the Wien2k code. We have used the local density approximation (LDA) and the generalized gradient approximation (GGA) for the exchange and correlation potential. The structural properties results are in good agreement with the available theoretical and experimental results. The band structure and the total state densities (TDOS) confirm that the Li_3Bi and Li_3Sb compounds are an indirect gap semiconductors ($\Gamma \rightarrow X$) that is not affected by pressure. The direct and indirect transition energies vary depending on a quadratic polynomial of pressure

The charge profiles under hydrostatic pressure confirms the ionic-covalent character for (Sb, Bi) - Li_2 bonds and the ionic character between the Li_1 and Li_2 atoms.

ملخص

في هذه المذكرة قمنا بدراسة نظرية للخصائص الالكترونية تحت تأثير الضغط باستعمال طريقة الأمواج المستوية المتزايدة خطياً (FP-LAPW) في إطار النظرية الدالية للكثافة (DFT) باستخدام تقريب الكثافة المحلية (LDA) و التقريب المتدرج (GGA) لمعالجة الكمون التبادلي.

النتائج المتحصل عليها بالنسبة للخصائص البنيوية موافقة إلى حد كبير مع النتائج التجريبية و التطبيقية المتاحة.

نتائج عصابات الطاقة تبين أن المركبين Li_3Sb و Li_3Bi ذو فجوة غير مباشرة ($\Gamma \rightarrow X$) كما أن الضغط لا يغير طبيعة هذه الفجوة

طاقات الانتقالات المباشرة و الغير المباشرة تتغير بدلالة الضغط حسب كثير حدود من الدرجة الثانية

دراسة توزيع الشحنات بينت الطبيعة الأيونية للرابطة ($Li_1 - Li_2$) و ازدواجية الرابطة الأيونية التساهمية ($Sb - Li_2$) و ($Bi - Li_2$)

Table des matières

Introduction	1
1 Les propriétés physiques des matériaux	4
1.1 Les propriétés structurales	4
1.1.1 La structure cristalline	4
1.1.2 Réseaux de Bravais.	4
1.1.3 Réseau réciproque.	5
1.1.4 Première zone de Brillouin.	6
1.2 Les propriétés électroniques.	7
1.2.1 La structure de bande..	7
1.2.2 Gap direct et gap indirect..	7
1.2.3 Densité d'états (DOS)	8
1.2.4 Densité de charge..	8
1.3 Effet de la pression..	9
1.3.1 L'effet de la pression sur la géométrie de la structure	9
1.3.2 L'effet de la pression sur les niveaux électroniques	9
2 Théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)	12
2.1 Introduction	12
2.2 Equation de Schrödinger	12
2.3 Les différentes approximations de l'équation de Schrödinger.	13
2.3.1 Approximation de Born-Oppenheimer	13
2.3.2 L'approximation de Hartree.	14
2.3.3 L'approximation de Hartree – Fock.	15
2.4 La théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)	16
2.4.1 Les deux théorèmes de Hohenberg et kohn.	17
2.4.2 L'approximation de Kohn-Sham	18
2.5 Approximations de la fonctionnelle d'échange et corrélation	19

2.5.1	L'approximation de la densité locale (LDA)	19
2.5.2	L'approximation du gradient généralisé (GGA)	20
2.5.3	Méthodes de Résolution des équations de Kohn et Sham.	20
2.6	La méthode des ondes planes augmentées avec linéarisation (FP-LAPW)	22
2.6.1	La méthode des ondes planes augmentées (APW)	22
2.6.2	Principe de la méthode FP-LAPW.	25
2.6.3	Les rôles des énergies de linéarisation (E_L).	26
2.6.4	Le code Wien2k.	27
3	Résultats et discussions	31
3.1	Détails de calculs	31
3.2	Structures cristallographiques	31
3.3	Test de convergence	31
3.3.1	Test de convergence du nkpt	31
3.3.2	Test de convergence du $R_{MT} K_{max}$	32
3.4	Propriétés structurales	34
3.5	Propriétés électroniques	36
3.5.1	La structure de bandes d'énergie	36
3.5.2	Le profil de charge	42
4	conclusion	43

Table des figures

1.1: la structure cristalline.	4
1.2 : Les 14 réseaux de Bravais.	5
1.3 : Maille de Wigner-Seitz d'un réseau de Bravais bidimensionnel.	6
1.4 : les différents cas du matériau (métal, isolant, semi-conducteur).	7
1.5 : Structure de bande d'énergie du : (A) gap indirect et (B) gap direct.	8
2.1 : Le cycle auto cohérent de la fonctionnelle de densité.	21
2.2 : Potentiel «Muffin-Tin» (MT).	22
2.3 : L'organigramme des programmes du code Wien2K.	28
3.1: la structure cristalline du composé Li_3X ($X = Sb, Bi$).	30
3.2: La variation de l'énergie totale de Li_3Sb en fonction du nombre de point (nkpt).	31
3.3: La variation de l'énergie totale de Li_3Bi en fonction du nombre de point (nkpt).	31
3.4: La variation de l'énergie totale de Li_3Sb en fonction du $R_{MT} \cdot K_{max}$	32
3.5: La variation de l'énergie totale de Li_3Bi en fonction du $R_{MT} \cdot K_{max}$	32
3.6: Variation de l'énergie totale en fonction du volume de la maille élémentaire pour Li_3Sb en utilisant (LDA) et (GGA).	34
3.7: Variation de l'énergie totale en fonction du volume de la maille élémentaire pour Li_3Bi en utilisant (LDA) et (GGA)	34
3.8 : L'équation d'état $p(v)$ de composé Li_3Sb en utilisant (LDA) et (GGA)	36
3.9 : L'équation d'état $p(v)$ de composé Li_3Bi en utilisant (LDA) et (GGA)	36
3.10 : La structure de bandes (à gauche) et la densité d'états totales (à droite) à pression normale et sous pression finie pour Li_3Sb en utilisant (LDA).	38
3.11 : La structure de bandes (à gauche) et la densité d'états totales (à droite) à pression normale et sous pression finie pour Li_3Sb en utilisant (GGA).	39

3.12 : La structure de bandes (à gauche) et la densité d'états totales (à droite) à pression normale et sous pression finie pour Li_3Bi en utilisant (<i>LDA</i>).	40
3.13 : La structure de bandes (à gauche) et la densité d'états totales (à droite) à pression normale et sous pression finie pour Li_3Bi en utilisant (<i>GGA</i>)	41
3.14 : Variation des gaps en fonction de la pression pour Li_3Sb en utilisant (<i>LDA</i>) et (<i>GGA</i>).	42
3.15: Variation des gaps en fonction de la pression pour Li_3Sb en utilisant (<i>LDA</i>) et (<i>GGA</i>)	43
3.16: Profils de la densité de charge de valence selon la direction $\langle 111 \rangle$ à pression normale et sous pression pour Li_3Bi et Li_3Sb en utilisant (<i>GGA</i>)	45

Liste des tableaux

3.1: les paramètres utilisés dans le calcul pour le Li_3Sb et Li_3Bi	33
3.2: Paramètres structurales, paramètre de réseau a_0 en Å , le module de compression $B(\text{GPa})$ et son dérivé B' pour les matériaux.	35
3.3 : Les coefficients de pression des gaps ; a_p (MeV/kbar), b_p (MeV/kbar^2), et les gaps énergétiques $E(\text{eV})$ pour Li_3Sb en utilisant (LDA) et (GGA)	44
3.4 : Les coefficients de pression des gaps ; a_p (MeV/kbar), b_p (MeV/kbar^2), et les gaps énergétiques $E(\text{eV})$ pour Li_3Bi en utilisant (LDA) et (GGA)	45

Introduction

La physique des matériaux est la branche de la physique qui étudie la matière de la forte densité atomique, à jouer un rôle fondamental dans le développement de notre société moderne. Ceci reflète les développements récents dans la théorie électronique, technologiques, le stockage de données, les communications, les capteurs et les transducteurs requièrent [1].

En plus la technologie des semi-conducteurs a donné la possibilité de mettre en œuvre des matériaux artificiels, tels que les puits quantiques, super-réseaux et les couches minces. Actuellement on peut fabriquer des matériaux avec des nouvelles propriétés qui ne se trouvent pas dans la nature. 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 réalisée difficilement. Ainsi, l'intérêt de la modélisation et la simulation est d'étudier les diverses possibilités qui se présentent, et d'orienter l'industrie vers les meilleurs choix avec un coût minimum. La connaissance de toutes les propriétés d'un matériau donné est étroitement liée à la détermination de son énergie totale [2].

Les matériaux peuvent prendre plusieurs formes et présenter des propriétés extrêmement variées mais ils sont tous constitués d'atomes. L'étude de leurs propriétés revient à décrire le comportement de l'ensemble des électrons et des noyaux en interaction et à essayer de comprendre comment les atomes interagissent entre eux et changent la structure sous l'effet d'un paramètre extérieur comme la température ou la pression en montrant d'autres propriétés particulières [3].

Parmi les matériaux semi-conducteurs, Les semi-conducteurs de la famille I-V, sont récemment intensivement étudiés et ils sont devenus le sujet de plusieurs recherches expérimentales et théoriques.

Les composés alcalins ont attiré beaucoup d'attention et de vastes études expérimentales sur leurs propriétés, en raison qu'ils sont largement utilisés pour la réalisation des dispositifs électroniques et optoélectroniques comme les photos détecteurs et les émetteurs.

Dans le plan théorique, Les structures de bandes des alcalins et bialcalins ont été calculée par la méthode de pseudo-potentiel et pseudo-potentiel empirique [4].

Zunger et Wei [5] ont étudié les propriétés électroniques par la méthode des ondes planes augmentées et linéarisées FP-LAPW, et ils ont aussi montrée que les composés M_3Sb ($M = Li, K, Cs$) sont similaires aux composés Cs_2KSb, CsK_2Sb à pression ambiante et sous l'effet de la pression hydrostatique. En plus, ils ont discuté la structure de bandes électroniques en termes de volume,

L.Kalarasse et al [6] ont étudié les propriétés électroniques et optiques pour Cs_3Sb, Cs_2KSb, CsK_2Sb et K_3Sb à pression ambiante et sous l'effet de la pression hydrostatique.

L.Kalarasse et al [8] ont étudié les propriétés électroniques et élastiques pour les composées Li_3Sb, Li_3Bi, Li_3NaSb et Li_2NaBi .

B.Khechaimia [9] ont étudié les propriétés structurales, électroniques et optiques pour les composée Li_3Sb et Li_3Bi à pression ambiante.

Dans ce travail, les matériaux que nous avons étudiés de la forme générale X_3B ($A = Li, B = Sb - Bi$), ce sont des semi-conducteurs de la famille alcalin pnictogène qui se cristallisent dans une structure cubique à face centrée, leur groupe d'espace est $Fm3m(\#225)$.

L'objectif principal du travail de recherche mené au cours de ce mémoire est l'étude des propriétés structurales, électroniques de matériaux à base de Lithium (Li_3Sb, Li_3Bi) dans les conditions normales (pression nulle) et sous l'effet d'une pression hydrostatique. Afin de réaliser ce travail, nous avons utilisé le code de calcul Wien2K qui se base sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT),

Le travail du présent manuscrit est devisé en trois chapitres et organisé comme suit :

D'abord une brève introduction sur les matériaux à étudier, suivie vie d'un premier chapitre présente des généralités sur les différentes propriétés des semi-conducteurs.

Le deuxième chapitre où nous présenterons les fondements de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) par le moyen de laquelle est effectué ce travail. La méthode est utilisée pour résoudre le problème électronique résultant de l'introduction

de l'approximation de Born-Oppenheimer dans l'équation multi-corps de Schrödinger, et les approximations utilisées pour traiter la partie d'énergie d'échange-corrélation

Le troisième chapitre, nous présenterons les résultats de nos calculs avec une discussion parallèle et une comparaison de ceux-ci avec les résultats d'autres travaux expérimentaux et théoriques.

Finalement, notre travail sera achevé par une conclusion.

Chapitre 1

Les propriétés physiques des matériaux

1.1 Les propriétés structurales

1.1.1 La structure cristalline

La structure d'un cristal donne l'arrangement des atomes dans un cristal. Ces atomes se répètent périodiquement dans l'espace sous l'action des opérations de symétrie du groupe d'espace et forment ainsi la structure cristalline.

Un cristal géométriquement parfait est un ensemble d'ions régulièrement répartis dans l'espace.

Généralement, cet arrangement est décrit par :

- un réseau cristallin défini par un ensemble de nœuds,
- un motif élémentaire (généralement dans les métaux ou les gaz inertes, le motif élémentaire contient un seul atome, mais il existe des structures pour lesquelles le motif contient plus de 1000 atomes) [10].

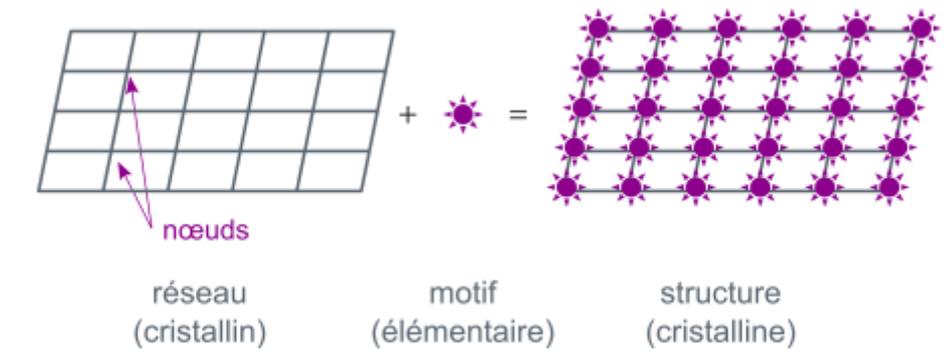


Figure 1.1: la structure cristalline

1.1.2 Réseaux de Bravais

Un réseau de Bravais est un ensemble infini de points (nœuds) réservé avec un arrangement et une orientation qui apparaît exactement la même lorsqu'elle est vue d'un point quelconque, c'est un ensemble tridimensionnelle représente l'ensemble des nœuds dont le rayon-vecteur position \vec{R} de la forme [10] :

$$\vec{R} = n_1 \vec{a}_1 + n_2 \vec{a}_2 + n_3 \vec{a}_3 \quad (1,1)$$

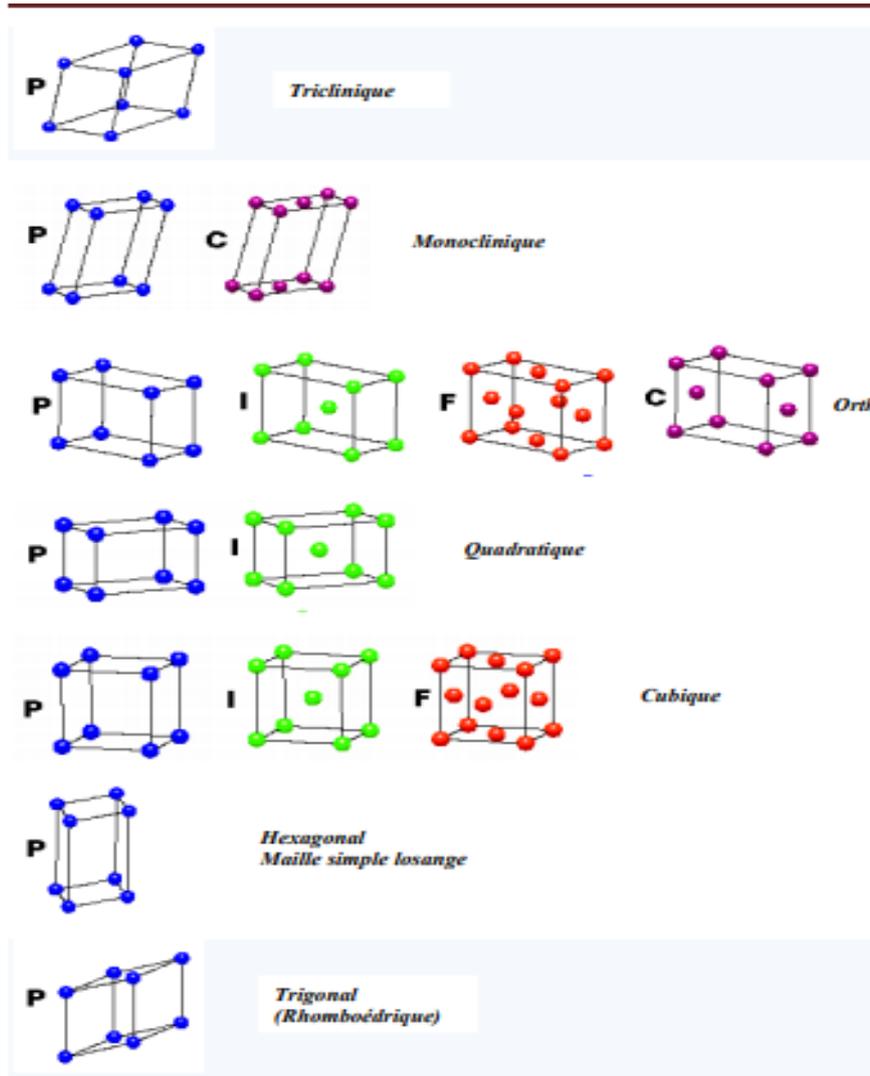


Figure 1.2 : Les 14 réseaux de Bravais [10]

