

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE
UNIVERSITE MOHAMED BOUDIAF - M'SILA

FACULTE DES SCIENCES
DEPARTEMENT PHYSIQUE
N° Ph /ENR / 08 /2020



DOMAINE : Sciences de la matière
FILIERE : Physique
OPTION : Physique Energétique et
Energies Renouvelables

Mémoire présenté pour l'obtention
Du diplôme de Master Académique

Par :

Benamra Somia

Chebabhi Hassina

Intitulé

Etude des propriétés optoélectroniques du ternaire
antiperovskites Ca_3PN : application photovoltaïque

Soutenu le /2020 devant le jury composé de:

Salmi Mohamed	Université Mohamed Boudiaf-M'sila	Président
Charifi Zoulikha	Université Mohamed Boudiaf-M'sila	Rapporteur
Baaziz Hakim	Université Mohamed Boudiaf-M'sila	Examineur

Année universitaire : 2019/2020

Dédicaces

Je dédié ce travail à :

Mes chers parents : maman et papa, Dieu les bénisse

Chers frères et sœurs

Les souvenirs de ma grand-mère

Grande mère, que Dieu la récompense Bienvenue dans son vaste paradis,
si Dieu le veut.

Chebabhi Hassina

Dédicaces

Je dédie cet humble travail, fruit de mes efforts, à :

Ma chère maman, qui m'a encouragé à terminer mes études.

Mon père l'affectueux, qui est mon soutien dans ce monde.

Mes frères, Honorable Ibrahim, Saleh et Boubaker.

Mes sœurs, leurs filles et leurs jeunes enfants, et je mentionne particulièrement
Adam, Dalin et Islam.

À tous ceux qui m'ont souhaité bonne chance et succès.

Benamra Somia

Remerciement

Tout d'abord, nous remercions Dieu Tout-Puissant qui nous a donné la santé, le bien-être, le courage, la patience et la force de volonté qui nous ont permis d'achever le travail en cours.

Nous remercions très sincèrement mon encadreur **Pr. Chariffi Zoulikha** d'avoir proposé et dirigé ce travail, mais surtout d'avoir ménagé son temps pour mettre à ma disposition tous les moyens nécessaires.

Nous remercions les membres de jury **Dr. Salmi Mohamed** et **Pr. Baaziz Hakim**, vous nous faites l'honneur d'accepter de juger ce travail.

Un grand merci au **Dr. saad Essaoud saber** et **Dr. Ghellab Torkia**, pour leurs aides, leurs savoir scientifique de qualité, leurs gentillesse, disponibilité et leurs patiences.

Nous ne laisserons pas cette occasion passer, sans remercier tous les enseignants et le personnel de section de physique au cours des cinq années passées pour leurs aides et leurs précieux conseils et pour l'intérêt qu'ils portent à ma formation.

Enfin, nous remercions tous ceux qui ont contribué de près ou de loin au bon déroulement de ce projet.

Ce travail a été réalisé au sein du Laboratoire du Physique et Chimie des Matériaux LPCM de l'université de M'sila.

Benamra Somia et Chebabhi Hassina

N°	Titre	Page
	Introduction générale	01
Chapitre I : Généralités sur les matériaux antiperovskites		
I.1	Introduction	05
I.2	L'énergie renouvelable	06
I.2.1	Qu'est-ce que l'énergie renouvelable ?	06
I.2.2	L'énergie solaire	07
I.3	L'énergie photovoltaïque	08
I.3.1	La cellule solaire	09
I.3.2	Principe de fonctionnement	10
I.3.3	Définition d'une couche mince	11
I.3.4	Les différentes filières des cellules photovoltaïques en couche minces	12
I.4	Les matériaux antiperovskites	13
I.4.1	La structure des matériaux antiperovskites	14
I.4.2	Les antiperovskites des composés ternaires	15
I.5	Le composé Ca_3PN et leurs propriétés	16
I.5.1	Les avantages des matériaux antiperovskites	16
I.5.2	La structure cristalline des composés	17
	Référence	18
Chapitre II : Théorie de la fonctionnelle de la densité		
II.1	Introduction	21
II.2	Approximation de Born-Oppenheimer	22
II.3	Les approximations de Hartree et Hartree-Fock (HF)	23

II.4	Théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)	25
II.4.1	Manuel historique sur l'évolution de la théorie DFT	25
II.4.2	Principe de la théorie	25
II.4.3	Les théorèmes de Hohenberg et Kohn	26
II.4.4	L'équation de Kohn-Sham	27
II.4.5	Solution de l'équation Kohn-Sham	29
II.4.6	Les différents types d'approximation de la Ex cp	29
II.4.6.1	Approximation de la densité locale (LDA)	29
II.4.6.2	Approximation de la densité locale de spin (LSDA)	30
II.4.6.3	Approximation du gradient généralisé GGA	31
II.4.6.4	Approximation EV-GGA	31
II.4.6.5	Approximation de Becke et Johnson modifiée (mBJ)	31
II.4.6.6	Les autres approximations	33
II.4.7	L'auto-cohérence dans les calculs	34
Références		36
Chapitre III : Les méthodes de calcul		
III.1	Introduction	39
III.2	La méthode des ondes planes (APW) :	40
III.3	La méthode des ondes planes augmentées linéarités (LAPW)	43
III.4	La méthode des ondes planes augmentées linéarités (FP-LAPW)	44
III.4.1	Choix de E_1 et E_0	45
III.4.2	Constructions des fonctions radiales	45
III.4.3	Résolution de l'équation de Poisson	45

III.5	La méthode LAPW+LO	47
III.6	La méthode APW+lo	47
III.7	Le code WIEN2K	48
Référence		51
Chapitre IV: Résultats et discussions		
IV.1	Introduction	53
IV.2	Détails des calculs	54
IV.3	La structure cristalline des composés	56
IV.4	Les propriétés structurales du composé Ca_3PN	57
IV.4.1	Détermination des paramètres structuraux de composé Ca_3PN	57
IV.5	Les propriétés électroniques du composé Ca_3PN	65
IV.5.1	La structure des bandes d'énergie	66
IV.5.2	La densité d'états électronique du Ca_3PN	70
Référence		73
Conclusion générale		75
Liste des Tableaux		
Liste des Figure		
Résumé		

Introduction générale

Introduction générale:

Dans les applications de commutation solaire et électronique, des semi-conducteurs de haute qualité sont nécessaires à bande interdite directe avec une absorption optique élevée, une conductivité électrique élevée, une mobilité élevée des porteurs, une faible réluctance et un faible taux de recombinaison des porteurs de charge. La première cellule solaire a été fabriquée à partir de silicium, mais la recherche scientifique continue de résoudre les problèmes de la cellule solaire en recherchant des cellules solaires disponibles, non toxiques et à faible coût avec différentes technologies telles que couche mince.

Dans ce travail, nous présentons une partie essentielle des informations sur les propriétés structurales, les propriétés électroniques du composé Ca_3PN . Un des principes de ce travail est l'analyse computationnelle.

Les propriétés physiques d'un solide sont étroitement liées au comportement des électrons qui le constituent. Le principal but est de résoudre le problème de la structure électronique des solides. La théorie de la structure électronique est utile à la fois pour comprendre et interpréter les résultats expérimentaux, et pour servir comme moyen de prédiction. Pour une compréhension fondamentale de la structure électronique et par conséquent des propriétés des matériaux, les théoriciens ont développé des méthodes basées sur des modèles dits : semi-empiriques. De tels modèles comportent souvent de nombreux paramètres ajustables aux données expérimentales. D'autres méthodes de calcul plus rigoureuses et plus sophistiquées dites *ab-initio*, basées sur la théorie quantique fondamentale, utilisent seulement les constantes atomiques comme paramètres d'entrées pour la résolution de l'équation de Schrödinger. Ces méthodes sont devenues aujourd'hui un outil de base pour l'étude des propriétés structurales, électroniques, mécaniques, optiques,... des molécules et des matériaux. Elles sont aussi un outil de choix pour l'étude de certains effets difficiles ou impossibles de déterminer par voie expérimentale et pour la prédiction de nouveaux matériaux, et elles ont parfois pu remplacer des expériences très coûteuses ou même irréalisables en laboratoire.

Pour l'étude des propriétés d'un matériau on distingue trois types des méthodes :

- Le premier est la méthode empirique (expérimentale), c'est un outil ancien valable consiste attester par des expériences la validité d'une hypothèse pour lui confirmer ou infirmer, l'expérience permet d'obtenir des données nouvelles, qualitatives ou quantitatives.
- La deuxième méthode est la méthode semi-empirique qui nécessite à la fois des résultats expérimentaux et des données fondamentales.
- La troisième est les méthodes ab-initio, elles consistent à étudier les résultats son réaliser de l'expérience réellement mais par des dispositifs (l'ordinateur) et avec des code spéciaux.

La puissance des calculs ab-initio a pour origine le formalisme de la théorie de la fonctionnelle de densité (DFT) et ses deux approximations de l'énergie d'échange et de corrélation : l'approximation de la densité locale (LDA) et l'approximation du gradient généralisé (GGA). Le formalisme de base de la DFT est basé sur le théorème de Hohenberg et Kohn (1964) [1], qui repose sur la considération que l'énergie totale d'un système est une fonctionnelle de la densité électronique.

Un matériau peut être classifié selon ses caractéristiques soit physiques, mécaniques ou chimiques...etc. Dans se travaille on réalisé les résultats par la deuxième méthode ab-initioavec le code Wien2k, qui est reposé sur la résolution de l'équation de Schrödinger dans le cadre de la DFT à partir de la méthode des ondes planes augmentées (FP-LAPW) implémentée dans le code Wien2k. La théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) est une des méthodes quantiques les plus couramment employées dans les domaines de la physique du solide et de la chimie quantique pour la détermination des gradeurs physiques et quantiques d'un système (et particulièrement les systèmes contenant un grand nombre d'électrons), telles que sa structure électronique, son énergie d'ionisation ... etc. C'est une méthode dite de premier principe. En effet, elle repose sur les fondements de la mécanique quantique et ne fait intervenir qu'un nombre limité de données d'entrées. Pour un système donné à plusieurs corps, elle permet de présenter la méthode théorique utilisée, elle permet de résoudre l'équation de Schrödinger sans l'introduction de paramètres ajustés par l'expérience [2].C'est une méthode quantique implanté dans le code de nos calculs.

L'objectif de ce travail est une contribution par une étude théorique pour déterminer les propriétés structurales et électroniques du composé semi-conducteur Ca_3PN , dans la structure antiperovskites. Ces matériaux ont un potentiel immense pour les applications photovoltaïques.

Ce travail que nous présentons dans ce mémoire comprend quatre chapitres : le premier chapitre présente des généralités sur le photovoltaïque et les matériaux antiperovskites. Le deuxième chapitre est basé sur la Théorie de Fonctionnelle de la Densité (DFT), le troisième chapitre présente la méthode des ondes planes augmentées linéarisées avec un potentiel total FP-LAPW. Dans le quatrième chapitre nous présentons les résultats de la simulation, leurs interprétations et leurs discussions de nos calculs des propriétés structurales et les propriétés électroniques (structure de bandes, densité d'états électronique). Enfin nous terminons par une conclusion.

Chapitre I :

Généralités sur les matériaux antiperovskites

I.1. Introduction :



L'énergie est le centre de l'économie de tous les pays et à la base de toutes les activités humaines, et ces sources se sont diversifiées au fil du temps afin de répondre à une demande toujours croissante. Ainsi les pays développés sont passés du bois au charbon, aux hydrocarbures plus avancés, à l'hydroélectricité et enfin au nucléaire. Cependant, les réserves de combustibles fossiles et nucléaires sont limitées. De plus, l'utilisation de combustibles fossiles est responsable des pluies acides et du réchauffement climatique, et l'exploitation de l'énergie nucléaire comporte des risques d'accidents graves sans parler de ceux résultant de la gestion des déchets qui en résultent, qui peuvent présenter un danger radiologique pendant plusieurs milliers d'années.

La limitation de la quantité de ces réserves, la crise successive du pétrole en 1973 et l'accroissement de la demande d'énergie dans tous les pays du monde ont conduit les pays industrialisés à chercher et à développer de nouvelles sources d'approvisionnement. La filière nucléaire était déjà lancée, mais son choix à grande échelle peut amener des conséquences graves, surtout à l'environnement, à cause de la pollution et aussi les accidents nucléaires [3]. Le regain actuel d'intérêt pour les énergies renouvelables est dû sans aucun doute à la prise de conscience mondiale qui débouche sur la nécessité de revoir les politiques énergétiques, à la fois pour lutter contre les émissions de CO_2 et pour prévenir une pénurie majeure d'énergie classique. C'est pour cela que les recherches scientifiques se développent dans le sens de généraliser, améliorer et optimiser l'exploitation des systèmes solaires. L'optimisation des systèmes solaires est basée sur des critères de dimensionnement et de maximisation de la puissance générée pour avoir bon rendement.

La première chose que nous parlons d'énergies renouvelables, nous parlons d'énergie photovoltaïque, qui est un processus physique. Pour convertir l'énergie lumineuse en énergie électrique en transférant l'énergie des photons aux électrons dans les matières. Par la cellule photovoltaïque, qui est également appelée cellule solaire, est le composant de base de la conversion photoélectrique. C'est un dispositif semi-conducteur qui convertit l'énergie lumineuse en énergie électrique. Les composés Ca_3PN sont des matériaux semi-conducteurs prometteurs dans le photovoltaïque choisis comme une couche absorbante dans la fabrication des cellules solaires, l'optique non linéaire à cause de leurs propriétés intéressantes.

I.2. L'énergie renouvelable :

I.2.1 Qu'est-ce que l'énergie renouvelable ?

Il est évident que la dynamique énergétique du 21^{ème} siècle rassemble de nouveaux acteurs issus du secteur des énergies renouvelables, assurant ainsi un développement durables limitant le danger des énergies fossiles sur l'environnement.

Les énergies renouvelables, comme l'énergie photovoltaïque, éolienne ou hydraulique, représentent une solution de remplacement par excellence et elles sont de plus en plus utilisées dans nos jours. Ce type d'énergie n'est pas seulement gratuit et inépuisable, mais aussi très propre pour l'environnement [4]. L'éolien, le solaire, le thermique, la géothermie, les marées, la petite hydroélectricité, la biomasse et la cogénération sont autant de moyens d'exploiter le potentiel des énergies renouvelables déployées dans différents endroits.

Globalement, la part des énergies renouvelables dans la production d'électricité reste en corefaible. Selon le dernier " Inventaire sur la production d'électricité d'origine renouvelable dans le monde ", 20% du courant produit sur la planète est d'origine renouvelable. L'essentiel étant toujours issu des combustibles fossiles, tels que le pétrole ou le charbon (62,7%) et par l'énergie nucléaire (17,1%) **Figure I.1.**

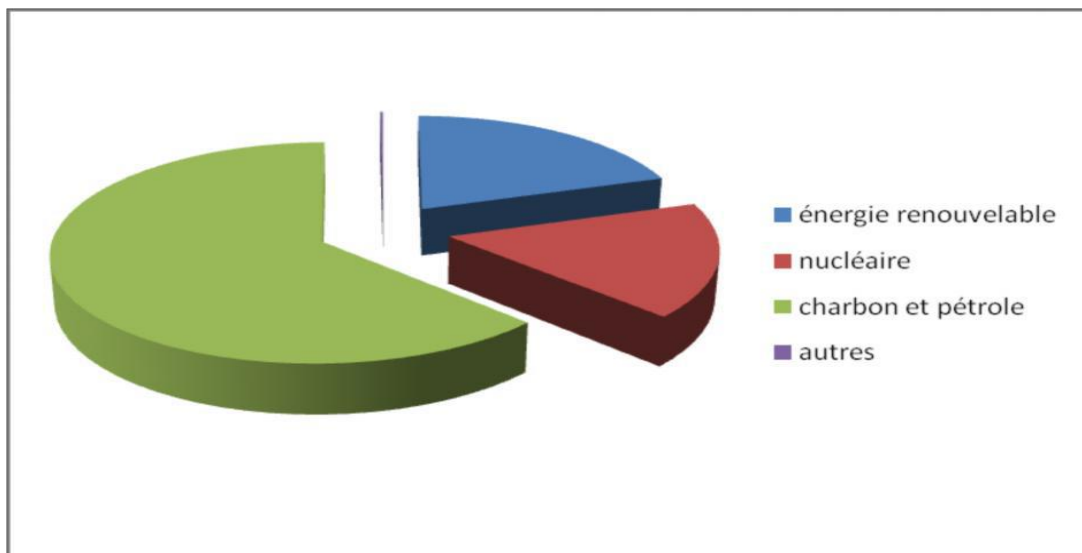


Figure I.1: La part de l'énergie renouvelable dans la production mondiale.

I.2.2.L'énergie solaire:

Le soleil est une étoile, située à environ 150 millions Km de la terre. Le soleil a un diamètre de 1 39 000 Km, soit plus de 100 fois notre planète. Il est composé d'hydrogène et d'hélium. La terre décrit autour du soleil dans un plan dit "plan de l'écliptique", la terre tourne sur elle-même, selon un axe incliné de 23 270 sur le plan de l'écliptique [5].

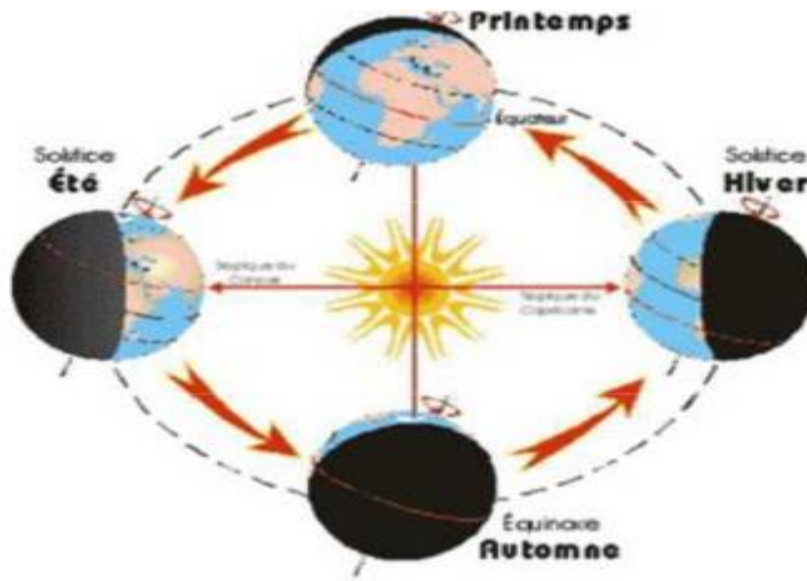


Figure I.2: Mouvement de la terre.

I.3. L'énergie photovoltaïque :

L'énergie photovoltaïque résulte de la transformation directe de la lumière du soleil en énergie électrique aux moyens des cellules généralement à base de silicium cristallin qui reste la filière la plus avancées sur le plan technologique et industriel. Leur association en série/parallèle donne lieu à un module ou panneau photovoltaïque. En effet le mot " Photovoltaïque " vient de la grecque " photo " qui signifie lumière et de "voltaïque " qui tire son origine du nom d'un physicien italien Alessandro Volta (1754 -1827) qui a beaucoup contribué à la découverte de l'électricité, alors le photovoltaïque signifie littérairement la « lumière électricité » [6-7].

Quelques dates importantes dans l'énergie photovoltaïque

- 1839 : Le physicien français Edmond Becquerel découvre l'effet photovoltaïque. 1875 : Werner Von Siemens expose devant l'académie des sciences de Berlin un article sur l'effet photovoltaïque dans les semi-conducteurs [8].
- 1954 : Trois chercheurs américains Chapin, Pearson et Prince fabriquent une cellule Photovoltaïque [8-9].
- 1958 : Une cellule avec un rendement de 9 c/o ; les premiers satellites alimentés par des cellules solaires sont envoyés dans l'espace [9].
- 1973: La première maison alimentée par des cellules photovoltaïques est construite à l'université de Delaware [10].
- 1983 : La première voiture alimentée en énergie photovoltaïque parcourt une distance de 4000 Km en Australie [8].

I. 3.1. La cellule solaire :

La cellule photovoltaïque ou encore photopile est l'élément constitutif des modules Photovoltaïques, elle est basée sur le phénomène physique appelé effet photovoltaïque (une conversion d'énergie lumineuse (solaire) en énergie électrique) qui consiste à engendrer une force électromotrice lorsque la surface de cette cellule est exposée à la lumière. La tension générée peut varier entre 0.3 V à 0.7 V en fonction du matériau utilisé et de sa disposition ainsi que la température de la cellule et du vieillissement de la cellule. L'effet photovoltaïque est une des propriétés électriques des semi-conducteurs. On appelle cellule solaire un convertisseur qui permet la conversion de l'énergie solaire en énergie électrique.

