

République Algérienne Démocratique et Populaire  
Ministère de l'enseignement supérieur et de la recherche scientifique



Faculté des Mathématiques et de l'Informatiques  
et des Sciences de la Matière  
Département des Sciences de la Matière  
Université 08 mai 1945

## **Thèse**

Présentée en vue de l'obtention du diplôme de  
**“Doctorat en Sciences” en physique**

---

**Étude des propriétés  
élastiques, électroniques et optiques des composés  
à base des éléments des groupes I, III et V**

---

*Par*

**Kalarasse Lamia**

**DIRECTEUR DE THESE : Pr. B. BENNECER**

Devant le jury:

Président :	<b>A. BOUFELFEL</b>	Pr. Université de Guelma
Rapporteur :	<b>B. BENNECER</b>	Pr. Université de Guelma
Examineurs	<b>B. BOUHAFS</b>	Pr. Université de SBA
	<b>A. BOUHEMADOU</b>	Pr. Université de Sétif
	<b>H. BELKHIR</b>	Pr. Université de Annaba
	<b>S. DJEROUD</b>	M.C. Université de Guelma

**2011**

Dans cette thèse nous avons effectué une étude théorique des propriétés structurales, électroniques et optiques des composés à base des éléments des groupes I, III et V. On a utilisé la méthode linéaire des ondes planes augmentées FP-LAPW. Cette étude inclut les semi-conducteurs  $\text{Cs}_3\text{Sb}$ ,  $\text{Cs}_2\text{KSb}$ ,  $\text{CsK}_2\text{Sb}$ ,  $\text{K}_3\text{Sb}$ ,  $\text{Na}_3\text{Sb}$ ,  $\text{Na}_2\text{KSb}$ ,  $\text{NaK}_2\text{Sb}$  qui se cristallisent dans la structure cubique  $DO_3$  et les composés à base de Lithium  $\text{LiZnN}$ ,  $\text{LiZnP}$ ,  $\text{LiZnAs}$ . Les résultats obtenus sont en bon accord avec les données expérimentales.

Les résultats obtenus montrent que les composés  $\text{K}_3\text{Sb}$ ,  $\text{CsK}_2\text{Sb}$ ,  $\text{Na}_3\text{Sb}$ ,  $\text{Na}_2\text{KSb}$ ,  $\text{NaK}_2\text{Sb}$ ,  $\text{LiZnN}$  et  $\text{LiZnAs}$  sont des semi-conducteurs à gap direct au point  $\Gamma$ . Cependant,  $\text{Cs}_3\text{Sb}$ ,  $\text{Cs}_2\text{KSb}$  et  $\text{LiZnP}$  ont un gap indirect. Le maximum de la bande de valence est au point  $X$  et le minimum de la bande de conduction est au point  $\Gamma$  pour  $\text{Cs}_3\text{Sb}$ ,  $\text{Cs}_2\text{KSb}$ .

La variation des gaps en fonction de la pression hydrostatique est non-linéaire. Les valeurs du gap suivent un polynôme du troisième degré pour  $\text{Cs}_3\text{Sb}$ ,  $\text{Cs}_2\text{KSb}$ ,  $\text{CsK}_2\text{Sb}$ ,  $\text{K}_3\text{Sb}$  et un polynôme quadratique pour les autres composés étudiés dans ce travail. Pour les composés à base de lithium les coefficients de pression sont comparés avec ceux des composés binaires analogues.

Les spectres des parties imaginaires de la fonction diélectrique sont discutés en détail. Les pics et les structures dans les spectres optiques se déplacent vers les énergies élevées quand la pression augmente. La fonction diélectrique statique diminue avec l'augmentation de la pression pour les composés à base de lithium, potassium et sodium,  $\text{K}_3\text{Sb}$ ,  $\text{Na}_3\text{Sb}$ ,  $\text{Na}_2\text{KSb}$ ,  $\text{NaK}_2\text{Sb}$ ,  $\text{LiZnN}$ ,  $\text{LiZnP}$ ,  $\text{LiZnAs}$  et elle augmente pour les composés contenant le césium  $\text{Cs}_3\text{Sb}$ ,  $\text{Cs}_2\text{KSb}$ ,  $\text{CsK}_2\text{Sb}$ .

In this thesis we present theoretical study of structural, electronic and optical properties of the compounds based on the elements of groups I, III and V by means of the full-potential linearized augmented plane wave method. This study includes  $\text{Cs}_3\text{Sb}$ ,  $\text{Cs}_2\text{KSb}$ ,  $\text{CsK}_2\text{Sb}$ ,  $\text{K}_3\text{Sb}$ ,  $\text{Na}_3\text{Sb}$ ,  $\text{Na}_2\text{KSb}$ ,  $\text{NaK}_2\text{Sb}$  which crystallize in the  $DO_3$  cubic structure and the filled tetrahedral compounds  $\text{LiZnN}$ ,  $\text{LiZnP}$ ,  $\text{LiZnAs}$  based on Lithium. The calculated results are in good agreement with available experimental data.

The compounds  $\text{K}_3\text{Sb}$ ,  $\text{CsK}_2\text{Sb}$ ,  $\text{Na}_3\text{Sb}$ ,  $\text{Na}_2\text{KSb}$ ,  $\text{NaK}_2\text{Sb}$ ,  $\text{LiZnN}$  and  $\text{LiZnAs}$  are direct gap semiconductors at  $\Gamma$  point. Whereas, the gap is indirect for the other two compounds  $\text{Cs}_3\text{Sb}$  and  $\text{Cs}_2\text{KSb}$ , since the valence band maximum is at the  $X$  point and the minimum of the conduction band at the  $\Gamma$  point. The variation of gaps with pressure is not linear and the obtained values are fitted with a third order polynomial for  $\text{Cs}_3\text{Sb}$ ,  $\text{Cs}_2\text{KSb}$ ,  $\text{CsK}_2\text{Sb}$ ,  $\text{K}_3\text{Sb}$  and with a second order one for  $\text{Na}_3\text{Sb}$ ,  $\text{Na}_2\text{KSb}$ ,  $\text{NaK}_2\text{Sb}$ . For the lithium based compounds, the pressure coefficient are compared to those of the binary analogous ones.

The imaginary part of the dielectric function is obtained and the assignment of the peaks and structures to the different interband transitions is analyzed in detail. The structures in the optical spectra shift towards higher energies when the pressure increases. The static dielectric function decreases with pressure for  $\text{K}_3\text{Sb}$ ,  $\text{Na}_3\text{Sb}$ ,  $\text{Na}_2\text{KSb}$ ,  $\text{NaK}_2\text{Sb}$ ,  $\text{LiZnN}$ ,  $\text{LiZnP}$ ,  $\text{LiZnAs}$  and increases for  $\text{Cs}_3\text{Sb}$ ,  $\text{Cs}_2\text{KSb}$ ,  $\text{CsK}_2\text{Sb}$ .

TABLE DES MATIÈRES
--------------------

<b>1</b>	<b>La théorie de la fonctionnelle de la densité <i>DFT</i></b>	<b>7</b>
1.1	L'équation de Schrödinger . . . . .	7
1.1.1	L'approximation de Hartree . . . . .	9
1.1.2	L'approximation de Hartree–Fock . . . . .	9
1.2	La théorie de la fonctionnelle de la densité <i>DFT</i> . . . . .	10
1.2.1	Les équations de Kohn-Sham . . . . .	13
1.2.2	Approximation de la densité locale . . . . .	14
1.2.3	Approximation du gradient généralisé . . . . .	16
1.2.4	Procédure de résolution des équations de Kohn-Sham . . . . .	16
1.3	Méthodes de résolution des équations de Kohn–Sham . . . . .	17
1.3.1	La méthode de la combinaison linéaire des orbitales atomiques (les liaisons fortes LCAO) . . . . .	17
1.3.2	La méthode des ondes planes augmentées . . . . .	19
1.3.3	La méthode linéaire des orbitales Muffin-Tin (LMTO) . . . . .	24
<b>2</b>	<b>La méthode linéaire de l'onde plane augmentée</b>	<b>26</b>
2.1	Introduction . . . . .	26
2.2	Principe de la méthode FP-LAPW . . . . .	26
2.3	Le rôle des énergies de linéarisation $E_\ell$ . . . . .	27
2.4	Détermination des fonctions de base . . . . .	28
2.4.1	Les fonctions radiales non relativistes . . . . .	29
2.4.2	Les fonctions radiales relativistes . . . . .	30
2.4.3	Détermination des coefficients $A_{lm}$ et $B_{lm}$ . . . . .	35
2.5	Représentation de la densité de charge et du potentiel . . . . .	37
2.5.1	La construction des étoiles (Stars) . . . . .	37
2.5.2	La construction des harmoniques du réseau . . . . .	39
2.6	Le potentiel coulombien . . . . .	42
2.7	Le potentiel d'échange et de corrélation . . . . .	44
2.8	Synthèse de l'hamiltonien et des matrices de chevauchement . . . . .	45

2.9	Traitement des effets spin-orbite . . . . .	47
	<b>Bibliographie . . . . .</b>	<b>48</b>
<b>3</b>	<b>Propriétés structurales, électroniques et optiques des composés Cs<sub>3</sub>Sb, Cs<sub>2</sub>K<sub>2</sub>Sb, CsK<sub>2</sub>Sb et K<sub>3</sub>Sb</b>	<b>51</b>
3.1	Détails de calcul . . . . .	51
3.2	Propriétés structurales . . . . .	53
3.3	Propriétés électroniques . . . . .	57
3.4	Propriétés optiques . . . . .	65
3.4.1	La fonction diélectrique . . . . .	65
3.4.2	Le coefficient d'absorption . . . . .	72
3.5	conclusion . . . . .	74
<b>4</b>	<b>Propriétés structurales, électroniques et optiques des composés Na<sub>3</sub>Sb, Na<sub>2</sub>K<sub>2</sub>Sb et NaK<sub>2</sub>Sb</b>	<b>78</b>
4.1	Détails de calcul . . . . .	78
4.2	Propriétés structurales . . . . .	79
4.3	Structure électronique et densité d'état . . . . .	83
4.4	Propriétés optiques . . . . .	89
4.4.1	La fonction diélectrique . . . . .	89
4.5	Conclusion . . . . .	98
<b>5</b>	<b>L'effet de la pression sur les propriétés électroniques et optiques des composés Cs<sub>3</sub>Sb, Cs<sub>2</sub>K<sub>2</sub>Sb, CsK<sub>2</sub>Sb et K<sub>3</sub>Sb</b>	<b>102</b>
5.1	Propriétés structurales . . . . .	103
5.2	L'effet de la pression sur les propriétés électroniques . . . . .	104
5.3	Propriétés optiques sous pression . . . . .	111
5.4	Conclusion . . . . .	116
<b>6</b>	<b>propriétés électroniques et optiques des composés Na<sub>3</sub>Sb, Na<sub>2</sub>K<sub>2</sub>Sb et NaK<sub>2</sub>Sb sous pression hydrostatique</b>	<b>120</b>
6.1	Détails de calcul et propriétés structurales . . . . .	120
6.2	L'effet de la pression sur les propriétés électroniques . . . . .	122
6.3	Propriétés optiques sous pression . . . . .	126
6.4	Conclusion . . . . .	130
<b>7</b>	<b>L'effet de la pression sur les propriétés électroniques et optiques des composés à base de Lithium, LiZnX (X=N,P, and As)</b>	<b>134</b>
7.1	Propriétés structurales . . . . .	135
7.2	Propriétés électroniques sous pression . . . . .	138
7.3	Propriétés optiques sous pression . . . . .	143
7.4	Conclusion . . . . .	146
<b>8</b>	<b>Conclusion</b>	<b>150</b>

## LISTE DES TABLEAUX

3.1	Les propriétés structurales; le paramètre de maille, $a$ (Å), le module de compression, $B$ (GPa), et sa dérivée $B'$ pour $Cs_3Sb$ , $Cs_2KSb$ , $CsK_2Sb$ et $K_3Sb$ . . . . .	56
3.2	Le caractère de charge locale- $l$ (en pourcentage) dans les sphères muffin-tin dans la première bande de conduction aux points de haute symétrie. Pour chaque caractère d'état $l$ est donné $Sb$ (première ligne), $M^{II}$ (deuxième ligne) et $M^I$ (troisième ligne) . . . . .	60
3.3	Valeurs expérimentales et théoriques des différents gaps d'énergie en (eV) pour $Cs_3Sb$ , $Cs_2KSb$ , $CsK_2Sb$ et $K_3Sb$ . . . . .	65
3.4	Les transitions optiques dans $Cs_3Sb$ . . . . .	70
3.5	Les transitions optiques dans $Cs_2KSb$ . . . . .	70
3.6	Les transitions optiques dans $K_2CsSb$ . . . . .	71
3.7	Les transitions optiques dans $K_3Sb$ . . . . .	71
3.8	La constante dielectrique des composés $Cs_3Sb$ , $Cs_2KSb$ , $CsK_2Sb$ et $K_3Sb$ . . . . .	72
4.1	Les propriétés structurales, le paramètre de maille, $a$ (Å), le module de compression, $B$ (GPa), et sa dérivée $B'$ pour $Na_3Sb$ , $Na_2KSb$ et $NaK_2Sb$ . . . . .	83
4.2	Valeurs théoriques des différents gaps d'énergie en (eV) pour des composés étudiés en phase cubique . . . . .	89
4.3	Les transitions optiques dans $Na_3Sb$ . . . . .	95
4.4	Les transitions optiques dans $Na_2KSb$ . . . . .	95
4.5	Les transitions optiques dans $NaK_2Sb$ . . . . .	95
5.1	Le caractère de charge locale- $l$ (en pourcentage) dans les sphères muffin-tin pour $K_3Sb$ à pression ambiante et à 9.54 GPa, 1 <sup>ère</sup> ligne $Sb$ , 2 <sup>ème</sup> ligne $K(II)$ , 3 <sup>ème</sup> ligne $K(I)$ et pour $K_2CsSb$ pression ambiante et 14.38 GPa 3 <sup>ème</sup> ligne $Cs(I)$ . . . . .	107

5.2	Le caractère de charge locale- $l$ (en pourcentage) dans les sphères muffin-tin pour $\text{Cs}_3\text{Sb}$ à pression ambiante et 7.4 GPa, 1 <sup>ère</sup> ligne Sb, 2 <sup>ème</sup> ligne Cs(II), 3 <sup>ème</sup> ligne Cs (I) $\text{KCs}_2\text{Sb}$ à pression ambiante et 15.74 GPa, 3 <sup>ème</sup> ligne K (I) . . . . .	108
5.3	Les coefficients de pression des gaps ; $a$ (meV/kbar), $b$ (meV/kbar <sup>2</sup> ) et $c$ (meV/kbar <sup>3</sup> ) . . . . .	110
5.4	Les coefficients de pression de la constante diélectrique, $a(\text{GPa})$ et $b(\text{GPa}^{-2})$ telque $\varepsilon_1, \varepsilon_1(p) = \varepsilon_1(0) + ap + bp^2 + cp^3 + dp^4$ . . . . .	114
6.1	Les coefficients de pression des gaps ; $a$ (meV/kbar), $b$ (meV/kbar <sup>2</sup> ) et $c$ (meV/kbar <sup>3</sup> ) . . . . .	125
6.2	Les coefficients de pression de la constante diélectrique, $a(\text{GPa})$ et $b(\text{GPa}^{-2})$ telque $\varepsilon_1, \varepsilon_1(p) = \varepsilon_1(0) + ap + bp^2 + cp^3$ . . . . .	130
7.1	Les propriétés structurales, le paramètre de maille, $a$ (Å), le module de compression, $B$ (GPa), et sa dérivée $B'$ pour la phase- $\alpha$ des composés tétraédriques remplis $\text{LiZnX}$ et leurs parents zinc-blend $\text{GaX}$ . . . . .	137
7.2	Les coefficients de pression des gaps ; $a$ (meV/kbar), $b$ (meV/kbar <sup>2</sup> ). . . . .	142
7.3	Les coefficients de pression de la constante diélectrique, $a(\text{GPa})$ et $b(\text{GPa}^{-2})$ telque $\varepsilon_1, \varepsilon_1(p) = \varepsilon_1(0) + ap + bp^2$ . . . . .	146

## TABLE DES FIGURES

1.1	Cycle des calculs SCF pour la résolution des équations de <i>Kohn-Sham</i>	17
1.2	Le potentiel muffin-tin. . . . .	20
2.1	La construction des harmoniques du réseau. . . . .	41
2.2	La résolution de l'équation de poisson par la méthode de pseudo-charge.	42
2.3	le potentiel d'échange et corrélation. . . . .	45
3.1	La structure cristalline $DO_3$ . . . . .	53
3.2	La variation de l'énergie totale en fonction du volume pour les composés $Cs_3Sb$ , $Cs_2KSb$ , $CsK_2Sb$ et $K_3Sb$ . . . . .	55
3.3	La structure de bande (à gauche) et la densité d'états totale (à droite) pour $Cs_3Sb$ , le niveau de Fermi est égal à zéro. . . . .	58
3.4	La structure de bande (à gauche) et la densité d'états totale (à droite) pour $Cs_2KSb$ , le niveau de Fermi est égal à zéro . . . . .	59
3.5	La structure de bande (à gauche) et la densité d'états totale (à droite) pour $CsK_2Sb$ , le niveau de Fermi est égal à zéro. . . . .	59
3.6	La structure de bande (à gauche) et la densité d'états totale (à droite) pour $K_3Sb$ , le niveau de Fermi est égal à zéro. . . . .	60
3.7	Densité d'états partielle DOS de $Cs_3Sb$ , le niveau de Fermi est égal à zéro. . . . .	61
3.8	Densité d'états partielle DOS de $Cs_2KSb$ , le niveau de Fermi est égal à zéro. . . . .	62
3.9	Densité d'états partielle DOS de $CsK_2Sb$ , le niveau de Fermi est égal à zéro. . . . .	63
3.10	Densité d'états partielle DOS de $K_3Sb$ , le niveau de Fermi est égal à zéro. . . . .	64

3.11	La décomposition de la partie imaginaire de la fonction diélectrique en contribution de paire de bandes (valence–conduction) ;vi–cj (à gauche) et la structure de bande de transition interbande (à droite) pour Cs <sub>3</sub> Sb. Pour la numérotation des bandes voir le texte. . . . .	66
3.12	La décomposition de la partie imaginaire de la fonction diélectrique en contribution de paire de bandes (valence–conduction) ; vi–cj (à gauche) et la structure de bande de transition interbande (à droite) pour Cs <sub>2</sub> K <sub>2</sub> Sb. Pour la numérotation des bandes voir le texte. . . . .	66
3.13	La décomposition de la partie imaginaire de la fonction diélectrique en contribution de paire de bandes (valence–conduction) ;vi–cj (à gauche) et la structure de bande de transition interbande (à droite) pour CsK <sub>2</sub> Sb. Pour la numérotation des bandes voir le texte. . . . .	67
3.14	La décomposition de la partie imaginaire de la fonction diélectrique en contribution de paire de bandes (valence–conduction) ;vi–cj (à gauche) et la structure de bande de transition interbande (à droite) pour K <sub>3</sub> Sb. Pour la numérotation des bandes voir le texte. . . . .	67
3.15	Le coefficient d’absorption en fonction de l’énergie du photon pour K <sub>3</sub> Sb, CsK <sub>2</sub> Sb, Cs <sub>2</sub> K <sub>2</sub> Sb et Cs <sub>3</sub> Sb . . . . .	73
4.1	La structure cristalline hexagonale Na <sub>3</sub> As . . . . .	80
4.2	La variation de l’énergie totale en fonction du volume pour les composés Na <sub>3</sub> Sb, Na <sub>2</sub> K <sub>2</sub> Sb et NaK <sub>2</sub> Sb. . . . .	82
4.3	La structure de bandes (à gauche) et la densité d’états totale (à droite) pour la phase hexagonale de Na <sub>3</sub> Sb, le niveau de Fermi est égal à zéro. . . . .	84
4.4	La structure de bandes (à gauche) et la densité d’états totale (à droite) pour la phase cubique de Na <sub>3</sub> Sb, le niveau de Fermi est égal à zéro. . . . .	84
4.5	La structure de bandes (à gauche) et la densité d’états totale (à droite) pour Na <sub>2</sub> K <sub>2</sub> Sb le niveau de Fermi est égal à zéro. . . . .	85
4.6	La structure de bandes (à gauche) et la densité d’états totale (à droite) pour NaK <sub>2</sub> Sb le niveau de Fermi est égal à zéro. . . . .	85
4.7	Densité d’états partielle DOS pour la phase hexagonale de Na <sub>3</sub> Sb, le niveau de Fermi est égal à zéro. . . . .	87
4.8	Densité d’états partielle DOS de pour la phase cubique de Na <sub>3</sub> Sb, le niveau de Fermi est égal à zéro. . . . .	87
4.9	Densité d’états partielle DOS de Na <sub>2</sub> K <sub>2</sub> Sb le niveau de Fermi est égal à zéro. . . . .	88
4.10	Densité d’états partielle DOS de NaK <sub>2</sub> Sb le niveau de Fermi est égal à zéro. . . . .	88
4.11	La décomposition de la partie imaginaire de la fonction diélectrique en contribution de paire de bandes (valence–conduction) ;vi–cj (à gauche) et la structure de bandes de transitions interbandes (à droite) pour Na <sub>3</sub> Sb. . . . .	90

4.12	La décomposition de la partie imaginaire de la fonction diélectrique en contribution de paire de bandes (valence–conduction) ; $\nu_i$ – $\nu_j$ (à gauche) et la structure de bandes de transitions interbandes (à droite) pour $\text{Na}_2\text{KSb}$ . . . . .	90
4.13	La décomposition de la partie imaginaire de la fonction diélectrique en contribution de paire de bandes (valence–conduction) ; $\nu_i$ – $\nu_j$ (à gauche) et la structure de bandes de transitions interbandes (à droite) pour $\text{NaK}_2\text{Sb}$ . . . . .	91
4.14	Le coefficient d’absorption. . . . .	97
5.1	L’équation d’état $p(\nu)$ des composés $\text{KCs}_2\text{Sb}$ , $\text{Cs}_3\text{Sb}$ , $\text{K}_2\text{CsSb}$ et $\text{K}_3\text{Sb}$ . . . . .	103
5.2	Structure de bande à pression normale et sous pression finie pour $\text{K}_3\text{Sb}$ . . . . .	104
5.3	Structure de bande à pression normale et sous pression finie pour $\text{K}_2\text{CsSb}$ . . . . .	105
5.4	Structure de bande à pression normale et sous pression finie pour $\text{KCs}_2\text{Sb}$ . . . . .	105
5.5	Structure de bande à pression normale et sous pression finie pour $\text{Cs}_3\text{Sb}$ . . . . .	106
5.6	La variation des gaps en fonction de pression pour $\text{KCs}_2\text{Sb}$ , $\text{Cs}_3\text{Sb}$ , $\text{K}_2\text{CsSb}$ et $\text{K}_3\text{Sb}$ . . . . .	109
5.7	La partie imaginaire de la fonction diélectrique des composés $\text{KCs}_2\text{Sb}$ , $\text{Cs}_3\text{Sb}$ , $\text{K}_2\text{CsSb}$ et $\text{K}_3\text{Sb}$ à pression normale et sous pression hydrostatique. . . . .	112
5.8	La variation de la constante diélectrique en fonction de la pression pour $\text{KCs}_2\text{Sb}$ , $\text{Cs}_3\text{Sb}$ , $\text{K}_2\text{CsSb}$ et $\text{K}_3\text{Sb}$ . . . . .	113
5.9	Les coefficients d’absorption pour $\text{KCs}_2\text{Sb}$ , $\text{Cs}_3\text{Sb}$ , $\text{K}_2\text{CsSb}$ et $\text{K}_3\text{Sb}$ à pression normale et sous pression hydrostatique. . . . .	115
6.1	L’équation d’état $p(\nu)$ des composés $\text{Na}_3\text{Sb}$ , $\text{Na}_2\text{KSb}$ et $\text{NaK}_2\text{Sb}$ . . . . .	121
6.2	Structure de bande à pression normale et sous pression finie pour $\text{Na}_3\text{Sb}$ . . . . .	122
6.3	Structure de bande à pression normale et sous pression finie pour $\text{Na}_2\text{KSb}$ . . . . .	123
6.4	Structure de bande à pression normale et sous pression finie pour $\text{NaK}_2\text{Sb}$ . . . . .	123
6.5	Variation des gaps en fonction de la pression pour $\text{Na}_3\text{Sb}$ , $\text{Na}_2\text{KSb}$ et $\text{NaK}_2\text{Sb}$ . . . . .	125
6.6	La partie imaginaire de la fonction diélectrique des composés $\text{Na}_3\text{Sb}$ , $\text{Na}_2\text{KSb}$ et $\text{NaK}_2\text{Sb}$ à pression normale et sous pression hydrostatique. . . . .	126
6.7	La variation de la constante diélectrique en fonction de la pression pour $\text{Na}_3\text{Sb}$ , $\text{Na}_2\text{KSb}$ et $\text{NaK}_2\text{Sb}$ . . . . .	128
6.8	Les coefficients d’absorption pour $\text{Na}_3\text{Sb}$ , $\text{Na}_2\text{KSb}$ et $\text{NaK}_2\text{Sb}$ à pression normale et sous pression hydrostatique. . . . .	129
7.1	Structure cristalline d’un semiconducteur à liaison tétraédrique. . . . .	135

7.2	Structure de bande à pression normale et sous pression finie pour LiZnN. . . . .	138
7.3	Structure de bande à pression normale et sous pression finie pour LiZnP.	139
7.4	Structure de bande à pression normale et sous pression finie pour LiZnAs. . . . .	140
7.5	Variation des gaps en fonction de la pression pour LiZnN, LiZnP et LiZnAs. . . . .	141
7.6	La partie imaginaire de la fonction diélectrique des composés LiZnN, LiZnP et LiZnAs à pression normale et sous pression hydrostatique. .	144
7.7	La variation de la constante diélectrique en fonction de la pression pour LiZnN, LiZnP et LiZnAs. . . . .	145

# INTRODUCTION

Les semiconducteurs forment la base de l'industrie électronique. Ils ont un impact majeur sur le développement de la société technologique moderne. En outre, la modification des propriétés électroniques et optiques des matériaux présente un enjeu très important pour améliorer les performances des dispositifs électroniques.

La compréhension des propriétés électroniques et structurales des semiconducteurs repose sur des interprétations cohérentes d'expériences variées. La cohérence de ces interprétations se fonde en dernier ressort sur une représentation correcte de la structure électronique de ces matériaux, dont le cadre général est fourni par la théorie des bandes.

La technologie de haute pression et la science de la matière condensée à haute pression ont débuté depuis la compression de l'eau dans une sphère en plomb pour étudier sa compressibilité il y a deux siècles. La pression à l'intérieur de la sphère en plomb était estimée 0.01GPa. Aujourd'hui, l'avancement en techniques de haute pression a permis l'étude de la matière sous pression plus de 500 GPa en utilisant des cellules à enclumes en diamant (DAC) et les radiations synchrotron. La densité d'énergie accomplie à telle ultra-haute pression dépasse les énergies de liaisons dans

le solide.

La compression mène à des changements sur les états électroniques, les liaisons chimiques et le taux de remplissage atomique de la matière condensée. Avec l'avantage des techniques laser (laser-heating techniques), maintenant il est possible de chauffer des échantillons jusqu'à quelques kilo-Kelvin dans la DAC.

Les techniques de calcul de la structure électronique mises au point au cours des dernières décennies sont nombreuses, et en particulier, les méthodes ab-initio qui sont devenues aujourd'hui un outil de base pour le calcul des propriétés structurales, électroniques et optiques des systèmes les plus complexes. Elles sont aussi un outil de choix pour la prédiction de nouveaux matériaux, et elles ont parfois pu remplacer des expériences très coûteuses ou même irréalisables en laboratoire.

Parmi ces méthodes ab-initio, la méthode linéaire des ondes planes augmentées (FP-LAPW) est l'une des plus précises, actuellement, pour le calcul de la structure électronique des solides dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) [1, 2].

Les antimoniures alcalins et les bialcalins sont des semiconducteurs très importants, caractérisés par leur rendement quantique très élevé qui les rend favorables pour les applications technologiques comme les photocathodes, les détecteurs et les émetteurs, etc...

Malgré l'existence de nombreux travaux expérimentaux pour l'étude de leurs applications depuis les années cinquantes [3-10], les antimoniures alcalins ont attiré beaucoup d'attention. Cependant peu de travaux théoriques de premier principe ont

été effectués sur les structures électroniques, surtout les propriétés optiques de ces composés n'ont jamais été calculées auparavant ainsi que l'effet de la pression sur ces propriétés.

Les structures de bande des antimoniures alcalins et les bialcalins ont été calculées en utilisant la méthode pseudo potentiel empirique et pseudo potentiel. Christensen [11] a utilisé la méthode des orbitales linéaires muffin-tin par l'approximation des atomes sphériques (LMTO-ASA) pour étudier la stabilité structurale et les différentes phases d'une série de composés intermétalliques comme les antimoniures alcalins. Après, Zunger et Wei [12] ont réalisé une étude systématique des propriétés électroniques et ils ont montré que les composés  $M_2^I\text{Sb}$  ( $M=\text{Li},\text{K},\text{Cs}$ ) peuvent être considérés comme des composés tétraédriques remplis, c'est-à-dire le site  $(M_2^I\text{Sb})^-$  est rempli par l'ion  $M^{I+}$ . Ils ont analysé la structure électronique en termes des effets de volume, de répulsion p-d et l'effet électrostatique (la règle d'insertion). Récemment, Ettema et De Groot ont étudié la structure électronique des antimoniures alcalins et bialcalins en utilisant la méthode des ondes sphériques localisées (LSW).

Malheureusement, il y a peu de données concernant les constantes optiques de cette famille de semiconducteurs très importante ; jusqu'à maintenant, il n'y a aucune étude théorique sur leurs propriétés optiques malgré leur intérêt dans les applications technologiques.

Les composés  $A^I B^{II} C^V$  ( $A=\text{Li}, B=\text{Zn}, C=\text{P}, \text{As}, \text{N}$ ), connus sous le nom Nowotny-Juza, appartiennent à la classe des composés à liaison tétraédrique remplie synthétisés par Nowotny et Juza [13, 14] au milieu du XX ème siècle (1940-1950). Ces composés peuvent être caractérisés comme des matériaux binaires hypothétiques ( $A^I B^{II}$ -remplis par les ions  $\text{Li}^+$ ). L'intérêt de ces matériaux a été renouvelé par la prédiction

---

de Wood et al. [15], et Carlsson et al. [16], que LiZnP et LiZnAs possèdent un gap direct. Cette prédiction a stimulé d'autres travaux théoriques et a été confirmée expérimentalement par Kuriyama et ses collaborateurs [17–19], ainsi que Bacewicz et Ciszek [20].

Dans ce travail, nous présentons une étude des propriétés structurales, électroniques et optiques de la série Cs<sub>3</sub>Sb, Cs<sub>2</sub>K<sub>2</sub>Sb, CsK<sub>2</sub>Sb et K<sub>3</sub>Sb et la série Na<sub>3</sub>Sb, Na<sub>2</sub>K<sub>2</sub>Sb et NaK<sub>2</sub>Sb puis on donnera une étude de l'effet de la pression sur ces propriétés.

Le travail que nous présentons dans ce mémoire comprend plusieurs chapitres :

Dans le premier et second chapitre, nous rappelons le principe de la théorie de la fonctionnelle de la densité et la méthode FP–LAPW respectivement.

Dans le troisième et quatrième chapitres, nous calculons les propriétés structurales, les propriétés électroniques (structure de bandes, densité d'états) et les propriétés optiques, respectivement, des deux séries Cs<sub>3</sub>Sb, Cs<sub>2</sub>K<sub>2</sub>Sb, CsK<sub>2</sub>Sb et K<sub>3</sub>Sb et Na<sub>3</sub>Sb, Na<sub>2</sub>K<sub>2</sub>Sb et NaK<sub>2</sub>Sb.

Le cinquième et sixième chapitres sont consacrés à l'effet de la pression hydrostatique sur les propriétés électroniques et optiques des deux séries citées ci-dessus.

Le septième chapitre est destiné à l'étude de l'effet de la pression hydrostatique sur les propriétés électroniques et optiques des composés LiZnX (X=N,P, and As).

Et enfin, une conclusion générale est donnée.

## BIBLIOGRAPHIE

- [1] P. Hohenberg and W. Kohn, Phys. Rev. B **136** (1964) 864.
- [2] W. Kohn, *Nobel lecture*, Rev. Mod. Phys. **71** (1999) 1253.
- [3] W.E. Spicer, Phys. Rev. **112** (1958) 114.
- [4] E. Taft and H.R. Philipp, Phys. Rev. **115** (1959) 1583.
- [5] W.H. McCarroll, J. Phys. Chem. Solids **22** (1960) 30.
- [6] A.H. Sommer and W.E. Spicer, J. Appl. Phys. **32** (1960) 1036.
- [7] W.E. Spicer, J. Phys. Chem. Solids **22** (1961) 365.
- [8] A.H. Sommer, Appl. Phys. Lett. **3** (1963) 62.
- [9] F. Wooten and W.E. Spicer, Surface Science **1** (1964) 367.
- [10] W.H. McCarroll, J. Phys. Chem. Solids **26** (1965) 191.
- [11] N.E. Christensen, Phys. Rev. B **32** (1985) 207.
- [12] S.-H. Wei, A. Zunger, Phys. Rev. B **35** (1987) 3952.
- [13] H. Nowotny, K. Bachmayer, Mh. Chem. **80** (1949) 734.
- [14] R. Juza, F. Hund, Z. Anorg. Chem. **257** (1948) 1.

- 
- [15] D.M. Wood, A. Zunger, and R. de Groot, Phys. Rev. B **31** (1985) 2570.
  - [16] A.E. Carlsson, A. Zunger, and D.M. Wood, Phys. Rev. B **32** (1985) 1386.
  - [17] K. Kuriyama and T. Kato, Phys. Rev. B **37** (1988) 7140.
  - [18] K. Kuriyama, T. Kato and T. Tanaka, Phys. Rev. B **49** (1994) 4511.
  - [19] K. Kuriyama, T. Kato and T. Tanaka, Phys. Rev. B **49** (1994) 11452.
  - [20] R. Bacewicz and T.F. Ciszek, Appl. Phys. Lett. **52** 1150 (1988).

# CHAPITRE 1

## LA THÉORIE DE LA FONCTIONNELLE DE LA DENSITÉ *DFT*

### 1.1 L'équation de Schrödinger

La détermination des propriétés structurales, électroniques et optiques d'un solide nécessite la résolution d'une équation à plusieurs corps décrivant toutes les interactions entre les électrons et les interactions entre les noyaux et les électrons [1]. Donc l'appel à la mécanique quantique est indispensable. En mécanique quantique l'étude d'un système physique nécessite la résolution de l'équation de Schrödinger (équation aux valeurs propres) :

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

où  $\Psi$  est la fonction d'onde en fonction des coordonnées de tous les ions et les électrons,  $r_i$  et  $R_\alpha$  sont les vecteurs de position de l'électron  $i$  et l'ion  $\alpha$  respectivement et  $E$  est l'énergie du système;  $H$  est l'Hamiltonien exact de  $N$  corps décrit par la formule suivante

$$H = \sum_i \frac{p_i^2}{2m} + \sum_\alpha \frac{P_\alpha^2}{2M_\alpha} + \frac{1}{2} \sum_{i,j} \frac{e^2}{|r_i - r_j|} + \frac{1}{2} \sum'_{\alpha,\beta} \frac{Z_\alpha Z_\beta e^2}{|R_\alpha - R_\beta|} - \sum_{i,\alpha} \frac{Z_\alpha e^2}{|r_i - R_\alpha|}, \quad (1.2)$$

$p_i$  et  $P_\alpha$  sont les quantités de mouvement de l'électron  $i$  et l'ion  $\alpha$ ,  $m$  et  $M_\alpha$  sont les masses de l'électron et de l'ion  $\alpha$  et  $Z_\alpha$  est la charge de l'ion  $\alpha$ . Les termes de cette équation représentent respectivement l'énergie cinétique des électrons et des ions, l'énergie potentielle Coulombienne répulsive entre les électrons, celle entre les ions et l'énergie potentielle Coulombienne attractive entre les électrons et les ions.

L'équation de Schrödinger contient toutes les informations du système. Mais malheureusement, sa résolution devient de plus en plus difficile lorsque le nombre de particules augmente et pratiquement impossible pour un solide (le nombre de particule est de l'ordre de  $10^{24}$ ), donc il faut faire des approximations. Une simplification à ce problème est achevée en utilisant l'approximation de Born–Oppenheimer dont les noyaux sont considérés comme des charges ponctuelles fixes. Cela permet d'écrire la fonction d'onde  $\Psi$  comme le produit de deux fonctions,  $\phi$  pour les électrons est  $\psi$  pour les ions. L'équation de Schrödinger électronique est :

$$\left[ \sum_i \frac{P_i^2}{2m} + \frac{1}{2} \sum_{i,j} \frac{e^2}{|r_i - r_j|} - \sum_{i,\alpha} \frac{Z_\alpha e^2}{|r_i - R_\alpha|} \right] \varphi_n = E_n \varphi_n, \quad (1.3)$$

où  $R_\alpha$  sont seulement des paramètres (ne sont pas des variables).

Depuis la formulation quantique dans les années 1920, deux majeures approximations ont été utilisées pour étudier les propriétés des atomes, molécules et solides : la théorie de Hartree-Fock (HF) et la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) [2].

La théorie de HF est beaucoup plus utilisée par la communauté de la chimie quantique, tandis que la DFT est la théorie dominante dans les calculs des solides. Dans ce chapitre on va discuter les concepts de base de la DFT.

### 1.1.1 L'approximation de Hartree

Une approche basée sur un principe variationnel est adoptée pour résoudre l'équation (1.3). Admettons que la fonction d'onde globale du système à  $n$  particules  $\varphi$  peut être écrite sous forme d'un produit de fonctions d'onde individuel  $\phi_i$  de toutes les particules constituant le système.

$$\varphi [(r_i)] = \phi_1 (r_1) \phi_2 (r_2) \cdots \phi_n (r_n) \quad (1.4)$$

La minimisation de l'énergie du système dans l'équation (1.3) par rapport à la variation des fonctions  $\phi_i$ , donne une équation de Schrödinger effective pour chaque  $\phi_i$ .

$$\left[ -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 + e^2 \sum_{j \neq i} \int \frac{|\phi_j(r)|^2}{|r_i - r|} dr - e^2 \sum_{\alpha} \frac{Z_{\alpha}}{|r_i - R_{\alpha}|} \right] \phi_i (r_i) = \varepsilon \phi_i (r_i), \quad (1.5)$$

Le premier terme représente l'énergie cinétique, le deuxième et troisième termes représentent les potentiels Coulombien générés par tous les autres électrons et d'attraction Coulombien générés par les ions respectivement.

L'emploi du produit des fonctions d'onde qui mène à cette équation effective (1.5) est connue comme l'approximation de Hartree. L'évident inconvénient de cette approximation est que la fonction d'onde ne respecte pas le principe d'exclusion de Pauli. De plus excès de chevauchement des fonctions d'onde dans les régions du potentiel Coulombien répulsif réduit la tendance à la cohésion dans cette approximation et prédit l'absence de cohésion dans les métaux.

L'incorporation du spin dans la fonction d'onde améliore cette approximation et conduit à l'approximation de Hartree–Fock.

### 1.1.2 L'approximation de Hartree–Fock

L'idée de cette approximation est de présenter la fonction d'onde du système par un déterminant de Slater [3] formé par les fonctions mono-électroniques  $\phi_i$ . Cette

fonction d'onde est antisymétrique par rapport à l'inter-change des particules :

$$\varphi(\{r_i\}) = \frac{1}{\sqrt{n!}} \begin{pmatrix} \phi_1(r_1) & \phi_1(r_2) & \cdots & \phi_1(r_n) \\ \phi_2(r_1) & \phi_2(r_2) & \cdots & \vdots \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \phi_n(r_1) & \cdots & \cdots & \phi_n(r_n) \end{pmatrix} \quad (1.6)$$

La minimisation de l'énergie de l'Hamiltonien (1.3) par rapport à la variation des  $\phi_i$  nous donne un Hamiltonien effectif peu différent de celui de l'approximation de Hartree présenté par l'équation (1.5) :

$$\left[ -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 + e^2 \sum_j \int \frac{|\phi_j(r_j)|^2}{|r_i - r_j|} dr_j - e^2 \sum_\alpha \frac{Z_\alpha}{|r_i - r_\alpha|} \right] \cdot \phi_i(r_i) - e^2 \sum_\alpha \int \frac{\phi_j^*(r_i) \phi_j(r_i) \phi_i(r)}{|r_i - r_j|} dr_j = \varepsilon \phi_i(r_i) \quad (1.7)$$

La différence est que le quatrième terme résulte de la fonction d'onde antisymétrique et aussi de l'interaction coulombienne dans l'Hamiltonien; ce dernier est appelé le terme d'échange.

L'approximation de Hartree–Fock introduit le terme d'échange, mais la cohésion reste toujours sous-estimée; à ce moment on peut définir l'énergie de corrélation comme la différence entre l'énergie exacte du système et l'énergie obtenue par l'approximation de Hartree–Fock.

## 1.2 La théorie de la fonctionnelle de la densité *DFT*

Cette théorie consiste à écrire l'énergie totale d'un système à N électrons en interaction comme une fonctionnelle unique de la densité de charge  $\rho$ .

Hohenberg et Kohn [2] ont montré que la vraie densité de l'état fondamental est celle qui minimise l'énergie et que toutes les autres propriétés sont également une fonctionnelle de cette densité. Pour un système d'électrons en interaction de spins

non polarisés, l'énergie est donnée par :

$$E = E[\rho(r)] \quad (1.8)$$

et que l'énergie de l'état fondamental qui minimise cette fonctionnelle est :

$$\frac{\partial E(\rho)}{\partial \rho} \Big|_{\rho_0} = 0; \quad (1.9)$$

$\rho_0$  est la densité électronique exacte de l'état fondamental de  $N$  corps .

Cela simplifie la résolution de l'équation de Schrödinger (1.2). Le nombre de degrés de liberté de  $3N$  ( $N \simeq 10^{24}$ ) se réduit à un degré de liberté d'une fonction scalaire dans l'espace à 3 dimensions.

Thomas et Fermi [?, 4, 5] ont eu l'idée d'utiliser la densité électronique comme quantité fondamentale dans la théorie quantique des atomes et des molécules.

Par exemple : les propriétés d'un gaz idéal d'électrons (énergie, potentiel chimique, compressibilité ... etc) sont toutes déterminées complètement par la densité. Dans le cas où la densité est déterminée aussi par les positions des ions, l'équation (1.8) s'écrit :

$$E = E[\rho(r, R_\alpha)] \quad (1.10)$$

où  $R_\alpha$  sont toujours des paramètres (pas des degrés de liberté), puisque le théorème s'applique pour chaque ensemble de cœurs ioniques dont les positions sont fixes.

Cette dernière formule (1.10) est la base de la DFT.

