



N° d'ordre :

République Algérienne Démocratique et Populaire
Ministère de l'Enseignement Supérieur et
de la Recherche Scientifique

Université de M'sila
Faculté des Sciences
Département de Physique

MEMOIRE

Présenté pour l'obtention du diplôme de :

MASTER

Domaine : **Sciences de la matière**

Filière : **Physique**

Option : **Sciences des Matériaux**

Par

Guendouz Djamaa

THEME

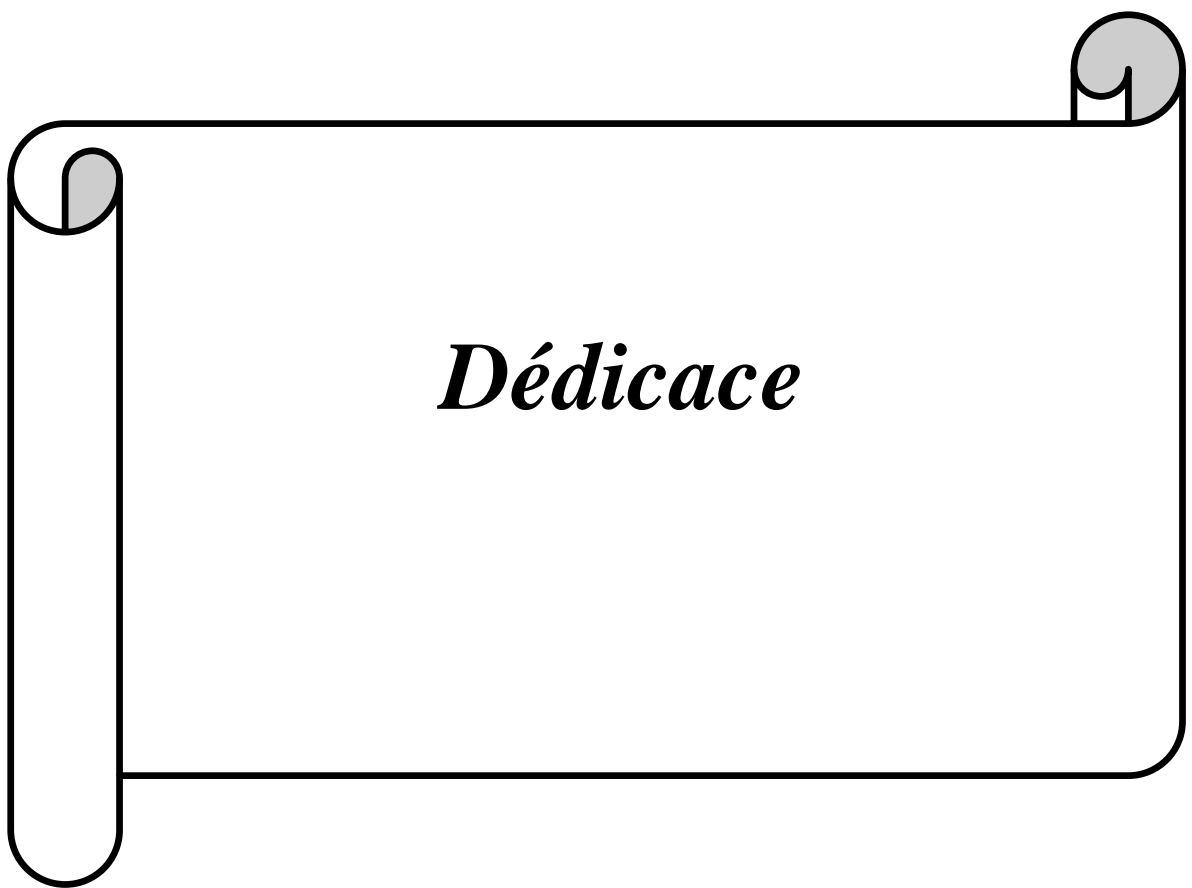
La transition de phase des composés Nowotny-Juza LiZnSb et
LiMgSb à haute pression: une étude théorique des propriétés
structurales et électroniques

Soutenue le : 19/06/2014

Devant le jury composé de :

Bahri Deghfel	M.C.A Univ. de M'sila	Président
Charifi Zoulikha	Prof Univ. de M'sila	Promoteur
Baaziz Hakim	Prof Univ. de M'sila	Examineur
Benhemida Mohamed	M.A.A Univ. de M'sila	Examineur

Promotion Juin 2014



Dédicace

Dédicaces

Je dédie ce modeste travail

A mon père pour tous ce qu'il ma donné.

A ma mère pour tout son sacrifice

*A mes frères: **KHALED, AMAR, YAMIN, ALI, ISSAM, HAMZA, FARES***

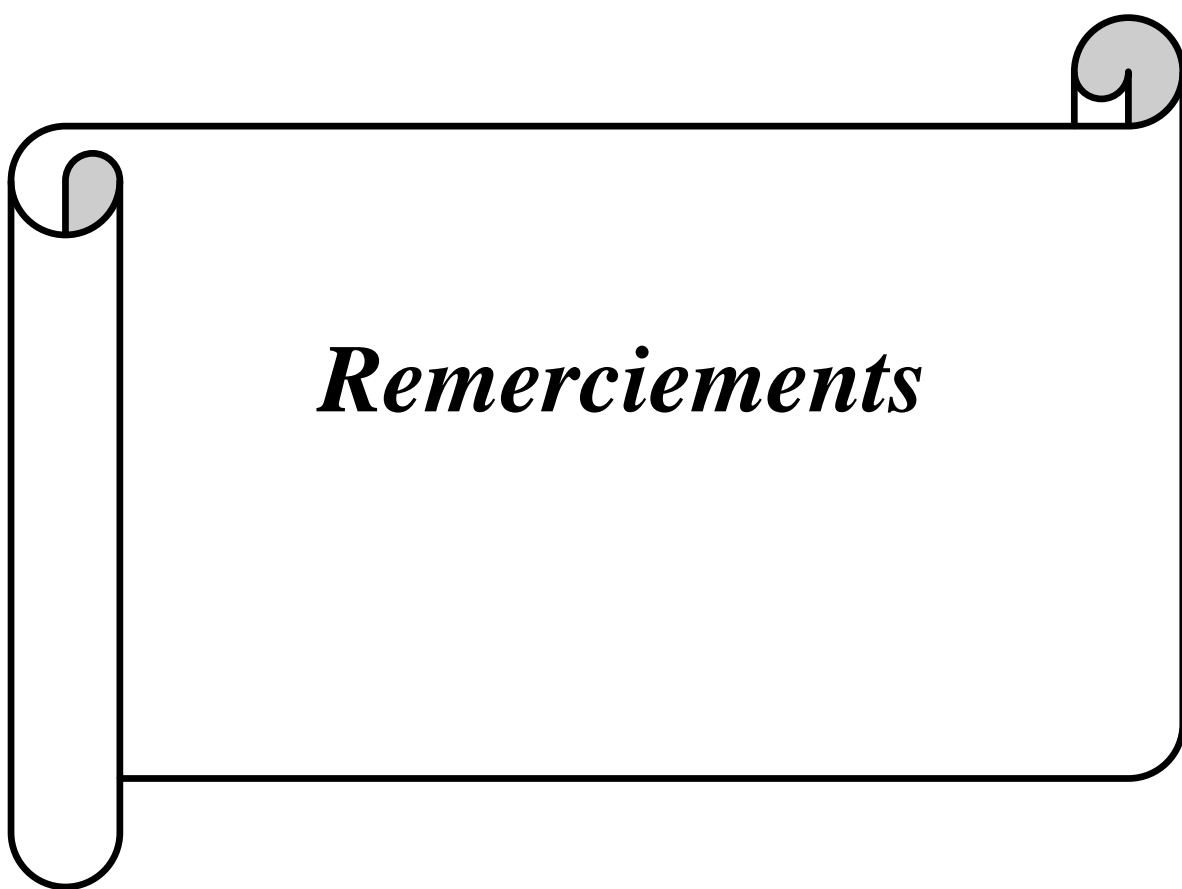
*et ma sœur **AICHA***

*A tout famille **GUENDOUZ et ROUARI***

A tout mes amies

A tous ceux qui ont contribué de loin ou de près à ce travail.

GUENDOUZ DJAMAA



Remerciements

Remerciements

Ce travail a été réalisé au département de physique de l'université de M'sila.

*Je tiens à remercier **Allah** qui m'a donné la force de faire ce modeste travail.*

*Je suis très heureuse de témoigner de ma profonde estime à mon encadreur **Mme Charifi Zoulikha**, je lui suis très reconnaissante de m'avoir fait bénéficier de ses compétences scientifiques et d'avoir proposé et dirigé ce travail.*

Je tiens à lui exprimer mon grand respect et mon admiration pour sa générosité et je la remercie de m'avoir orienté pour la réalisation de ce travail.

*Un grand merci à **M. Baaziz Hakim**, pour ses aides techniques, son savoir scientifique de qualité, sa gentillesse, sa disponibilité et sa patience.*

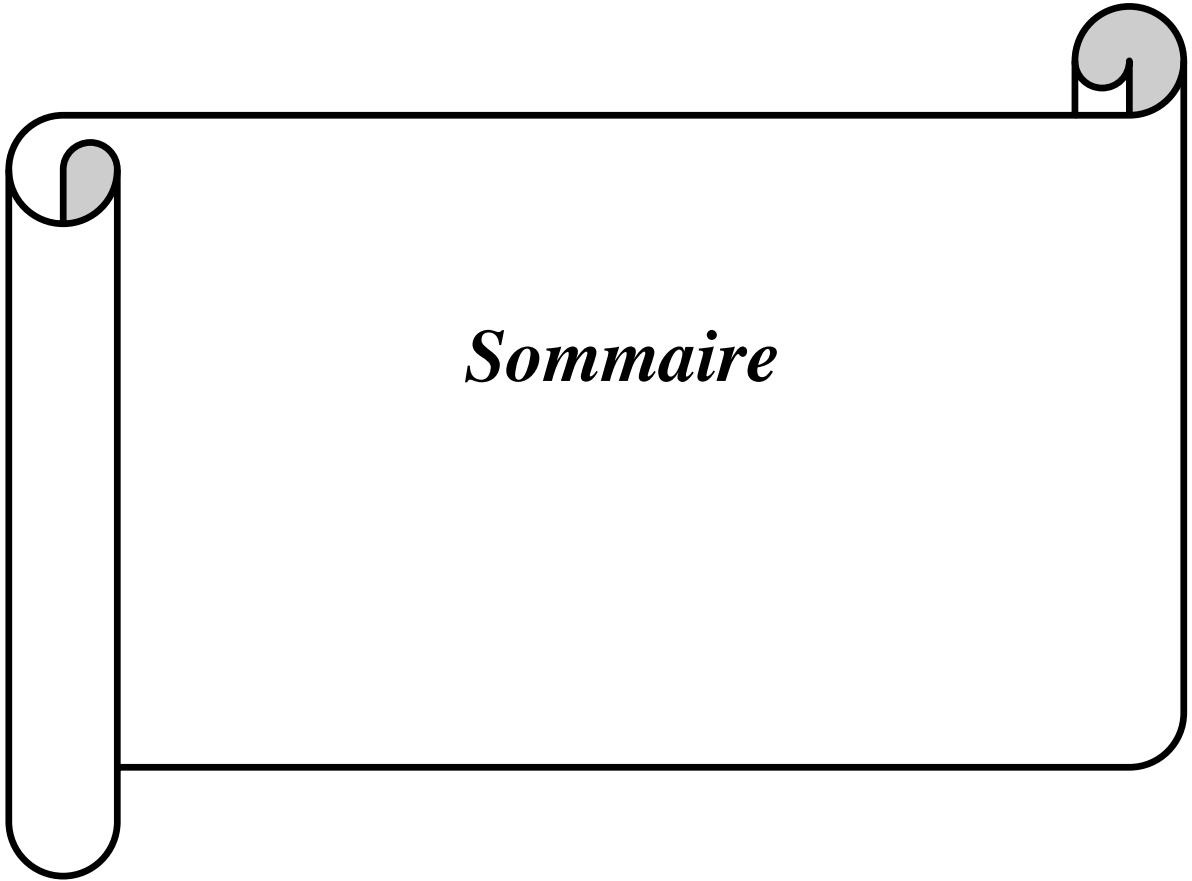
*Je tiens à remercier Monsieur **B. Deghfel** pour l'intérêt qu'il a porté à mon travail. C'est pour moi un honneur qu'il a accepté de présider le jury.*

*Je suis très reconnaissant à Messieurs **H. Baaziz et M. Benhemida** d'avoir accepté d'examiner ce travail et de me faire l'honneur de participer au jury.*

*J'adresse mes sincères remerciements à **Mme Berarma Khadidja** qui m'a donné ses avis, ses orientations et son conseil sur cet œuvre.*

Je tiens à exprimer toute mes respects à mes parents et mes sœurs qui m'ont toujours encouragé.

Mes remerciements vont également à tous les professeurs de département de physique. Je ne saurais aussi oublier mes amis et mes collègues, ainsi tous ceux qui ont participé de loin ou de près pour l'élaboration de ce mémoire.