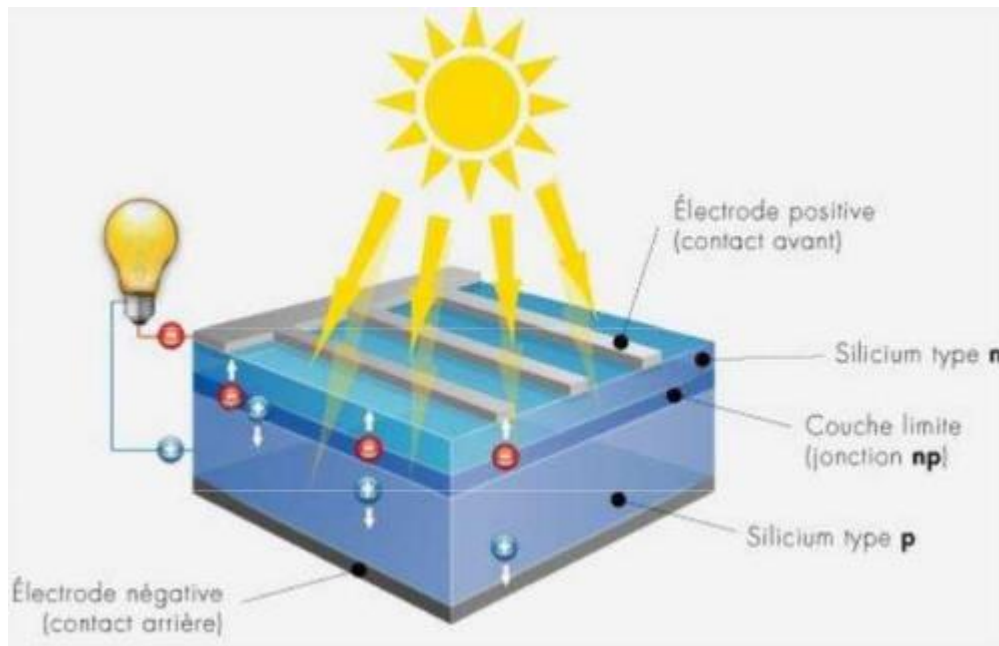


Figure I.3: Cellule photovoltaïque.

I.3.2. Principe de fonctionnement :

L'effet photovoltaïque utilisé dans les cellules solaires permet de convertir directement l'énergie lumineuse des rayons solaires en électricité par le biais de la production et du transport dans un matériau semi-conducteur de charges électriques positives et négatives sous l'effet de la lumière. Ce matériau comporte deux parties, l'une présentant un excès d'électrons et l'autre un déficit en électrons, dites respectivement dopée de type n et dopée de type p. Lorsque la première est mise en contact avec la seconde, les électrons en excès dans le matériau diffusent dans le matériau p. La zone initialement dopée n devient chargée positivement, et la zone initialement dopée p chargée négativement. Il se crée donc entre elles un champ électrique qui tend à repousser les électrons dans la zone n et les trous vers la zone p. Une jonction (dite p-n) a été formée. En ajoutant des contacts métalliques sur les zones n et p, une diode est obtenue. Lorsque la jonction est éclairée, les photons d'énergie égale ou supérieure à la largeur de la bande interdite communiquent leur énergie aux atomes, chacun fait passer un électron de la bande de valence dans la bande de conduction. Si une charge est placée aux bornes de la cellule, les électrons de la zone n rejoignent les trous de la zone p via la connexion extérieure, donnant naissance à une différence de potentiel : le courant électrique circule **Figure I.4**

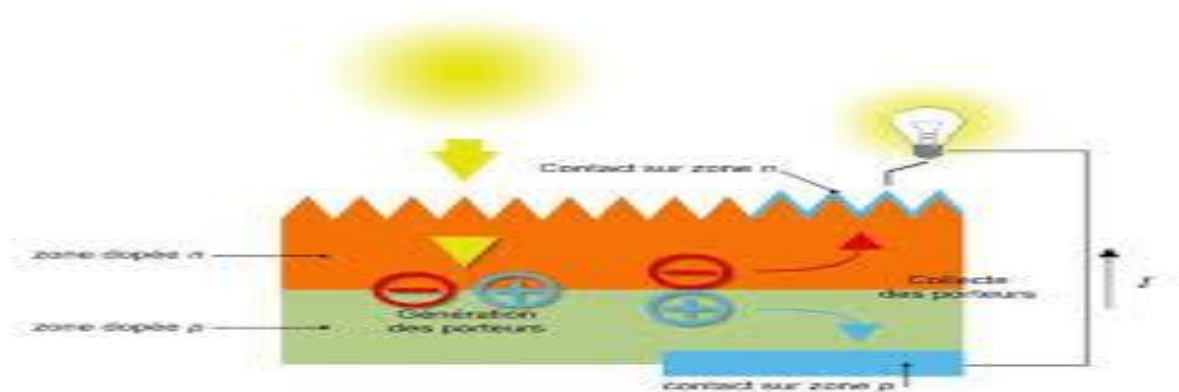


Figure I.4: Principe de la conversion photovoltaïque.

I.3.3. Définition d'une couche mince :

Par définition, une couche mince est une fine pellicule d'un matériau déposé sur un autre matériau, appelé "substrat" dont l'une des dimensions qu'on appelle l'épaisseur a été fortement réduite (**Figure I.5**) de telle sorte qu'elle varie de quelques "nm" à quelques " μm " (typiquement ce sont des couches de 10 ...100 nanomètres d'épaisseur) [11,12]. La différence essentielle entre le matériau à l'état massif et à l'état de couche mince est en effet liée au fait que, dans l'état massif, on néglige, généralement le rôle des limites dans les propriétés, tandis que, dans une couche mince, ce sont au contraire les effets liés aux surfaces limites qui peuvent être prépondérants [13].

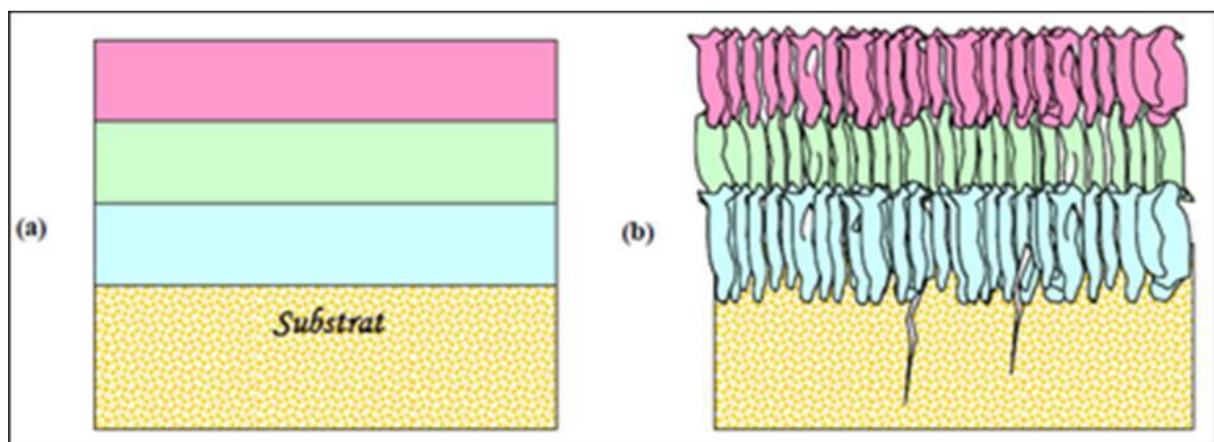


Figure I.5: Structure des couches minces : (a) théorique, (b) réelle [14].

I.3.4 Les différentes filières des cellules photovoltaïques en couche minces :

Grâce à l'augmentation de la capacité de production amélioration des techniques de fabrication, bas prix et performances des unités de silicium en constante augmentation. Malgré ces développements, de nombreux chercheurs pensent que la clé du succès est on le trouve ailleurs, notamment dans les cellules organiques ou les cellules sont en couches minces. La dernière apparition de ce de nouveaux types de cellules ont suscité des espoirs une technologie perturbatrice apparaît qui permet une rétrogradation coût énorme par kilowattheure d'électricité solaire. La conversion photoélectrique nécessite l'utilisation d'une couche photoconductrice, appelée couche absorbante, qui convertit le rayonnement lumineux en paires électron-trou. Ensuite, ces supports créés en faisant une croix sur la surface de cette couche absorbante sont collectés. Cette jonction peut être soit une jonction symétrique, comme c'est le cas avec l'industrie classique du silicium, soit une jonction hétérogène, c'est-à-dire une intersection avec deux semi-conducteurs différente, ou jonction Schottky, c'est-à-dire une connexion métallique semi-conductrice. Dans le domaine des couches minces, il existe trois principales filières :

- La filière du silicium microcristallin et/ou amorphe.
- La filière tellurure de cadmium / Sulfure de Cadmium.
- La filière des composés à structure chalcopyrite basée sur le CIGS

La priorité de financement est toujours donnée aujourd'hui développement du secteur du silicium.

I.4. Les matériaux antiperovskites :

Les antiperovskites ont un potentiel élevé pour résoudre l'énergie problèmes, car ces matériaux ont de bonnes propriétés thermoélectriques [15-16]. Dans les dispositifs thermoélectriques, la chaleur perdue l'énergie est immédiatement convertie en énergie électrique. Les chercheurs tentent de trouver des matériaux appropriés pour les générateurs thermoélectriques afin d'obtenir plus et plus d'efficacité. Bons matériaux thermoélectriques qui avoir une petite bande interdite montrent un coefficient Seebeck important, mais un band gap assez petit pour avoir un son suffisamment élevé conductivité électrique [17]. De plus, ces matériaux possèdent des propriétés physiques intéressantes qui viennent de la relation entre les propriétés magnétiques et le réseau cristallin, c'est-à-dire magnétostriction, [18] magnétorésistance géante (GMR), [19-20]. coefficient de basse température de la température de résistivité et 15 K et diffraction des rayons X sur poudre à 300 K.

À température ambiante les composés type II-V avec II, V, (représentent les éléments dans les colonnes du tableau périodique) avec II= Ca, B, Mg, Sr, Ba, Ra, V = N, P, AS, Tb, B. Les composés antiperovskites les plus importants pour les applications photovoltaïques sont Ca_3PN , NaBaP , ZrOS , ces matériaux composés offrent un coefficient d'absorption très grand. En générale, les matériaux antiperovskites sont très importants du point de vue technologique en raison de leur grande stabilité et de leur grande dureté, ce qui les rend utiles dans les milieux à haute température, pour les outils de coupage, et dans les applications de revêtement.

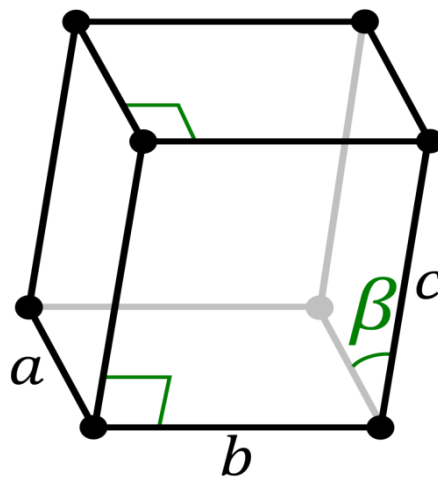


Figure I.6: Réseaux de Bravais monocliniques (Simple(mP)).

I.4.1. La structure des matériaux antiperovskites:

Une structure identique à la structure pérovskite est trouvée dans quelques matériaux et alliages de compositions A_3BX , où A et B sont habituellement des atomes métalliques et X est un anion ou un élément représentatif (C, N, B, O,...). Ces phases sont appelées les antipérovskites (ou pérovskites-inverses). Cette situation se présente si les cations A et B sont de tailles relativement proches et le cation A est suffisamment petit. La famille des matériaux antipérovskites présente également différentes possibilités de combinaisons chimiques, comme dans le cas des pérovskites. Les semi-conducteurs comme dans les antipérovskites à base d'azote A_3BN (avec A : Mg, Ca, Sr, Ba et B élément de la colonne V : P, As, Sb, Bi) adoptent la structure antipérovskite de cubique simple (groupe d'espace $Pm\bar{3}m$, numéro 221) décrite par $a=b=c$ et $\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$.

Ca_3PN , une bande de valence basse est située entre -10 et -8 eV, qui provient principalement des électrons dans l'orbitale 3s du phosphore. La bande de valence la plus haute est principalement fournie par les électrons des orbitales phosphoreuses $3p_y$ et $3p_z$ avec une contribution notable des électrons aux orbitales 2p et $3p_x$ de l'azote et du phosphore, respectivement. La bande de conduction la plus basse provient des orbitales $3d_{z^2}$ du calcium. Les bandes sont également dominées par les états 2p et 3p d'azote et de phosphore. Ainsi, ces deux états dégénèrent énergétiquement, indiquant une forte liaison covalente entre N et P. La contribution des orbitales 4s et 3p de Ca, à l'atome de Ca fait donc de la plupart de ses électrons de valence aux atomes de phosphore et d'azote environnants, formant une liaison ionique avec le groupe Ca et PN. Mais, la bande de conduction comprend principalement les états Ca-3d et ces états sont plus concentrés au-dessus de la région 2 eV énergie. La liaison principale dans Ca_3PN est, une liaison ionique entre les grappes de Ca et [PN] avec une forte liaison covalente entre N et P.

I.4.2 .Les antipérovskites des composés ternaires :

La structure cristalline d'antipérovskite ternaire (groupe d'espace $Pm\bar{3}m$ N° :221) est similaire à la structure pérovskite qui est commune dans la nature. La principale différence est que les positions des constituants cationiques et anioniques sont inversées dans la structure cellulaire unitaire. Contrairement à la pérovskite, les composés antipérovskites ternaires sont constitués de deux types d'anions coordonnés avec un type de cation (**Figure I.7**). Les composés antipérovskites sont une classe importante des matériaux car ils présentent des propriétés physiques intéressantes et utiles que l'on ne trouve pas dans les matériaux à base de pérovskite.

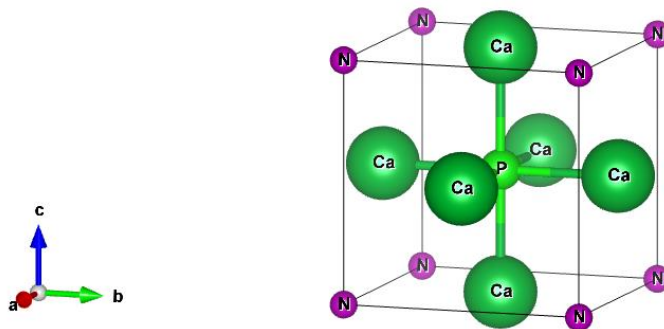


Figure I.7: La structure cristalline du Ca_3PN .

I.5. Le composé Ca_3PN et leurs propriétés :**I.5.1. Les avantages de la structure antiperovskite:**

Les matériaux possédant une structure antiperovskite suscitent un grand intérêt en raison de leurs :

1. Propriétés électriques, magnétiques et de leurs comportements optiques. Ces propriétés sont sensibles à la température, la pression aux changements de phase, conductivité électrique élevée, mouvement de charge élevé.
2. La structure cubique du groupe spatiale $221 \text{ Pm}3\text{m}$, ils sont ductiles avec des liaisons dominantes ioniques.
3. Les matériaux sont caractérisés par un large gap énergétique et une transparence dans le domaine ultraviolet.
4. Ils possèdent des propriétés physiques remarquables en raison de la simplicité de leurs structures.

I.5.2. La structure cristalline des composés :

Le composé Ca_3PN se cristallise dans la structure cubique simple, avec le groupe d'espace $\text{Pm}\bar{3}\text{m}$ (classé 221 dans le tableau international de la cristallographie). La représentation schématisée de cette structure est comme suit :

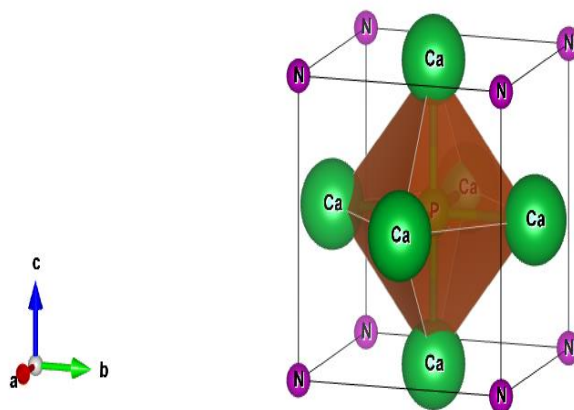


Figure I.8 : La Structure cristalline Ca_3PN .

L'ensemble des résultats expérimentaux des paramètres structuraux de l'état fondamental des composés sont rassemblés dans le **Tableau I.1**.

Les composés	a (Å)		
	LDA	GGA	Autre calcul
Ca_3PN	5.1579	5.2846	4.730[21]
Ca_3NP	4.6118	4.7239	4.730[21]

Tableau I.1 : Les paramètres cristallins expérimentaux.

Référence:

- [1] P. Hohenberg and W. Kohn, Phys. Rev. B 136 (1964) 864.
- [2] S. Lardjane. Etude des propriétés structurales, électroniques et magnétiques du semi-conducteur magnétique dilué : Zoo dopé au Cobalt. Autre. Université de Technologie de Belfort-Montbéliard; Université Abou Bekr Belkaid de Tlemcen, (2013).
- [3] Laboratoires de Systèmes Energétiques, www.fifel.ch/includes/asp, (2001).
- [4] Merabti Yousef 'Mémoire de fin d'étude master : Etude et réalisation d'un système photovoltaïque hybride à trois sources', Université de Biskra (2016).
- [5] Jean Jacques, Beziane (18 Nov. 2012) – L'énergie solaire.
- [6] C. Bernard « station solaire autonome pour l'alimentation station pompage » l'archive ouverte pluridisciplinaire HAL (2006).
- [7] A. Hammidat Hadj arab et M.T BOUKADOUM « performance et cout des systèmes de pompage PV en ALGERIE » (2005).
- [8] B. Equer « le pompage photovoltaïque manuel de cours », énergie solaire photovoltaïque ellipses (1993).
- [9] K. Benlarbi Optimisation Floue, neuronale et neuro-floue d'un système de pompage photovoltaïque entraînées par différentes machines électriques » Thèse de Magister Université de Batna (2003).
- [10] J. Royer, T. Djiako, E. SCHILLER « le pompage photovoltaïque » manuel de cours à l'intention des ingénieurs et techniciens bibliothèque nationale de CAN
- [11] Pere Roca i Cabarrocas, Thèse de Doctorat, Paris VII (1988).
- [12] Thèse de magister Sana Hariech « Elaboration et caractérisation des couches minces de Sulfure de Cadmium (CdS) préparées par bain chimique (CBD) », Université Mentori de Constantine (2009).
- [13] Thèse de magister M. Mosbah Daamouche « Mise au point d'une technique d'élaboration des couches minces métalliques par voie électrochimique » université de Batna (2009).
- [14] S. Ismat Shah, D. Glocker, "Handbook of Thin Film Process Technology", Institute of Physics Publishing Bristol & Philadelphia, (1995).
- [15] A. Widera and H. Schafer, Mater. Res. Bull. 15, 1805 (1980).
- [16] S.V. Ovsyannikov and V.V. Shchennikov, Chem. Mater. 22, 635 (2010).
- [17] M.B. Ricoult, L.A. Moore, C.M. Smith, and T.P.S. Clair, Patent Application Publication, US 2014/0225022 A1 (2014).
- [18] K. Asano, K. Koyama, and K. Takenaka, Appl. Phys. Lett. 92, 161909 (2008).
- [19] K. Kamishima, T. Goto, H. Nakagawa, N. Miura, M. Ohashi, N. Mori, T. Sasaki, and T. Kanomata, Phys. Rev. B. 63, 024426 (2000).
- [20] Y.B. Li, W.F. Li, W.J. Feng, Y.Q. Zhang, and Z.D. Zhang, Phys. Rev. B. 72, 024411 (2005).

[21] Chern, M.Y., Vennos, D.A., Disalvo, F.J., 1992b. Synthesis, structure, and properties of anti-perovskite nitrides Ca_3MN , $\text{M}=\text{P, As, Sb, Bi, Ge, Sn, and Pb}$. J. Solid State Chem. 96, 415–425.

Chapitre II :

**Théorie de la fonctionnelle
de la densité**

II.1.Introduction :

la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT). fait partie des méthodes ab-initio qui constituent un outil puissant pour prédire les propriétés physiques des matériaux. L'objectif principal de la DFT est de remplacer la fonction d'onde multiélectronique (étude de la structure de la matière par les méthodes traditionnelles). Par la densité électronique de charge, la méthode DFT est la plus utilisée pour le calcul quantique de la structure électronique. Nous détaillons ensuite les différents niveaux d'approximations qui interviennent dans sa mise en œuvre pratique. En 1926, Erwin Schrödinger (prix Nobel en physique en 1933) présente la formalisation mathématique du mouvement d'un ensemble d'électrons et d'atomes, sous la forme d'une équation d'onde [1].

En mécanique quantique, cette équation joue un rôle équivalent à la relation fondamentale de la dynamique en mécanique classique. Pour un système donné, dans un état stationnaire, c'est-à-dire d'énergie constante, l'équation de Schrödinger prend la forme de l'équation aux valeurs propres suivante :

$$H\Psi(\vec{R}_I, \vec{r}_i) = E\Psi(\vec{R}_I, \vec{r}_i) \quad (\text{II.1})$$

Où $\vec{R}_I$ et $\vec{r}_i$ sont les coordonnées des noyaux (I) et des électrons (i).

H : opérateur Hamiltonien non relativiste associé à la somme de l'énergie cinétique et l'énergie potentielle du système.

E : énergie de l'état stationnaire.

Ψ : fonction d'onde qui dépend des coordonnées des électrons et des noyaux.