L'idée de base de Hohenberg pour résoudre l'équation (1.3) est de considérer que chaque électron se déplace dans un potentiel effectif moyen  $V_{eff}$  généré par les autres électrons et ions. Ce potentiel doit être trouvé d'une manière auto-cohérente (self-consistent), puisque la fonction d'onde de chaque électron est incluse dans le potentiel effectif  $V_{eff}$  des autres électrons. Notons que les électrons sont remplacés par des électrons effectifs avec la même densité totale qui se déplace comme des particules

indépendantes dans un potentiel effectif.

L'équation de Schrödinger qui détermine les fonctions d'onde des électrons effectifs prend la forme générale suivante :

$$\left[ \frac{-\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V_{eff} \right] \psi_i(r) = \varepsilon_i \psi_i(r), \quad (1.11)$$

où  $\psi_i$  reproduit la densité de charge exacte suivante :

$$\rho(r) = \sum_i n_i |\psi_i(r)|^2, \quad (1.12)$$

$n_i$  : est le nombre d'occupation ( $n_i = 0$  où  $n_i = 1$ ) pour le  $i^{\text{ème}}$  état et les  $\psi_i$  ne représentent pas des quasi-particules, elles constituent seulement une approche pour représenter la densité de charge totale. Dans la DFT, l'énergie totale se décompose en :

$$E = T + e^2 \int \frac{\rho(r)\rho(r')}{|r-r'|} dr dr' - e^2 \sum_\alpha \int \frac{Z_\alpha \rho(r)}{|R_\alpha - r|} + E_{xc}[\rho] \quad (1.13)$$

Le second terme décrit la répulsion coulombienne entre les électrons et le troisième représente l'attraction entre les électrons et les ions ; tous ces termes sont essentiellement d'origine classique. Le terme  $T$  est la somme des énergies cinétiques de tous les électrons effectifs qui se déplacent indépendamment dans un potentiel effectif. Les fonctions d'ondes de ces particules sont données par l'équation (1.12),  $T$  donnée par

$$T = \frac{-\hbar^2}{2m} \sum_i n_i \int \psi_i^* \nabla^2 \psi_i(r) dr, \quad (1.14)$$

décrit le déplacement indépendant de ces électrons (libres), les corrélations dynamiques sont exclues automatiquement. Le dernier terme de (1.13) inclut toutes les contributions d'échange et de corrélation.

L'énergie d'échange tend à réduire la répulsion coulombienne entre les électrons de spins parallèles (comme dans l'approximation de Hartree-Fock). D'autre part

l'énergie de corrélation est due au même effet mais pour les électrons de spins anti-parallèles, de plus cette énergie est le résultat de la corrélation dynamique entre les électrons.

### 1.2.1 Les équations de Kohn-Sham

On a besoin d'une procédure pour implémenter la *DFT* dans les calculs pratiques en se basant sur l'expression (1.13) de l'énergie. l'équation (1.12) est l'équation clef pour la densité de  $N$  particules en terme des fonctions d'onde d'une seule particule et l'énergie stationnaire (1.9) et la variation du premier ordre en fonction de  $\rho$  pour sa valeur de l'état fondamental. Notons que s'il y a un changement quelconque des fonctions d'onde il y aura un changement de  $\rho$  correspondante. La condition variationnelle (1.11) peut être utilisée pour tirer la condition pour que les  $\psi_i$  produisent la densité de l'état fondamental. Cela est obtenu en substituant (1.13) et (1.12) dans (1.9) en interprétant  $\rho$  comme variable pour chaque  $\psi_i$ .

$$\left[ \frac{-\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V_{eff} \right] \psi_i(r) = \varepsilon_i \psi_i(r) \quad (1.15)$$

où le potentiel effectif est donné par :

$$V_{eff}(r) = V_c(r) + V_{xc}[\rho(r)] \quad (1.16)$$

où  $V_c$  est le potentiel Coulombien et  $V_{xc}$  : est le potentiel d'échange et de corrélation. Ces équations sont nommées les équations de *Kohn-Sham*. Les fonctions d'onde obtenues par la résolution de ces équations nous donnent la densité de l'état fondamental qui minimise l'énergie totale et forment une base orthonormée

$$\int \psi_i^*(r) \psi_j(r) dr = \delta_{i,j} \quad (1.17)$$

Le potentiel Coulombien dans (1.15) est obtenue à partir de l'énergie dans (1.13)

par :

$$V_c(r) = -e \int \frac{\rho(r')}{|r - r'|} dr' + e^2 \sum_{\alpha} \frac{Z_{\alpha}}{|R_{\alpha} - r|}, \quad (1.18)$$

$V_c$  est la solution de l'équation de Poisson

$$\nabla^2 V_c(r) = -4\pi e^2 q(r), \quad (1.19)$$

où  $q(r)$  est la somme des densités de charge des ions et des électrons.

$$q(r) = \rho(r) + \sum_{\alpha} Z_{\alpha} \delta(r - R_{\alpha}) \quad (1.20)$$

Le potentiel d'échange et de corrélation  $V_{xc}$  est relié à l'énergie d'échange et de corrélation  $E_{xc}$  par la formule

$$V_{xc} = \frac{\partial E_{xc}}{\partial \rho} \quad (1.21)$$

Cette équation est formellement exacte dans le sens qu'aucune approximation n'est introduite lors de sa dérivation. Cependant, si les expressions pour l'énergie cinétique et l'énergie potentielle coulombienne sont connues, il n'y a aucune façon pour obtenir les énergies et les potentiels d'échange et de corrélation.

Par conséquent, l'utilisation des équations de Kohn–Sham d'une manière purement formelle signifie que le terme d'échange et de corrélation doit assumer une forme particulière (adapter des approximations).

### 1.2.2 Approximation de la densité locale

Le théorème de Kohn–Sham [7] exige que l'énergie d'échange et de corrélation et le potentiel d'échange et de corrélation doivent être des fonctionnelles de la densité totale des électrons  $\rho$ . L'approximation largement adoptée pour cette fonctionnelle est l'approximation de la densité locale qui considère que les solides sont très proche

d'un gaz d'électrons homogène et que  $E_{xc}$  dépend uniquement de la valeur locale de  $\rho$  [8] :

$$E_{xc}^{LDA} = \int \rho(r) \varepsilon_{cx}(r) dr \quad (1.22)$$

cette approximation est valable quand l'échange et la corrélation sont dominés par la densité  $\rho(r)$  aux voisinage du point  $r$  et ces effets ne varient pas beaucoup avec la position. La LDA est plus juste pour un système d'électrons en interaction avec une densité constante, elle devient moins précise quand la variation de la densité devient appréciable (les systèmes qui contiennent les électrons  $f$  par exemple).

L'implémentation de la LDA a besoin d'une fonctionnelle pour  $\varepsilon_{xc}$ , c'est-à-dire l'énergie d'échange et de corrélation par électron comme fonction de la densité des électrons.

Cette quantité a été étudiée pour un système d'électrons en interactions avec une densité de charge constante (à cause de la présence d'une charge uniforme positive, afin de rendre le système neutre). Cette charge est nommée "gaz électronique uniforme" dont on peut écrire :

$$V_{xc} = V_x + V_c \quad (1.23)$$

$$\text{Avec} \quad V_x = -2 \left( \frac{3}{\pi} \rho \right)^{\frac{1}{3}} \quad \text{et} \quad V_c = -c \ln \left( 1 + \frac{1}{x} \right)$$

où  $c = 0.0225$ ;  $x = \frac{r_s}{21}$ ;  $r_s = \left( \frac{3}{4\pi\rho} \right)^{\frac{1}{3}}$ . Les énergies sont en unité de *Hartree* ( $1 \text{ Hartree} = 27.21165 \text{ eV}$ ) et l'unité de la densité d'électron est le nombre d'électron par rayon de Bohr cube.

Plusieurs calculs durant les derniers 40 ans ont révélé quelques inconvénients de la LDA en comparaison avec les résultats expérimentaux. Par exemple, la LDA sous-estime les longueurs des liaisons, et par conséquent surestime le module de compressibilité  $B$ . Un autre problème connue est que la LDA sous-estime le gap

d'énergie pour les isolants mais elle reproduit les propriétés physiques des matériaux.

### 1.2.3 Approximation du gradient généralisé

Pour améliorer la LDA J. P. Perdew et ces collaborateurs ont considéré que l'énergie d'échange et de corrélation dépend à la fois de la densité  $\rho(r)$  et de son gradient  $\nabla\rho$  :

$$E_{xc}^{GGA} = \int f[\rho(r), \nabla\rho] dr \quad (1.24)$$

C'est l'approximation du gradient généralisé GGA [9].

### 1.2.4 Procédure de résolution des équations de Kohn-Sham

La résolution des équations de Kohn-Sham se fait d'une manière auto-cohérente (self-consistent), c'est-à-dire commencer par construire une densité de charge de départ (initiale), rechercher du potentiel, résoudre les équations de Kohn-Sham [10], mixer la charge obtenue et la charge de départ pour construire une nouvelle charge de départ. Le cycle du calcul se répète jusqu'à la vérification d'un certain critère de convergence. Le cycle de calcul est illustré dans la figure (1.1).

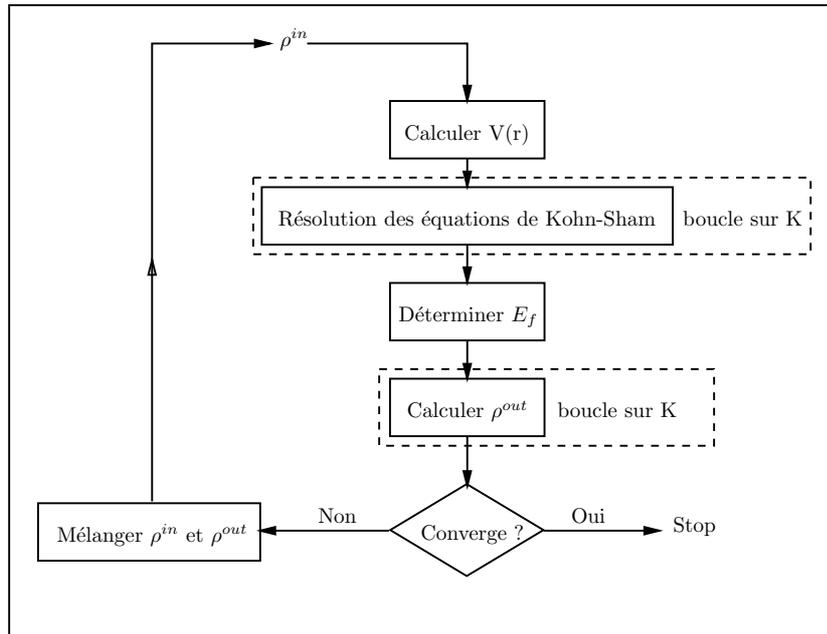


FIG. 1.1 – Cycle des calculs SCF pour la résolution des équations de *Kohn-Sham*

## 1.3 Méthodes de résolution des équations de Kohn-Sham

Il existe plusieurs méthodes qu'on peut utiliser pour résoudre les équations de Kohn-Sham appliquées pour les solides. Elles se différencient surtout par leurs vitesses de calcul, la précision et leurs applications pour étudier les différentes propriétés. Parmi les approches qui donnent des solutions plus au moins exactes des équations de Kohn-Sham, on cite quelques unes ci-dessous.

### 1.3.1 La méthode de la combinaison linéaire des orbitales atomiques (les liaisons fortes LCAO)

Bloch [11] a été le premier qui a proposé l'approximation des liaisons fortes (LCAO). Elle consiste à exprimer la fonction d'onde d'un électron  $\Psi(\vec{r})$ , d'énergie

$E$  comme une combinaison linéaire d'orbitales atomiques  $\varphi_a(\vec{r} - \vec{R}_i)$  :

$$\Psi(\vec{r}) = \sum_{\vec{R}_i} C_{\vec{R}} \cdot \varphi_a(\vec{r} - \vec{R}_i), \quad (1.25)$$

où  $\vec{R}_i$  est le vecteur de position de l'atome  $i$  et  $a$  indique les nombres quantiques  $n, l$  et  $m$ . Le réseau est périodique, les coefficients  $C_{\vec{R}}$  sont choisis de manière que  $\Psi(\vec{r})$  vérifie la condition de périodicité de Bloch :

$$\Psi(\vec{r} + \vec{R}) = e^{i\vec{k}\vec{R}} \Psi(\vec{r}) \quad (1.26)$$

où  $\vec{R}$  étant le vecteur de translation et  $\vec{k}$  le vecteur d'onde.

L'équation (1.25) pourrait être satisfaite si  $C_{\vec{R}}$  était de la forme  $C_{\vec{R}} = e^{i\vec{k}\vec{R}}$ , ce qui donne :

$$\Psi(\vec{r}) = \sum_{\vec{R}_i} e^{i\vec{k}\vec{R}_i} \varphi_a(\vec{r} - \vec{R}_i) \quad (1.27)$$

Cette fonction est appelée la sommation de Bloch, elle permet de décrire les électrons fortement liés aux atomes du réseau dans lequel le potentiel périodique est faible par rapport au potentiel atomique.

L'hamiltonien à un électron de l'ensemble du cristal est donné par :

$$H = H_{at} + \Delta U(\vec{r}) \quad (1.28)$$

où  $H_{at}$  est l'hamiltonien atomique pour l'atome centré en  $R = 0$  et  $\Delta U(\vec{r})$  est l'opérateur de perturbation

$$H_{at} = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + U_{at}(\vec{r}) \quad (1.29)$$

$$\Delta U(\vec{r}) = U(\vec{r}) - U_{at}(\vec{r}) \quad (1.30)$$

Alors l'équation de Schrödinger devient :

$$[H_{at} + \Delta U(\vec{r})] \Psi_k(\vec{r}) = E(\vec{k}) \Psi_k(\vec{r}) \quad (1.31)$$

Par exemple l'énergie  $E(\vec{k})$  pour un état quantique  $n$  non dégénéré est donnée par :

$$E(\vec{k}) = E_n - \alpha - \gamma \sum_{\vec{R}_i} e^{i\vec{k}\vec{R}_i} \quad (1.32)$$

où  $E_n$  est l'énergie d'un électron (atome isolé) donné,  $\alpha$  l'énergie d'interaction électrostatique entre noyaux et  $\gamma$  l'énergie d'interaction avec les proches voisins ; la sommation dans l'équation (1.32) est sur les plus proches voisins avec

$$E_n = \int \varphi_a^*(\vec{r} - \vec{R}_i) H_{at} \varphi_a(\vec{r} - \vec{R}_i) dV \quad (1.33)$$

et

$$\alpha = \int \Delta U(\vec{r}) |\varphi_a(\vec{r})|^2 dV \quad (1.34)$$

$$\gamma = \int \varphi_a^*(\vec{r} - \vec{R}_j) \Delta U(\vec{r}) \varphi_a(\vec{r} - \vec{R}_i) dV \quad (1.35)$$

L'approximation LCAO s'applique particulièrement bien à la description des bandes d'énergie des métaux de transition, dans lesquels le recouvrement des orbitales  $d$  est faible, comme elle s'applique aussi bien à la description des isolants.

### 1.3.2 La méthode des ondes planes augmentées

La méthode APW (Augmented plane wave method) a été introduite par Slater en 1937 [12,13]. L'idée de base est de diviser l'espace en sphères continues entourant chaque atome et une région interstitielle entre ces sphères. Le potentiel est moyenné sphériquement en estimant que chaque centre d'atome est pris comme centre de la sphère et un volume moyen à l'intérieur de la région interstitielle. Alors le potentiel est développé sous la forme suivante :

$$V(\vec{r}) = \begin{cases} V(r) & \text{pour } r < r_s \\ 0 & \text{pour } r > r_s \end{cases} \quad (1.36)$$

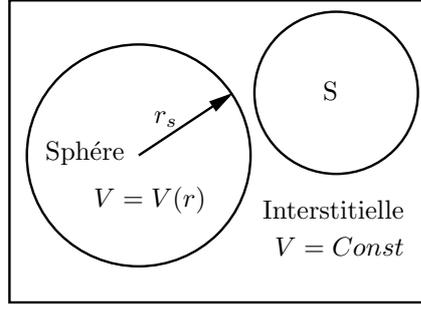


FIG. 1.2 – Le potentiel muffin-tin.

La solution de l'équation de Schrödinger à l'intérieur des sphères est obtenue par la transformation en coordonnées sphériques avec séparation des variables radiales et angulaires.

Les fonctions propres sont données par le produit de la fonction radiale  $U_\ell(r)$  et les harmoniques sphériques  $Y_{\ell m}(r)$ . Dans la région interstitielle le potentiel est supposé constant et les solutions sont des ondes planes.

Une conséquence du choix du potentiel est que les fonctions d'ondes vont être écrites dans deux bases différentes :

$$\varphi(r) = \begin{cases} \varphi^{(1)} = \frac{1}{\sqrt{\Omega}} \sum_G C_G \exp[i(G + K)r] \\ \varphi^{(2)} = \sum_{\ell m} A_{\ell m} U_\ell(r) Y_{\ell m}(r) \end{cases} \quad (1.37)$$

où  $G$  est un vecteur du réseau réciproque,  $Y_{\ell m}$  sont des harmoniques sphériques et  $\Omega$  est le volume de la cellule élémentaire.

La solution correspondante à un potentiel quelconque doit être une superposition des fonctions de la base définie précédemment.

Notons que l'origine des coordonnées sphériques est prise aux centres des sphères, puisque le potentiel possède la symétrie sphérique.  $U_\ell(r)$  sont des fonctions radiales, solutions de l'équation de Schrödinger suivante :

$$\frac{1}{r^2} \frac{d}{dr} \left[ r^2 \frac{dU_\ell}{dr} \right] + \left[ \varepsilon - \frac{\ell(\ell+1)}{r^2} - V(r) \right] U_\ell(\varepsilon, r) = 0 \quad (1.38)$$

La solution  $U_l(r)$  dépend de l'énergie  $\varepsilon$  de l'état considéré comme paramètre. Les fonctions d'ondes doivent être régulières à l'origine des coordonnées car il y a deux solutions linéairement indépendantes de l'équation (1.38) pour chaque valeur de  $\varepsilon$  et une seule condition aux limites. Donc il n'y a aucune condition imposée au paramètre  $\varepsilon$  et les coefficients  $A_{\ell m}$  sont aussi arbitraires. La recherche des coefficients  $A_{\ell m}$ , se fait avec la condition de continuité des fonctions d'ondes à la limite des sphères MT.

Pour vérifier cette condition on développe les ondes planes en fonction des harmoniques sphériques, sachant que :

$$\exp i \left[ \vec{k} + \vec{g} \right] \vec{r} = 4\pi \sum_{\ell=0}^{\infty} \sum_{-l}^{+l} i^{\ell} j_{\ell} \left( \left| \vec{k} + \vec{g} \right| \right) y_{\ell m} (\theta, \varphi) y_{\ell m}^* (\theta_{\vec{g}}, \varphi_{\vec{g}}) \quad (1.39)$$

où  $|\vec{k} + \vec{g}|$ ,  $(\theta_{\vec{g}}, \varphi_{\vec{g}})$  sont les coordonnées sphériques du vecteur  $(\vec{k} + \vec{g})$  et  $J_l(x)$  sont les fonctions de Bessel sphériques.

Insérons l'équation (1.39) dans l'équation (1.37) en faisant  $r = r_s$  et  $\varphi^{(1)} = \varphi^{(2)}$  ( $r_s$  représente le rayon de la sphère MT), on peut déterminer les coefficients  $A_{\ell m}$  par

$$A_{\ell m} = \frac{4\pi i^{\ell}}{\sqrt{\Omega} U_{\ell}(r)} \sum_G C_G J_{\ell} (|K + G| R) Y_{\ell m}^* (K + G) \quad (1.40)$$

et les solutions prennent la forme :

$$\phi_{\vec{g}}^{(2)}(\vec{r}) = \frac{4\pi}{\sqrt{\Omega_0}} \sum_{\ell, m} i^{\ell} \frac{j_{\ell} \left( \left| \vec{k} + \vec{g} \right| r_s \right)}{U_{\ell}(\varepsilon, r_s)} U_{\ell}(\varepsilon, r) Y_{\ell m}(\theta, \phi) Y_{\ell m}^*(\theta_{\vec{g}}, \phi_{\vec{g}}) \quad (1.41)$$

La solution (1.37) est appelée l'onde plane augmentée, elle satisfait la condition de périodicité de *Bloch*. A l'intérieur des sphères elle représente des solutions de l'équation de Schrödinger qui n'est pas le cas dans la région interstitielle, par conséquent la fonction ne représente pas une solution de cette équation pour le cristal entier. Pour résoudre ce problème, la solution de l'équation de Schrödinger va être écrite

sous la forme d'une combinaison linéaire des ondes planes augmentées :

$$\psi_{\vec{k}} = \sum_{\vec{g}} b_{\vec{g}} \varphi_{\vec{g}}(\vec{r}) \quad (1.42)$$

Les coefficients peuvent être déterminés en imposant à la fonction de satisfaire l'équation de Schrödinger. Le calcul de l'énergie  $\varepsilon$  se fait par la méthode variationnelle : on choisit la fonctionnelle  $\Lambda$  donnée par :

$$\Lambda = \int_{\Omega_0} (L - \varepsilon \psi \psi^*) d\vec{r} \quad (1.43)$$

où :

$$L = \nabla \psi^* \nabla \psi + U \psi^* \psi \quad (1.44)$$

avec la condition de sa minimisation, on obtient les valeurs propres de l'équation de Schrödinger.

Substituons (1.42) dans (1.44) on obtient la forme quadratique des coefficients  $b_{\vec{g}}$ . Par minimisation de la fonctionnelle  $\Lambda$  ( $\delta\Lambda = 0$ ), on arrive à un système d'équations algébriques linéaires et homogènes :

$$\sum_{\vec{g}'} (L_{\vec{g}\vec{g}'} - \varepsilon S_{\vec{g}\vec{g}'}) b_{\vec{g}'} = 0 \quad (1.45)$$

La condition d'existence de solutions pour ce système conduit à une équation séculaire qui donne les valeurs propres  $\varepsilon$  en fonction de  $\vec{k}$  :

$$\det |L_{\vec{g}\vec{g}'} - \varepsilon S_{\vec{g}\vec{g}'}| = 0 \quad (1.46)$$

avec :

$$L_{gg} = \int_{\Omega_0} (\nabla \varphi_{\vec{g}} \nabla \varphi_{\vec{g}'} + U \varphi_{\vec{g}}^* \varphi_{\vec{g}'}) d\vec{r} \quad (1.47)$$

$$S_{\vec{g}\vec{g}'} = \int \varphi_{\vec{g}}^* \varphi_{\vec{g}'} d\vec{r} \quad (1.48)$$

L'intégration sur le volume  $\Omega_0$  dans les deux dernières équations (1.47, 1.48) se fait en deux étapes : l'intégration dans le volume  $(\Omega_0 - \Omega_b)$  en dehors de la sphère et l'intégration dans le volume  $(\Omega_b = \frac{4}{3}\pi.r_b^3)$  à l'intérieur de la sphère.

$$\int_{\Omega_0 - \Omega_b} \left( \nabla \phi_{\vec{g}}^{(2)*} \nabla \phi_{\vec{g}'}^{(2)} - \varepsilon \phi_{\vec{g}}^{(2)*} \phi_{\vec{g}'}^{(2)} \right) d\vec{r} = \left[ \left( \vec{k} + \vec{g} \right) \left( \vec{k} + \vec{g}' \right) - \varepsilon \right] \left\{ \delta_{\vec{g}\vec{g}'} - \frac{4\pi r_b^2}{\Omega_0} \frac{j_\ell(|\vec{g} - \vec{g}'| r_b)}{|\vec{g} - \vec{g}'|} \right\} \quad (1.49)$$

La formule de Green nous permettra de passer d'une intégrale de volume à une intégrale de surface et on écrit :

$$\int_{\Omega_b} \left\{ \nabla \varphi_{\vec{g}}^{(1)*} \nabla \varphi_{\vec{g}'}^{(1)} + (u - \varepsilon) \varphi_{\vec{g}}^{(1)*} \varphi_{\vec{g}'}^{(1)} \right\} d\vec{r} = \int_{\Omega_b} \varphi_{\vec{g}}^{(1)*} (-\nabla^2 + u - \varepsilon) \varphi_{\vec{g}'}^{(1)} d\vec{r} + \int_{\Sigma} \varphi_{\vec{g}}^{(1)*} \nabla \varphi_{\vec{g}'}^{(1)} d\vec{r} \quad (1.50)$$

où  $\Sigma$  est la surface de la sphère.

$$F = \nabla \psi^* \nabla \psi + [V(\vec{r}) - \varepsilon] \psi^* \psi \quad (1.51)$$

Selon la méthode variationnelle l'équation (1.51), l'intégrale de volume dans l'équation (1.44) s'annule et à l'aide de l'équation (1.40), l'intégrale de surface peut être exprimée sous la forme :

$$\frac{4\pi r_b^2}{\Omega_0} \sum_{\ell=0}^{\infty} (2\ell + 1) p_\ell(\cos \theta_{\vec{g}\vec{g}'}) j_\ell \left( \left| \vec{k} + \vec{g}' \right| r_b \right) j_\ell \left( \left| \vec{k} + \vec{g} \right| r_b \right) L_\ell(\varepsilon, r_b) \quad (1.52)$$

où :

$P_\ell(\cos \theta_{\vec{g}\vec{g}'})$  : est le polynôme de Legendre.

$\theta_{\vec{g}\vec{g}'}$  : est l'angle entre les vecteurs  $(\vec{k} + \vec{g})$  et  $(\vec{k} + \vec{g}')$ .

$L_\ell(\varepsilon, \vec{r}) = \left\{ \frac{d}{dr} \ln R_\ell(\varepsilon, \vec{r}) \right\}_{\vec{r}=\vec{r}_b}$ .

On obtient une expression pour les éléments de matrice de l'équation séculaire (1.46) par l'addition de (1.49) à (1.52),

$$(L_{\vec{g}\vec{g}'} - \varepsilon S_{\vec{g}\vec{g}'}) = \left[ \left( \vec{k} + \vec{g} \right) \left( \vec{k} + \vec{g}' \right) - \varepsilon \right] \delta_{\vec{g}\vec{g}'} + \Gamma_{\vec{g}\vec{g}'} \quad (1.53)$$

où

$$\Gamma_{\vec{g}\vec{g}'} = \frac{4\pi r_b^2}{\Omega_0} \left\{ - \left[ \left( \vec{k} + \vec{g} \right) \left( \vec{k} + \vec{g}' \right) - \varepsilon \right] j_\ell \left( \left| \vec{g} - \vec{g}' \right| r_b \right) + \sum_{\ell=0}^{\infty} (2\ell + 1) \right. \\ \left. p_\ell \left( \cos \theta_{\vec{g}\vec{g}'} \right) j_\ell \left( \left| \vec{k} + \vec{g}' \right| r_b \right) j_\ell \left( \left| \vec{k} + \vec{g} \right| r_b \right) L_\ell \left( \varepsilon, r_b \right) \right\} \quad (1.54)$$

Dans la notation de l'équation (1.53) et (1.54) le système d'équation (1.45) prend la forme :

$$\left[ \left( \vec{k} + \vec{g} \right)^2 - \varepsilon \right] b_{\vec{g}} + \sum_{\vec{g}'} \Gamma_{\vec{g}\vec{g}'} b_{\vec{g}'} = 0 \quad (1.55)$$

Les coefficients  $b_{\vec{g}}$  et par conséquent les fonctions d'ondes peuvent être déterminées à partir du système d'équations homogènes et linéaires (1.55) ; en annulant le déterminant de cette équation, on obtient une équation séculaire (1.46) qui prend dans la notation des équations (1.53) et (1.54) la forme suivante :

$$\det \left| \left[ \left( \vec{k} + \vec{g} \right)^2 - \varepsilon \right] \delta_{\vec{g}\vec{g}'} + \Gamma_{\vec{g}\vec{g}'} \right| = 0 \quad (1.56)$$

L'équation (1.56) est utilisée pour trouver le spectre des valeurs propres d'énergie de l'électron  $\varepsilon(\vec{k})$ . Afin de trouver  $\varepsilon(\vec{k})$ , on donne une valeur à  $\vec{k}$ , puis on calcule le déterminant séculaire pour une valeur de  $\varepsilon$  donnée, puis on fait varier  $\varepsilon$  pour obtenir la solution du déterminant séculaire. Les valeurs de  $\varepsilon$  trouvées pour les différentes valeurs de  $\vec{k}$  forment ainsi la relation de dispersion  $\varepsilon(\vec{k})$ .

### 1.3.3 La méthode linéaire des orbitales Muffin-Tin (LMTO)

La méthode linéaire des orbitales Muffin-Tin (LMTO) basée sur l'approximation Muffin-Tin a été développée par Anderson en 1975 [14]. Dans la région sphérique les fonctions de base sont des combinaisons linéaires de la fonction radiale et sa dérivée, par contre dans la région interstitielle elles sont des solutions de l'équation de Laplace :

$$\nabla^2 \tilde{\chi}_{lm} = 0 \quad (1.57)$$

où  $\tilde{\chi}_{lm}$  est représentée par des harmoniques sphériques :

$$\tilde{\chi}_{lm} = r^{-l-1} i^l Y_{lm}(\vec{r}) \quad (1.58)$$

La fonction  $\chi_{lm}$  est utilisée dans la région sphérique de rayon  $r_s$ .  $\tilde{\chi}_{lm}$  et  $\chi_{lm}$  sont égales à la limite des sphères. Donc,  $\chi_{lm}$  s'écrit sous la forme :

$$\chi_{lm}(\vec{r}) = \chi_{lm}(\vec{r}) + [\chi_{lm}(\vec{r}) - \tilde{\chi}_{lm}(\vec{r})] \theta(\vec{r}) \quad (1.59)$$

avec :

$$\theta(\vec{r}) = \begin{cases} 1 & \text{pour } r < r_b \\ 0 & \text{pour } r > r_b \end{cases} \quad (1.60)$$

La densité de charge électronique est donnée par :

$$\rho(\vec{r}) = \sum_{occ} \sum_{lm, l'm'} A_{l'm'}^* A_{lm} [\tilde{\chi}_{l'm'}^* \tilde{\chi}_{l'm'} + (\chi_{l'm'}^* \chi_{lm} - \tilde{\chi}_{lm}^* \tilde{\chi}_{lm}) \theta(\vec{r})] \quad (1.61)$$

## CHAPITRE 2

# LA MÉTHODE LINÉAIRE DE L'ONDE PLANE AUGMENTÉE

### 2.1 Introduction

La méthode APW, ainsi construite, présente quelques difficultés liées à la fonction radiale [10]. Dans la relation (1.40) les coefficients  $A_{\ell m}$  contiennent le terme  $U$  au dénominateur. Il est possible de trouver des valeurs de l'énergie  $\varepsilon$  à la surface de la sphère MT pour les quelles la fonction  $U$  s'annule, à ce moment les fonctions radiales et les ondes planes seront découplées. C'est le problème de l'asymptote.

### 2.2 Principe de la méthode FP-LAPW

En 1975 Anderson a proposé la méthode LAPW [14] pour résoudre les problèmes rencontrés dans la méthode APW en modifiant les fonctions de la base. A l'intérieur des sphères il a utilisé des combinaisons linéaires des fonctions radiales  $U_\ell$  et leurs dérivées  $\dot{U}_\ell$  par rapport à l'énergie. Les fonctions  $U_\ell$  et les fonctions d'onde plane sont définies comme dans la méthode APW ; alors les expressions de la nouvelle base

(LAPW) sont :

$$\varphi(r) = \begin{cases} \frac{1}{\sqrt{\Omega}} \sum_G C_G \exp[i(K+G)r] & \in I \\ \sum_{\ell m} [A_{\ell m} U_\ell(r) + B_{\ell m} \dot{U}_\ell(r)] Y_{\ell m}(r) & \in S. \end{cases} \quad (2.1)$$

Les fonctions radiales satisfont l'équation :

$$\frac{1}{r^2} \frac{d}{dr} \left[ r^2 \frac{dU_\ell}{dr} \right] + \left[ \varepsilon - \frac{\ell(\ell+1)}{r^2} - V(r) \right] U_\ell(\varepsilon, r) = 0, \quad (2.2)$$

et leurs dérivées satisfont l'équation suivante :

$$\left\{ \frac{1}{r^2} \frac{d}{dr} + \frac{\ell(\ell+1)}{r^2} + V(r) - E_\ell \right\} r \dot{U}_\ell(r) = r U_\ell(r) \quad (2.3)$$

Les coefficients  $B_{\ell m}$  correspondent à la fonction  $\dot{U}_\ell$ , ils sont de même nature que  $A_{\ell m}$ . Quand il y a une petite différence entre  $E_\ell$  et l'énergie de bande  $E$  on fait appelle à une combinaison linéaire pour mieux représenter la fonction radiale, alors on peut écrire :

$$U(r) = U_l(\varepsilon_l, r) + (\varepsilon - E_l) r \dot{U}_l(r) + O((\varepsilon - E_l)^2). \quad (2.4)$$

Les erreurs commises sur les fonctions d'onde et l'énergie de bande par rapport à la méthode APW sont respectivement de l'ordre de  $(\varepsilon - E_l)^2$  et de  $(\varepsilon - E_l)^4$ .

### 2.3 Le rôle des énergies de linéarisation $E_\ell$

La méthode LAPW dérive de la méthode APW et se réduit à elle essentiellement lorsque  $E_\ell$  est égale à l'énergie de bande  $\varepsilon$ , en plus les erreurs sur la fonction d'onde comme on l'a déjà vu sont de l'ordre de  $(\varepsilon - E_l)^2$  et sur les énergies de bande sont de l'ordre de  $(\varepsilon - E_l)^4$ . Ceci indique que le meilleur choix de paramètre  $E_\ell$  doit être au centre de la bande où on veut obtenir de bon résultats. On peut optimiser le choix de ce paramètre  $E_\ell$ , en calculant l'énergie totale du système pour plusieurs valeurs de  $E_\ell$

et on sélectionne le paramètre qui donne l'énergie la plus basse. Malheureusement, cette condition n'est pas toujours satisfaite, dans certains cas la présence des états du cœur étendus appelés les états semi-cœurs pose un problème et les calculs vont échouer. Cependant, les fonctions augmentées  $U_\ell(r)Y_{\ell m}(r)$  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  $\ell$ . 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 de ce problème est d'utiliser un développement en orbitales locales [10]. Une autre solution consiste à augmenter les rayons des sphères muffin-tin.

## 2.4 Détermination des fonctions de base

La méthode FP-LAPW utilise comme base des fonctions radiales à l'intérieur des sphères MT et leurs dérivées avec un paramètre d'énergie  $E_\ell$  fixe et des ondes plane dans la région interstitielle. La construction des fonctions de base de cette méthode se fait en deux étapes essentielles :

1. La détermination des fonctions radiales  $U_{\ell m}(r)$  et  $\dot{U}_{\ell m}(r)$ .
2. La détermination des coefficients  $A_{\ell m}$  et  $B_{\ell m}$ .

Il y a deux types de fonctions radiales, les fonctions radiales non relativistes et les fonctions radiales relativistes.

### 2.4.1 Les fonctions radiales non relativistes

Les fonctions radiales non relativistes sont des solutions de l'équation radiale de Schrödinger dans un potentiel sphérique et une énergie de linéarisation  $E_\ell$ , si on utilise les unités atomiques on aura :

$$\left\{ -\frac{d^2}{dr^2} + \frac{\ell(\ell+1)}{r^2} + V(r) - E_\ell \right\} rU_\ell(r) = 0 \quad (2.5)$$

où  $V(r)$  est la partie radiale du potentiel dans la sphère muffin-tin pour  $\ell = 0$ . L'application de la condition aux limites  $rU_\ell(0) = 0$  donne la dérivée de l'équation (2.5) par rapport à l'énergie  $E_\ell$  suivante :

$$\left\{ -\frac{d^2}{dr^2} + \frac{\ell(\ell+1)}{r^2} + V(r) - E_\ell \right\} r\dot{U}_\ell(r) = rU_\ell(r) \quad (2.6)$$

Il est nécessaire que les solutions radiales soient normalisées à l'intérieur des sphères muffin-tin

$$\int_0^{R_\alpha} [rU_\ell(r)]^2 dr = 1 \quad (2.7)$$

$U_\ell$  est une solution de l'équation inhomogène (2.6) de la forme :

$$h_\ell \cdot \dot{U}_\ell - E \cdot \dot{U}_\ell = U_\ell \quad (2.8)$$

en utilisant la condition de normalisation (2.7), la fonction radiale et sa dérivée sont orthogonales :

$$\int_0^{R_\alpha} r^2 U_\ell(r) \dot{U}_\ell(r) dr = 0 \quad (2.9)$$

La fonction  $\dot{U}_\ell(r)$  est normalisée,

$$N_\ell = \int_0^{R_\alpha} [r\dot{U}_\ell(r)]^2 dr = 1 \quad (2.10)$$

Cette équation peut être remplacée par :

$$R_\alpha^2 \left[ U'_\ell(R_\alpha) \dot{U}_\ell(R_\alpha) - U_\ell(R_\alpha) \dot{U}'_\ell(R_\alpha) \right] = 1 \quad (2.11)$$

avec

$$U'_\ell(E, r) \equiv \left( \frac{\partial U_\ell(E, r)}{\partial r} \right)$$

$$\dot{U}_\ell(E, r) \equiv \left( \frac{\partial U_\ell(E, r)}{\partial E} \right)$$

Cette équation sert à déterminer les fonctions  $U_\ell(r)$  et  $\dot{U}_\ell(r)$  numériquement et la fonction  $U_\ell$  peut être développée sous la forme :

$$U_\ell(E + \delta) = U_\ell(E) + \delta \dot{U}_\ell(E) + \dots \quad (2.12)$$

Avec ce choix, la norme de  $\dot{U}_\ell$ , soit  $\|\dot{U}_\ell\|$ , indique l'ordre de grandeur de l'énergie  $E_\ell$ , en particulier ; les erreurs sur l'énergie de linéarisation sont acceptables selon Andersen quand :

$$\|\dot{U}_\ell\| \cdot |E_\ell - E| \leq 1$$

Lorsque cette condition est inapplicable, on fait appelle à d'autres options

- diviser la série d'énergie en plusieurs fenêtres, et traiter chaque fenêtre séparément avec une énergie  $E_\ell$  appartenant à chaque état.
- utiliser un développement sous la forme d'orbitales locales (méthode quadratique).
- réduire la taille des sphères, par conséquent la réduction de la norme de la dérivée de  $U_\ell(r)$ .

### 2.4.2 Les fonctions radiales relativistes

La méthode FP-LAPW prend en compte les effets relativistes à l'intérieur de la sphère muffin-tin et les néglige dans la région interstitielle [18], puisque les corrections relativistes sont importantes uniquement lorsque la vitesse de l'électron est du même ordre de grandeur que la vitesse de la lumière, et dans la région interstitielle la vitesse de l'électron est limitée par le cutoff dans l'espace des  $k$  [10]. Alors les modifications sont introduites seulement dans les sphère muffin-tin, et par conséquent

les fonctions radiales et les composantes de l'Hamiltonien correspondant.

Cette modification relativiste consiste à remplacer les équations (2.6) et (2.7) par les équations de *Dirac* et leurs dérivées par rapport à l'énergie.

$$H_D = c\alpha p + (\beta - 1)mc^2 + V(r) \quad (2.13)$$

Où  $c$  est la vitesse de la lumière,  $p$  est l'impulsion,  $m$  est la masse de l'électron,  $\alpha$  et  $\beta$  sont deux matrices données par

$$\alpha = \begin{pmatrix} 0 & \sigma \\ \sigma & 0 \end{pmatrix}; \beta = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix} \quad (2.14)$$

Où  $\sigma$  est la matrice de spin de *Pauli*.

On considère les fonctions  $\psi$  la solution de l'équation de *Dirac*, elles sont des vecteurs propres de  $H_D$ , on va les présenter par les deux fonctions  $\Phi$  et  $\chi$  suivantes

$$\psi = \begin{pmatrix} \Phi \\ \chi \end{pmatrix}$$

où  $\Phi$  est la petite composante de la fonction d'onde et  $\chi$  la plus grande.

L'équation de Schrödinger

$$H_D\psi = \varepsilon\psi$$

conduit à

$$c(\sigma p)\chi = (\varepsilon - V)\Phi \quad (2.15)$$

$$c(\sigma p)\Phi = (\varepsilon - V + 2mc^2)\chi \quad (2.16)$$

Ces deux équations nous donnent

$$\frac{1}{2m}(\sigma p) \left(1 + \frac{\varepsilon - V}{2mc^2}\right)^{-1} (\sigma p)\Phi + V\Phi = \varepsilon\Phi \quad (2.17)$$

En utilisant l'approximation :

$$\left(1 + \frac{\varepsilon - V}{2mc^2}\right)^{-1} \simeq 1 - \frac{\varepsilon - V}{2mc^2} \quad (2.18)$$

avec

$$(\sigma \nabla V)(\sigma p) = (\sigma \nabla p) + i\sigma [\nabla, p] \quad (2.19)$$

On obtient l'équation différentielle vérifiée par  $\Phi$  :

$$\left[ \left( 1 - \frac{\varepsilon - V}{2mc^2} \right) \frac{p^2}{2m} - V \right] \Phi - \frac{\hbar^2}{4m^2c^2} (\nabla V \nabla \Phi) + \frac{\hbar^2}{4m^2c^2} (\sigma [\nabla V, p] \Phi) = \varepsilon \Phi \quad (2.20)$$

Si le potentiel a une symétrie sphérique, l'équation (2.20) devient :

$$\left[ \frac{p^2}{2m} + V - \frac{p^4}{8m^3c^2} - \frac{\hbar^2}{4m^2c^2} \frac{dV}{dr} \frac{\partial}{\partial r} + \frac{1}{2m^2c^2} \frac{1}{r} \frac{dV}{dr} (\vec{L} \vec{s}) \right] \Phi = \varepsilon \Phi \quad (2.21)$$

Les deux premiers termes correspondent à l'équation de Schrödinger non relativiste, le troisième et le quatrième proviennent de la correction de masse et celle de Darwin [18] respectivement. Quant au dernier terme, il correspond au couplage spin-orbite. A cause de ce dernier terme,  $\psi$  n'est plus une fonction propre du moment de spin.

La solution de l'équation de Dirac à l'intérieur de la sphère devient :

$$\psi_{n\kappa} = \begin{bmatrix} g_\kappa \chi_{\kappa\mu} \\ -f_\kappa \sigma_r \chi_{\kappa\mu} \end{bmatrix} \quad (2.22)$$

et les fonction  $f_\kappa$  et  $g_\kappa$  vérifient les équations radiales suivantes :

$$\frac{df_\kappa}{dr} = f'_\kappa = \frac{1}{c} (V - E) g_\kappa + \left( \frac{\kappa - 1}{r} \right) f_\kappa \quad (2.23)$$

$$\frac{dg_\kappa}{dr} = g'_\kappa = - \left( \frac{\kappa + 1}{r} \right) g_\kappa + 2Mc f_\kappa \quad (2.24)$$

où

$$M = m + \frac{1}{2c^2} (E - V) \quad (2.25)$$

$\kappa$ , est le nombre relativiste donné par  $i$  et  $j$ ,  $\chi_{\kappa\mu}$  est l'opérateur de spin.