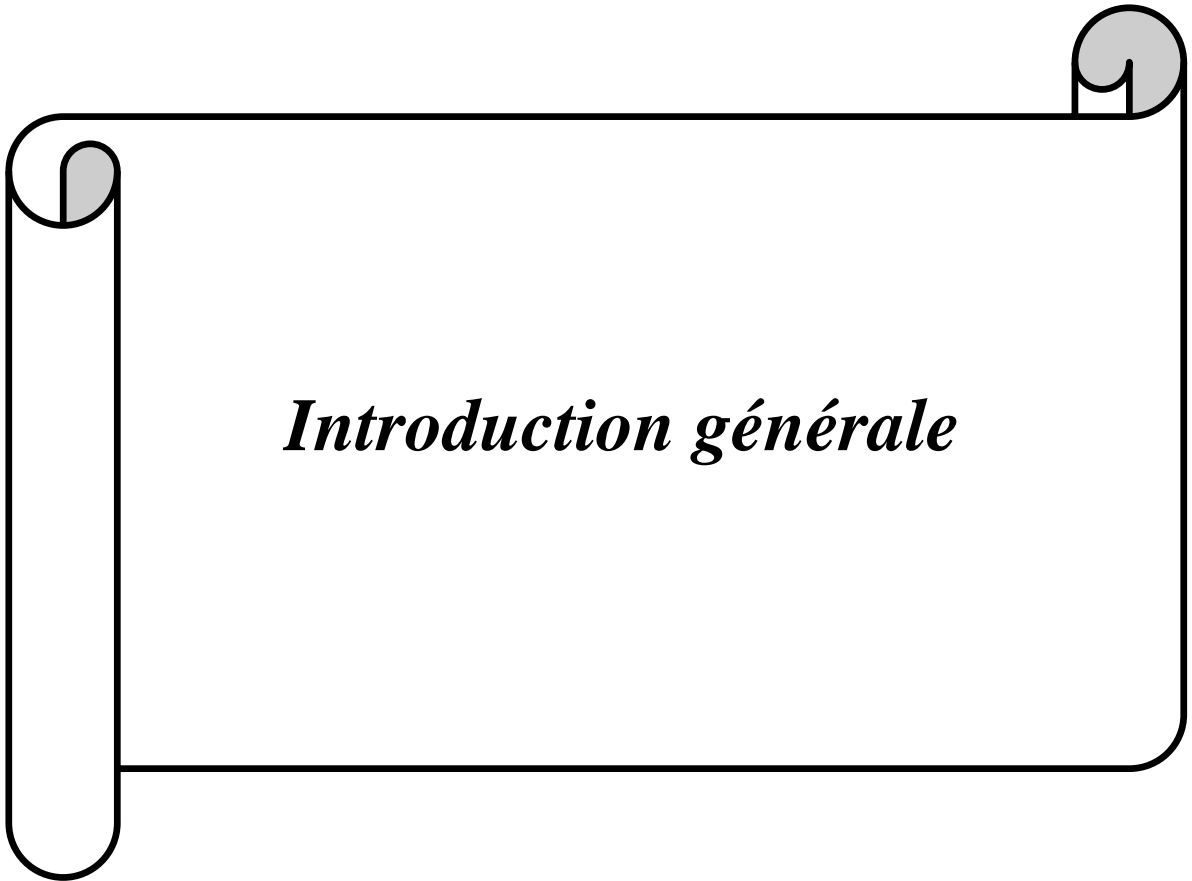


Sommaire

Sommaire

Introduction générale	01
Chapitre I: Théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)	
I.1. Introduction.....	04
I.2. L'équation de Schrödinger d'un solide cristallin.....	04
I.3. L'approximation de Born- Oppenheimer.....	06
I.4. L'approximation de Hartree.....	07
I.4.1. Formulation du potentiel effectif.....	08
I.4.2. L'équation d'onde dans l'approche de Hartree.....	09
I.5. L'approximation de Hartree - Fock.....	09
I.5.1. Le principe d'exclusion de Pauli.....	10
I.6. La théorie de la fonctionnelle de la densité.....	12
I.6.1. L'approche de Thomas-Fermi.....	12
I.6.2. Les théorèmes de Hohenberg et Kohn	12
I.6.3. Les équations de Kohn-Sham.....	13
I.6.4. La fonctionnelle d'échange-corrélation.....	15
I.7. L'approximation de la densité locale (LDA).....	15
I.7.1. La méthode $X\alpha$	16
I.7.2. L'approximation de Ceperley et Alder	17
I.7.3. L'approximation de Hedin et Lundqvist.....	17
I.7.4. La généralité de L'approximation LDA (LSDA).....	18
I.8. L'approximation du gradient généralisé (GGA)	18
I.8.1. L'approximation EV-GGA	19
I.8.2. L'approximation mBJ.....	19
I.9. L'auto-cohérence dans les calculs.....	21
Chapitre II: La méthode des ondes planes augmentées linéarisées (FP-LAPW)	
II.1. Introduction.....	23
II.2. La méthode des ondes planes augmentées (APW).....	24
II.3. La méthode des ondes planes augmentées linéarisées (FP-LAPW).....	26
II.3.1. Les bases de la méthode (FP-LAPW).....	26
II.4. Les rôles des énergies de linéarisation	27

II.5. Constructions des fonctions radiales	27
II.5.1. Les fonctions radiales non relativistes.....	28
II.5.2. Les fonctions radiales relativistes.....	29
II.6. Résolution de l'équation de Poisson.....	30
II.7. Amélioration de la méthode (FP-LAPW)	31
II.7.1. Les fenêtres d'énergie multiples.....	32
II.7.2. Développement en orbital local.....	33
II.8. Traitement des effets de spin-orbit.....	33
II.9. le code Wien2k.....	33
Chapitre III: Résultats et discussions	
III.1. Introduction.....	36
III.2. La structure cristalline des composés LiMgSb et LiZnSb.....	36
III.3. Détails de calculs.....	38
III.4. Les propriétés structurales des composés LiMgSb et LiZnSb.....	40
III.4.1. Détermination des paramètres structuraux de composé LiMgSb et LiZnSb Dans les phases wurtzite α , β et γ	40
III.4.2. Etude de la stabilité des phases des composés LiMgSb et LiZnS.....	48
III.4.3. Transformation structurale des phases à haute pression.....	51
III.5. Les propriétés électroniques des composés LiMgSb et LiZnSb.....	58
III.5.1. La structure de bandes	58
III.5.2. La densité d'états électronique des composés LiMgSb et LiZnSb.....	70
Conclusion générale	81
Référence	83



Introduction générale

Introduction générale:

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

L'objet du travail est l'étude des propriétés structurales et électroniques des composés LiMgSb dans les phases cubiques α , β et γ respectivement du type Zinc-blende et celles de LiZnSb dans les phases wurtzite, α , β et γ , ainsi que la stabilité de leurs structures cristallines.

Les composés LiMgSb et LiZnSb appartiennent au groupe (A B C) dans le tableau périodique, ils sont des composés qui appartiennent à la classe des composés tétraédrique reconnus comme des matériaux prometteurs pour plusieurs applications Technologique tel que les applications photovoltaïques dans les domaines: spatial (satellites, navettes, ...) dans les habitations isolées (pompage d'eau, réfrigération, éclairage, ...), industrie isolée, comme des générateurs photovoltaïques (les batteries rechargeables) utilisés dans les télécommunications (station relais pour TV, radio, téléphonie, ...) et peuvent aussi être utilise pour d'autres application telles que: la protection cathodique, systèmes silencieux ou sans vibration, éclairage, balises et signaux pour navigation, équipement de monitoring, télémétrie [8-10].

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

Finalement, notre travail est achevé par une conclusion générale résumant nos résultats les plus saillants.



Chapitre I

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

I.1. Introduction:

La physique de la matière condensée et la science des matériaux sont concernées fondamentalement par la compréhension et l'exploitation des propriétés des systèmes d'électron et de noyaux atomiques interagissant. Ceci est bien connu depuis le développement de la mécanique quantique. Avec ceci vient la reconnaissance qu'au moins presque toutes les propriétés des matériaux peuvent être étudiées par des outils de calcul convenable pour résoudre ce problème particulier de la mécanique quantique [11].

Malheureusement, les électrons et les noyaux qui composent les matériaux constituent un système à plusieurs corps fortement interagissant et ceci rend la résolution de l'équation de Schrödinger extrêmement difficile, et comme l'a déclaré *Dirac* (en 1929) le progrès dépend du développement des techniques approximatives suffisamment précises. Ainsi le développement de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) pour décrire un matériau. Il faut savoir ces propriétés (électroniques, structurales, optiques,...). Et cela implique la connaissance des interactions entre les électrons et ions qui le constituent. Mais dans ce cas, la mécanique classique s'avère être insuffisante et il faut faire appel à la mécanique quantique dont la base est la résolution de l'équation de *Schrödinger* [12].

Au cours de ce chapitre, nous allons discuter des différents niveaux d'approximation nécessaires à la résolution de l'équation de *Schrödinger* pour un système complexe. Ces approximations communes aux deux méthodes HF et DFT sont les suivantes.

L'approximation adiabatique (*Born-Oppenheimer*) consiste à la séparation des mouvements nucléaires et électroniques. L'équivalence entre un système de particules en interaction et un système de particules indépendantes amène à faire l'approximation de *Hartree-Fock* se révèle à travers la décomposition de la fonction d'onde multiélectronique en un produit de fonctions spin orbitales mono électroniques, alors qu'en DFT c'est la densité électronique du système qui est exprimée comme une somme des densités associées à chaque particule.

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

Tout corps cristallin peut être considéré comme un système unique composé de particules légères (électrons) et lourds (noyaux). L'état stationnaire des particules est décrit par l'équation de *Schrödinger* [12]:

$$H\Psi = E\Psi \quad (I. 1)$$

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

$$\Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \vec{r}_3, \dots \dots \dots \vec{r}_{N_e}, \vec{R}_1, \vec{R}_{N_\alpha}) \quad (1.2)$$

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

1- L'énergie cinétique totale des électrons:

$$T_e = \sum_{i=0}^{N_e} T_i = \sum_{i=0}^{N_e} \left(\frac{-\hbar^2 \Delta_i}{2m} \right) \quad (1.3)$$

Avec m: la masse de l'électron.

2- L'énergie cinétique totale des noyaux:

$$T_z = \sum_{\alpha} T_{\alpha} = \sum_{\alpha=0}^{N_{\alpha}} \left(\frac{-\hbar^2 \Delta_{\alpha}}{2M_{\alpha}} \right) \quad (1.4)$$

Avec M_{α} : la masse du noyau.

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

$$U_e = \frac{1}{2} \sum_{i,i \neq j} \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} = \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} U_{ij} \quad (1.5)$$

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

$$U_z = \frac{1}{2} \sum_{\alpha \neq \beta}^k \frac{Z_{\alpha} Z_{\beta} e^2}{|\vec{R}_{\alpha} - \vec{R}_{\beta}|} = \frac{1}{2} \sum_{\alpha \neq \beta}^k U_{\alpha\beta} \quad (1.6)$$

Z_{α} et Z_{β} sont les nombres atomiques des noyaux α et β .

5- L'énergie d'interaction noyaux –électrons:

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

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

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

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

I.3. L'approximation de Born-Oppenheimer:

Elle consiste à découpler le mouvement des noyaux de celui des électrons, elle est justifiée par le fait que la masse des noyaux est beaucoup plus supérieure à celle des électrons. Ces électrons se trouvent à tout moment dans l'état fondamental correspondant à la position courante des noyaux, c.-à-d. pour des particules aussi rapides que le sont les électrons ce sont les positions instantanées des noyaux qui importent. Quand aux noyaux, leur mouvement ne pourra être affecté par la position instantanée de chacun des électrons, ce n'est que la moyenne des mouvements de l'ensemble des électrons qui peut avoir de l'importance [13].

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

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

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

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

$$H_e \Psi_e = E_e \Psi_e \quad (\text{I.10})$$

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

$$= E_e (\vec{R}_\alpha^0) \Psi_e (\vec{r}, \vec{R}_\alpha^0) \quad (\text{I.11})$$

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

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

Cette approximation réduit de manière significative le nombre de variables nécessaires pour décrire la fonction Ψ . En outre, tous les termes de l'Hamiltonien impliquant les noyaux sont éliminés. Cette approximation ne suffit cependant pas à elle seule à résoudre l'équation de *Schrödinger*, à cause de la complexité des interactions électron-électron. C'est pourquoi elle est très souvent couplée à l'approximation de *Hartree -Fock* [1].

I.4. L'approximation de Hartree:

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

Cette dernière équation ne peut elle non plus ; être résolue à moins de la réduire à une équation concernant une seule particule; il faut donc trouver un moyen qui permettrait de tenir compte des interactions entre les électrons. Tout en substituant un système d'électrons indépendant à un système d'électrons en interaction [1].

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

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

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

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

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

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

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

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

I.4.1. Formulation du potentiel effectif:

Dans (I.14) le potentiel $U_i(\vec{r}_i)$ du à l'interaction des électrons-noyaux [1]. Dans l'approximation de **Hartree** on considère que les autres électrons forment une distribution de charge négative $\rho(\vec{r}')$ c'est -à-dire que l'électron se déplace dans un potentiel électrostatique moyen $V_H(\vec{r})$ provenant de l'ensemble des électrons voisins, le potentiel résultant est exprimé par le terme direct, ce dernier effet est plus délicat apprendre en compte [1]:

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

I.5. L'approximation de Hartree-Fock:

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

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

Où

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

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

Le principe d'exclusion de *Pauli* est la cause directe de cette antisymétrie. La conséquence essentielle est que le mouvement des paires d'électrons de même spin est corrélé [14]. On peut montrer l'antisymétrie de la fonction d'onde par une séparation spatiale entre les électrons de même spin d'un système à N électrons et cette fonction d'onde décrite par une combinaison linéaire de fonction mono-électroniques avec en plus la prise en compte de l'antisymétrie de l'ensemble. Ceci ne peut être obtenu avec un produit de fonctions comme celui donné dans l'équation (I.18). Une généralisation permettant d'incorporer l'antisymétrie est assurée en remplaçant la fonction d'onde de *Hartree* par un déterminant de *Slater* [15].

$$\Psi(\vec{r}_1\vec{\sigma}_1, \vec{r}_2\vec{\sigma}_2, \dots, \vec{r}_{N_e}\vec{\sigma}_{N_e}) = \frac{1}{\sqrt{N_e!}} \begin{bmatrix} \Psi_1(\vec{r}_1\vec{\sigma}_1) & \Psi_1(\vec{r}_2\vec{\sigma}_2) & \dots & \Psi_1(\vec{r}_{N_e}\vec{\sigma}_{N_e}) \\ \Psi_2(\vec{r}_1\vec{\sigma}_1) & \Psi_2(\vec{r}_2\vec{\sigma}_2) & \dots & \Psi_2(\vec{r}_{N_e}\vec{\sigma}_{N_e}) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \Psi_{N_e}(\vec{r}_1\vec{\sigma}_1) & \Psi_{N_e}(\vec{r}_2\vec{\sigma}_2) & \dots & \Psi_{N_e}(\vec{r}_{N_e}\vec{\sigma}_{N_e}) \end{bmatrix} \quad (\text{I. 21})$$

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

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

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

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

On voit donc que l'Hamiltonien mono-électronique contient un terme qui décrit l'interaction coulombienne classique entre électrons (terme de *Hartree*) et un terme purement quantique (terme d'échange) qui résulte de l'application du principe de *Pauli*, ce terme qui est attractif atténue le caractère répulsif des interactions coulombiennes entre électrons [15]. Il traduit le fait que deux électrons de même spin ne peuvent

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

a) On suppose une distinction spatiale des électrons, ce qui détermine l'énergie d'interaction entre électrons ainsi que le potentiel de **Hartree** en tout point de l'espace.

b) On résout de façons cohérentes les équations mono-électroniques (I. 10).