II.2.L'approximation de Born-Oppenheimer :

Du fait que les noyaux sont très lourds par rapport aux électrons, d'après Born-Oppenheimer [2], on peut négliger leurs mouvements par rapport a ceux des électrons et on ne prend en compte que ceux des électrons dans le réseau rigide périodique des potentiels nucléaires. On néglige ainsi l'énergie cinétique T_n des noyaux, l'énergie potentielle noyaux-noyaux V_{n-n} est une constante qu'on peut choisir comme la nouvelle origine des énergies. $m_n \gg m_e$ et $V_n \ll V_e$. Donc : $T_n = 0$ $V_{n-n} = V_{ext}$

$$H_e = T_e + V_{e-e} + V_{n-e} (+V_{n-n} = V_{ext}) \quad (II.2)$$

H_e : L'Hamilton en électronique.

$$T_e = -\frac{\hbar^2}{2} \sum_i \frac{\nabla_i^2}{m_e} : \text{L'énergie cinétique des électrons.} \quad (II.3)$$

$$V_{e-e} = \frac{1}{8\pi\epsilon_0} \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{|r_i - r_j|} : \text{L'énergie d'interaction des électrons entre électrons.} \quad (II.4)$$

$$V_{n-e} = -\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{i,j} \frac{e^2 Z_i}{|\vec{R}_i - \vec{r}_j|} : \text{Interaction attractive noyaux-électrons.} \quad (II.5)$$

$$V_{n-n} = \frac{1}{8\pi\epsilon_0} \sum_{i \neq j} \frac{e^2 Z_i Z_j}{|\vec{R}_i - \vec{R}_j|} : \text{L'énergie d'interaction des noyaux-noyaux} \quad (II.6)$$

$$H_e = -\frac{\hbar^2}{2} \sum_i \frac{\nabla_i^2}{m_e} + \frac{1}{8\pi\epsilon_0} \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{|r_i - r_j|} - \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{i,j} \frac{e^2 Z_i}{|\vec{R}_i - \vec{r}_j|} \quad (II.7)$$

Alors l'équation de Schrödinger s'écrit sous la forme :

$$H_e \Psi = E_e \Psi (II.8)$$

A cause de l'interaction électrons-électrons la résolution de l'équation de Schrödinger reste encore très complexe à plusieurs corps, donc on a recouru à d'autres approximationssupplémentaires.

II.3. L'approximation de Hartree et Hartree-Fock HF :

Douglas Hartree (1927) [3] propose une méthode permettant de calculer les fonctions d'onde et les énergies approchées d'ions et d'atome. L'idée de base de cette approximation consiste à considérer que les électrons se déplacent indépendamment les uns des autres. Le produit de Hartree [4] présente la fonction d'onde électronique permet de résoudre l'équation de Hamilton en qui est constituée d'un produit mono-électronique [5].

$$\Psi^{HP}(x_1, x_2, \dots, x_N) = |\varphi_i(x_1)\varphi_j(x_2), \dots, \varphi_k(x_{N_1})| \quad (\text{II.9})$$

La généralisation de la méthode de Hartree-Fock qui prend en considération ces derniers critères proposés en 1930 par les auteurs de référence [6], Slater est connue par la méthode de Hartree-Fock [7], où cette généralisation est assurée en remplaçant les fonctions d'onde de Hartree par un déterminant de Slater qui fait apparaître le principe d'exclusion de Pauli; on définit ce déterminant comme un déterminant d'ordre N formé sur N fonctions d'onde distinctes qui sont des fonctions mono-électroniques des variables d'espace et de spin [8]. Ce théorème permet linéaire de déterminant de Slater [8]. Il est décrit selon l'expression suivante [9]:

$$\Psi^S(x_1, x_2, \dots, x_N) = |\varphi_i(x_1)\varphi_j(x_2) \dots \varphi_k(x_N)| \quad (\text{II.10})$$

$$= \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \varphi_i(x_1)\varphi_j(x_1) \dots \varphi_k(x_1) \\ \varphi_i(x_2)\varphi_j(x_2) \dots \varphi_k(x_2) \\ \vdots \quad \quad \quad \ddots \quad \quad \quad \vdots \\ \varphi_i(x_N)\varphi_j(x_N) \dots \varphi_k(x_N) \end{vmatrix} \quad (\text{II.11})$$

Ainsi il est donné sous la forme développée suivante :

$$\Psi^S(x_1, x_2, \dots, x_N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \sum_{q=1}^{N!} (-1)^{p_q} p_q \{ \varphi_i(x_1)\varphi_j(x_2) \dots \varphi_k(x_N) \} \quad (\text{II.12})$$

Où P_q est un opérateur de permutation et p_q est le nombre de transpositions nécessaires pour obtenir la permutation.

Dans l'équation (II.12) le facteur $(\frac{1}{\sqrt{N!}})$ s'assure que la condition de normalisation est réalisée [10] aussi pour le cas des spin-orbitales. En conséquent, ce déterminant présente la propriété d'ortho normalisation :

$$\langle \Psi^S | \Psi^S \rangle = 1 \quad (\text{II.13})$$

Il est à noter que les méthodes précédentes sont beaucoup utilisées en chimie quantique pour traiter les atomes et les molécules, mais elles sont moins précises pour les solides.

La permutation des coordonnées de deux électrons correspond à la permutation de deux lignes ou deux colonnes dans le déterminant, accompagné d'un changement de signe de déterminant. Cette méthode cherche l'état fondamental à partir du principe variationnel [11] pour trouver le φ_{SD} qui correspond à la plus petite valeur de l'énergie, il fallait varier les $\{X_i\}$ pour obtenir l'énergie minimale [12, 13] :

$$E_{HF} = \min_{\varphi_{SD}} E[\varphi_{SD}] \quad (\text{II.14})$$

Qui est traduit par:

$$E_{HF} = \min_{\varphi_{SD}} \langle \varphi_{SD} | \hat{T} + \widehat{V}_{ee} + \widehat{V}_{ext} | \varphi_{SD} \rangle \quad (\text{II.15})$$

La première contribution est l'énergie cinétique des orbitaux non interactifs, le dernier est l'énergie du potentiel externe. Dans le déterminant de Slater, l'interaction coulombienne produit deux termes :

$$\langle \varphi_{SD} | \widehat{V}_{ee} | \varphi_{SD} \rangle = E_H[\varphi_{SD}] + E_x[\varphi_{SD}] \quad (\text{II.16})$$

- Le premier terme est la contribution de Hartree.
- Le deuxième terme est l'intégrale d'échange [14].

Notons que cette méthode néglige toute corrélation entre les positions relatives de deux électrons en dehors de celle qui est introduite par la forme antisymétrique de Ψ , ceci peut avoir une influence non négligeable sur la précision des calculs. Les équations de Hartree-Fock sont différentes de celles de Hartree par le terme d'échange avec une forme intégrale d'opérateur [15].

II.4. Théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) :

La théorie de la fonctionnelle de densité (DFT) décrit un système en considérant la Densité $\rho(r)$ comme la grandeur de base. Historiquement, les premières idées dans ce sens furent introduites dans les travaux de Thomas [16] et Fermi [17] en 1927. Notons cependant que la DFT a réellement été établie avec les théorèmes fondamentaux exacts de Hohenberg et Kohn en 1964 [18] qui relient l'énergie de l'état fondamental et sa densité de façon unique.

Dans leur modèle, les interactions électroniques sont traitées classiquement et l'énergie cinétique est calculée sur la base d'une densité électronique homogène. Notons cependant que la DFT a réellement été établie avec les théorèmes fondamentaux exacts de Hohenberg et Kohn en 1964 [18] qui relient l'énergie de l'état fondamental et sa densité de façon unique.

II.4.1. Manuel historique sur l'évolution de la théorie (DFT) :

- ❖ En 1927, L.H. Thomas et E. Fermi [19, 20] posèrent l'idée d'exprimer l'énergie d'un système d'électrons en interaction dans un potentiel (champ de Coulomb $V_e(\vec{r})$ créé par l'ensemble des noyaux fixes) en fonction de la densité $\rho(\vec{r})$ de ces électrons. L'énergie totale du système est constituée de l'énergie cinétique des électrons (l'énergie cinétique d'un gaz d'électrons uniforme) et leur interaction coulombienne et leur interaction avec les noyaux, sans tenir en compte l'énergie d'échange et de corrélation.
- ❖ P.A. Dirac améliore le modèle de Thomas et Fermi et formule un terme d'échange [21] comme on verra dans la méthode LDA.
- ❖ J. C. Slater [22] développe un modèle basé sur la densité électronique et avec un potentiel local. Cette méthode est appelée Hartree-Fock-Slater ou X_α .
- ❖ En 1964, Hohenberg et Kohn [23] proposent la formulation de la DFT à partir de deux théorèmes fondamentaux.

II.4.2. Principe de la théorie :

La densité électronique $\rho(r)$ étant la probabilité de trouver un électron dans un volume unitaire en r . On a [24] :

$$\rho(r) \geq 0 \quad \text{Avec } \rho(r \rightarrow \infty) = 0 \quad (\text{II.17})$$

$$\text{Et :} \quad \int_{\mathbb{R}^3} \rho(r) = N_e \quad (\text{II.18})$$

La théorie de la fonctionnelle de la densité électronique a été développée en deux phases [Hohenberg-1964, Kohn-1965]. Que la puissance d'un système électronique puisse s'exprimer en fonction de sa densité. C'est en fait une vieille idée qui remonte principalement aux travaux de Thomas [25] et de Fermi [24]. Cette propriété, sur laquelle se base les techniques du calcul DFT, a été démontrée par Pierre Hohenberg et Walter Kohn (prix Nobel de chimie en 1998) [26-27].

L'utilisation de la densité électronique comme variable primaire a été utilisée pour décrire les caractéristiques du système. mais elle n'a obtenu de preuve que par la démonstration des deux théorèmes dits de Hohenberg et Kohn [28].

II.4.3. Les théorèmes de Hohenberg et Kohn :

Les fondements du formalisme de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) sont basés sur deux théorèmes essentiels qui furent énoncés et démontrés par **Hohenberg** et Kohn [29].

Théorème 01 :

Pour un potentiel extérieur donné et un nombre d'électrons fixé l'état fondamental pour un potentiel extérieur du système est le minimum global de la fonctionnelle $E[\rho(\vec{r})]$ et la densité qui minimise ce fonctionnel est la densité de l'état fondamental $\rho_0(\vec{r})$

$$\left[\frac{\partial E[\rho(\vec{r})]}{\partial \rho(\vec{r})} \right]_{\rho(\vec{r}) = \rho_0(\vec{r})} = 0 \quad (\text{II. 19})$$

La fonctionnelle $F[\rho(\vec{r})]$ est universelle pour n'importe quel système à plusieurs électrons. Si la fonctionnelle $F[\rho(\vec{r})]$ est connue alors il sera relativement facile d'utiliser le principe variationnel pour déterminer l'énergie totale et la densité électronique de l'état fondamental pour un potentiel extérieur donné.

Malheureusement le théorème de **Hohenberg et Kohn** ne donne aucune indication sur la forme de $F[\rho(\vec{r})]$.

Théorème 02 : La densité électronique $\rho_0(\vec{r})$ associée au niveau fondamental d'un système de N électrons en interaction dans un potentiel extérieur $V_{ext}(\vec{r})$ détermine de façon unique (à une

constante près) ce potentiel. De ce fait toutes les propriétés du système et en particulier l'énergie totale de l'état fondamental sont déterminées à partir de $\rho_0(\vec{r})$.

La fonctionnelle de l'énergie totale de l'état fondamental s'écrit comme suit :

$$E[\rho(\vec{r})] = F[\rho(\vec{r})] + \int \rho(\vec{r}) V_{ext}(\vec{r}) d\vec{r} \quad (II.20)$$

$\int \rho(\vec{r}) V_{ext}(\vec{r}) d\vec{r}$: représente l'interaction noyaux-électrons.

$F[\rho(\vec{r})]$: est une fonctionnelle de la densité $\rho(\vec{r})$ indépendante du potentiel externe $V_{ext}(\vec{r})$ elle contient les contributions cinétiques et coulombiennes à l'énergie.

$$F[\rho(\vec{r})] = T[\rho(\vec{r})] + V_{e-e}[\rho(\vec{r})] = T[\rho(\vec{r})] + E_H[\rho(\vec{r})] + E_{XC}[\rho(\vec{r})] \quad (II.21)$$

Ou :

$T[\rho(\vec{r})]$: est l'énergie cinétique du système électronique.

$V_{e-e}[\rho(\vec{r})]$: est le terme d'interaction électrons-électrons qui comprend l'énergie de Hartree $E_H[\rho(\vec{r})]$: (La répulsion coulombienne électron-électron) et l'énergie d'échange et de corrélation $E_{XC}[\rho(\vec{r})]$.

Cette fonctionnelle n'est pas connue de façon exacte car les expressions de l'énergie cinétique $T[\rho(\vec{r})]$ l'énergie d'échange et de corrélation $E_{XC}[\rho(\vec{r})]$ ne sont pas connues exactement.

II.4.4.L'équation de Kohn-Sham :

C'est en 1967, **Walter Kohn** et **Lu Sham** [30] proposent de ramener le problème à un système d'équations mono-électroniques pouvant être résolu de la même manière que la méthode Hartree-Fock. Kohn et Sham ont pensé qu'il était primordialement possible d'avoir une expression aussi précise pour le terme de l'énergie cinétique, ils ont introduit un développement supplémentaire qui consiste à remplacer le système réel interactif en un système fictif non interactif dont l'état fondamental est caractérisé en tout point par la même densité $\rho(\vec{r})$ celle du système d'électrons en interaction.

Pour ce système fictif, les théorèmes de Hohenberg et Kohn s'appliquent également. La fonctionnelle de la densité $F[\rho(\vec{r})]$ pour le système interactif peut être exprimée par l'expression suivante :

$$F[\rho(\vec{r})] = T_0[\rho(\vec{r})] + E_H[\rho(\vec{r})] + E_{xc}[\rho(\vec{r})] + V_{ext}[\rho(\vec{r})] \quad (II.22)$$

$T_0[\rho(\vec{r})]$: Le terme de l'énergie cinétique du gaz d'électrons non interagissant.

$E_H[\rho(\vec{r})]$: Le terme de Hartree.

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

$V_{ext}[\rho(\vec{r})]$: inclut l'interaction coulombienne des électrons avec les noyaux.

Le terme de Hartree et celui de l'énergie cinétique jouent un rôle important dans la description des états des électrons libres. La différence entre l'énergie cinétique réelle et celle des électrons non interagissant ainsi que la différence entre l'énergie d'interaction réelle et celle de Hartree sont prises en compte dans l'énergie d'échange et de corrélation $E_{xc}[\rho(\vec{r})]$.

L'équation de Schrödinger à résoudre dans le cadre de l'approche de Kohn et Sham est donnée de la forme suivante :

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m_e} \vec{\nabla}_i^2 + V_{eff}(\vec{r}) \right] \left[\varphi_i(\vec{r}) \right] = \varepsilon_i \left[\varphi_i(\vec{r}) \right], i = 1 \dots N \quad (II.23)$$

Où le potentiel effectif est estimé selon la formule suivante:

$$V_{eff} = V_{ext} + \int \frac{\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}' + V_{xc} \quad (II.24)$$

Le potentiel d'échange et de corrélation est donné par la fonctionnelle dérivée :

$$V_{xc}(\vec{r}) = \frac{\delta E_{xc}[\rho(\vec{r})]}{\delta \rho(\vec{r})} \quad (II.25)$$

Ainsi la densité électronique est définie par une somme de l'ensemble des orbitales occupées :

$$\rho(\vec{r}) = \sum_{i=1}^N |\varphi_i(\vec{r})|^2 \quad (II.26)$$

Dans l'expression du Hamiltonien de Kohn-Sham, la seule inconnue est la valeur de $V_{xc}[\rho]$.

Plus la connaissance de cette dernière sera précise, plus φ sera connue avec exactitude, plus l'énergie sera proche de l'énergie exacte, cela implique qu'il est nécessaire de trouver une

expression pour le terme d'échange et de corrélation qui se rapproche plus en plus de l'expression exacte.

II.4.5. Solution de l'équation Kohn-Sham :

La solution des équations de Kohn et Sham nécessite un choix d'une base pour les fonctions d'ondes que l'on peut prendre comme une combinaison linéaire d'orbitales appelées orbitales de Kohn-Sham (KS) qui peuvent être écrites sous la forme suivante :

$$\varphi_i(\vec{r}) = \sum C_{ij} \varphi_j(\vec{r}) \quad (II.27)$$

Où

Les $\varphi_j(\vec{r})$ sont les fonctions de base et les C_{ij} sont les coefficients de développement.

La résolution des équations de Kohn et Sham se résume à la détermination des coefficients C_{ij} pour les orbitales occupées qui sont censées à minimiser l'énergie totale. La résolution des équations de KS en fonction des points de haute symétrie de la première Zone de Brillouin permet de simplifier les calculs.

II.4.6. Les différents types d'approximation de la E_{xc} :

Il existe de nombreuses approximations de la fonctionnelle d'échange-corrélation E_{xc} . Pour cela, trois classes de fonctionnelles sont disponibles. Comme nous avons dit, tous les termes de l'énergie et leur potentiel associé peuvent être évalués, sauf celui d'échange et de corrélation présentent la principale difficulté de la DFT. Il faut alors avoir recours à une approximation pour l'évaluer.

II.4.6.1. L'approximation de la densité locale (LDA) :

L'approximation LDA est l'approximation la plus simple qui présente la continuité de la démarche de Kohn et Sham. L'idée de LDA est de considérer le potentiel d'échange-corrélation comme une quantité locale définie en un point r , dépendant faiblement des variations de la densité autour de ce même point r . L'approximation LDA consiste à considérer la densité comme étant équivalente à celle d'un gaz d'électrons homogène. Elle varie lentement en fonction de la coordonnée r_1 . Le système est assimilé à un nuage d'électrons de densité constante fluctuant assez lentement à l'intérieur du système étudié, alors on suppose qu'elle est localement uniforme. L'énergie d'échange-corrélation s'exprime selon l'équation suivante :

$$E_{XC}^{LDA}[\rho(\vec{r})] = \int E_{XC}^{LDA}[\rho(\vec{r})]\rho(\vec{r}) \quad (II.28)$$

Où : $E_{XC}^{LDA}[\rho(\vec{r})]$ désigne l'énergie d'échange-corrélation pour un gaz homogène d'électrons de densité ρ .

$$V_{XC}^{LDA}(\vec{r}) = \frac{\delta(\rho(\vec{r})E_{XC}^{LDA}[\rho(\vec{r})])}{\delta\rho(\vec{r})} : \text{Le potentiel d'échange-corrélation lui correspondant} \quad (II.29)$$

Enfin, le terme $E_{XC}^{LDA}[\rho(\vec{r})]$: de la relation (II.25) peut être approximé par une somme de deux contribution.

Un correspondant au terme d'échange l'autre au terme de corrélation :

$$E_{XC}^{LDA}[\rho(\vec{r})] = \varepsilon_X^{LDA}[\rho(\vec{r})] + \varepsilon_C^{LDA}[\rho(\vec{r})] \quad (II.30)$$

Où :

$\varepsilon_X^{LDA}[\rho(\vec{r})]$: Fonctionnelle d'échange.

$\varepsilon_C^{LDA}[\rho(\vec{r})]$: Fonctionnelle de corrélation.

Où le terme d'échange, terme dit < d'échange de Dirac > est donné par [20] :

$$\varepsilon_X^{LDA}[\rho(\vec{r})] = -\frac{3}{4} \left(\frac{3}{\pi} \rho(\vec{r}) \right)^{1/3} \quad (II.31)$$

II.4.6.2. L'approximation de la densité locale de spin (LSDA) :

Pour les systèmes magnétiques où le spin électronique Khon et Sham ont utilisé LSDA introduit un degré de liberté supplémentaire et la LDA doit être alors étendue à LSDA, pour tenir en compte de l'énergie d'échange et corrélation. Il faut distinguer les deux électrons de même énergie, où l'énergie d'échange et de corrélation est fonctionnelle pour les deux densités de spin : haut et bas à savoir $p\uparrow$ et $p\downarrow$ qui désignent respectivement les densités d'électrons associés aux états de spin up ($\uparrow$) et down ($\downarrow$).

$\varepsilon_{XC}[p\uparrow(r), p\downarrow(r)]$: L'énergie d'échange et corrélation par particule d'un gaz d'électron homogène.

En général, les approximations LDA et LSDA donnent des bons résultats pour décrire les propriétés structurales, c.-à-d. qu'elle permet de déterminer les variations d'énergie avec la

structure cristalline bien qu'elle surestime l'énergie de cohésion, aussi concernant le paramètre de maille pour la majorité de solides et de bonnes valeurs des constantes élastiques comme le module de compressibilité isotrope. Mais ce modèle reste insuffisant dans les systèmes inhomogènes.

II. 4.6.3. L'approximation du gradient généralisé :

Dans le cadre de la GGA [31], la contribution de chaque unité de volume à l'énergie d'échange-corrélation du système ne dépend pas seulement de la densité locale au sein de son volume, mais également de la densité au sein des autres volumes voisins. L'énergie d'échange-corrélation sera donc exprimée en fonction de la densité électronique mais aussi du gradient de celle-ci :

$$E_{xc}^{GGA}[\rho(r)] = \int F_{xc}^{GGA}[\rho(r), \nabla\rho(r)] d^3r \quad (II.32)$$

Où :

f_{xc}^{GGA} est une fonctionnelle de la densité locale et son gradient dépendante de la densité électronique et de son gradient. L'approximation GGA donne des meilleurs résultats pour les énergies totales, les énergies de cohésion.