1.1.3 Réseau réciproque

Le réseau réciproque d'un réseau de Bravais est défini comme étant l'ensemble des vecteurs \vec{K} tels que $e^{i\vec{K}\vec{r}} = 1$ pour tout vecteur \vec{R} du réseau de Bravais

La base $\vec{b}_1, \vec{b}_2, \vec{b}_3$ du réseau réciproque est définie à partir de la base, $\vec{a}_1, \vec{a}_2, \vec{a}_3$ du réseau direct, par les relations suivantes:

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

$$\vec{b}_2 = 2\pi \frac{\vec{a}_3 \wedge \vec{a}_1}{\vec{a}_2 \cdot (\vec{a}_3 \wedge \vec{a}_1)} \quad (1.4)$$

$$\vec{b}_3 = 2\pi \frac{\vec{a}_1 \wedge \vec{a}_2}{\vec{a}_1 \cdot (\vec{a}_2 \wedge \vec{a}_3)} \quad (1.5)$$

Pour vérifier que $\vec{b}_1, \vec{b}_2, \vec{b}_3$ donne un ensemble de vecteurs primitifs du réseau réciproque, notons tout d'abord que les b_i satisfont à

$$b_i \cdot a_j = 2\pi \delta_{ij} \quad (1.6)$$

Où δ_{ij} est le symbole de Kronecker [10] :

$$\begin{cases} \delta_{ij} = 0, & i \neq j \\ \delta_{ij} = 1, & i = j \end{cases} \quad (1.7)$$

1.1.4 Première zone de Brillouin

La première zone de Brillouin est définie comme étant la maille primitive dans l'espace réciproque ou la maille de Wigner-Seitz dans le réseau de Bravais. Cette zone représente la maille la plus compact, où les états propres sont caractérisés par un vecteur d'onde \vec{k}_v dans la maille primitive de l'espace réciproque périodique [11].

La maille de Wigner-Seitz est une maille élémentaire (c'est à dire le plus petit volume du réseau cristallin qui contient toute l'information)

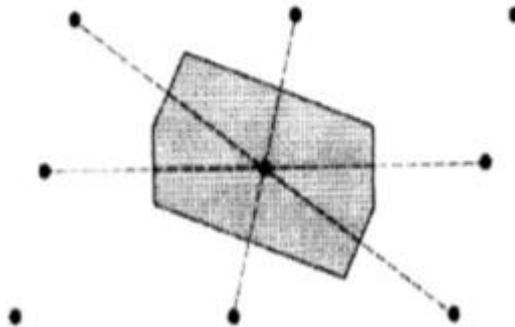


Figure 1.3 : Maille de Wigner-Seitz d'un réseau de Bravais bidimensionnel [10].

1.2 Les propriétés électroniques

1.2.1 La structure de bande

Les bandes d'énergie donnent les états énergétiques possibles pour les électrons en fonction de leur vecteur d'onde. L'atome comporte plusieurs niveaux d'énergie séparés, l'électron lié à cet atome se trouve nécessairement dans l'un de ces niveaux [12]. Les électrons dans un matériau sont localisés dans des bandes d'énergie séparées par des domaines d'énergie ne contenant plus d'orbitale ondulatoire d'électrons appelés bandes interdites. La plus haute bande permise occupée et remplie est la bande de valence, celle la plus basse permise et vide est la bande de conduction [11].

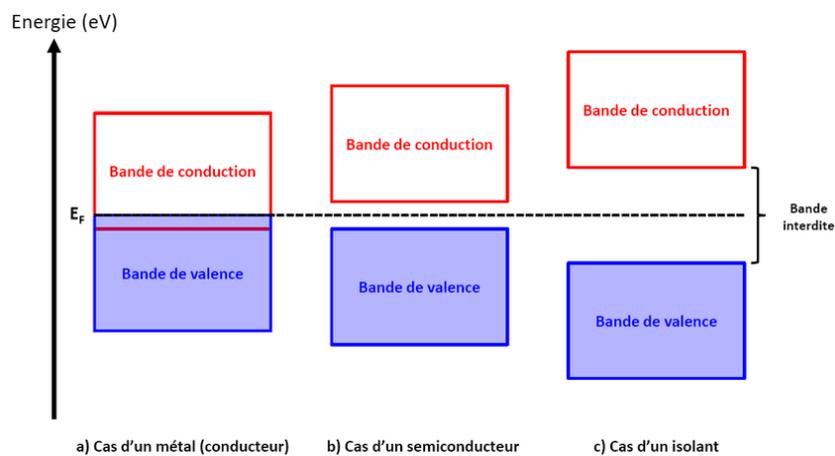


Figure 1.4 : les différents cas du matériau (métal, isolant, semi-conducteur).

1.2.2 Gap direct et gap indirect

Le gap est la largeur de la bande interdite, c'est-à-dire la différence d'énergie entre le minimum de la bande de conduction et le maximum de la bande de valence.

Si ce maximum et ce minimum correspondent à la même valeur de \vec{k} : On dit que le Semi-conducteur a un gap direct. Tandis que, si ce maximum et ce minimum correspondent différentes valeurs de \vec{k} le semi-conducteur a un gap indirect [13].

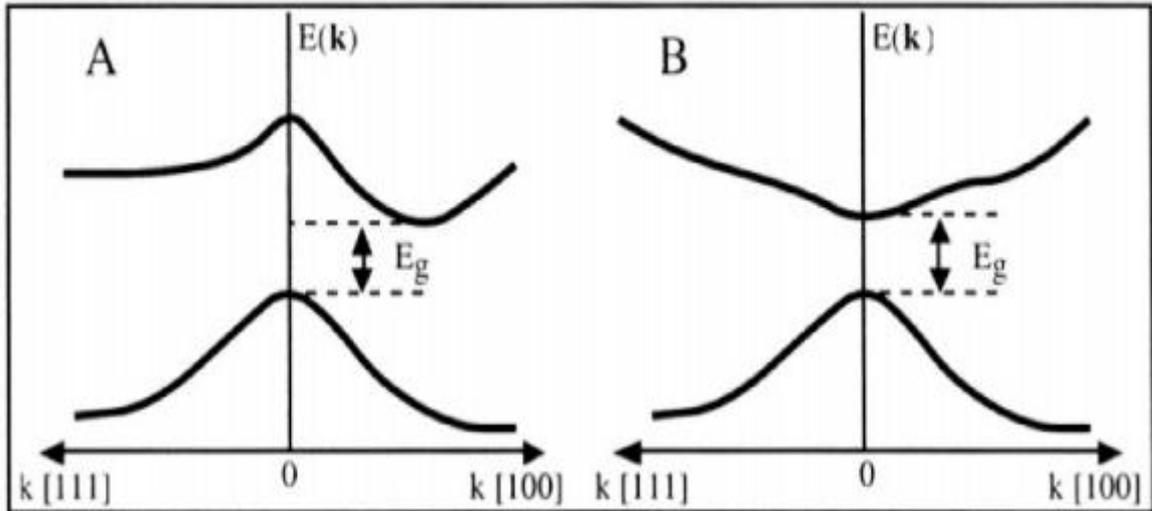


Figure 1.5 : Structure de bande d'énergie du : (A) gap indirect et (B) gap direct [13].

1.2.3 Densité d'états (DOS)

En physique des solides, la densité d'états d'un système décrit le nombre d'états électroniques ayant une énergie donnée.

Pour les énergies dans l'intervalle $\varepsilon + d\varepsilon$, la densité d'états est définie de telle sorte que $g(\varepsilon)$ est le nombre d'états d'énergie dans la plage donnée par unité de volume, est comprise entre $[\varepsilon, \varepsilon + d\varepsilon]$. En prenant en compte le facteur de dégénérescence de spin 2 et en normalisant par le volume Ω du solide, la densité d'états (DOS) est donnée par l'expression suivante :

$$g(\varepsilon)d\varepsilon = \frac{1}{\Omega} \sum_{k, \varepsilon_k \in [\varepsilon, \varepsilon + d\varepsilon]} 2 = \frac{2}{(2\pi)^3} \int_{\varepsilon_k \in [\varepsilon, \varepsilon + d\varepsilon]} dk \quad (1.8)$$

Dans le cristal, nous pouvons exprimer la densité d'états par une relation explicite entre la densité d'états et la structure de bande $\varepsilon_i(k)$ qui peut être donnée par la formule suivante [14]:

$$g(\varepsilon) = \frac{1}{\Omega} \sum_i 2 \sum_k \delta(\varepsilon - \varepsilon_{i,k}) = \sum_i 2 \int \frac{dk}{(2\pi)^3} \delta(\varepsilon - \varepsilon_{i,k}) \quad (1.9)$$

1.2.4 Densité de charge

La densité de charge est un outil complémentaire pour parvenir à une bonne compréhension de la structure électronique du système étudié [12]. elle est calculée après la résolution de l'équation de Schrödinger où nous obtenons la fonction d'onde

$\Psi_{n,k}(r)$ pour les électrons de valence dans la bande n et l'états k , et la probabilité de trouver des électrons de valence dans une région spatiale du volume $d\Omega$ est donnée par $|\Psi_{n,k}(r)|^2 d\Omega$, nous pouvons estimer la densité de charges pour une bande spécifique « n » s'obtient en sommant sur tous les états k dans la zone de Brillouin comme:

$$\rho_n(r) = 2e \sum_k |\Psi_{n,k}(r)|^2 \quad (1.10)$$

Dont : e c'est la valeur de la charge élémentaire.

Ainsi, nous pouvons obtenir la densité de charge totale du composé en ajoutant toute la densité de charge de toutes les bandes de valence [14]

$$\rho_{tot}(r) = \sum_n \rho_n(r) \quad (1.11)$$

1.3 Effet de la pression

1.3.1 L'effet de la pression sur la géométrie de la structure

La compressibilité d'un cristal s'accompagne par des modifications de la géométrie de la structure, cela apparaît comme suit :

Pour les substances fortement comprimés un rétrécissement des liaisons atomiques qui correspondent à une diminution de la taille des tétraèdres ; ce rétrécissement est toujours responsable d'une partie de la réduction du volume. Même pour les cristaux où l'empilement atomique n'est pas compact, la diminution du volume résulte d'une rotation des tétraèdres autour des sommets ou d'arrêts communs. Lors de cette rotation, les distances entre un atome et ses plus proches voisins ne varient que très peu, mais les seconds voisins se rapprochent beaucoup plus [13].

1.3.2 L'effet de la pression sur les niveaux électroniques

L'application de la pression sur les semi-conducteurs agit d'une manière isotrope sur la distance interatomique du réseau mais ne provoque pas des changements sur la symétrie. Cependant, les modifications apportées sur la distance interatomique entraînent des déplacements des états électroniques qui modifient par la suite la disposition relative des bandes d'énergie, ceci est du à la redistribution des électrons dans les minimas de ces bandes principalement dans les points de haute symétrie Γ, X et

L dans le cristal, cette redistribution entraîne des changements sur la largeur des bandes interdites (un élargissement ou un rétrécissement) [13].

Chapitre 2

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

2.1 Introduction

La description d'un matériau sous-entend connaître ses propriétés électroniques, structurales,....etc. qui reflètent les interactions entre les particules qui le constituent (électrons et noyaux). La mécanique classique a échoué pour répondre alors la mécanique quantique prend la relève. Celle-ci est basée essentiellement sur la résolution de l'équation de Schrödinger qui décrit fidèlement l'état stationnaire des électrons et des noyaux atomiques du matériau. La résolution de cet équation s'avère difficile par manque d'une expression analytique du potentiel du cristal, ceci complique énormément le calcul de la structure de bandes. On se trouve forcé de faire des approximations pour la recherche des solutions en utilisant bien sur ces dernières années, la puissance remarquable de l'outil informatique [13].

2.2 Equation de Schrödinger

L'équation de Schrödinger est l'équation fondamentale de la physique quantique, comme les lois de Newton en physique classique [12]. Afin d'obtenir les quantités intéressantes comme l'énergie E ou la fonction d'onde Ψ , il faut résoudre l'équation de Schrödinger indépendante du temps qui a été établie par Erwin Schrödinger en 1925 elle s'écrit comme suit :

$$H|\Psi\rangle = E|\Psi\rangle \quad (2.1)$$

Où H est le hamiltonien non relativiste, non magnétique, défini de la manière suivante :

$$H = T_e + T_n + V_{ee} + V_{ne} + V_{nn} \quad (2.2)$$

Tels que :

- $T_e = -\sum_i^N \frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2$: est l'énergie cinétique des Électrons.
- $T_n = -\sum_i^{N_\alpha} \frac{\hbar^2}{2M} \nabla_A^2$: est l'énergie cinétique des atome.
- $V_{ee} = \frac{1}{2} \sum_i^N \sum_{j \neq i}^N \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|}$: est le potentiel d'interaction électron-électron.
- $V_{ne} = -\sum_i^N \sum_A^{N_\alpha} \frac{Z_A e^2}{|\vec{r}_i - \vec{R}_A|}$: est le potentiel d'interaction noyau-électron.

- $V_{nn} = \frac{1}{2} \sum_A^N \sum_{B \neq A}^{N_\alpha} \frac{Z_A Z_B e^2}{|\vec{R}_A - \vec{R}_B|}$: est le potentiel d'interaction noyau-noyau.

On peut écrire le hamiltonien H sous la forme :

$$H = \left[- \sum_i^N \frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 - \sum_i^{N_\alpha} \frac{\hbar^2}{2M} \nabla_A^2 + \frac{1}{2} \sum_i^N \sum_{j \neq i}^N \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} - \sum_i^N \sum_A^{N_\alpha} \frac{Z_A e^2}{|\vec{r}_i - \vec{R}_A|} + \frac{1}{2} \sum_A^N \sum_{B \neq A}^{N_\alpha} \frac{Z_A Z_B e^2}{|\vec{R}_A - \vec{R}_B|} \right] \quad (2.3)$$

Où

m : est La masse de l'électron i .

M : est La masse du noyau.