*pour cela on choisit une base initiale d'orbitales, généralement des orbitales atomiques ou ondes planes, à l'aide de cette base on calcule les potentiels d'interaction $V_H(\vec{r})$ et $V_X(\vec{r})$ que l'on introduit dans les équations mono électronique.

*La résolution des équations mono électroniques est alors possible et fournit une deuxième fonction mono électroniques à partir desquelles on réévalue les termes $V_H(\vec{r})$ et $V_X(\vec{r})$.

*On réitère la procédure jusqu'à ce que l'on obtienne une fonction, mono électronique ainsi que les valeurs propres qui n'évoluent plus (valeurs stationnaires).

c) On calcule alors l'énergie totale du système d'atomes de façon à minimiser cette énergie totale.

Cette méthode qui est assez lourde, n'est pas pour autant exacte. En effet l'état fondamental correspond à un minimum global sur un ensemble de fonction beaucoup plus étendues que celui couvert par un déterminant de **Slater** [15]. Ainsi en utilisant la fonction d'essai (I. 22) on ne peut espérer qu'à obtenir une borne supérieure de l'énergie de l'état fondamental.

On montre néanmoins que l'on s'approche graduellement de l'état fondamental en écrivant Ψ comme une somme de déterminants de **Slater** cela rendrait le calcul très lourd du point de vue numérique. C'est pourquoi la méthode de la fonctionnelle de densité est souvent utilisée car elle simplifie considérablement et de manière étonnante les calculs.

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

Pour résoudre l'équation de *Schrödinger* avec N électrons, on doit utiliser des méthodes approximatives qui permettent de reproduire plus exactement les quantités physiques contenant le plus d'informations. Il existe une méthode plus moderne, probablement plus puissante qui est la théorie de la fonctionnelle de densité (DFT) permettant d'obtenir la densité électronique ρ . Cette méthode est basée sur le postulat proposé par *Tomas* [16] et *Fermi* [17] qui ont tenté d'exprimer l'énergie totale d'un système en fonction de sa densité électronique en représentant son énergie cinétique selon une fonctionnelle de cette grandeur. Les deux auteurs ont négligé les effets d'échange et de corrélation qui surgissent entre les électrons. Cependant, ce défaut fut corrigé par *Dirac* [18], qui a introduit l'approximation d'échange de la densité électronique.

I.6.1. L'approche de Thomas-Fermi:

La théorie de la fonctionnelle de densité considère l'énergie d'un système d'électrons en interaction dans un potentiel dépendante de la distribution de densité $\rho(\vec{r})$ de ces électrons. Cette idée forme la base de la méthode de *Thomas-Fermi*. La théorie de *Thomas-Fermi* considère un système d'électrons en interaction dans un le champ de coulomb $V_e(\vec{r})$ créé par l'ensemble des noyaux fixes [19].

L'énergie totale du système se constitue par:

- 1- l'énergie cinétique des électrons.
- 2- Leur interaction coulombienne.
- 3- Leur interaction avec noyaux.

Pour simplifier l'écriture de cette énergie totale, la théorie a fait une approximation très draconienne, et représente l'énergie cinétique par l'énergie cinétique d'un gaz d'électron uniforme. On sait que l'énergie cinétique par unité de volume dans un tel gaz dépend seulement de la densité ρ des électrons donnée comme suit [17]:

$$E_C = 3(3\pi^2)^{\frac{2}{3}} \hbar^2 \rho^{\frac{3}{5}} / 10m \quad (I. 23)$$

I.6.2. Les théorèmes de Hohenberg et Kohn:

Le développement de la théorie de la fonctionnelle de densité a commencé dans les années 1964 et 1965 avec les publications de *Hohenberg* et *Kohn* [3] (1964). Les deux théorèmes sont comme suit:

Théorème 01:

L'énergie totale de l'état fondamental E est une fonctionnelle unique de la densité des particules $\rho(\vec{r})$ pour un potentiel externe $V_{ext}(\vec{r})$ donnée.

Ce théorème signifie qu'il suffit de connaître seulement la densité électronique pour déterminer toutes les fonctions d'onde.

En conséquence, l'énergie totale E d'un système d'électrons en interaction dans un potentiel extérieur est représentée comme une fonctionnelle de la densité électronique de l'état fondamental ρ_0 comme suit:

$$E = \langle \varphi | H | \varphi \rangle = F[\rho] + \int V_{ext}(\vec{r})\rho(\vec{r})dr \quad (I. 24)$$

$$F[\rho] = \langle \varphi | U + T | \varphi \rangle \quad (I. 25)$$

T et U sont respectivement l'énergie cinétique et l'interaction inter-particules qui ne dépendent pas du potentiel extérieur.

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

$$F[\rho] = \iint \frac{\rho(\vec{r})\rho(\vec{r}')}{|\vec{r}-\vec{r}'|} drdr' + G[\rho] \quad (I. 26)$$

$G[\rho]$ Représente l'énergie cinétique plus la différence entre l'énergie d'interaction vraie et celle donnée par le terme d'interaction de Hartree. Les fonctionnelles de la densité électronique $F[\rho]$ et $G[\rho]$ sont valables quelque soit la forme du potentiel extérieur et le nombre d'électrons.

Théorème 02:

La fonctionnelle de l'énergie totale de tout système à plusieurs particules possède un minimum qui correspond à l'état fondamental. La densité de particules de l'état fondamental vérifie:

$$E(\rho_0) = \text{Min } E(\rho) \quad (I. 27)$$

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

I.6.3. Les équations de Kohn-Sham:

Ces équations ont pour objectif la détermination des fonctions d'ondes électroniques Ψ_i qui minimisent l'énergie totale. Les fonctions d'ondes sont déterminées à partir d'une équation similaire à l'équation de **Schrödinger** d'une manière auto-cohérente.

L'équation est donnée par [7]:

$$\left[\frac{-\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V_{ion}(\vec{r}) + V_H(\vec{r}) + V_{XC}(\vec{r}) \right] \Psi_i(\vec{r}) = \varepsilon_i \Psi_i(\vec{r}) \quad (I.28)$$

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

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

$V_H(\vec{r})$: représente le terme de **Hartree** donné par:

$$V_H(\vec{r}) = \int \frac{\rho(\vec{r}_1)\rho(\vec{r}_2)}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|} d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 \quad (I.29)$$

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

$$V_{XC}(\vec{r}) = \frac{\partial E_{XC}[\rho(\vec{r})]}{\partial \rho(\vec{r})} \quad (I.30)$$

Donc les équations de **Kohn-Sham (K-S)** peuvent s'écrire sous la forme:

$$H \Psi_i(\vec{r}) = \left\{ \frac{-\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V_{eff} \right\} \Psi_i(\vec{r}) = \varepsilon_i \Psi_i(\vec{r}) \quad (I.31)$$

Où chaque électron subi l'effet du potentiel effectif créé par tous les noyaux et les autres électrons, ce potentiel est donné par:

$$V_{eff} = V_{ext}(\vec{r}) + \int \frac{1}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} \rho(\vec{r}_j) d\vec{r}_j + V_{XC}(\vec{r}) \quad (I.32)$$

Les orbitales des (K-S) sont décrites par l'expression suivante:

$$\Psi_i(\vec{k}, \vec{r}) = \sum_j C_{ij} \phi_j(\vec{k}, \vec{r}) \quad (I.33)$$

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

C_{ij} : les coefficients de développement.

Les solutions des équations (K-S) reviennent à déterminer les coefficients C_{ij} pour les orbitales occupés qui minimisent l'énergie totale. Si les bases sont données, la matrice Hamiltonienne H et de chevauchement S sont construites, L'équation séculaire est définie comme suit:

$$(H - \phi \varepsilon_i S) C_i = 0 \quad (I.34)$$

Où

$$H_{ij} = \int dv \Phi_i H \Phi_j \quad (I.35)$$

$$S_{ij} = \int dv \Phi_i \Phi_j \quad (I.36)$$

H: représente la matrice hamiltonienne.

S: la matrice de recouvrement.

Jusqu'ici la DFT est une méthode exacte, mais pour que la DFT et les équations de *Kohn-Sham* deviennent utilisables dans la pratique, on a besoin de proposer une formule pour $E_{XC}[\rho(\vec{r})]$ et pour cela, on est obligé de passer par des approximations.

I.6.4. La fonctionnelle d'échange-corrélation:

Le fait que la DFT ne donne aucune information sur la forme de la fonctionnelle échange-corrélation, l'approximation introduite pour sa détermination doit être applicable pour différents systèmes.

Les effets qui résultent des interactions entre les électrons sont de trois catégories [20]: L'effet d'échange, encore appelé corrélation de fermi, résulte de l'antisymétrie de la fonction d'onde totale. Il correspond au fait que deux électrons de même spin ont une probabilité nulle de se trouver au même endroit. Cet effet est directement relié au principe de *Pauli* et ne fait absolument pas intervenir la charge de l'électron. L'approximation de *Hartree-Fock* le prend en compte de manière naturelle, à cause de l'antisymétrie du déterminant de *Slater* représentant la fonction d'onde Ψ .

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

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

L'approche de *Kohn-Sham* impose au terme d'échange-corrélation de prendre en charge, en plus de tout cela, la correction du terme d'énergie cinétique. En effet, même si la densité du système fictif considéré est la même que celle du système réel, l'énergie cinétique déterminée est différente de l'énergie réelle, à cause de l'indépendance artificielle des fonctions d'onde.

A ce stade, il est nécessaire d'approcher l'expression de cette fonctionnelle d'échange et de corrélation qui repose sur un certain nombre d'approximations qui sont *LDA* et *GGA* [20].

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

L'approximation de la densité local (*Local Density Approximation LDA*) [21] considère le potentiel d'échange et corrélation comme une quantité locale, définie en un point \vec{r} , dépendant faiblement des variations de la densité autour de ce point \vec{r} [22, 23].

Ainsi, en un point r auquel correspond une densité $\rho(\vec{r})$ il sera associé un potentiel d'échange et corrélation comparable à celui d'un gaz homogène d'électrons de même densité $\rho(\vec{r})$. L'énergie d'échange et corrélation $E_{XC}^{LDA}[\rho(\vec{r})]$ s'exprime alors de la manière suivante:

$$E_{XC}^{LDA}[\rho(\vec{r})] = \int \rho(\vec{r}) \varepsilon_{XC}^{LDA}[\rho(\vec{r})] d^3\vec{r} \quad (I. 37)$$

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

$$V_{XC}^{LDA}(\vec{r}) = \frac{\delta(\rho(\vec{r}) \varepsilon_{XC}^{LDA}[\rho(\vec{r})])}{\delta\rho(\vec{r})} \quad (I. 38)$$

Enfin, le terme $E_{XC}^{LDA}[\rho(\vec{r})]$ de la relation (I.37) peut être approximé par une somme de deux contributions (cas linéaire), l'une correspondant au terme d'échange, l'autre au terme de corrélation:

$$\varepsilon_{XC}^{LDA}[\rho] = \varepsilon_X^{LDA}[\rho] + \varepsilon_C^{LDA}[\rho] \quad (I. 39)$$

Où le terme d'échange, terme dit « d'échange de *Dirac* » et donné par:

$$\varepsilon_X[\rho(\vec{r})] = \frac{3}{4} \left(\frac{3}{\pi} \rho(\vec{r}) \right)^{\frac{1}{3}} \quad (I. 40)$$

La partie corrélation, quant à elle, ne peut pas être exprimée de manière exacte. Pour cela, des paramétrisations de fonctionnelles d'échange-corrélation ont été développées par *Wigner* [24], *Vosko-Wilk-Nussair* [25], *Perdew-Zunger* [26] à l'aide de calculs Monté-carlo quantiques variationnels (*Variational Quantum Monté-Carlo VQMC*) effectué par *Ceperley* et *Alder* [4].

I.7.1. La méthode $X\alpha$:

Cette approximation dite la méthode $X\alpha$ a été formulé par *Slater* [15] en 1951. Dans cette méthode l'énergie d'échange est donnée par:

$$E_{x\alpha}[\rho] = -\frac{9}{4} \alpha \left(\frac{3}{4\pi} \right) \int \rho^{\frac{4}{3}}(r) d\vec{r} \quad (I. 41)$$

L'énergie d'échange $E_{x\alpha}[\rho]$ est donnée ici comme une fonctionnelle de la densité électronique ρ et contient un paramètre ajustable. Ce paramètre α a été optimisé empiriquement pour chaque atome [27] et sa valeur est entre 0.7 et 0.8 pour la plus part des atomes. Pour un gaz homogène, sa valeur est exactement 3/2 [28].

Avec la méthode $X\alpha$, *Slater* a pu exprimer l'énergie et le potentiel par une fonction proportionnelle à la puissance $\frac{1}{3}$ de la densité électronique $\rho(\vec{r})$. Le potentiel (dit de *Kohn-Sham-Gaspàr* [28]), est donnée par:

$$V_x(\vec{r}) = -\frac{2}{3}6\alpha \left[\frac{3}{4\pi} \rho(\vec{r}) \right]^{\frac{1}{3}} \quad (I.42)$$

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

Dans cette approximation l'énergie $\varepsilon_{xc}(\vec{r})$ est considérée comme étant l'énergie de *Dirac*:

$$\varepsilon_x[\rho(\vec{r})] = -C_X \rho(\vec{r})^{\frac{1}{3}} \quad (I.43)$$

Avec

$$C_X = \frac{3}{4} \left(\frac{3}{\pi} \right)^{\frac{1}{3}} \quad (I.44)$$

Ce qui donne [29]:

$$V_X = -\frac{C_X}{3} \rho^{\frac{-2}{3}} \quad (I.45)$$

L'énergie de corrélation $\varepsilon_c(\vec{r})$ est paramétrisée par *Perdew* et *Zunger* [26] par un calcul de Monté Carlo. Ainsi en posant:

$$r_s = \left(\frac{3}{4\pi\rho(\vec{r})} \right)^{\frac{1}{3}} \quad (I.46)$$

r_s : est le paramètre de séparation inter-électronique.