Le traitement des deux équations couplées (2.23) et (2.24) donne :

$$\left( \frac{-1}{2M} \right) \left[ g''_\kappa + \frac{2}{r} g'_\kappa - \frac{\ell(\ell+1)}{r} g_\kappa \right] - V' g'_\kappa / 4M^4 c^2 + V g_\kappa - \frac{\kappa+1}{r} V' g'_\kappa / 4M^4 c^2 = E g_\kappa \quad (2.26)$$

Le dernier terme qui représente le couplage spin-orbite et qui dépend de la valeur de  $\kappa$  ( $\kappa = \ell$  ou  $\kappa = -(\ell + 1)$ ), est négligé dans un premier temps et sera pris en compte par la suite. Pour résoudre ces équations pour un potentiel sphérique on utilise une technique présentée par *Koelling et Harmon, Takeda, Macdonald et al.* [19] où on utilise une nouvelle fonction :

$$\phi_\kappa = \frac{1}{2Mc} g'_\kappa \quad (2.27)$$

qui donne, compte tenu de l'équation (2.24)

$$f_\kappa = \phi_\kappa + \frac{1}{2Mc r} (\kappa + 1) g'_\kappa \quad (2.28)$$

A partir de l'équation (2.26), en négligeant le dernier terme et en remplaçant  $g'_\kappa$  par sa valeur, on obtient l'expression :

$$\phi'_\ell = -\frac{2}{r} \phi'_\ell + \left[ \frac{\ell(\ell+1)}{2Mc r^2} + \frac{1}{c} (V - E) \right] g_\ell \quad (2.29)$$

dans laquelle l'indice  $\kappa$  est remplacé par  $\ell$ . Les équations (2.27) et (2.28) forment un système d'équations couplées dont la résolution est la même que celle utilisée pour l'équation radiale standard de *Dirac*.

L'équation (2.22) devient :

$$\psi_{\kappa\mu} = \begin{bmatrix} \tilde{\Phi} \\ \tilde{\chi} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} g_\ell \chi_{\kappa\mu} \\ -i \left( -\phi_\ell + \frac{\kappa+1}{2Mc r} g_\ell \right) \sigma_r \chi_{\kappa\mu} \end{bmatrix} \quad (2.30)$$

et l'équation (2.30) écrite avec les nombres quantiques  $\ell m$  est :

$$\psi_{\ell m s} = \begin{bmatrix} g_\ell y_{\ell m} \chi_s \\ \frac{i}{2Mc} \sigma_r \left( -g'_\ell + \frac{1}{r} g_\ell \sigma L \right) y_{\ell m} \chi_s \end{bmatrix} \quad (2.31)$$

où  $\chi_s$  est l'opérateur de spin non relativiste (spin-haut, spin-bas).

Pour faciliter la résolution des équations séculaires relativistes (2.28) et (2.29) Louks [21] définit les fonctions suivantes :

$$\begin{cases} P_\ell = r g_\ell \\ Q_\ell = r c \phi_\ell \end{cases} \quad (2.32)$$

qui donne :

$$p'_l = 2MQ - \frac{1}{r}P_l \quad (2.33)$$

$$Q'_\ell = \frac{1}{r}Q_\ell + \left[ \frac{\ell(\ell+1)}{2Mr^2} + (V - E) \right] P_\ell \quad (2.34)$$

Ces équations peuvent être résolues numériquement de la même façon que celle utilisé pour l'équation de *Schrödinger* non relativiste en utilisant la condition aux limites suivantes :

$$\lim_{r \rightarrow 0} \frac{Q}{P} = c \frac{[\ell(\ell+1) + 1 - (2Z/c)^2]^{1/2} - 1}{(2Z/c)} \quad (2.35)$$

Le terme du spin-orbite :

$$\left( \frac{V'}{4M^2c^2} \right) (\kappa + 1) p$$

est alors ajouté à l'équation (2.34). La dérivée par rapport à l'énergie conduit à des équations similaires à celles du cas non relativiste :

$$\dot{P}'_\ell = 2(\dot{M}Q_\ell + M\dot{Q}_\ell) + \frac{1}{r}\dot{P}_\ell \quad (2.36)$$

$$\dot{Q}_\ell = \frac{-1}{r}\dot{Q}_\ell \left[ \frac{\ell(\ell+1)}{2Mr^2} + (V - E_\ell) \right] \dot{P}_\ell - \left[ \frac{\ell(\ell+1)\dot{M}}{2M^2r^2} + 1 \right] P_\ell \quad (2.37)$$

On détermine les composantes  $g_\ell$  et  $f_\ell$  à partir des solutions de  $P_\ell$  et  $Q_\ell$ . Ces composantes sont utilisées pour le calcul de la densité de charge et l'élément de matrice. Ainsi, la quantité  $U^2$  est remplacée dans l'équation (2.7) par  $g_\ell^2 + f_\ell^2$ . Cependant, à la surface de la sphère, la composante  $f_\ell$  disparaît et il ne reste que la composante  $g_\ell$  et sa dérivée.

Si on tient compte des effets spin-orbite, l'équation séculaire de l'hamiltonien s'écrit à l'aide des fonctions de base initiales sous la forme :

$$\begin{aligned} \langle \ell m s | H | \ell' m' s' \rangle = & \varepsilon_{\ell m s} \langle \ell m s | \ell' m' s' \rangle + \\ & + \delta_{\mu'} \int d^3r \frac{g_\ell^2}{(2Mc)^2} \left( \frac{1}{r} V' \right) (\chi_s^+ Y_{\ell m}^* \sigma \cdot LY_{\ell' m'} \chi_{s'}) \end{aligned} \quad (2.38)$$

où la matrice de recouvrement est :

$$\langle \ell m s | \ell' m' s' \rangle = \delta_{\mu'} \left( 4\pi \delta_{mm'} \delta_{ss'} N_\ell - S_\ell \int d^3r \chi_s^+ Y_{\ell m}^* \sigma \cdot LY_{\ell' m'} \chi_{s'} \right); \quad (2.39)$$

$$N_\ell \equiv \int dr r^2 \left\{ g_\ell^2 + \frac{1}{(2Mc)^2} \left[ g_\ell'^2 + \frac{\ell(\ell+1)}{r^2} g_\ell^2 \right] \right\} \quad (2.40)$$

$$S_\ell \equiv \int dr r^2 \frac{1}{(2Mc)^2} \left[ 2g_\ell g_\ell' + \frac{1}{r^2} g_\ell^2 \right] \quad (2.41)$$

En conclusion, le deuxième terme des équations (2.38) et (2.40) provient de l'interaction spin-orbite, et ces deux équations ont été obtenues à partir d'un potentiel à symétrie sphérique indépendant du spin. Si on avait choisi un potentiel dépendant du spin, on aurait dû utiliser une expression semblable tout en gardant toutefois le signe des spins (spin-haut et spin-bas).

### 2.4.3 Détermination des coefficients $A_{lm}$ et $B_{lm}$

Les fonctions de base de la méthode LAPW sont construites de façon qu'elles soient continues aux limites des sphères muffin-tin et leurs premières dérivées le soient aussi. Ceci permet de déterminer les coefficients  $A_{lm}$  et  $B_{lm}$  pour chaque vecteur d'onde plane et pour chaque atome [10, 19].

Pour ce but on utilise :

1. La valeur et la dérivée radiale de la décomposition des moments angulaires des ondes planes.
2. Les valeurs et les dérivées radiales des fonctions  $U_l$  et  $\dot{U}_l$  à  $r = R_\alpha$  rayon de la sphère muffin-tin.

Les fonctions de base s'écrivent sous la forme :

- Dans la région interstitielle :

$$\phi(k_n) = \frac{1}{\sqrt{\Omega}} \exp(ik_n \cdot r) \quad (2.42)$$

Où  $\Omega$  est le volume de la cellule élémentaire,  $k$  est le vecteur d'onde et  $K_n$  est un vecteur du réseau réciproque. avec :  $k_n = k + K_n$ .

- Dans la région sphérique :

$$\phi(k_n) = \sum_{\ell m} \left[ A_{\ell m} U_{\ell}(E_{\ell}) + B_{\ell m} \dot{U}_{\ell}(E_{\ell}) \right] \cdot Y_{\ell m}(r) \quad (2.43)$$

La condition aux limites à la surface de la sphère muffin-tin permet d'utiliser un développement en ondes planes de Rayleigh [19].

$$\phi(k_n, R_{\alpha}) = \frac{4\pi}{\sqrt{\Omega}} \sum_{\ell m} i^{\ell} j_{\ell}(K_n, R_{\alpha}) Y_{\ell m}^*(K_n) Y_{\ell m}(R_{\alpha}) \quad (2.44)$$

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

$$A_{\ell m}(k_n) = \frac{4\pi}{\sqrt{\Omega}} R_{\alpha}^2 i^{\ell} Y_{\ell m}^*(k_n) a_{\ell}(k_n) \quad (2.45)$$

$$a_{\ell}(k_n) = \frac{\dot{U}_{\ell}(d/dr) j_{\ell}(k_n R_{\alpha}) - \left( d\dot{U}_{\ell}/dr \right) j_{\ell}(k_n R_{\alpha})}{R_{\alpha}^2 \left[ (dU_{\ell}/dr) \dot{U}_{\ell} - U_{\ell} \left( d\dot{U}/dr \right) \right]} \quad (2.46)$$

$$B_{\ell m}(k_n) = \frac{4\pi}{\sqrt{\Omega}} R_{\alpha}^2 i^{\ell} Y_{\ell m}^*(k_n) b_{\ell}(k_n) \quad (2.47)$$

$$b_{\ell}(k_n) = \frac{(dU_{\ell}/dr) j_{\ell}(k_n R_{\alpha}) - U_{\ell}(d/dr) j_{\ell}(k_n R_{\alpha})}{R_{\alpha}^2 \left[ (dU_{\ell}/dr) \dot{U}_{\ell} - U_{\ell} \left( d\dot{U}/dr \right) \right]} \quad (2.48)$$

et compte tenu de l'équation (2.11), les équations (2.45, 2.46, 2.47 et 2.48) deviennent :

$$A_{\ell m}(k_n) = \frac{4\pi}{\sqrt{\Omega}} R_{\alpha}^2 i^{\ell} Y_{\ell m}^*(k_n) .a_{\ell}(k_n) \quad (2.49)$$

$$a_{\ell}(k_n) = \left[ \dot{U}_{\ell} j'_{\ell}(n) - \dot{U}'_{\ell} j_{\ell}(n) \right] \quad (2.50)$$

$$B_{\ell m}(k_n) = \frac{4\pi}{\sqrt{\Omega}} R_{\alpha}^2 i^{\ell} Y_{\ell m}^*(k_n) .b_{\ell}(k_n) \quad (2.51)$$

$$b_{\ell}(k_n) = \left[ U'_{\ell} j_{\ell}(n) - U_{\ell} j'_{\ell}(n) \right] \quad (2.52)$$

où  $j_{\ell}(k_n R_{\alpha})$  est remplacé par  $j_{\ell}(n)$ .

Contrairement au formalisme de la méthode APW standard, où l'énergie  $E_{\ell}$  est constante, la méthode LAPW a permis de choisir des valeurs différentes du

paramètre  $E_\ell$  suivant la valeur du moment angulaire, elle a ainsi éliminé le problème de l'asymptote qui apparaît dans la méthode APW.

La méthode FP-LAPW a ainsi éliminé le problème de l'asymptote qui apparaît dans la méthode APW.

## 2.5 Représentation de la densité de charge et du potentiel

Pour la résolution des équations de *Kohn-Sham* [7], il faut faire un bon choix du potentiel effectif, qui contient le terme coulombien  $V_c(r)$  et le terme d'échange et de corrélation. De plus dans la méthode LAPW le potentiel est à tout électrons (Full-Potential) [?] :

$$V(r) = \begin{cases} \sum_k V_k e^{ikr} \\ \sum_{\ell m} V_{\ell m}(r) Y_{\ell m}(r) \end{cases} \quad (2.53)$$

Cette forme garantit la continuité du potentiel à la surface de la sphère muffin-tin. Afin de simplifier la construction de la densité de charge et réduire la matrice de l'Hamiltonien ainsi que le temps de calcul ; l'utilisation des symétries du réseau est nécessaire. Dans la méthode LAPW on ne considère que la densité de charge ces considérations sont réalisées par l'utilisation des étoiles dans la région interstitielle et les harmoniques du réseau à l'intérieur des sphères.

### 2.5.1 La construction des étoiles (Stars)

L'ensemble des vecteurs non équivalents forme ce qu'on appelle l'étoile (Star) du vecteur d'onde en question [23]. Les étoiles sont données par :

$$\phi_s = \frac{1}{N_{op}} \sum_R \exp[iRG(r - t_r)] = \frac{1}{m_s} \sum_m \varphi_m \exp[iR_m G \cdot r] \quad (2.54)$$

où :

$R$  : sont les composantes de rotation des opérations du groupe spatial.

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

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

$\varphi_m$  : est le facteur de phase qui assure que chaque étoile a la symétrie totale du réseau.

On peut noter par la suite :

- Une onde plane donnée se produit seulement dans une étoile à cause des propriétés du groupe.
- Dans le cas d'un réseau à haute symétrie, les étoiles sont nombreuses par rapport aux ondes planes.
- Toutes les composantes de l'étoile ont le même  $|G|$ , mais l'inverse n'est pas toujours juste.
- Toute fonction qui possède la symétrie du réseau peut être développée en étoiles.

En plus les étoiles sont aussi orthogonales :

$$\frac{1}{\Omega} \int \phi_s^* \phi_{s'} d^3r = \frac{1}{m_s} \delta_{ss'} \quad (2.55)$$

où  $\Omega$  : est le volume de la cellule élémentaire.

La boîte qui contient toutes les ondes planes jusqu'à  $G_{max}$  (le vecteur d'onde de coupure) et qui vérifie la condition  $|G_i| \leq G_{max}$  est construite dans l'espace réciproque.

Après avoir d'examiné tous les  $G_i$ , on les classe dans des listes selon leurs longueurs (on note que les éléments de la même étoile ont la même longueur). Chaque liste est divisée en sous listes, chacune contient des ondes planes dont les vecteurs d'ondes ont la même longueur. Ensuite, chaque sous liste est divisée en listes des ondes

planes reliées par la symétrie en appliquant les opérations du groupe sur les ondes planes. Ceci forme les étoiles  $\phi_s$ . Les facteurs de phase sont construits en utilisant les opérations du groupe spatial.

$$\{R/t\} r = Rr + t \quad (2.56)$$

D'après l'équation (2.55) on a :

$$\varphi_m = \frac{m_s}{N_{op}} \sum_{R \in m} \exp[-iR.Gt] \quad (2.57)$$

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

Pour les réseaux possédant l'inversion, l'origine de la cellule élémentaire peut être choisie sur le site d'inversion, et dans ce cas, les phases sont choisies telles que les étoiles sont des fonctions réelles, par conséquent les coefficients de la densité et du potentiel sont aussi réels. Pour les réseaux qui n'ont pas d'inversion ceci est impossible, car l'étoile qui contient  $G$  ne contient pas  $-G$ , alors les coefficients de développement de l'étoile sont complexes.

## 2.5.2 La construction des harmoniques du réseau

A l'intérieur des sphères les harmoniques du réseau  $K_\nu$  ont la symétrie sphérique, elles sont référencées au centre de la sphère MT car elles sont construites en exploitant la symétrie du site (l'opération qui conserve la position atomique). Elles sont données par :

$$K_{\nu,\alpha}(r - R_\alpha) = \sum_m C_{\nu,m}^\alpha Y_{\ell m}(r - R_\alpha) \quad (2.58)$$

$R_\alpha$  : est la position du centre de l'atome  $\alpha$ .

Les harmoniques sphériques doivent être réelles et invariantes sous les opérations de rotation correspondantes au site considéré, afin de déterminer les coefficients  $C_{\nu,m}^\alpha$ , en plus elles doivent être orthogonales.

Les  $K_\nu$  sont construites à partir de la matrice de rotation suivante :

$$D(R) = (-1)^{\ell p} D(\alpha, \beta, \gamma) \quad (2.59)$$

$\alpha, \beta, \gamma$ , sont les angles d'Euler.

$p$  : est le déterminant de  $R$  qui peut prendre l'une des deux valeurs  $\pm 1$ .

Notons que l'harmonique du réseau  $l = 0$  est toujours présente, et elle possède un seul coefficient. Ceci est avantageux car la composante sphérique qu'elle représente peut être calculée séparément tant que la densité de charge et le potentiel sont presque sphériques au voisinage du noyau (à l'intérieur des sphères), les composantes avec  $l \neq 0$  peuvent être négligées.

Les éléments de la matrice  $D$  sont donnés par :

$$D_{mm'}(\alpha, \beta, \gamma) = e^{-im\alpha} d_{mm'}(B) e^{-im'\alpha} \quad (2.60)$$

avec :

$$d_{mm'}(B) = \sum_t (-1)^t \frac{[(\ell + m)!(\ell - m)!(\ell + m')!(\ell + m')!]^{1/2}}{(\ell + m - t)!(\ell - m' - t)!(t + m' - m)!} \times \left[ \cos \frac{B}{2} \right]^{2\ell + m - m' - 2t} \left[ \sin \frac{B}{2} \right]^{2t + m' - m} \quad (2.61)$$

La sommation sur  $t$  est limitée aux arguments non négatifs des factoriels dans le dénominateur.

Les harmoniques du réseau sont obtenues par l'application de toutes les opérations de rotation aux harmoniques sphériques réelles et la sommation sur tous les  $R$

$$C_m^M = \begin{cases} \sum_R \left[ D_{mM}(R) + (-1)^M D_{m-M}(R) \right] & M \geq 0 \\ \sum_R i \left[ D_{m-M}(R) - (-1)^M D_{mM}(R) \right] & M \leq 0 \end{cases} \quad (2.62)$$

Les  $C_m^M$  sont les coefficients de *Gramm-Schmidt* orthogonalisés, et ceux qui ont une norme nulle sont écartés, et les coefficients restants sont exactement les  $C_\nu$ , où  $\nu$  est

juste un nombre séquentiel des  $C_m^M$  restants.

Les densités de charge sphériques sont développées en harmoniques de réseau dans une maille radiale  $r_i$  qui est la même que celle des fonctions d'ondes. Une présentation précise nécessite un nombre suffisant d'harmoniques sphériques et une maille radiale suffisamment dense. Pratiquement, on utilise la maille logarithmique.

$$r_{i+1} = r_j e^{\delta x} = r_i e^{\delta x} \tag{2.63}$$

avec le dernier point de maille  $r_{im} = R_\alpha$ . Un degré élevé de convergence est atteint avec  $\delta_x \simeq 0.03$ .

L'utilisation de cette maille logarithmique est particulièrement pratique pour l'intégration et les solutions numériques des équations différentielles.

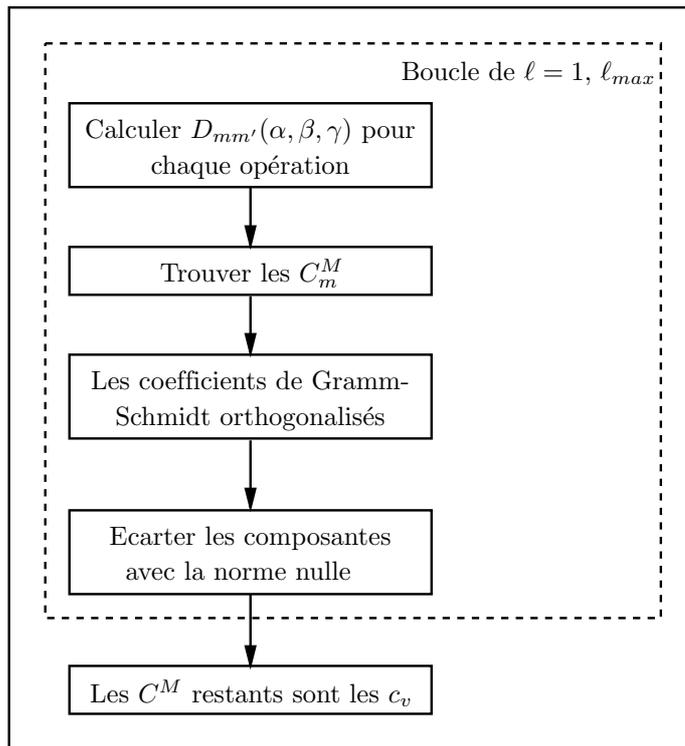


FIG. 2.1 – La construction des harmoniques du réseau.

## 2.6 Le potentiel coulombien

Le potentiel coulombien est la somme du potentiel de Hartree et du potentiel nucléaire.  $V_C(r)$  est déterminé par l'équation de Poisson à partir de la densité de charge.

$$\nabla^2 V_c(r) = 4\pi\rho(r) \quad (2.64)$$

La résolution de cette équation se fait avec la méthode dite de Pseudo-charge [10] (la procédure est illustrée dans la figure (2.2)), basée sur deux observations :

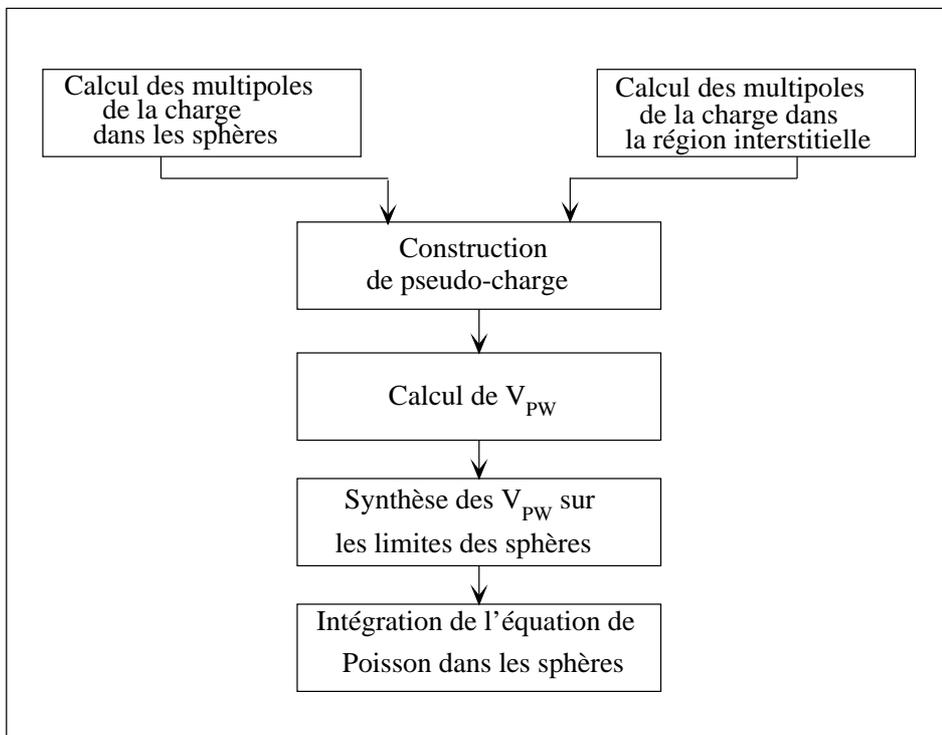


FIG. 2.2 – La résolution de l'équation de Poisson par la méthode de pseudo-charge.

- La densité de charge est continue, elle varie lentement dans la région interstitielle par contre sa variation est rapide dans la région sphérique.
- Le potentiel coulombien dans la région interstitielle dépend à la fois de la charge interstitielle et du multi pôle de la charge à l'intérieur de la sphère.

L'intégration de l'équation de Poisson se fait dans l'espace réciproque et la densité de charge dans la région interstitielle est développée en série de Fourier.

$$\rho(r) = \sum_G \rho(G) e^{iGr} \quad (2.65)$$

Les ondes planes sont exprimées en termes des fonctions de Bessel  $j_\ell$

$$\int_0^R r^{\ell+2} j_\ell(Gr) dr = \begin{cases} \frac{R^{\ell+3} j_\ell(Gr)}{3} & G \neq 0 \\ \frac{R^3}{3} \delta_{\ell,0} & G = 0 \end{cases} \quad (2.66)$$

$$e^{iGr} = 4\pi e^{iGr_\alpha} \sum_{\ell m} i^\ell j_\ell(|G| \cdot |r - r_\alpha|) Y_{\ell m}^*(G) Y_{\ell m}(r - r_\alpha) \quad (2.67)$$

où  $r$  est la coordonnée radiale,  $r_\alpha$  et  $R_\alpha$  sont la position de la sphère  $\alpha$  et son rayon respectivement.

$$V_c(G) = \frac{4\pi\rho(G)}{G^2} \quad (2.68)$$

Le potentiel interstitiel  $V_{pw}$  est donné par :

$$V_{pw} \sum_{\ell m} V_{\ell m}^{pw}(r) Y_{\ell m}(r) = \sum V_v^{pw}(r) K_v(r) \quad (2.69)$$

$$K_v(r) = \sum_m C_{vm} Y_{\ell m}(r) \quad (2.70)$$

$K_\nu(r)$ , sont les harmoniques sphériques symétriques (les harmoniques du réseau).

$$V_v^{pw}(r) = \sum_{\ell m} C_{v,m} V_{\ell m}^{pw}(r) \quad (2.71)$$

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

$$V_v(r) = V_{\ell m}^{pw}(r) \left[ \frac{r}{R} \right]^\ell + \frac{4\pi}{2\ell+1} \left\{ \frac{1}{r^{\ell+1}} \int_0^r dr' r'^{\ell+2} \rho_v(r') + r' \int_r^R dr' r'^{\ell-1} \rho_v \right\} \quad (2.72)$$

où les  $\rho_\nu(r)$  sont les parties radiales de la densité de charge.

## 2.7 Le potentiel d'échange et de corrélation

Le potentiel d'échange et de corrélation peut être résolu en utilisant l'approximation de la densité locale LDA et l'approximation du gradient généralisé GGA. Ce potentiel différent du potentiel de Coulomb est calculé dans l'espace réel, où il est diagonal. Le problème donc consiste à transformer la densité de charge dans l'espace réel, pour calculer le potentiel d'échange et de corrélation  $V_{xc}$ , en le transformant par la suite dans la représentation LAPW (la procédure est illustrée dans la figure (2.3)). Dans le cas des matériaux magnétiques, on généralise la procédure précédente avec l'introduction de spins polarisés. Cette dernière consiste à transformer les deux densités de spin haut (up $\uparrow$ ) et de spin bas (down $\downarrow$ ) à l'espace réel, on calculant les deux composantes de  $V_{xc}$ , et en les transformant par la suite à la représentation LAPW.

La transformée de Fourier rapide *FFT* permet d'obtenir la représentation de l'espace réel de la charge interstitielle par laquelle on construit les coefficients des ondes planes en utilisant l'équation (2.1).

Le potentiel d'échange et de corrélation est calculé à chaque point de la maille. La transformée de Fourier rapide est utilisée par la suite pour transformer  $V_{xc}$  de l'espace réel à la représentation d'onde plane, à partir de laquelle les coefficients des étoiles sont obtenus.

Une procédure similaire est utilisée à l'intérieur de la sphère, sauf que les transformations sont différentes à cause des différentes représentations de  $\rho$ . Puisque la variation radiale est déjà sur la maille de l'espace réel, les transformations ne sont pas nécessaires pour ces coordonnées, et  $V_{xc}$  le potentiel d'échange et de corrélation peut être calculé séparément pour chaque valeur de la grille radiale. Ainsi, les transformations sont intervenues entre la représentation harmonique et la maille de l'espace réel.

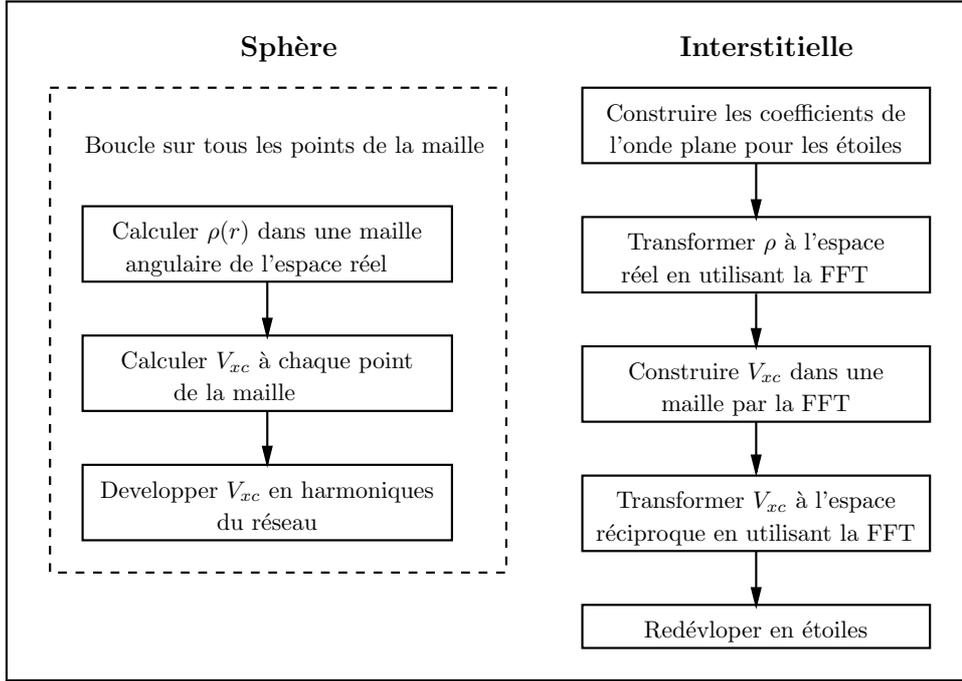


FIG. 2.3 – le potentiel d'échange et corrélation.

La transformation directe ( $k_\nu$  dans l'espace réel) est faite en évaluant l'équation (2.58) à chaque points, parce que les valeurs de  $k_\nu$  sont calculées à chaque points de la grille radiale. Pour la transformation inverse afin d'obtenir la représentation harmonique du réseau de  $V_{xc}$ , un ajustement par la méthode des moindres carrés est utilisé.

## 2.8 Synthèse de l'hamiltonien et des matrices de chevauchement

Comme dans la méthode APW, la résolution des équations de *Kohn-Sham* se fait par la méthode variationnelle en utilisant la solution générale :

$$\psi = \sum_G C_G \phi_G(k_G) \quad (2.73)$$

qui satisfait à la fois aux conditions aux limites des cellules et aux conditions de liaison à la surface des sphères muffin-tin. La solution de l'équation :

$$H_{GG'} = ES_{GG'} \quad (2.74)$$

revient à résoudre le déterminant séculaire dont les éléments de matrice sont

$$S_{GG'} = \langle \phi_G | \phi_{G'} \rangle \quad (2.75)$$

$$H_{GG'} = \langle \phi_G | H | \phi_{G'} \rangle \quad (2.76)$$

où

$$S_{GG'} = \frac{1}{\Omega} \int_{\Omega} d^3r e^{i(G'-G)r} \Theta(r) + \sum_{\alpha} S_{\alpha}(G, G') \quad (2.77)$$

$$H_{GG'} = \frac{1}{\Omega} \int_{\Omega} d^3r \Theta(r) e^{-i(G'-G)r} [T + V_{pw}] e^{i(G'-G)r} \quad (2.78)$$

$$+ \sum_{\alpha} [H_{\alpha}(G, G') + V_{\alpha}^{NS}(G, G')]$$

Le premier terme de l'expression  $S_{GG'}$  correspond à la région interstitielle, et le deuxième correspond à la région sphérique.

Le premier terme dans l'expression de  $H_{GG'}$  représente les régions interstitielles,  $T$  est l'opérateur énergie cinétique,  $\Theta(r)$  une fonction échelon dont la transformée de Fourier est égale à zéro dans la région sphérique et égale à un dans la région interstitielle, le second terme représente la somme de l'hamiltonien  $H$  et un potentiel non sphérique  $V^{NS}$ .

Pour bénéficier de l'opération de la symétrie d'inversion, on choisit l'origine de la maille primitive au centre d'inversion, cela simplifie beaucoup les calculs en rendant les matrices  $H$  et  $S$  des matrices réelles symétriques.

Donc en résumé on a trois termes qui contribuent aux éléments des matrices, des termes sphériques, interstitielles et non sphériques.

## 2.9 Traitement des effets spin-orbite

Le terme spin-orbite est très important surtout dans le cas des semi-conducteurs, les matériaux magnétiques et les éléments lourds. Les éléments de matrice de spin-orbite à l'intérieur d'une sphère peuvent être calculés, comme suit :

$$\begin{aligned}
\langle \varphi_G^\sigma | H^{so} | \varphi_{G'}^{\sigma'} \rangle = \sum_{\ell m \ell' m'} & \left[ A_{\ell m}^* (G) A_{\ell' m'} (G') \langle U_{\ell m}^\sigma | H^{so} | U_{\ell' m'}^{\sigma'} \rangle + \right. \\
& B_{\ell m}^* (G) A_{\ell' m'} (G') \langle \dot{U}_{\ell m}^\sigma | H^{so} | U_{\ell' m'}^{\sigma'} \rangle + \\
& A_{\ell m}^* (G) B_{\ell' m'} (G') \langle U_{\ell m}^\sigma | H^{so} | \dot{U}_{\ell' m'}^{\sigma'} \rangle + \\
& \left. B_{\ell m}^* (G) B_{\ell' m'} (G') \langle \dot{U}_{\ell m}^\sigma | H^{so} | \dot{U}_{\ell' m'}^{\sigma'} \rangle \right]
\end{aligned} \tag{2.79}$$

soit

$$\begin{aligned}
\langle U_{\ell m}^\sigma | H^{so} | U_{\ell' m'}^{\sigma'} \rangle &= 4\pi \delta_{\ell \ell'} (\chi_\sigma^+ Y_{\ell m}^* \sigma L Y_{\ell' m'} \chi_{\sigma'}) \\
&\times \int dr P_\ell P_{\ell'} \left( \frac{1}{2Mc} \right)^2 \frac{1}{r} \frac{dV}{dr}
\end{aligned} \tag{2.80}$$

$P_\ell$  est la partie la plus importante de la fonction radiale  $U_\ell$  et  $V$  la partie sphérique du potentiel.

## BIBLIOGRAPHIE

- [1] Neil. W. Ashcroft, N. David Mermin *Solid State Physics*, (Hault-Saunders Internationnal Editions), 1981.
- [2] P. Hohenberg and W. Kohn, Phys. Rev B. **136**, 864 (1964).
- [3] J. C. Slater, Phys. Rev **81**, 385 (1951).
- [4] L. H. Thomas, The calculation of atomic fields, Proc. Cambridge Phil. Soc. **23**, 542 (1927).
- [5] J. C. Slater and H. M. Krutter, Phys. Rev **47**, 559 (1935).
- [6] Á. Nagy, *Density functional theory and application to atoms and molecules*. PHYSICS REPORTS, ELSEVIER (1998).
- [7] W. Kohn and L. J. Sham, Phys. Rev. A **140**, 1133 (1965).
- [8] J. P. Perdew and Y. Wang, Phys. Rev. B **45**, 13244 (1992).
- [9] J. P. Perdew, S. Burke and M. Ernzerhof, Phys. Rev. Let. **77**, 3865 (1996).
- [10] D. Singh, *Planes waves, pseudo-potentiels and the LAPW method*, (Kluwer Academic Publishers1994).
- [11] F. Bloch, Z. Physik. **52**, 555 (1928).

- 
- [12] J. M. Ziman, Principles of the theory of solids. 2<sup>ieme</sup> edition, Cambridge, (Cambridge University Press 1972).
- [13] G. C. Fletcher, The Electron Band Theory of Solids. (NORTH-HOLLAND PUBLISHING COMPANY, AMSTERDAM. LONDON),1971.
- [14] O. K. Anderson, Phys. Rev. B **12**, 3060 (1975)
- [15] L. Hedin and B. I. Lundqvist, J. Phys. C **4**, 2064 (1971).
- [16] J. P. Perdew and A. Zunger, Phys. Rev. B **23**, 5048 (1981).
- [17] J. C. Phillips, Bonds and Bands in Semiconductors (Academic, New York 1973).
- [18] P. Novak, "Calculation of spin-orbit coupling". Institute of Physics, Cukrovarnick 10, 16253 Praha 6, Gzech Republic.
- [19] Elhaj Hassan Fouad. Contribution à l'étude des propriétés électroniques et structurales des composés à base de Bore et de Cuivre, thèse de Doctorat, Metz 2000.
- [20] Max Petersen, Frank Wagner, Lars Hufnagel, and Matthias Scheffler. Peter Blaha, and Karlheinz Schwarz, Computer Physics Communications **126**, 294 (2000).
- [21] T. L. Loucks, Augmented Plane Wave Method (Benjamin, New York, 1967).
- [22] P. Blaha, K. Schwarz, 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. ISBN 3-9501031-1-2.
- [23] A. W. Joshi. Element of groupe theory for physicists, 3ieme édition, (Wiley Eastern Limited) 1975.
- [24] F. D. Murnaghan, Proc. Natl Acad. Sci. USA **30**, 244 (1944).

- 
- [25] D. Singh, H. Krakauer and C. S. Wang, Phys. Rev. B **34**, 8391 (1986).
- [26] J. P. Perdew and Y. Wang, Phys. Rev. B **45**, 13244 (1992).
- [27] Su-H. Wei, A. Zunger, Phys. Rev. B **60**, 5404 (1999).
- [28] M. Côté, O. Zakharov, A. Rubio, M.L.Cohen, Phys. Rev. B **55**, 13025 (1997).
- [29] A. E. Merad, M. B. Kanoun, G. Merad, J. Cibert, H. Aourag, Materials Chemistry and Physics **92**, 333 (2005).
- [30] N. E. Christensen and O. B. Christensen, Phys. Rev. B **33**, 4739 (1986).
- [31] M. B. Kanoun, A. E. Merad, H. Aourag, J. Cibert, G. Merad, Solid State Sci. **5**, 1211 (2003).
- [32] P. Y. Yu. and M. Cardona. *Fundamentals of Semiconductors*. Third edition, Springer, (2001).
- [33] M. Cardona and N. E. Christensen, Phys. Rev. B **35**, 6182 (1987).
- [34] B. Gil and D. J. Dunstan, Semicond. Sci. Technol. **6**, 428 (1991).
- [35] X. Chen, X. Hua, J. Hu, J.-M. Langlois and W. A. Goddard, Phys. Rev. B **53**, 1377 (1996).
- [36] S-H. Wei and A. Zunger, Phys. Rev. B **37**, 8958 (1988).
- [37] S. Ciraci and I-P. Batra Phys. Rev. B **38**, 1835 (1988).
- [38] M. B. Kanoun, A. E. Merad, G. Merad, J. Cibert and H. Aourag, Solid. State. Electron. **48**, 1601 (2004).
- [39] F. Kalarasse and B. Bennecer, J. Phys. Chem. Solids **67**, 6846 (2006).
- [40] P. R. C. Kent, G. L. W. Hart and A. Zunger, Appl. Phys. Lett. **81**, 4377 (2002).

## CHAPITRE 3

# PROPRIÉTÉS STRUCTURALES, ÉLECTRONIQUES ET OPTIQUES DES COMPOSÉS CS<sub>3</sub>SB, CS<sub>2</sub>KSB, CSK<sub>2</sub>SB ET K<sub>3</sub>SB

### 3.1 Détails de calcul

Dans nos calculs, nous avons utilisé la méthode linéaire des ondes planes augmentées avec un potentiel total (FP-LAPW) [18], comme elle est implémentée dans le code *WIEN2k* [19] en traitant l'énergie d'échange et de corrélation par l'approximation du gradient généralisé (GGA) en utilisant la fonctionnelle de Wu et Cohen [35]. Les fonctions de base, les densités d'électrons et le potentiel sont calculés d'une façon auto-cohérente (self-consistent). Ces quantités sont développées en combinaison des harmoniques sphériques à l'intérieur des sphères Muffin-Tin jusqu'à  $l = 10$  et en série de Fourier dans la région interstitielle avec  $R_{mt} \times K_{max}=10$  (où  $K_{max}$  est un rayon de coupure de l'onde plane  $R_{mt}$  est le rayon le plus petit de toutes les sphères MT). Tous les résultats présentés sont obtenus avec une convergence de l'ordre de 0.1 mRyd. Pour l'intégration on a utilisé une maille de  $10 \times 10 \times 10$  points-k dans la première zone de Brillouin.

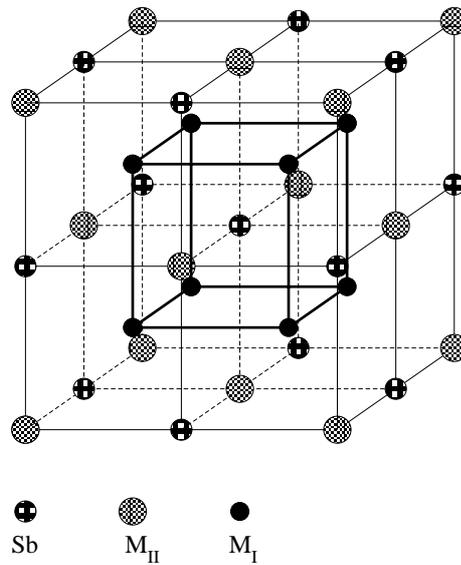
Dans les calculs les états K ( $3s^23p^64s^1$ ), Cs ( $4d^{10}5s^25p^66s^1$ ) et Sb ( $4d^{10}5s^25p^3$ ) sont traités comme électrons de valence et les rayons Muffin–Tin sont pris égaux à 2.5 Bohr pour tous les atomes.

Dans ce travail nous traitons les électrons du coeur totalement relativistes, et les électrons de valence semi–relativistes (tous les effets relativistes sont tenus en compte sauf le couplage spin–orbite).

Les propriétés optiques linéaires dans les solides peuvent être décrites par la fonction diélectrique complexe  $\varepsilon(\omega) = \varepsilon_1(\omega) + i\varepsilon_2(\omega)$ , la contribution de l’interbande à la partie imaginaire  $\varepsilon_2(\omega)$  est calculée par la sommation des transitions des états occupés vers les états inoccupés dans la zone de Brillouin multipliée par les éléments de matrice du dipôle électrique. Dans ce travail le calcul de la partie imaginaire est effectué par [24] :

$$\text{Im } \varepsilon(\omega) = \varepsilon_2(\omega) = \frac{4\pi^2 e^2}{m^2 \omega^2} \sum_{i,j} \int |\langle i|M|j \rangle|^2 (f_i(1-f_j)) \delta(E_f - E_i - \hbar\omega) d^3k \quad (3.1)$$

où  $e$  et  $m$  sont respectivement la charge de l’électron et sa masse,  $\omega$  est la fréquence de photon,  $M$  est l’opérateur du moment,  $|i\rangle$  est la fonction d’onde, correspondante à la valeur propre  $E_i$ ,  $f_i$  est la distribution de Fermi pour l’état  $|i\rangle$ . L’intégrale sur la zone de Brillouin (BZ) est effectuée en utilisant la méthode des tétraédres. Le calcul des spectres optiques nécessite une maille suffisamment dense pour tenir compte de toutes les transitions, par conséquent la maille utilisée est  $32 \times 32 \times 32$  k–points.