\vec{r}_i et \vec{R}_A : désigne respectivement les vecteurs positions électroniques et nucléaires.

Les indices $i = (1, \dots, N)$ et $A = (1, \dots, N_\alpha)$ sont ainsi adoptées de manière à distinguer les grandeurs électroniques des grandeurs nucléaires. L'équation de Schrödinger pourra donc être représentée sous la forme :

$$(T_e + T_n + V_{ee} + V_{ne} + V_{nn})\psi(r_1, r_2, \dots, R_1, R_2, \dots) = E\psi(r_1, r_2, \dots, R_1, R_2, \dots) \quad (2.4)$$

Le nombre des particules en interaction en physique du solide est de l'ordre du nombre d'Avogadro $\approx 10^{23}$, Ceci nécessite une solution d'un système d'équations de Schrödinger contenant un nombre d'équations différentielles simultanées de l'ordre 10^{23} . Etant difficile de résoudre ce système d'équations, soient données même dans les cas d'interactions d'un nombre de particules peu élevé. C'est pourquoi les nombreuses approches visant à résoudre cette équation font appel à quelques approximations fondamentales [15].

2.3 Les différentes approximations de l'équation de Schrödinger

2.3.1 Approximation de Born-Oppenheimer

La première approximation que nous pouvons faire a été élaborée conjointement par Born -Oppenheimer en 1927. L'approximation de Born Oppenheimer est une partie

assez centrale dans la résolution du problème du corps multiple des électrons et des noyaux dans les solides cristallins. Elle est fondée sur le fait que les électrons dont la masse est beaucoup plus faible que celles des noyaux se déplacent plus rapidement que ces dernières. Donc, nous pouvons éliminer le terme T_n des noyaux et l'énergie potentielle noyaux-noyaux V_{n-n} devient une constante qu'on peut choisir comme une nouvelle origine des énergies [16]. Le nouveau Hamiltonien est appelé l'Hamiltonien électronique H_e :

$$H_e = - \sum_i^N \frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 + \frac{1}{2} \sum_i^N \sum_{j \neq i}^N \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} - \sum_i^N \sum_A^{N_\alpha} \frac{Z_A e^2}{|\vec{r}_i - \vec{R}_A|} \quad (2.5)$$

Malgré que Cette approximation conduit à de grandes simplifications lors de la résolution de l'équation de Schrödinger pour les molécules [17] et l'hamiltonien devient plus simple mais elle resta insuffisante en raison des interactions entre les électrons qui sont très compliqué, ce qui nous obligea à recourir à des simplifications supplémentaires telles que les approximations de Hartree et Hartree-Fock [14].

2.3.2 L'approximation de Hartree

Cette approximation a été développée pour la première fois par Douglas Hartree en 1928 [19]. C'est une approche qui consiste à supposer que chaque électron se déplace de façon Indépendante dans le champ moyen créé par les autres électrons et les noyaux. Donc, le problème passe d'un système de répulsion de pair électron-électron à un problème d'une particule plongée dans un champ électrostatique moyen créé par la distribution de charge de tous les autres électrons et noyaux .Cette approximation ramène le problème à N corps en interaction à celui d'un problème d'électrons indépendants, qui permet de décrire la fonction d'onde du système électronique $\psi(r_1, r_2, \dots, r_N)$ devient comme le produit direct des fonctions d'ondes mono-électronique $\psi_i(r_i)$ [12].

$$\psi(r_1, r_2, \dots, r_N) = \psi(r_1) \cdot \psi(r_2) \dots \dots \psi(r_N) \quad (2.6)$$

L'hamiltonien s'écrit comme une somme des Hamiltonien chacun décrit le comportement d'un seul électron :

$$H = \sum_i h_i \quad (2.7)$$

$$\text{Avec : } h_i = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 + V_{ext} + V_i^H \quad (2.8)$$

- $-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2$: Énergie cinétique de l'électron.
- V_{ext} : représente à la fois le potentiel dû aux noyaux.
- V_i^H : est le potentiel de Hartree pour le $i^{ième}$ électron.

Le potentiel de Hartree pour le $i^{ième}$ électron qui remplace l'interaction électrostatique électrons-électrons avec tous les autres électrons, et il est donné par la relation suivante [12] :

$$V^H = \int d^3r' \frac{\rho(r')}{|r - r'|}, \quad (2.9)$$

. La densité d'électrons dans l'équation (2.9) est donnée par :

$$\rho_i = \sum_{j(j \neq i)}^N |\psi_j(\vec{r})|^2 \quad (2.10)$$

Le potentiel que subit l'électron dans le champ de tous les noyaux α est (l'interaction électron-noyaux) est : V_{ext}

$$V_{ext}(\vec{r}) = -Ze^2 \sum_R \frac{1}{|\vec{r} - \vec{R}|} \quad (2.11)$$

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

$$V_{eff}(\vec{r}) = V^H(\vec{r}) + V_{ext}(\vec{r}) \quad (2.12)$$

Néanmoins, cette approximation souffre de différents problèmes : Le principal défaut de la méthode de Hartree est qu'elle ne tient pas compte du principe de Pauli. Cette méthode traite les électrons comme des particules discernables et néglige la corrélation électronique et les effets d'échange. Ce qui nécessite l'appel à d'autre approche pour mieux décrire le terme responsable de cette contribution [15].

2.3.3 L'approximation de Hartree – Fock

La méthode Hartree-Fock est largement utilisée en physique atomique et physique de la matière condensée, où elle permet une solution approximative de l'équation de Schrödinger pour un système de particules multiples. Hartree-Fock est une méthode pour explorer le rôle des corrélations électroniques, basée sur le principe variationnel qui spécifie que l'énergie grand état du système donnée calculée comme valeur attendue de la fonction d'onde proposée est toujours supérieure à, ou égale à, l'énergie qui est la solution exacte de l'équation de Schrödinger. Le système étudié des électrons de N peut être décrit par la fonction d'onde ψ^{HF} composée par les spinorbitals $\varphi_i(x_i)$ de N sous la forme du déterminant de Slater [19] :

$$\psi^{HF}(x_1, x_2, \dots, x_N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \varphi_1(x_1) & \varphi_2(x_1) & \dots & \varphi_N(x_1) \\ \varphi_1(x_2) & \varphi_2(x_2) & \dots & \varphi_N(x_2) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \varphi_1(x_N) & \varphi_2(x_N) & \dots & \varphi_N(x_N) \end{vmatrix} \quad (2.13)$$

Où $\frac{1}{\sqrt{N!}}$: est le facteur de normalisation

Les spinorbitales $\varphi_i(r_i)$ sont les solutions de l'équation de Hartree-Fock:

$$F\varphi_i(x_i) = \varepsilon_i\varphi_i(x_i) \quad (2.14)$$

Où F est l'opérateur de Hartree-Fock défini pour un électron par

$$F = -\frac{\hbar^2}{2m}\nabla_i^2 + V_{ext} + V^{HF} \quad (2.15)$$

Où V^{HF} : est le potentiel de Hartree-Fock qui représente le potentiel appliqué sur l'électron i par les autres électrons. Ce potentiel s'exprime à l'aide de deux opérateurs J et K [20].

$$V^{HF} = \sum_i J_i(x_i) - K_i(x_i) \quad (2.16)$$

Avec :

$$J_i(x_1)|\varphi_j(x_1)\rangle = \left(\int \varphi_i^*(x_2) \frac{1}{|\vec{r}_2 - \vec{r}_1|} \varphi_i(x_2) dx_2 \right) |\varphi_j(x_1)\rangle \quad (2.17)$$

$$K_i(x_1)|\varphi_j(x_1)\rangle = \left(\int \varphi_i^*(x_2) \frac{1}{|\vec{r}_2 - \vec{r}_1|} \varphi_j(x_2) dx_2 \right) |\varphi_i(x_1)\rangle \quad (2.18)$$

Où :

- $J_i(x_1)$ est l'opérateur de Coulomb.
- $K_i(x_1)$ est l'opérateur d'échange.

Cette méthode néglige toute corrélation entre les positions relatives de deux électrons en dehors de celle qui introduite par la forme antisymétrique de. Elle ne peut donc traiter que des systèmes avec peu d'électrons comme des petites molécules. La méthode Hartree-Fock reste malgré tout un point de repère indispensable [15].

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

La théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) a été à l'origine essentiellement développée dans le cadre de la théorie quantique non-relativiste et dans l'approximation de Born-Oppenheimer [21]. L'équation de Schrödinger $H\psi = E\psi$ et La mécanique quantique fournissent le cadre idéal pour décrire la fonction d'onde à N électrons du système étudié $\psi(x_1, x_2, \dots, x_N)$ [22]. D'où, les N_e électrons sont remplacés par la densité électronique totale qui ne dépend que de 3 variables spatiales. Historiquement, les premières idées dans ce sens furent introduites dans les travaux de Thomas et Fermi en 1927. Dans leur modèle, les interactions électroniques sont traitées classiquement et l'énergie cinétique est calculée sur la base d'une densité électronique homogène. Notons cependant que la DFT a réellement été établie avec les théorèmes fondamentaux exacts de Hohenberg [23], et kohn en 1964 [24], qui relie l'énergie de l'état fondamental et sa densité de façon unique.

2.4.1 Les deux théorèmes de Hohenberg et kohn

La DFT a réellement débuté en 1964 par les deux théorèmes de Hohenberg et Kohn [25].

Premier théorème :

Pour tout système de particules en interaction dans un potentiel externe $V_{ext}(r)$, le potentiel est déterminé lorsque la densité $\rho(r)$ de la particule est dans son état fondamental. L'énergie totale E est écrite sous la forme [26] :

$$E(\rho) = F(\rho) + \int \rho(\mathbf{r})V_{\text{ext}}(\mathbf{r})d^3\mathbf{r} \quad (2.19)$$

Où

$$F[(\rho)] = T[(\rho)] + V_{ee}[(\rho)] \quad (2.20)$$

Avec :

$F[(\rho)]$: est une fonction universelle de la densité électronique ρ .

T : L'énergie cinétique.

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

Second théorème :

Ce théorème énonce que l'énergie d'un état fondamental non dégénéré peut être déterminée, par la densité minimisant l'énergie de l'état fondamental. on a [15]:

$$E_0 \leq E(\rho) \quad (2.21)$$

Ainsi, pour obtenir l'énergie de l'état fondamental, On va chercher à minimiser la fonctionnelle d'énergie totale du système, en appliquant le principe variationnel (minimisation de la fonctionnelle d'énergie). Alors on écrit la relation de la minimisation comme suit [14] :

$$\frac{dE[\rho(\mathbf{r})]}{d\rho(\mathbf{r})} = 0 \quad (2.22)$$

On trouve :

$$\frac{dF[\rho(\mathbf{r})]}{d\rho(\mathbf{r})} + V_{\text{ext}}(\mathbf{r}) = 0 \quad (2.23)$$

Dans cette expression les formules de l'énergie cinétique et d'échange-corrélation restent inconnues, avec toutes les propriétés d'un système défini par un potentiel externe V_{ext} peuvent être déterminées à partir de la densité électronique de l'état fondamental. L'énergie du système $E(\rho)$ atteint sa valeur minimale si la densité électronique est celle de l'état fondamental.

Il reste un problème de taille à régler, comment réécrire une formulation analytique exacte de la fonctionnelle $F[\rho]$ pour un système à N électrons interagissant ?

2.4.2 L'approximation de Kohn-Sham

En 1965, Kohn et Sham (KS) ont utilisé les propriétés variationnelles pour déterminer l'énergie de l'état fondamental et obtenir une description de la fonctionnelle. L'idée de Kohn-Sham est d'introduire un système de particules sans interaction et dont l'état fondamental est caractérisé en tout point par la même densité $\rho(r)$ que celle de l'état fondamental réel. Ceci implique des équations de particules indépendantes pour le système non interagissant, en regroupant tous les termes compliqués et difficiles à évaluer, dans une fonctionnelle d'échange-corrélation $E_{xc}[\rho]$ [27].

$$\begin{aligned} E_{KS}[\rho(r)] &= F[\rho(r)] + \int V_{ext}(r)\rho(r)d^3r \quad (2.24) \\ &= T_s[\rho(r)] + E_H[\rho(r)] + E_{xc}[\rho(r)] + \int V_{ext}(r)\rho(r)d^3r \end{aligned}$$

Où T_s : L'énergie cinétique du gaz d'électron non interagissant.

$E_{xc}[\rho(r)]$: Est une fonctionnelle additionnelle qui décrit l'interaction inter électronique appelée énergie d'échange-corrélation.

$V_{ext}(r)$: Inclut l'interaction coulombienne des avec les noyaux et celle des noyaux entre eux.

Avec :

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

Les fonctions d'onde d'une seule particule sont les N solution de l'énergie la plus basse de l'équation de kohn et sham. $(H_{KS} - \varepsilon_i)\psi_i(r) = 0$

ε_i : La valeur propre.

H_{KS} : L'hamiltonien effectif.

$$H_{KS} = -\frac{\hbar^2}{2m}\Delta_i + V_{KS} \quad (2.26)$$

$$V_{KS}(r) = V_{ext}(r) + V_H[\rho] + V_{xc}[\rho] \quad (2.27)$$

V_H : Le potentiel de Hartree donné par : $\int \frac{\rho(r')}{|r-r'|} dr'$

V_{xc} : Le potentiel d'échange et de corrélation donné par :

$$V_{xc} = V_x + V_c \quad (2.28)$$

Le potentiel d'échange -corrélation est obtenu à partir de la dérivée de l'énergie E_{xc} Par rapport à la densité :

$$V_{xc}(\vec{r}) = \frac{\partial E_{xc}[\rho(\vec{r})]}{\partial \rho(\vec{r})} \quad (2.29)$$

$$H_{KS}\psi_i(\vec{r}) = \varepsilon_i\psi_i(\vec{r}) \quad (2.30)$$

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m}\Delta_i + V_{eff}(\vec{r}) \right] \psi_i(\vec{r}) = \varepsilon_i\psi_i(\vec{r}) \quad (2.31)$$

2.5 Approximations de la fonctionnelle d'échange et corrélation

Il existe trois approches très courantes pour traiter le terme V_{xc}

2.5.1 L'approximation de la densité locale (LDA)

L'approche la plus répandue pour calculer le terme d'échange-corrélation est l'approximation de la densité Local, ou LDA [28]. Qui consiste à traiter la densité comme celle d'un gaz d'électrons homogènes pour lequel la densité électronique est constante en tout point de l'espace, c'est-à-dire que la densité varie lentement en fonction de la position [29]. La densité électronique est supposée localement uniforme, l'influence des variations de la densité autour d'un point r sur l'échange-corrélation est négligé, L'énergie d'échange et corrélation E_{xc}^{LDA} s'exprime alors de la manière suivant [30]:

$$E_{xc}^{LDA}[\rho(r)] = \int \varepsilon_{xc}^{LDA}[\rho(r)]\rho(r)dr \quad (2.32)$$

Où ε_{xc}^{LDA} est la densité d'énergie d'échange-corrélation. Seule la densité est prise en compte dans la fonctionnelle.

Cette approche découle directement du modèle du gaz homogène d'électrons. Par ailleurs, si l'on partitionne l'énergie d'échange-corrélation en deux (énergie d'échange ε_x^{LDA} et énergie de corrélation ε_c^{LDA}) telle que [37]:

$$\varepsilon_{xc}^{LDA} = \varepsilon_x^{LDA} + \varepsilon_c^{LDA} \quad (2.33)$$

2.5.2 L'approximation du gradient généralisé (GGA)

Dans le cadre de la GGA [31], Elle consiste à écrire l'énergie d'échange et de corrélation non seulement en fonction de la densité électronique $\rho(r)$ mais aussi du gradient de celle-ci $|\nabla\rho(r)|$ pour prendre en compte le caractère non uniforme du gaz d'électrons [32]. Elle s'écrit comme suit :

$$E_{xc}^{GGA}[\rho(r)] = \int f[\rho(r), |\nabla\rho(r)|] dr \quad (2.34)$$

$f[\rho(r), |\nabla\rho(r)|]$ Étant la fonction d'échange et de corrélation dépendante de la densité électronique et son gradient.