Selon la valeur de r_s on peut définir la relation de V_c comme suit:

$$V_c = \begin{cases} 0.03 \ln(r_s) - 0.0583 + 0.0012 r_s \ln(r_s) - 0.084 r_s & r_s < 1 \\ -0.01423 \frac{1 + 1.2284 \sqrt{r_s} + 0.444 r_s}{(1 + 1.0529 \sqrt{r_s} + 0.3334)^2} & r_s \geq 1 \end{cases} \quad (I.47)$$

I.7.3. L'approximation de Hedin et Lunqvist (H-L):

L'approximation de (*H-L*) [30] est la plus utilisée, pour déterminer séparément les termes d'échange et de corrélation. Le terme d'échange est donné par:

$$\varepsilon_X = \frac{-3 e^2}{4\pi} (3\pi^2 \rho)^{\frac{1}{3}} \quad (I.48)$$

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

$$\frac{3\pi}{3} (r_s \alpha_B)^3 = \frac{1}{\rho} \quad (I.49)$$

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

$$V_X(r_s) = \varepsilon_X(r_s) - \frac{r_s}{3} \cdot \frac{d\varepsilon_X(r_s)}{dr} = \frac{4}{3} \varepsilon_X(r_s) \quad (I.50)$$

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

$$\varepsilon_C(r_s) = -\frac{C e^2}{2} \left[(1 + x^3) \log \left(1 + \frac{1}{x} \right) + \frac{x}{2} - x^2 - \frac{1}{3} \right] \quad (I.51)$$

$$A=21, C=0.045 \text{ et } x = \frac{r_s}{21}$$

Le potentiel de corrélation est donné par:

$$V_C(r_s) = \varepsilon_C(r_s) - \frac{r_s}{3} \cdot \frac{d\varepsilon_C(r_s)}{dr_s} = -\frac{C e^2}{2} \log \left(1 + \frac{1}{x} \right) \quad (I.52)$$

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

La généralisation de la LDA au cas où une polarisation des spins est prise en compte conduit à la LSDA. L'introduction du spin consiste à prendre en compte deux populations $\rho(\uparrow)$ et $\rho(\downarrow)$ dans la matrice densité, Le système et ε_{xc} sont alors décrits par ces deux fonctions.

Dans cette approximation, l'énergie d'échange-corrélation est définie par [31, 32]:

$$E_{XC}^{LSDA}[\rho \uparrow, \rho \downarrow] = \int \varepsilon_{XC}^{LSDA}[\rho \uparrow(\vec{r}), \rho \downarrow(\vec{r})] \rho(\vec{r}) d\vec{r} \quad (I.53)$$

Où $\varepsilon_{XC}^{LSDA}[\rho \uparrow(\vec{r}), \rho \downarrow(\vec{r})]$ est l'énergie d'échange-corrélation par particule d'un gaz d'électrons homogène.

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

Dans l'approximation du gradient généralisé, l'énergie d'échange-corrélation E_{xc} est une fonction de la densité électronique et de son gradient:

$$E_{XC}^{GGA}[\rho(\vec{r})] = \int f_{xc}^{GGA}[\rho(\vec{r}), \vec{\nabla}\rho(\vec{r})] d^3\vec{r} \quad (I.54)$$

$\vec{\nabla}\rho(\vec{r})$: exprimé le gradient de la densité électronique.

f_{xc}^{GGA} dépend en particulier de la GGA utilisée.

Les travaux de *Perdew* et ces collaborateurs [5] qui sont appliqués sur plusieurs systèmes ont montré des résultats prometteurs. Par exemple pour le Fer, la LDA a montrée que le fcc-Fe non magnétique avait une énergie totale plus basse que celle du bcc-Fe ferromagnétique.

Expérimentalement, ils ont observé que le bcc-Fe possède l'état fondamental la plus basse et qui a été confirmé par les calculs ab-initio avec l'utilisation de GGA. Ces travaux montrent que l'approximation GGA fait des améliorations importantes sur les résultats obtenus par rapport à ceux des LDA.

I.8.1. L'approximation EV-GGA:

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

I.8.2. L'approximation mBJ:

La structure électronique des solides périodiques peut être calculée en utilisant les équations de *Kohn* et *Sham* données par:

$$\left(-\frac{1}{2}\nabla^2 + v_{eff,\sigma}^{K-S}(r)\right)\Psi_{i,\sigma}(r) = \varepsilon_{i,\sigma}\Psi_{i,\sigma}(r) \quad (I.55)$$

Où $\Psi_{i,\sigma}$; sont les fonctions d'onde mono électronique.

Le potentiel effectif de *Kohn* et *Scham*

$$V_{eff,\sigma}^{KS} = V_{ext} + V_H + V_{xc,\sigma} \quad (I.56)$$

$V_{eff,\sigma}^{KS}$ est la somme du potentiel externe de Hartree et le terme d'échange-corrélation. Dans ceci, les deux premiers termes sont calculés précisément tandis que le terme d'échange corrélation nécessite des approximations.

Les fonctionnelles approximatives les plus généralement utilisées pour les solides sont l'approximation de la densité locale (LDA) et l'approximation de gradient généralisée (GGA).

Bien que LDA et GGA sont des approximations fiables pour le calcul de nombreuses propriétés des solides liées à l'énergie de l'état fondamental, comme les constantes élastiques, La stabilité des différentes structures, le volume théorique et le module de compressibilité, elles ne sont pas toujours suffisantes pour une description correcte de diverses propriétés. Telles que la structure de bandes pour beaucoup de semi-conducteurs et isolants.

Récemment, **Tran** et **Blaha** ont proposé une approximation alternative pour améliorer le calcul du gap énergétique en modifiant le potentiel de **Becke-Johnson**.

La fonctionnelle de **Tran** et **Blaha** [33] notée (mBJ) est une version modifiée de la fonctionnelle de **Becke** et **Johnson**. Cette dernière a prouvé rapidement son efficacité par rapport aux modes de calculs le plus souvent utilisés tel que LDA [7] ou PBE (la version du GGA pour les solides) [2].

La forme de la version modifiée de la fonctionnelle de **Becke** et **Johnson** [34] est comme suit:

$$v_{x;\sigma}^{mBJ}(r) = cv_{x;\sigma}^{BR}(r) + (3c - 2) \frac{1}{\pi} \sqrt{\frac{5}{12}} \sqrt{\frac{2t_{\sigma}(r)}{\rho_{\sigma}(r)}} \quad (I.57)$$

Avec:

$$\rho_{\sigma}(r) = \sum_{i=1}^{N_{\sigma}} |\psi_{i,\sigma}|^2 \quad \text{la densité électronique.}$$

$$t_{\sigma}(r) = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{N_{\sigma}} |\psi_{i,\sigma}^* \nabla \psi_{i,\sigma}|^2 \quad \text{la densité d'énergie cinétique.}$$

$$v_{x;\sigma}^{BR}(r) = -\frac{1}{b_{\sigma}(r)} \left[1 - e^{X_{\sigma}(r)} - \frac{1}{2} X_{\sigma}(r) e^{-X_{\sigma}(r)} \right]: \quad \text{Le potentiel de } \mathbf{Becke-Roussel}$$

Le potentiel de **Becke-Roussel** est introduit pour minimiser le potentiel coulombien.

$X_{\sigma}(r)$ est déterminé par une équation non-linéaire impliquant ρ_{σ} , $\nabla \rho_{\sigma}$, $\nabla^2 \rho_{\sigma}$ et t_{σ}

La fonction b_{σ} est donnée par:

$$b_{\sigma} = \left[\frac{x_{\sigma}^3 e^{-x_{\sigma}}}{(8\pi \rho_{\sigma})} \right]^{\frac{1}{3}} \quad (I.58)$$

Le potentiel de **Becke-Roussel** proposé ici est à peu près équivalent au potentiel de **Slater** utilisé dans **Beck** et **Johnson** [33]. 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** [33]. Ce paramètre a été choisi pour dépendre linéairement de la racine carrée de la moyenne $\frac{|\bar{\nabla}\rho(r)|}{\rho(r)}$.

La forme proposée pour c est la suivante:

$$c = \alpha + \beta \left(\left(\frac{1}{V_{cell}} \int \frac{|\bar{\nabla}\rho(r')|}{\rho(r')} d^3r' \right) \right)^{\frac{1}{2}} \quad (1.59)$$

α et β sont deux paramètres libre, V_{cell} le volume de la cellule unitaire du système.

$$\alpha = -0.012$$

$$\beta = 1.023 \text{bohr}^{1/2}$$

I.9. L'auto-cohérence dans les calculs:

Pour simplifier les calculs, En résolvant les équations de **(K-S)** pour les points de symétrie dans la première zone de **Brouillon**. Ces solutions s'obtiendront d'une manière itérative en utilisant un cycle d'itérations auto-cohérent illustré par l'organigramme de la Fig.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 premier étape, et en mélangeant les deux densités de charge ρ_{in} et ρ_{out} de la manière suivante:

$$\rho_{in}^{i+1} = (1 - \alpha)\rho_{in}^i + \alpha \rho_{out}^i \quad (1.60)$$

i : représente la i^{eme} itération.

α : Un paramètre de mélange (mixage).

Ainsi la procédure itérative peut être poursuivie jusqu'à ce que la convergence soit réalisée [14]. On peut représenter cette procédure par le schéma ci-après.

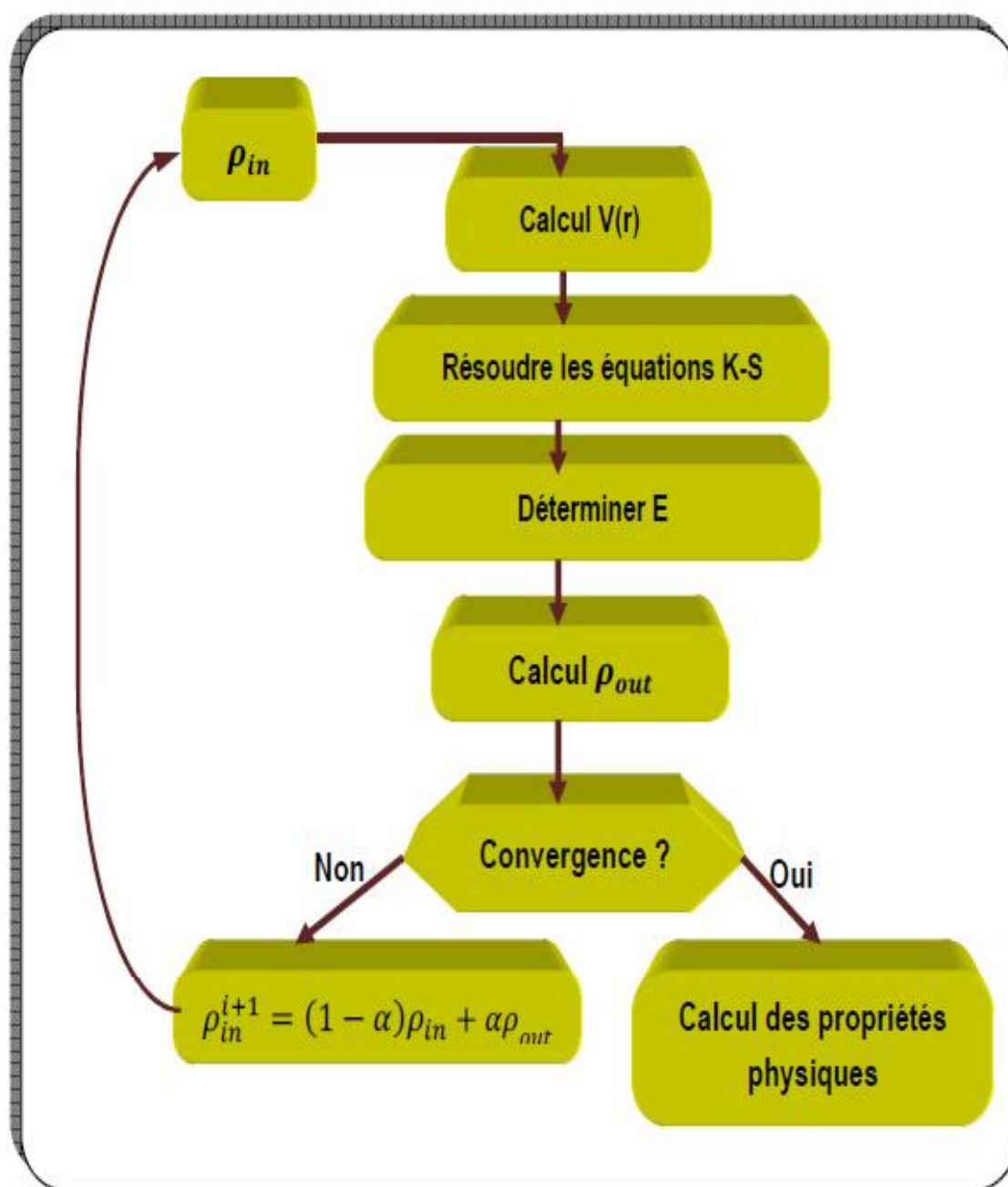


Figure I-1: L'organigramme du calcul self consistant de la Théorie de la Fonctionnelle de la Densité [14].



Chapitre II

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

II.1. Introduction:

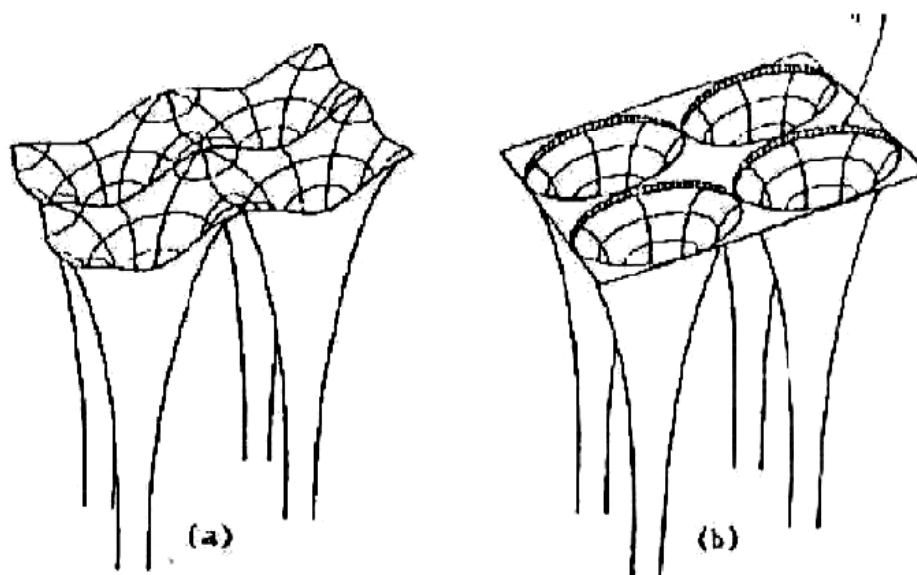
En 1937, *Slater* [35] a développé la méthode des ondes planes augmentés (APW). Après Plusieurs modifications faites par *Anderson* [36]. Cette méthode devienne la méthode des ondes planes augmentées linéairement (FP-LAPW).