FIG. 3.1 – La structure cristalline  $DO_3$ .

## 3.2 Propriétés structurales

Les composés étudiés dans ce travail se cristallisent dans la structure cubique  $DO_3$  (groupe d'espace  $O_h^5$ ). La cellule unitaire contient quatre unités et elle est représentée par quatre cubes à face centrée déplacés par  $a\sqrt{3}/4$  selon la diagonale illustrée sur la figure 3.1

Les atomes antimoine occupent le premier sous-réseau (les sites **a**), deux parmi les atomes alcalins ( $M_{II}$ ) occupent le second et le quatrième sous-réseau (les sites **c**) et le troisième atome alcalin ( $M_I$ ) occupe le troisième sous-réseau (les sites **b**); tel que les positions des trois sites sont

$$\mathbf{a} = (0, 0, 0)a_0,$$

$$\mathbf{b} = \left(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}\right)a_0 \text{ et}$$

$$\mathbf{c} = \pm\left(\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{4}\right)a_0 \text{ où } a_0 \text{ désigne le paramètre de réseau.}$$

Alors, il existe deux différents types de cations dans la structure.  $M_{II}$  avec quatre cations et quatre anions comme plus proches voisins, et le  $M_I$  avec huit  $M_{II}$  cations

comme plus proches voisins.

Les paramètres structuraux d'équilibre sont déterminés par l'ajustement de l'énergie totale calculée pour plusieurs valeurs du volume à l'équation d'état de Murnaghan (eos) [25] 4.2.

Le paramètre de réseau optimal et le module de compression ainsi que sa dérivée par rapport à la pression pour chaque composé sont donnés dans le tableau 3.1, dans lequel des données expérimentales et d'autres résultats calculés sont aussi montrés . Les paramètres de maille de  $\text{Cs}_3\text{Sb}$ ,  $\text{CsK}_2\text{Sb}$  et  $\text{K}_3\text{Sb}$  sont décalés par 2% des valeurs mesurées. Par contre le paramètre de maille de  $\text{Cs}_2\text{KSb}$  ( $8.90\text{\AA}$ ), qui n'est pas donné expérimentalement, est en bon accord avec celui estimé par Ettema et De Groot ( $8.88\text{\AA}$ ) [30]. Nos valeurs de module de compression sont légèrement plus petits que ceux calculés par Christensen [26] et Wei et Zunger [27]. La dérivé du module de compression est dans l'intervalle de 3 à 5 comme il est le cas de tous les solides.

$$E(V) = \frac{BV}{B'} \left[ \frac{(V_0/V)^{B'}}{B' - 1} - 1 \right] + cst \quad (3.2)$$

avec

$$B = V \frac{\partial^2 E}{\partial V^2} \quad (3.3)$$

et

$$E(V) = E_0 + \frac{B_0}{B'(B' - 1)} \left[ V \left( \frac{V_0}{V} \right)^{B'} - V_0 \right] + \frac{B_0}{B'} (V - V_0) \quad (3.4)$$

L'équation d'état qui relie la pression et le volume est obtenue en prenant la dérivée des courbes ajustées par rapport au volume.

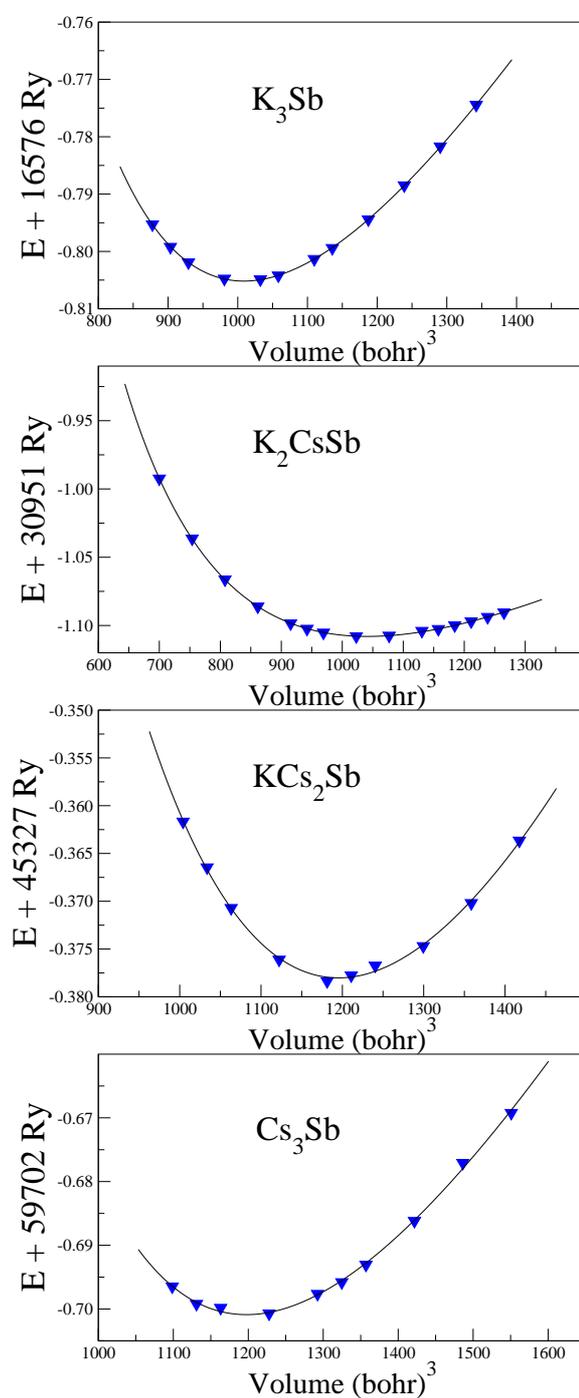


FIG. 3.2 – La variation de l'énergie totale en fonction du volume pour les composés  $Cs_3Sb$ ,  $Cs_2KSb$ ,  $CsK_2Sb$  et  $K_3Sb$

TAB. 3.1 – Les propriétés structurales; le paramètre de maille,  $a$  (Å), le module de compression,  $B$  (GPa), et sa dérivée  $B'$  pour  $\text{Cs}_3\text{Sb}$ ,  $\text{Cs}_2\text{KSb}$ ,  $\text{CsK}_2\text{Sb}$  et  $\text{K}_3\text{Sb}$

	ce travail	autre	Expt.
	$\text{Cs}_3\text{Sb}$		
$a_0$	8.92	9.415 <sup>1</sup> , 9.15 <sup>2</sup> , 9.06 <sup>1</sup>	9.128 <sup>1</sup>
$B$	13.8314	15.1 <sup>1</sup> , 14 <sup>1</sup>	
$B'$	4.136		
	$\text{Cs}_2\text{KSb}$		
$a_0$	8.90		8.88 <sup>2</sup>
$B$	12.59		
$B'$	3.79		
	$\text{CsK}_2\text{Sb}$		
$a_0$	8.508		8.61 <sup>2</sup>
$B$	14.8357		
$B'$	4.477		
	$\text{K}_3\text{Sb}$		
$a_0$	8.42	8.357 <sup>1</sup>	8.493 <sup>1</sup>
$B$	13.203	14.8 <sup>1</sup>	
$B'$	4.245		

<sup>1</sup> Ref. [27], <sup>2</sup> Ref. [30].

### 3.3 Propriétés électroniques

Les structures de bande sont calculées avec les paramètres de réseau théorique selon les lignes de haute symétrie.

Les structures de bande et les densités d'états totales correspondantes (DOS) calculées sont représentées dans les Figures de 3.3 à 3.6 pour les composés étudiés. Les figures de 3.7 à 3.10 montrent les densité d'états partielles (PDOS). Ces résultats sont en bon accord les calculs de Wei et Zunger [27], Ettema et De Groot [28–30]. Les bandes de valence sont dominées par les états s et p de Sb.

Pour  $\text{Cs}_3\text{Sb}$ ,  $\text{Cs}_2\text{KSb}$  et  $\text{CsK}_2\text{Sb}$ , la plus basse bande de valence est l'état 5s de Sb qui est localisée autour de -7 eV, avec un peu de mélange des états p de Cs, la contribution de Cs est beaucoup plus grande dans les composés  $\text{Cs}_3\text{Sb}$  et  $\text{Cs}_2\text{KSb}$ . Les états p de Sb avec un peu plus de dispersion s'étendent entre -1.2 eV et 0 eV avec un peu d'hybridation avec les états p de Cs.

Pour  $\text{K}_3\text{Sb}$ , les états 5s de Sb sont aussi localisés autour de -7 eV avec une petite contribution des états p de K. Les états p de Sb avec un peu plus de dispersion s'étendent entre -1 eV et 0 eV avec un peu d'hybridation avec les états p de K. Ces hautes bandes de valence forment les états initiaux du processus de la photo-absorption.

Les bandes de conduction sont dues à un mélange des orbitales d, s et p. Cependant, on peut noter que la plus basse bande de conduction au point  $\Gamma$  est due aux états s. Les caractères partiels de charge  $l$  dans les sphères Muffin-Tin aux points de haute symétrie  $\Gamma$ , L et X sont données dans le tableau 3.2.

La caractéristique essentielle des densités d'états est que les bandes de valence et de conduction sont dominées par les états de Sb. Des résultats similaires sont

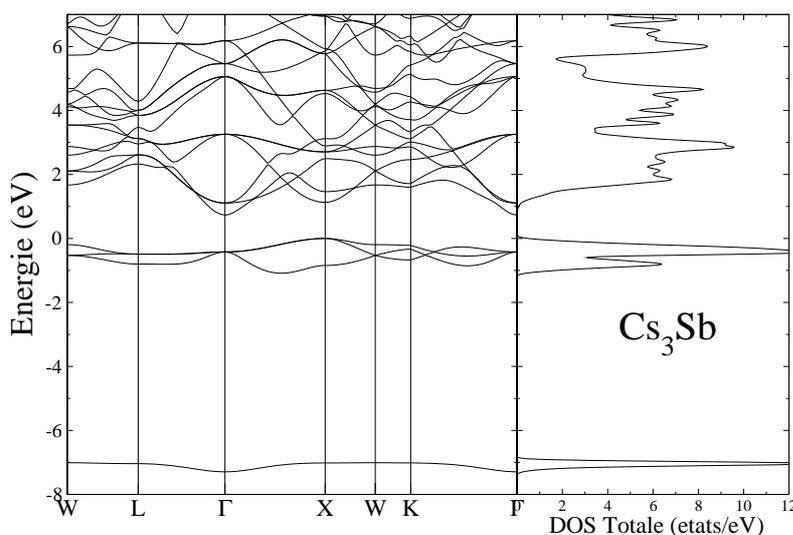


FIG. 3.3 – La structure de bande (à gauche) et la densité d'états totale (à droite) pour  $\text{Cs}_3\text{Sb}$ , le niveau de Fermi est égal à zéro.

obtenus par Wei et Zunger [27], ils ont montré que la structure électronique de  $\text{Cs}_3\text{Sb}$ ,  $\text{K}_3\text{Sb}$  et  $\text{Li}_3\text{Sb}$  est comparable à celle du composé hypothétique  $\text{Sb}^{-3}$  calculée avec le paramètre de réseau du composé considéré, leur étude montre que la structure électronique est déterminée par les orbitales de Sb.

Les gaps d'énergie sont regroupés dans le tableau 3.3 avec les résultats expérimentaux et d'autres résultats théoriques. D'après ce tableau, il est clair que  $\text{K}_3\text{Sb}$  et  $\text{CsK}_2\text{Sb}$  ont un gap direct au point  $\Gamma$ . Cependant pour les deux autres composés  $\text{Cs}_3\text{Sb}$  et  $\text{Cs}_2\text{KSb}$  le gap est indirect, avec le maximum de la bande de valence au point  $X$  et le minimum de la bande de conduction est au point  $\Gamma$ .

Notons que la différence entre les gaps indirect et direct au point  $\Gamma$  pour  $\text{K}_3\text{Sb}$  et  $\text{CsK}_2\text{Sb}$  est plus petite que celle pour  $\text{Cs}_3\text{Sb}$  et  $\text{Cs}_2\text{KSb}$ .

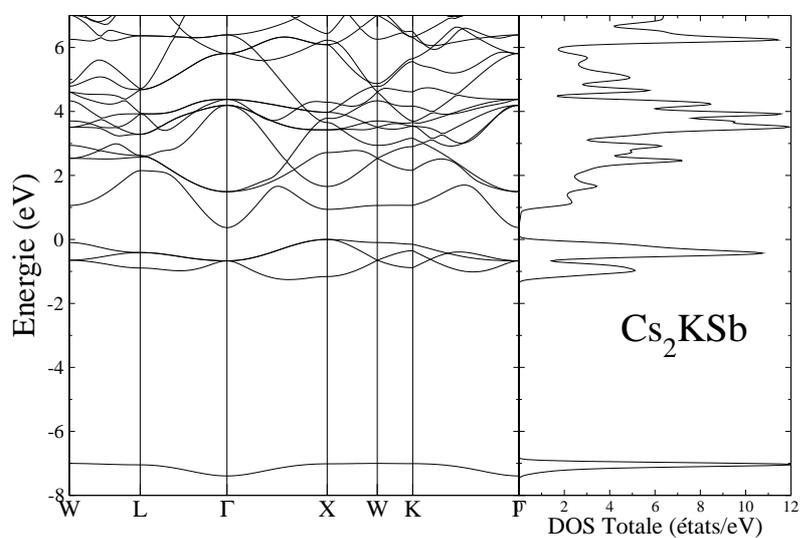


FIG. 3.4 – La structure de bande (à gauche) et la densité d'états totale (à droite) pour Cs<sub>2</sub>KSb, le niveau de Fermi est égal à zéro .

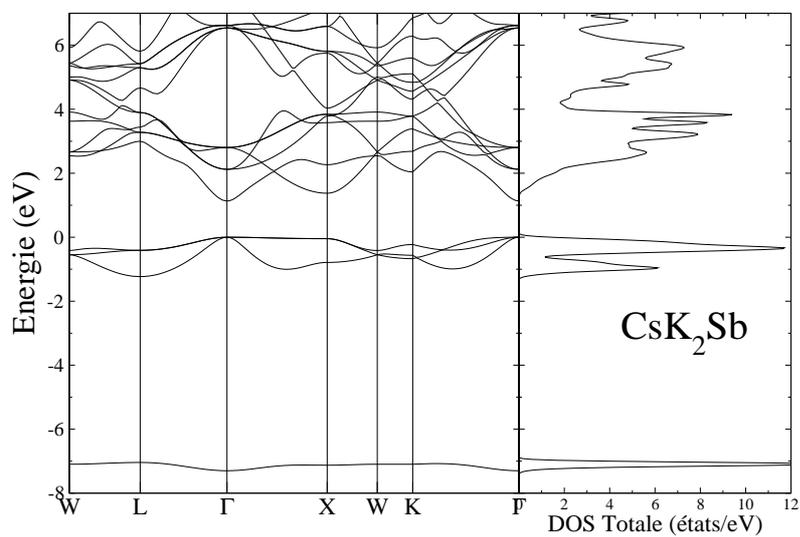


FIG. 3.5 – La structure de bande (à gauche) et la densité d'états totale (à droite) pour CsK<sub>2</sub>Sb, le niveau de Fermi est égal à zéro.

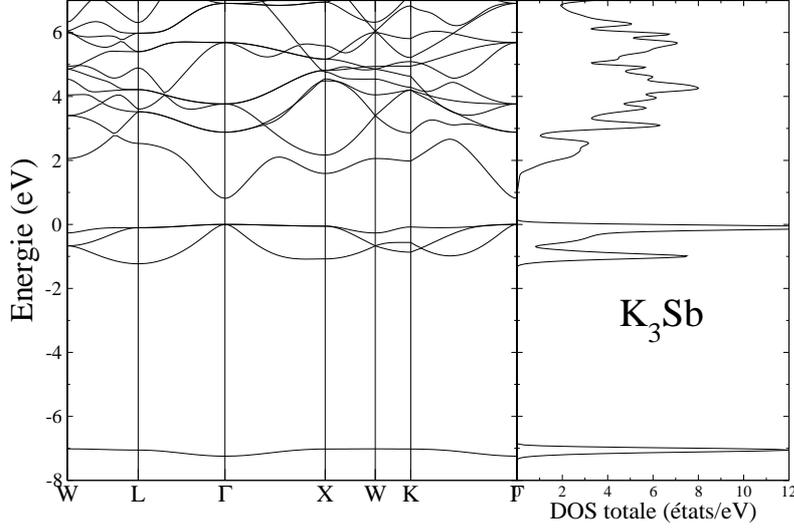


FIG. 3.6 – La structure de bande (à gauche) et la densité d'états totale (à droite) pour  $K_3Sb$ , le niveau de Fermi est égal à zéro.

TAB. 3.2 – Le caractère de charge locale- $l$  (en pourcentage) dans les sphères muffin-tin dans la première bande de conduction aux points de haute symétrie. Pour chaque caractère d'état  $l$  est donné Sb (première ligne),  $M^{II}$  (deuxième ligne) et  $M^I$  (troisième ligne)

	$Cs_2KSb$			$Cs_3Sb$			$K_2CsSb$			$K_3Sb$		
	s	p	d	s	p	d	s	p	d	s	p	d
$\Gamma$	9.05	0.00	0.00	9.37	0.00	0.00	13.64	0.00	0.00	13.31	0.00	0.00
	6.85	0.00	0.00	4.62	0.00	0.00	4.67	0.00	0.00	6.29	0.00	0.00
	2.73	0.00	0.00	3.02	0.00	0.00	4.29	0.00	0.00	3.61	0.00	0.00
L	0.00	8.05	0.00	0.00	0.32	0.00	4.84	0	1.26	6.31	0.00	0.93
	6.63	0.00	2.65	2.69	0.00	8.22	0.00	6.65	0.00	0.00	3.69	0.00
	0.03	0.51	4.17	0.17	0.54	4.64	5.10	0.60	0.19	4.42	0.77	0.15
X	0.50	0.00	0.66	0.00	0.00	0.64	0.00	0.00	1.08	0.45	0.00	1.04
	7.68	0.00	0.51	0.00	0.00	6.93	0.00	0.00	7.83	8.93	0.00	0.02
	0.00	2.31	3.01	1.86	0.00	2.74	3.34	0	2.35	0.00	1.88	2.36

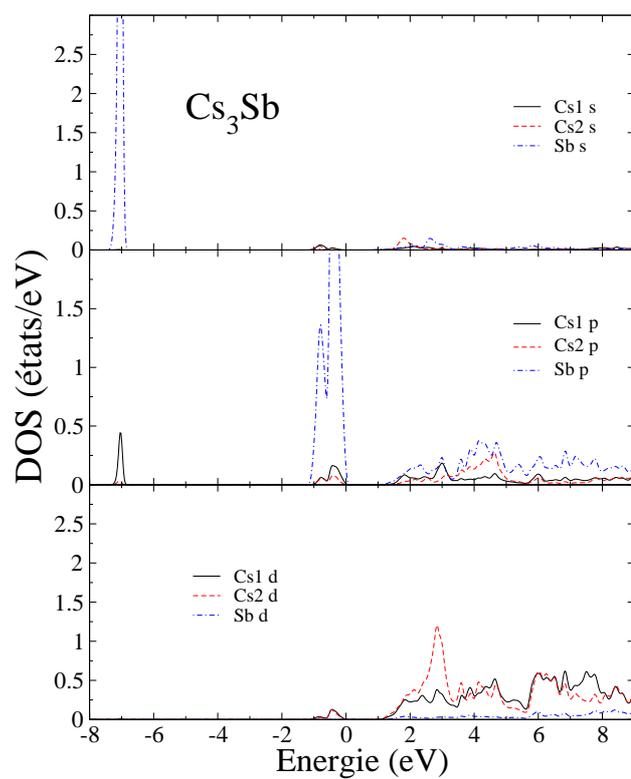


FIG. 3.7 – Densité d'états partielle DOS de  $\text{Cs}_3\text{Sb}$ , le niveau de Fermi est égal à zéro.

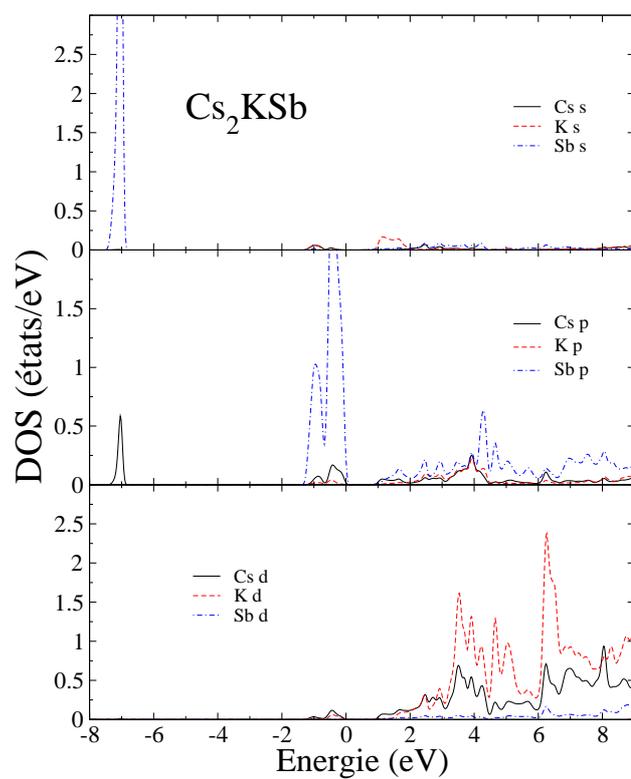


FIG. 3.8 – Densité d'états partielle DOS de  $\text{Cs}_2\text{KSb}$ , le niveau de Fermi est égal à zéro.

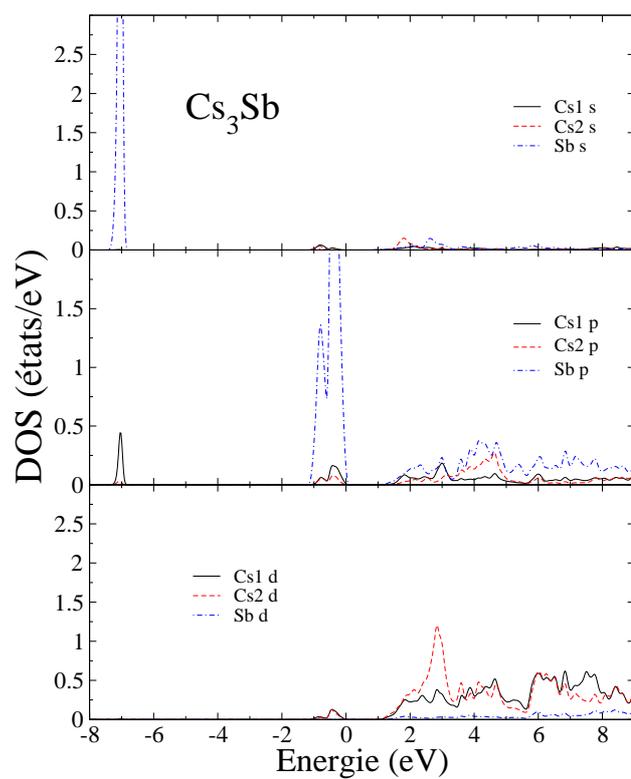


FIG. 3.9 – Densité d'états partielle DOS de  $\text{CsK}_2\text{Sb}$ , le niveau de Fermi est égal à zéro.

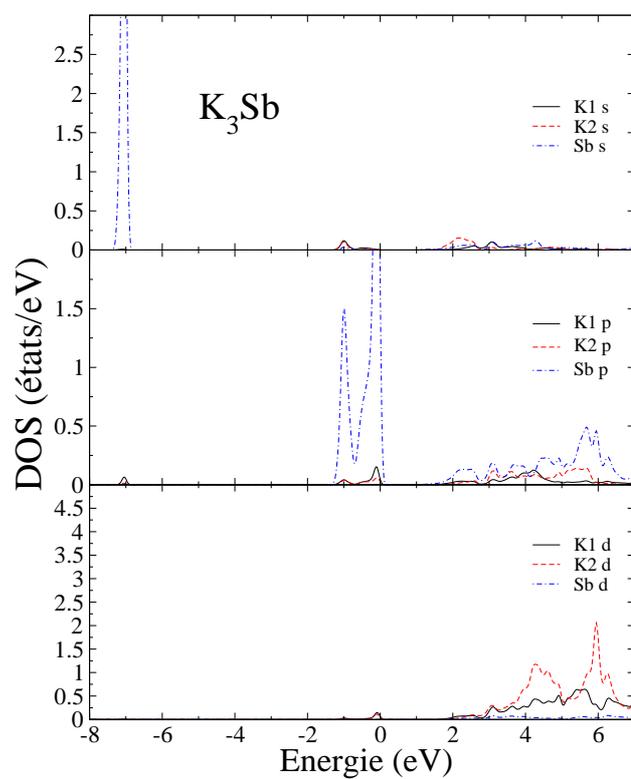


FIG. 3.10 – Densité d'états partielle DOS de  $K_3Sb$ , le niveau de Fermi est égal à zéro.

TAB. 3.3 – Valeurs expérimentales et théoriques des différents gaps d'énergie en (eV) pour Cs<sub>3</sub>Sb, Cs<sub>2</sub>K<sub>2</sub>Sb, CsK<sub>2</sub>Sb et K<sub>3</sub>Sb

	$(\Gamma - \Gamma)$		$(X - X)$	$(X - \Gamma)$		Expt.
	ce travail	autre	ce travail	ce travail	autre	
Cs <sub>3</sub> Sb	1.412	1.02 [27]	1.111	0.918	1.75 [27]	1.6 [17, 24]
Cs <sub>2</sub> K <sub>2</sub> Sb	1.152		0.945	0.460	0.58 [30]	
CsK <sub>2</sub> Sb	1.292		1.419	1.333		1.2 [10]
K <sub>3</sub> Sb	0.832	0.59 [28], 0.56 [27]	1.655	0.883	1.39 [27]	1.8 [10], 1.1 [17], 0.79 [28]

## 3.4 Propriétés optiques

### 3.4.1 La fonction diélectrique

La partie imaginaire de la fonction diélectrique  $\varepsilon_2$  est illustrée dans les figures 3.11 à 3.14 pour les composés étudiés. Pour analyser les spectres optiques calculés et déterminer l'origine des différents pics on a décomposé chaque spectre en contribution des paires individuelles, c'est à dire, la contribution des paires de bande de valence  $vi$  et de conduction  $cj$  ( $vi-cj$ ), puis on a tracé les structures de bande de transition (de valence vers conduction), l'énergie de transition est  $E(k) = E_{cj}(k) - E_{vi}(k)$  (voir la figure 3.11 à droite par exemple). La numérotation des bandes est à partir de la plus haute bande pour les bandes de valence et de la plus basse bande pour les bandes de conduction. Les positions des pics et les énergies des transitions interbande correspondantes ainsi que leurs positions dans la zone de Brillouin sont récapitulées dans les tableaux 3.4 à 3.7 pour les composés étudiés.

La différence entre les structures des spectres optiques des composés étudiés est due à la différence entre leurs structures de bande. Les contributions essentielles aux spectres optiques sont originaires des transitions à partir des trois premières bandes de valence vers les trois premières bandes de conduction.

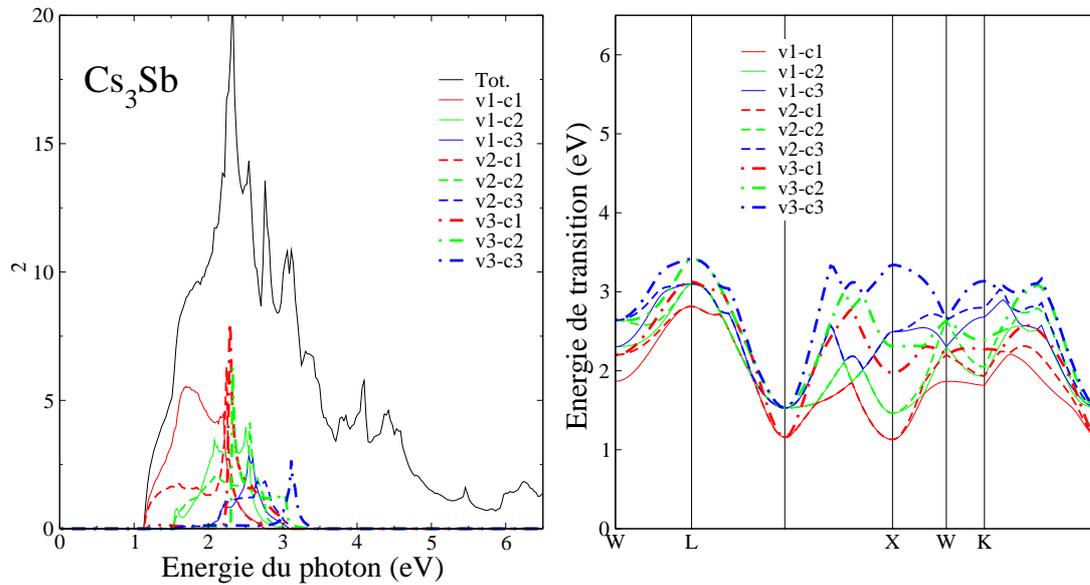


FIG. 3.11 – La décomposition de la partie imaginaire de la fonction diélectrique en contribution de paire de bandes (valence–conduction) ; $v_i-c_j$  (à gauche) et la structure de bande de transition interbande (à droite) pour  $\text{Cs}_3\text{Sb}$ . Pour la numérotation des bandes voir le texte.

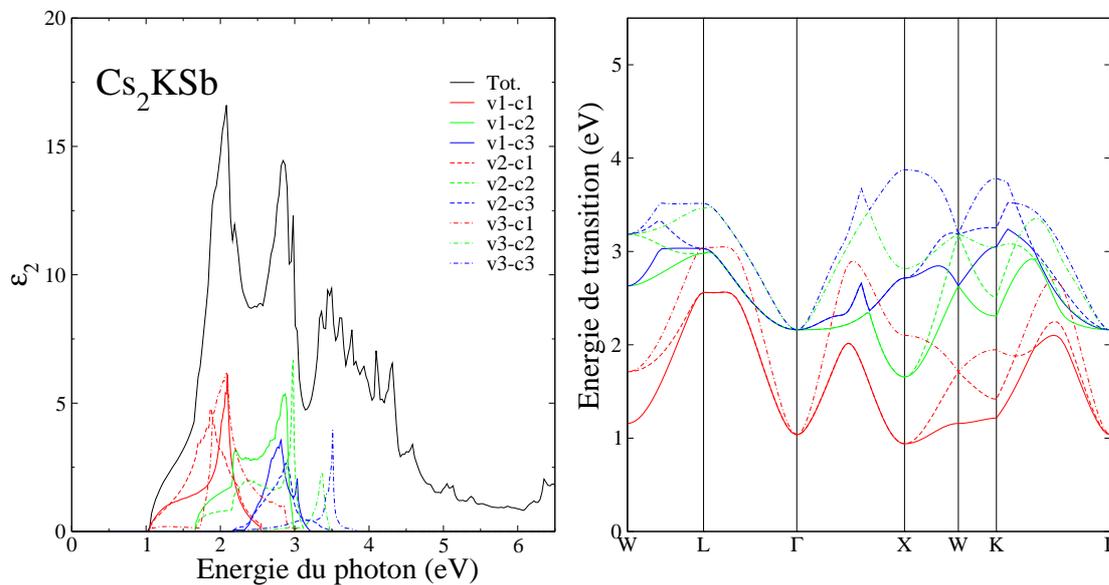


FIG. 3.12 – La décomposition de la partie imaginaire de la fonction diélectrique en contribution de paire de bandes (valence–conduction) ; $v_i-c_j$  (à gauche) et la structure de bande de transition interbande (à droite) pour  $\text{Cs}_2\text{KSb}$ . Pour la numérotation des bandes voir le texte.

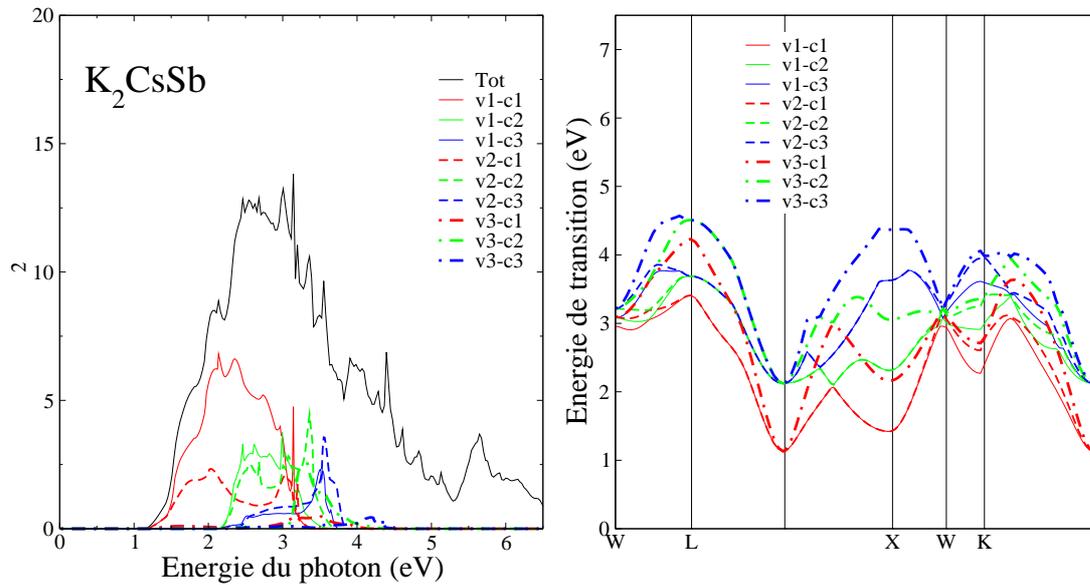


FIG. 3.13 – La décomposition de la partie imaginaire de la fonction diélectrique en contribution de paire de bandes (valence–conduction) ; $v_i-c_j$  (à gauche) et la structure de bande de transition interbande (à droite) pour  $\text{CsK}_2\text{Sb}$ . Pour la numérotation des bandes voir le texte.

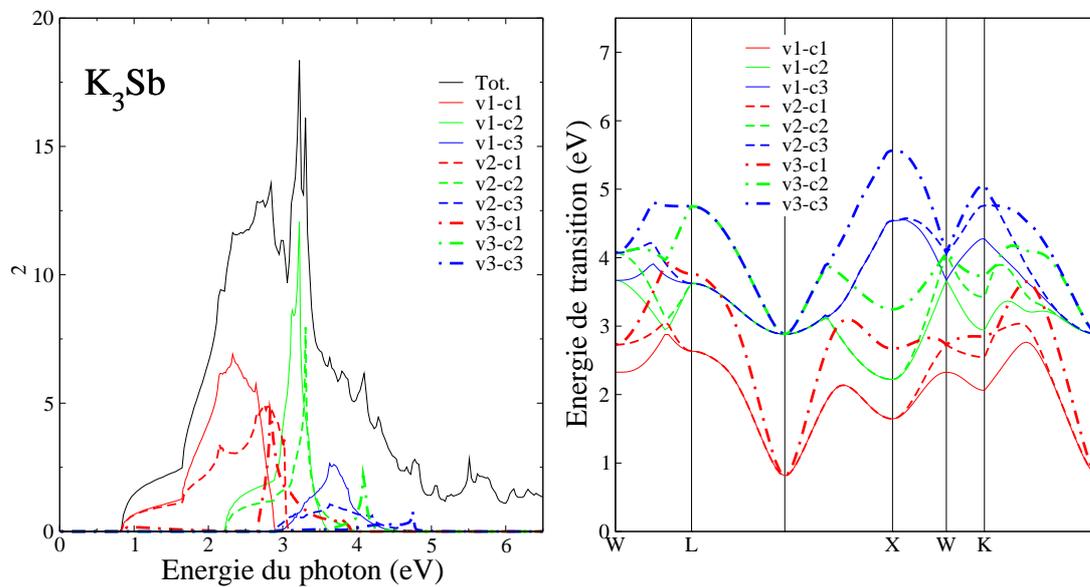


FIG. 3.14 – La décomposition de la partie imaginaire de la fonction diélectrique en contribution de paire de bandes (valence–conduction) ; $v_i-c_j$  (à gauche) et la structure de bande de transition interbande (à droite) pour  $\text{K}_3\text{Sb}$ . Pour la numérotation des bandes voir le texte.

**Cs<sub>3</sub>Sb**

Le spectre de Cs<sub>3</sub>Sb est différent des autres. Le seuil d'absorption  $\varepsilon_2$  à 1.11 eV est causé par les transitions v1-c1 et v2-c1 au point X correspondent au gap direct. L'épaule dans l'intervalle d'énergie 1.11 à 2 eV a quatre contributions :

- (i) la transition v1-c1 dans la région  $\Gamma$ -X-W-K et la ligne  $\Sigma$  au voisinage de  $\Gamma$ ,
- (ii) la transition v2-c1 à la ligne  $\Delta$  et au point W,
- (iii) la transition v1-c2 dans la région  $\Gamma$ -X-W et
- (iv) la transition v2-c2 autour des points  $\Gamma$ , X et K.

Le pic principal à 2.19 eV est originaire essentiellement des transitions v2-c1 suivant la ligne  $\Sigma$ , v3-c1 dans la région X-W-K et de la transition v3-c2 au point K. Le reste des structures au dessous de 3.0 eV correspond aux transitions v1-c2, v2-c2 et v2-c3. Les structures au delà de 3 eV correspondent aux transitions v3-c3 et v3-c1. Les positions des pics et leurs contributions majeurs sont regroupées dans le tableau 3.4.

**Cs<sub>2</sub>KSb**

Le caractère remarquable dans ce spectre est l'apparition de deux pics presque de même hauteur dans la région visible et une structure plus dense pour les énergies supérieures à 3 eV. Le premier pic, moins intense que celui de Cs<sub>3</sub>Sb, provient des transitions des trois hautes bandes de valence vers la première bande de conduction, il y a trois contributions essentielles pour ce pic

- (i) v1-c1 sur les lignes  $\Delta$  et  $\Sigma$ ,
- (ii) v2-c1 sur la ligne  $\Delta$  line
- (iii) v3-c1 sur la direction X-W.

Le second pic est originaire des transitions  $v1-c2,3$  sur la direction W-L. Les structures pour ces énergies supérieures à 3 eV (région des UV) dérivent des transitions  $v3-c2,3$ .

### **CsK<sub>2</sub>Sb et K<sub>3</sub>Sb**

Ces deux composés ont un gap direct au point  $\Gamma$ , qui correspond au seuil de la partie imaginaire de la fonction diélectrique. Le petit pic à 2.08 eV pour CsK<sub>2</sub>Sb est dû à la transition  $v1-c1$  dans la ligne  $\Delta$  comme il est clair sur le côté droit (énergie de transition) de la figure 3.13. Pour CsK<sub>2</sub>Sb la structure dans l'intervalle d'énergie 2-3 eV résulte de  $v1-c1$  dans la région X-W-K et  $v1,2-c2$  dans les régions X- $\Gamma$ -W et la ligne  $\Sigma$ , bien qu'elle soit originaire presque de toutes les régions sauf autour de  $\Gamma$  et X pour les transitions  $v1,2-c1$  pour K<sub>3</sub>Sb. Le pic principal dans la région UV provient de la transition  $v1-c2$  sur la ligne  $\Sigma$ . Pour les énergies du photon supérieures à 3 eV les transitions essentielles sont  $v2,3-c2,3$ .

La partie imaginaire expérimentale de la fonction diélectrique de la phase cubique de K<sub>3</sub>Sb est reportée par Ebina et Takahashi [9]. Elle montre trois pics comme nos spectres calculés. Leurs positions sont proches à celles calculées.

### **La constante diélectrique**

Comme le gap fondamental, la constante diélectrique statique  $\varepsilon(0)$  est une quantité physique très importante pour les semiconducteurs. La partie réelle de la fonction diélectrique (n'est pas montrée ici) est calculée par la relation de Kramers-Kronig et les valeurs des constantes diélectriques obtenues sont 9.18, 8.68, 8.06 et 8.15 pour Cs<sub>3</sub>Sb, Cs<sub>2</sub>KSb, CsK<sub>2</sub>Sb et K<sub>3</sub>Sb, respectivement.