2.5.3 Méthodes de Résolution des équations de Kohn et Sham

Le choix de la base pour des fonctions d'ondes est indispensable pour la résolution des équations de Kohn-Sham que l'on peut prendre comme une combinaison linéaire d'orbitales, appelées orbitales de Kohn-Sham écrites sous la forme [33]:

$$\psi_i(r) = \sum_{\alpha=1}^M C_{i\alpha} \Phi_{\alpha}(r) \quad (2.35)$$

Où $\Phi_{\alpha}(r)$: sont les fonctions de base, $C_{i\alpha}$ sont les coefficients d'expansion de la fonction d'onde i . et M représente le nombre de fonctions de base.

La résolution des équations de Kohn-Sham pour les points de symétrie dans la première zone de Brillouin permet de simplifier les calculs. La résolution des équations de KS se fait alors d'une manière itérative en utilisant un cycle d'itérations auto-cohérent illustré par l'organigramme de la figure (II.1).

On commence par injecter la densité de charge initiale ρ , pour diagonaliser l'équation séculaire

$$(H - \varepsilon_i S) = 0 \quad (2.36)$$

Où

- H : la matrice hamiltonienne.
- S : la matrice de recouvrement.

Ensuite, la nouvelle densité de charge ρ_{out} est construite avec les vecteurs propres de cette équation séculaire en utilisant la densité de charge totale qui peut être obtenue par une sommation sur toutes les orbitales occupées (2.35).

Si les calculs ne concordent pas, on mélange les deux densités ρ_{in} et ρ_{out} de la manière suivante :

$$\rho_{in}^{i+1} = (1 - \alpha)\rho_{in}^i + \alpha\rho_{out}^i \quad (2.37)$$

i : représente la $i^{ème}$ itération et α un paramètre de mixage. Ainsi la procédure itérative peut être poursuivie jusqu'à ce que la convergence soit réalisée [32]

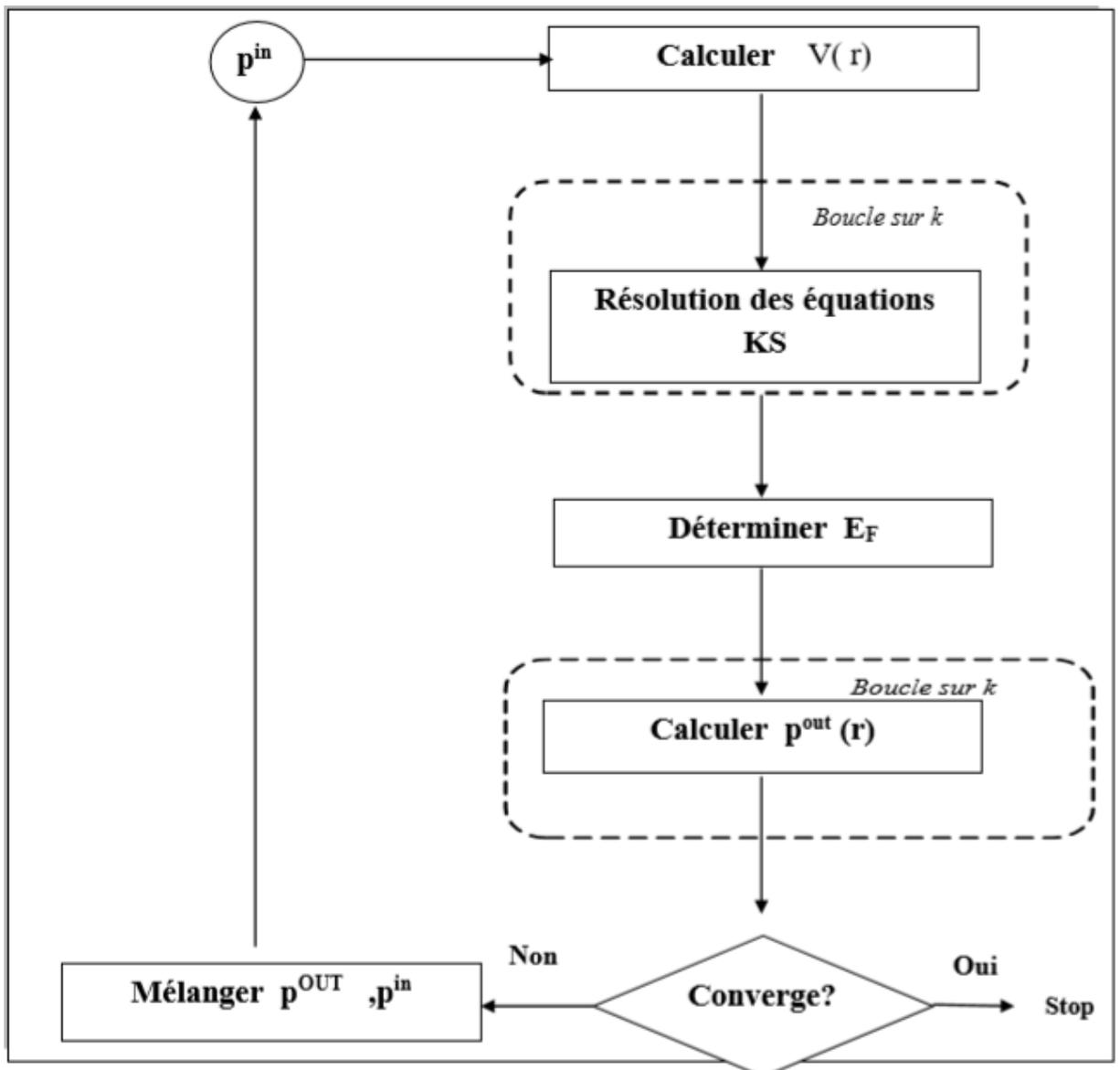


Figure 2.1 : Le cycle auto cohérent de la fonctionnelle de densité [32].

2.6 La méthode des ondes planes augmentées avec linéarisation (FP-LAPW)

La méthode FP-LAPW est principalement la méthode LAPW (Linearized Augmented Plane Wave) utilisée avec un potentiel complet qui résulte d'une modification améliorée de la méthode dite des ondes planes augmentées (APW) élaborée par Slater. Ainsi, avant de s'engager dans la description de la méthode FP-LAPW, nous devons revoir quelques aspects relevant de la méthode APW [34].

2.6.1 La méthode des ondes planes augmentées (APW)

En 1937, Slater expose la méthode APW dans son article. La méthode APW est la technique la plus populaire pour la résolution de la structure électronique en utilisant les équations de Kohn-Sham. Au voisinage d'un noyau atomique, le potentiel et les fonctions d'onde sont de la forme «MuffinTin» (MT) présentant une symétrie sphérique à l'intérieur de la sphère MT de rayon R_α . Entre les atomes le potentiel et les fonctions d'onde peuvent être considérés comme étant lisses. En conséquence, les fonctions d'ondes du cristal sont développées dans des différentes bases selon la région considérée : Solutions radiales de l'équation de Schrödinger à l'intérieur de la sphère MT et ondes planes dans la région interstitielle [35].

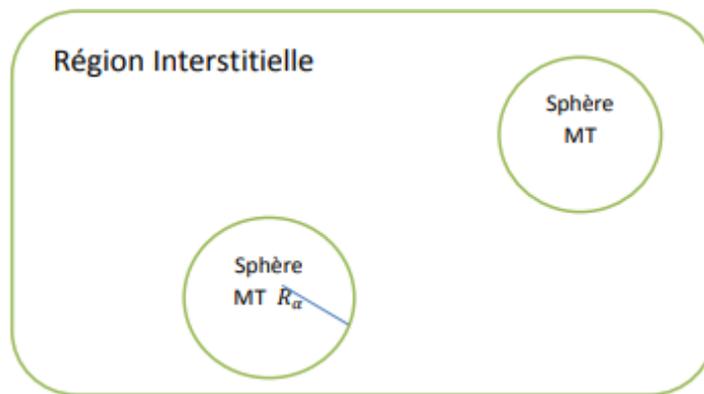


Figure 2.2 : Potentiel «Muffin-Tin» (MT) [35].

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

$$\phi(r) = \begin{cases} \frac{1}{\sqrt{\Omega}} \sum_{\mathbf{G}} c_{\mathbf{G}} e^{i(\mathbf{J}+\mathbf{k})r} & r > R_\alpha \\ \sum_{lm} A_{lm} U_l Y_{lm} & r < R_\alpha \end{cases} \quad (2.38)$$

Ω : Le volume de la cellule.

C_G et A_{lm} : les coefficients du développement en Harmoniques sphériques Y_{lm} .

La fonction $U_l(r)$ est une solution régulière de l'équation de Schrödinger pour la partie radiale qui s'écrit sous la forme :

$$\left[-\frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} + V(r) - E_l \right] r u_l(r) = 0 \quad (2.39)$$

$V(r)$: représente le potentiel muffin-tin.

E_l : représente l'énergie de linéarisation.

Cette équation définit la fonction radiale orthogonale à n'importe quel état propre du même hamiltonien qui disparaît à la frontière des sphères. Le chevauchement de ces dernières est construit à partir de :

$$(E_2 - E_1) r u_1 u_2 = u_2 \frac{d^2 u_1}{dr^2} - u_1 \frac{d^2 u_2}{dr^2} \quad (2.40)$$

Où u_1 et u_2 sont les solutions radiales aux différentes énergies E_1 et E_2 respectivement.

Slater introduit une modification à ce choix particulier de ces fonctions en notant que les ondes planes sont des solutions de l'équation de Schrödinger lorsque le potentiel est constant. Quant aux fonctions radiales, elles sont des solutions dans le cas d'un potentiel sphérique, lorsque E_1 est une valeur propre.

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.

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

$$A_{lm} = \frac{4\pi i^l}{\sqrt{\Omega} u_l(R_\alpha)} \sum_{\mathbf{G}} C_{\mathbf{G}} J_l(|\mathbf{k} + \mathbf{g}|R_\alpha) y_{lm}^*(\mathbf{k} + \mathbf{G}) \quad (2.41)$$

L'origine est prise au centre de la sphère, et les coefficients A_{lm} sont déterminés à partir de ceux des ondes planes $C_{\mathbf{G}}$. Les paramètres d'énergie propre E_l sont appelés les coefficients variationnels de la méthode APW. Les fonctions individuelles, étiquetées par \mathbf{G} deviennent ainsi compatibles avec les fonctions radiales dans les sphères, et on obtient alors des ondes planes augmentées (APWs).

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

La méthode APW, ainsi construite, présente quelques difficultés liées à la fonction $U_l(R_\alpha)$ qui apparaît au dénominateur de l'équation. En effet, suivant la valeur du paramètre E_l , la valeur de $U_l(R_\alpha)$ peut devenir nulle à la surface de la sphère MT, entraînant une séparation des fonctions radiales par rapport aux fonctions d'onde plane. Afin de surmonter ce problème plusieurs modifications à la méthode APW ont été apportées, notamment celles proposées par Koelling et par Andersen. La modification consiste à représenter la fonction d'onde $\psi(r)$ à l'intérieur des sphères par une combinaison linéaire des fonctions radiales $U_l(r)$ et de leurs dérivées par rapport à l'énergie $\dot{U}(r)$, donnant ainsi naissance à la méthode FP-LAPW [36].

2.6.2 Principe de la méthode FP-LAPW

Dans la méthode FP-LAPW, les fonctions de base dans les sphères MT sont des combinaisons linéaires des fonctions radiales $U_l(r)Y_{lm}(r)$ et de leurs dérivées $\dot{U}_l(r)Y_{lm}(r)$ par rapport à l'énergie. Les fonctions U_l sont définies comme dans la méthode APW et la fonction $\dot{U}_l(r)Y_{lm}(r)$ doit satisfaire la condition suivante [37] :

$$\left\{ -\frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} + V(r) - E_i \right\} r\dot{U}_l(r) = rU_l(r) \quad (2.42)$$

Dans le cas non relativiste, ces fonctions radiales U_l et \dot{U}_l assurent, à la surface de la sphère MT, la continuité avec les ondes planes de l'extérieur. Alors, les fonctions

d'onde ainsi augmentées deviennent les fonctions de base (LAPW s) de la méthode FP-LAPW:

$$\varphi(r) = \begin{cases} \frac{1}{\sqrt{\Omega}} \sum_G C_G e^{i(G+K)r} & r > R_\alpha \\ \sum_{lm} [A_{lm} U_l(r) + B_{lm} \dot{U}_l(r)] Y_{lm}(r) & r < R_\alpha \end{cases} \quad (2.43)$$

Où les coefficients B_{lm} correspondent à la fonction U_l et sont de même nature que les coefficients A_{lm} . Les fonctions LAPWs sont des ondes planes uniquement dans les zones interstitielles comme dans la méthode APW. a l'intérieur des sphères, les fonctions LAPWs sont mieux adaptées que les fonctions APWs. En effet, si E_l diffère un peu de l'énergie de bande E , une combinaison linéaire reproduira mieux la fonction radiale que les fonctions APWs.

Par conséquent, la fonction U_l peut être développée en fonction de sa dérivée \dot{U}_l et de l'énergie E_l .

$$U_l(E, r) = U_l(E_l, r) + (E - E_l) \dot{U}_l(E, r) + O[(E - E_l)^2] \quad (2.44)$$

Où $O[(E - E_l)^2]$ représente l'erreur quadratique énergétique.

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

Takeda et Kubler ont proposé une généralisation de la méthode LAPW dans laquelle N fonctions radiales et leurs $(N-1)$ dérivées sont utilisées. Chaque fonction radiale possédant son propre paramètre E_{li} de sorte que l'erreur liée à la linéarisation soit évitée. On retrouve la méthode FP-LAPW standard pour $N=2$ et E_{l1} proche de E_{l2} , tandis que pour $N>2$ les erreurs peuvent être diminuées. Malheureusement, l'utilisation de dérivées d'ordre élevé pour assurer la convergence nécessite un temps de calcul beaucoup plus grand que dans la méthode FP-LAPW standard. Singh a modifié cette approche en ajoutant des orbitales locales à la base sans augmenter l'énergie de cut-off des ondes planes [37].

2.6.3 Les rôles des énergies de linéarisation (E_l)

Les fonctions U_l et \dot{U}_l sont orthogonales à n'importe quel état de cœur strictement limité à la sphère MT. Mais cette condition n'est satisfaite que dans le cas où il n'y a pas d'états de cœur avec le même l , et, par conséquent, on prend le risque de confondre les états de semi-cœur avec les états de valence. Ce problème n'est pas traité par la méthode APW, alors que le non orthogonalité de quelques états de cœur dans la méthode FP-LAPW exige un choix délicat de E_l . Dans ce cas, on ne peut pas effectuer le calcul sans modifier E_l .

La solution idéale dans de tels cas est d'utiliser un développement en orbitales locales. Cependant, cette option n'est pas disponible dans tous les programmes, et, dans ce cas, on doit choisir un rayon de la sphère le plus grand possible.

Finalement, il faut remarquer que les divers E_l devraient être définis indépendamment les uns des autres. Les bandes d'énergie ont des orbitales différentes. Pour un calcul précis de la structure électronique, E_l doit être choisi le plus proche possible de l'énergie de la bande si la bande a le même l [37].