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

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

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

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



**Figure. II.1: Potentiel cristallin d'un réseau carré à deux dimensions:
(a) potentiel total, et (b) potentiel muffin-tin.**

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

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

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

Ω : Volume de la maille unitaire.

Y_{lm} : Les harmoniques sphériques.

$C_{\vec{G}}$: Coefficients de développement.

$U_l(r)$: La solution régulière de l'équation suivante [29]:

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

Où E_l : paramètre d'énergie.

$V(r)$: La composante sphérique du potentiel dans la sphère.

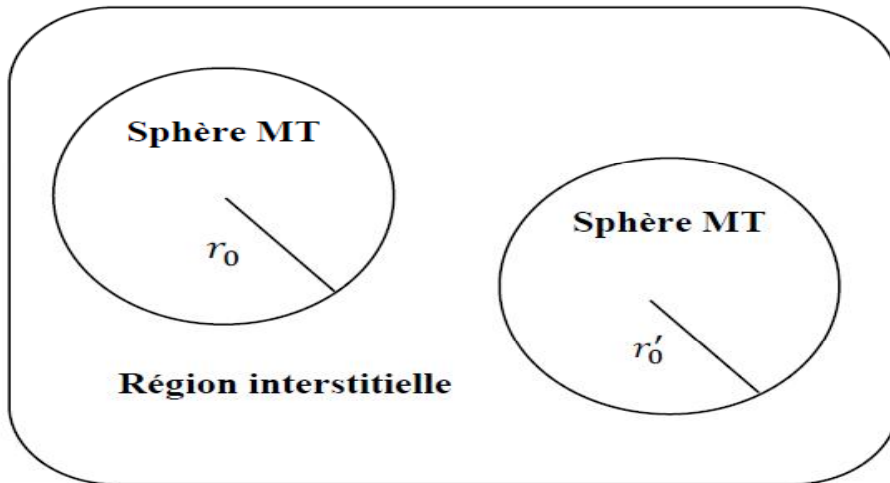


Figure. II.2. Schéma de la répartition de la maille élémentaire en sphères atomiques et en région interstitielle.

Les fonctions radiales sont définies par l'équation précédente, sont orthogonales à tout état propre du cœur, mais cette orthogonalité disparaît sur la limite de la sphère [35]. Comme le montre l'équation suivante:

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

U_1U_2 : sont les solutions radiales pour ces énergies E_1 et E_2 respectivement

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

Cette approximation est très bonne pour les matériaux à structure cubique à faces centrées, et de moins en moins satisfaisante avec la diminution de symétrie du matériau [35]. Pour assurer la continuité de la fonction $\phi(r)$ à la surface de la sphère (MT), les coefficients A_{lm} doivent être développés en fonction des coefficients C_G des ondes planes existantes dans les régions interstitielles. Ainsi, après quelques calculs algébriques [29], nous trouvons que:

$$A_{lm} = \frac{4\pi i^l}{\sqrt{\Omega}U_l(r_l)} \sum_G C_G J_l(|K + G|r_0) Y_{lm}^*(K + G) \quad (\text{II.5})$$

J_l : La fonction de **Bessel** et C_G sont les coefficients des ondes planes existantes dans la région interstitielle.

Où l'origine est prise au centre de la sphère et r est son rayon, ainsi les A_{lm} sont complètement déterminés par les coefficients des ondes planes, et le paramètre d'énergie E_l sont des coefficients variationnelles dans la méthode (APW).

Les fonctions d'ondes se comportent comme des ondes planes dans la région interstitielle, et elles augmentent dans la région de cœur et se comportent comme des fonctions radiales. Pour l'énergie E_l . Les fonctions (APW) sont des solutions de l'équation de **Schrödinger**, avec E_l est égale à la bande d'énergie indiquée par G . Ceci signifie que les bandes d'énergie ne peuvent pas être obtenues par une simple diagonalisation, et ceci implique de traiter le déterminant séculaire comme une fonction de l'énergie.

La fonction $U_l(r)$ qui apparaît dans l'équation (II.4) est dépendante de E_l , et peut devenir nulle à la surface de la sphère MT, cela conduit à la séparation entre les fonctions radiales et les ondes planes. Pour résoudre ce problème, plusieurs modifications ont été apportées sur la méthode (APW). Parmi ces dernières, on cite le travail d'**Anderson** [36], ainsi que celui de **Koelling** et **Abrman**[37]. La modification consiste à représenter la fonction

d'onde $\phi(r)$ à l'intérieur de la sphère par une combinaison linéaire des fonctions radiales $U_l(r)$ et de leurs dérivées $\dot{U}_l(r)$ par rapport à l'énergie.

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

Pour un cristal, l'espace est divisé en deux régions: la première région est la sphère 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 multipliées par les fonctions radiales dans les sphères.

II.3.1. Les bases de la méthode (FP-LAPW):

Les fonctions de base à l'intérieur de la sphère sont des combinaisons linéaires des fonctions radiales $U_l(r)Y_{lm}(r)$ et leurs dérivées $\dot{U}_l(r)Y_{lm}(r)$ par rapport à l'énergie. Les fonctions U_l sont définies comme dans la méthode (APW) et la fonction $\dot{U}_l(r)Y_{lm}(r)$ doit satisfaire la condition suivante:

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

La fonction d'onde s'écrit comme suite:

$$\phi(\vec{r}) = \begin{cases} \sum_{lm} [A_{lm} U_l(r) + B_{lm} \dot{U}_l(r)] Y_{lm}(r) & r < r_0 \\ \frac{1}{\sqrt{\Omega}} \sum_G C_G e^{i(\vec{K} + \vec{G})\vec{r}} & r > r_0 \end{cases} \quad (\text{II. 7})$$

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 [29] comme suit:

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

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

La méthode (FP-LAPW) entraîne une erreur sur les fonctions d'ondes de l'ordre de

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

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

Nous avons cité déjà au-dessus que les erreurs commises dans la fonction d'onde (la densité de charge) sont l'ordre de $O(E - E_l)^2$ et dans les bandes d'énergie de l'ordre de $O(E - E_l)^4$, ce qui indique qu'il faut choisir un paramètre E_l près du central de la bande où on veut obtenir un bon résultat, et on peut optimiser le choix du paramètre E_l en calculant l'énergie totale du système pour plusieurs valeurs de E_l et en sélectionnant l'ensemble qui donne l'énergie la plus inférieure. Malheureusement, quand ces stratégies marchent bien dans plusieurs cas, elles échouent misérablement dans plusieurs d'autres.

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

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

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

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

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

II.5. Constructions des fonctions radiales:

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

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

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

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

Ceci peut être réalisé en notant que l_{max} permet une représentation des fonctions avec un noeud maximum de $2l_{max}$ le long du grand cercle autour de la sphère, c'est à dire la distance de $2\pi R_\alpha$ ou $l_{max}/\pi R_\alpha$ noeud/ a_0 en unités atomique. D'un autre coté, G_{max} correspond à une onde plane avec $(G_{max} / \pi \text{noeud})a_0$. En réalisant ceci, on suggère un critère $R_\alpha G_{max} = l_{max}$ qui est très bien suivi en pratique. Puisque les calculs de FP-LAPW sont généralement très convergentes pour $R_\alpha G_{max}$ dans la rangée 7.5-9, ceci est un résultat de la valeur de $l_{max} = 8$.

II.5.1. Les fonctions radiales non relativistes:

Dans le cas non relativiste, les fonctions radiales U_l sont des solutions de l'équation de Schrödinger avec un potentiel sphérique et une énergie fixe E_l .

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

Où $V(\vec{r})$: La composante sphérique du potentiel dans la sphère MT.

La dérivée par rapport à l'énergie $\dot{U}_l(r)$ d'après [29] est:

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

L'orthogonalisation de $U_l(r)$ et $\dot{U}_l(r)$ d'après [29] est donné:

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

Avec le choix de la norme $\|U_l\|$ permet l'indication de rang pour le quel la linéarisation de l'énergie sera une bonne approximation. En particulier, les erreurs sur l'énergie de linéarisation sont acceptables selon **Anderson**.

$$\|\dot{U}_l\| \cdot |E_l - E| \leq 1 \quad (\text{II. 12})$$

Où E_l est le paramètre d'énergie et E l'énergie des bandes.

Si un tel choix n'est pas possible, plusieurs options sont disponibles:

1- on divise les rangs d'énergie dans les fenêtres, et chacune de ces fenêtres est traitée séparément.

2- On utilise un développement sous la forme d'orbitales locales (ceci est effectivement la méthode quadratique).

3- On réduit la taille de la sphère. Donc, on réduit la norme de la dérivée.

Dans la suite, on va exposer les deux premières méthodes, la troisième option a été appliquée par Goedecker [38].

II.5.2. Les fonctions radiales relativistes:

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

Les effets relativistes concernent seulement les fonctions radiales dans les sphères (MT). Pour introduire cet effet, il faut remplacer les équations (II. 9) et (II.10) par les équations de **Dirac** et leurs dérivées par rapport à l'énergie. Dans le but de résoudre ces équations, **Koelling** et **Harman** [39] trouvaient une technique qui néglige l'effet spin-orbit (**Roskey** [40], **Wood** et **Boring** [41] **Tekeda** [42], **Macdonald** et **Al** [43]). Les solutions de l'équation de **Dirac** sont:

$$\psi_{kv} = \begin{bmatrix} g_k \chi_{kv} \\ -i f_k \sigma_r \chi_{kv} \end{bmatrix} \quad (\text{II. 13})$$

k ; le nombre quantique relativiste.

χ_{kv} : est le spin-orbit à deux composants et les coordonnées radiales a été supprimé.

Koelling et **Harmon** [7] utilisent une nouvelle fonction:

$$\phi_k = \frac{1}{2MC} g'_k \quad (\text{II. 14})$$

Avec

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

g'_k : Est la dérivée radiale de g_k .

m : est la masse.

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

La solution en fonction des nombres quantiques habituelle lm [29] s'écrit comme suit:

$$\phi_{lms} = \begin{bmatrix} g_l Y_{lm} \chi_s \\ \frac{i}{2MC} \sigma_r \left(-g'_l + \frac{1}{r} g_l \sigma \right) Y_{lm} \chi_s \end{bmatrix} \quad (\text{II. 16})$$

Où χ_s : est le spinor non relativiste.

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

$$P'_l = 2MQ + \frac{1}{2} P_l \quad (\text{II. 17})$$

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

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

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

Le terme spin-orbite peut être inclus en additionnant le terme $-\left(\frac{V'}{4M^2C^2}\right)(k+1)P$. (au membre droite de l'équation (II.15)). La dérivée par rapport à l'énergie est similaire au cas non relativiste [44].

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

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

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

Les deux composantes sont utilisées dans la construction de la densité de charge ou l'évaluation des éléments de matrice (pour les composantes non sphériques de l'Hamiltonien, par exemple). Ainsi la quantité U_l^2 est remplacée dans l'équation (II.11) de normalisation par le terme $g^2 + f^2$ [44].

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

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

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

On a:

$$\nabla^2 V_C(\vec{r}) = 4\pi\rho(\vec{r}) \quad (\text{II. 22})$$

On peut résoudre cette équation dans le réseau réciproque. Pour faire cela *Hamann* [45] et *Weinert* [46] ont proposé une méthode de résolution dite "pseudo-charge", elle est essentiellement basée sur les deux observations suivantes.

1- la densité de charge est continuée et varié lentement dans les régions interstitielles. Par contre, elle varié rapidement dans la région de cœur.

2- Le potentiel coulombien dans la région interstitielle ne dépend pas seulement des charges dans cette région, mais aussi, des charges dans la région de cœur.

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

$$\rho(\vec{r}) = \sum_G \rho(\vec{G}) e^{i\vec{G}\vec{r}} \quad (\text{II. 23})$$

Le développement de la fonction de *Bessel* J_l permet de calculer les ondes planes $e^{i\vec{G}\vec{r}}$

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

Alors:

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

Où r : est la coordonnée radiale.

r_α : est la position de la sphère α .

Le potentiel coulombien devient:

$$V_C(\vec{G}) = \frac{4\pi\rho(\vec{G})}{G^2} \quad (\text{II. 26})$$

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

$$V_{PW} = \sum_{lm} V_{lm}^{PW}(r) Y_{lm}(r) = \sum_V V_V^{PW}(r) K_v(r) \quad (\text{II. 27})$$

Où V_{PW} : Le potentiel interstitiel.

Soit

$$K_v(r) = \sum_m C_{lm} Y_{lm}(r) \quad (\text{II. 28})$$

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

$$V_V(r) = V_{lm}^{PW}(r) \left[\frac{r}{R} \right]$$

$$+ \frac{4\pi}{2l+1} \left\{ \frac{1}{r^{l+1}} \int_0^x dr' r'^{l+2} \rho_v(r') + r^l \int_x^R dr' r'^{l-1} \rho_v(r') - \frac{r^l}{R^{2l+1}} \int_0^{R_x} dr' r'^{l+2} \rho_v(r') \right\} \quad (\text{II. 29})$$

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

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

L'énergie de linéarisation E_l est d'une grande importance dans la méthode (FP -LAPW). Puisque, au voisinage de E_l , on peut calculer l'énergie de bande à une précision très acceptable. Cependant, dans les états semi-cœur, il est utile d'utiliser l'une des deux moyens: l'usage de fenêtres d'énergie multiples, ou le développement en orbitales locales.

II.7.1. Les fenêtres d'énergies multiples:

La technique la plus utilisée pour traiter le problème du semi-cœur est celle qui consiste à diviser le spectre énergétique en fenêtres dont chacune correspond à une énergie E_ℓ [28]. Cette procédure de traitement est illustrée dans la Figure .II.3.