II.4.6.4. L'approximation EV-GGA :

Cette nouvelle forme dite : (EV-GGA)[32] s'avère meilleur pour le calcul du gap, La lacune majeur dans les deux approximations (GGA et LDA) est l'estimation de la valeur du gap énergétique, qui est essentiellement due au terme de corrélation qui est jugé trop simple, et pour corriger cette lacune, Engel et Vosko [33] ont montré que la GGA ne s'améliore pas sur l'expansion du second ordre du gradient généralisé due la plupart du temps à l'annulation des erreurs locales, d'où la correction apportée au terme de corrélation, on mixons le second ordre du gradient généralisé avec le terme exacte de corrélation de Hartree-Fock. Mais malheureusement elle demeure pauvre si on s'intéresse aux calculs de l'énergie fondamental en fonction des paramètres structuraux.

II.4.6.5. L'approximation de Becke et Johnson modifiée (mBJ) :

Trani et Blaha[34] ont testé le potentiel d'échange proposé par Becke et Johnson (BJ) [35] qui a été conçu pour la reproduction de la forme du potentiel d'échange exacte c.-à-d. le potentiel effectif optimisé (PEO) «the optimized effective potential (OEP)». Une nouvelle version du

potentiel d'échange, proposée pour la première fois par Becke et Johnson [36] et a été récemment publiée par Tarn et Blaha [37]. Ils ont constaté que l'utilisation du potentiel BJ combiné au potentiel de corrélation de la LDA donne, toujours, des énergies de gap sous-estimées. Afin d'améliorer ces résultats, Tran et Blaha [38] ont introduit une simple modification sur le potentiel BJ original et ont obtenu un bon accord avec d'autres approches (à cause de leur grande auto-cohérence) telles que les fonctionnelles hybrides [39, 40, 41] et la méthode GW [42, 43, 44]. La forme de la version modifiée de la fonctionnelle de Becke et Johnson [37] est comme suit :

$$U_{x,\sigma}^{mBj}(r) = cU_{x,\sigma}^{BR}(r) + \left\{ (3c - 2) \frac{1}{\pi} \sqrt{\frac{5}{12}} \sqrt{\frac{2t_{\sigma}(r)}{\rho_{\sigma}(r)}} \right\} \quad (II.33)$$

Où :

$$\rho_{\sigma}(r) = \sum_{i=1}^{n\sigma} |\Psi_{i,\sigma}|^2 : \text{la densité des électrons} \quad (II.34)$$

$$t_s(r) = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{n\sigma} |\Psi_{i,\sigma}^* \nabla \Psi_{i,\sigma}|^2 : \text{la densité de l'énergie cinétique} \quad (II.35)$$

$U_{x,\sigma}^{BR}(r) = -\frac{1}{b_{\sigma}(r)} \left[1 - e^{x_{\sigma}(r)} - \frac{1}{2} x_{\sigma}(r) e^{-x_{\sigma}(r)} \right]$: est le potentiel de Becke-Roussel (BR) [45] qui a été proposé pour modéliser le potentiel coulombien créé par le trou d'échange. L'indice σ est la notation de spin.

Le terme x_{σ} dans l'équation (II.32) a été déterminé à partir de $\rho_{\sigma}(r)$, $\nabla \rho_{\sigma}(r)$, $\nabla^2 \rho_{\sigma}(r)$ et $t_{\sigma}(r)$.

Tandis que le terme b_{σ} a été calculé en utilisant la relation suivante :

$$b_{\sigma} = \left[\frac{x_{\sigma}^3 e^{-x_{\sigma}}}{(8\pi\rho_{\sigma})} \right]^{1/3} \quad (II.36)$$

Le potentiel de Becke-Roussel proposé ici est à peu près équivalent au potentiel de Slater utilisé dans Beck et Johnson [46]. La modification principale se trouve au niveau de l'apparition du paramètre c dans la formule de la fonctionnelle. Notons que si on prend $c=1$ on retombe sur la fonctionnelle de Becke et Johnson [34]. Ce paramètre a été choisi pour dépendre linéairement de la racine carrée de la moyenne $\frac{|\nabla \rho(r)|}{\rho(r)}$

La forme proposée pour c est la suivante :

$$C = \alpha + \beta \left(\frac{1}{V_{cell}} \int \frac{|\nabla \rho(r')|}{\rho(r')} d^3 r' \right)^{1/2} \quad (II.37)$$

α et β sont des paramètres ajustables :

$\alpha = -0.012$ (sans dimension) et $\beta = 1.023 \text{ Bohr}^{1/2}$

et V_{cell} : est le volume de la maille élémentaire.

II.4.6.6. Les autres approximations :

En 1951, Slater [22] propose une formule pour déterminer l'énergie d'échange comme une fonctionnelle de la densité électronique ρ sous la forme suivante :

$$E_{X\alpha}[\rho] = -\frac{9}{4}\alpha \left(\frac{3}{4\pi}\right) \int \rho^{\frac{3}{4}}(\vec{r}) d\vec{r} \quad (II.38)$$

Où α est un paramètre ajustable qui prend des valeurs entre 0.7-0.8 [47] pour la plupart des atomes mais pour un gaz homogène il prend la valeur 1.5 exact.

Une autre approximation de Ceperley et Alder [48] consiste dans le fait que l'énergie d'échange est considérée comme étant l'énergie de Dirac:

$$E_X[\rho] = -C_x \rho(\vec{r})^{1/3} \quad \text{talque} \quad C_x = -\frac{3}{4} \left(\frac{3}{\pi}\right)^{\frac{1}{3}} \quad (II.39)$$

On trouve le potentiel d'échange :

$$V_X = -\frac{C_x}{3} \rho^{\frac{-2}{3}} \quad (II.40)$$

L'énergie de corrélation $\varepsilon_c[\rho]$ est paramétrée par Perdew et Zunger [49] par un calcul de Monte Carlo. Ainsi en posant :

$$r_s = \left(\frac{3}{4\pi\rho(\vec{r})}\right)^{1/3} \quad (II.41)$$

r_s : Le paramètre de séparation inter-électronique.

On peut définir selon la valeur de r_s , la relation de V_c comme suit :

$$V_c = \begin{cases} 0.03 \ln(r_s) - 0.0583 + 0.0012 r_s \ln(r_s) - 0.084 r_s & r_s < 1 \\ -0.01423 \frac{1 + 1.2284\sqrt{r_s} + 0.444 r_s}{(1 + 1.0529\sqrt{r_s} + 0.3334)^2} r_s & r_s \geq 1 \end{cases} \quad (II.42)$$

En plus, Hedin et Lundqvist [50] formulent une approximation plus utilisée, pour déterminer chaque terme (d'échange et de corrélation) séparément. Le terme d'échange est donné par :

$$\varepsilon_X = \frac{-3e^2}{4\pi} (3\pi^2 \rho)^{\frac{1}{3}} = \frac{-3e^2}{4\pi a r_s} \quad (II.43)$$

Où r_s : est le paramètre d'un gaz d'électrons vérifiant la condition.

$$\frac{3\pi}{4} (r_s a_B)^3 = \frac{1}{\rho} \quad (II.41) \text{ Alors, le terme du potentiel d'échange s'écrit sous la forme :}$$

$$V_X(r_s) = \varepsilon_X(r_s) - \frac{r_s}{3} \cdot \frac{d\varepsilon_X(r_s)}{dr_s} = \frac{3}{4} \varepsilon_X(r_s) \quad (II.44)$$

Le terme d'énergie de corrélation exprime par Hedin-Lunqvist est donné par:

$$\varepsilon_C(r_s) = -\frac{ce^2}{2} \left[\left(1 + x^2\right) \log\left(1 + \frac{1}{x}\right) + \frac{x}{2} - x^2 - \frac{1}{3} \right] \quad (II.45)$$

$$\text{Ou } C=0.045 \quad \text{et} \quad x = \frac{r_s}{21}$$

Le terme du potentiel de corrélation s'écrit sous la configuration :

$$V_C(r_s) = \varepsilon_C(r_s) - \frac{r_s}{3} \cdot \frac{d\varepsilon_C(r_s)}{dr_s} = \frac{ce^2}{2} \log\left(1 + \frac{1}{x}\right) \quad (II.46)$$

II. 4. 6. 7.L'auto-cohérence dans les calculs :

La résolution des équations de Kohn-Sham pour les points de haute symétrie dans la première zone de Brillouin permet de simplifier les calculs. La résolution de ces équations se fait lors d'une manière itérative en utilisant un cycle d'itération auto-Cohérent présenté par l'organigramme de la **Figure II.1**. On commence par une densité d'essai ρ_{in} pour la première itération. Typiquement on utilise une superposition des densités atomiques puis on calcule la matrice de (K-S), et en résolvant les équations pour les coefficients d'expansion pour obtenir les orbitales de (K-S), à cette étape, en calculant la nouvelle densité ρ_{out} . Si la densité ou l'énergie a beaucoup changé (critère de convergence), on retourne à la première étape, et en mélangeant les deux densités de charge ρ_{in} et ρ_{out} de la manière suivante :

$$\rho_{in}^{i+1} = (1 - \alpha) \rho_{in}^i + \alpha \rho_{out}^i \quad (II.47)$$

i: représente l'ième itération.

α : Un paramètre de mélange (mixage). Ainsi la procédure itérative peut être poursuivie jusqu'à ce que la convergence soit réalisée [51]. On peut représenter cette procédure par le schéma ci-dessous

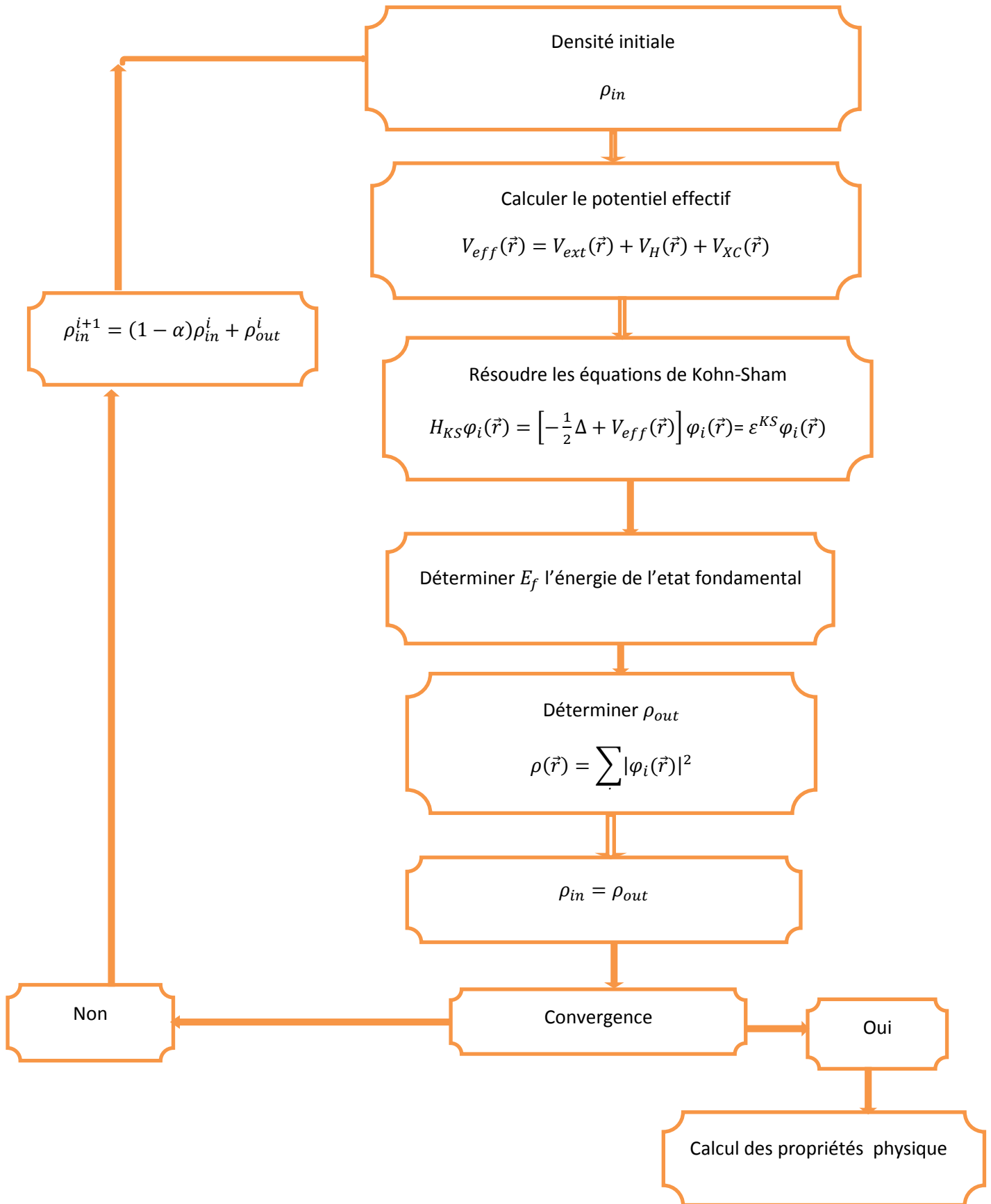


Figure II.1: L'organigramme du calcul self consistant de la théorie de la fonctionnelle de la densité.

Reference:

- [1] Schrödinger, E., Quantization as a Problem of Proper Values (Part I), Ann. Phys. (1926).
- [2] Born, J.R. Oppenheimer, Ann. phys, 87, 457 (1927) .
- [3] C.J. Cramer, "Essentials of Computational Chemistry Theories and Models ", ed. John Wiley & Sons Ltd (2nd ed), pp. 1-596 (2004).
- [4] D.R. Hartree, Proc. Cambridge Philos. Soc, 24, pp. 89-110 (1928).
- [5] S. Matar, Institut de chimie de matière condensée du Bordeaux (2004).
- [6] V. Fock, Z. Phys, 61, pp. 126-148 (1930).
- [7] F.D. Murnaghan, Proc. Natl. Acad. Sci. USA, 30, pp. 244-247 (1944).
- [8] S. Cottenier, "Density Functional Theory and the Family of (L) APW-methods: a step-by-step introduction", ed. Ghent University Technologiepark, Belgium (1st ed), 1-77 (2002).
- [9] X. Blase, "DFT- les fondements ", Ecole Semat (2000).
- [10] R.M. Martin, "Electronic Structure", ed. Cambridge university press, pp. 1-618 (2004).
- [11] R. Pollet, " Théorie de la Fonctionnelle de la Densité ", Cours M2, Université Paris- sud 11, 1-35 (2007).
- [12] C.J. Cramer, "Essentials of Computational Chemistry Theories and Models ", ed. John Wiley & Sons Ltd (2nd ed), pp. 1-596 (2004).
- [13] M.L. Doublet, Les Méthodes Corrélatées de la Chimie Quantique Hartree Fock et DFT, Qalern (1999).
- [14] O.K. Andersen, Phys. Rev, B41, pp. 7892-7895 (1990).
- [15] C. Kittel, " Physique de l'Etat Solide ", ed. Dunod (8^e ed), pp. 1-640 (2007).
- [16] J.A. White and D.M. Bird, Phys. Rev. B. 50. 4954. 1994.
- [17] E. Fermi, Z. Phys. 48, 73 (1928).
- [18] P. Hohenberg and W. Kohn, Phys. Rev 136, 864 (1964).
- [19] Thomas, L.H., The calculation of atomic fields, Math. Proc. Camb. Philos. Soc. 23 05 (1927) 542.
- [20] Fermi, E., Eine statistics, Phys. 48 1-2 (1928) 73.
- [21] Dirac, P.A.M., Note on Exchange Phenomena in the Thomas Atom, Math. Proc. Camb. Philos. Soc. 26 3 (1930) 376.
- [22] Slater, J.C., A Simplification of the Hartree-Fock Method, Phys. Rev. 81 3 (1951) 385.
- [23] Hohenberg, P., Kohn, W., Inhomogeneous Electron Gas, Phys. Rev. 136 3B (1964) B864.
- [24] E. Fermi, Z. Phys. 48 (1928) 73.

- [25] P. Hohenberg et W. Kohn, Phys. Rev. 136 (1964) 864.
- [26] L.H. Thomas, Proc. Cambridge Philos. Soc. 23, 542 (1927) .
- [27] M. Born, R. Oppenheimer, Ann. Physik, 84, (1927) 457.
- [28] E. Fermi, Z. Phys. 48, 73 (1928).
- [29] P. Hohenberg et W. Kohn, Phys. Rev. B 136 (1964) 864.
- [30] W. Kohn and L.J. Sham, Phys. Rev. B 140, pp. 1133-1138 (1965)
- [31] P. A. M. Dirac, "Note on exchange phenomena in the Thomas -Fermi atom" Proc
- [32] J. P. Perdew, Y. Wang, Phys. Rev. B 45, 13244 (1992).
- [33] E. Engel, S. H Vosko, Phys. Rev. B 47, 20 (1993)
- [34] F. Tran and P. K. Schwars, J. Phys. Condens. Matter 19 (2007) 196208.
- [35] A. D. Becke and E. R. Johnson, J. Chem. Phys. 124 (2006) 221101
- [36] Becke A. D. and Johnson E. R., J. Chem. Phys. 124 (2006) 221101.
- [37] F. Tran and P. Blaha, Phys. Rev. Lett. 102 (2009) 226401.
- [38] J. Heyd, J. E. Peralta, G. E. Scuseria and R. L. Martin, J. Chem. Phys. 123 (2005) 174101
- [39] Paier, Marsman M, Hummer K, Kresse G, Gerber I C and Angyan J G, J. Chem. Phys. 124 (2006) 154709.
- [40] Aulbur W G, Stadele M, and Gorling A, Phys. Rev. B 62 (2000) 7121.
- [41] Faleev S V, Schilfgaarde M V and Kotani T, Phys. Rev. Lett. 93 (2004) 126406.
- [42] Shishkin M, Marsman M and Kresse G, Phys. Rev. Lett. 99 (2007) 246403.
- [43] Becke A. D. and Roussel M. R., Phys. Rev. A 39 (1989) 3761.
- [44] A. D. Becke and E. R. Johnson, J. Chem. Phys. 124. 221101 (2006)
- [45] F. Tran and P. K. Schwars, J. Phys. Condens. Matter 19 (2007) 196208.
- [46] Slater, J.C., A Simplification of the Hartree-Fock Method, Phys. Rev. 81 3 (1951) 385
- [47] Gáspár, R., The Hellmann-Feynman theorem and the correlation energy, Acta Phys. Acad. Sci. Hung. 16 2 (1963) 169.
- [48] Ceperley, D.M., Alder, B.J., Ground State of the Electron Gas by a Stochastic Method, Phys. Rev. Lett. 45 7 (1980) 566.
- [49] Perdew, J.P., Zunger, A., Self-interaction correction to density-functional approximations for many-electron systems, Phys. Rev. B 23 10 (1981) 5048.
- [50] Hedin, L., Lundqvist, B.I., Explicit local exchange-correlation potentials, J. Phys. C Solid State Phys. 4 14 (1971) 2064.
- [51] E. Fermi, Z. Phys. 48, 73 (1928).

Chapitre III :

Les méthodes de calculs

III.1. Introduction :

Il existe plusieurs méthodes de calcul des propriétés des solides et leurs points communs la résolution de l'équation de Kohn et Sham de façon auto cohérente. Cette dernière est l'origine de plusieurs méthodes numériques, parmi ces méthodes qui sont utilisées dans le calcul ab-initio (les méthodes des premiers principes), la méthode des Ondes Planes Augmentées linéarités à Potentiel Total (FP-LAPW) qui permet de gagner plusieurs ordres de grandeur dans le temps de calcul ; ces différents types de la méthode LAPW seront présentés dans les paragraphes suivants. Il existe plusieurs méthodes de calcul pour déterminer les propriétés des solides, ces méthodes sont classées en trois catégories selon les données utilisées (des résultats expérimentaux ou des données fondamentales)

- Les méthodes empiriques sont à l'origine des résultats expérimentaux obtenus.
- Les méthodes semi-empiriques sont des techniques qui résolvent approximativement l'équation de Schrödinger pour les systèmes à plusieurs électrons dans lesquelles les calculs nécessitent des résultats purement expérimentaux et des données fondamentales, c'est-à-dire les méthodes semi-empiriques utilisent des données ajustées sur des résultats expérimentaux afin de simplifier les calculs.
- Les méthodes ab-initio pour lesquelles les calculs nécessitent seulement des données fondamentales.

III.2. La méthode des ondes planes (APW) :

Historique de la méthode des Ondes Planes Augmentées (APW) : À la recherche d'une base qui emploie des fonctions autres que les ondes planes, Slater n'a stipulé que la solution de l'équation de Schrödinger pour un potentiel constant est une onde plane, tandis que pour un potentiel sphérique c'est une fonction radiale. En 1937, Slater expose la méthode des Ondes Planes Augmentées (APW) dans son article [1, 2] dans laquelle, il a supposé qu'au voisinage du noyau atomique le potentiel et les fonctions d'onde sont similaires à ceux que dans un atome isolé. Certainement, ils varient fortement (le potentiel et les fonctions d'onde) sous le format semi-sphériques, les électrons qui sont loin du noyau sont considérés comme étant libres, d'où leur comportement est représenté par des ondes planes. La méthode APW est basée sur l'approximation « Muffin-tin » pour décrire le potentiel cristallin qui s'appelle le potentiel « Muffin-Tin » [3].