2.6.4 Le code Win2k

Le programme WIEN2K est le programme utilisé dans ce travail [38] développé par Peter Balha et Karlheinz Schwartz de l'institut de chimie des matériaux d'Université Technique de Vienne. Ce code a été distribué pour la première fois en 1990. Les versions suivantes ont été WIEN93, WIEN97 [39], Wien2k (version 19) [40].

Le code Wien2k consiste de plusieurs programmes indépendants liés par le CSHELL SCRIPT. Le rôle des différents programmes est montré sur la figure (II.18) Le calcul se fait en trois étapes [41]:

1.1 Initialisation :

Elle consiste à construire par la configuration spatiale (géométrie), les opérations de symétrie, les densités de départ, le nombre de points spéciaux nécessaires à l'intégration dans la zone irréductible de Brillouin...etc. Toutes ces opérations sont effectuées grâce à une série de petits programmes auxiliaires qui génèrent:

- ❖ **NN** : Ce programme utilise le fichier case.struct dans lequel les positions atomiques dans la cellule unitaire sont spécifiées, calcule les distances voisines les plus proches de tous les atomes, et vérifie que les sphères atomiques correspondantes (rayons) ne se chevauchent pas [38].
- ❖ **LSTART** : ce programme est génère les densités atomiques et, détermine comment les différentes orbitales sont traitées dans le calcul de la structure de bande, comme des états du cœur avec ou sans orbitales locales.
- ❖ **SYMMETRY** : il permet de générer les densités atomiques et, détermine comment les différentes orbitales sont traitées dans le calcul de la structure de bande, comme des états du cœur avec ou sans orbitales locales.
- ❖ **KGEN** : génère une maille de points 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 cœur et les densités.
- ❖ **MIXER** : Mélange les densités d'entrée et de sortie [55].

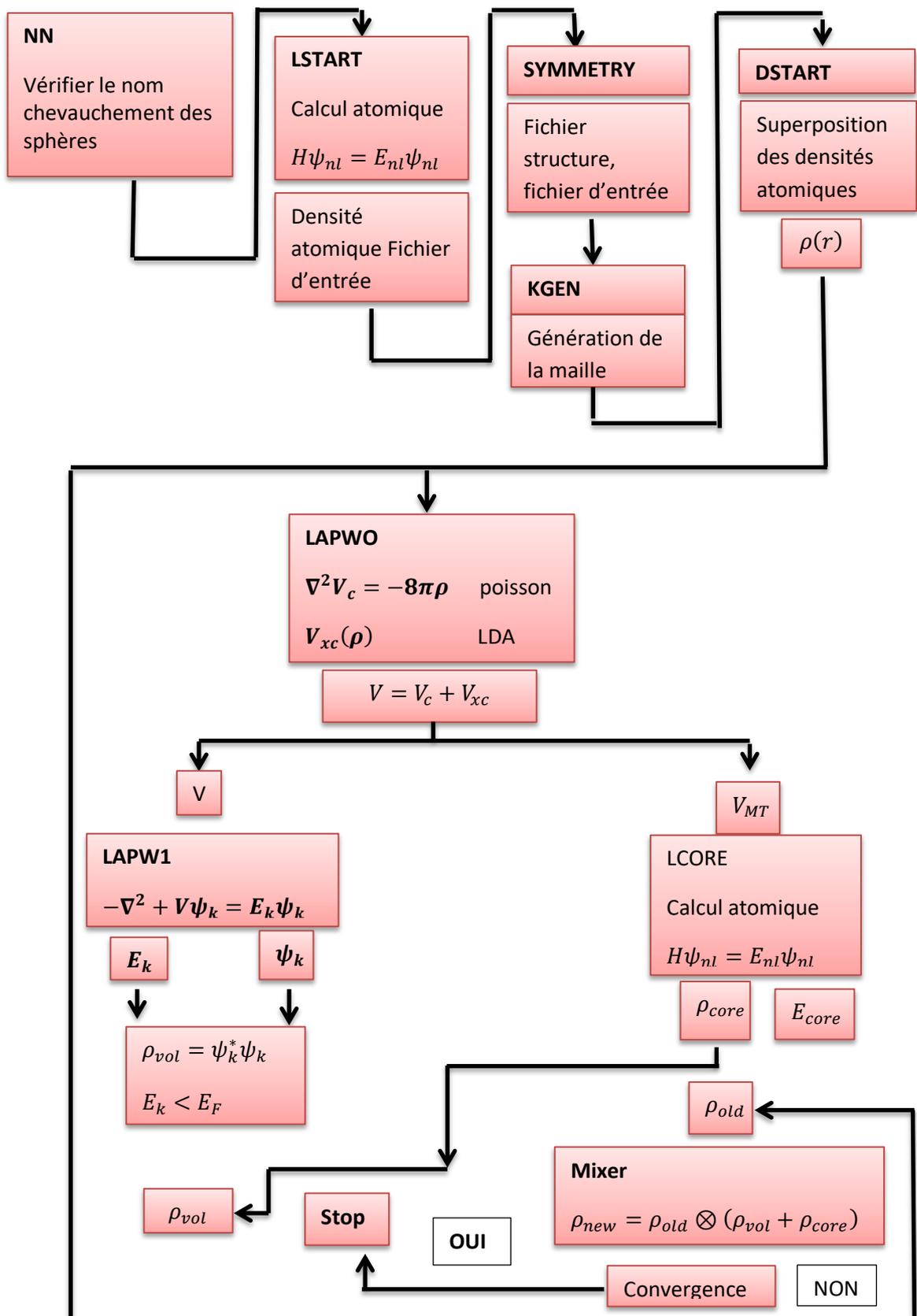


Figure 2.3 : L'organigramme des programmes du code Win2K.

Chapitre 3

Résultats et discussions

3.1 Détails de calculs

Dans le présent travail, nous avons étudié les propriétés électroniques à pression normal et sous pression hydrostatique des matériaux Li_3Sb et Li_3Bi on a utilisé la méthode des ondes planes augmentées linéarisées avec un potentiel total (FP-LAPW) [38] implémentée dans le code Wien2K [47], nous avons utilisé (pour traiter les effets de corrélation d'échange) l'approximation de la densité locale (LDA) paramétrée par Perdew et Wang [48] et l'approximation du gradient généralisé (WC-GGA) paramétrée par Wu-Cohen (2006) [49].

La valeur du rayon Muffin-tin $R_{MT} = 2.5$ pour les atomes (Sb, Bi) et $R_{MT} = 2.2$ pour l'atome de Li où R_{MT} est le rayon moyen des sphères muffin-tin

La convergence des cycles auto cohérents (self-consistent) n'est atteinte que lorsque l'énergie totale est stable à 0,01 mRy .

Les configurations électroniques $Li : (2s^1)$, $Sb : (4d^{10}5s^25p^3)$, $Bi : (5d^{10}6s^26p^3)$ ont été explicitement traités comme des états électroniques de valence.

3.2 La structure cristallographique

Les deux matériaux Li_3Sb , Li_3Bi sont des semi-conducteurs de la forme générale A_3B ($A = Li$, $B = Sb, Bi$) se cristallisent dans une structure cubique à face centrée, leur groupe d'espace est $Fm\bar{3}m$ (#225).

Les anions Sb, Bi occupent le premier sous-réseau (le site a (0, 0,0),

L'atome Li_1 occupe le troisième sous-réseau (le site a (0.5, 0.5, 0.5)).

L'atome Li_2 occupe le deuxième et le quatrième sous-réseaux (les sites \pm a (0.25, 0.25, 0.25)). Donc, il existe deux types de cations différents dans cette structure, [6]

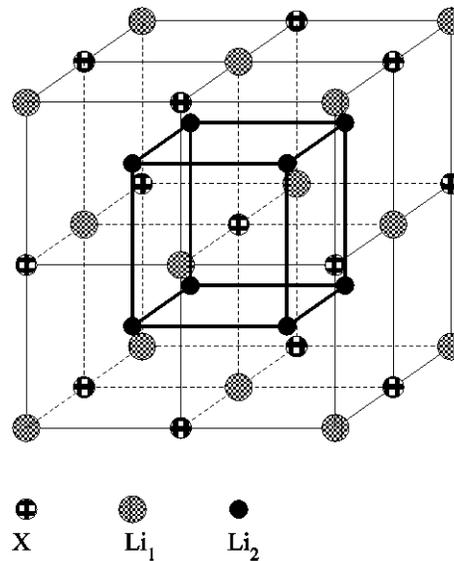


Figure 3.1: la structure cristalline du composé Li_3X ($X = Sb, Bi$).

3.3 Test de convergence

Avant d'entamer les calculs des propriétés sous pression, nous calculons l'énergie totale pour chaque valeur du nombre de point, et pour bien choisir les paramètres de calcul nous avons effectué des tests de convergence de l'énergie totale E_{tot} des composés Li_3Sb et Li_3Bi en fonction de nombre de points k dans la première zone de Brillouin et en fonction de $R_{MT} K_{max}$ (R_{MT} est le plus petit rayon des sphères muffin-tin et K_{max} représente le plus grand vecteur d'onde dans l'extension des ondes planes décrivant la région interstitielle).

3.3.1 Test de convergence du nkpt

Premièrement, nous fixons la valeur de $R_{MT} K_{max}$ égale à 8, les valeurs du nombre de points K (nkpt) sont variées de $(3 \times 3 \times 3)$ à $(12 \times 12 \times 12)$, et en utilisant les paramètres du réseau expérimentaux ($a_{Li_3Sb} = 6.57 \text{ \AA}$, $a_{Li_3Bi} = 6.722 \text{ \AA}$) [5, 43].

Pour chacun de ces deux matériaux les calculs effectués par les deux approximations (LDA) et (GGA), nous calculons, ainsi l'énergie totale et nous traçons la courbe de variation de l'énergie totale en fonction des valeurs du nombre des points K .

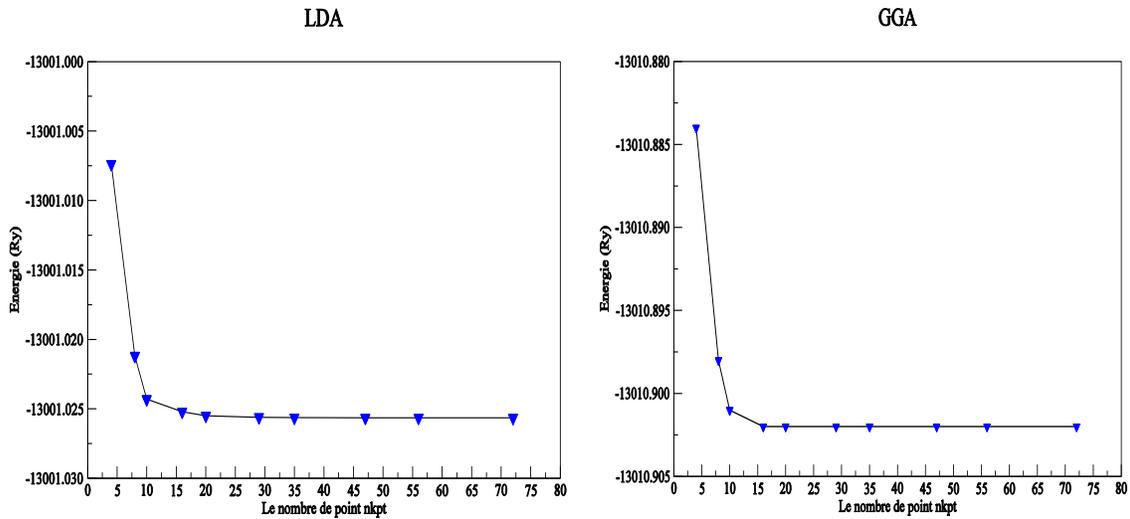


Figure 3.2: La variation de l'énergie totale de Li_3Sb en fonction du nombre de point (nkpt).

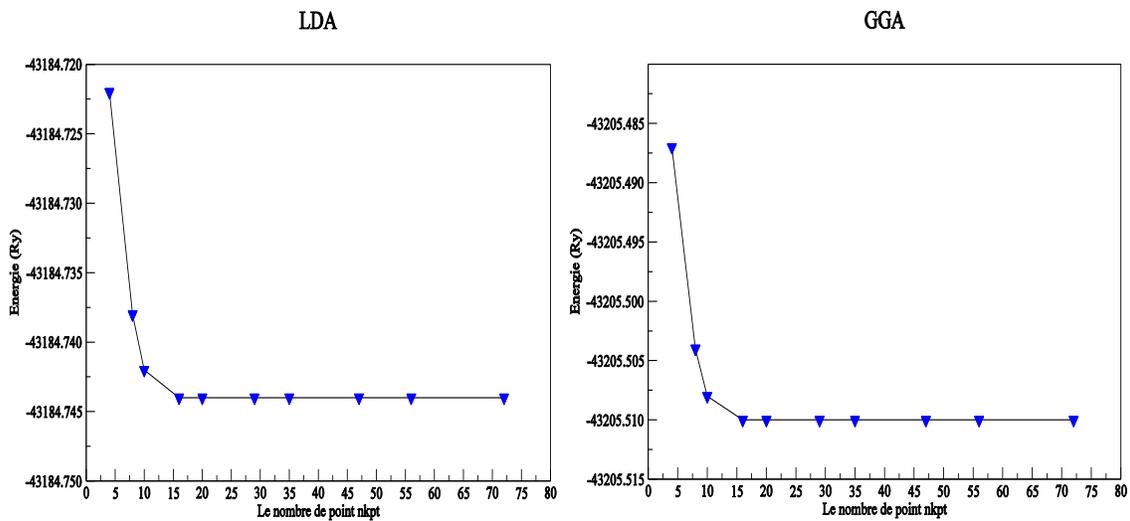


Figure 3.3: La variation de l'énergie totale de Li_3Bi en fonction du nombre de point (nkpt).

A partir de ces courbes, le nombre de point convenable pour notre étude est une grille de $(10 \times 10 \times 10)$ points c'est à dire 47 points dans la première zone irréductible de Brillouin pour les deux matériaux Li_3Sb , Li_3Bi pour les deux approximations (LDA) et (GGA).

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

Pour déterminer la valeur de $R_{MT} K_{max}$ on fixe la valeur du nombre du point égale à 1000 et nous varions les valeurs de $R_{MT} K_{max}$ de 6.5 à 11 avec le pas 0.5. Pour chacune de ces valeurs nous calculons l'énergie totale.

Les résultats de la variation de l'énergie en fonction de $R_{MT} K_{max}$ sont représentés dans les graphes suivants :

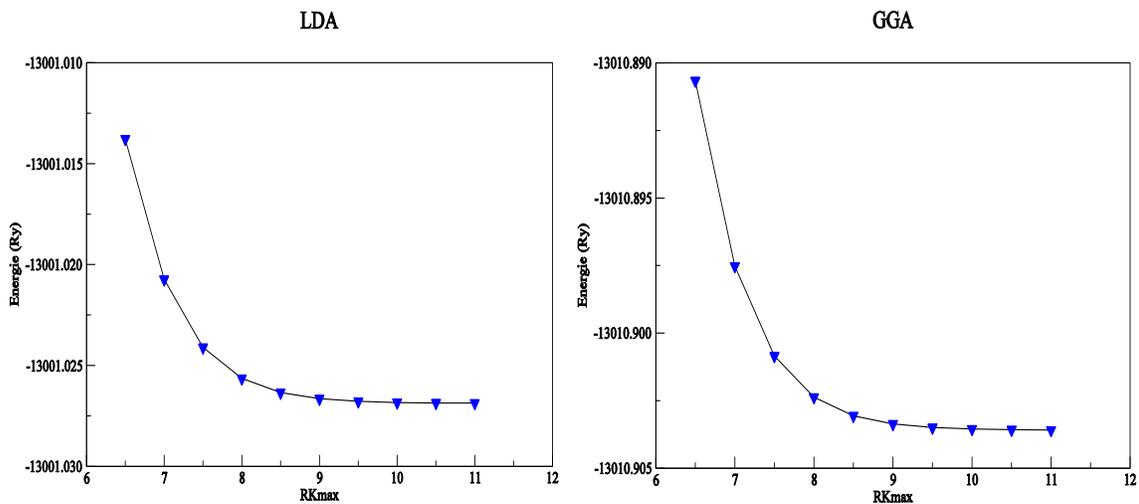


Figure 3.4: La variation de l'énergie totale de Li_3Sb en fonction du $R_{MT} \cdot K_{max}$.