TAB. 3.4 – Les transitions optiques dans  $Cs_3Sb$ 

Position de pic	Transition	Energie (eV)
1.86	(v1-c1) W, L- $\Gamma$ , W-K- $\Gamma$ , K	1.72, 1.74
	(v2-c1) L- $\Gamma$ , X-W, K- $\Gamma$	1.83
2.08	(v1-c1) W-L- $\Gamma$ , K- $\Gamma$	2.12
	(v1-c2) L- $\Gamma$ , X-WK- $\Gamma$	2.08, 2.12
	(v2-c2) L- $\Gamma$ , X-W, K, K- $\Gamma$	2.08, 2.13
2.19	(v1-c1) W-L- $\Gamma$ , K- $\Gamma$	2.16, 2.20
	(v1-c2) L- $\Gamma$ , X-W-K- $\Gamma$	2.17
	(v2-c1) W, L- $\Gamma$ , K- $\Gamma$	2.24
	(v1-c3) L- $\Gamma$ -X, K- $\Gamma$	2.20
	(v2-c2) L- $\Gamma$ , X-W-K-	2.24
	(v2-c3) L- $\Gamma$ -X, K- $\Gamma$	2.23
2.32	(v1-c2) W, L- $\Gamma$ , K- $\Gamma$	2.31, 2.36
	(v3-c1) W, L- $\Gamma$ -X, W-K- $\Gamma$ , K	2.28
	(v3-c2) L- $\Gamma$ -X, X, K- $\Gamma$	2.32
2.54	(v1-c2) W-L- $\Gamma$ , K- $\Gamma$	2.50
	(v1-c3) W-L- $\Gamma$ , X-W-K- $\Gamma$	2.54, 2.59
	(v2-c2) W, L- $\Gamma$ , K- $\Gamma$	2.55
	(v2-c3) W, L- $\Gamma$ , X, X-K- $\Gamma$ , K	2.57, 2.65
	(v3-c1) W-L- $\Gamma$ -X, K- $\Gamma$	2.58
2.76	(v2-c3) W-L- $\Gamma$ , X-W-K- $\Gamma$ , W	2.76, 2.69
	(v3-c2) W, W-L- $\Gamma$ -X, K- $\Gamma$	2.85
3.06	(v3-c3) W-L- $\Gamma$ , K- $\Gamma$	2.89, 2.96
3.11	(v3-c3) W-L- $\Gamma$	3.11

TAB. 3.5 – Les transitions optiques dans  $Cs_2KSb$ 

Position de pic	Transition	Energie (eV)
2.08	(v1-c1) W-L- $\Gamma$ , K- $\Gamma$	2.09
	(v2-c1) W-L- $\Gamma$ -X, K- $\Gamma$	1.88
	(v3-c1) W-L- $\Gamma$ -X-W, X, K- $\Gamma$	2.08
	(v1-c2) $\Gamma$ -X-W	2.20
2.84	(v1-c2) W-L- $\Gamma$ , K- $\Gamma$	2.84, 2.87
	(v1-c3) W-L- $\Gamma$ , X-W-K- $\Gamma$	2.81
	(v2-c3) L- $\Gamma$ , X-W, K- $\Gamma$	2.88
	(v3-c1) W-L- $\Gamma$ -X	2.85, 2.81
2.97	(v2-c2) W-L, L, X-W-K- $\Gamma$	2.97
	(v1-c3) W-L, L, W-K- $\Gamma$ , K	3.03
3.36	(v3-c2) W-L- $\Gamma$ -X, K- $\Gamma$	3.37
3.49	(v3-c3) W-L, L, $\Gamma$ -X-W-K- $\Gamma$	3.51

TAB. 3.6 – Les transitions optiques dans  $K_2CsSb$ 

Position de pic	Transition	Energie (eV)
2.08	(v1-c1) L- $\Gamma$ , X-W, K- $\Gamma$	2.095, 2.13
	(v2-c1) L- $\Gamma$ , X-W, K- $\Gamma$	2.02
2.54	(v1-c1) L- $\Gamma$ , X-W-K- $\Gamma$	2.35
	(v1-c2) L- $\Gamma$ , X-W, K- $\Gamma$	2.46, 2.57
	(v1-c3) L- $\Gamma$ -X, K- $\Gamma$	2.53
	(v2-c2) L- $\Gamma$ , X-W, K- $\Gamma$	2.55
2.62	(v1-c2) L- $\Gamma$ , X-W, K- $\Gamma$	2.61
2.68	(v2-c2) L- $\Gamma$ , X-W	2.68
2.73	(v1-c1) L- $\Gamma$ , X-W-K- $\Gamma$	2.74
	(v1-c2) L- $\Gamma$ , X-W-K- $\Gamma$ , W	2.81
3.00	(v1-c1) W, W-L- $\Gamma$ , K- $\Gamma$	2.96
	(v1-c2) W, W-L- $\Gamma$ , X-W, K- $\Gamma$	2.99, 3.03
	(v2-c1) L- $\Gamma$ , X-W-K- $\Gamma$	3.03
	(v2-c2) L- $\Gamma$ , X-W, K- $\Gamma$	3.00
	(v2-c3) L- $\Gamma$ -X, K- $\Gamma$	3.08
3.19	(v2-c1) W-L- $\Gamma$	3.19
	(v3-c2) W, L- $\Gamma$ -X-W, W, K- $\Gamma$	3.17
3.36	(v3-c2) L- $\Gamma$ , W-K- $\Gamma$ , K	3.33
	(v2-c2) W-L- $\Gamma$ , W-K- $\Gamma$ , K	3.36
3.55	(v1-c3) W-L- $\Gamma$ , K-X-W, K, X	3.51, 5.53
	(v2-c3) W-L- $\Gamma$ , X-W-K- $\Gamma$	3.55
	(v3-c1) W-L- $\Gamma$ , K- $\Gamma$	3.52

TAB. 3.7 – Les transitions optiques dans  $K_3Sb$ 

Position de pic	Transition	Energie (eV)
2.32	(v1-c1) W-L, W, L- $\Gamma$ , K- $\Gamma$	2.34
	(v2-c1) L- $\Gamma$ , X-W, K- $\Gamma$	2.32
2.65	(v1-c1) W-L, L, K- $\Gamma$	2.63
	(v2-c1) L, W-K K- $\Gamma$	2.65
2.84	(v2-c1) W-L, K- $\Gamma$ ,	2.73, 2.80, 2.85
	(v3-c1) W, L- $\Gamma$ , $\Gamma$ -X, X-W, W-K K- $\Gamma$	2.83
2.97	(v1-c2) $\Gamma$ , $\Gamma$ -X, X-W, K, K-L	3.13
	(v2-c1) W-L, K- $\Gamma$	3.02
3.22	(v1-c2) W-L, L- $\Gamma$ , X, X-W-K- $\Gamma$	3.22
	(v2-c3) L- $\Gamma$ -X, K- $\Gamma$	3.21
3.3	(v1-c3) L- $\Gamma$ -X, K- $\Gamma$	3.36
	(v2-c2) W-L $\Gamma$ , X-W, K, K- $\Gamma$	3.30
3.65	(v1-c3) W, L, $\Gamma$ -X, K- $\Gamma$	3.63, 3.68
	(v2-c3) L, $\Gamma$ -X, K- $\Gamma$	3.65
3.76	(v3-c1) W-L, L	3.76
4.09	(v3-c2) W, W-L $\Gamma$ , K- $\Gamma$	4.08
4.28	(v2-c3) $\Gamma$ -X-W-K- $\Gamma$	4.2
	(v3-c3) W-L- $\Gamma$	4.39
4.77	(v3-c3) L, $\Gamma$ -X-W-K- $\Gamma$	4.74

TAB. 3.8 – La constante dielectrique des composés  $\text{Cs}_3\text{Sb}$ ,  $\text{Cs}_2\text{KSb}$ ,  $\text{CsK}_2\text{Sb}$  et  $\text{K}_3\text{Sb}$ 

Composé	$\text{Cs}_3\text{Sb}$	$\text{Cs}_2\text{KSb}$	$\text{K}_2\text{CsSb}$	$\text{K}_3\text{Sb}$
	9.18	8.68	8.06	8.15

### 3.4.2 Le coefficient d'absorption

Les antimoniures alcalins sont des composés très favorables comme des photoémetteurs à cause de leur bonne absorption optique dans la région visible du spectre optique.

Les coefficients d'absorption pour les composés étudiés sont calculés dans l'intervalle d'énergie du photon 0–6 eV et ils sont illustrés sur la figure 3.15. D'après ces spectres, il est clair que l'allure avec laquelle l'absorption augmente avec l'énergie de photon et l'énergie où l'absorption devient relativement constante change d'un composé à l'autre.  $\text{Cs}_2\text{KSb}$  possède l'allure la plus croissante, ce résultat a été déduit par Ettema et De Groot [30] à partir de l'analyse de la densité d'états pour les basses bandes de conduction. Ce composé a une structure intense dans son spectre au-dessus de 2 eV avec deux pics à 2.11 et 2.90 eV ; et deux minimums à 2.40 et 3.22 eV. Pour  $\text{K}_3\text{Sb}$  le coefficient d'absorption montre aussi une structure importante dans le spectre [2], il y a un pic à 2.4 eV, et un a minimum à 3.0 eV, un autre maximum autour de 3.4 eV, ces résultats sont en bon accord avec nos calculs. Pour  $\text{Cs}_3\text{Sb}$ , la forme des courbes théoriques d'absorption est comparable à l'expérimentale [2].

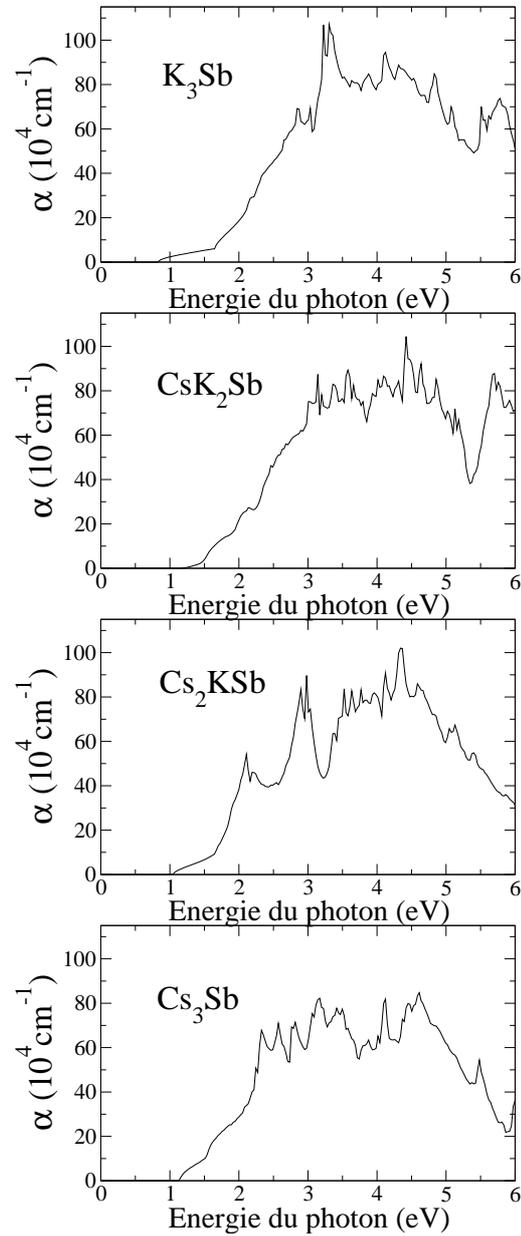


FIG. 3.15 – Le coefficient d'absorption en fonction de l'énergie du photon pour  $\text{K}_3\text{Sb}$ ,  $\text{CsK}_2\text{Sb}$ ,  $\text{Cs}_2\text{KSb}$  et  $\text{Cs}_3\text{Sb}$ .

## 3.5 conclusion

Dans ce chapitre on a étudié les propriétés structurales, les propriétés électroniques et les propriétés optiques des composés  $\text{Cs}_3\text{Sb}$ ,  $\text{Cs}_2\text{KSb}$ ,  $\text{CsK}_2\text{Sb}$  et  $\text{K}_3\text{Sb}$  avec un calcul de premiers principes. Dans nos calculs on a utilisé la GGA. Les structures de bande calculées sont en bon accord avec les résultats expérimentaux et théoriques disponibles. La décomposition de la fonction diélectrique en contributions de paires de bandes individuelles, et l'illustration des courbes de structure de transitions interbandes nous a aidés à identifier l'origine microscopique du comportement des spectres optiques et les positions des pics et leurs énergies de transitions interbandes correspondantes dans les différentes régions de la zone de Brillouin. Les spectres optiques calculés sont aussi en bon accord avec les résultats expérimentaux.

## BIBLIOGRAPHIE

- [1] A. Ebina and T. Takahashi, Phys. Rev. B **7** (1973) 4712.
- [2] C. Ghosh and B.P. Varma, J. Appl. Phys. **49** (1978) 4549.
- [3] C. Ghosh, Phys. Rev. B **22** (1980) 1972.
- [4] J. Robertson, Solid State Communications **47** (1983) 899.
- [5] J. Robertson, Phys. Rev. B **27** (1983) 6322.
- [6] R.L. Sheffield, E.R. Gray and J.S. Fraser, Nucl. Instr. and Meth. **A272** (1988) 222.
- [7] J.M. Barois, C. Fauassier, M. Onillon and B. Tanguy, Mat. Chem. Phys. **24** (1989) 189.
- [8] B. Yang, Solid State Electronics **32** (1989) 243.
- [9] T. Guo, J. Appl. Phys. **72** (1992) 4384.
- [10] M.B. Tzolov and M.N. Iliev, Thin Solid films **213** (1992) 99.
- [11] B. Erjavec, Vacuum **45** (1994) 617.
- [12] S.H. Kong, J. Kinross-Wright, D.C. Nguyen and R.L. Sheffield, Nucl. Instr. and Meth. **A358** (1995) 617.

- 
- [13] T. Guo, Thin Solid films **281** (1996) 379.
- [14] P. Michelato, Nucl. Instr. and Meth. **A393** (1997) 455.
- [15] A. Breskin, A. Buzulutskov, E. Shefer, R. Chechik and M. Prager, Nucl. Instr. and Meth. **A413** (1998) 275.
- [16] E. Shefer, A. Breskin, T. Boutboul, R. Chechik, and B.K. Singh, J. Appl. Phys. **92** (2002) 4758.
- [17] R. Xiang, Y. Ding, K. Zhao, X. Lu, S. Quan, B. Zhang, L. Wang, S. Huang, L. Lin and J. Chen, Nucl. Instr. and Meth. **A528** (2004) 321.
- [18] N.E. Christensen, Phys. Rev. B **32** (1985) 207.
- [19] S.-H. Wei, A. Zunger, Phys. Rev. B **35** (1987) 3952.
- [20] A.R.H.F. Ettema and R.A. de Groot, J. Phys. : Condens. Matter **11** (1999) 759.
- [21] A.R.H.F. Ettema and R.A. de Groot, Phys. Rev. B **61** (2000) 10035.
- [22] A.R.H.F. Ettema and R.A. de Groot, Phys. Rev. B **66** (2002) 115102.
- [23] D. Singh, *Planes waves, pseudo-potentials and the LAPW method*. Kluwer Academic Publishers, Boston, Dordrecht, London 1994.
- [24] P. Blaha, K. Schwarz, G.K.H. Madsen , D. Kvasnicka and J. Luitz, *WIEN2k, An Augmented Plane Wave + Local Orbitals Program for Calculating Crystal Properties*. Karlheinz Schwarz, Techn. Universität Wien, Austria, 2001. ISBN 3-9501031-1-2.
- [25] Z. Wu and R.E. Cohen, Phys. Rev. B **73** (2006) 235116.
- [26] C. Ambrosch-Draxl and J.O. Sofo, Comput. Phys. Commun. **175** (2004) 1.
- [27] F.D. Murnaghan, Proc. Natl Acad. Sci, USA **30** (1944) 244.
- [28] M. Alouani, L. Brey and N.E. Christensen, Phys. Rev. B **37** (1988) 1167.

- 
- [29] I. Gorezyca, N.E. Christensen and M. Alouani, Phys. Rev. B **39** (1989) 7705.
- [30] N.E. Christensen and I. Gorezyca, Phys. Rev. B **50** (1994) 4397.
- [31] W.R.L. Lambrecht and S.N. Rashkeev, Phys. Stat. Sol. (**b**) **217** (2000) 599.

## CHAPITRE 4

# PROPRIÉTÉS STRUCTURALES, ÉLECTRONIQUES ET OPTIQUES DES COMPOSÉS $\text{Na}_3\text{Sb}$ , $\text{Na}_2\text{KSb}$ ET $\text{NaK}_2\text{Sb}$

### 4.1 Détails de calcul

Ce chapitre est consacré à l'étude des propriétés structurales, électroniques et optiques d'une autre série des antimoniures alcalins. Il s'agit de  $\text{Na}_3\text{Sb}$ ,  $\text{Na}_2\text{KSb}$  et  $\text{NaK}_2\text{Sb}$ . Dans nos calculs, nous avons utilisé la méthode linéaire des ondes planes augmentées avec un potentiel total (FP-LAPW) [18], comme elle est implémentée dans le code *WIEN2k* [19] en traitant l'énergie d'échange et de corrélation par l'approximation du gradient généralisé (GGA) en utilisant la fonctionnelle de Wu and Cohen [35]. Les fonctions de base, les densités d'électrons et le potentiel sont calculés d'une façon auto-cohérente (self consistent). Ces quantités sont développées en combinaison des harmoniques sphériques à l'intérieur des sphères Muffin-Tin jusqu'à  $l = 10$  et en série de Fourier dans la région interstitielle avec  $R_{\text{mt}} \times K_{\text{max}} = 10$  (où  $K_{\text{max}}$  est le rayon de coupure de l'onde plane  $R_{\text{mt}}$  est le rayon le plus petit de toutes les sphères MT). Tous les résultats présentés sont obtenus avec une convergence de

l'ordre de 0.1 mRyd. Pour l'intégration, on a utilisé une maille de  $10 \times 10 \times 10$  points  $k$  qui donne 47 points dans la première zone irréductible de Brillouin pour la structure cubique et une maille de  $10 \times 10 \times 5$  points  $k$  qui donne 42 points pour la structure hexagonale.

Dans les calculs les états Na ( $2s^2 2p^6 3s^1$ ), K ( $3s^2 3p^6 4s^1$ ), et Sb ( $4d^{10} 5s^2 5p^3$ ) sont traités comme électrons de valence et les rayons Muffin-Tin sont choisis égaux à 2.5 Bohr pour tous les atomes. Dans ce travail nous traitons les électrons du coeur totalement relativistes, et les électrons de valence semi relativistes (tous les effets relativistes sont inclus sauf le couplage spin-orbite).

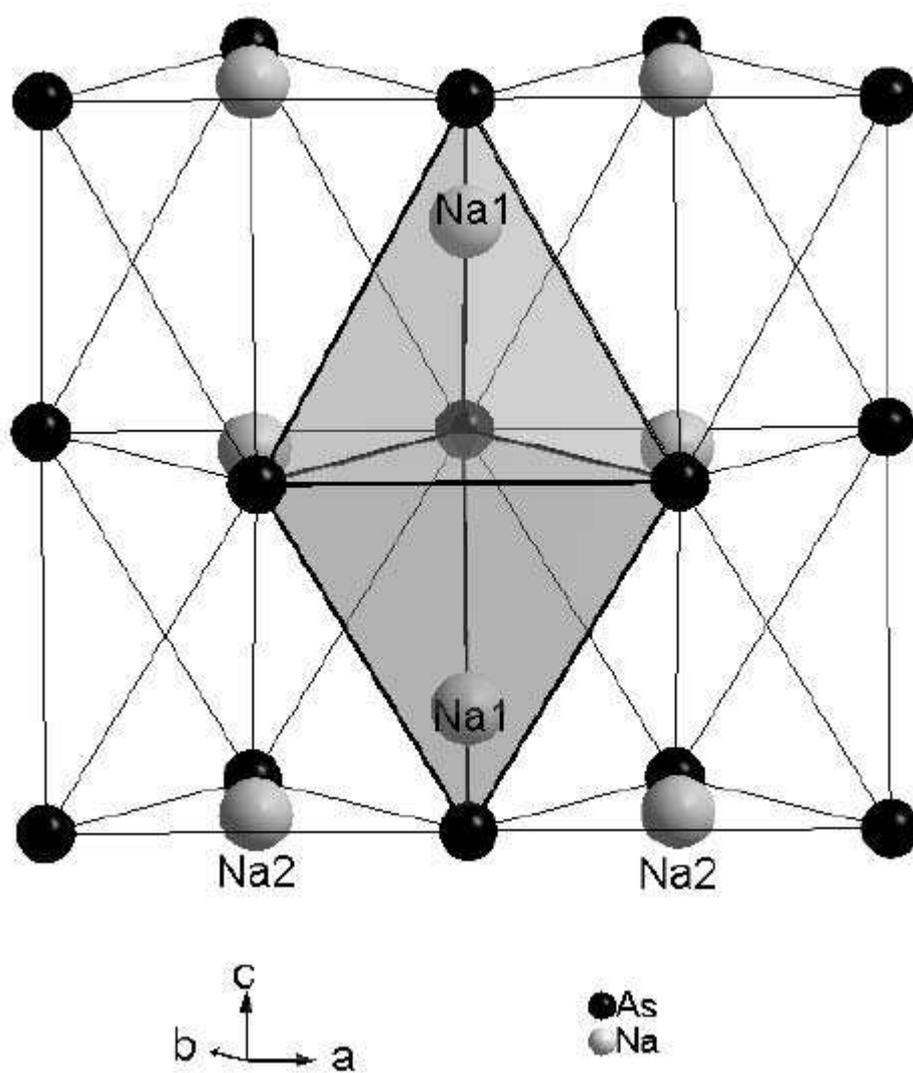
## 4.2 Propriétés structurales

La plupart des antimoniures alcalins de la formule  $A_2^I B^I Sb$  ( $A^I, B^I = Li, Na, K, Rb$  et  $Cs$ ) se cristallisent en quatre types de structures : trois structures hexagonales ( $AlB_2$ ,  $Na_3As$ , et  $Cu_3P$ ) et une structure cubique (type  $DO_3$ ).

Dans ce chapitre nous allons étudier trois autres composés de cette famille de semiconducteurs, dont deux composés se cristallisent dans la structure cubique  $DO_3$  (groupe d'espace  $O_h^5$  à savoir  $Na_2KSb$  et  $NaK_2Sb$ . Le troisième composé  $Na_3Sb$ , en plus de la structure cubique  $DO_3$ , il possède la phase hexagonale (structure  $Na_3As$ , le groupe d'espace  $P6_3/mmc$ ).

La cellule unitaire de la structure  $DO_3$  contient quatre unités et elle est représentée par quatre réseaux à faces centrées décalées par  $a\sqrt{3}/4$  suivant la diagonale principale comme elle est illustrée sur la figure 3.1 (Les détails de cette structure sont donnés dans le chapitre précédent).

La structure  $Na_3As$  contient deux molécules  $Na_3As$ . Dans la notation de Wyckoff les sites sont

FIG. 4.1 – La structure cristalline hexagonale  $\text{Na}_3\text{As}$

- Deux atomes As occupent la position  $2c$  de Wyckoff avec les coordonnées  $\pm(1/3, 2/3, 1/4)$
- deux atomes Na1 dans le site  $2b \pm (0, 0, 1/4)$
- et quatre atomes Na2 dans le site  $4f \pm (2/3, 1/3, 0.583); \pm(1/3, 2/3, 0.083)$ .

La figure 4.1 montre la structure cristalline hexagonale du type  $\text{Na}_3\text{As}$ . Alors, les atomes Sb dans  $\text{Na}_3\text{Sb}$  prennent les positions des atomes As.

On a trouvé que le composé  $\text{Na}_3\text{Sb}$  subit une transition structurale de la phase hexagonale (structure  $\text{Na}_3\text{As}$ , le groupe d'espace  $P63/mmc$ ) vers la phase cubique (structure  $\text{DO}_3$  (groupe d'espace  $O_h^5$ )) quand la pression atteint la valeur  $p= 0.8$  GPa, la valeur expérimentale est 2.3 GPa.

Les paramètres structuraux d'équilibre sont déterminés par l'ajustement de l'énergie totale calculée pour plusieurs valeurs du volume à l'équation d'état de Murnaghan (eos) [?].

$$E(V) = \frac{BV}{B'} \left[ \frac{(V_0/V)^{B'}}{B' - 1} - 1 \right] + cst \quad (4.1)$$

avec

$$B = V \frac{\partial^2 E}{\partial V^2} \quad (4.2)$$

et

$$E(V) = E_0 + \frac{B_0}{B'(B' - 1)} \left[ V \left( \frac{V_0}{V} \right)^{B'} - V_0 \right] + \frac{B_0}{B'} (V - V_0) \quad (4.3)$$

L'équation d'état qui relie la pression et le volume est obtenue en prenant la dérivée des courbes ajustées par rapport au volume.

La figure 4.2 illustre la variation de l'énergie totale en fonction du volume obtenue pour les trois composés. Le paramètre de réseau et le module de compression ainsi que sa dérivée par rapport à la pression pour chaque composé sont donnés dans

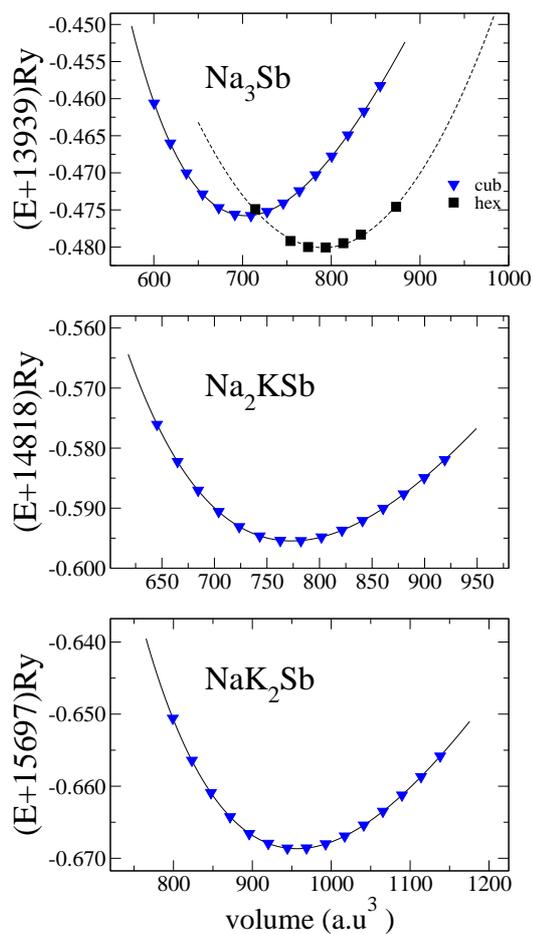


FIG. 4.2 – La variation de l'énergie totale en fonction du volume pour les composés  $\text{Na}_3\text{Sb}$ ,  $\text{Na}_2\text{KSb}$  et  $\text{NaK}_2\text{Sb}$ .

le tableau 4.1. Ces quantités sont extraites de l'équation d'état des systèmes étudiés. Dans ce même tableau une comparaison est faite entre les résultats expérimentaux et théoriques provenant des travaux disponibles dans la littérature. Les valeurs obtenues sont en bon accord avec des résultats antérieurs.

TAB. 4.1 – Les propriétés structurales, le paramètre de maille,  $a$  (Å), le module de compression,  $B$  (GPa), et sa dérivée  $B'$  pour  $\text{Na}_3\text{Sb}$ ,  $\text{Na}_2\text{KSb}$  et  $\text{NaK}_2\text{Sb}$  .

	$\text{Na}_3\text{Sb}(\text{cub})$	$\text{Na}_3\text{Sb}(\text{hex})$	$\text{Na}_2\text{KSb}$	$\text{NaK}_2\text{Sb}$
$a_0$	7.47	5.325, 5.355 <sup>1</sup>	7.71	8.28
$c_0$		9.478, 9.496 <sup>1</sup>		
$B$	22.05	20.05, 20 <sup>1</sup>	19.43	14.76
$B'$	4.23	4.32	4.24	4.41

<sup>1</sup> Ref. [29].

### 4.3 Structure électronique et densité d'état

La densité d'états pour les matériaux  $\text{Na}_3\text{Sb}$ ,  $\text{Na}_2\text{KSb}$  et  $\text{NaK}_2\text{Sb}$  est calculée en utilisant la méthode du tétraèdre (Tetrahedron method) pour l'intégration dans la zone irréductible de Brillouin. Pour la phase cubique les structures de bandes sont calculées en utilisant 141 points suivant cinq lignes de haute symétrie incluant  $W$ ,  $L$ ,  $\Gamma$ ,  $X$  et  $K$ . La structure électronique est calculée aussi pour la phase hexagonale de  $\text{Na}_3\text{Sb}$  en utilisant 61 points suivant quatre lignes de haute symétrie incluant  $\Gamma$ ,  $M$ ,  $K$  et  $A$ .

Le gap fondamental est direct au point  $\Gamma$  pour tous les matériaux.

Les figures 4.3, 4.4, 4.5 et 4.6 illustrent les structures de bandes et les densités d'états totales. Les figures de 4.7 à 4.10 montrent les densités d'états partielles (PDOS).

A partir de ces figures, on remarque que les structures des bandes sont presque similaires pour les structures cubiques (type  $DO_3$ ) avec des petites différences dans les détails.

Commençons par la plus basse bande de valence étroite localisée autour de -8eV pour  $\text{Na}_2\text{KSb}$  et  $\text{Na}_3\text{Sb}$  (cubique et hexagonale) et -7eV pour  $\text{NaK}_2\text{Sb}$ . Cette bande contient entièrement l'état  $s$  de l'atome  $\text{Sb}$  pour les trois composés. Cette bande possède une dispersion maximale au voisinage du centre de la zone de Brillouin. Les

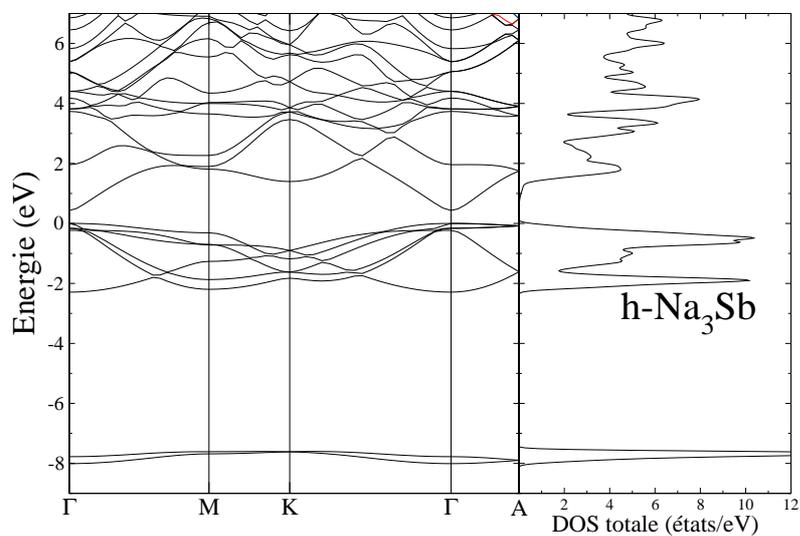


FIG. 4.3 – La structure de bandes (à gauche) et la densité d'états totale (à droite) pour la phase hexagonale de  $\text{Na}_3\text{Sb}$ , le niveau de Fermi est égal à zéro.

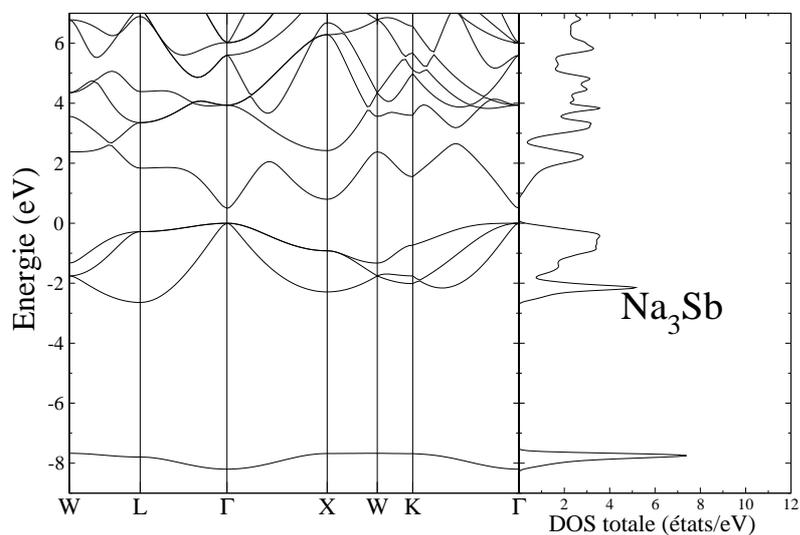


FIG. 4.4 – La structure de bandes (à gauche) et la densité d'états totale (à droite) pour la phase cubique de  $\text{Na}_3\text{Sb}$ , le niveau de Fermi est égal à zéro.

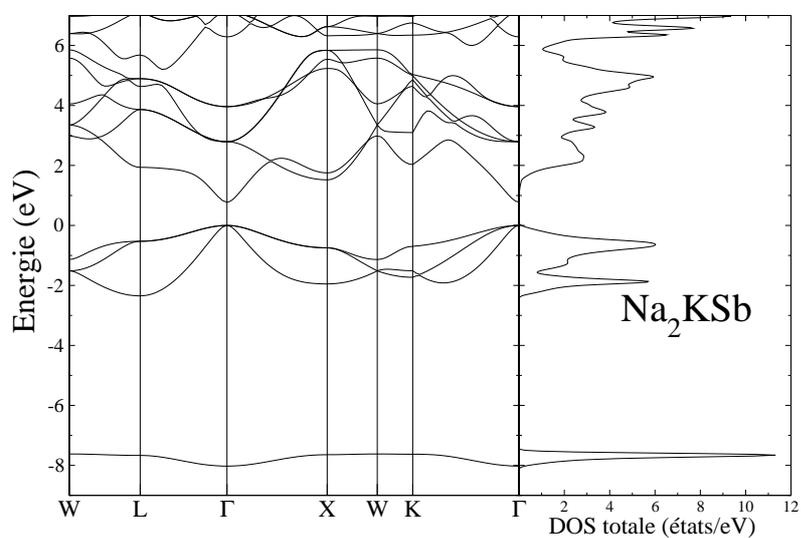


FIG. 4.5 – La structure de bandes (à gauche) et la densité d'états totale (à droite) pour Na<sub>2</sub>KSb le niveau de Fermi est égal à zéro.

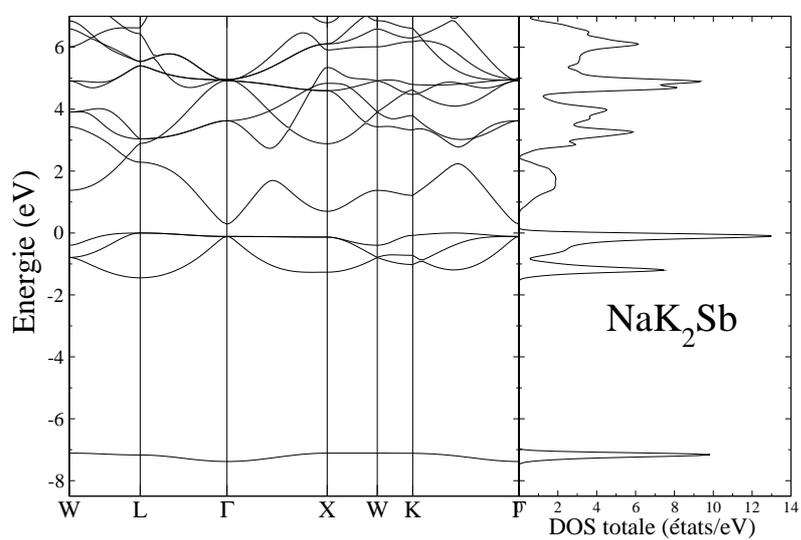


FIG. 4.6 – La structure de bandes (à gauche) et la densité d'états totale (à droite) pour NaK<sub>2</sub>Sb le niveau de Fermi est égal à zéro.

bandes de valence restantes situées entre 0 et -2.9eV, -2.5eV et -1.6eV pour  $\text{Na}_3\text{Sb}$  (cubique et hexagonale),  $\text{Na}_2\text{KSb}$  et  $\text{NaK}_2\text{Sb}$  respectivement, dérivent essentiellement des états p de l'atome Sb avec une petite contribution des états s et p des atomes alcalins (Na et K). Ces hautes bandes de valence forment les états initiaux du processus de la photo-absorption.

La caractéristique essentielle des densités d'états est que les bandes de valence et de conduction sont dominées par les états de Sb. Ces résultats sont similaires aux résultats obtenus dans le chapitre précédent.

Les bandes de conduction sont formées d'un mélange des états s et p de tous les atomes constituant les trois composés étudiés avec une petite contribution de l'état d de l'atome Sb.

En ce qui concerne la phase hexagonale du composé  $\text{Na}_3\text{Sb}$  globalement les densités des états électroniques totales et partielles sont similaires à celles de la phase cubique, seulement l'amplitude des pics est plus élevée, et les bandes d'énergie se dédoublent mais elles restent très proches en énergie, ceci est causé par la cellule unitaire hexagonale qui contient deux molécules de  $\text{Na}_3\text{Sb}$ .

Le gap d'énergie est toujours direct au centre de la zone de Brillouin  $\Gamma$  ; sa valeur est 0.432 eV qui est très proche à celle de la phase cubique 0.495 eV.

Ettema et De Groot ont constaté que le mono alcalin  $\text{Na}_3\text{Sb}$  est défavorable pour la conception des photocathodes destinées aux dispositifs photoémissifs à cause de la faible densité d'état électronique pour la plus basse bande de conduction et que les électrons générés par l'absorption optique peuvent perdre beaucoup d'énergie. La barrière de potentiel que les photoélectrons doivent franchir pour échapper du solide devient très large par contre le composé bialcalin  $\text{Na}_2\text{KSb}$  possède une densité d'états électronique élevée au minimum des bandes de conduction qui permet aux électrons

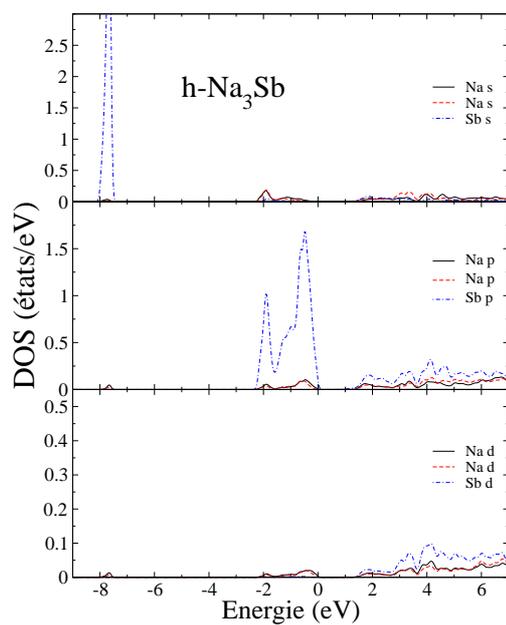


FIG. 4.7 – Densité d'états partielle DOS pour la phase hexagonale de  $\text{Na}_3\text{Sb}$ , le niveau de Fermi est égal à zéro.

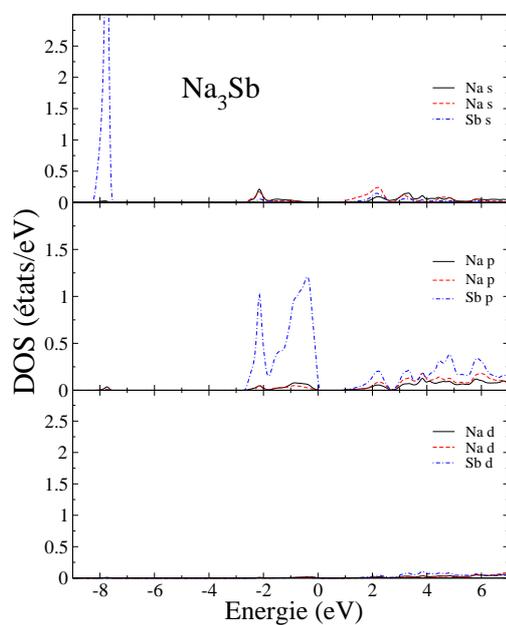


FIG. 4.8 – Densité d'états partielle DOS de pour la phase cubique de  $\text{Na}_3\text{Sb}$ , le niveau de Fermi est égal à zéro.

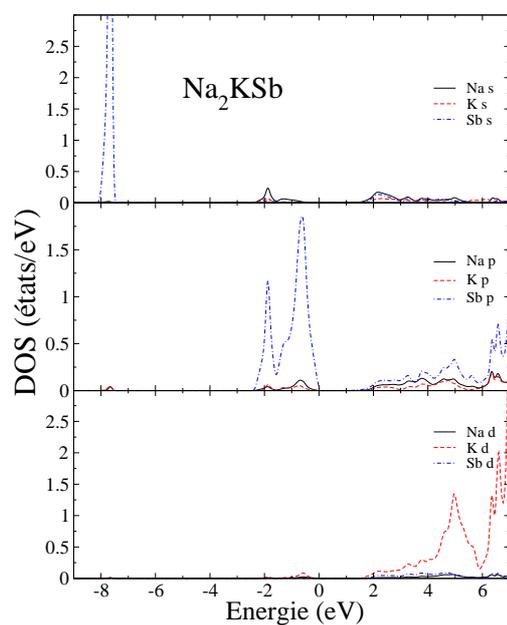


FIG. 4.9 – Densité d'états partielle DOS de  $\text{Na}_2\text{KSb}$  le niveau de Fermi est égal à zéro.

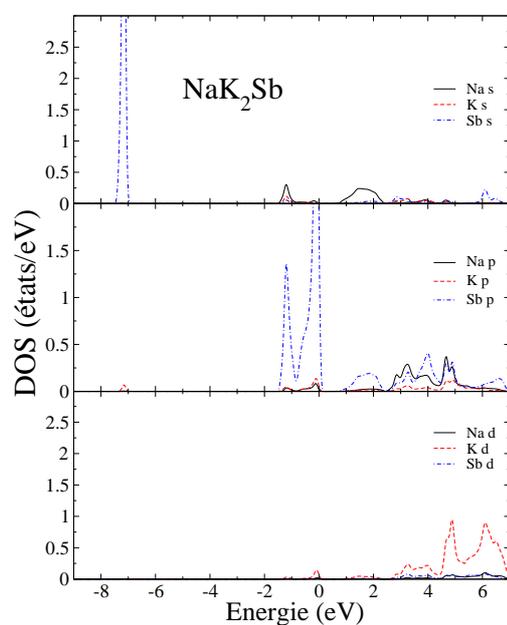


FIG. 4.10 – Densité d'états partielle DOS de  $\text{NaK}_2\text{Sb}$  le niveau de Fermi est égal à zéro.

excités de franchir une barrière plus petite pour s'échapper du solide. Notons que Ettema et De Groot ont étudié seulement la phase hexagonale de Na<sub>3</sub>Sb en se basant sur les résultats expérimentaux qui étaient disponibles jusqu'à l'an 2000. D'après ces expériences le monoalcalin Na<sub>3</sub>Sb est synthétisé en une seule phase hexagonale. Les gaps d'énergie sont regroupés dans le tableau 4.2. D'après ce tableau il est clair que les trois composés ont un gap direct au point  $\Gamma$ .

TAB. 4.2 – Valeurs théoriques des différents gaps d'énergie en (eV) pour des composés étudiés en phase cubique

	Na <sub>3</sub> Sb	Na <sub>2</sub> KSb	NaK <sub>2</sub> Sb
$\Gamma - \Gamma$	0.495	0.774	0.402
$X - X$	1.495	2.26	0.831
$X - \Gamma$	0.800	1.519	0.402

## 4.4 Propriétés optiques

La partie imaginaire de la fonction diélectrique est calculée avec la même relation dans la section 3.1 du chapitre précédent. La maille utilisée est similaire à celle dans le chapitre précédent

### 4.4.1 La fonction diélectrique

Pour analyser les spectres optiques de la partie imaginaire de la fonction diélectrique  $\varepsilon_2$  calculer et déterminer l'origine de différents pics on a utilisé la même procédure de décomposition des spectres en contributions des paires individuelles employée dans le chapitre précédent.

Les positions des pics et les énergies des transitions interbandes correspondantes,

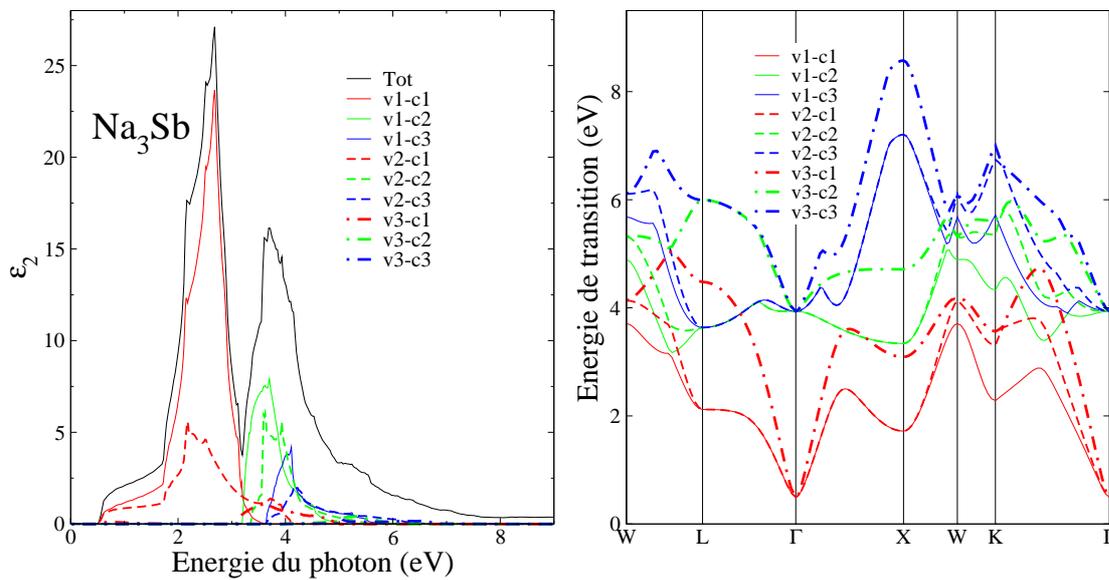


FIG. 4.11 – La décomposition de la partie imaginaire de la fonction diélectrique en contribution de paire de bandes (valence–conduction) ; $v_i$ – $c_j$  (à gauche) et la structure de bandes de transitions interbandes (à droite) pour  $\text{Na}_3\text{Sb}$ .