Principe de la Méthode des Ondes Planes Augmentées (APW) : Selon cette approximation, la cellule unitaire se divise en deux régions, un schéma illustratif est représenté dans la **Figure III.1**.

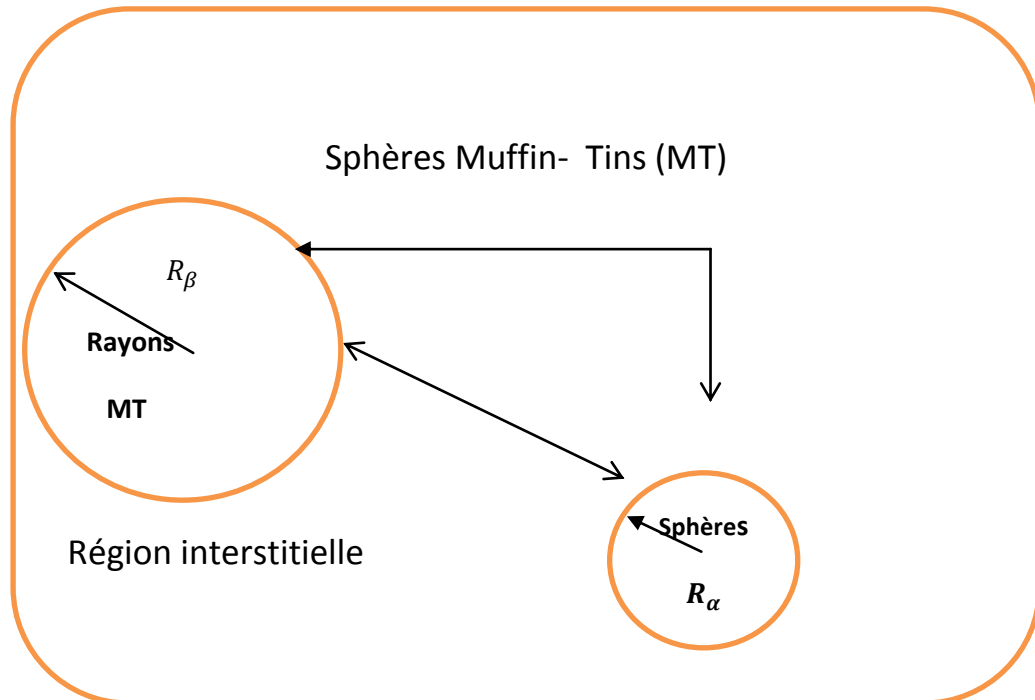


Figure III.1 : Répartition de la cellule unitaire, une région interstitielle et des régions sphériques : les sphères Muffin-Tin α et β de rayons Muffin-Tin R_α et R_β , respectivement.

- Dans cette figure, La première région décrit les sphères appelées les sphères « Muffin-tin » [1] qui ne se chevauchent pas et qui sont centrées sur chaque atome α de rayon R_α (les sites atomiques) dans lesquels les solutions radiales de l'équation de Schrödinger sont employées.
- La seconde décrit la région interstitielle qui couvre tous l'espace résiduel non occupé par les sphères (voir la figure (II.1)), où le potentiel est lisse et continue qui se varie très lentement.

Dans laquelle, deux catégories de bases appropriées sont utilisées :

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

Les deux régions sphérique et interstitielle sont définies par les fonctions d'ondes $\varphi_I(\vec{r})$ et $\varphi_S(\vec{r})$ qui sont écrites sous la forme suivante :

$$\varphi(\vec{r}) \begin{cases} \varphi_I(\vec{r}) = \frac{1}{\Omega^{\frac{1}{2}}} \sum_G C_G e^{i(\vec{K}+\vec{G}) \cdot \vec{r}} & r > R_\alpha \\ \varphi_S(\vec{r}) = \sum_{lm} A_{lm} U_s^\alpha(r, E_l) Y_{lm}(r) & r < R_\alpha \end{cases} \quad (III.1)$$

$\varphi(\vec{r})$: La fonction d'onde.

Ω : Le volume de la cellule unitaire de simulation.

$U_s^\alpha(r, E_l)$: La fonction radiale.

$Y_{lm}(r)$: L'harmonique sphérique.

C_G, A_{lm} : Les coefficients du développement en ondes planes et en harmonique sphérique.

$\vec{K}$: Le vecteur d'onde dans la première zone irréductible de Brillouin (ZB).

$\vec{G}$: Le vecteur du réseau réciproque.

$\vec{r}$: Les positions à l'intérieur des sphères α et β

$R_\alpha R_\beta$: Les sphères Muffin tin α et β .

La fonction $U_l^\alpha(r)$ est une solution régulière de l'équation de Schrödinger valable dans la partie radiale, elle s'écrit sous la forme suivante :

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

Dans cette équation, $V(r)$ est la composante sphérique du potentiel Muffin-Tin et E_l est l'énergie de linéarisation. Les fonctions radiales définies par l'équation (III.2) sont orthogonales à n'importe quel état propre du cœur, où cette orthogonalité sera disparue à la limite de sphère [4] comme le montre l'équation de Schrödinger suivante :

$$(E_2 - E_1) r U_1 U_2 = U_2 \frac{d^2 r U_1}{dr^2} - U_1 \frac{d^2 r U_2}{dr^2} \quad (III.3)$$

Où U_1 et U_2 sont des solutions radiales pour les énergies E_1 et E_2 , respectivement. Le recouvrement est construit par l'utilisation de l'équation (III.3) en l'intégrant par partie.

Slater justifie le choix particulier de ces fonctions en notant que :

- Les fonctions radiales sont des solutions dans le cas d'un potentiel sphérique, lorsque E_l est une valeur propre.
- Les ondes planes sont des solutions de l'équation de Schrödinger lorsque le potentiel est constant.

Cette approximation est très bonne pour les matériaux à structure cubiques à faces centrées, et de moins en moins satisfaisante lorsque la diminution de la symétrie d'un matériau. Pour assurer la continuité de la fonction $\varphi(r)$ à la surface de la sphère MT, il fallait que les coefficients A_{lm} doivent être développés en fonction des coefficients C_G ceux des ondes planes existantes dans les régions interstitielles. Après quelques calculs algébriques, le résultat de A_{lm} est :

$$A_{lm} = \frac{4\pi i'}{\pi^2 U_l(R_\alpha)} \sum_G C_G j_l(|k + g|R_\alpha) Y_{lm}^*(K + G) \quad (III.4)$$

Les coefficients A_{lm} sont déterminés en fonction des ondes planes C_G .

E_l (Les paramètres d'énergie). Les fonctions individuelles sont étiquetées par G , qui deviennent ainsi compatibles avec les fonctions radiales à l'intérieure des sphères, donc on obtient des Ondes Planes Augmentées (APWs).

Où les j_l sont les fonctions sphériques de Bessel provient de la surface des sphères Muffin-Tin. [3]. À partir de cette équation (III.4). Les fonctions **APWs** sont des solutions de l'équation de Schrödinger dans les sphères, mais seulement pour l'énergie E_l ; en conséquence, l'énergie E_l doit être égale à celle de la bande d'indice G , ceci signifie que les bandes d'énergie (pour un point k)

ne peuvent pas être obtenu par une simple diagonalisation, en revanche, est nécessaire de traiter le déterminant séculaire comme une fonction de l'énergie.

La méthode **APW** qui est déjà construite représente quelques difficultés de calcul, dont celles liées au problème de l'asymptote, car les coefficients donnés par l'équation (II.5) contiennent le terme $U_l(R_\alpha)$ qui apparaît au dénominateur de l'équation mentionnée.

Il est donc possible de trouver des valeurs de l'énergie pour lesquelles la valeur $U_l(R_\alpha)$ s'annule à la limite de la sphère, c'est la définition du problème de l'asymptote. En conséquent, les calculs deviennent plus en plus compliqués quand les bandes apparaissent au voisinage de l'asymptote.

Afin de surmonter ce problème, plusieurs modifications à la méthode APW ont été apportées, notamment celles proposées par **Keeling [4]** et par **Andersen [5]**.

III.3. La méthode des ondes planes augmentées linéarisées (LAPW) :

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

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

$$\left(-\frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} + V(r) - E_l \right) r \dot{U}_l(r) = r U_l(r) \quad (\text{III.5})$$

Ces fonctions radiales $\dot{U}_l$ et U_l assurent à la surface de la sphère MT, la continuité avec les ondes planes de l'extérieur. Alors, les fonctions d'onde ainsi augmentées deviennent les fonctions de bas (LAPW) de la méthode FP-LAPW :

$$\varphi(\vec{r}) = \begin{cases} \sum_{lm} [A_{lm} U_l(r) + B_{lm} \dot{U}_l(r)] Y_{lm}(r) & r < r_0 \\ \frac{1}{\Omega^2} \sum_G C_G e^{i(\vec{K} + \vec{G}) \cdot \vec{r}} & r > r_0 \end{cases} \quad (\text{III.6})$$

Où :

A_{lm} : sont des coefficients correspondant à la fonction $U_l(r)$.

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

Les fonctions (FP-LAPW) sont des ondes planes uniquement dans les zones interstitielles comme dans la méthode APW. Les fonctions radiales peuvent être développées au voisinage de E_l [6] comme suit :

$$U_l(E, r) = U_l(E_l, r) + (E - E_l) \dot{U}_l(E_l, r) + O((E - E_l)^2) \quad (\text{III.7})$$

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

La méthode FP-LAPW assure ainsi la continuité de la fonction d'onde à la surface de la sphère MT. Mais avec une erreur sur les fonctions d'onde de l'ordre de $O(E - E_l)^2$ et une autre sur l'énergie de bande de l'ordre $O(E - E_l)^4$ [7]. Nous pouvons obtenir toutes les bandes de valence dans une grande région d'énergie par un seul E_l . Dans le cas de l'impossibilité, on divise la fenêtre énergétique en deux parties.

III.4. Principe de la méthode des ondes planes augmentées linéarisées (FP-LAPW) :

Pour un cristal, l'espace est divisé en deux régions : la première région est la sphère de Muffin tin, et la deuxième, c'est l'espace restant qui représente la région interstitielle. La fonction de base de la méthode (FP-LAPW) possède des ondes planes dans la région interstitielle et harmoniques sphériques dans les sphères [8].

La méthode dite des ondes planes augmentées ou APW a été introduite par Slater [7], reprise ensuite par Andersen [9], elle a été améliorée et transformée en une nouvelle méthode linéaire appelée la méthode LAPW. Dans cette dernière le potentiel à la surface de la sphère « Muffin-Tin » (MT) est continu et prend la forme suivante [10] :

$$V(r) \begin{cases} \sum_{lm} V_{lm}(r) Y_{lm}(r) & \text{à l'intérieure de la sphère} \\ \sum_K V_K e^{iKr} & \text{à l'extérieure de la sphère} \end{cases} \quad (\text{III.8})$$

Ceci est à l'origine du nom de la méthode. La méthode FP-LAPW appartient aux méthodes dites tout-électrons qui tiennent compte du fait que les électrons interagissent fortement et on ne peut par conséquent omettre l'effet d'aucun d'entre eux. Il faut alors chercher une méthode qui permet de résoudre les équations de Kohn-Sham tout en gardant le potentiel total et en traitant la totalité des électrons. La méthode APW étant le parent direct de la FP-LAPW, nous jugeons nécessaire et naturel de bien comprendre en quelle consiste.

III.4.1. Choix de E_l et E_0 :

Pour éviter le risque de confondre les états de semi-cœur avec les états de valence à cause de la non orthogonalité de quelques états du cœur, la méthode FP-LAPW exige un bon choix de E_l et par conséquent on est obligé de changer la valeur E_l à chaque fois.

Malheureusement, cette solution n'est pas disponible dans tous les cas, donc on prend un rayon de la sphère approprié (quand on prend un rayon de la sphère MT petit, ce choix n'est pas possible parce qu'il n'est pas possible de décrire un atome très proche du noyau. De même si on prend un rayon de la sphère MT grand la fonction d'onde n'est pas adéquate pour décrire la région plus loin du noyau). Donc pour obtenir des calculs précis et de bons résultats de la structure électronique on est obligé de régler la valeur $R_0^* G_{max}$ qui est pratiquement comprise entre 7 et 9 ($7 < R_0^* G_{max} < 9$)

III.4.2. Constructions des fonctions radiales :

Dans la méthode FP-LAPW, les fonctions de base sont des ondes planes dans la zone interstitielle et des fonctions radiales à l'intérieur des sphères avec la condition que les coefficients a_{lm} et b_{lm} qui satisfont aux conditions aux limites. Les conditions aux limites fournissent un moyen simple pour la détermination du cutoff du moment angulaire l_{max} et pour la représentation du G_{max} des ondes planes dans la sphère pour un rayon R_{MT} . Une stratégie raisonnable consiste à choisir ces cutoff, tels que $R_{MT} G_{max} = l_{max}$ ce qui est réalisé en pratique. Puisque les calculs FP-LAPW sont généralement très convergents pour $R_{MT} G_{max}$ dans la gamme 7.5-9, ceci est un résultat de la valeur de $\max l_{max} \approx 8$

- Les fonctions radiales $U(r)$ et leurs dérivées $\dot{U}(r)$ sont continuées à la limite de la sphère, et dans la région interstitielle sont des ondes planes.

III.4.3. Résolution de l'équation de Poisson :

Le potentiel utilisé dans les équations de Kohn et Sham contient le terme d'échange et de corrélation, et le terme coulombien $V_C(r)$. Ce dernier est la somme du potentiel de Hartree $V_H(r)$ et du potentiel nucléaire. $V_C(r)$ est déterminé par l'équation de Poisson à partir de la densité de charge (électronique et nucléaire):

$$\nabla^2 V_C(r) = 4\pi\rho(r) \quad (\text{III.9})$$

L'intégration de cette équation est seulement possible dans l'espace réciproque. La méthode de résolution dite de la « pseudo-charge » due à Hamann [11] et Weinert [12] est basée sur deux observations :

- 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.
- La densité de charge est continue et varie lentement dans la région interstitielle et beaucoup plus rapidement dans les sphères.

$$\rho(r) = \sum_G \rho(G) e^{iG \cdot r} \quad (\text{III .10})$$

et les ondes planes $e^{iG \cdot r}$ sont calculées à partir de la fonction de Bessel J_l

$$\int_0^R r^{l+2} J_l(\vec{G}\vec{r}) d\vec{r} = \begin{cases} R^{l+3} \frac{J_l(\vec{G}\vec{r})}{Gr} G \neq 0 \\ \frac{R^3}{3} \sigma_{l,0} G = 0 \end{cases} \quad (\text{III .11})$$

Donc :

$$e^{i\vec{G}\vec{r}} = 4\pi e^{i\vec{G}\vec{r}_\alpha} \sum_{lm} i^l J_l(|\vec{G}| |\vec{r} - \vec{r}_\alpha| Y_{lm}^*(\vec{G}) Y_{lm}(\vec{r} - \vec{r}_\alpha)) \quad (\text{III .12})$$

Où r : est la coordonnée radiale.

r_α : est la position de la sphère α .

Le potentiel coulombien devient :

$$V_c(\vec{G}) = \frac{4\pi\rho(\vec{G})}{G^2} \quad (\text{III .13})$$

En intégrant l'équation (III .9) on trouve :

$$V_{PW} = \sum_{lm} V_{lm}^{PW}(r) Y_{lm}(r) = \sum_V V_V^{PW}(r) K_v(r) \quad (\text{III .14})$$

Où V_{PW} : Le potentiel interstitiel.

Soit : $K_v(r) = \sum_m C_{lm} Y_{lm}(r)$ on peut déterminer le potentiel à l'intérieur de la sphère (MT) par l'utilisation de fonction de Green.

$$V_V(r) V_{lm}^{PW}(r) \left[\frac{r}{R} \right] + \frac{4\pi}{2l+1} \begin{cases} \frac{1}{r^{l+1}} \int_0^x dr' r'^{l+2} \rho_v(r') + r^l \int_x^R dr' r'^{l-1} \rho_v(r') \\ - \frac{r^l}{R^{2l+1}} \int_0^R dr' r'^{l+2} \rho_v(r') \end{cases} \quad (\text{III.15})$$

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

III.5. La méthode LAPW+LO :

Une orbitale locale est définie pour un '*l*' et un '*m*' donnés et également pour un atome donné (dans la cellule unitaire, tous les atomes équivalents et inéquivalents étant considérés). Ces orbitales locales peuvent également être utilisées au-delà d'un traitement des états de semi-cœur pour améliorer la base vis-à-vis des bandes de conduction. Le développement de la méthode LAPW en orbitales locales consiste à modifier les orbitales de sa base pour éviter l'utilisation de plusieurs fenêtres, en utilisant une troisième catégorie de fonctions de base. Le principe est de traiter l'ensemble des bandes à partir d'une seule fenêtre d'énergie. Singh [13] a donné ces orbitales, notées « LO » sous forme d'une combinaison linéaire de deux fonctions radiales correspondant à deux énergies différentes et de la dérivée de l'une des de ces fonctions par rapport à l'énergie:

$$\varphi(\vec{r}) = \begin{cases} 0 & r > R_\alpha \\ [A_{lm}U_l(r, E_l) + B_{lm}\dot{U}_l(r, E_l) + C_{lm}U_l(r, E_l)]Y_{lm}(r) & r < R_\alpha \end{cases} \quad (\text{III.16})$$

Où les coefficients C_{lm} sont de la même nature que les coefficients A_{lm} et B_{lm} définis précédemment.

Cette amélioration est à l'origine du succès de la méthode de linéarisation qui est basée sur la méthode LAPW dans la mesure où elle permet d'étendre cette nouvelle méthode originale une catégorie (série) de composés beaucoup plus larges.

III.6. La méthode APW+lo :

Le problème rencontré dans la méthode APW consiste à la dépendance en énergie de l'ensemble des fonctions de base. Cette dépendance a pu être éliminée dans la méthode LAPW+LO mais au prix d'une base de taille plus importante, et de ce fait les méthodes APW et LAPW+LO acquiescent toutes deux une limitation importante.

Sjösted, Nordström et David Singh [14] ont apporté une amélioration en réalisant une base qui combine les avantages de la méthode APW et ceux de la méthode LAPW+LO. Cette méthode est appelée « APW+lo » et correspond à une base indépendante de l'énergie (comme l'était la méthode LAPW+LO) et qui ne requiert qu'une énergie de coupure d'ondes planes très faiblement supérieure à celle nécessaire dans le cadre de la méthode APW. Elle consiste à utiliser une base APW standard mais en considérant $l(r)$ pour une énergie E_l fixée de manière à conserver l'avantage apporté par la linéarisation du problème aux valeurs propres. Mais du fait qu'une base d'énergies fixes ne fournit pas une description satisfaisante fonctions propres, on y

ajoute également des orbitales locales qui permettent d'assurer une flexibilité variation elle au niveau des fonctions de base radiales.

Une base «**APW+lo**» est définie par l'association des deux types de fonctions d'onde suivants:

- Des ondes planes APW avec un ensemble d'énergies E_l fixées:

$$\varphi(r) = \begin{cases} \frac{1}{\Omega^2} \sum_G C_G e^{i(G+K)r} & r > R_\alpha \\ \sum_{lm} A_{lm} U_l(r) Y_{lm}(r) & r < R_\alpha \end{cases} \quad (\text{III.17})$$

- Des orbitales locales différentes de celles de la méthode LAPW+LO définies par:

$$\varphi(r) = \begin{cases} 0 & r > R_\alpha \\ [A_{lm} U_l(r, E_l) + B_{lm} U_l(r, E_l) + C_{lm}(r, E_l)] Y_{lm}(r) & r < R_\alpha \end{cases} \quad (\text{III.18})$$

Dans le calcul, une base mixte **LAPW** et **APW+lo** peut être employée pour des atomes différents et même pour des valeurs différentes du nombre l . En général, on décrit les orbitales qui convergent plus lentement avec le nombre des ondes planes (comme les états 3d des métaux de transition), ou bien les atomes ayant une petite taille de sphère avec la base **APW+lo** et le reste avec une base **LAPW** [15].

III.7. Le code WIEN2K :

WIEN2k est un programme informatique écrit en Fortran pour effectuer des calculs quantiques sur les solides périodique, ce programme est basé sur la théorie de la fonctionnelle de densité (DFT) qui utilise FP-LAPW comme une méthode de calcul quantique sur les solides possédant la propriété de périodicité pour faire des études sur les matériaux à l'aide de simulations et afin d'extraire plusieurs propriétés.

À l'origine, **WIEN2k** a été développé à l'institut de Chimie des Matériaux à l'université Technique de Vienne et publié par Blaha P., Schwarz K., Sorintin P. et Trickey S. B. [16] et il est soumis à plusieurs modifications et améliorations tels que WIEN93, WIEN95, WIEN97 et WIEN2K. La conformation technique de ce code contient des sous programmes écrits en fortran 90. Le déroulement et l'utilisation des différents programmes du Wien2k sont illustrés dans le diagramme de la **Figure III.2**. Les programmes sont organisés comme suit :

- **NN** : Ce sous-programme calcule les distances entre plus proches voisins jusqu'à une limite spécifiée qui donc aide à déterminer la valeur du rayon de la sphère atomique.
- **SGROUP** : détermine le groupe spatial du composé.
- **SYMMETRY** : est un programme qui détermine le nombre de symétrie et les opérations de symétrie du groupe spatial de notre structure.