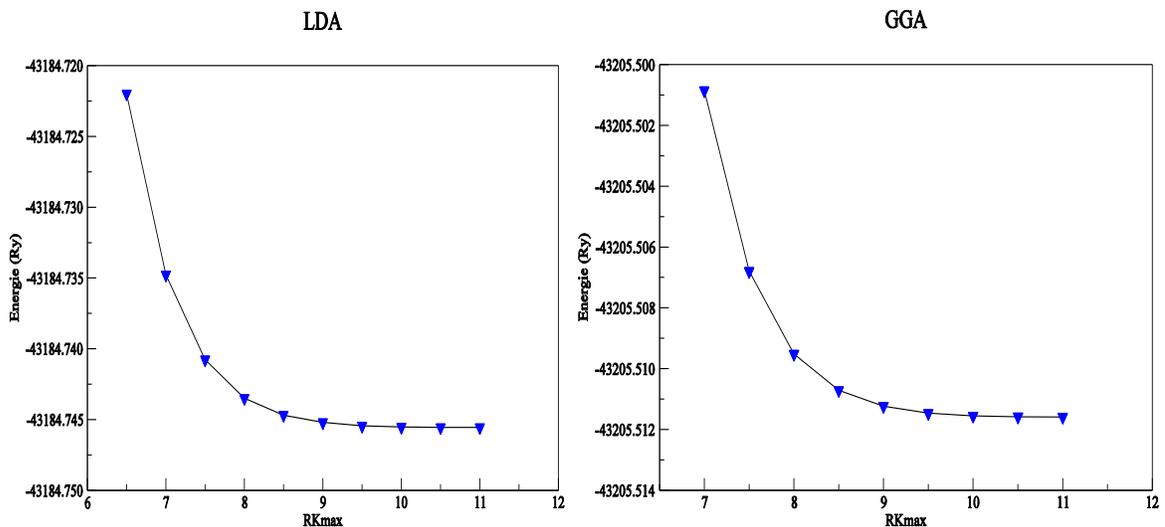


Figure 3.5: La variation de l'énergie totale de Li_3Bi en fonction du $R_{MT} \cdot K_{max}$.

Ces courbes montrent que l'énergie totale converge à (-13010.901 Ry) lorsque la valeur de $R_{MT} K_{max}$ égale 10 pour les deux matériaux Li_3Sb , Li_3Bi et pour les deux approximations (LDA) et (GGA).

Les paramètres utilisés dans nos calculs sont donnés dans le tableau suivant :

Tableau 3.1: les paramètres utilisés dans le calcul pour le Li_3Sb et Li_3Bi

Composé	$R_{MT} K_{max}$	Nkpts
Li_3Sb	10	1000
Li_3Bi		(47)

3.4 Propriétés structurales

La détermination des propriétés structurales d'un matériau à étudier est une première étape fondamentale dans tout calcul, leur détermination nous donne plus d'informations sur les propriétés du matériau à étudier, et ceci avant d'accéder aux autres propriétés électroniques sous pression.

Pour déterminer les propriétés structurales de l'équilibre statique tel que le paramètre de maille a_0 , le module de compressibilité B (Bulk modulus) et sa dérivé par rapport à la pression B' . Nous avons effectué à l'aide du code Wien2K un calcul self-consistent de l'énergie totale pour différentes valeurs du volume de la maille élémentaire. Les résultats de l'énergie ainsi obtenus ont été ensuite interpolés par l'équation d'états de Murnaghan [44] donnée par :

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

Où E_0 , B et V_0 sont respectivement l'énergie totale, le module de compressibilité et le volume de la maille élémentaire à l'équilibre.

Le module de compressibilité est évalué au minimum de la courbe $E_T(V)$ par la relation (3.2) suivante :

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

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

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

Les variations de l'énergie totale en fonction du volume pour les deux matériaux sont représentées dans les figures (3.6, 3.7).

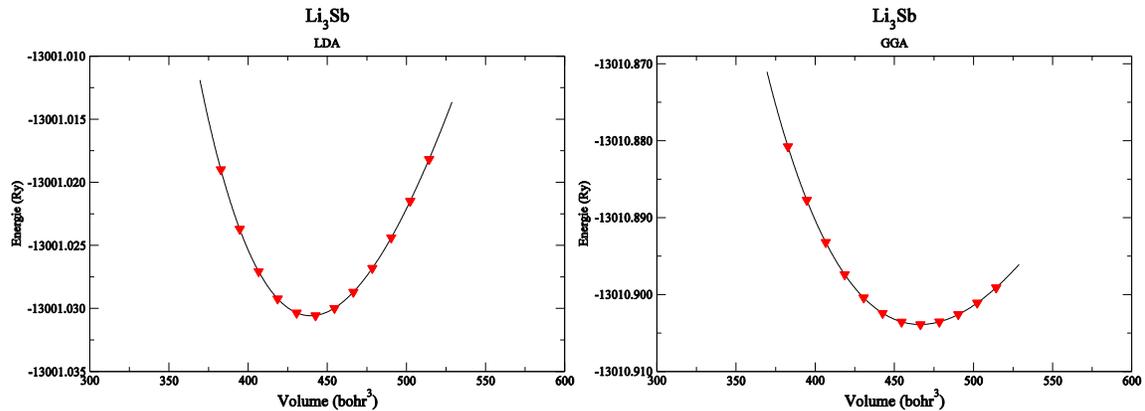


Figure 3.6: Variation de l'énergie totale en fonction du volume de la maille élémentaire pour Li_3Sb en utilisant (LDA) et (GGA).

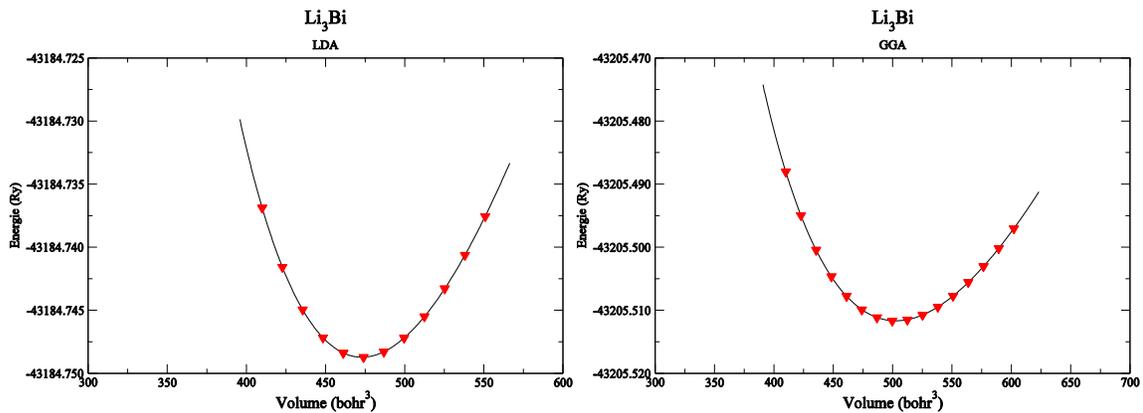


Figure 3.7: Variation de l'énergie totale en fonction du volume de la maille élémentaire pour Li_3Bi en utilisant (LDA) et (GGA).

Les propriétés structurales au voisinage de l'équilibre statiques tel que la constante du réseau à l'équilibre a_0 , le module de compressibilité à pression nulle B et la dérivé du module de compression par rapport à la pression B' sont rassemblés dans le tableau (3.2).

Nous avons ainsi inclus dans ce tableau les résultats théoriques rapportés dans les références [44, 5,45] et les données expérimentales [46] pour faciliter la comparaison avec nos résultats.

D'après ce tableau, nous remarquons que les résultats de calculs des paramètres structuraux obtenus par l'approximation (*GGA*) sont plus proches aux valeurs expérimentales [5, 43] et calculées [6] que ceux calculés par (*LDA*). Les erreurs relatives sont (2.78% (*LDA*), 0.86% (*GGA*) pour Li_3Sb et (2.64% (*LDA*), 0.63% (*GGA*) pour Li_3Bi .

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

Matériaux	Paramètres	<i>LDA</i>	<i>GGA</i>	Autres calculs	Expérimental
Li_3Sb	a_0	6.387	6.513	6.485 ¹ ,6.497 ² , 6.562 ¹ , 6.524 ³	6.57 _{exp} ⁴
	B	37.126	33.244	34.72 ¹ ,34.4 ² , 32.90 ¹ , 33.724 ³	
	B'	3.887	3.842	3.98 ¹ , 3.967 ³	
Li_3Bi	a_0	6.544	6.679	6.652 ¹ , 6.738 ¹ , 6.688 ³	6.722 ⁴
	B	32.914	29.343	30.27 ¹ ,28.48 ¹ , 29.772 ³	
	B'	3.910	3.844	4.14 ¹ , 4.028 ³	

¹Ref[6]. ²Ref[5]. ³Ref[9]. ⁴Ref[43]

Les figures (3.8, 3.9) montrent la variation du volume en fonction de la pression hydrostatique.

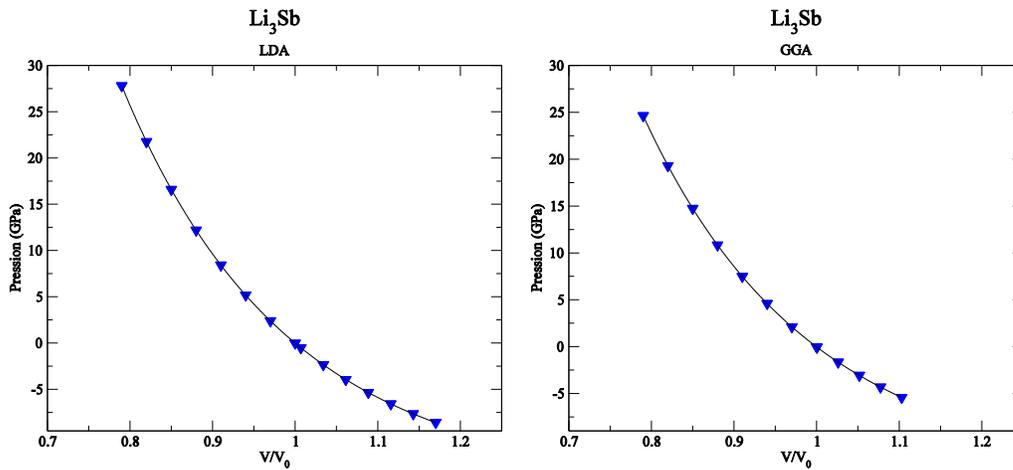


Figure 3.8 : L'équation d'état $p(v)$ de composé Li_3Sb en utilisant (LDA) et (GGA).

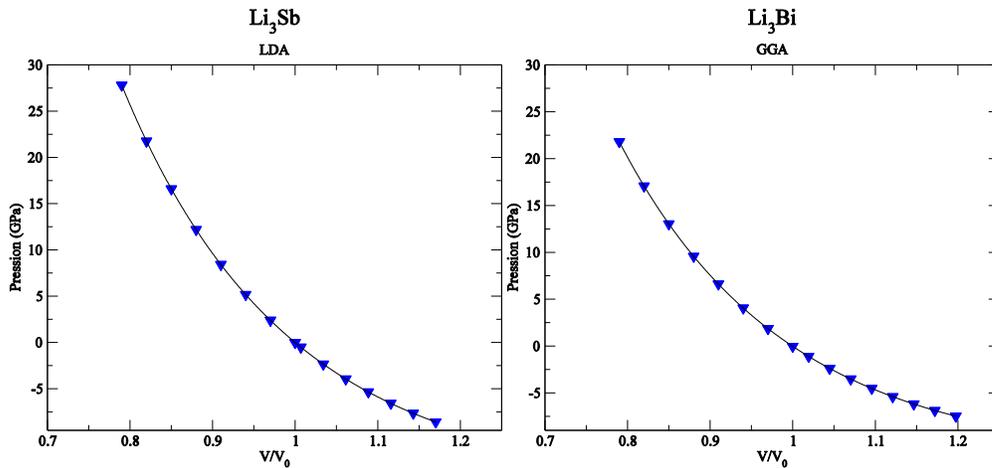


Figure 3.9 : L'équation d'état $p(v)$ de composé Li_3Bi en utilisant (LDA) et (GGA).

3.5 Propriétés électroniques sous l'effet de la pression

L'étude des propriétés électroniques d'un matériau prennent une place très importante du fait qu'elles nous permettent d'analyser et de comprendre la nature des liaisons qui se forment entre les différents éléments qui entrent dans la composition de ce matériau. Par la suite les différents phénomènes qui entrent en jeu pour la définition de ces propriétés physiques comprennent les structures de bandes, les densités d'états et les densités de charge électronique ; ainsi la valeur de l'énergie séparant le maximum de la bande de valence et le minimum de la bande de conduction dite "gap d'énergie".

Lorsqu'un matériau est destiné à une application technologique, il devient nécessaire d'étudier son comportement sous l'effet des perturbations externes telles que; la pression et la température. En outre, l'invention de la cellule à enclumes de diamant a permis l'étude des propriétés des solides sous l'effet des hautes pressions.

Dans ce travail nous avons étudié l'effet de la pression hydrostatique sur les états électroniques, en se limitant à des faibles pressions afin d'éviter les transitions de phase et de conserver la structure cristalline.

Les structures de bande d'énergie sous pression normale et sous une pression hydrostatique pour les deux composés étudiés Li_3Sb et Li_3Bi pour les deux approximations *LDA* et *GGA* avec la densité d'état à droite sont illustrées sur les figures (3.10–3.13). Sur ces figures les bandes de valence sont alignées arbitrairement.

D'après ces figures, il est clair que les niveaux d'énergie sont affectés par la pression ; ils varient d'une façon compliquée. Les niveaux d'énergie de valence diminuent, pendant que ceux de conduction augmentent.