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

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

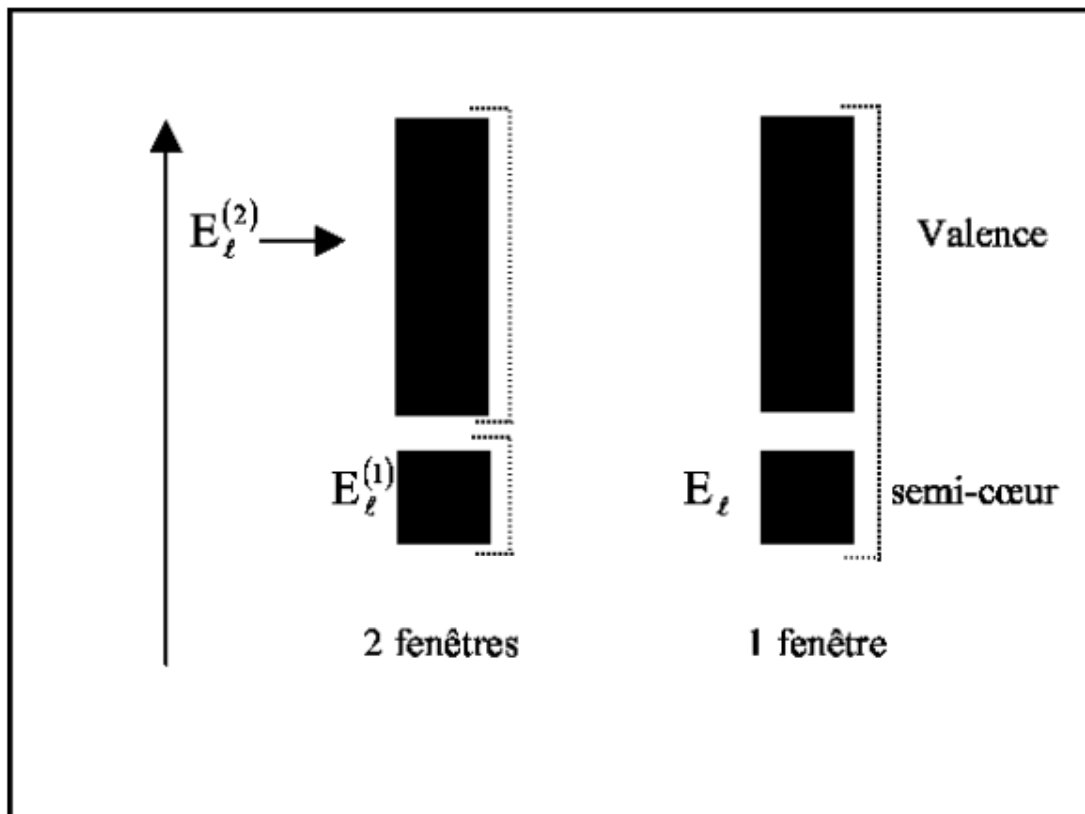


Figure. II.3: les fenêtres d'énergie multiple.

II.7.2. Développement en orbital local:

Dans cette technique, on traite tous les états énergétiques avec une seule fenêtre d'énergie. *Tekeda* [47], *Perta* [48], *smrka* [49], *Shaughnessy* [50] et *Singh* [51] proposent une combinaison linéaire de deux fonctions radiales. Les dérivés de ces fonctions par rapport à l'énergie sont égaux, mais les énergies de linéarisation correspondantes sont différentes. La fonction propre a la forme suivante:

$$\phi_{lm} = [A_{lm}U_l(r, E_{1,l}) + \dot{U}_l B_{lm}(r, E_{1,l}) + C_{lm}U_l(r, E_{2,l})]Y_{lm}(r) \quad (\text{II.30})$$

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

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

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

On peut calculer les éléments de la matrice de spin-orbite à l'intérieur d'une sphère, comme suit [14]:

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

$$\text{avec } \langle U_{lm}^\sigma | H^{so} | U_{l'm'}^{\sigma'} \rangle = 4\pi\sigma_{ll'}(\chi_\sigma^+ Y_{lm}^* \sigma \cdot L Y_{l'm'} \chi_{\sigma'}) \int dr P_l P_{l'} \left(\frac{1}{2MC} \right)^2 \frac{1}{r} \frac{dV}{dr} \quad (\text{II.32})$$

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

II.9. le code Wien2k:

Historiquement, Wien2k a été développé par *Peter Balha* et *Karlheinz Schwartz* [52] de l'institut de Chimie des matériaux d'Université Technique de Vienne(Autriche). Ce code a été distribué pour la première fois en 1990. Les versions suivantes ont été WIEN93, WIEN97, WIEN2K.

Une application réussie de la méthode (FP-LAPW) est le programme *Wien2k*, Il a été appliqué avec succès pour le gradient du champ électrique [53,54], les minéraux, les surfaces des métaux de transition [55], les oxydes non ferromagnétiques [56] et même les molécules [57].

Le code *Wien2k* [58] est constitué en différents programmes indépendants qui sont liés par le C-SHEL SCRIPT. Le déroulement et l'utilisation des différents programmes du *Wien2k* sont illustrés dans le diagramme suivant (Figure II-4).

NN: est un programme qui énumère les distances entre plus proches voisins, qui aide à déterminer la valeur du rayon atomique de la sphère.

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

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

KGEM: Il génère une maille k dans la zone de *Brouillin*.

DSTART: Il génère une densité de départ pour le cycle SCF par la superposition de la densité atomique générée dans LSTART.

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

LAPW0: Génère le potentiel pour la densité.

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

LAPW2: Calcul les densités de valence.

LCORE: Calcul les états du cœur et les densités.

MIXER: Mélange les densités d'entrée et de sortie.

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

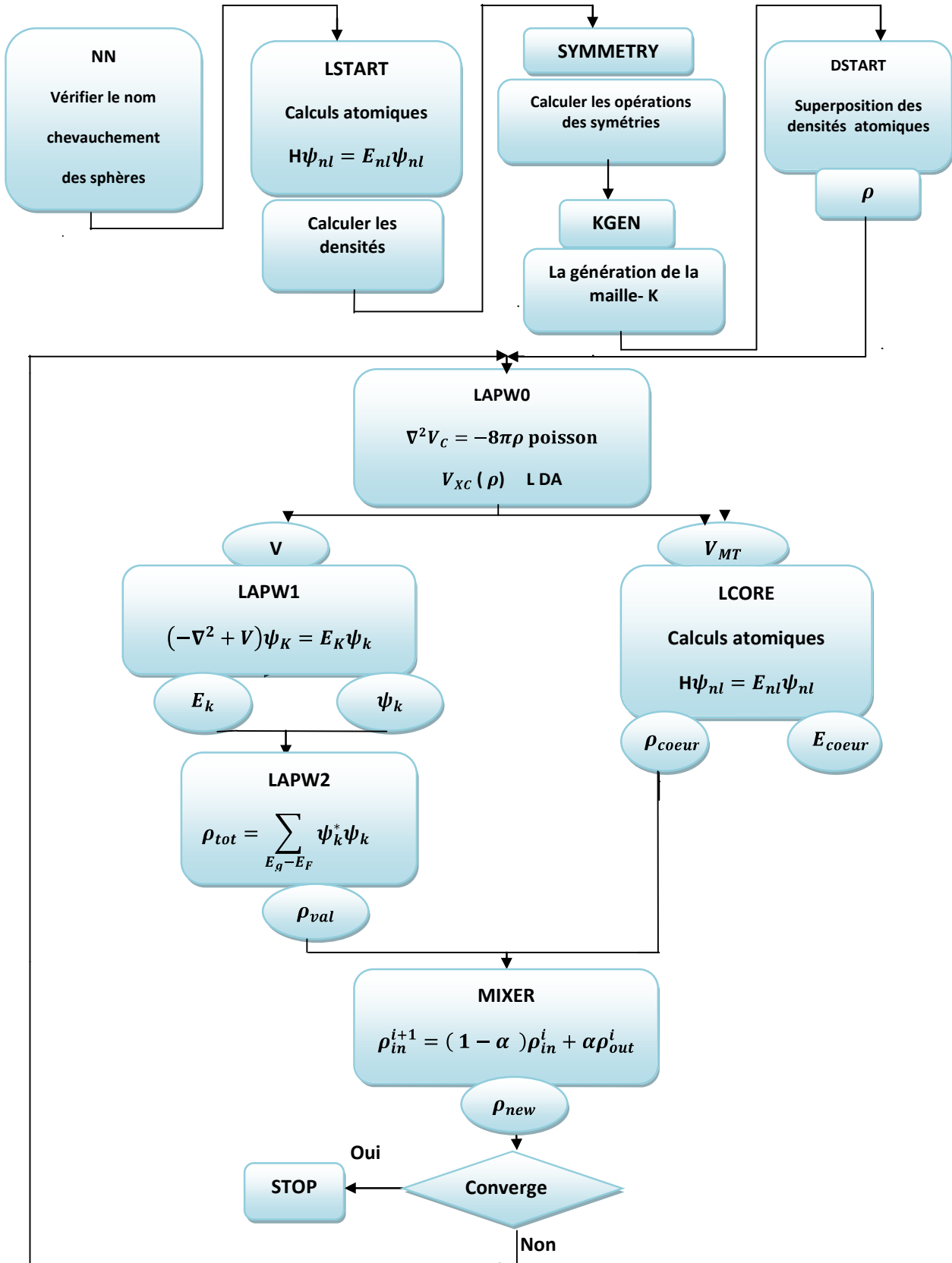
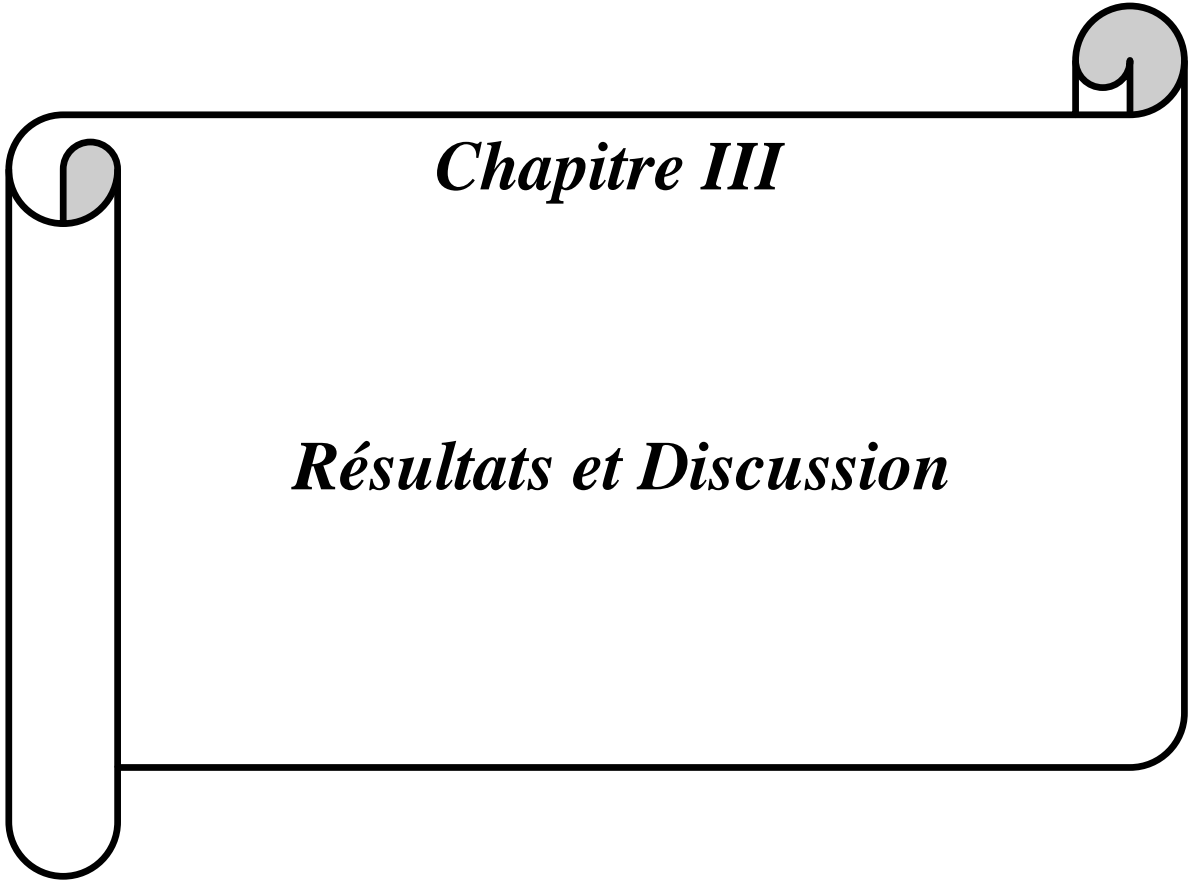


Figure. II.4: L'organigramme des programmes du code Wien2k



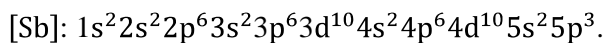
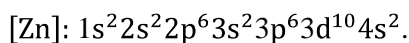
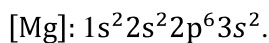
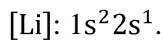
Chapitre III

Résultats et Discussion

III.1. Introduction:

L'objectif de ce chapitre est l'étude des propriétés structurales des composés LiMgSb, LiZnSb telles que (le paramètre du réseau, le module de compressibilité, et sa dérivée...) et les propriétés électroniques telles que (la structure de bandes, la densité d'états totale et partielles), ainsi que la stabilité de leurs structures cristallines. Les calculs ont été effectués par la méthode des ondes planes linearisées (FP-LAPW) dans le cadre de la fonctionnelle de la densité (DFT), et pour déterminer le potentiel d'échange et de corrélation, on a utilisé plusieurs approximations à savoir l'approximation GGA, l'approximation EV-GGA (Engel-Vosko) et enfin l'approximation mBJ (modified Becke-Johnson).

La configuration électronique de chaque élément est:



III.2. La structure cristalline des composés LiMgSb et LiZnSb:

Les composés LiMgSb et LiZnSb cristallisent dans les conditions ambiantes dans la structure CFC avec un groupe d'espace $F\bar{4}3m$ (216). La maille primitive contient une molécule de LiMgSb, LiZnSb et les atomes de cette molécule se trouvent dans les positions suivantes:

- ✓ Pour la phase cubique α : Li (1/2, 1/2, 1/2), Mg ou Zn (0, 0, 0), Sb (1/4, 1/4, 1/4).
- ✓ Pour la phase cubique β : Li (3/4, 3/4, 3/4), Mg ou Zn (0, 0, 0), Sb (1/4, 1/4, 1/4).
- ✓ Pour cubique γ : Li (0, 0, 0), Mg ou Zn (3/4, 3/4, 3/4) Sb (1/4, 1/4, 1/4).

La représentation schématique de cette structure dans les trois phases est comme suit:

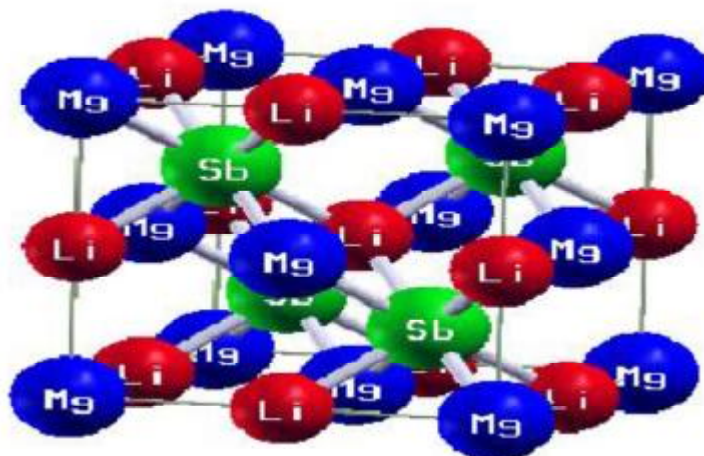


Figure.III.1: La structure cristalline de composé LiMgSb dans la phase Alpha (α).