- **LSTART** : produit des densités électroniques des atomes libres et détermine comment les différentes orbitales seront traitées dans les calculs de structure de bandes.
- **KGEN**: génère une maille de points K dans la partie irréductible de la première zone de Brillouin (Z.B). On spécifie le nombre des points K dans toute la 1^{ère} Z.B.
- **DSTART**: produit une densité initiale pour le cycle SCF (cycle auto-cohérent ou 'Self-consistent') par une superposition de densités atomiques produites dans le sous-programme LSTART.

Après le dernier sous-programme ; on entre à une boucle des calculs SFC et par conséquent on va passer aux cinq étapes :

- **LAPW0 (POTENTIEL)** : utilise la densité d'électrons totale pour calculer le potentiel coulombien et d'échange (potentiel de Hartree-Fock). En plus de ça, il divise l'espace en une sphère MT (muffin-tin) et une région interstitielle.
- **LAPW1 (BANDES)** : calcul les valeurs propres et les fonctions d'ondes pour les électrons de valence à partir de la résolution de l'équation (III.1).
- **LAPW2 (RHO)** : calcul les densités d'électron de valence qu'ils obtiennent dans l'étape LAPW0.
- **LCORE** : calcul les valeurs propres et les fonctions d'ondes afin d'obtenir les densités des électrons du cœur.
- **MIXER** : calcul la nouvelle densité par le mixage

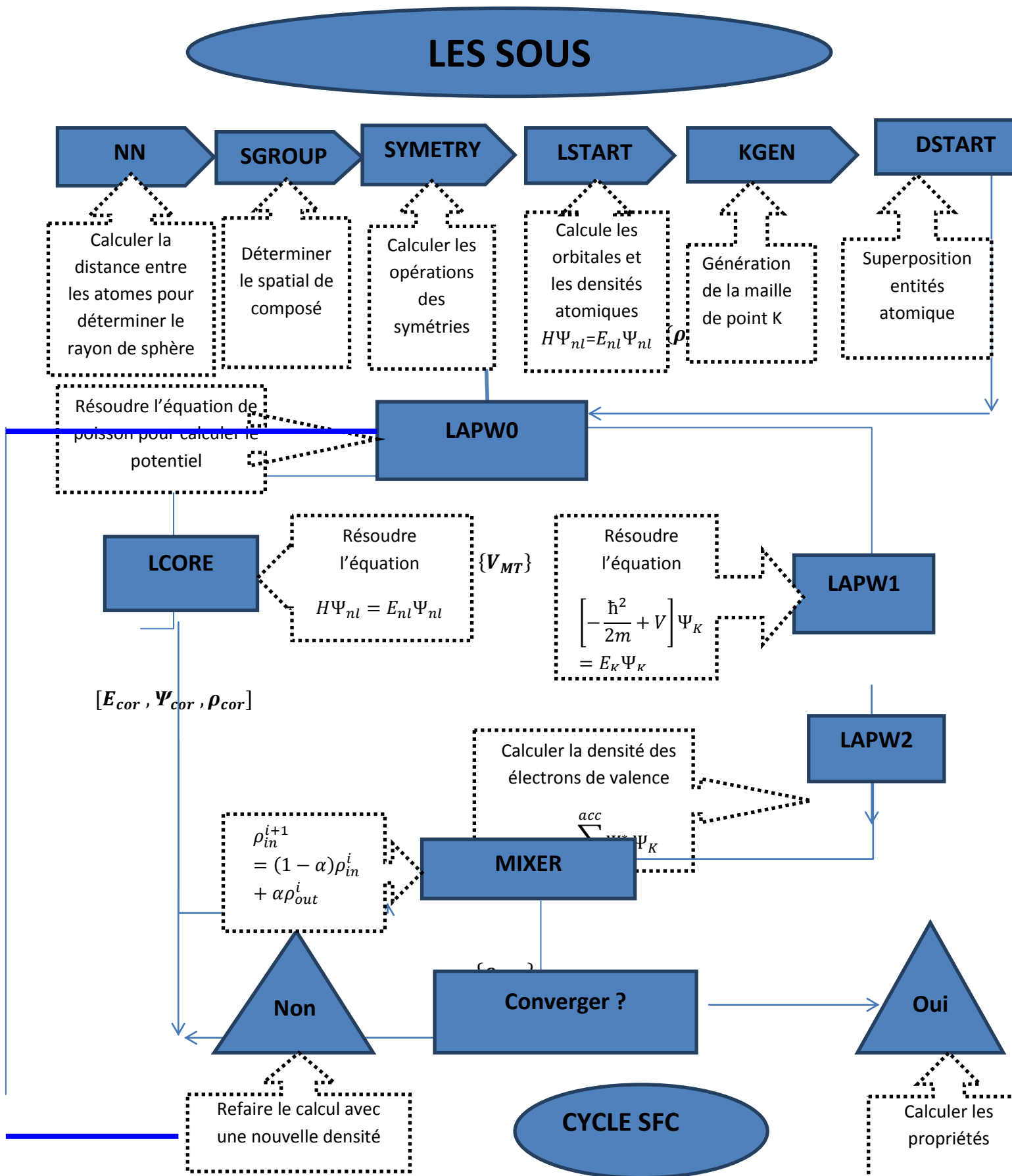


Figure III. 2 : L'organigramme des programmes du code Wien2k.

Référence :

- [1] J.C. Slater, Phys. Rev, 51,846-851(1937).
- [2] V.I.Anisimov, J.Zaanen and O.K. Andersen, Phys. Rev, B44, pp. 943-954 (1991).
- [3] A.P.Sutton, "Electronic Structure of Materials ", ed. Clarendon Press, Oxford University, 1-276 (1992).
- [4] D.D.Koelling and G.O.Arman, J. Phys.F: Met. Phys, 5, pp. 2041-2054 (1975).
- [5] O.K. Andersen, "Linear Methods in Band Theory", Phys. Rev, B12, 3060-3083 (1975).
- [6] S. Cottenier, ISBN 807215 (2002) 90.
- [7] J.C. Slater, Phys. Rev. 51 (1937) 846.
- [8] T. Cazenave, Semilinear Schrödinger equations.
- [9] O.K. Andersen, Phys. Rev. B 12, 3060 (1975).
- [10] O.K. Andersen, Phys. Rev. B 12 (1975) 3060.
- [11] M. Weinert, J. Math. Phys. 22, 2433 (1981).
- [12] R.C. Singleton, IEEE Trans. AudioElectroacoust. AU-17, 93 (1969).
- [13] D.Singh, Phys. Rev, B43, pp. 6388-6392 (1991)
- [14] E. Sjösted, L. Nordström and D. J. Singh, Solid State Commun. 114, 15 (2000)
- [15] D. J. Singh, Phys. Rev. B 44,7451 (1991).
- [16] P. Blaha, K. Schwarz, G. Madsen, D. Kvasnicka, J. Luitz, Wien2k, (2001).

Chapitre IV :

Résultats et discussion

IV.1. Introduction:

Grâce à la croissance rapide et continue des outils informatiques et au développement de nouveaux algorithmes plus efficaces, qui contribuent au développement de techniques de modélisation numérique des matériaux à l'échelle atomique, il est désormais possible de caractériser à l'aide de différentes propriétés haute résolution de nombreux matériaux en appliquant des méthodes basées sur les lois fondamentales de la mécanique quantique et de l'électricité statique. En particulier, la simulation quantique des premiers principes « ab-initio » qui utilisent les formalités de la théorie de la fonctionnelle de densité (DFT) développée par Hohenberg-Kohn [1] et Kohn-Sham [2].

Dans ce chapitre, nous étudierons les propriétés structurales telles que (constante du réseau, coefficient de pression ...) et les propriétés électroniques telles que (structure de bandes, densité totale et partielle d'états) dans les composés Ca₃PN. Les résultats ont été obtenus dans un cadre DFT à partir de la méthode des ondes planes augmentées linéarisées (FP-LAPW). Il est implémenté dans le code Wien2k. Pour déterminer l'interchangeabilité et la corrélation, des approximations ont été utilisées, à savoir les approximations GGA, LDA et mBJ(modification de Becke-Johnson).

La configuration électronique de ces éléments est comme suit :

- Ca : $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2$
- P : $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^3$
- N : $1s^2 2s^2 2p^3$

Les atomes étant placés aux positions suivantes :

- Ca : (0,0.5 ,0.5)
- P : (0.5, 0.5 ,0.5)
- N : (0,0 ,0)

IV.2. Détails des calculs :

Dans la première partie de ce mémoire les calculs sont effectués à l'aide du code de calcul de structure électronique ab- initio (WIEN2K) [3]. Ce dernier est une implémentation dans le cadre de la DFT de la méthode des ondes planes augmentées linéarisées avec un potentiel total (FP-LAPW) [4].

Pour le potentiel d'échange et de corrélation nous avons utilisé les approximations suivantes :

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

- L'approximation modifiée de Becke-Johnson (mBJ) [6].

Suivant la méthode LAPW, la cellule unitaire est divisée en deux régions :

- Les sphères qui ne se chevauchent pas qui sont centrées sur chaque atome de rayon RMT.
- La région interstitielle (la région qui reste).

Les fonctions d'ondes, les densités électroniques et le potentiel sont développés en combinaisons d'harmonique sphérique autour des sites atomiques, c'est-à-dire dans les sphères atomiques avec un moment angulaire $l_{\max}=10$, et en série de Fourier dans les régions interstitielles, avec un cutoff (rayon de coupure) $R_{\text{MTmin}}K_{\max}$ (ou R_{MTmin} est le petit rayon de la sphère atomique, $K_{\max}$ est le cutoff du vecteur d'onde pour les ondes planes).

Pour étudier les différentes propriétés, la première chose est de préciser les meilleures valeurs des paramètres importants :

Les rayons de Muffin-Tin (RMT), donnés en unités atomiques (u.a). Les valeurs que nous avons utilisées pour Ca_3PN (**Tableau (IV.1)**) représentent un bon choix pour notre calcul. Ce choix est basé sur la convergence d'énergie.

Ce choix est basé sur deux critères :

1. Assurer l'intégration de la majorité des électrons du cœur dans la sphère (Muffin-tin).
2. Eviter le chevauchement des sphères (Muffin-tin).
3. Le paramètre de coupure $R_{\text{MT min}} K_{\max}$ et le nombre de point K.

Sachant que la convergence de l'énergie totale par maille du cristal dépend du nombre de point K employés dans le calcul, l'échantillonnage de la zone de Brillouin a été fait avec soin en utilisant la technique des points spéciaux de **Monkhorst et Pack** [7,8].

Les Composés	$\alpha = \beta = \gamma = 90$	R_{mt}	Positions Atomiques	K_{points}		$R_{mt} * K_{max}$	
				LDA	GGA	LDA	GGA
Ca ₃ PN	Ca	2.2	(0,0.5, 0.5)	1000	1000	9	9
	P	2.1	(0.5, 0.5, 0.5)				
	N	2.0	(0,0, 0)				
Ca ₃ NP	Ca	2.2	(0,0.5, 0.5)	1000	1000	9	9
	N	2.0	(0.5, 0.5, 0.5)				
	P	2.1	(0,0, 0)				

Tableau IV.1: Les valeurs des $R_{mt} * K_{max}$ et k_{pointe} des composés Ca₃PN et Ca₃NP.

IV.3. La structure cristalline du composé Ca_3PN :

Le composé Ca_3PN se cristallise dans la structure cubique simple, avec le groupe d'espace Pm-3m (classé 221 dans Tableau international de la cristallographie).

La représentation schématique de cette structure est comme suit :

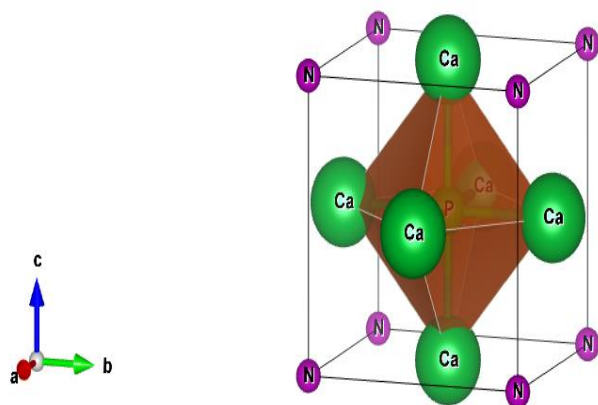


Figure IV.1: La Structures cristallines du Ca_3PN .

IV.4. Les propriétés structurales :

IV.4.1. Détermination des paramètres structuraux du composé Ca_3PN :

La détermination des propriétés structurales est le premier pas important précédant l'obtention des calculs des propriétés physiques d'un matériau donné à partir de sa structure à l'échelle microscopique. Pour mener les calculs, le premier point à réaliser concerne le paramètre de maille

Pour déterminer les paramètres d'équilibre tel que le paramètre du réseau a , le module de compressibilités sa dérivée, l'énergie totale (a_0) été calculée en fonction du volume, la courbe obtenue a été ensuite interpolée par l'équation d'état de **Murnaghan[9]** donnée par :

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

Où E_0, V_0, B_0 et B' sont respectivement : l'énergie totale, le volume à l'équilibre, le module de compressibilité et sa dérivée. Le module de compressibilité est donné par :

$$B_0 = -V \left(\frac{\partial P}{\partial V} \right)_T \quad (\text{IV-2})$$

Où

$$P = - \left(\frac{\partial E}{\partial V} \right)_S \quad (\text{IV-3})$$

$$B_0 = V \frac{\partial^2 E}{\partial V^2} \quad (\text{IV-4})$$

Le volume à l'équilibre est donné par le minimum de la courbe $E(V)$.

Afin d'étudier la stabilité de phase des composés Ca_3PN et Ca_3NP , nous avons effectué deux types de calculs. Le premier sans rotation est non polarisé (non magnétique) et le second est polarisé(magnétique) en utilisant deux approximations LDA, GGA. Les Figures (IV.2-IV.7)représente l'interpolation des points $E(V)$ en utilisant l'équation de **Murnaghan** pour les composés Ca_3PN et Ca_3NP respectivement.

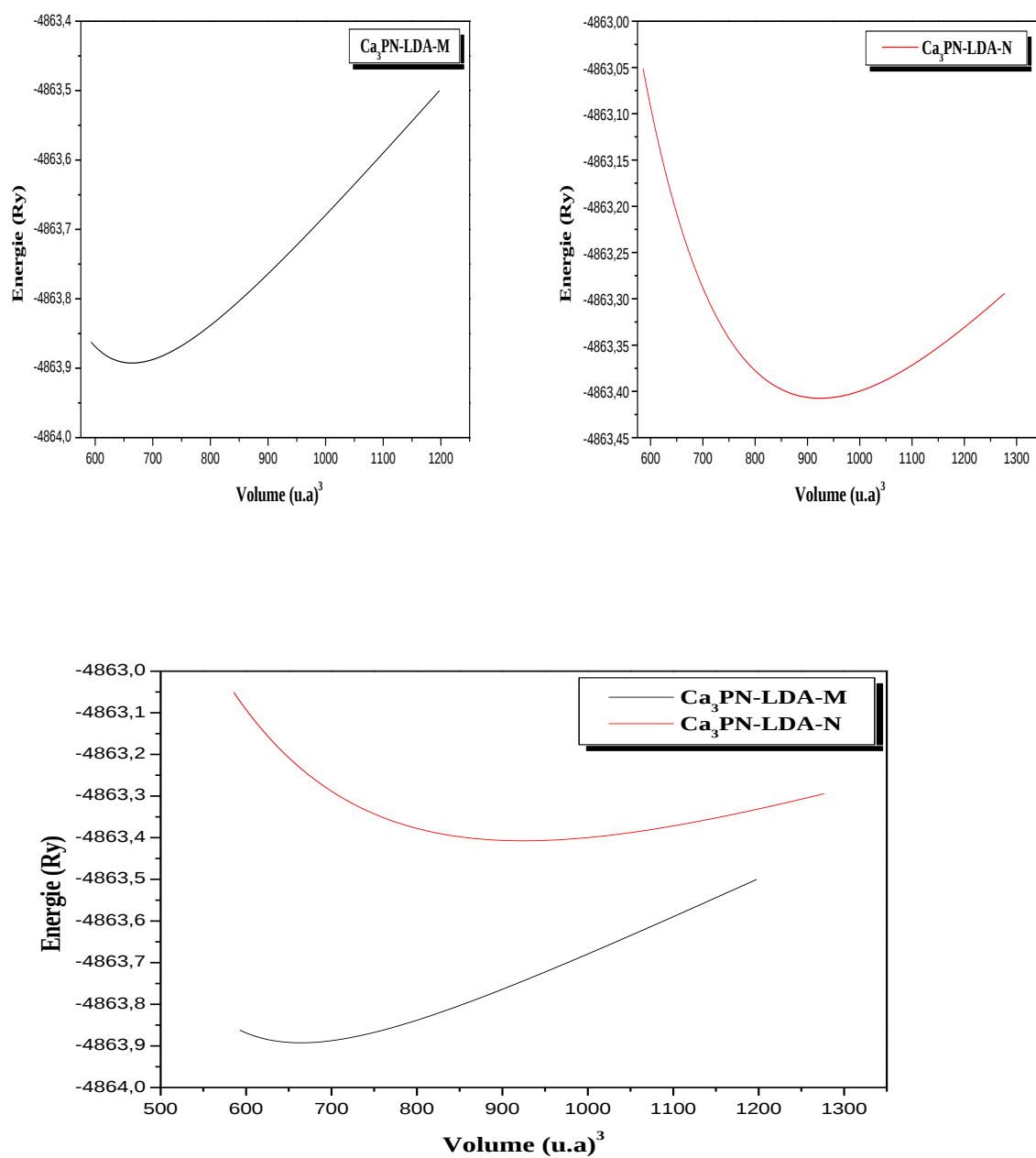


Figure IV.2 : La variation de l'énergie en fonction du volume pour le composé Ca₃PN par la méthode LDA dans le cas non magnétique N et magnétique M.

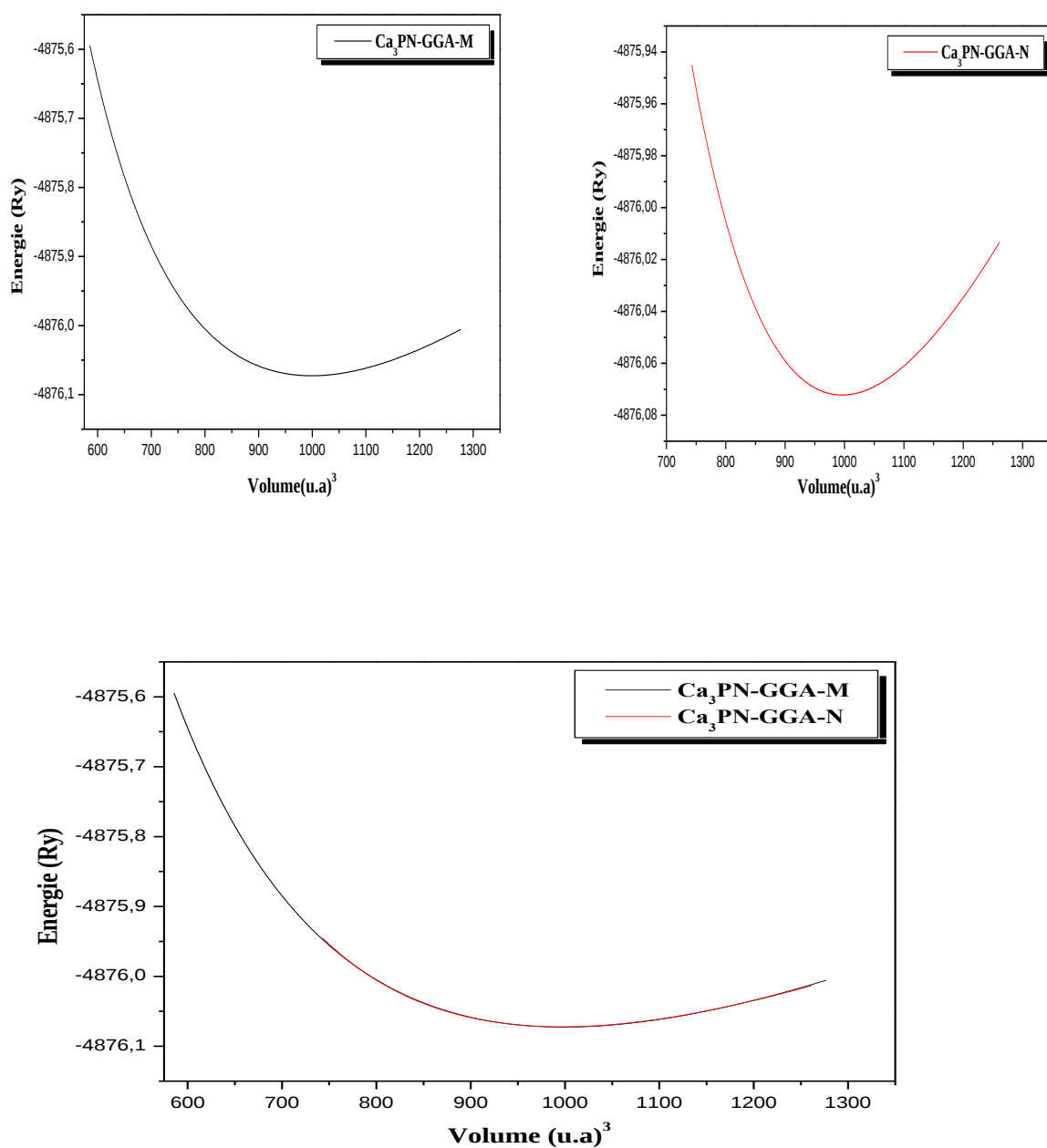


Figure IV.3: La variation de l'énergie en fonction du volume pour le composé Ca_3PN par la méthode GGA dans le cas non magnétique N et magnétique M.