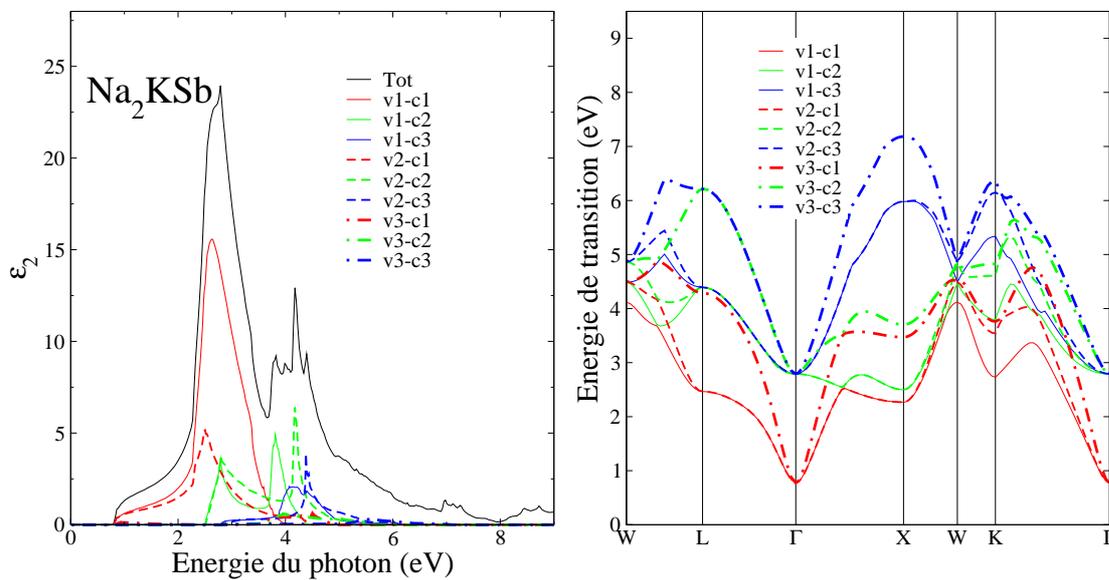


FIG. 4.12 – La décomposition de la partie imaginaire de la fonction diélectrique en contribution de paire de bandes (valence–conduction) ; $v_i$ – $c_j$  (à gauche) et la structure de bandes de transitions interbandes (à droite) pour  $\text{Na}_2\text{KSb}$ .

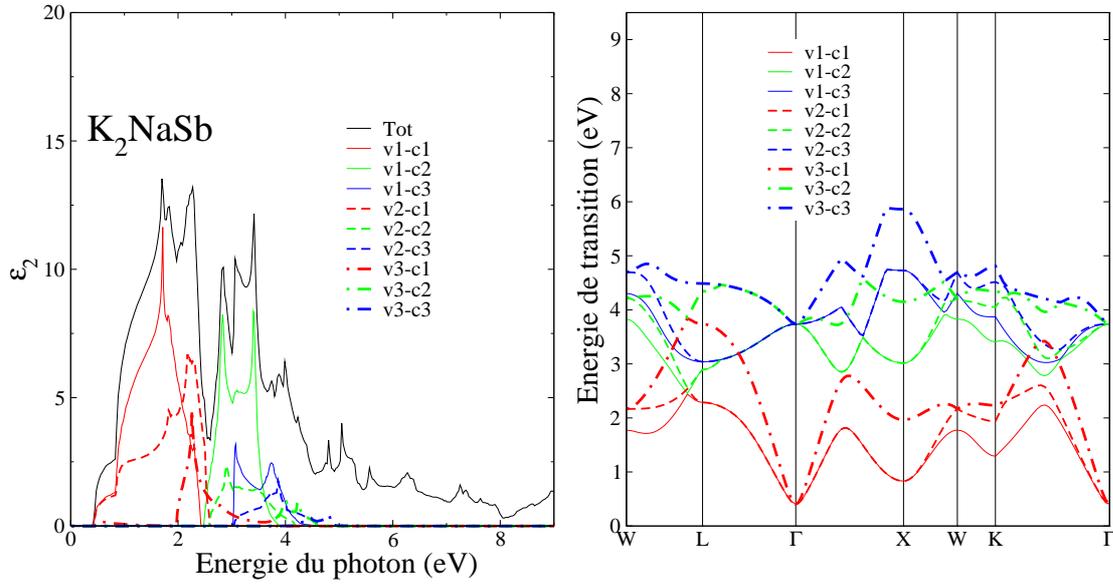


FIG. 4.13 – La décomposition de la partie imaginaire de la fonction diélectrique en contribution de paire de bandes (valence–conduction) ; $v_i$ – $c_j$  (à gauche) et la structure de bandes de transitions interbandes (à droite) pour  $\text{NaK}_2\text{Sb}$ .

ainsi que leurs positions dans la zone de Brillouin sont récapitulées dans les tableaux 4.3,4.4 et4.5.

### $\text{Na}_3\text{Sb}$

Le spectre de la partie imaginaire  $\epsilon_2$  de la fonction diélectrique de  $\text{Na}_3\text{Sb}$  est caractérisé par deux groupes de transitions principales séparés par une frange (un minimum). Chaque groupe provient des transitions spécifiques (les transitions contribuant à un groupe ne contribuent pas à l'autre).

A partir de la figure 4.11 et le tableau 4.3, on constate que toutes les transitions se font entre les deux premières bandes de valence et les trois bandes de conduction c'est-à-dire que les photoélectrons ne transitent pas à partir de la troisième bande de valence vers ces dernières.

Sur l'intervalle  $0.5 - 3\text{eV}$  les transitions qui contribuent à  $\epsilon_2$  sont à partir des deux premières bandes de valence vers la première bande de conduction (v1,v2-c1). Le

seuil à 0.5 eV correspond au gap direct au point  $\Gamma$ . L'épaule étendue entre le seuil et la transition directe au point X à 1.71 eV est causé par la dispersion des bandes de transition ( $v_1, v_2-c_1$ ) au voisinage du centre de la zone de Brillouin  $\Gamma$ .

Le premier pic à 2.16 eV provient des transitions sur la ligne L- $\Gamma$  et le point L. Deux autres pics apparaissent à 2.51 eV dans la région  $\Gamma$ -X-W et la ligne K- $\Gamma$  et le plus haut pic à 2.68 eV est du aux transitions le long des lignes W-L, X-W et K- $\Gamma$ .

La frange à 3.19 eV est causée par l'écart des bandes de transition les unes des autres suite de l'écart de la première bande de conduction des autres bandes dans la structure électronique (la densité électronique totale montre cet écart sur la figure 4.8 pour la phase cubique).

La structure au dessus de la valeur 3.19 eV de l'énergie est originaire des transitions produites à partir des deux hautes bandes de valence vers la deuxième et troisième bandes de conduction ( $v_1, v_2-c_2, c_3$ ). Les transitions essentielles sont :

- à 3.60 eV sur les lignes  $\Gamma$ -X-W, K- $\Gamma$  et le point L avec une petite contribution de la transition ( $v_3-c_1$ ) au point L.
- à 3.74 eV le long des lignes W-L- $\Gamma$ -X-W et K- $\Gamma$
- à 3.93 eV dans la région W-L- $\Gamma$ , K- $\Gamma$  et le point  $\Gamma$ .
- à 4.09 eV sur les lignes W-L- $\Gamma$ -X, K- $\Gamma$

### **Na<sub>2</sub>KSb**

On remarque que l'allure de ce spectre 4.12 ressemble à celle de Na<sub>3</sub>Sb avec des petites différences en détails. Dans ce matériau le premier groupe de transitions sur l'intervalle 0.77 – 3.5eV possède deux transitions en plus que dans Na<sub>3</sub>Sb, il s'agit des transitions à partir des deux plus hautes bandes de valence vers la deuxième bande de conduction à cause du rapprochement de la première bande de conduction vers les autres bandes en comparant les structures électroniques de Na<sub>3</sub>Sb et de

$\text{Na}_2\text{KSb}$ .

Le seuil à 0.77 eV correspond au gap direct au point  $\Gamma$ . L'épaule allongée entre le seuil et la transition directe au point X à 2.24 eV provient des transitions dispersées (v1, v2-c1) autour du centre de la zone de brillouin dans la région L- $\Gamma$ -X. Il y a quatre contributions concernant le premier pic situé à 2.78 eV : (i) (v1-c1) sur la ligne K- $\Gamma$  et le point K. (ii) (v1-c2) au point  $\Gamma$  et la région  $\Gamma$ -X-W, (iii) (v2-c1) sur la direction  $\Gamma$ -X et le point L, (iv) (v2-c2) au point  $\Gamma$ .

Le deuxième groupe de transitions commence à partir de la frange située à 3.5 eV. Un pic apparaît à 3.82 eV originaire de la transition (v1-c2) le long des lignes W-L- $\Gamma$ , K- $\Gamma$  et au point K. A 3.98 eV on trouve un pic provenant de deux transitions : (v1-c3) sur les directions L- $\Gamma$ -X et K- $\Gamma$  et (v2-c2) sur les lignes W-L- $\Gamma$ , X-W et K- $\Gamma$ . Le pic situé à 4.39 eV dérive des transitions (v1-c3) et (v2-c3) au point L et les lignes  $\Gamma$ -X et K- $\Gamma$ .

### **$\text{NaK}_2\text{Sb}$**

La figure 4.13 représente le spectre de  $\varepsilon_2$  pour  $\text{NaK}_2\text{Sb}$  qui est totalement différent des autres. On remarque que le nombre des pics est plus élevé que pour  $\text{Na}_3\text{Sb}$  et  $\text{Na}_2\text{KSb}$  et leurs intensités sont faibles et la troisième bande de valence participe aux transitions. L'écart de la première bande de conduction existe toujours entraînant une frange à 2.5 eV.

Le seuil prend la valeur de 0.42 eV qui correspond au gap direct au point  $\Gamma$ . L'épaule dans la région entre le seuil et la transition directe au point X situé à 0.8 eV est due aux transitions des deux hautes bandes de valence vers la première bande de conduction (v1, v2-c1) dans les directions L- $\Gamma$ -X.

Deux pics voisins apparaissent à 1.70 eV et 1.83 eV proviennent de la transition (v1-c1) le long des lignes W-L,  $\Gamma$ -X-W-K et au point  $\Gamma$  ; le pic à 1.83 eV possède

une transition ( $v2-c1$ ) sur les directions  $\Gamma-X-W$  et  $K-\Gamma$  et le point  $K$ .

Le pic placé à 2.27 eV résulte des transitions à partir des trois bandes de valence vers la première bande de conduction : (i) ( $v1-c1$ ) au point  $L$  et la ligne  $W-L$ , (ii) ( $v2-c1$ ) aux points  $W$  et  $L$  et les directions  $W-L-\Gamma$  et  $K-\Gamma$ ; (iii) ( $v3-c1$ ) dans la région  $\Gamma-X-W-K$  et les points  $W$  et  $K$ .

Après le minimum on trouve deux autres pics voisins situés à 2.84 eV et 3.06 eV dû aux transitions à partir des deux hautes bandes de valence vers la deuxième de bande de conduction ( $v1, v2-c2$ ) essentiellement aux points  $L$  et  $X$ ; et les lignes  $\Gamma-X$ , et  $K-\Gamma$ . La transition ( $v1-c3$ ) sur les lignes  $W-L-\Gamma$  et  $K-\Gamma$  et le point  $L$  contribue au pic situé à 3.06 eV.

Le pic situé à 3.41 eV est formé des transitions entre les deux premières bandes de valence vers la deuxième bande de conduction ( $v1, v2-c2$ ) le long des lignes  $L-\Gamma-X-W$  et  $K-\Gamma$  et le point  $K$ .

Les transtions entre les deux hautes bandes de valence vers la troisième bande de conduction ( $v1, v2-c3$ ) au voisinage du point  $\Gamma$  et la direction  $W-L$  forment le pic autour de l'énergie 3.74 eV.

Les photoélectrons transitent de la troisième bande de valence vers la deuxième bande de conduction pour deux valeurs d'énergie 3.98 eV et 4.23 eV dans presque toute la zone de Brillouin.

TAB. 4.3 – Les transitions optiques dans  $Na_3Sb$ 

Position de pic	Transition	Energie (eV)
2.16	(v1-c1) L,L- $\Gamma$	2.14
	(v2-c1) L,L- $\Gamma$	2.17, 2.24
2.51	(v1-c1) $\Gamma$ -X-W, K- $\Gamma$	2.51
	(v2-c1) $\Gamma$ -X-W, K- $\Gamma$	2.50
2.68	(v1-c1) W-L, X-W, K- $\Gamma$	2.68
3.60	(v1-c2) L, $\Gamma$ -X-W, K- $\Gamma$	3.59, 3.61
	(v2-c2) L, $\Gamma$ -X-W	3.59, 3.61
	(v3-c1) L	3.61
3.74	(v1-c2) W-L- $\Gamma$ -X-W, K- $\Gamma$	3.70
3.93	(v1-c3) W-L- $\Gamma$ , $\Gamma$ , K- $\Gamma$	4.01
4.09	(v2-c2) W-L- $\Gamma$ , $\Gamma$ , X-W	3.93
	(v1-c3) W-L- $\Gamma$ -X, K- $\Gamma$	4.04, 4.10
	(v2-c3) W-L- $\Gamma$ -X, K- $\Gamma$	4.16

TAB. 4.4 – Les transitions optiques dans  $Na_2KSb$ 

Position de pic	Transition	Energie (eV)
2.78	(v1-c1) K, K- $\Gamma$	2.68
	(v1-c2) $\Gamma$ , $\Gamma$ -X-W	2.78
	(v2-c1) L, $\Gamma$ -X	2.50
	(v2-c2) $\Gamma$	2.80
3.82	(v1-c2) W-L- $\Gamma$ , K, K- $\Gamma$	3.80
3.98	(v1-c3) L- $\Gamma$ -X, K- $\Gamma$	4.07, 4.14
	(v2-c2) W-L- $\Gamma$ , X-W, K- $\Gamma$	4.19
4.39	(v1-c3) L, $\Gamma$ -X, K- $\Gamma$	4.32
	(v2-c3) L, $\Gamma$ -X, K- $\Gamma$	4.38

TAB. 4.5 – Les transitions optiques dans  $NaK_2Sb$ 

Position de pic	Transition	Energie (eV)
1.70	(v1-c1) W-L, $\Gamma$ -X-W-K, $\Gamma$	1.71
1.83	(v1-c1) W-L, $\Gamma$ -X, W, K- $\Gamma$	1.80
	(v2-c1) $\Gamma$ -X-W, K, K- $\Gamma$	1.82, 1.89
2.27	(v1-c1) W-L, L	2.29
	(v2-c1) W, W-L- $\Gamma$ , K- $\Gamma$ ,L	2.21, 2.27
	(v3-c1) W, $\Gamma$ -X-W-K, K,	2.25
2.84	(v1-c2) W-L, L $\Gamma$ -X, K- $\Gamma$	2.83
	(v2-c2) W-L, L $\Gamma$ -X	2.89
3.06	(v1-c2) L- $\Gamma$ -X, X, K- $\Gamma$	3.10, 3.15
	(v1-c3) W-L- $\Gamma$ , L, K- $\Gamma$	3.07
	(v2-c2) L- $\Gamma$ -X, X, K- $\Gamma$	3.04, 3.12
3.41	(v1-c2), (v2-c2) L- $\Gamma$ -X-W, K, K- $\Gamma$	3.4, 3.49
3.74	(v1-c3), (v2-c3) W-L, $\Gamma$ , $\Gamma$ -X, K- $\Gamma$	3.74 3.86
3.98	(v3-c2) W-L- $\Gamma$ , K- $\Gamma$	4.01
4.23	(v3-c2) W-L- $\Gamma$ -X-K, L, W, X, K	4.23

### La constante diélectrique et le coefficient d'absorption

On a calculé la partie réelle de la fonction diélectrique et on a déterminé la constante diélectrique statique  $\varepsilon_1$  pour chaque composé qui prend les valeurs 11.30, 9.24 et 11.67 pour  $\text{Na}_3\text{Sb}$ ,  $\text{Na}_2\text{KSb}$  et  $\text{NaK}_2\text{Sb}$  dans la phase cubique respectivement.

Les antimoniures alcalins sont en général utilisés comme photocathodes destinées à la conception des dispositifs photoémissifs, il est donc nécessaire de connaître leurs coefficients d'absorptions optiques. Les coefficients d'absorptions sont calculés pour les trois composés étudiés sur l'intervalle d'énergie du photon incident 0–8 eV, ils sont illustrés sur la figure 4.14. En examinant les spectres obtenus, on constate que le seuil d'absorption prend la valeur du gap direct au point  $\Gamma$  de chaque matériau, l'épaule observée sur chaque spectre se produit à la même valeur d'énergie trouvée dans les courbes de  $\varepsilon_2$ , la partie imaginaire de la fonction diélectrique. Les positions des pics sont également les mêmes que ceux de  $\varepsilon_2$ .

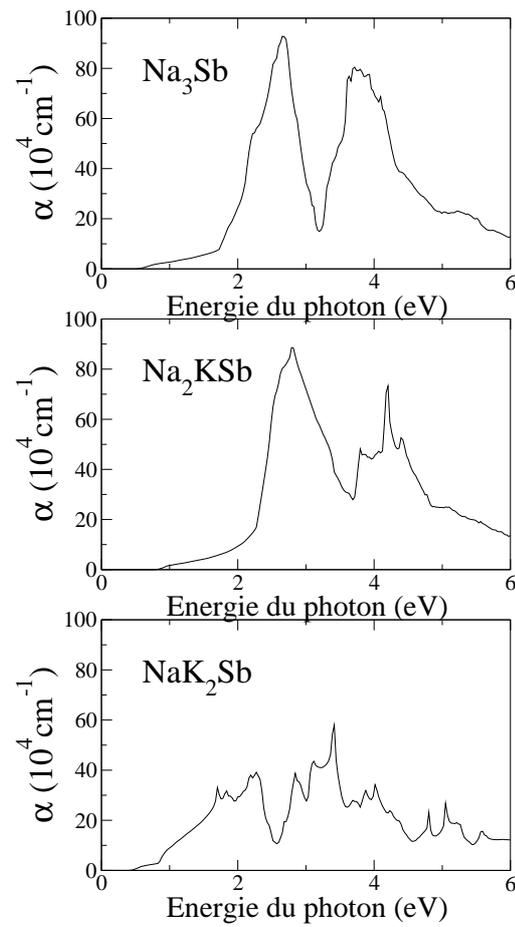


FIG. 4.14 – Le coefficient d'absorption.

## 4.5 Conclusion

Dans ce chapitre on a étudié les propriétés structurales, électroniques et optiques des antimoniures alcalins  $\text{Na}_3\text{Sb}$ ,  $\text{Na}_2\text{KSb}$  et  $\text{NaK}_2\text{Sb}$  par la méthode des ondes planes augmentées en utilisant l'approximation du gradient généralisé. Les paramètres structuraux calculés sont en bon accord avec des résultats antérieurs. L'application d'une petite pression sur le composé  $\text{Na}_3\text{Sb}$  résulte une transition de phase de la structure hexagonale vers la structure cubique. Les trois composés sont des semi-conducteurs à gap direct au point  $\Gamma$  le centre de la zone de Brillouin. La transition de phase du matériau  $\text{Na}_3\text{Sb}$  vers la structure cubique augmente la densité d'états au minimum de la bande de conduction (états finaux du processus de la photo-absorption). Les constantes diélectriques, les origines et les positions des pics des transitions interbandes sont déterminées par la décomposition en contribution des paires individuelles. Les coefficients d'absorption sont calculés.

## BIBLIOGRAPHIE

- [1] A. Ebina and T. Takahashi, *Phys. Rev. B* **7** (1973) 4712.
- [2] C. Ghosh and B.P. Varma, *J. Appl. Phys.* **49** (1978) 4549.
- [3] C. Ghosh, *Phys. Rev. B* **22** (1980) 1972.
- [4] J. Robertson, *Solid State Communications* **47** (1983) 899.
- [5] J. Robertson, *Phys. Rev. B* **27** (1983) 6322.
- [6] R.L. Sheffield, E.R. Gray and J.S. Fraser, *Nucl. Instr. and Meth.* **A272** (1988) 222.
- [7] J.M. Barois, C. Fauassier, M. Onillon and B. Tanguy, *Mat. Chem. Phys.* **24** (1989) 189.
- [8] B. Yang, *Solid State Electronics* **32** (1989) 243.
- [9] T. Guo, *J. Appl. Phys.* **72** (1992) 4384.
- [10] M.B. Tzolov and M.N. Iliev, *Thin Solid films* **213** (1992) 99.
- [11] B. Erjavec, *Vacuum* **45** (1994) 617.
- [12] S.H. Kong, J. Kinross–Wright, D.C. Nguyen and R.L. Sheffield, *Nucl. Instr. and Meth.* **A358** (1995) 617.

- 
- [13] T. Guo, Thin Solid films **281** (1996) 379.
- [14] P. Michelato, Nucl. Instr. and Meth. **A393** (1997) 455.
- [15] A. Breskin, A. Buzulutskov, E. Shefer, R. Chechik and M. Prager, Nucl. Instr. and Meth. **A413** (1998) 275.
- [16] E. Shefer, A. Breskin, T. Boutboul, R. Chechik, and B.K. Singh, J. Appl. Phys. **92** (2002) 4758.
- [17] R. Xiang, Y. Ding, K. Zhao, X. Lu, S. Quan, B. Zhang, L. Wang, S. Huang, L. Lin and J. Chen, Nucl. Instr. and Meth. **A528** (2004) 321.
- [18] N.E. Christensen, Phys. Rev. B **32** (1985) 207.
- [19] S.-H. Wei, A. Zunger, Phys. Rev. B **35** (1987) 3952.
- [20] A.R.H.F. Ettema and R.A. de Groot, J. Phys. : Condens. Matter **11** (1999) 759.
- [21] A.R.H.F. Ettema and R.A. de Groot, Phys. Rev. B **61** (2000) 10035.
- [22] A.R.H.F. Ettema and R.A. de Groot, Phys. Rev. B **66** (2002) 115102.
- [23] D. Singh, *Planes waves, pseudo-potentials and the LAPW method*. Kluwer Academic Publishers, Boston, Dordrecht, London 1994.
- [24] P. Blaha, K. Schwarz, G.K.H. Madsen , D. Kvasnicka and J. Luitz, *WIEN2k, An Augmented Plane Wave + Local Orbitals Program for Calculating Crystal Properties*. Karlheinz Schwarz, Techn. Universität Wien, Austria, 2001. ISBN 3-9501031-1-2.
- [25] Z. Wu and R.E. Cohen, Phys. Rev. B **73** (2006) 235116.
- [26] C. Ambrosch-Draxl and J.O. Sofo, Comput. Phys. Commun. **175** (2004) 1.
- [27] F.D. Murnaghan, Proc. Natl Acad. Sci, USA **30** (1944) 244.
- [28] M. Alouani, L. Brey and N.E. Christensen, Phys. Rev. B **37** (1988) 1167.

- 
- [29] I. Gorezyca, N.E. Christensen and M. Alouani, Phys. Rev. B **39** (1989) 7705.
- [30] N.E. Christensen and I. Gorezyca, Phys. Rev. B **50** (1994) 4397.
- [31] W.R.L. Lambrecht and S.N. Rashkeev, Phys. Stat. Sol. (**b**) **217** (2000) 599.

## CHAPITRE 5

# L'EFFET DE LA PRESSION SUR LES PROPRIÉTÉS ÉLECTRONIQUES ET OPTIQUES DES COMPOSÉS CS<sub>3</sub>SB, CS<sub>2</sub>KSB, CSK<sub>2</sub>SB ET K<sub>3</sub>SB

Les matériaux sont en général destinés à des applications technologiques. Donc, il devient nécessaire d'étudier leurs comportements sous l'effet de perturbations extérieures ; la pression, la température, le champ électrique, le champ magnétique, etc... Dans ce chapitre nous avons étudié l'effet de la pression hydrostatique sur les états électroniques et les propriétés électroniques et optiques.

L'application d'une pression hydrostatique induit des changements remarquables dans les transitions énergétiques électroniques inter-bandes et dans quelques cas peut changer la nature des gaps (direct-indirect). Une étude systématique de l'effet de la pression sur les gaps  $\Gamma$ - $\Gamma$ ,  $\Gamma$ -L et  $\Gamma$ -X de tous les semi-conducteurs de type zinc blende a été effectuée par Wei et Zunger [37]. Ils ont trouvé que le coefficient de la pression  $dE_g/dp$  est toujours positif pour les gaps  $\Gamma$ - $\Gamma$  et  $\Gamma$ -L. Par contre, ce coefficient est négatif pour le gap  $\Gamma$ -X sauf pour les semi-conducteurs contenant les éléments de la première ligne du tableau périodique c'est-à-dire C, AlN, GaN et InN (voir tableau III de la référence [43]).

Nous présentons une étude de premier principe de l'effet de la pression sur les propriétés électroniques et optiques des antimoniures alcalins  $K_3Sb$ ,  $K_2CsSb$ ,  $KCs_2Sb$  et  $Cs_3Sb$  en utilisant la méthode linéaire des ondes planes augmentées

## 5.1 Propriétés structurales

Le paramètre de réseau à l'équilibre  $a_0$ , le module de compression  $B$  et sa première dérivée par rapport à la pression  $B'$  sont déterminés en ajustant l'énergie totale en fonction du volume à l'équation d'état de Murnaghan (eos) [25].

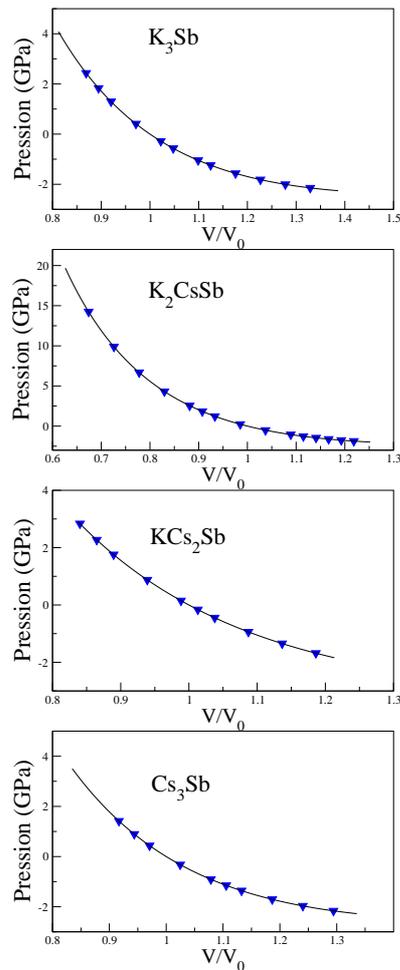


FIG. 5.1 – L'équation d'état  $p(v)$  des composés  $KCs_2Sb$ ,  $Cs_3Sb$ ,  $K_2CsSb$  et  $K_3Sb$ .

Les courbes obtenues sont représentées dans le troisième chapitre. Du fait que nous nous sommes intéressés à l'effet de la pression, la pression ( $p$ ) et le volume ( $v$ ) sont calculés et les courbes résultantes (eos  $p(v)$ ) pour les composés étudiés sont illustrées sur la figure 5.1.

## 5.2 L'effet de la pression sur les propriétés électroniques

Les structures de bande d'énergie sous pression normale et sous une pression hydrostatique sont illustrées sur les figures (5.2–5.5) pour les composés étudiés avec la densité d'état à droite.

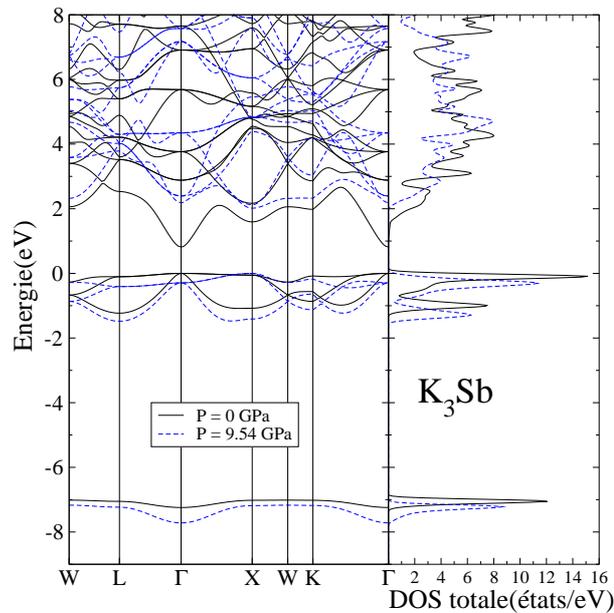
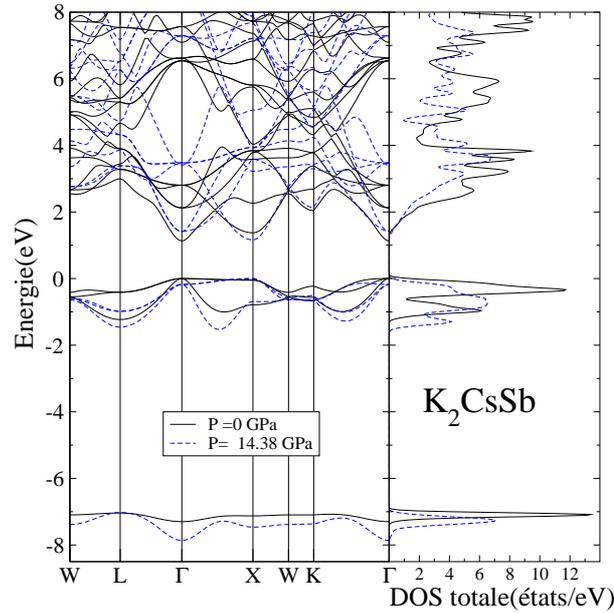
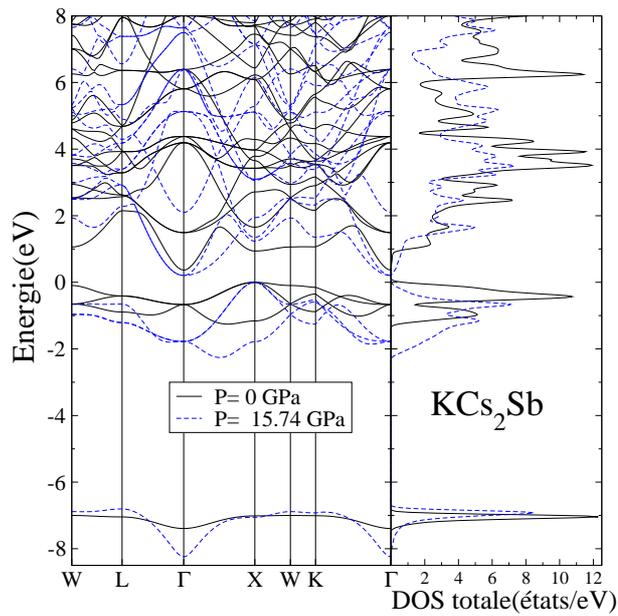


FIG. 5.2 – Structure de bande à pression normale et sous pression finie pour  $K_3Sb$ .

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. Pour  $K_3Sb$  les niveaux d'énergie de valence diminuent, tandis que ceux de conduction augmentent. Ce comportement est similaire à celui rencontré avec les composés III-V [38–41] et les ternaires comme  $LiZnX$  [42] et

FIG. 5.3 – Structure de bande à pression normale et sous pression finie pour  $K_2CsSb$ .FIG. 5.4 – Structure de bande à pression normale et sous pression finie pour  $KCs_2Sb$ .

$LiMgX$  [43] où  $X=N,P$  et  $As$ .

Pour ces composés le caractère des bandes aux points de haute symétrie  $\Gamma$ ,  $X$  et  $L$ , sont donnés dans les tableaux ?? et ?. Ces tableaux montrent les caractères

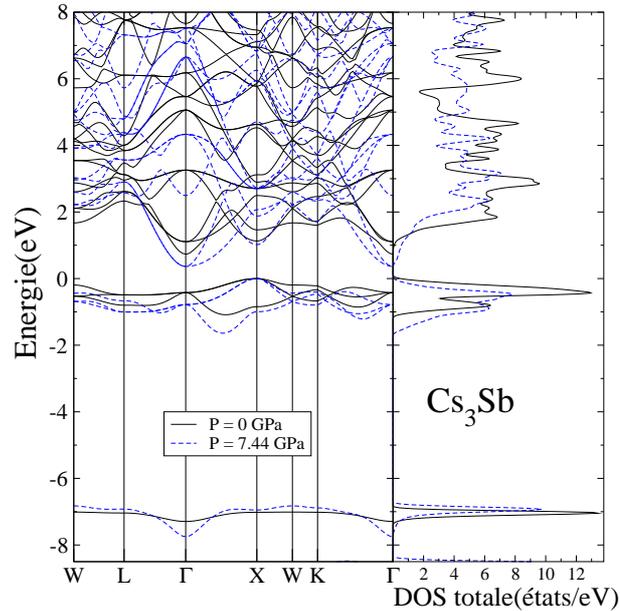


FIG. 5.5 – Structure de bande à pression normale et sous pression finie pour  $\text{Cs}_3\text{Sb}$ .

partiels de charge  $l$  dans les sphères Muffin-Tin aux points de haute symétrie  $\Gamma$ , L et X de la première bande de valence et les deux premières bandes de conduction à pression normale et sous pression hydrostatique. Pour chaque caractère d'état  $l$  sont donnés Sb (première ligne),  $M^{II}$  (deuxième ligne) et  $M^I$  (troisième ligne). Pour  $\text{K}_3\text{Sb}$ , le caractère des bandes est similaire à celui à pression nulle. Pour  $\text{K}_2\text{CsSb}$ ,  $\text{KCs}_2\text{Sb}$  et  $\text{Cs}_3\text{Sb}$  la variation des niveaux d'énergie de valence est similaire à celle de  $\text{K}_3\text{Sb}$ , sauf pour les niveaux de la plus basse bande de valence où ils augmentent aux points L et X pour  $\text{KCs}_2\text{Sb}$  et  $\text{Cs}_3\text{Sb}$ . Cette hausse peut être attribuée à l'accroissement de contribution des états Cs-p avec la pression pour cette bande comme il est montré par les densités d'état partielles. Cette bande bien localisée à peine dispersée à pression nulle marque une forte dispersion descendante au point  $\Gamma$  pour tous les composés. En outre, le caractère de la première bande de valence au point L de ces deux composés commence à avoir le caractère s en augmentant la pression. En plus, les niveaux d'énergie de la bande de conduction remontent au point L et descendent

aux points  $\Gamma$  and X. La deuxième bande de conduction à pression nulle devient la première au points  $\Gamma$  pour  $\text{Cs}_3\text{Sb}$  et  $\text{KCs}_2\text{Sb}$ . Le caractère de bande change de s à d (tableaux ?? et ??). Ainsi la substitution de l'atome K par l'atome Cs et l'application d'une pression change considérablement la dispersion et le caractère des premières bandes de conduction qui représentent l'état final de transition optique. Notons que la contribution interbande à la partie imaginaire de la fonction diélectrique est la sommation des transitions depuis les états occupés vers les états non occupés dans la zone de Brillouin pondérées par les éléments de matrice de moment, ces pressions induisent des changements marqués sur les spectres optique ; c'est le facteur clé pour décider leur usage dans les applications technologiques.

TAB. 5.1 – Le caractère de charge locale  $l$  (en pourcentage) dans les sphères muffin-tin pour  $\text{K}_3\text{Sb}$  à pression ambiante et à 9.54 GPa, 1<sup>ère</sup> ligne Sb, 2<sup>ème</sup> ligne K(II), 3<sup>ème</sup> ligne K (I) et pour  $\text{K}_2\text{CsSb}$  pression ambiante et 14.38 GPa 3<sup>ème</sup> ligne Cs (I).

	K <sub>3</sub> Sb p= 0 GPa			p= 9.54GPa			K <sub>2</sub> CsSb p= 0GPa			p= 14.38GPa		
	s	p	d	s	p	d	s	p	d	s	p	d
VB1 $\Gamma$	0.000	31.494	0.000	0.000	33.240	0.000	0.000	32.481	0.000	0.000	35.725	0.000
	0.000	0.199	1.910	0.000	0.388	3.714	0.000	00.300	1.567	0.000	0.843	3.020
	0.000	0.723	0.000	0.000	1.594	0.000	0.000	01.535	0.000	0.000	4.119	0.000
L	0.000	30.165	0.001	0.000	31.458	0.003	0.000	27.471	0.005	0.000	28.836	0.025
	0.000	0.759	1.228	0.000	1.396	2.495	0.000	0.761	1.139	0.000	1.547	2.595
	0.000	0.055	1.393	0.000	0.111	2.850	0.000	0.090	1.878	0.000	0.210	3.621
X	0.000	30.824	0.002	0.000	34.447	0.000	0.000	31.697	0.001	0.000	36.256	0.001
	0.000	1.171	0.805	0.000	2.019	1.858	0.000	1.013	0.785	0.000	1.681	2.288
	0.000	0.780	0.027	0.000	1.337	0.001	0.000	1.716	0.055	0.000	3.141	0.000
CB1 $\Gamma$	13.308	0.000	0.000	19.014	0.000	0.000	13.639	0.000	0.000	0.000	0.000	2.698
	3.608	0.000	0.000	4.998	0.000	0.000	4.290	0.000	0.000	0.000	0.000	9.206
	6.294	0.000	0.000	9.632	0.000	0.000	4.669	0.000	0.000	0.000	0.000	10.853
L	6.388	1.997	0.765	3.249	1.085	1.932	3.191	0.107	0.961	0.076	0.772	1.584
	3.801	0.906	0.231	3.963	0.992	3.556	3.628	0.680	1.369	2.471	0.480	6.818
	0.999	2.894	0.750	2.399	2.080	7.747	0.906	3.298	4.469	1.283	0.584	13.853
X	2.426	4.346	0.860	0.909	1.297	2.336	0.000	0.000	1.075	0.000	0.000	2.069
	0.167	1.947	1.789	0.034	2.623	5.576	2.685	0.907	1.833	3.472	1.697	3.850
	6.334	0.446	1.316	7.016	1.674	1.715	0.000	0.000	8.853	0.000	0.000	12.062
CB2 $\Gamma$	0.000	0.000	1.632	0.000	0.000	2.627	0.000	0.000	1.422	0.000	0.000	2.698
	0.000	0.000	7.470	0.000	0.000	9.953	0.000	0.000	5.985	0.000	0.000	9.206
	0.000	0.000	10.584	0.000	0.000	12.911	0.000	0.000	9.373	0.000	0.000	10.853
L	0.000	0.123	1.780	0.000	0.745	2.691	0.000	0.983	0.250	0.000	0.907	0.269
	0.000	1.540	5.789	0.000	1.482	10.232	0.000	1.678	4.568	0.000	2.313	9.011
	0.000	3.810	1.334	0.000	4.247	3.635	0.000	0.002	14.454	0.000	0.142	16.548
X	0.000	0.000	1.434	0.000	0.000	2.283	5.821	2.357	0.658	0.000	0.000	2.332
	2.909	0.952	2.394	3.330	1.520	4.186	0.903	1.877	1.293	0.000	0.000	9.711
	0.000	0.000	9.765	0.000	0.000	14.513	3.688	0.051	3.446	0.000	0.000	10.452

TAB. 5.2 – Le caractère de charge locale  $l$  (en pourcentage) dans les sphères muffin-tin pour Cs<sub>3</sub>Sb à pression ambiante et 7.4 GPa, 1<sup>ère</sup> ligne Sb, 2<sup>ème</sup> ligne Cs(II), 3<sup>ème</sup> ligne Cs (I) KCs<sub>2</sub>Sb à pression ambiante et 15.74 GPa, 3<sup>ème</sup> ligne K (I)

	p= 0GPa			p= 7.4GPa			p= 0 GPa			p= 15.74GPa		
	s	p	d	s	p	d	s	p	d	s	p	d
VB1	0.000	27.386	0.000	0.000	36.043	0.000	0.000	25.602	0.000	0.000	27.315	0.000
Γ	0.000	0.442	1.550	0.000	1.397	3.258	0.000	0.311	1.947	0.000	1.167	3.950
	0.000	1.680	0.000	0.000	4.384	0.000	0.000	0.874	0.000	0.000	2.740	0.000
L	0.000	5.326	0.002	0.053	33.746	0.033	0.000	27.445	0.001	0.024	28.279	0.091
	0.000	1.163	1.207	1.948	3.243	0.412	0.000	1.318	1.368	2.033	5.007	0.638
	0.000	0.121	1.454	1.420	0.010	0.497	0.000	0.088	1.121	2.127	0.009	0.141
X	0.000	29.811	0.006	0.000	37.852	0.064	0.000	29.476	0.010	0.000	31.021	0.135
	0.000	1.322	1.053	0.000	1.790	3.113	0.000	01.773	1.144	0.000	2.813	3.192
	0.000	0.842	0.076	0.000	1.343	0.802	0.000	00.455	0.077	0.000	0.779	1.144
CB1	9.369	0.000	0.000	0.000	0.000	2.299	9.049	0.000	0.000	0.000	0.000	2.271
Γ	3.025	0.000	0.000	0.000	0.000	8.436	2.726	0.000	0.000	0.000	0.000	8.360
	4.618	0.000	0.000	0.000	0.000	9.628	6.854	0.000	0.000	0.000	0.000	8.981
L	0.164	0.801	0.341	0.267	0.002	0.870	1.135	9.950	0.205	0.000	0.303	2.457
	0.807	0.722	3.551	0.970	0.582	7.255	0.712	1.033	2.516	0.000	2.135	8.427
	1.952	0.175	7.793	1.727	0.032	16.416	5.585	0.317	1.819	0.000	2.817	5.148
X	0.000	0.000	0.672	0.000	0.000	1.875	0.018	02.579	0.789	0.000	0.000	1.726
	0.000	0.000	5.157	0.000	0.000	8.918	0.007	02.806	3.095	0.000	0.000	9.056
	0.000	0.000	6.126	0.000	0.000	8.730	5.087	01.206	0.325	0.000	0.000	7.932
CB2	0.000	0.000	0.799	0.000	0.000	2.299	0.000	0.000	0.997	0.000	0.000	2.271
Γ	0.000	0.000	4.783	0.000	0.000	8.436	0.000	0.000	5.928	0.000	0.000	8.360
	0.000	0.000	6.321	0.000	0.000	9.628	0.000	0.000	6.390	0.000	0.000	8.981
L	0.000	1.093	0.402	0.000	1.660	1.243	0.000	00.050	1.078	0.000	0.303	2.457
	0.000	1.243	5.453	0.000	1.564	10.034	0.000	01.538	5.433	0.000	2.135	8.427
	0.000	1.111	7.193	0.000	1.198	8.648	0.000	02.786	1.948	0.000	2.817	5.148
X	0.000	0.000	0.601	0.000	0.000	1.484	0.000	00.000	0.749	1.601	0.436	2.568
	1.522	1.566	2.293	2.319	2.800	5.073	0.000	00.000	6.680	0.108	4.136	7.041
	0.000	0.000	8.687	0.000	0.000	13.792	0.000	00.000	5.696	3.504	3.101	0.696

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 étudiés en fonction de la pression. Les résultats obtenus de la variation des gaps directs et indirects sont illustrés sur la figure 5.6 ; il est bien clair que ces variations sont non linéaires. Les valeurs obtenues sont ajustées à l'équation suivante :

$$E_g^\alpha = E_g^\alpha(0) + a^\alpha p + b^\alpha p^2 + c^\alpha p^3 + d^\alpha p^4$$

où  $E_g$  est en eV,  $p$  est la pression en GPa ;  $a, b, c$  and  $d$  sont les premiers, seconds, troisièmes et quatrièmes coefficients de pression, respectivement et  $\alpha$  indique le gap. Les valeurs obtenues sont données dans le tableau 5.3. Les valeurs de  $d$  sont négligeables. A pression nulle K<sub>3</sub>Sb et K<sub>2</sub>CsSb sont des semiconducteurs à gap direct au point  $\Gamma$ , la valeur de  $E_g^{\Gamma-\Gamma}$  est très proche à la valeur de  $E_g^{\Gamma-X}$ , pendant

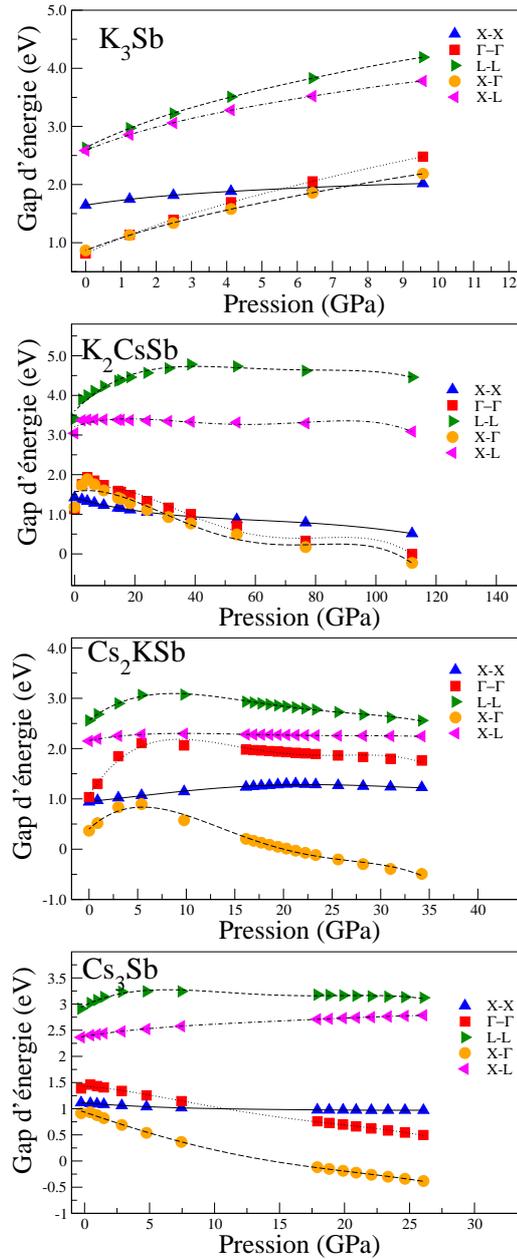


FIG. 5.6 – La variation des gaps en fonction de pression pour  $KCs_2Sb$ ,  $Cs_3Sb$ ,  $K_2CsSb$  et  $K_3Sb$ .

que  $KCs_2Sb$  et  $Cs_3Sb$  sont des semiconducteurs à gap indirect ; le maximum de la bande de valence est au point X et le minimum de la bande de conduction est au point  $\Gamma$ . Au cours de l'augmentation de la pression,  $K_3Sb$  devient indirect, avec le sommet de valence à X et le bas de conduction demeure à  $\Gamma$  dans l'intervalle

de pression 1.13–7.51 GPa, puis il devient direct au point X.  $K_2CsSb$  devient un semiconducteur à gap direct au point X dans l'intervalle de pression 0.2–30.2 GPa, puis il devient indirect et la métallisation aura lieu à 106.5 GPa. Les autres composés c'est-à-dire,  $KCs_2Sb$  et  $Cs_3Sb$ , restent à gaps indirects jusqu'à ce qu'ils se métallisent à  $p=20$  et 14.4 GPa, respectivement. Il faut rajouter que le gap indirect  $E_g^{X-\Gamma}$  de  $KCs_2Sb$  augmente avec la pression jusqu'à ce qu'il atteigne son maximum à 4.91 GPa après, il commence à s'effondre. Le mécanisme de métallisation dans ces composés peut être dû à la décroissance relative de l'énergie des bandes de conduction d au point  $\Gamma$  relative aux bandes de valence p principales à X (voir les tableaux 5.1 et 5.2). Cette analyse néglige la possibilité de transition de phase structurale pour ces antimoniures alcalins à pression élevée.