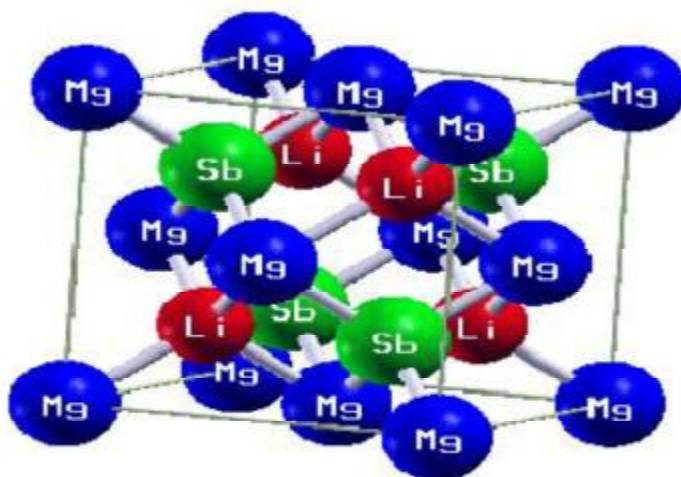


Figure.III.2: La structure cristalline de composé LiMgSb dans la phase Béta (β).

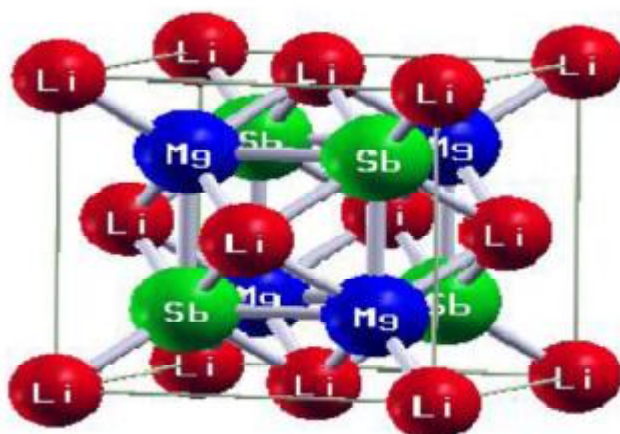


Figure.III.3: La structure cristalline de composé LiMgSb dans la phase Gamma (γ).

Par contre dans la structure wurtzite, le composé LiZnSb avec un groupe d'espace (186) $p6_3mc$ [59], il y a 6 atomes dans la maille primitive, les atomes de Li occupent les positions $(1, 0, 0.176)$ et $(1, 0, 0.676)$, et les atomes de Zn se trouvent dans les positions $(\frac{1}{3}, \frac{2}{3}, 0.011)$ et $(\frac{2}{3}, \frac{1}{3}, 0.511)$ et les atomes Sb $(\frac{2}{3}, \frac{1}{3}, 0.893)$ et $(\frac{1}{3}, \frac{2}{3}, 0.393)$.

La représentation schématique de la structure wurtzite est donnée sur la figure III.4:

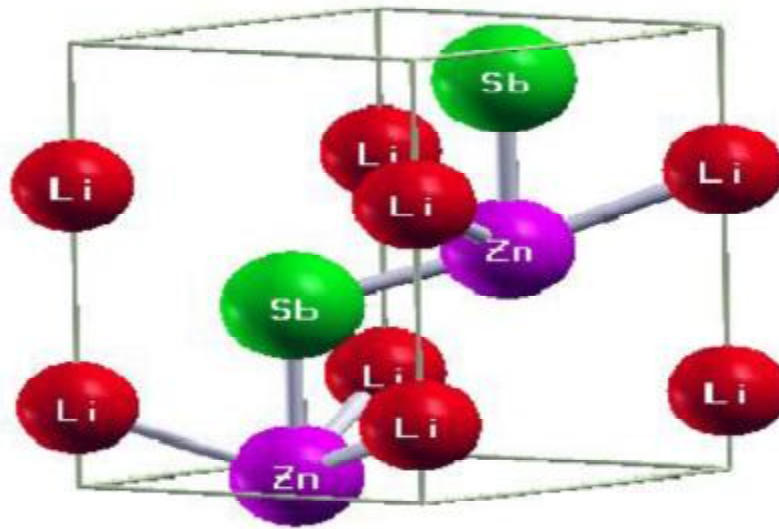


Figure.III.4: La structure cristalline de composé LiZnSb dans la phase Wurtzite.

III.3. Détails de calculs:

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

- L'approximation de la densité locale (LDA: Local Density Approximation) paramétrisée par Perdew et Wang [60].
- L'approximation du gradient généralisée (GGA: Generalized Gradient Approximation) paramétrisée par Perdew, Burke et Ernzerhof [5].
- L'approximation d'Engel-Vosko (EV-GGA) pour améliorer les gaps énergétiques [6].
- L'approximation mBJ (modified Becke - Johnson) [34].

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

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

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

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

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

Le calcul a été effectué d'une façon auto-cohérent dans les phases wurtzite, α , β , et γ , en utilisant les deux approximations LDA et GGA pour le potentiel d'échange corrélation.

Les paramètres utilisés sont donnés dans les Tableau III.1 et Tableau III.2.

Le composé	approximation	$R_{mt} * K_{max}$	K_{points}	$R_{mt}(Li)$	$R_{mt}(Mg, Zn)$	$R_{mt}(Sb)$
LiZnSb	GGA	8.5	800	1.9	2.1	2.2
	LDA	8.5	800	1.9	2.1	2.2
LiMgSb	GGA	9	800	1.9	2	2.2
	LDA	9	800	1.9	2	2.2

Tableau III.1: Les valeurs de $R_{mt} * K_{max}$, K_{points} , R_{mt} de Li, Mg, Zn, et Sb dans les phases α , β , γ .

Le composé	approximation	$R_{mt} * K_{max}$	K_{points}	$R_{mt}(Li)$	$R_{mt}(Zn)$	$R_{mt}(Sb)$
LiZnSb	GGA	8.5	800	1.8	2.1	2.2
	LDA	8.5	800	1.8	2.1	2.2

Tableau III.2: Les valeurs de $R_{mt} * K_{max}$, K_{points} , R_{mt} de Li, Zn, Sb dans la phase Wurtzite.

III.4. Les propriétés structurales des composés LiMgSb et LiZnSb:

III.4.1. Détermination des paramètres structuraux des composés LiMgSb et LiZnSb dans les phases wurtzite α , β et γ :

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

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

Nous avons effectué à l'aide du code WIEN2K [61] un calcul self-consistent de l'énergie totale pour plusieurs valeurs du paramètre du réseau a prises au voisinage de la valeur expérimentale.

Les valeurs de l'énergie ainsi obtenues ont été ensuite interpolées par l'équation d'état de Murnaghan [62] donnée par:

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

Où B et B' sont respectivement le module de compressibilité à l'équilibre et sa dérivée par rapport à la pression, et V_0 étant le volume de la maille élémentaire à l'équilibre. La constante du réseau a correspondant à l'état fondamental est déduite à partir du minimum de la courbe $E_{tot}(V)$.

Le module de compressibilité B est déterminé par:

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

B' : La dérivée du module de compressibilité:

$$B' = \frac{\partial B}{\partial P} \quad (\text{III. 3})$$

Dans les figures III.5-III.7 ci-dessous nous représentons la variation de l'énergie totale en fonction du volume pour les composés LiMgSb et LiZnSb dans leurs structures:

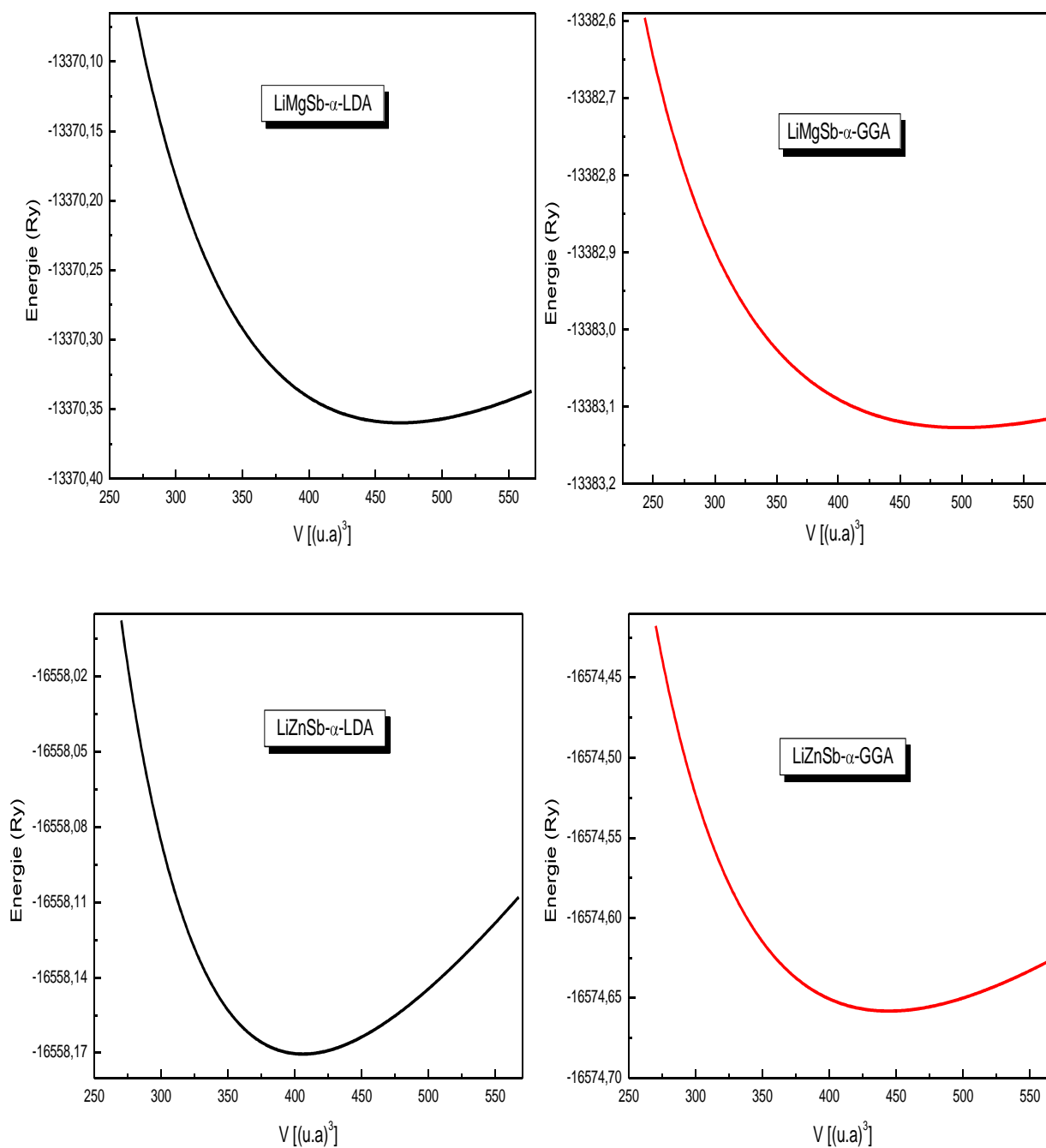


Figure.III.5: La variation de l'énergie en fonction du volume du LiMgSb et LiZnSb dans la phase Alpha(α) calculée par LDA et GGA.

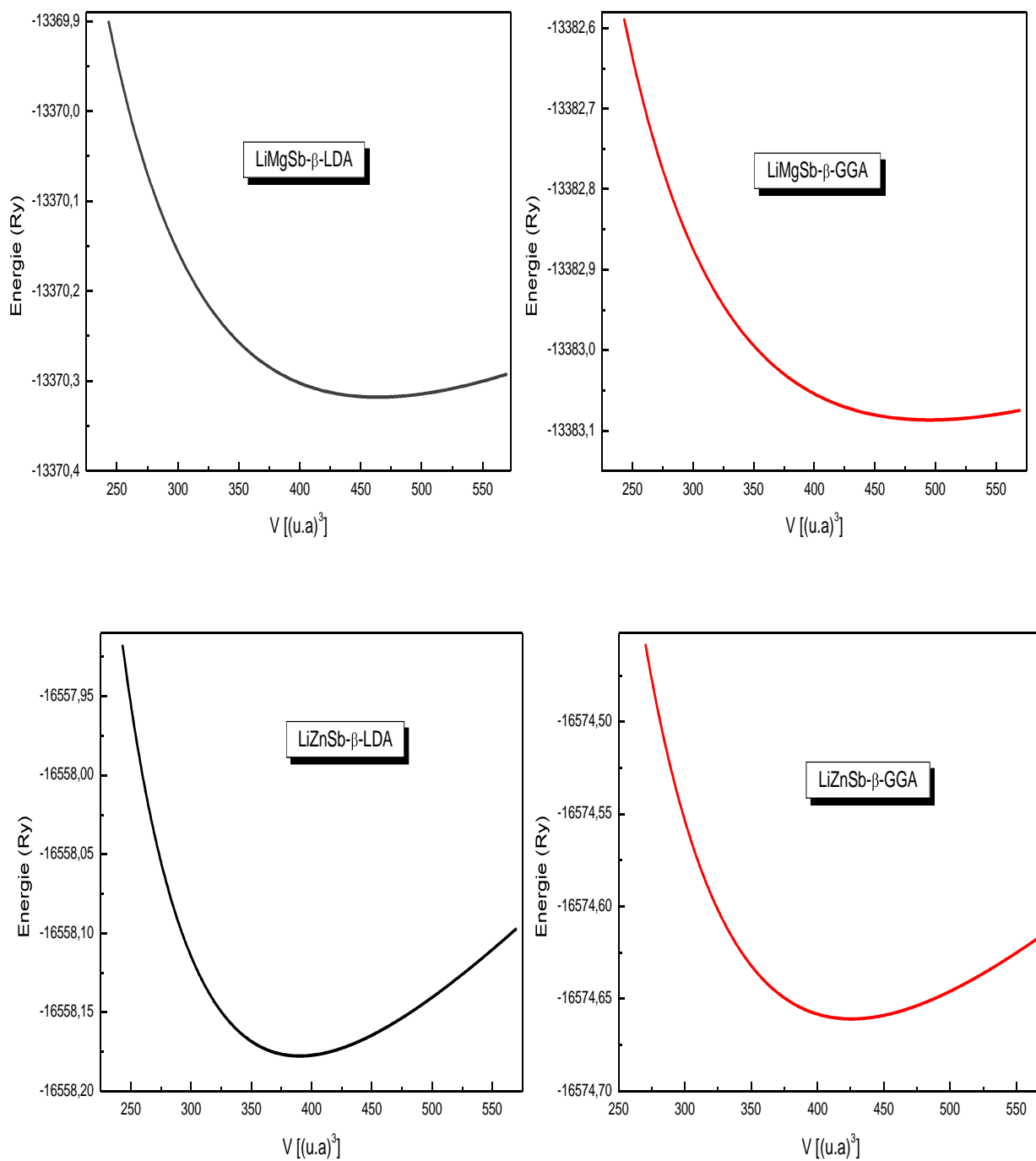


Figure.III.6: La variation de l'énergie en fonction du volume du LiMgSb et LiZnSb dans la phase Béta (β) calculée par LDA et GGA.