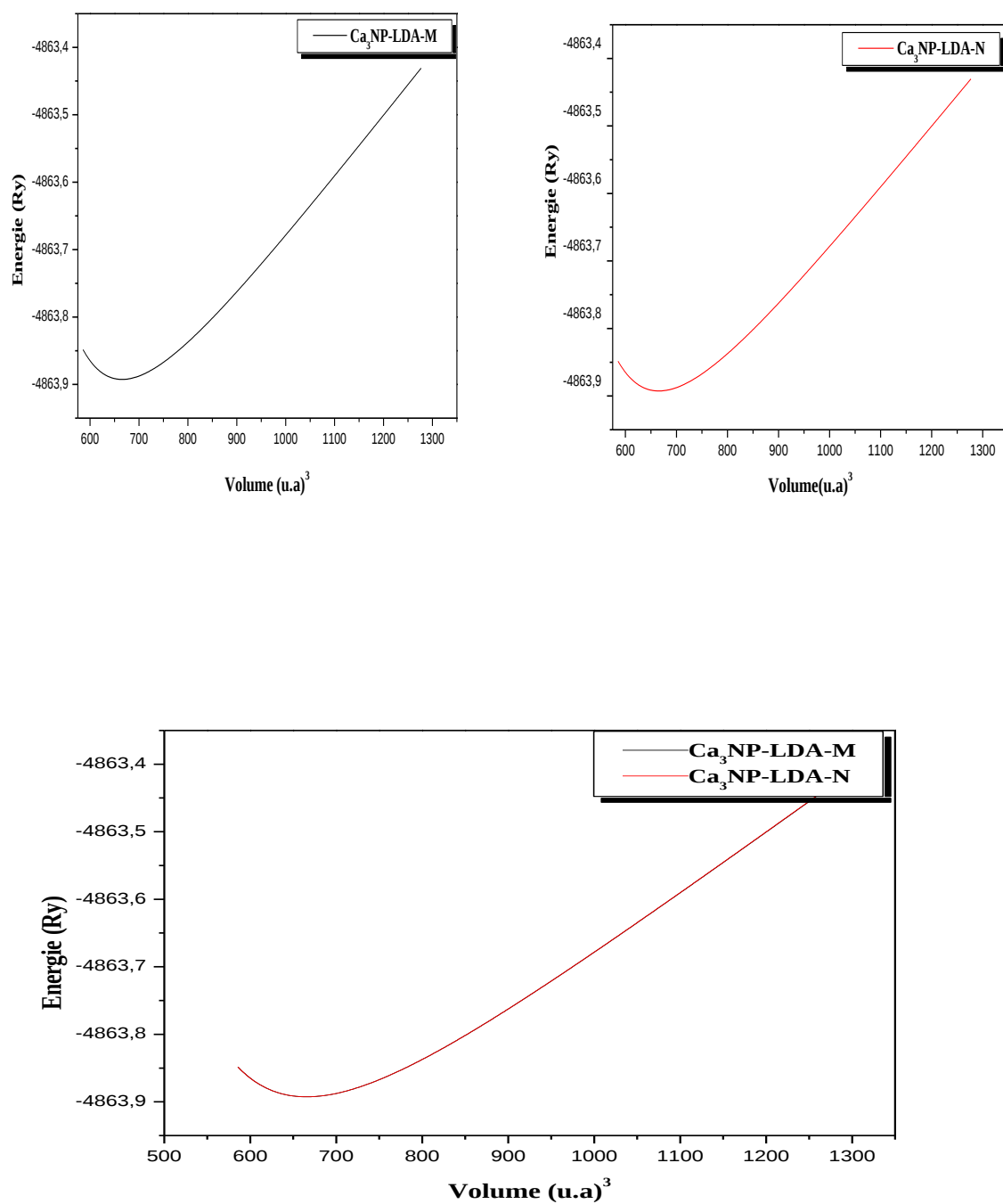


Figure IV.4 : La variation de l'énergie en fonction du volume pour le composé Ca₃NP par la méthode LDA dans le cas non magnétique N et magnétique M.

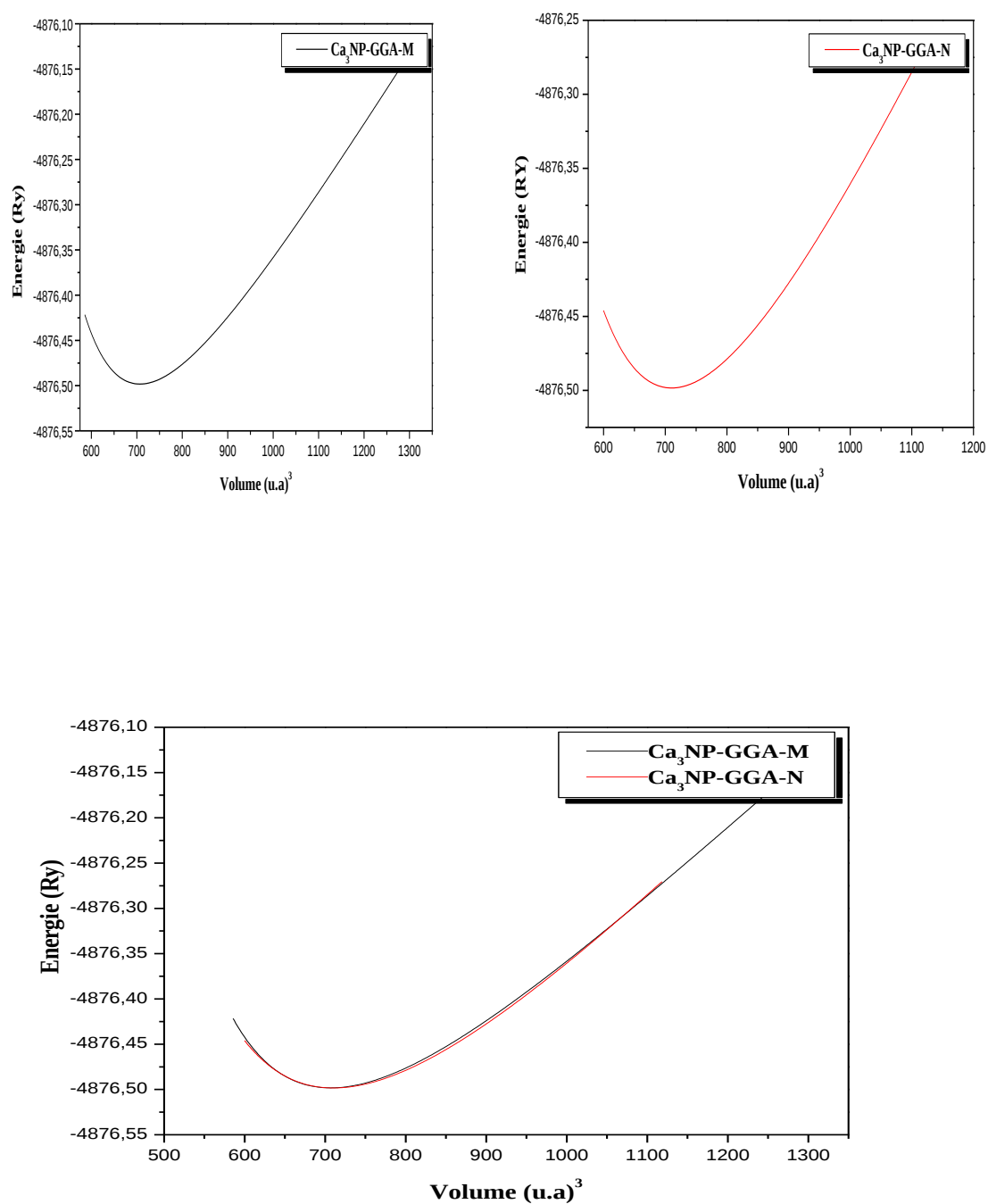


Figure IV.5: La variation de l'énergie en fonction du volume pour les composés Ca₃NP par la méthode GGA dans le cas non magnétique N et magnétique M.

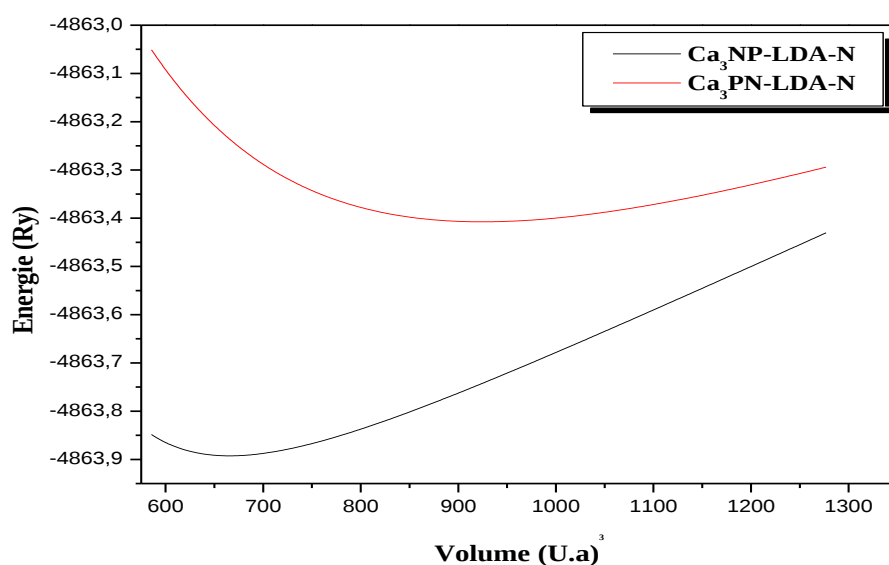


Figure IV.6: La variation de l'énergie en fonction du volume pour les deux composés Ca₃PN et Ca₃NP par la méthode LDA dans le cas non magnétique.

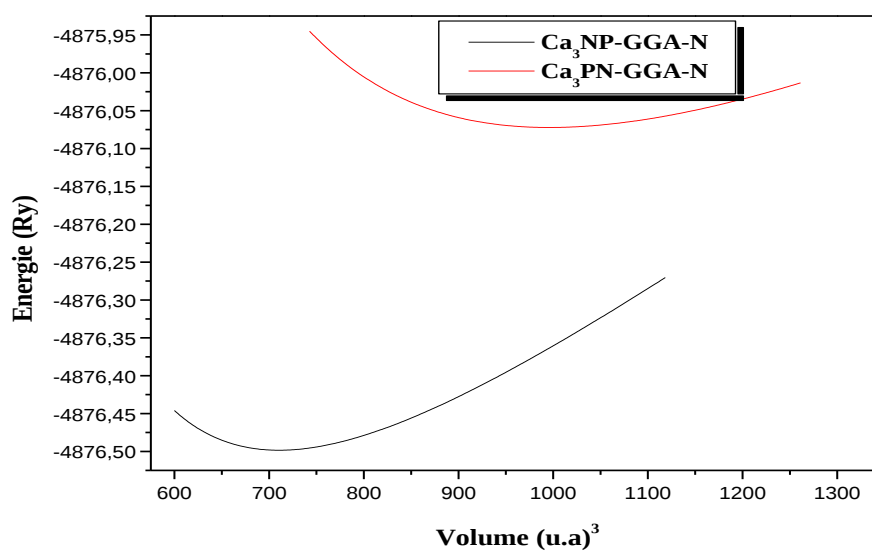


Figure IV.7: La variation de l'énergie en fonction du volume pour les deux composés Ca₃PN et Ca₃NP par la méthode GGA dans le cas non magnétique N et magnétique M.

Les énergies totales de Ca_3PN , Ca_3NP ont été calculées par maille de cellule unitaire. Paramètres du réseau, le volume. L'optimisation du paramètre du réseau a , le coefficient de compressibilité B et sa dérivée B' et l'énergie totale de Ca_3PN et Ca_3NP , sont indiqués dans le Tableau VI.2 et comparés avec d'autres références, en utilisant les approximations LDA et GGA.

Les Composés	Paramètres	GGA	LDA	Autre calculs
Ca_3PN	a (Å)	5.2846	5.1579	4.730 [10]
	B (GPa)	35.3910	40.6229	63.23 [10]
	B'	3.8373	3.5476	—
	$E_{\text{min}}(\text{RY})$	-4876,07256	-4863.89975	—
Ca_3NP	a (Å)	4.7239	4.6118	—
	B (GPa)	62.8406	77.1182	—
	B'	4.3585	4.8840	—
	$E_{\text{min}}(\text{RY})$	-4863.90181	-4863.88193	—

Tableau.VI.2 : Les propriétés structurales des composés Ca_3PN et Ca_3NP . Les constantes du réseau a et le module de compressibilité B , sa dérivée B' et l'énergie totale calculées par GGA et LDA.

Dans le Tableau (IV.2) nous avons rassemblé toutes les grandeurs à l'équilibre telles que la constante du réseau a , le module de compressibilité B et sa dérivée B' , l'énergie totale minimale en utilisant les approximations GGA et LDA. Nous avons aussi reporté dans le tableau la valeur théorique calculée par la même méthode pour faciliter la comparaison.

Pour le composé Ca_3PN , nous avons constaté que LDA et GGA donnent de bons résultats concordant bien avec les autres calculs.

IV.5. Les propriétés électroniques du composé Ca_3PN :

L'analyse des structures électroniques d'un composé permet de préciser son caractère isolant, conducteur ou semi-conducteur ainsi que la nature précise des liaisons entre les atomes constituant le solide. Cette analyse permet une bonne compréhension des différentes propriétés du matériau à l'échelle macroscopique. En effet, la plupart des propriétés physiques sont directement liées aux propriétés électroniques. Pour caractériser la structure électronique d'un solide, nous disposons d'outils complémentaires que sont la densité de charge, la densité d'états électroniques (DOS) et la structure de bandes [11].

Dans cette partie on a étudié les propriétés électroniques des composés Ca_3PN et Ca_3NP , le calcul des résultats obtenu est effectué par les approximations GGA, LDA.

IV.5.1. La structure des bandes d'énergie:

La structure du domaine électronique des solides concerne les valeurs propres associées aux bandes de conductivité et de valence dans des directions spécifiques dans la région de Brillouin d'une structure cristalline donnée. La théorie des bandes est un modèle des valeurs d'énergie que les électrons peuvent prendre d'un solide à l'intérieur. En général, ces électrons ne sont capables de prendre des valeurs d'énergie qu'à certains intervalles de temps, qui sont séparés par des «bandes» d'énergie interdite.

L'une des raisons les plus importantes pour calculer la structure des bandes électroniques est de définir la bande interdite (écart d'énergie), c'est-à-dire la différence entre les valeurs des énergies de la bande de parité supérieure et de la bande de conduction inférieure, car cela peut donner une idée des utilisations potentielles pour les applications d'instruments optiques. L'écart énergétique calculé à l'aide des approximations GGA, LDA et, mBJ.

La première zone de Brillouin de la structure CFC est illustrée dans la Figure(III.6).

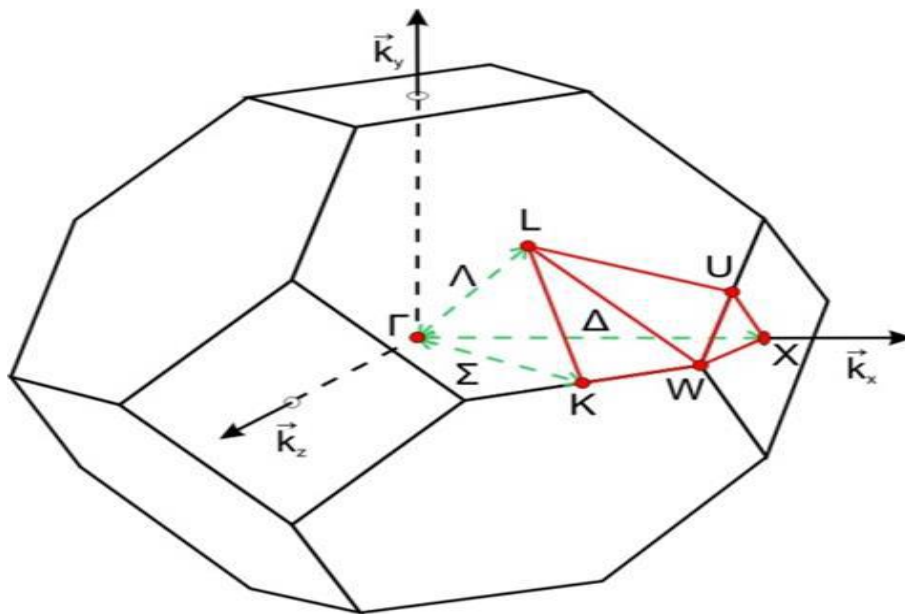


Figure IV.8 : La première zone de Brillouin de la structure CFC.

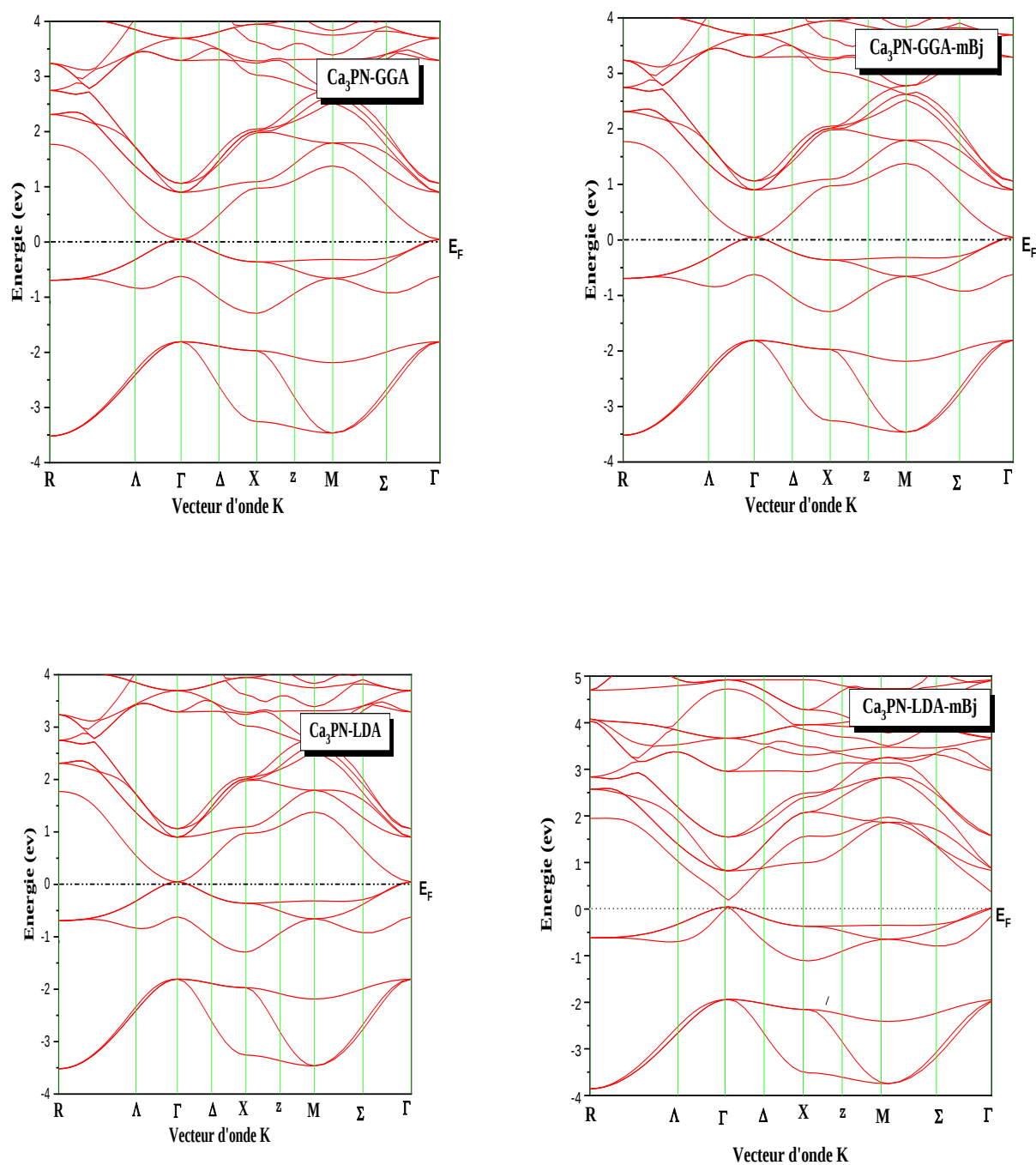


Figure IV.9 : La structure de bandes du Ca_3PN et Ca_3NP en utilisant GGA,LDA, mBJ.