TAB. 5.3 – Les coefficients de pression des gaps ;  $a$  (meV/kbar),  $b$  (meV/kbar<sup>2</sup>) et  $c$  (meV/kbar<sup>3</sup>)

		X-X	$\Gamma - \Gamma$	L-L	$X - \Gamma$	X-L
$Cs_2KSb$	a	3.45462	36.28525	13.35098	22.29175	5.56744
	b	-0.03087	-0.326057	-0.04470	-0.22948	-0.09323
	c	0.00025	0.000212	-0.00082	-0.00032	0.00072
$Cs_3Sb$	a	-1.99826	7.96724	14.45836	0.35846	5.55530
	b	0.00652	-0.73808	-0.09350	-0.63510	-0.12344
	c	0.00011	0.01524	-0.00365	0.01412	0.00205
$K_3Sb$	a	9.65577	28.30631	30.20169	23.34588	24.93897
	b	-0.14313	-0.23933	-0.31925	-0.21336	-0.28811
	c	0.00140	0.00201	0.00285	0.00183	0.00262
$K_2CsSb$	a	-2.30234	42.11438	30.65627	38.96283	22.80858
	b	0.00612	-0.76162	-0.56943	-0.73664	-0.50779
	c	-4.8346E-05	0.00532	0.00500	0.00515	0.00454

### 5.3 Propriétés optiques sous pression

Les calculs et discussions des propriétés optiques à pression nulle des composés  $K_3Sb$ ,  $K_2CsSb$ ,  $KCs_2Sb$  et  $Cs_3Sb$  sont présentés dans le chapitre 3 (notre article [32]) où les structures et les pics sont assignées aux transitions interbandes et la structure de différences d'énergie de bande. Cette analyse est réalisée par la décomposition de la partie imaginaire de la fonction diélectrique en contributions des paires individuelles, c'est à dire, contribution des paires bande de valence  $vi$  et de conduction  $cj$  ( $vi-cj$ ), puis le traçage des structures de bande de transition. Ici nous rapportons l'effet de la pression hydrostatique sur ces spectre et sur la fonction diélectrique  $\epsilon_\infty$ . La figure 5.7 expose la partie imaginaire de la fonction diélectrique à pression d'équilibre ( $p=0$  GPa) et sous pression pour  $K_3Sb$ ,  $K_2CsSb$ ,  $KCs_2Sb$  et  $Cs_3Sb$ .

Les différences entre ces spectres optique sont dues au comportement des bandes sous pression. Pour  $K_3Sb$ , tous les pics se déplacent vers les hautes énergies en augmentant la pression. Ces translations sont dues à l'augmentation des gaps d'énergie avec la pression figure 6.5 et au changement des origines des pics dans l'espace  $k$ . En fait, pour ce dernier point le pic principal du spectre optique à pression nulle provient de transition  $v_1-c_2$  sur la ligne  $\Sigma$  dans la zone de Brillouin, mais à  $p=9.54$  GPa il résulte essentiellement de  $v_3-c_1$  autour du point X. La numérotation des bandes est à partir de la plus haute pour les bandes de valence et de la plus basse pour les bandes de conduction. Ce comportement est similaire à celui des III-V [39] et les composés  $A^I B^{II} C^V$  [42, 43]), sauf que pour ces composés (III-V et  $A^I B^{II} C^V$ ) les origines des pics restent inchangées. Notons que pour  $KCs_2Sb$  il y a une translation des spectres vers les hautes énergies du photon qui peut être attribuée à l'augmentation des gaps directs avec la pression. Cependant, pour les deux autres composés c'est à dire  $K_2CsSb$  et  $Cs_3Sb$ , le seuil d'énergie correspondant au gap direct à X est

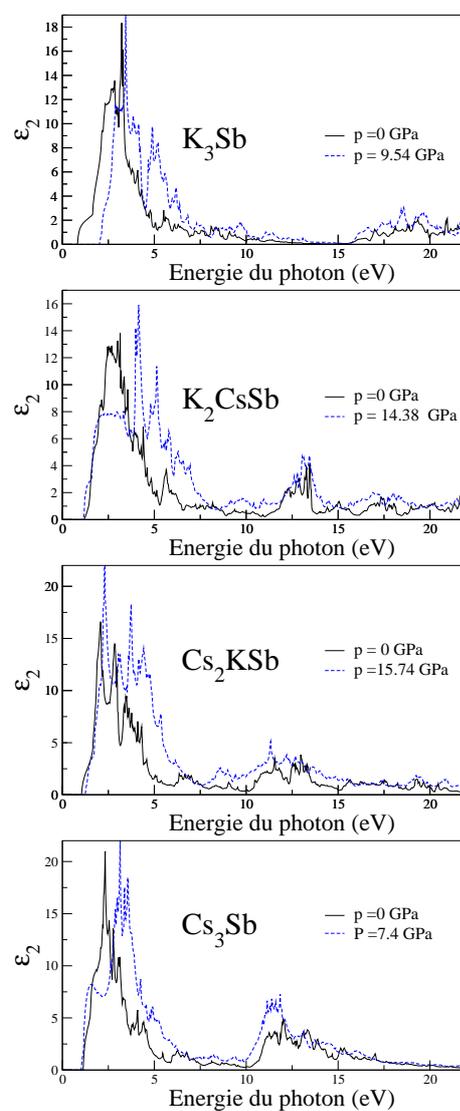


FIG. 5.7 – La partie imaginaire de la fonction diélectrique des composés  $KCs_2Sb$ ,  $Cs_3Sb$ ,  $K_2CsSb$  et  $K_3Sb$  à pression normale et sous pression hydrostatique.

translaté vers les basses énergies, tandis que les autres structures se déplacent vers les hautes énergies, tel que le pic principal.

Nous avons aussi calculé la variation de la fonction diélectrique avec la pression qui est reliée à l'indice de réfraction en utilisant la relation de Kramers–Kronig. Les résultats sont illustrés sur la figure 5.8.

Il est clair que cette variation est non linéaire. Les coefficients de pression sont

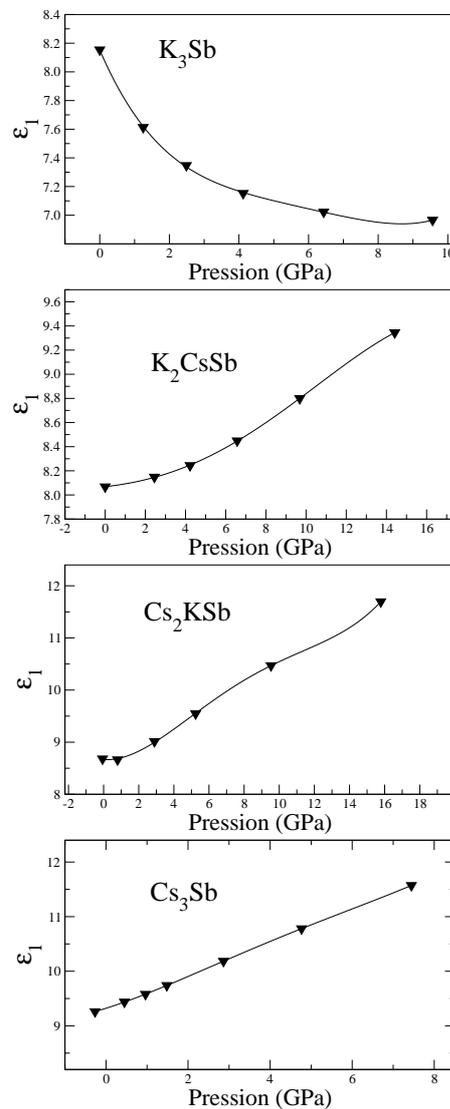


FIG. 5.8 – La variation de la constante diélectrique en fonction de la pression pour  $\text{KCs}_2\text{Sb}$ ,  $\text{Cs}_3\text{Sb}$ ,  $\text{K}_2\text{CsSb}$  et  $\text{K}_3\text{Sb}$ .

regroupés dans le tableau 5.4, ils sont obtenus par l'ajustement des valeurs calculées de  $\varepsilon_\infty$  à la fonction

$$\varepsilon_1(p) = \varepsilon_1(0) + ap + bp^2 + cp^3 + dp^4$$

où  $p$  est la pression. Les valeurs de  $d$  sont négligeables, elles ne sont présentées dans le tableau 5.4.  $\varepsilon_1$  diminue avec la pression pour  $K_3Sb$  à cause de la croissance des gaps, cependant elle augmente pour les trois autres composés, le même comportement est trouvé pour le composé  $BSb$  [44].

TAB. 5.4 – Les coefficients de pression de la constante diélectrique,  $a(GPa)$  et  $b(GPa^{-2})$  telque  $\varepsilon_1, \varepsilon_1(p) = \varepsilon_1(0) + ap + bp^2 + cp^3 + dp^4$ .

	$\varepsilon_1$	$a$	$b$	$c$
$K_3Sb$	8.15	-0.56226	0.12524	-0.01388
$K_2CsSb$	8.06	0.01932	0.00414	0.00043
$KCs_2Sb$	8.68	-0.02621	0.06507	-0.00631
$Cs_3Sb$	9.18	0.23777	0.03993	-0.00747

Finalement, le coefficient d'absorption pour les composés étudiés sont calculés sous pression nulle et une pression hydrostatique dans un intervalle d'énergie de photon 0–6 eV et il est illustré dans la figure 5.9. Ces résultats montrent que l'absorption pour  $KCs_2Sb$  et  $Cs_3Sb$  devient intense aux énergies élevées, c'est-à-dire la région des UV quand la pression augmente.

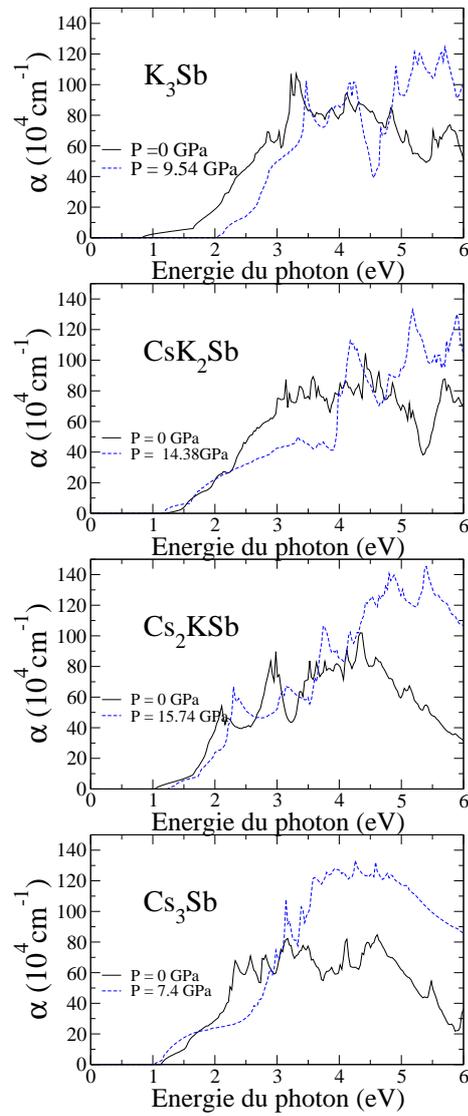


FIG. 5.9 – Les coefficients d'absorption pour  $\text{KCs}_2\text{Sb}$ ,  $\text{Cs}_3\text{Sb}$ ,  $\text{K}_2\text{CsSb}$  et  $\text{K}_3\text{Sb}$  à pression normale et sous pression hydrostatique.

## 5.4 Conclusion

En conclusion, nous avons utilisé la GGA pour étudier l'effet de la pression sur les propriétés électroniques et optiques des semiconducteurs antimoniures alcalins  $K_3Sb$ ,  $K_2CsSb$ ,  $KCs_2Sb$  et  $Cs_3Sb$ .

La variation des gaps d'énergie avec la pression est non linéaire et les coefficients de pression sont déterminés. Les composés  $Cs_2KSb$  et  $Cs_3Sb$  restent à gap indirect.

Les valeurs de pression de l'intersection et le changement des gaps de l'indirect au direct sont déterminées pour  $K_3Sb$ . Les structures des spectres optiques se déplacent vers les hautes énergies pour  $K_3Sb$  et  $KCs_2Sb$  tandis que le seuil se déplace vers les basse énergies pour  $K_2CsSb$  et  $Cs_3Sb$ . La fonction diélectrique diminue avec la pression dans  $K_3Sb$  et augmente dans les autres composés. L'absorption devient intense à la région des UV quand la pression augmente pour  $KCs_2Sb$  et  $Cs_3Sb$ .

## BIBLIOGRAPHIE

- [1] W.E. Spicer, Phys. Rev. **112** (1958) 114.
- [2] E. Taft and H.R. Philipp, Phys. Rev. **115** (1959) 1583.
- [3] W.H. McCarroll, J. Phys. Chem. Solids **22** (1960) 30.
- [4] A.H. Sommer and W.E. Spicer, J. Appl. Phys. **32** (1960) 1036.
- [5] W.E. Spicer, J. Phys. Chem. Solids **22** (1961) 365.
- [6] A.H. Sommer, Appl. Phys. Lett. **3** (1963) 62.
- [7] F. Wooten and W.E. Spicer, Surface Science **1** (1964) 367.
- [8] W.H. McCarroll, J. Phys. Chem. Solids **26** (1965) 191.
- [9] A. Ebina and T. Takahashi, Phys. Rev. B **7** (1973) 4712.
- [10] C. Ghosh and B.P. Varma, J. Appl. Phys. **49** (1978) 4549.
- [11] C. Ghosh, Phys. Rev. B **22** (1980) 1972.
- [12] J. Robertson, Solid State Communications **47** (1983) 899.
- [13] J. Robertson, Phys. Rev. B **27** (1983) 6322.
- [14] R.L. Sheffield, E.R. Gray and J.S. Fraser, Nucl. Instr. and Meth. **A272** (1988) 222.

- 
- [15] J.M. Barois, C. Fauassier, M. Onillon and B. Tanguy, *Mat. Chem. Phys.* **24** (1989) 189.
- [16] B. Yang, *Solid State Electronics* **32** (1989) 243.
- [17] T. Guo, *J. Appl. Phys.* **72** (1992) 4384.
- [18] M.B. Tzolov and M.N. Iliev, *Thin Solid films* **213** (1992) 99.
- [19] B. Erjavec, *Vacuum* **45** (1994) 617.
- [20] S.H. Kong, J. Kinross–Wright, D.C. Nguyen and R.L. Sheffield, *Nucl. Instr. and Meth. A* **358** (1995) 617.
- [21] T. Guo, *Thin Solid films* **281** (1996) 379.
- [22] P. Michelato, *Nucl. Instr. and Meth. A* **393** (1997) 455.
- [23] A. Breskin, A. Buzulutskov, E. Shefer, R. Chechik and M. Prager, *Nucl. Instr. and Meth. A* **413** (1998) 275.
- [24] E. Shefer, A. Breskin, T. Boutboul, R. Chechik, and B.K. Singh, *J. Appl. Phys.* **92** (2002) 4758.
- [25] R. Xiang, Y. Ding, K. Zhao, X. Lu, S. Quan, B. Zhang, L. Wang, S. Huang, L. Lin and J. Chen, *Nucl. Instr. and Meth. A* **528** (2004) 321.
- [26] N.E. Christensen, *Phys. Rev. B* **32** (1985) 207.
- [27] S.–H. Wei, A. Zunger, *Phys. Rev. B* **35** (1987) 3952.
- [28] A.R.H.F. Ettema and R.A. de Groot, *J. Phys. : Condens. Matter* **11** (1999) 759.
- [29] A.R.H.F. Ettema and R.A. de Groot, *Phys. Rev. B* **61** (2000) 10035.
- [30] A.R.H.F. Ettema and R.A. de Groot, *Phys. Rev. B* **66** (2002) 115102.
- [31] A.R.H.F. Ettema, *Appl. Phys. Lett.* **82** (2003) 3988. L.

- 
- [32] L. Kalarasse, B. Bennecer and F. Kalarasse, *Optical properties of the alkali antimonide semiconductors  $Cs_3Sb$ ,  $Cs_2KSb$ ,  $CsK_2Sb$  and  $K_3Sb$* . accepted for publication in J. Phys. Chem. Solids.
- [33] D. Singh, *Planes waves, pseudo-potentials and the LAPW method*. Kluwer Academic Publishers, Boston, Dortrecht, London 1994.
- [34] P. Blaha, K. Schwarz, G.K.H. Madsen , D. Kvasnicka and J. Luitz, *WIEN2k, An Augmented Plane Wave + Local Orbitals Program for Calculating Crystal Properties*. Karlheinz Schwarz, Techn. Universität Wien, Austria, 2001. ISBN 3-9501031-1-2.
- [35] Z. Wu and R.E. Cohen, Phys. Rev. B **73** (2006) 235116.
- [36] C. Ambrosch–Draxl and J.O. Sofo, Comput. Phys. Commun. **175** (2004) 1.
- [37] F.D. Murnaghan, Proc. Natl Acad. Sci, USA **30** (1944) 244.
- [38] M. Alouani, L. Brey and N.E. Christensen, Phys. Rev. B **37** (1988) 1167.
- [39] I. Gorezyca, N.E. Christensen and M. Alouani, Phys. Rev. B **39** (1989) 7705.
- [40] N.E. Christensen and I. Gorezyca, Phys. Rev. B **50** (1994) 4397.
- [41] W.R.L. Lambrecht and S.N. Rashkeev, Phys. Stat. Sol. (b) **217** (2000) 599.
- [42] L. Kalarasse, A. Mellouki, B. Bennecer and F. Kalarasse, J. Phys. Chem. Solids, **68** (2007) 2286.
- [43] S. Djeroud, L. Kalarasse, B. Bennecer, H. Salmi and F. Kalarasse, J. Phys. Chem. Solids **70** (2009) 26.
- [44] A. Zaoui, S. Kacimi, A. Yakoubi, B. Abbar and B. Bouhafs, Physica B **367** (2005) 195.

## CHAPITRE 6

# PROPRIÉTÉS ÉLECTRONIQUES ET OPTIQUES DES COMPOSÉS $\text{Na}_3\text{Sb}$ , $\text{Na}_2\text{KSb}$ ET $\text{NaK}_2\text{Sb}$ SOUS PRESSION HYDROSTATIQUE

### 6.1 Détails de calcul et propriétés structurales

Après avoir étudié les propriétés structurales, électroniques et optiques des composés antimoniures alcalins  $\text{Na}_3\text{Sb}$ ,  $\text{Na}_2\text{KSb}$  et  $\text{NaK}_2\text{Sb}$  à pression nulle, et, comme ces matériaux sont destinés pour des applications technologiques il est nécessaire d'étudier leur comportement sous l'effet d'une pression.

Au cours de ce chapitre nous allons analyser l'influence de la pression hydrostatique sur les propriétés électroniques et optiques de ces matériaux.

Dans nos calculs, nous avons utilisé la méthode linéaire des ondes planes augmentées avec un potentiel total (FP-LAPW) [18], comme elle est implémentée dans le code *WIEN2k* [19]. Les détails de calculs sont déjà donnés dans le chapitre 4.

Les paramètres structuraux d'équilibre (le paramètre de maille,  $a$ , le module de compression  $B$  et sa dérivé  $B'$ ) sont aussi présentés dans le quatrième chapitre. Ces paramètres sont déterminés par l'ajustement de l'énergie totale calculée pour plu-

siieurs valeurs du volume à l'équation d'état de Murnaghan (eos) [25]. La figure 6.1 montre la variation du volume en fonction de la pression hydrostatique.

En ce qui concerne le composé  $\text{Na}_3\text{Sb}$  nous n'avons pas pris en compte la transition de phase.

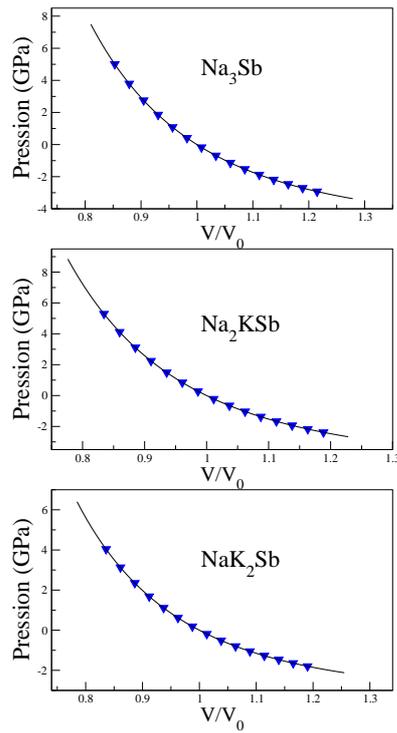


FIG. 6.1 – L'équation d'état  $p(v)$  des composés  $\text{Na}_3\text{Sb}$ ,  $\text{Na}_2\text{KSb}$  et  $\text{NaK}_2\text{Sb}$

## 6.2 L'effet de la pression sur les propriétés électroniques

Les structures de bande d'énergie sous pression normale et sous une pression hydrostatique sont illustrées sur les figures (6.2 à 6.4) pour les composés étudiés avec la densité d'état à droite. Sur ces figures les bandes de valence sont alignées arbitrairement.

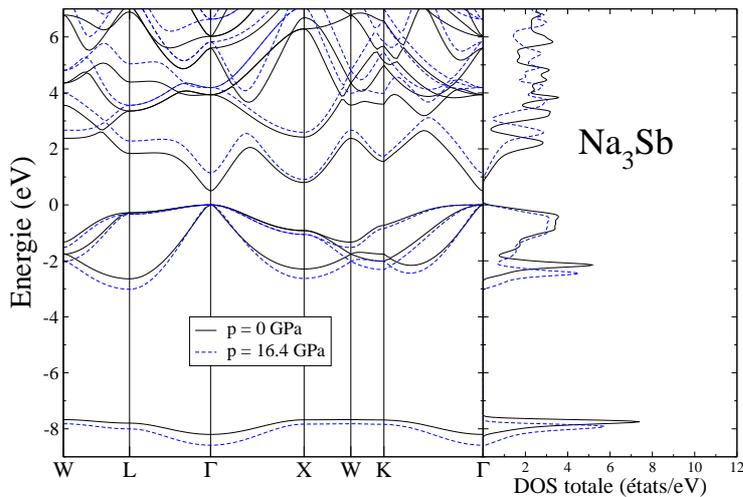
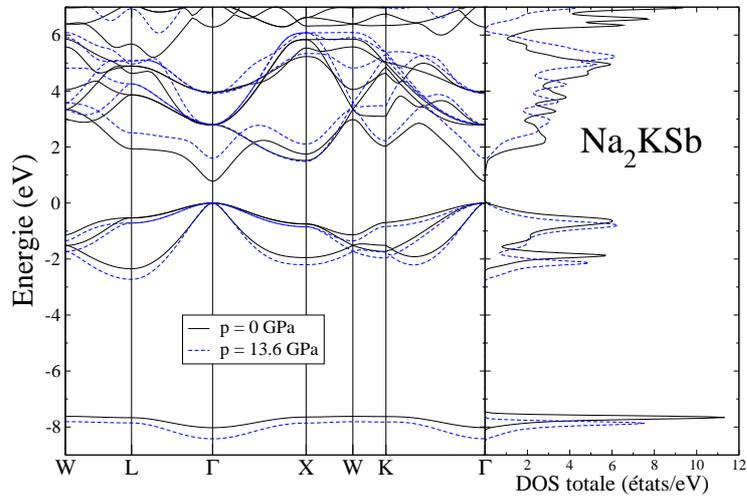
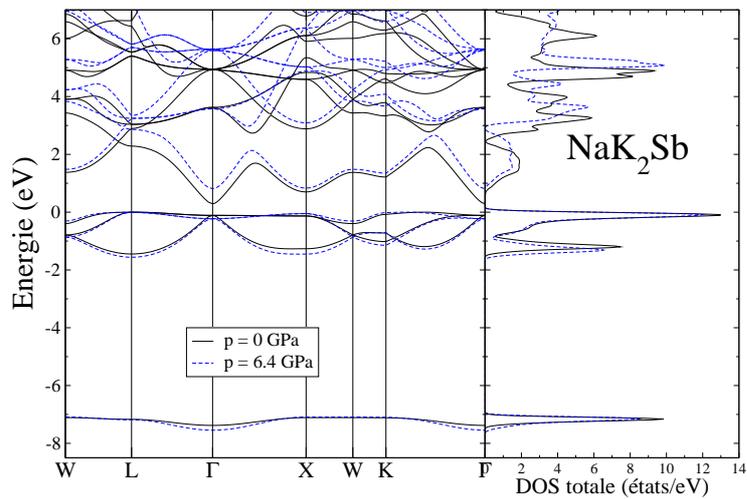


FIG. 6.2 – Structure de bande à pression normale et sous pression finie pour  $\text{Na}_3\text{Sb}$ .

Les structures de bande d'énergie sous pression normale et sous une pression hydrostatique sont illustrées sur les figures (6.2–6.4) pour les composés étudiés avec la densité d'état à droite. 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. Ce comportement est similaire à celui rencontré avec les composés III-V [38–41] et les ternaires comme  $\text{LiZnX}$  [42] et  $\text{LiMgX}$  [43] où  $X=\text{N,P}$  et  $\text{As}$  et les antimoniures alcalins étudiés dans le chapitre précédent.

FIG. 6.3 – Structure de bande à pression normale et sous pression finie pour Na<sub>2</sub>KSb.FIG. 6.4 – Structure de bande à pression normale et sous pression finie pour NaK<sub>2</sub>Sb.

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 étudiés en fonction de la pression. Les résultats obtenus de la variation des gaps directs et indirects sont illustrés sur la figure 6.5 ; il est bien clair que ces variations sont non linéaires. Les valeurs obtenues sont ajustées à l'équation suivante

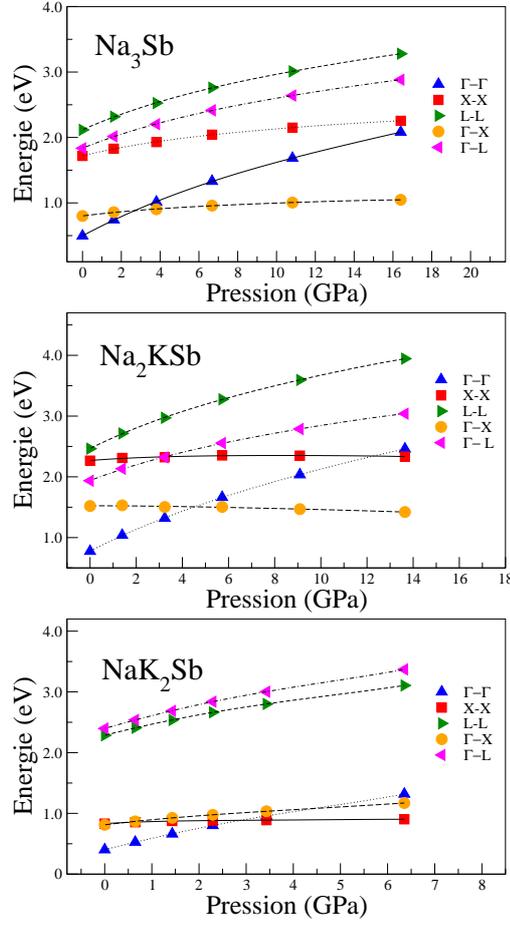
$$E_g^\alpha = E_g^\alpha(0) + a^\alpha p + b^\alpha p^2 + c^\alpha p^3,$$

où  $E_g$  est en eV,  $p$  est la pression en GPa ;  $a, b$  et  $c$  sont le premier, le second et le troisième coefficient de pression, respectivement et  $\alpha$  indique le gap. Les valeurs obtenues sont données dans le tableau 6.1. Toutes les valeurs du premier coefficient sont positives. Les valeurs de  $c$  sont négligeables.

A pression nulle  $\text{Na}_3\text{Sb}$ ,  $\text{Na}_2\text{KSb}$  et  $\text{NaK}_2\text{Sb}$  sont des semiconducteurs à gap direct au point  $\Gamma$ , le centre de la zone de Brillouin. Au cours de l'augmentation de la pression,  $\text{Na}_3\text{Sb}$  et  $\text{Na}_2\text{KSb}$  deviennent indirect, le croisement se produit à 2.8 GPa et 4.7 GPa respectivement.

$\text{NaK}_2\text{Sb}$  devient à gap direct au point  $X$  à partir de 2.9 GPa. Notons que le gap indirect  $\Gamma - X$  pour  $\text{Na}_2\text{KSb}$  est presque constant la valeur du premier coefficient est très petite ( $a = 0.11367$ ).

Tous les gaps augmentent avec la pression comme il est illustré sur la figure de la variation des gaps, l'allure de cette variation est presque linéaire, ce comportement est similaire à celui trouvé avec les semiconducteurs binaires connus (les II-IV et III-V).


 FIG. 6.5 – Variation des gaps en fonction de la pression pour Na<sub>3</sub>Sb, Na<sub>2</sub>KSb et NaK<sub>2</sub>Sb.

 TAB. 6.1 – Les coefficients de pression des gaps ;  $a$  (meV/kbar),  $b$  (meV/kbar<sup>2</sup>) et  $c$  (meV/kbar<sup>3</sup>)

		$\Gamma - \Gamma$	X-X	L-L	$\Gamma - X$	$\Gamma - L$
<i>Na<sub>3</sub>Sb</i>	a	15.87377	7.24691	13.06807	3.71672	11.76535
	b	-0.06267	-0.05057	-0.06836	-0.03023	-0.06160
	c	0.00017	0.00024	0.00027	0.00016	0.00024
<i>Na<sub>2</sub>KSb</i>	a	19.76384	2.91910	19.04723	0.11367	14.62568
	b	-0.10084	-0.03934	-0.11809	-0.01406	-0.09381
	c	0.00050	0.00025	0.00064	9.68406E-005	0.00051
<i>NaK<sub>2</sub>Sb</i>	a	19.53821	4.73346	19.61608	9.57189	22.30424
	b	-0.06910	-0.16580	-0.13578	-0.13414	-0.11838
	c	-0.00158	0.00281	-0.00041	0.00146	-0.00122

### 6.3 Propriétés optiques sous pression

L'analyse des propriétés optiques à pression nulle des composés  $\text{Na}_3\text{Sb}$ ,  $\text{Na}_2\text{KSb}$  et  $\text{NaK}_2\text{Sb}$  est faite dans le quatrième chapitre, où on a déterminé les structures de bandes de transition et les positions des pics assignées aux transitions interbandes. Cette analyse est réalisée par la décomposition de la partie imaginaire de la fonction diélectrique en contribution des paires individuelles, c'est à dire, contribution des paires de bandes de valence  $v_i$  et de conduction  $c_j$  ( $v_i-c_j$ ), puis le traçage des structures de bande de transition.

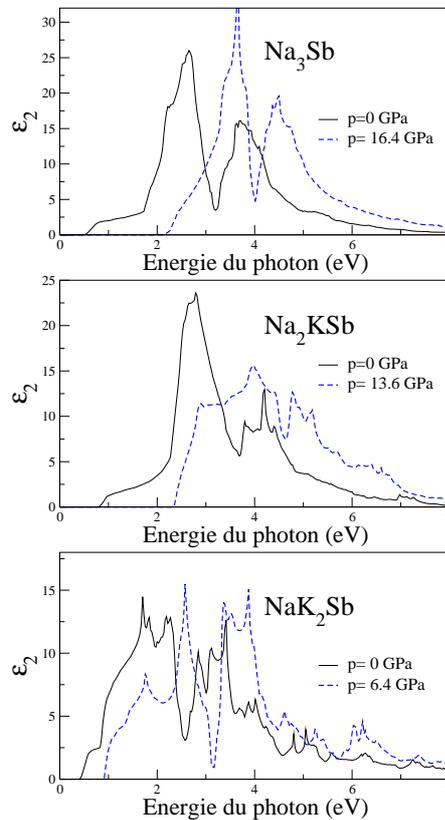


FIG. 6.6 – La partie imaginaire de la fonction diélectrique des composés  $\text{Na}_3\text{Sb}$ ,  $\text{Na}_2\text{KSb}$  et  $\text{NaK}_2\text{Sb}$  à pression normale et sous pression hydrostatique.

Ici nous rapportons l'effet de la pression hydrostatique sur ces spectres et sur la fonction diélectrique  $\varepsilon_2$ . La figure 6.6 expose la partie imaginaire de la fonction

diélectrique à pression d'équilibre ( $p=0$  GPa) et sous pression pour  $\text{Na}_3\text{Sb}$ ,  $\text{Na}_2\text{KSb}$  et  $\text{NaK}_2\text{Sb}$ .

D'après les spectres de  $\varepsilon_2$  la partie imaginaire de la fonction diélectrique à pression nulle et sous une compression, on remarque à pression non nulle, la disparition de l'épaule observée entre le seuil et le gap direct au point X à  $p=0$  GPa. Cette disparition est due à l'augmentation de la densité d'états au minimum de conduction (les figures (6.2–6.4) des structures de bande).

Le déplacement plus intéressant des bandes de conduction vers les plus hauts niveaux d'énergie que celui des bandes de valence vers les énergies plus basses, et, que certaines bandes de conduction ne changent pas de la même façon que les autres, ce qui a changé les transitions optiques et par la suite les pics de  $\varepsilon_2$  et leurs origines. Ces changements apparaissent sur les spectres des coefficients d'absorption (voir figure 6.8).

Nous avons aussi calculé la variation de la partie réelle de la fonction diélectrique avec la pression. Les résultats sont illustrés sur la figure 6.7. Il est clair que cette variation est non linéaire. Les coefficients de pression sont regroupés dans le tableau 6.2 obtenues par l'ajustement des valeurs calculées de  $\varepsilon_1$  à la fonction

$$\varepsilon_1(p) = \varepsilon_1(0) + ap + bp^2 + cp^3$$

où  $p$  est la pression. Les valeurs de  $c$  sont négligeables, elles ne sont pas présentées dans le tableau 6.2.  $\varepsilon_1$  diminue avec la pression pour les trois composés à cause de la croissance des gaps direct au point  $\Gamma$

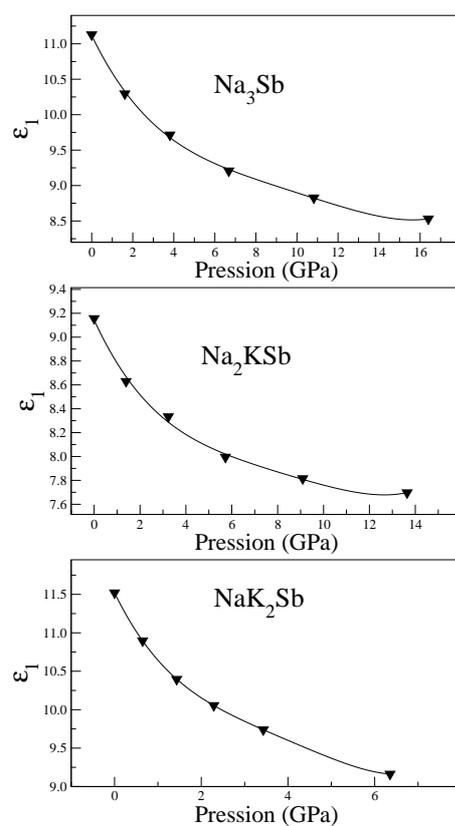


FIG. 6.7 – La variation de la constante diélectrique en fonction de la pression pour Na<sub>3</sub>Sb, Na<sub>2</sub>KSb et NaK<sub>2</sub>Sb.

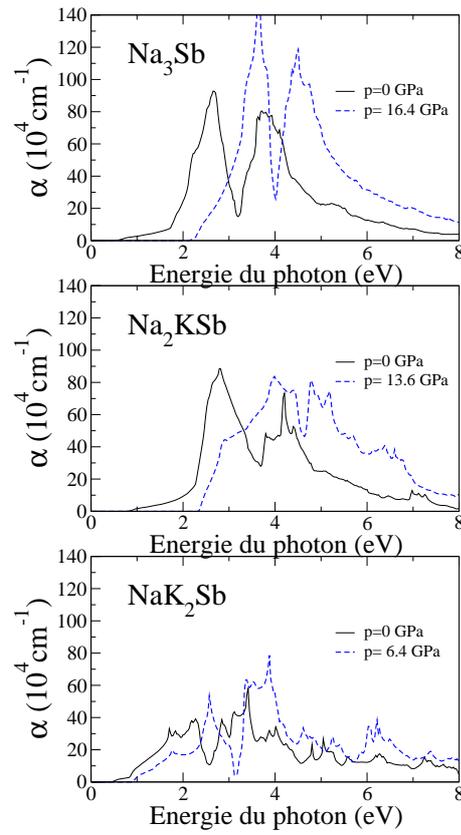


FIG. 6.8 – Les coefficients d'absorption pour Na<sub>3</sub>Sb, Na<sub>2</sub>KSb et NaK<sub>2</sub>Sb à pression normale et sous pression hydrostatique.

TAB. 6.2 – Les coefficients de pression de la constante diélectrique,  $a(GPa)$  et  $b(GPa^{-2})$  telque  $\varepsilon_1$ ,  $\varepsilon_1(p) = \varepsilon_1(0) + ap + bp^2 + cp^3$ .