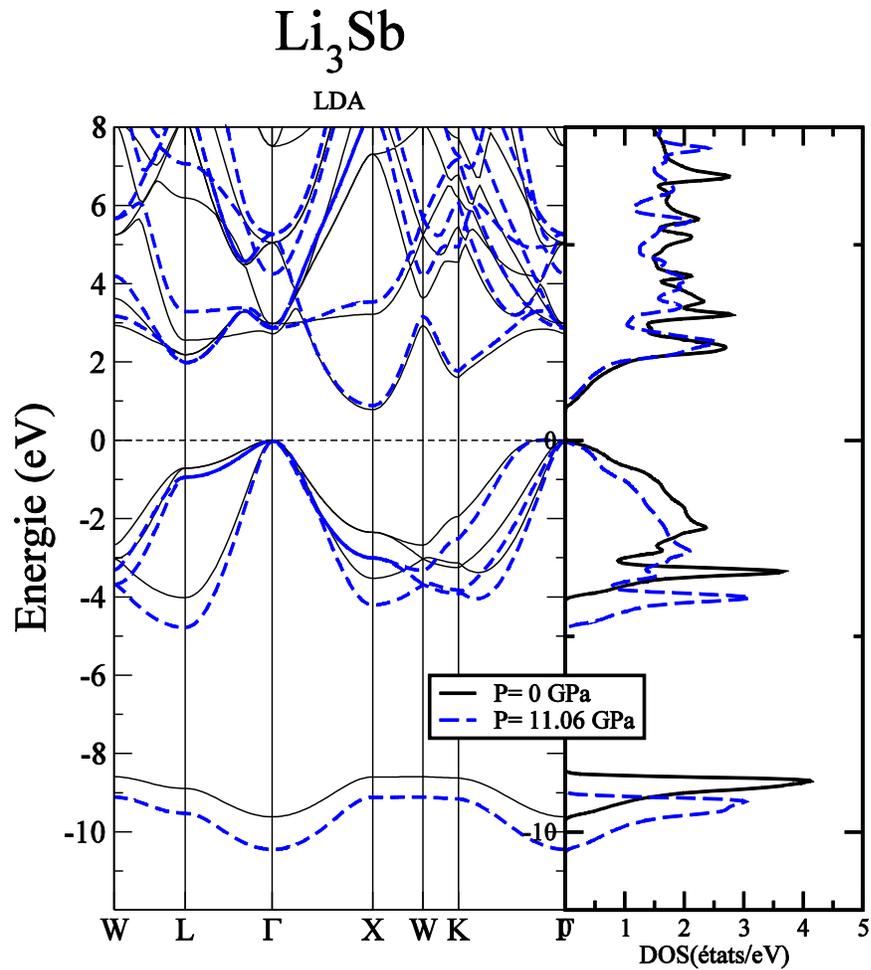


Figure 3.10 : La structure de bandes (à gauche) et la densité d'états totales (à droite) à pression normale et sous pression finie pour Li_3Sb en utilisant (LDA).

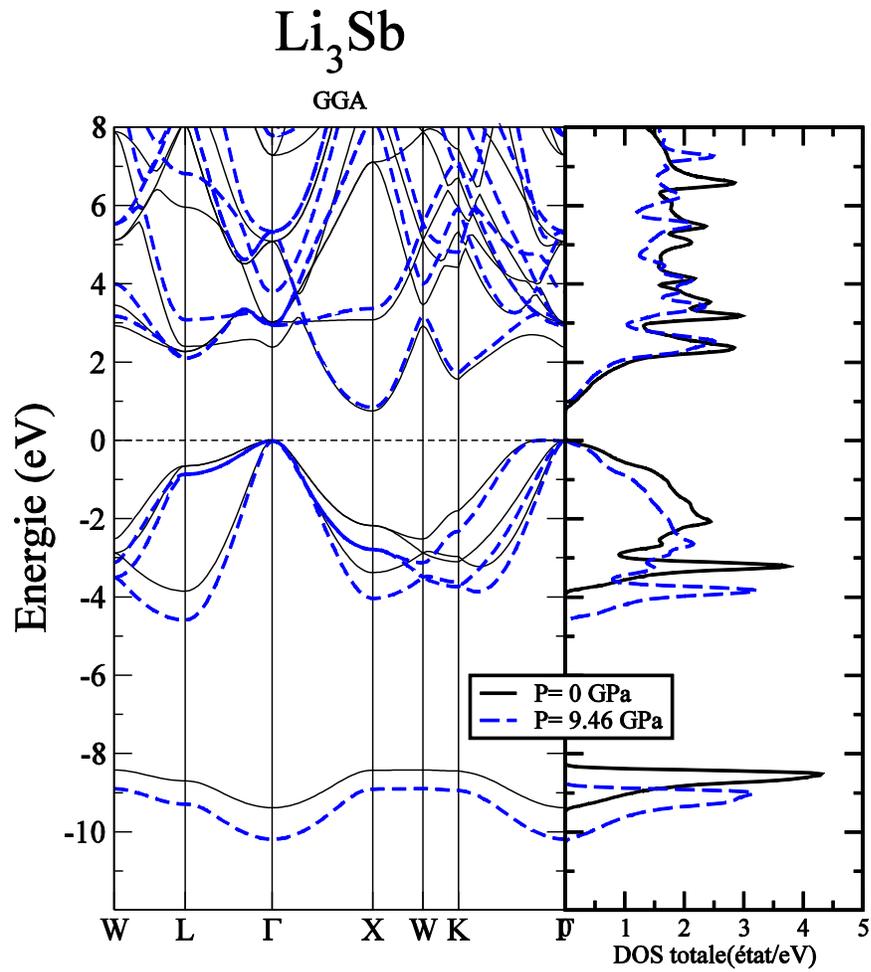


Figure 3.11 : La structure de bandes (à gauche) et la densité d'états totales (à droite) à pression normale et sous pression finie pour Li_3Sb en utilisant (GGA).

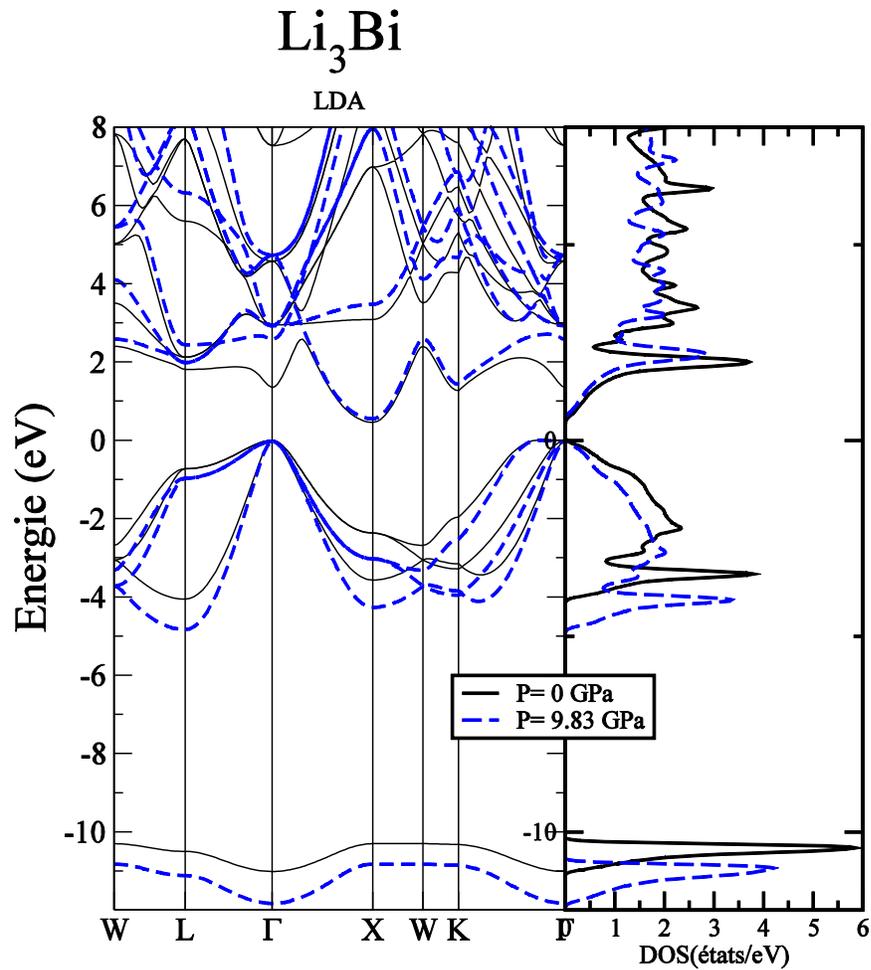


Figure 3.12 : La structure de bandes (à gauche) et la densité d'états totales (à droite) à pression normale et sous pression finie pour Li_3Bi en utilisant (LDA).

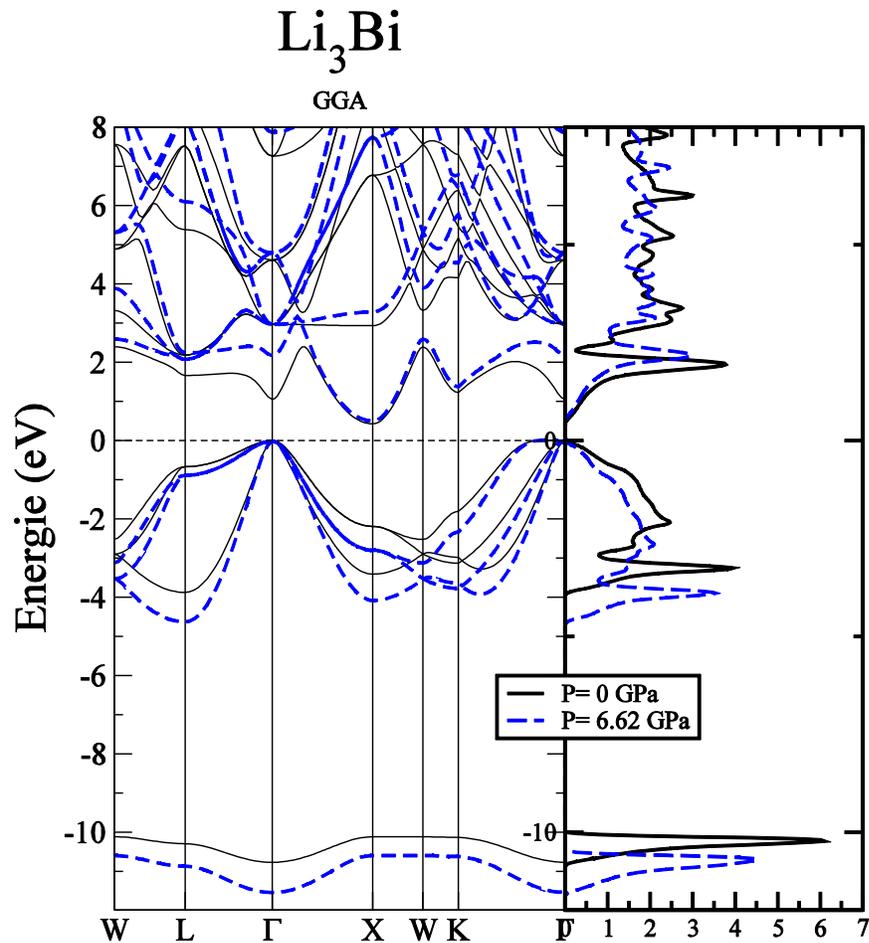


Figure 3.13 : La structure de bandes (à gauche) et la densité d'états totales (à droite) à pression normale et sous pression finie pour Li_3Bi en utilisant (GGA).

Au niveau de la plus basse bande d'énergie autour de (-9eV) pour Li_3Sb et (-10.5eV) pour Li_3Bi , on remarque un léger élargissement de la bande qui entraîne la diminution de la valeur du pic de la densité d'état.

Au niveau des hautes bandes de valence (0,-4.5) eV nous remarquons un décalage vers le bas.

Les deux composés (Li_3Sb , Li_3Bi) reste toujours à gap indirect ($\Gamma \rightarrow X$)

Les valeurs des gaps ($\Gamma \rightarrow X$) ne varient pas en fonction de la pression car le minimum la première bande de conduction ne s'affecte pas par l'application d'une pression au point X

3.5.1 Variation des gaps

Afin d'examiner l'effet de la pression sur les valeurs du gap d'énergie pour les composés étudiés, les gaps aux points de haute symétrie sont variés en fonction de la pression. Les résultats obtenus de la variation des gaps directs et indirects sont illustrés sur les figures (3.14, 3.15); il est bien clair que ces variations sont non linéaires. Les valeurs obtenues sont ajustées au polynôme quadratique :

$$E(p) = E_0 + a_p p + b_p p^2 \quad (3.4)$$

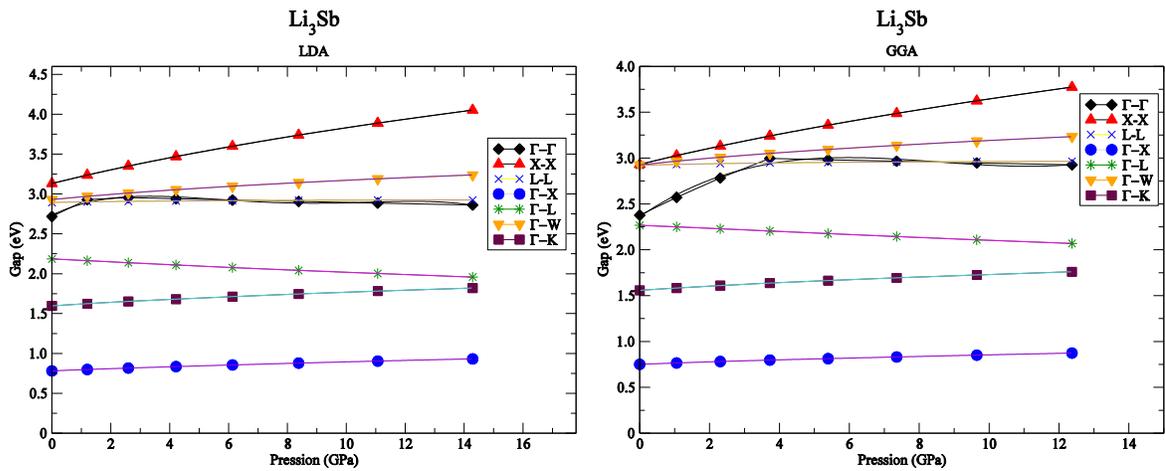


Figure 3.14 : Variation des gaps en fonction de la pression pour Li_3Sb en utilisant (LDA) et (GGA) .

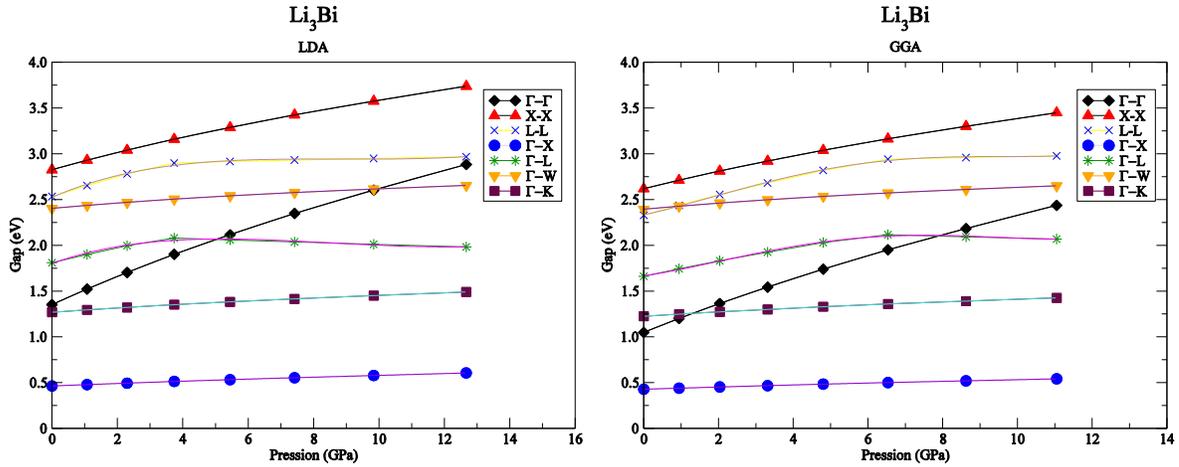


Figure 3.15: Variation des gaps en fonction de la pression pour Li_3Bi en utilisant (LDA) et (GGA) .

Pour Li_3Sb

Les transitions indirectes à partir du point Γ qui est le sommet de la haute bande de valence vers les points de haute symétrie (X, W, K) dans la première bande de conduction sont presque inchangées ce qui explique les valeurs faibles des coefficients de la pression représentés dans le tableau (3.3).