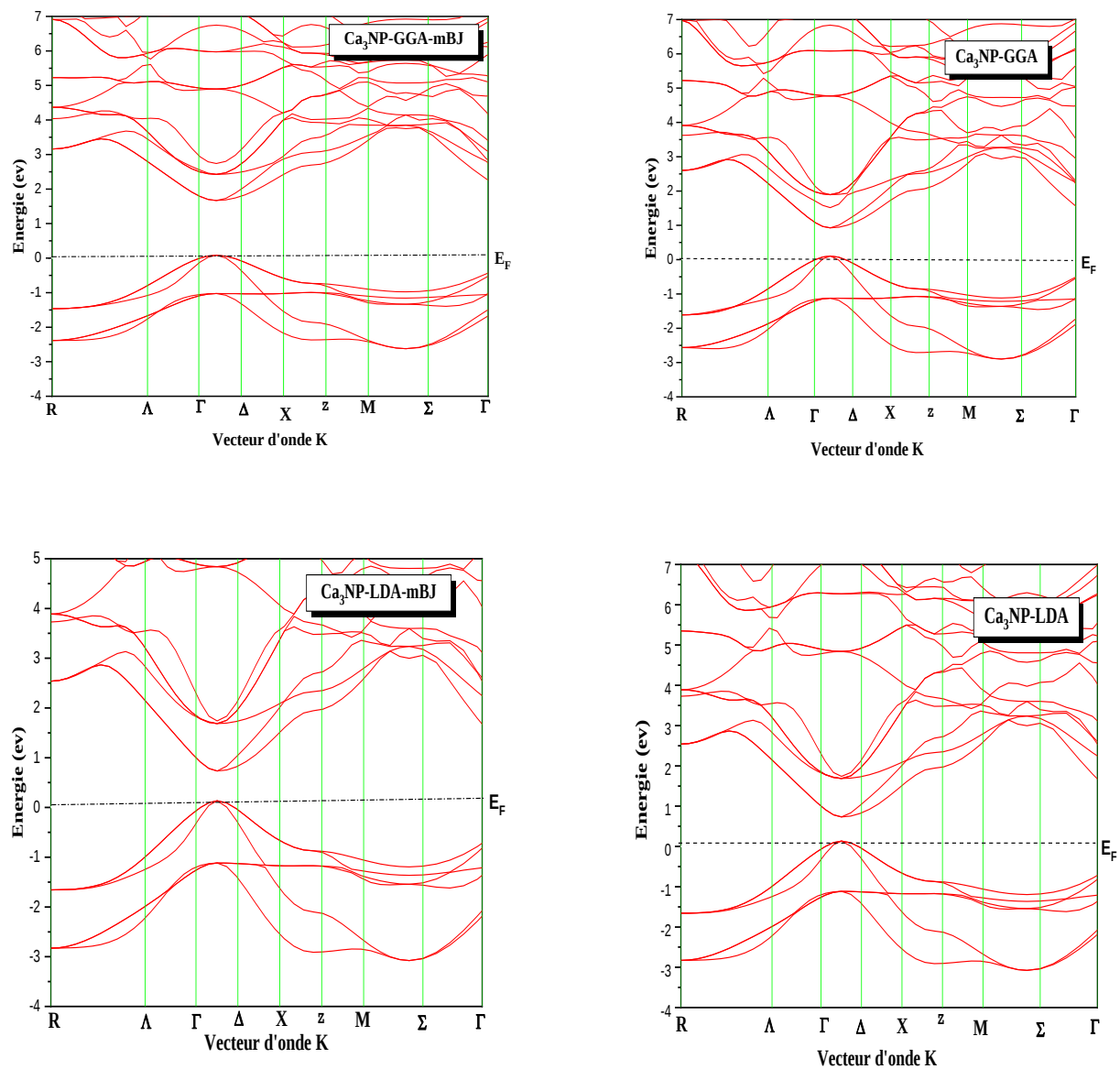


Figure IV.10: La structure de bandes du Ca_3PN et Ca_3NP en utilisant GGA, LDA, mBJ.

Nos calculs ont été effectués en utilisant le paramètre du réseau calculé dans la section précédente et en se basant sur les approximations LDA, GGA, mBJ. Les courbes de structures des bandes obtenues des composés Ca_3NP et Ca_3PN sont représentées sur les Figure IV (9-10).

Le gap d'énergie c'est la différence entre le maximum de la bande de valence et le minimum de la bande de conduction. Nos résultats du gap d'énergie sont présentés dans le Tableau.VI.3.

A partir des **Figures IV (9.10)**, nous constatons que le minimum de la bande de conduction et le maximum de la bande de valence se trouve au même point Γ , en conséquence les composés Ca_3NP et Ca_3PN sont caractérisés par un gap direct.

Composé	Gap direct (eV)				
	GGA	LDA	GGA-mBJ	LDA-mBJ	Autre calculs
Ca_3PN	0	0	0.301	0.429	1.49[12]
Ca_3NP	1	0.8	1.726	1.707	—

Tableau.VI.3 : Les valeurs du gap (eV) pour les composés Ca_3NP et Ca_3PN calculées par les approximations GGA, LDA et, mBJ.

Pour le composé Ca_3PN :

La valeur obtenue dans l'approximation LDA-mBJ est meilleure qu'autre approximation, car l'écart énergétique calculé dans notre étude : Par exemple $E_g = 0.152485 \text{ eV}$, et l'écart énergétique calculé dans une autre étude par exemple $E_g = 1,49 \text{ eV}$.

Pour le composé Ca_3NP :

La valeur obtenue dans l'approximation GGA est meilleure qu'autre approximation, car l'écart énergétique calculé dans notre étude : Par exemple $E_g = 0.839651783 \text{ eV}$.

IV.5.2. La densité d'états électronique :

Le calcul de la densité électronique permet de comprendre la structure de bande est son origine. Le DOS est utilisé pour l'analyse visuelle rapide de la structure des bandes d'énergie et peut également aider à comprendre les changements de la structure électronique, lorsque la maille primitive est sous une contrainte externe. Il est souvent utile de savoir si les crêtes principales dans le DOS sont de caractère de s, de p, ou de d. Les analyses de PDOS peuvent résoudre ce problème et permettant de calculer la contribution de chaque orbitale atomique à une bande d'énergie donnée. Pour avoir une idée générale sur l'origine de la structure électronique de bandes, nous avons calculé les densités d'états des composés Ca_3PN , Ca_3NP en utilisant l'approximation GGA, LDA.

Les Figures (IV.7) -(IV.8) représentent la densité d'états totales et partielles des composés Ca_3PN et Ca_3NP

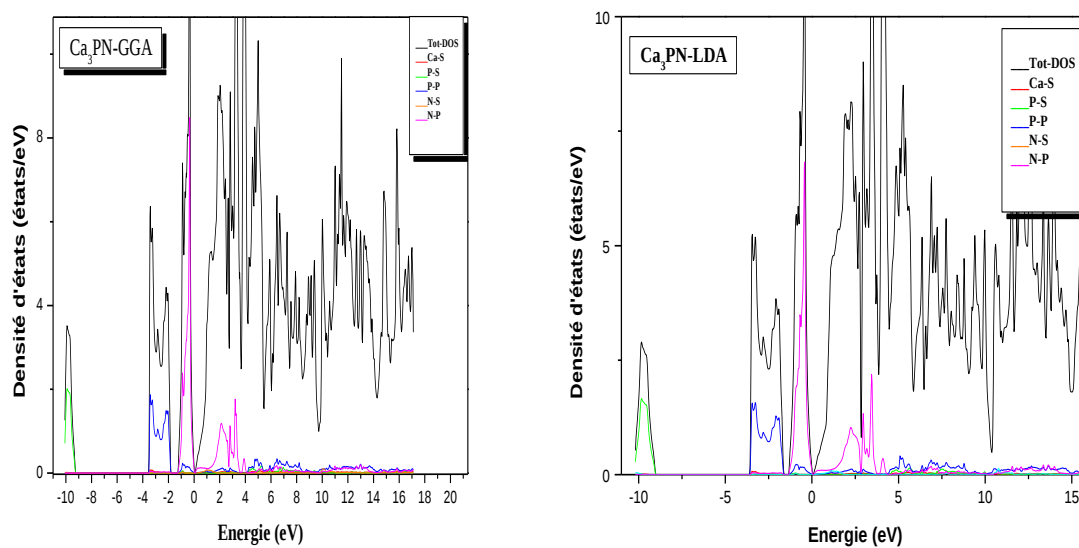


Figure IV.11 : La densité d'états électroniques du Ca_3PN calculée par GGA et LDA.

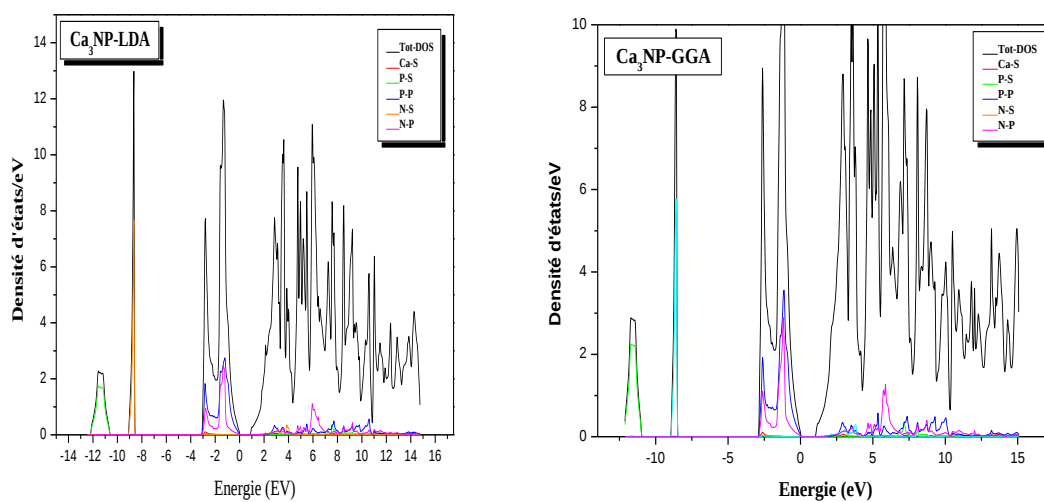


Figure IV.12 : La densité d'états électroniques du Ca_3NP calculée par GGA et LDA.

La Figure (IV : 11) représente la densité d'états totales et partielles du Ca_3PN calculée par les approximations GGA, LDA.

Nous pouvons distinguer, à partir des bandes des valences nous avons trois régions :

- 1^{ère} régions entre (-12 eV et -9 eV) est dominée par la contribution de l'orbitale s du P.
- 2^{ème} régions entre (-4 eV et -2 eV) est dominée par la contribution de l'orbitale p du P avec une faible contribution de l'orbitale p du Net une faible contribution de l'orbitale s du Ca et une faible contribution de l'orbitale s du N.
- 3^{ème} régions entre (-1.5 eV et EF) est dominée par la contribution de l'orbitale p de N avec une faible contribution de l'orbitale p du P et une faible contribution de l'orbitale s de Net une faible contribution de l'orbitale s du et une faible contribution de l'orbitale s de P.

La Figure (IV : 12) représente la densité d'états totales et partielles du Ca_3NP calculée par les approximations GGA, LDA.

Nous pouvons distinguer, à partir des bandes des valences nous avons trois régions :

- 1^{ère} régions entre (-12 eV et -10 eV) est dominée par la contribution de l'orbitale s de P.
- 2^{ème} régions entre (-9 eV et -8 eV) est dominée par la contribution de l'orbitale s du Ca.
- 3^{ème} régions entre (-3 eV et EF) est dominée par la contribution de l'orbitale p du N avec une faible contribution de l'orbitale p de P et une faible contribution de l'orbitale s de Ca.

Nous pouvons distinguer, à partir de la bande de conduction qu'elle est dominée par la contribution de l'orbitale p de N et une faible contribution de l'orbitale p de P et une faible contribution de l'orbitale s de P, et une faible contribution de l'orbitale s du Ca et une faible contribution de l'orbitale s du N.

Référence:

- [1] P. Hohenberg and W. Kohn, Phys. Rev. B, 136, (1964) 864.
- [2] W. Kohn and L.J. Sham, Phys. Rev. A 140 (1965) 1133.
- [3] P. Blaha, K. Schwarz and J. Luitz, WIEN97, Vienna University of Technology (1997).
- [4] P. Hohenberg and W. Kohn, Phys. Rev. B 136, 864(1964).
- [5] J. P. Perdew, S. Burke and M. Ernzerhof, Phys.Rev.Lett. 77, 3865 (1996).
- [6] A. D. Becke and E. R. Johson, J. chem. Phys.124,221101(2006).
- [7] H. J. Monkhorst and J. D. Pack, Phys. Rev, B 13, 5188 (1976).
- [8] J.D.Pack, H.J.Monkhorst, Phys.Rev.B16, 1748(1977).
- [9] F. D. Murnaghan, Proc. Nat. Acad. Sci.USA 30, 244 (1944).
- [10] Chern, M.Y., Vennos, D.A., Disalvo, F.J., 1992b. Synthesis, structure, and properties of anti-perovskite nitrides Ca_3MN , $\text{M}=\text{P}$, As, Sb, Bi, Ge, Sn, and Pb. J. Solid State Chem.96, 415–425.[https://doi.org/10.1016/S0022-4596\(05\)80276-2](https://doi.org/10.1016/S0022-4596(05)80276-2).
- [11] Ch. Sifi, Etude des propriétés structurales, électroniques, optiques et thermodynamiques des composés PbS , PbSe , PbTe et leurs alliages $\text{Pb}(1-x)\text{CaxS}$, $\text{Pb}(1-x)$.
- [12] Ibex, S., Murtaza, G., Khenata, R., Mahmood, A., Yar, A., Muzammil, M., Khan, M., 2016. Electronic and optical properties of Ca_3MN ($\text{M} = \text{Ge}$, Sn, Pb, P, As, Sb and Bi) antiperovskite compounds. J. Electron. Mater. 45, 4188–44196.<https://doi.org/10.1007/s11664-016-4563-9>.

Conclusion Générale

Conclusion Générale :

Nous avons fait une étude des propriétés structurales telles que la constante du réseau, le module de rigidité ainsi que l'énergie totale d'équilibre, les propriétés électroniques telles que (structure de bandes, densité d'états du composé du Ca_3PN). Les calculs ont été effectués par la méthode des ondes planes augmentées linéarisées (**FP-LAPW**) dans le cadre de la fonctionnelle de la densité (**DFT**) implémentée dans le code **WIEN2K**, et pour déterminer le potentiel d'échange et de corrélation, on a utilisé plusieurs approximations à savoir l'approximation **GGA** et l'approximation **LDA** pour le calcul de l'énergie totale, et enfin l'approximation **mBJ** (modifiée Becke-Johnson) pour calculer les propriétés électroniques. Les principaux résultats obtenus sont :

1. Propriétés structurales :

- ✚ Les résultats concernant les propriétés structurales telles que le paramètre du réseau a , le module de compressibilité B et sa dérivée B' et l'énergie totale d'équilibre, sont obtenus par les approximations LDA et GGA.
- ✚ Les matériaux métal ternaire antiperovskite des composés Ca_3PN sont non-magnétiques.
- ✚ Les résultats obtenus sont compatibles avec les valeurs expérimentales.

2. Propriétés électroniques

Nous utilisons l'approximation GGA, LDA, mBJ pour calculer les propriétés électroniques. Le composé Ca_3PN possède un gap fondamental indirect. Ca_3PN comporte comme un semi-conducteur.

- ✚ Les origines des bandes de valences et les bandes de conduction de Ca_3PN ont été étudiées et analysées en calculant la densité d'états en utilisant différentes approximations.
- ✚ Pour la densité d'états, on a indiqué les contributions des états de chaque partie des bandes.
- ✚ Les structures de bandes calculées pour ces composés indiquent la présence d'un gap direct au point de haute symétrie point Γ de GGA égal (0 eV) et LDA égal (0.17 eV).
- ✚ La bande de conduction comprend principalement des états (Ca-3d) et ces états (d) sont plus concentrés au-dessus de la région d'énergie (2 eV).
- ✚ Les matériaux antiperovskite Ca_3PN , peuvent être utilisés dans les applications photovoltaïques.

Liste des Tableaux

N°	Titre	Page
TableauI.1	Les paramètres cristallins expérimentaux.	17
Tableau IV.1	Les valeurs des R_{mt} , K_{max} et k_{pointe} des composés Ca_3PN et Ca_3NP	55
TableauIV.2	Les propriétés structurales du Ca_3PN et Ca_3NP Les constantes du réseau a et le module de compressibilité B , son dérivé B' et l'énergie totale minimal. Calculées par GGA et LDA	63
Tableau IV.3	Les valeur des $gap(eV)$ pour les composés Ca_3NP et Ca_3PN calculées par les approximation GGA, LDA.	69

Liste des Figure

N°	Titre	Page
Figure I.1	La part de l'énergie renouvelable dans la production mondiale.	06
Figure I.2	Mouvement de la terre	07
Figure I.3	Cellule photovoltaïque	09
Figure I.4	Principe de la conversion photovoltaïque.	10
Figure I.5	Structure des couches minces : (a) théorique.(b) réelle.	11
Figure I.6	Réseaux de Bravais monocliniques (Simple (mP)).	13
Figure I.7	La Structures cristallines Ca_3PN	15
Figure I.8	La Structures cristallines Ca_3PN	17
Figure II.1	L'organigramme du calcul self consistant de la théorie de la fonctionnelle de la densité	35
Figure III.1	Répartition de la cellule unitaire, une région interstitielle et des régions sphériques : les sphères Muffin-Tin α et β de rayons Muffin-Tin R_α et R_β , respectivement	40
Figure III.2	L'organigramme des programmes du code Wien2k.	50
Figure IV.1	La Structures cristallines Ca_3PN	56
Figure IV.2	La variation de l'énergie en fonction du volume dans les deux cas magnétiques et non magnétiques du composé Ca_3PN dans toutes structures cristallines calculée par LDA	58
Figure IV.3	La variation de l'énergie en fonction du volume dans les deux cas magnétiques et non magnétiques du composé Ca_3PN dans toutes structures cristallines calculée par GGA	58
Figure IV.4	La variation de l'énergie en fonction du volume dans les deux cas magnétiques et non magnétiques du composé Ca_3NP dans toutes structures cristallines calculée par LDA	59
Figure IV.5	La variation de l'énergie en fonction du volume dans les deux cas magnétiques et non magnétiques du composé Ca_3NP dans toutes structures cristallines calculée par GGA	60
Figure IV.6	La variation de l'énergie en fonction du volume pour les deux	61

	composé Ca ₃ PN et Ca ₃ NP par la méthode LDA le cas non manique	
Figure IV.7	La variation de l'énergie en fonction du volume pour les deux composé Ca ₃ PN et Ca ₃ NP par la méthode GGA le cas non manique	62
Figure IV.8	La première zone de Brillouin des structures CFC	66
Figure IV.9	La structure de bandes du Ca ₃ PN en utilisant GGA ,LDA, mBJ	67
Figure IV.10	La structure de bandes du Ca ₃ NP en utilisant GGA ,LDA, mBJ	78
Figure IV.11	La densité d'états électroniques du Ca ₃ PN calculée par GGA et LDA	71
FigureIV.12	La densité d'états électroniques du Ca ₃ PN calculée par GGA et LDA.	71

Abstract:

The pm-3m space group Ca_3PN antiperovskite is a promising compound in the field of electronics, "photoelectric or optical", and this is due to the structural properties, the electronic properties of the compound, and the abundance of elements composite. This compound is extracted from the ground and is non-toxic and is considered one of the best compounds in the photovoltaic industry. The aim of this work is to study the structural properties and electronic properties of Ca_3PN and Ca_3NP compounds probable as material used in the installation of solar cells using the method (FP-LAPW) under the code program (Wien2K), which is based on Density Functional Theory (DFT) to calculate and analyse its electronic and optical properties.

Keywords: Solar cell - Antiperovskite - Structural properties- Electronic properties- (FP-LAPW).

Résumé :

L'antiperovskite Ca_3PN de groupe spatial pm-3m, est un composé prometteur dans le domaine de l'électronique, «photoélectrique ou optique», et cela est dû aux propriétés structurales, les propriétés électroniques du composé, et à l'abondance des éléments composite. Ce composé est extrait du sol et est non toxique et est considéré comme l'un des meilleurs composés de l'industrie photovoltaïque. Le but de ce travail est d'étudier les propriétés structurales et les propriétés électroniques des composés Ca_3PN et Ca_3NP probable comme matériau utilisé dans l'installation des cellules solaires en utilisant la méthode (FP-LAPW) dans le cadre du programme du code (Wien2K), qui est basé sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) pour calculer et analyser ses propriétés électroniques et optiques.

Mots-clés : La cellule solaire – Antiperovskite - Les propriétés structurales- Les propriétés électroniques- (FP-LAPW).

ملخص

يعتبر المركب Ca_3PN الذي يتبلور ضمن المجموعة الفضائية pm-3m لعائلة "antiperovskite" كأحد المركبات الواعدة في مجال الإلكترونيات "الكهروضوئية أو الضوئية"، ويرجع ذلك إلى الخصائص الهيكلية والخصائص الإلكترونية للمركب ووفرة العناصر المركبة. يُستخرج هذا المركب من التربة وهو غير سام ويعتبر من أفضل المركبات في صناعة الخلايا الكهروضوئية.

الهدف من هذا العمل هو دراسة الخصائص الهيكلية والخصائص الإلكترونية للمركب Ca_3PN كمادة مستخدمة في تركيب الخلايا الشمسية باستخدام طريقة (FP-LAPW) ضمن برنامج (Wien2K)، والتي تعتمد على نظرية الكثافة الوظيفية (DFT) لحساب خصائصها الإلكترونية و الضوئية.

الكلمات المفتاحية:

(FP-LAPW) – (DFT) - الخلية الشمسية - مضاد البيروفسكايت - الخصائص الهيكلية - الخصائص الإلكترونية - (Wien2K) -