	$\varepsilon_1$	$a$	$b$	$c$
$Na_3Sb$	11.30	-0.59657	0.07426	-0.00490
$Na_2KSb$	9.24	-0.41733	0.06105	-0.00472
$NaK_2Sb$	11.67	-1.16217	0.33588	-0.05505

## 6.4 Conclusion

Nous avons utilisé la GGA pour étudier l'influence de la pression hydrostatique sur les propriétés électroniques et optiques des semiconducteurs antimoniures alcalins  $Na_3Sb$ ,  $Na_2KSb$  et  $NaK_2Sb$ .

L'application de la pression induit le changement de la nature des gaps, les valeurs de croisement sont déterminées. Les coefficients de pression calculés indique que tous les gaps augmentent avec la pression pour les trois composés. La variation des gaps d'énergie avec la pression est non linéaire. La constante diélectrique diminue avec la pression pour les trois composés étudiés. Le seuil d'absorption augmente considérablement pour  $Na_3Sb$ ,  $Na_2KSb$ .

## BIBLIOGRAPHIE

- [1] W.E. Spicer, Phys. Rev. **112** (1958) 114.
- [2] E. Taft and H.R. Philipp, Phys. Rev. **115** (1959) 1583.
- [3] W.H. McCarroll, J. Phys. Chem. Solids **22** (1960) 30.
- [4] A.H. Sommer and W.E. Spicer, J. Appl. Phys. **32** (1960) 1036.
- [5] W.E. Spicer, J. Phys. Chem. Solids **22** (1961) 365.
- [6] A.H. Sommer, Appl. Phys. Lett. **3** (1963) 62.
- [7] F. Wooten and W.E. Spicer, Surface Science **1** (1964) 367.
- [8] W.H. McCarroll, J. Phys. Chem. Solids **26** (1965) 191.
- [9] A. Ebina and T. Takahashi, Phys. Rev. B **7** (1973) 4712.
- [10] C. Ghosh and B.P. Varma, J. Appl. Phys. **49** (1978) 4549.
- [11] C. Ghosh, Phys. Rev. B **22** (1980) 1972.
- [12] J. Robertson, Solid State Communications **47** (1983) 899.
- [13] J. Robertson, Phys. Rev. B **27** (1983) 6322.
- [14] R.L. Sheffield, E.R. Gray and J.S. Fraser, Nucl. Instr. and Meth. **A272** (1988) 222.

- 
- [15] J.M. Barois, C. Fauassier, M. Onillon and B. Tanguy, *Mat. Chem. Phys.* **24** (1989) 189.
- [16] B. Yang, *Solid State Electronics* **32** (1989) 243.
- [17] T. Guo, *J. Appl. Phys.* **72** (1992) 4384.
- [18] M.B. Tzolov and M.N. Iliev, *Thin Solid films* **213** (1992) 99.
- [19] B. Erjavec, *Vacuum* **45** (1994) 617.
- [20] S.H. Kong, J. Kinross–Wright, D.C. Nguyen and R.L. Sheffield, *Nucl. Instr. and Meth. A* **358** (1995) 617.
- [21] T. Guo, *Thin Solid films* **281** (1996) 379.
- [22] P. Michelato, *Nucl. Instr. and Meth. A* **393** (1997) 455.
- [23] A. Breskin, A. Buzulutskov, E. Shefer, R. Chechik and M. Prager, *Nucl. Instr. and Meth. A* **413** (1998) 275.
- [24] E. Shefer, A. Breskin, T. Boutboul, R. Chechik, and B.K. Singh, *J. Appl. Phys.* **92** (2002) 4758.
- [25] R. Xiang, Y. Ding, K. Zhao, X. Lu, S. Quan, B. Zhang, L. Wang, S. Huang, L. Lin and J. Chen, *Nucl. Instr. and Meth. A* **528** (2004) 321.
- [26] N.E. Christensen, *Phys. Rev. B* **32** (1985) 207.
- [27] S.–H. Wei, A. Zunger, *Phys. Rev. B* **35** (1987) 3952.
- [28] A.R.H.F. Ettema and R.A. de Groot, *J. Phys. : Condens. Matter* **11** (1999) 759.
- [29] A.R.H.F. Ettema and R.A. de Groot, *Phys. Rev. B* **61** (2000) 10035.
- [30] A.R.H.F. Ettema and R.A. de Groot, *Phys. Rev. B* **66** (2002) 115102.
- [31] A.R.H.F. Ettema, *Appl. Phys. Lett.* **82** (2003) 3988. L.

- 
- [32] L. Kalarasse, B. Bennecer and F. Kalarasse, *Optical properties of the alkali antimonide semiconductors  $Cs_3Sb$ ,  $Cs_2KSb$ ,  $CsK_2Sb$  and  $K_3Sb$* . accepted for publication in J. Phys. Chem. Solids.
- [33] D. Singh, *Planes waves, pseudo-potentials and the LAPW method*. Kluwer Academic Publishers, Boston, Dordrecht, London 1994.
- [34] P. Blaha, K. Schwarz, G.K.H. Madsen , D. Kvasnicka and J. Luitz, *WIEN2k, An Augmented Plane Wave + Local Orbitals Program for Calculating Crystal Properties*. Karlheinz Schwarz, Techn. Universität Wien, Austria, 2001. ISBN 3-9501031-1-2.
- [35] Z. Wu and R.E. Cohen, Phys. Rev. B **73** (2006) 235116.
- [36] C. Ambrosch–Draxl and J.O. Sofo, Comput. Phys. Commun. **175** (2004) 1.
- [37] F.D. Murnaghan, Proc. Natl Acad. Sci, USA **30** (1944) 244.
- [38] M. Alouani, L. Brey and N.E. Christensen, Phys. Rev. B **37** (1988) 1167.
- [39] I. Gorezyca, N.E. Christensen and M. Alouani, Phys. Rev. B **39** (1989) 7705.
- [40] N.E. Christensen and I. Gorezyca, Phys. Rev. B **50** (1994) 4397.
- [41] W.R.L. Lambrecht and S.N. Rashkeev, Phys. Stat. Sol. (b) **217** (2000) 599.
- [42] L. Kalarasse, A. Mellouki, B. Bennecer and F. Kalarasse, J. Phys. Chem. Solids, **68** (2007) 2286.
- [43] S. Djeroud, L. Kalarasse, B. Bennecer, H. Salmi and F. Kalarasse, J. Phys. Chem. Solids **70** (2009) 26.
- [44] A. Zaoui, S. Kacimi, A. Yakoubi, B. Abbar and B. Bouhafs, Physica B **367** (2005) 195.

## CHAPITRE 7

# L'EFFET DE LA PRESSION SUR LES PROPRIÉTÉS ÉLECTRONIQUES ET OPTIQUES DES COMPOSÉS À BASE DE LITHIUM, LIZNX (X=N,P, AND AS)

Dans ce chapitre nous avons aussi utilisé la méthode (FP-LAPW) [18,19] implémentée dans le code pour étudier les propriétés structurales, électroniques et optiques, en traitant l'énergie d'échange et de corrélation par l'approximation de la densité locale (LDA) [22].

Les fonctions de base, les densités d'électrons et le potentiel sont calculés d'une façon auto-cohérente (self-consistent). Ces quantités sont développées en combinaison des harmoniques sphériques à l'intérieur des sphères Mufin-tin jusqu'à  $l_{max} = 10$  et en série de Fourier dans la région interstitielle avec un rayon de coupure  $R_{mt} \times K_{max} = 8$ . Cependant, tous les résultats présentés sont obtenus avec une convergence de l'ordre de 0.1 mRy. On utilise pour l'intégration une maille de  $8 \times 8 \times 8$  points-k dans la première zone de Brillouin correspondant à 73 points dans la zone irréductible de Brillouin. Tous les résultats présentés sont obtenus avec une convergence de l'ordre de 0.1 mRyd. Les configurations électroniques de valence sans couplage spin-orbit des atomes constituant les composés étudiés sont :

Li ( $2s^1$ ),

N ( $2s^2 2p^3$ ),

P ( $3s^2 3p^3$ ),

Zn ( $3d^{10} 4s^2$ ),

Ga ( $3d^{10} 4s^2 4p^1$ ) et

As ( $3d^{10} 4s^2 4p^3$ )

Les rayons Muffin-Tin sont 1.8 Bohr pour Li, 1.7 Bohr pour N, et 2.2 Bohr pour les atomes Ga, P, Zn et As

La partie imaginaire de la fonction diélectrique est calculée selon l'expression donnée dans la section 3.1 du chapitre 3. Pour l'intégration on a utilisé une maille de  $25 \times 25 \times 25$  points-k.

## 7.1 Propriétés structurales

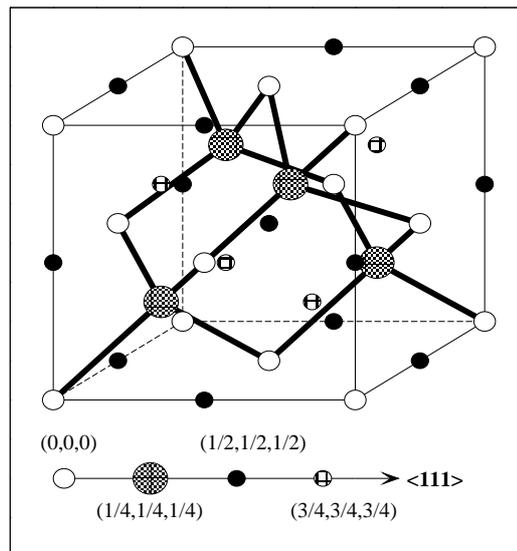


FIG. 7.1 – Structure cristalline d'un semiconducteur à liaison tétraédrique.

La structure cristalline du zinc blende  $D^{III}C^V$  est caractérisée par 4 sites dans la cellule élémentaire (primitive) :

$$\tau_1 = (0, 0, 0)a_0,$$

$$\tau_2 = \left(\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{4}\right)a_0,$$

$$\tau_3 = \left(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}\right)a_0 \text{ et}$$

$$\tau_4 = \left(\frac{3}{4}, \frac{3}{4}, \frac{3}{4}\right)a_0, \text{ où } a_0 \text{ désigne le paramètre de réseau.}$$

Dans les composés  $D^{III}C^V$ , les cations  $D^{III}$  et anions  $C^V$  occupent les sites  $\tau_1$  et  $\tau_2$  respectivement, tandis que  $\tau_3$  et  $\tau_4$  sont des sites vacants.

Pour obtenir les composés  $A^I B^{II} C^V$  nommés les composés de Nowotny–Juza, on transmute le cation  $D^{III}$  par une paire d'atomes  $A^I + B^{II}$  (par exemple Ga par Li + Zn) dont le nombre d'électrons de valence est conservé, tel que  $(B^{II}C^V)^-$  forme un réseau du type zinc-blende, et il existe trois possibilités pour remplir les sites  $\tau_3$  et  $\tau_4$  (voir figure 7.1)

(i) si l'atome  $A^I$  occupe le site  $\tau_3$  on obtient la phase  $\alpha$ .

(ii) si l'atome  $A^I$  occupe le sites  $\tau_4$  on obtient la phase  $\beta$ .

(iii) finalement si les deux sites  $\tau_3$  et  $\tau_4$  sont occupés par l'atome  $A^I$  on obtient la phase  $\gamma$ .

Les résultats d'optimisation structurale de la phase  $\alpha$  des composés étudiés ainsi que leurs parents (zinc blende) sont récapitulés dans le tableau 7.1 qui contient aussi des données expérimentales et d'autres résultats calculés.

TAB. 7.1 – Les propriétés structurales, le paramètre de maille,  $a$  (Å), le module de compression,  $B$  (GPa), et sa dérivée  $B'$  pour la phase- $\alpha$  des composés tétraédriques remplis  $\text{LiZnX}$  et leurs parents zinc-blend  $\text{GaX}$ .

	LiZnX			GaX		
	ce travail	autre	Expt.	ce travail	autre	Expt.
	LiZnN			GaN		
$a_0$	4.80	4.7 <sup>1</sup>	4.87 <sup>2</sup> , 4.91 <sup>2</sup>	4.46	4.46 <sup>1</sup> , 4.45 <sup>3</sup> , 4.46 <sup>4</sup>	4.5 <sup>5</sup> , 4.49 <sup>6</sup>
$B$	141	145 <sup>1</sup>		203	187–202 <sup>7</sup>	190 <sup>6</sup>
$B'$	4.2			4.5	3.9 <sup>8</sup>	
	LiZnP			GaP		
$a_0$	5.61	5.58 <sup>1</sup> , 5.64 <sup>9</sup>	5.76 <sup>10</sup> , 5.75 <sup>11</sup>	5.41	5.38 <sup>1</sup>	5.43 <sup>12</sup> , 5.45 <sup>13</sup>
$B$	76	76 <sup>1</sup>		93.0	84 <sup>1</sup>	88.7 <sup>13</sup>
$B'$	4.2			4.5		
	LiZnAs			GaAs		
$a_0$	5.8	5.76 <sup>1</sup> , 5.77 <sup>8</sup>	5.93 <sup>14</sup>	5.61	5.58 <sup>1</sup> , 5.55 <sup>15</sup>	5.64 <sup>13</sup>
$B$	66.9	68 <sup>1</sup>		73.8	71 <sup>1</sup> , 73 <sup>15</sup>	75.4 <sup>13</sup>
$B'$	4.9			4.9		

<sup>1</sup> Ref [17], <sup>2</sup> Ref [6], <sup>3</sup> Ref [27], <sup>4</sup> Ref [28–31], <sup>5</sup> Ref [28–30], <sup>6</sup> Ref [31], <sup>7</sup> Ref [17,27–31],  
<sup>8</sup> Ref [28,30,31], <sup>9</sup> Ref [14], <sup>10</sup> Ref [5], <sup>11</sup> Ref [8], <sup>12</sup> Ref [32], <sup>13</sup> Ref [33], <sup>14</sup> Ref [7,8],  
<sup>15</sup> Ref [34].

D'après le tableau 7.1 on remarque que les valeurs des paramètres de réseau pour les composés ternaires sont plus grandes que celles pour leurs parents (zinc-blende), et inversement pour le module de compression, ce qui signifie que le remplissage du site  $\tau_3$  a induit une dilatation du réseau ce qui résulte en une diminution de la rigidité.

## 7.2 Propriétés électroniques sous pression

Les structures de bande d'énergie sous pression normale et sous une pression hydrostatique sont illustrées sur les figures (7.2 à 7.4) pour les composés étudiés. Sur ces figures les bandes de valence sont alignées arbitrairement. En commençant par les énergie les plus basses, la première bande étroite contient les états s des atomes du groupe V.

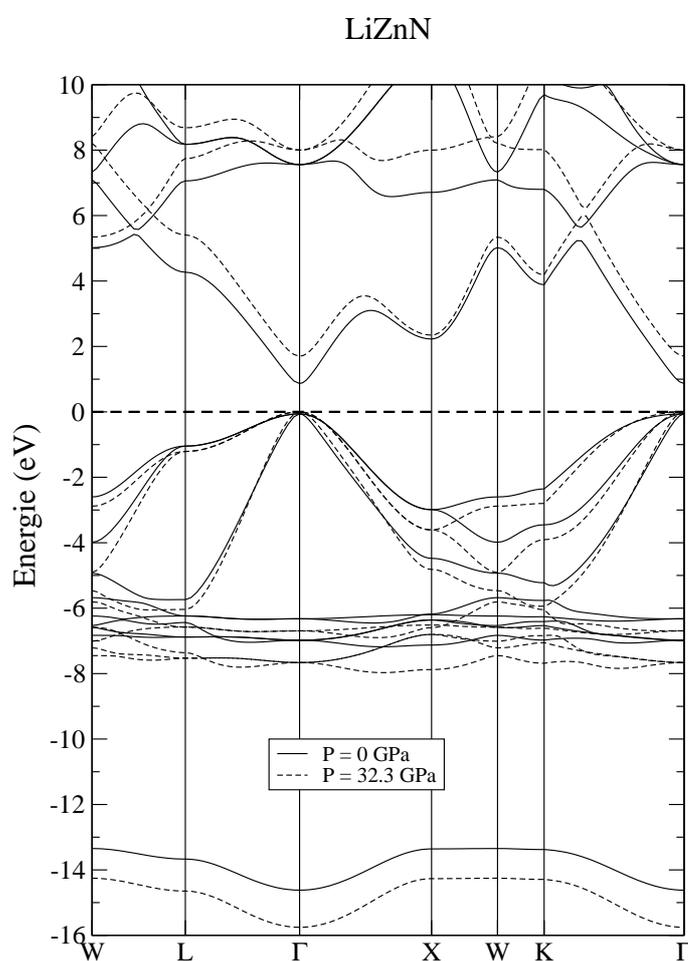


FIG. 7.2 – Structure de bande à pression normale et sous pression finie pour LiZnN.

Le second groupe de bande est essentiellement dû aux états 3d de Zn ; ils ont une énergie plus élevée dans LiZnN que dans LiZnP et LiZnAs. Il y a une petite

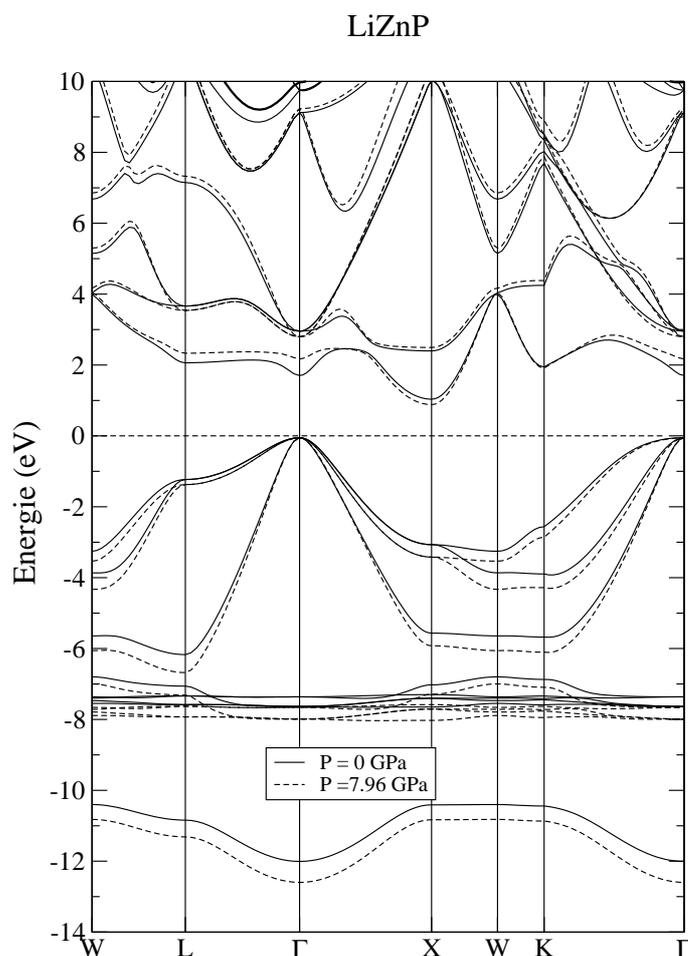


FIG. 7.3 – Structure de bande à pression normale et sous pression finie pour LiZnP.

contribution des états p des atomes V. Le reste des bandes de valence et des bandes de conduction sont un mélange des états s et p avec un peu des états d. ([16]).

Sous pression les niveaux d'énergie de valence décroissent, cependant ceux de conduction augmentent sauf au point  $X$  où ils diminuent dans LiZnP et LiZnAs.

La LDA sous-estime les gaps, mais elle reproduit les observations expérimentales [16, 26]. Les coefficients de pression et le potentiel de déformation sont bien représentés par cette approximation [35]. Dans ce contexte, sachant que la correction des effets de LDA conduit à un déplacement de tout l'ensemble de bande de

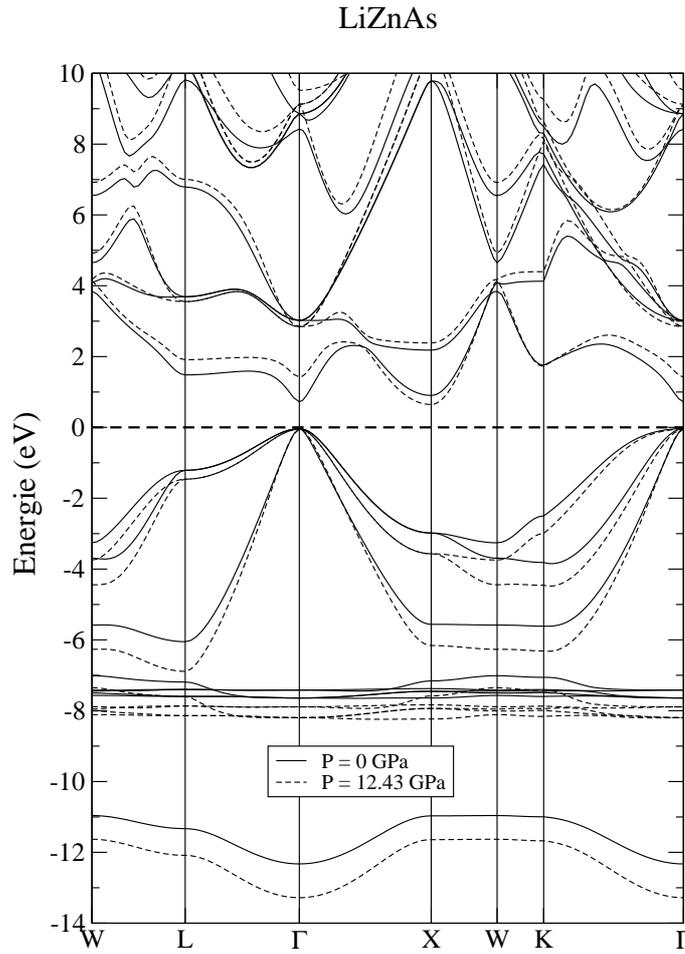


FIG. 7.4 – Structure de bande à pression normale et sous pression finie pour LiZnAs.

conduction, on peut supposer que les coefficients de pression sont souvent sous-estimés par la LDA, [36], sont beaucoup plus fiables que les gaps absolus.

La variation des gaps directs et indirects pour LiZnN, LiZnP et LiZnAs est montrée sur la figure 7.5. Les valeurs des gaps calculées sont ajustées à l'équation quadratique :

$$E_g^\alpha = E_g^\alpha(0) + a^\alpha p + b^\alpha p^2$$

où  $E_g$  est en eV,  $p$  est la pression en GPa,  $a$  et  $b$  sont les coefficients de pression,

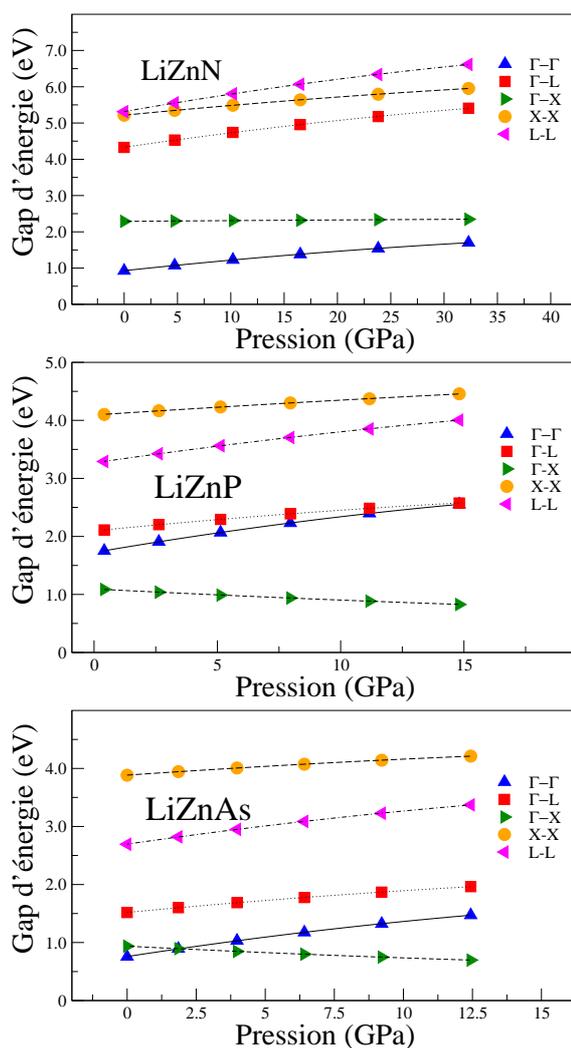


FIG. 7.5 – Variation des gaps en fonction de la pression pour LiZnN, LiZnP et LiZnAs.

et  $\alpha$  indique le gap. Les valeurs de  $a$  et  $b$  obtenues pour les composés ternaires sont regroupées dans le tableau 7.2 avec celles des binaires analogues et les résultats expérimentaux. Il est clair que les valeurs des coefficients de premier ordre du gap ( $\Gamma - \Gamma$ ) et du gap ( $\Gamma - L$ ) sont positives tandis que le coefficient du gap ( $\Gamma - X$ ) est négatif sauf pour GaN et LiZnN qui est positif, ce résultat confirme celui trouvé par Wei et Zunger [37] pour les composés contenant les éléments de la première ligne du tableau périodique. Les valeurs ajustées de  $a$  et  $b$  sont sensibles à la gamme

TAB. 7.2 – Les coefficients de pression des gaps ;  $a$  (meV/kbar),  $b$  (meV/kbar<sup>2</sup>).

Compound	$\Gamma - \Gamma$		$\Gamma - X$		$\Gamma - L$		Expt. ( $a^{\Gamma-\Gamma}$ ) [37]	
	present	other [37]	present	other [37]	present	other [37]		
LiZnN	$a$	3.1300		0.2100		4.2600		
	$b$	-0.0023		-0.0001		-0.0029		
GaN	$a$	2.8600	3.1	0.1100	0.17	3.0700	3.26	4.0
	$b$	-0.0015		-0.0001		-0.0015		
LiZnP	$a$	7.3000		-2.1600		4.1900		
	$b$	-0.0152		0.0025		-0.0039		
GaP	$a$	8.3600	8.9	-2.1100	-2.2	3.0900	3.3	9.7
	$b$	-0.0100		0.0019		-0.0039		
LiZnAs	$a$	7.3400		-2.4000		4.5000		
	$b$	-0.0130		0.0038		-0.0075		
GaAs	$a$	9.9200	9.8	-2.3600	-2.44	3.9600	3.58	8.5–12.6
	$b$	-0.0156		0.0026		-0.0062		

de pression utilisée [37], en fait les valeurs obtenues pour GaN, GaP et GaAs dans les intervalles entre  $p=0$  à  $p = 287.61$ , 100 et 80 kbar sont 3.06, 8.71 et 10.39 meV/kbar, respectivement. Nos valeurs pour  $(\Gamma - \Gamma)$  des composés binaires GaN, GaP et GaAs sont très proche des valeurs reportées par Wei et Zunger [37] qui ont calculé les potentiels de déformation volumique avec le paramètre de réseaux expérimentaux puis ils ont déduit les coefficients de pression par leurs relations. Les effets expérimentaux sont reproduits ; ce qui rend fiables les résultats obtenus pour les composés ternaires. Les valeurs  $(\Gamma - \Gamma)$  et  $(\Gamma - X)$  de LiZnN sont plus importantes que celles du GaN. De plus, le coefficient de  $(\Gamma - \Gamma)$  augmente dans l'ordre (LiZnN–LiZnP–LiZnAs). Le coefficient de pression du premier ordre d'une transition inter-bandes dépend du potentiel de déformation volumique et le module de compression  $B$  par la relation suivante :

$$a_p^\alpha = \frac{dE_\alpha}{dp},$$

et

$$a_v^\alpha = \frac{dE_\alpha}{d \ln v},$$

est relié par

$$a_p^\alpha = -\left(\frac{1}{B}\right)a_v^\alpha,$$

Sous pression les niveaux énergétiques des bandes de conduction de LiZnN se meuvent vers les plus hauts niveaux (voir figure 7.2). On remarque que le paramètre de réseau de ce composé qui est plus grand que celui du GaN entraîne une réduction plus grande du module de compression de ce dernier. Malgré l'interaction p-d (le couplage p-d) dans LiZnN qui lève le sommet de la bande de valence et par conséquent réduit le coefficient linéaire  $(\Gamma - \Gamma)$  [37], la baisse importante du module de compression de LiZnN comparé à celui de GaN peut être la cause qui a rendu le coefficient de pression du gap plus important pour LiZnN en comparaison avec celui du GaN.

La valeur de  $(\Gamma - L)$  des ternaires est plus grande que celle des binaires. Les coefficients quadratiques sont petits. Notons que LiZnAs devient un semiconducteur indirect en augmentant la pression (la figure 7.5), à partir de la valeur de  $p=1.85$  GPa, par contre les deux autres composés restent inchangés.

### 7.3 Propriétés optiques sous pression

La partie imaginaire de la fonction diélectrique LiZnN, LiZnP et LiZnAs sous pression normale et sous une pression hydrostatique est présenté dans la figure 7.6.

On remarque que tous les pics bougent vers les plus hautes énergies et les origines des pics restent inchangées dans l'espace  $k$ , ces déplacements des pics sont dus à l'augmentation des gaps d'énergie (comme il est illustré sur la figure 7.5). La variation des constantes diélectriques  $\varepsilon_1$  en fonction de la pression est calculée pour les trois composés étudiés et les résultats sont illustrés sur la figure 7.7. Les valeurs

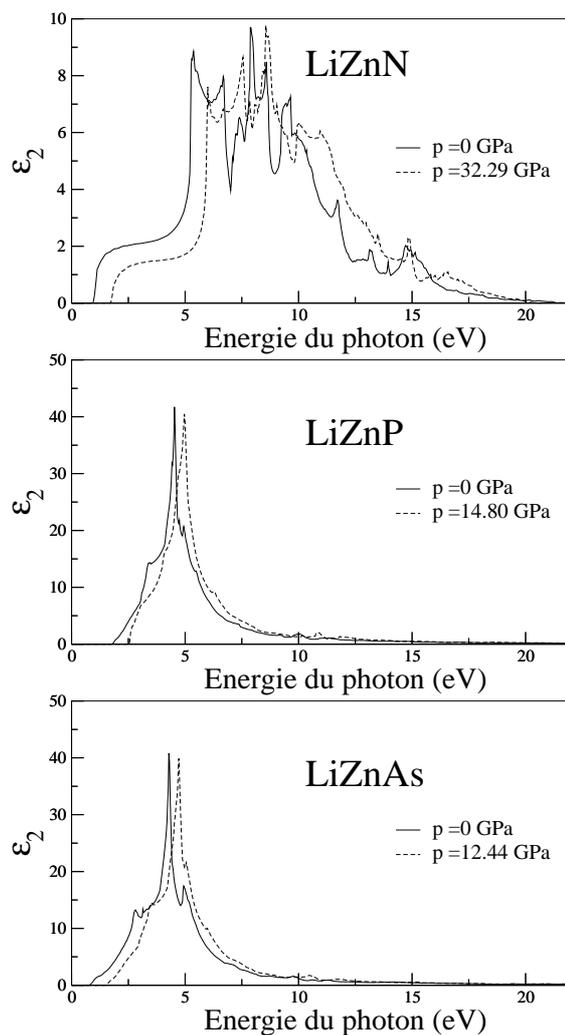


FIG. 7.6 – La partie imaginaire de la fonction diélectrique des composés LiZnN, LiZnP et LiZnAs à pression normale et sous pression hydrostatique.

de  $\epsilon_1$  sont surestimées par la LDA, qui est souvent attribué à la sous-estimation du gap d'énergie par cette approximation [38,39]. La correction de l'effet de LDA par l'addition de la différence d'énergie pour équilibrer les valeurs des gaps calculés aux valeurs expérimentales; cette correction donne des valeurs de  $\epsilon_1$  en bonne accord avec les résultats expérimentaux pour les composés binaires[16]. A pression nulle les valeurs de  $\epsilon_1$  des composés ternaires sont très proches à ceux des binaires GaN, GaP et GaAs (voir Ref. [16]). Les valeurs des coefficients de pression de  $\epsilon_1$  pour les

composés ternaires ainsi que les binaires ont été déduites de l'ajustement quadratique, les résultats obtenus sont reportés dans le tableau 7.3. D'après ce tableau on remarque que la diminution de  $\varepsilon_1$  à LiZnN est plus rapide que pour GaN.

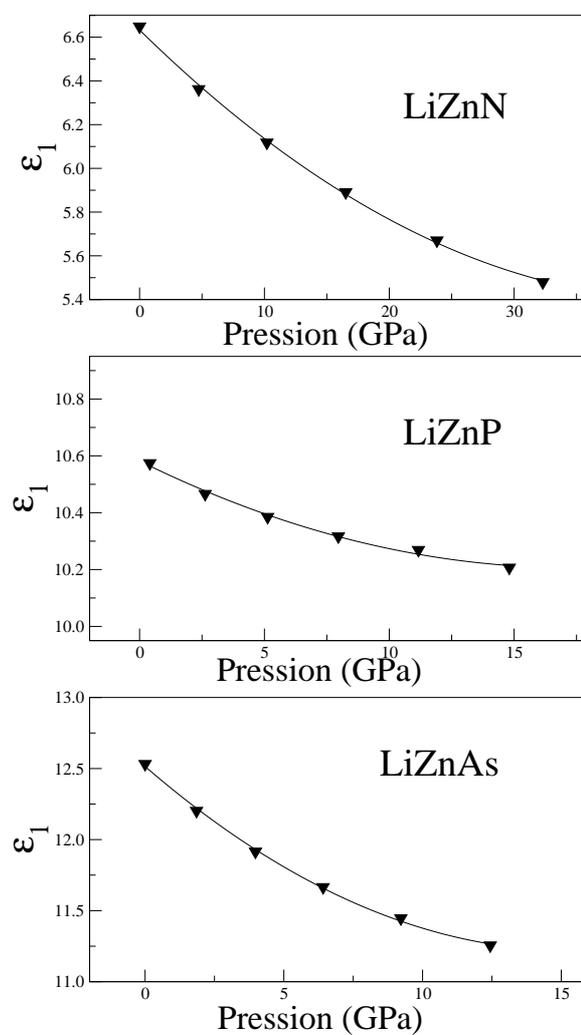


FIG. 7.7 – La variation de la constante diélectrique en fonction de la pression pour LiZnN, LiZnP et LiZnAs.

TAB. 7.3 – Les coefficients de pression de la constante diélectrique,  $a(GPa)$  et  $b(GPa^{-2})$  telque  $\varepsilon_1, \varepsilon_1(p) = \varepsilon_1(0) + ap + bp^2$ .

	$\varepsilon_1(0)$	$a$	$b$
LiZnN	6.36	-0.0560	0.0006
GaN	5.63	-0.0182	-0.0001
LiZnP	10.58	-0.0433	0.0013
GaP	11.14	-0.0655	0.0016
LiZnAs	12.51	-0.0017	0.0055
GaAs	12.08	-0.1500	0.0043

## 7.4 Conclusion

Les coefficients de pression calculés indiquent que les gaps  $\Gamma - \Gamma$  et  $\Gamma - X$  augmentent avec la pression pour LiZnN plus que pour GaN, ceci peut être dû à la petite valeur du module de compression de LiZnN par rapport à GaN. Le gap indirect  $\Gamma - L$  augmente avec la pression pour les composés ternaires plus que dans les binaires. Les structures des spectres optiques se déplacent vers les hautes énergies quand la pression augmente La fonction diélectrique statique diminue avec la pression. Les résultats obtenus sont très satisfaisants.

## BIBLIOGRAPHIE

- [1] H. Nowotny and K. Bachmayer, *Mh. Chem.* **80** (1949) 734.
- [2] R. Juza and F. Hund, *Z. Anorg. Chem.* **257** (1948) 1.
- [3] D.M. Wood, A. Zunger and R. de Groot, *Phys. Rev. B* **31** (1985) 2570.
- [4] A.E. Carlsson, A. Zunger and D. M. Wood, *Phys. Rev. B* **32** (1985) 1386.
- [5] K. Kuriyama and T. Kato, *Phys. Rev. B* **37** (1988) 7140.
- [6] K. Kuriyama, T. Kato and T. Tanaka, *Phys. Rev. B* **49** (1994) 4511.
- [7] K. Kuriyama, T. Kato and T. Tanaka, *Phys. Rev. B* **49** (1994) 11452.
- [8] R. Bacewicz and T.F. Ciszek, *Appl. Phys. Lett.* **52** 1150 (1988).
- [9] S.H. Wei and A. Zunger, *Phys. Rev. Lett.* **56** (1986) 528.
- [10] K. Kuriyama, Y. Takahashi and K. Tomizawa, *Phys. Rev. B* **47** (1993) 13861.
- [11] L.H. Yu, K.L. Yao and Z.L. Liu, *Physica B* **353** (2004) 278.
- [12] L.H. Yu, K.L. Yao and Z.L. Liu, *Solid State Commun.* **135** (2005) 124.
- [13] H.C. Kandpal, C. Felser and R. Seshardri, *J. Phys. D : Appl. Phys.* **39** (2006) 776.
- [14] D.M. Wood, and W.H. Strohmayer, *Phys. Rev. B* **71** (2005) 193201.

- 
- [15] F. Kalarasse and B. Bennecer, *J. Phys. Chem. Solids* **67** (2006) 846.
- [16] F. Kalarasse and B. Bennecer, *J. Phys. Chem. Solids* **67** (2006) 1850.
- [17] A. Bouhmedou, R. Khenata and F. Zerarga, *Solid State Communication* **141** (2007) 288.
- [18] D. Singh, *Planes waves, pseudo-potentials and the LAPW method*. Kluwer Academic Publishers, Boston, Dordrecht, London, 1994.
- [19] P. Blaha, K. Schwarz, G.K.H. Madsen, D. Kvasnicka and J. Luitz, *WIEN2k, An Augmented Plane Wave + Local Orbitals Program for Calculating Crystal Properties*. Karlheinz Schwarz, Techn. Universität Wien, Austria, 2001. ISBN 3-9501031-1-2.
- [20] P. Hohenberg and W. Kohn, *Phys. Rev. B*, **136**, (1964) 864.
- [21] W. Kohn and L. J. Sham, *Phys. Rev. A*, **140**, (1965) 1113.
- [22] J.P. Perdew and Y. Wang. *Phys. Rev. B* **45** (1992) 13244.
- [23] M. Peterson, F. Wagner, L. Hufnagel, M. Scheffler, P. Blaha and K. Schwarz, *Comput. Phys. Commun.* **126** (2000) 294.
- [24] C. Ambrosch-Draxl and J.O. Sofo, *Linear optical properties of solids within the full-potential linearized augmented plane wave method*. preprint, arXiv : cond-mat/0402523, Feb 2004.
- [25] F. D. Murnaghan. *Proc. Natl Acad. Sci, USA*, **30** (1944) 244.
- [26] F. Kalarasse, B. Bennecer and A. Mellouki, *J. Phys. Condens. Matter* **18** (2006) 7237.
- [27] K. Miwa and A. Fukumoto, *Phys. Rev. B* **48** (1993) 7897.
- [28] K. Kim, W.R.L. Lambrecht, and B. Segall, *Phys. Rev. B* **50** (1994) 1502.
- [29] A.F. Wright and J.S. Nelson, *Phys. Rev. B* **51** (1995) 7866.

- 
- [30] K. Kim, W.R.L. Lambrecht, and B. Segall, *Phys. Rev. B* **53** (1996) 16310.
- [31] M.B. Kanoun, A.E. Merad, G. Merad, J. Cibert and H. Ourag, *Solid-State Electronics*, **48** (2004) 1601.
- [32] C.G. Van de Walle, *Phys. Rev. B* **39** (1989) 1871.
- [33] Peter Y. Yu and Manuel Cardona. *Fundamentals of Semiconductors*. Third edition, Springer, 2001.
- [34] O.H. Nielson and R.M. Martin, *Phys. Rev. B* **32** (1985) 3792.
- [35] S. Fahy, K.J. Chang, S.G. Louis and M.L. Cohen, *Phys. Rev. B* **35** (1987) 5856.
- [36] S.H. Wei, A. Zunger, I.H. Choi and P.Y. Yu, *Phys. Rev. B* **58** (1998) 1710.
- [37] S.H. Wei and A. Zunger, *Phys. Rev. B* **60** (1999) 5404.
- [38] F. Kootstra, P.L. de Boeij, J.G. Snijders, *Phys. Rev. B* **62** (2000) 7071.
- [39] C. Persson, R. Ahuja, A. Ferreira da Silva and B. Johansson, *J. Phys. Condens. Matter* **13** (2001) 8945.

## Conclusion

En conclusion, on a utilisé la méthode de l'onde plane augmentée FP-LAPW pour étudier les propriétés structurales, électroniques, optiques et l'effet de la pression hydrostatique sur ces propriétés pour deux séries antimonides alcalins : la série  $\text{KCs}_2\text{Sb}$ ,  $\text{Cs}_3\text{Sb}$ ,  $\text{K}_2\text{CsSb}$  et  $\text{K}_3\text{Sb}$  ; et la série  $\text{Na}_3\text{Sb}$ ,  $\text{Na}_2\text{KSb}$  et  $\text{NaK}_2\text{Sb}$  et les des composés à base de Lithium  $\text{LiZnN}$ ,  $\text{LiZnP}$  et  $\text{LiZnAs}$ .

Les principaux paramètres structuraux (pas de réseau, module de compression et sa dérivée par rapport à la pression) sont déterminés. Les structures électroniques sont en bon accord avec d'autres résultats.

La décomposition de la partie imaginaire en contribution des paires de bande individuelle de valence  $v_i$  et de conduction  $c_j$  ( $v_i-c_j$ ), les structures de bande de transitions ( de valence vers conduction ) nous a permis de déterminer les positions des pics et les énergies des transitions interbandes correspondantes dans les différentes régions de la zone de Brillouin. Les spectres optiques calculés sont en bon accord avec les résultats expérimentaux.

L'équation d'état pression–volume est déterminée. La variation des gaps en fonction de la pression hydrostatique calculée est non–linéaire et les coefficients de pression sont obtenus en ajustant les valeurs des gaps à un polynome. Pour les composés  $\text{KCs}_2\text{Sb}$ ,  $\text{Cs}_3\text{Sb}$ ,  $\text{K}_2\text{CsSb}$  ce polynome est de degré 3. Pour les composés  $\text{K}_3\text{Sb}$ ,  $\text{Na}_3\text{Sb}$ ,  $\text{Na}_2\text{KSb}$  et  $\text{NaK}_2\text{Sb}$  il est de degré 2, les gaps augmentent avec la pression. La nature des gaps change à cause de l'augmentation plus rapide du gap direct  $\Gamma - \Gamma$  que le gap indirect  $\Gamma - X$ .

Les spectres optiques se déplacent vers les hautes énergie de photon .

Les coefficients de pression calculés indiquent aue les gaps  $E_g^{\Gamma-\Gamma}$  et  $E_g^{\Gamma-X}$  augmentent avec la pression pour  $\text{LiZnN}$  plus que pour  $\text{GaN}$ , cela peut être à cause du petit module de de compression de  $\text{LiZnN}$  par rapport à  $\text{GaN}$ . Le gap indirect  $E_g^{\Gamma-L}$  augmente avec la pression pour les composés ternaires plus que dans les binaires. Les structures des spectres optique se déplacent vers les hautes énergies quand la pression augmente La fonction diélectrique statique diminue avec la pression. Les résultats obtenus sont très satisfaisants.