Par contre celle de la transition indirect $\Gamma \rightarrow L$ est décroissante ce qui explique la valeur négative du coefficient de la pression $a_p^{\Gamma \rightarrow L}$

La courbe de la transition directe $X \rightarrow X$ est décroissante avec un coefficient $a_p^{X \rightarrow X}$ positif tandis que celle de la transition $L \rightarrow L$ est constante et le coefficient $a_p^{L \rightarrow L}$ est très petit

L'allure de la courbe de la variation du gap direct $\Gamma \rightarrow \Gamma$ présente une courbure à partir de la valeur 4GPa de la pression, ce comportement a été observé par L.kalarasse et al [8] l'étude de l'effet de la pression sur des matériaux de la même famille c'est à dire des composés à base des éléments du premier et cinquième groupes de type DO_3 pour expliquer ce comportement elle a donné les caractères de la charge partielle dans les sphères muffin-tin aux points de haute symétrie Γ , X et L de la première bande de valence et les deux premières bandes de conduction à pression normale et sous une pression hydrostatique. Elle a trouvé que les niveaux d'énergie de bande de conduction remontent au point L et descendent aux points

Γ et X ; La deuxième bande de conduction à pression nulle devient la première au point Γ pour Cs_3Sb et KCs_2Sb et le caractère de bande change de s à d

Le comportement observé pour nos matériaux est similaire pour le Li_3Sb au niveau du point Γ les deux première bandes de conduction s'inversent.

Pour Li_3Bi

L'allure des courbes de variation des valeurs des transitions indirectes ($\Gamma \rightarrow X, \Gamma \rightarrow W, \Gamma \rightarrow K$) sont similaire à celles du composé Li_3Sb table (3.3)

la première bande de conduction qui est un peu localisée s'élargie et se chevauche avec la deuxième bande de conduction aux point L et Γ .

Les transitions directs $\Gamma \rightarrow \Gamma$ et $X \rightarrow X$ augmentent en fonction de la pression, par contre les transitions directe et indirecte à partir du point L sont non linéaires.

Les valeurs des coefficients de la pression sont regroupées dans le tableau (3.4)

Table 3.3 : Les coefficients de pression des gaps ; a_p ($MeV/kbar$), b_p ($MeV/kbar^2$), et les gaps énergétiques E (eV) pour Li_3Sb en utilisant (LDA) et (GGA) .

		$\Gamma \rightarrow \Gamma$	$\Gamma \rightarrow X$	$\Gamma \rightarrow L$	$\Gamma \rightarrow W$	$\Gamma \rightarrow K$	$L \rightarrow L$	$X \rightarrow X$
<i>LDA</i>	a_p	17.797	1.5086	-1.7827	3.5653	2.4008	0.7288	9.1070
	b_p	-0.4406	-7.3665	-2.0088	-1.8735	-1.1908	-9.1747	-3.034
	E	2.7344	0.78159	0.21849	0.2929	0.1597	0.2893	0.3131
<i>GGA</i>	a_p	26.011	1.5635	-1.5047	4.1604	2.6167	1.1083	9.4902
	b_p	-0.3269	-1.1229	-6.4239	-2.6270	-1.6798	-1.4455	-3.6873
	E	2.3606	0.75053	0.22663	0.2925	0.1557	0.2930	0.2920

Table 3.4 : Les coefficients de pression des gaps ; a_p ($MeV/kbar$), b_p ($MeV/kbar^2$), et les gaps énergétiques $E(eV)$ pour Li_3Bi en utilisant (LDA) et (GGA) .

		$\Gamma \rightarrow \Gamma$	$\Gamma \rightarrow X$	$\Gamma \rightarrow L$	$\Gamma \rightarrow W$	$\Gamma \rightarrow K$	$L \rightarrow L$	$X \rightarrow X$
LDA	a_p	16.285	1.424	12.587	3.209	2.507	15.477	10.022
	b_p	-4.812	-2.824	-0.190	-1.518	-8.824	-0.200	-3.328
	E	1.3527	0.463	0.180	0.240	0.126	0.252	0.282
GGA	a_p	16.331	1.167	6.135	3.600	2.476	9.146	10.189
	b_p	-4.554	2.351	0.140	-1.562	-5.774	0.129	-3.421
	E	1.049	0.427	0.166	0.239	0.122	0.233	0.261

3.5.2 Le profil de charge

La densité de charge nous donne les informations concernons la distribution de charge, qui nous aide à connaître la nature des liaisons entre les atomes constituant les matériaux étudiés

Sur les courbe (3.16) se présente les profils de charge Li_3Sb et Li_3Bi respectivement, ces profils sont représentés suivant la direction $\langle 111 \rangle$ qui contient les trois atomes de la maille élémentaire.

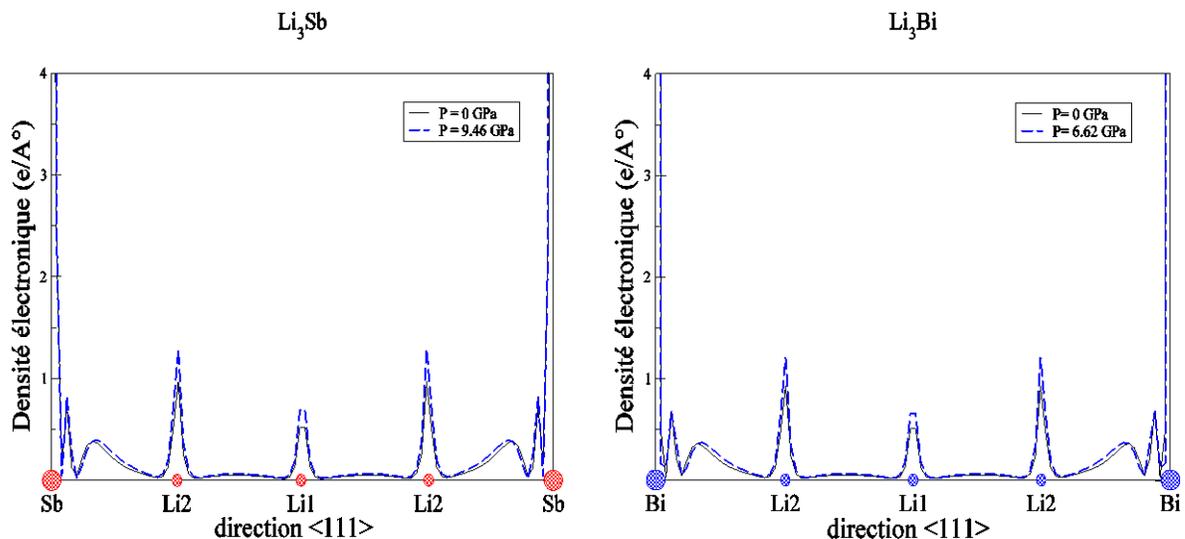


Figure 3.16: Profils de la densité de charge de valence selon la direction $\langle 111 \rangle$ à pression normale et sous pression pour Li_3Bi et Li_3Sb en utilisant (GGA).

Nous remarquons que la distribution de charge est presque identique pour les deux composés étudiés. La distribution de charge est fortement localisée autour du centre des atomes (Sb, Bi). Par ailleurs une autre constatation peut être faite, c'est qu'il n'y a presque aucune charge au niveau des régions interstitielles.

Les profils de la charge présentent aussi un maximum de charge du côté des atomes (Sb, Bi).

La distribution sphérique parfaite de la charge autour du (Li_1) est l'origine de la liaison purement ionique entre les deux atomes (Li_1 et Li_2) [9].

L'asymétrie de charge autour de l'atome Li_2 est d'origine de la forte électronégativité des atomes Sb et Bi en comparaison avec celle de Li_2 . La charge directionnelle entre Li_2 et les atomes (Sb, Bi) est l'origine de la liaison covalente ($Li_2 - Sb$) et ($Li_2 - Bi$).

Donc la liaison ($Li_2 - Sb$) et ($Li_2 - Bi$) est une liaison iono-covalente, la liaison ($Li_2 - Sb$) est plus ionique que ($Li_2 - Bi$) et ce dernière est plus covalente.

On remarque que le profil à pression nul et sous pression hydrostatique sont presque identiques, donc la pression n'affecte pas la nature des liaisons.

4 Conclusion

Dans ce présent travail, nous avons étudié les propriétés électroniques dans les conditions normales (pression nulle) et sous l'effet de la pression hydrostatique pour les composés de la famille $I - V$ à base de Lithium (Li_3Sb, Li_3Bi), en utilisant la méthode des ondes planes augmentées et linéarisée avec un potentiel complet ($FP - LAPW$) basée sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT). Le potentiel d'échange et de corrélation est traité par l'approximation de la densité locale (LDA) et l'approximation du gradient généralisée ($WC - GGA$).

Les paramètres structuraux sont en bon accord avec les résultats théoriques et expérimentaux disponibles.

Les niveaux d'énergie sont affectés par la pression ; ils varient d'une façon compliquée. Les niveaux d'énergie de valence diminuent, pendant que ceux de conduction augmentent.

Les deux composés (Li_3Sb, Li_3Bi) restent toujours à gap indirect ($\Gamma \rightarrow X$).

Les valeurs des gaps ($\Gamma \rightarrow X$) ne varient pas en fonction de la pression car le minimum de la première bande de conduction ne s'affecte pas par l'application d'une pression au point X .

L'allure des courbes des transitions ($\Gamma \rightarrow \Gamma$) pour Li_3Sb et ($\Gamma \rightarrow L$) et ($L \rightarrow L$) pour Li_3Bi montrent une variation quadratique. Tous les autres gaps directs et indirects présentent une variation linéaire.

Le profil de charge montre que la liaison ($Li_2 - Sb$) et ($Li_2 - Bi$) est iono-covalente, et la liaison entre les deux atomes (Li_1 et Li_2) est purement ionique. Donc la pression n'affecte pas la nature des liaisons.

Références bibliographiques

- [1] P. Baranski, V. Klotchkov, I. Potykevich, Electronique des semi-conducteurs, Moscou, (1978).
- [2] P. Hohenberg, W. Kohn, Phys. Rev. B 136,864 (1964).
- [3] D. Chenine, thèse de Doctorat, Université abdelhamid ibn badis, Mostaganem(2019).
- [4] C. Ghosh, Phys. Rev. B 22 (1980) 1972.
- [5] S.-H. Wei, A. Zunger, Phys. Rev. B 35 (1987) 3952.
- [6] L. Kalarasse, B. Benneker, F. Kalarasse, J. Phys. Chem. Solids 71 (2010) 314.
- [7] Z. Wu, R.E. Cohen, Phys. Rev. B 73 (2006) 235116.
- [8] L. Kalarasse, B. Benneker, F. Kalarasse, S. Djeroud, J. Phys. Chem. Solids 71 (2010) 1732-1741.
- [9] B. Khechaimia, Mémoire de master, Université 8 mai 1945, guelma (2018).
- [10] N. W. Ashcroft ,N.David Mermin, physique des solides , édition originale Saaunders College Publisbing(1976) .
- [11] S. Bouras, thèse de Doctorat, Université ferhat abbas , setif (2015).
- [12] M. Houari, thèse de Doctorat, Université abdelhamid ibn badis, Mostaganem (2019).
- [13] L. Amroune, Mémoire de master, Université Mohamed Boudiaf, M'sila (2016)
- [14] S. Sâad Essaoud, thèse de Doctorat, L'école normale supérieure de Kouba, alger (2020).
- [15] M. Radjai, thèse de Doctorat, Université Ferhat Abbas, setif (2020).
- [16] A. Bouabça, thèse de Doctorat, Université Djillali Liabes, Sidi bel abbès (2018).
- [17] Tiemann, E., Gersema, P., Voges, K. K., Hartmann, T., Zenesini, A., & Ospelkaus, S. Physical Review Research, 2, 013366. (2020)

- [18] D.R. Hartree, Proc. Cambridge Philos. Soc., 24 : 89, 1928
- [19] K. Ordon, thèse de Doctorat, BRETAGNE LOIRE, (2018).
- [20] Tong, H., Ren, X. L., Ring, P., Shen, S. H., Wang, S. B., & Meng, J. Physical Review C, 98(5), 054302. (2018)
- [21] Z. Djaballah, Mémoire de master, Université Mohamed Boudiaf, M'sila (2018)
- [22] J. Claudot, thèse de Doctorat, Université de Lorraine, France (2018)
- [23] T.Kako, Journal of the Physical Society of Japan · February (2020)
- [24] Dilmi, S., S. Saib, and N. Bouarissa. "Electron-phonon interaction in the binary superconductor lutetium carbide LuC₂ via first-principles calculations." Physica C: Superconductivity and its Applications 549 (2018): 131.
- [25] F. Igbari, Z. K. Wang, and L. S. Liao, "Progress of Lead-Free Halide Double Perovskites," Advanced Energy Materials, vol. 9, p. 1803150, 2019.
- [26] BEDINA, Reguia. Calcul de la polarisation instantanée et les constantes piézoélectriques des monocristaux PZT en utilisant la phase de Berry. 2016. Thèse de doctorat. Université Mohamed BOUDIAF de M'Sila.
- [27] M. Oudina, Mémoire de master, Université Mohamed Boudiaf, M'sila (2019)
- [28] Goldstein, G., Lanata, N., & Kotliar, G PhysRevB.102.045152 (2020)
- [29] Loos, P. F., & Fromager, E. J. Chem. Phys. 152, 214101 (2020).
- [30] A. Laalmi, Mémoire de master, Université Mohamed Boudiaf, M'sila (2019)
- [31] K. Athmane .Thèse Magister. Université de M'sila, (2009).
- [32] R. Benabboun , thèse de Doctorat, Université Djillali Liabes, Sidi Bel Abbés (2018).
- [33] H. Sadouki, thèse de Doctorat, Université Djillali Liabes, Sidi Bel Abbés (2019).
- [34] O. Sebaa, thèse de Doctorat, Université Djillali Liabes, Sidi Bel Abbés (2019).
- [35] H. Benaissa, thèse de Doctorat, Université Djillali Liabes, Sidi Bel Abbés (2019).

- [36] S. Zerroug, thèse de Doctorat, Université Ferhat Abbas, setif (2018).
- [37] F. Zegrar, thèse de Doctorat, Université Ferhat Abbas, setif (2007).
- [38] P. Blaha, K. Schwartz, G. K. H. Madsen, D. Kvasnicka, J. Luitz. WIEN2K, An augmented plane wave local orbitals program for calculating crystal properties, Karlheinz Schwarz, Techn. Universität, Wien Austria, (2001).
- [39] Z. Abdallah, F. Boubekour, Mémoire de master, Université Ahmed Draïa, Adrar (2016).
- [40] Blaha, P., Schwarz, K., Tran, F., Laskowski, R., Madsen, G. K., & Marks, L. D. (2020). WIEN2k: An APW+ lo program for calculating the properties of solids. *The Journal of Chemical Physics*, 152(7), 074101.
- [41] B. Sahli, thèse de Doctorat, Université Djillali Liabes, Sidi Bel Abbés (2015).
- [42] M. Mebrek, thèse de Doctorat, Université Djillali Liabes, Sidi Bel Abbés (2018).
- [43] M.E. Leonova, L.G. Sevast'yanova, O.K. Gulish, K.P. Burdina, *Inorg. Mater.* 37(2001) 1270.
- [44] C. Ghosh, *Phys. Rev. B* 22 (1980) 1972
- [45] A.R.H.F. Ettema, R.A. de Groot, *J. Phys. : Condens. Matter* 11 (1999) 759.
- [46] W.H. McCarroll, *J. Phys. Chem. Solids* 26 (1965) 191.
- [47] Z. Wu, R.E. Cohen, *Phys. Rev. B* 73 (2006) 235116.
- [48] Charles Kittel (trad. Nathalie Bardou, Evelyne Kolb), *Physique de l'état solide*, Dunod, (1996).