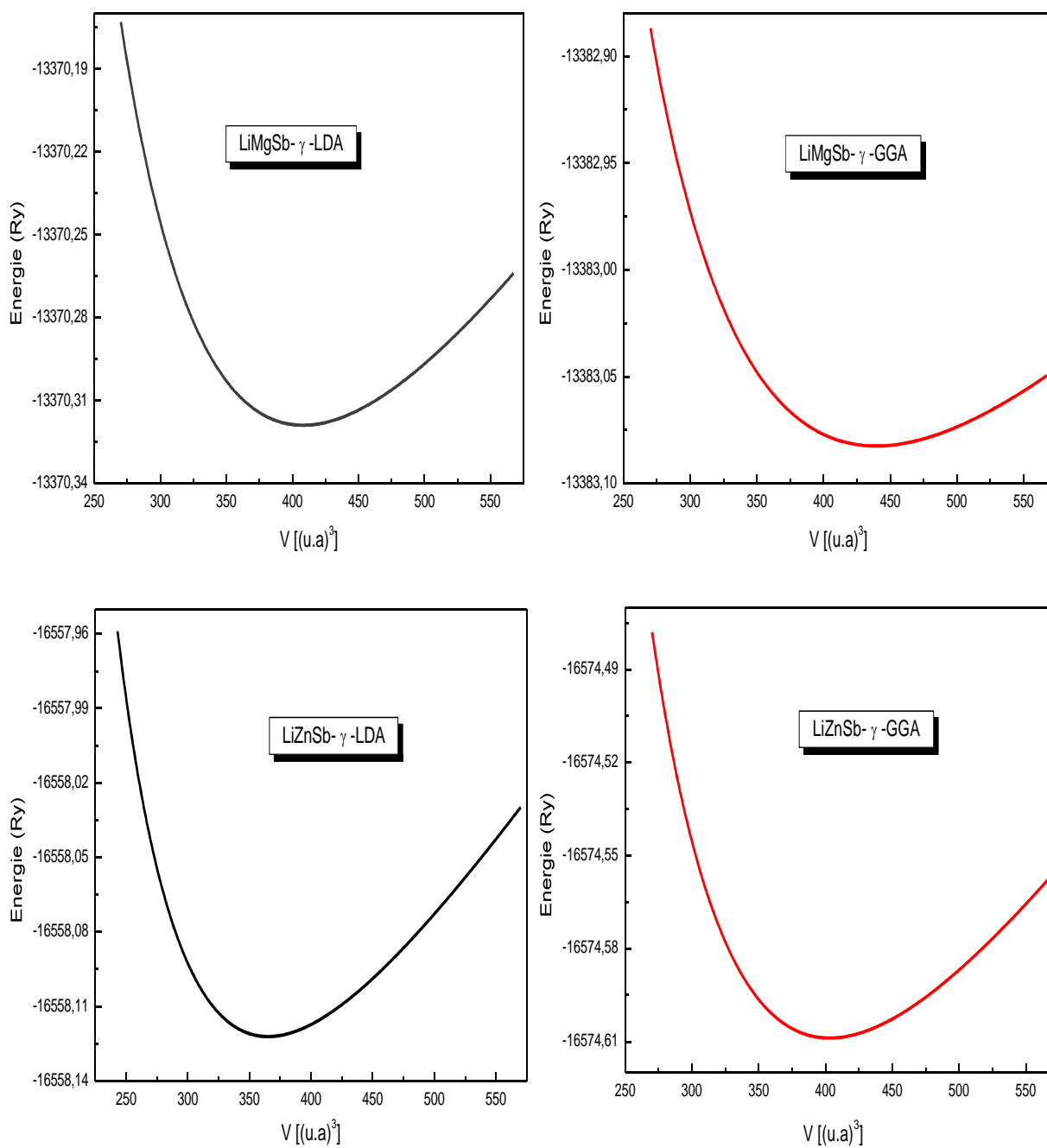


Figure.III.7: La variation de l'énergie en fonction du volume du LiMgSb et LiZnSb dans la phase Gamma (γ) calculée par LDA et GGA.

Dans le Tableau III.3, nous avons rassemblé toutes les grandeurs à l'équilibre telles que la constante du réseau, l'énergie totale et le module de compressibilité calculée de façon *ab initio* en utilisant la GGA, et la LDA.

<i>Les composés</i>		<i>GGA</i>	<i>LDA</i>	Résultats théoriques	Résultats expérimentaux
LiMgSb - α	a (A°)	6.664	6.523	6.567 [63]	6.628 [64]
	B(GPa)	39.6	42.3	40.5 [63]	
	B'	3.24	3.49	4.02 [63]	
	E_{min} (Ry)	-13383.127	-13370.360		
LiMgSb - β	a (A°)	6.645	6.502		
	B(GPa)	38.1	41.7		
	B'	3.28	3.42		
	E_{min} (Ry)	-13383.087	-13370.318		
LiMgSb - γ	a (A°)	6.386	6.230		
	B(GPa)	38.4	43.9		
	B'	3.76	4.03		
	E_{min} (Ry)	-13383.082	-13370.319		
LiZnSb - α	a (A°)	6.410	6.220		
	B(GPa)	41.8	50.4		
	B'	4.01	4.39		
	E_{min} (Ry)	-16574.658	-16558.170		
LiZnSb - β	a (A°)	6.318	6.138		
	B(GPa)	44.4	54		
	B'	4.22	4.41		
	E_{min} (Ry)	-16574.661	-16558.178		
LiZnSb - γ	a (A°)	6.205	6.004		
	B(GPa)	40.2	50.7		
	B'	4.40	4.66		
	E_{min} (Ry)	-16574.609	-16558.122		

Tableau .III.3: Le paramètre du réseau a, module de rigidité B et sa dérivée B' de LiMgSb et LiZnSb dans les phases α , β , γ calculée par GGA et LDA.

Nos calculs nous a permis de retirer les conclusions suivantes:

- Pour les phases α , β et γ
- ❖ La diminution du paramètre du réseau à l'équilibre lors du remplacement de l'atome Mg par l'atome Zn quelque soit l'approximation utilisée. Les valeurs obtenues dans l'approximation LDA sont inférieures à celles trouvées dans l'approximation GGA.

- ❖ L'augmentation dans la valeur du module de compressibilité dans la même phase passant de l'atome Mg à l'atome Zn. Les valeurs obtenues dans l'approximation LDA sont supérieures à celles trouvées dans l'approximation GGA.
 - ❖ Nous remarquons aussi lors du passage de la phase α vers la phase γ pour le même composé ternaire LiMgSb, le paramètre du réseau à l'équilibre diminue quel que soit la méthode appliquée (LDA ou GGA).
 - ❖ Lors du passage de la phase β vers la phase γ , le paramètre du réseau ainsi que le module de rigidité diminuent pour le composé LiZnSb.
 - ❖ Pour le paramètre de réseau et le module de compressibilité et vu l'absence des données expérimentales et théoriques, on ne peut rien dire, sauf pour la phase α -LiMgSb où on remarque un bon accord avec les résultats de référence [63] et [64].
- Nous avons calculé aussi la variation de l'énergie totale en fonction du volume pour le composé LiZnSb dans la phase wurtzite en utilisant les deux approximations (LDA) et (GGA).

Les résultats obtenus par (GGA) et (LDA) sont représentés dans les figures (III. 8).

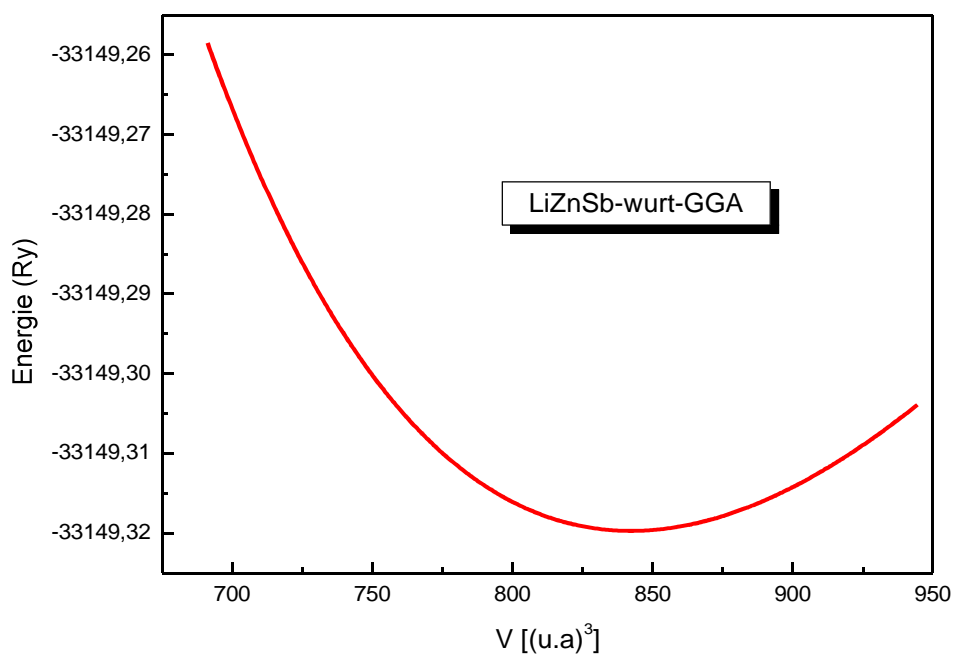
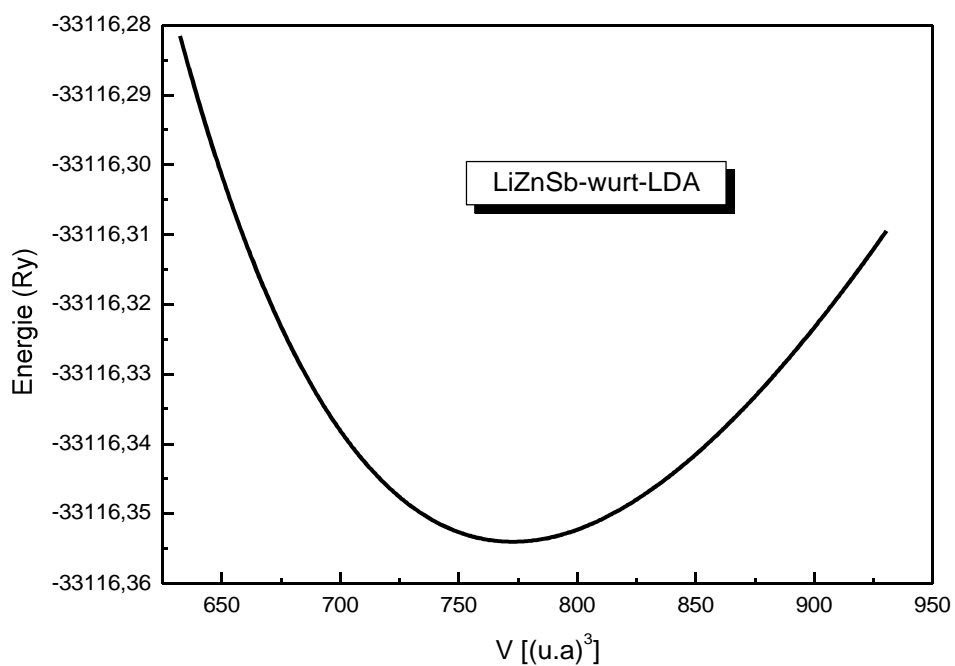


Figure.III.8: La variation de l'énergie en fonction du volume du LiZnSb dans la phase Wurtzite calculée par GGA et LDA.

Dans le Tableau III.4, toutes les grandeurs à l'équilibre telles que la constante du réseau, le rapport c/a , l'énergie totale et le module de compressibilité calculées en utilisant la LDA, et la GGA ont été représenté. Nous avons aussi inclus dans le Tableau les valeurs expérimentales et théoriques quand celles-ci sont disponibles pour faciliter la comparaison.

composées	Les paramètres	GGA	LDA	Expérience [59]	Calcul théorique [65]
LiZnSb	a (A^0)	4.467	4.341	4.428	4.431
	c (A^0)	7.159	6.962	7.153	7.157
	c/a	1.602	1.603		1.615
	B(GPa)	45.85	56.68		
	B'	4.38	4.55		
	E_{min}(Ry)	-33149.19	-33116.35		

Tableau III.4: Les paramètres du réseau a et c , module de rigidité B et sa dérivée B' de LiZnSb dans la phase wurtzite

- ❖ En comparant nos résultats avec des valeurs expérimentales et théoriques, on remarque que le paramètre de réseau pour le composé LiZnSb qui est obtenue par GGA est en accord avec les données expérimentales [59], et théoriques [65].

III.4.2. Etude de la stabilité des phases des composés LiMgSb et LiZnSb:

Nous avons calculé la variation de l'énergie totale en fonction du volume pour le composé LiMgSb dans les phases α , β et γ , et le composé LiZnSb dans les quatre phases wurtzite, α , β et γ , en utilisant les deux approximations GGA et LDA. A partir de (la figure.III. 9), On constate que la phase la plus stable est la phase α pour le composé LiMgSb quelques soit l'approximation appliquée (LDA ou GGA).

Par contre dans les conditions ambiantes le composé ternaire LiZnSb est plus stable dans la phase bêta (β) (Figure. III.10). Avec l'application de la pression, les deux phases β et wurtzite co-existent. La différence d'énergie entre les deux phases est de l'ordre de $3 \cdot 10^{-3}$ Ry.

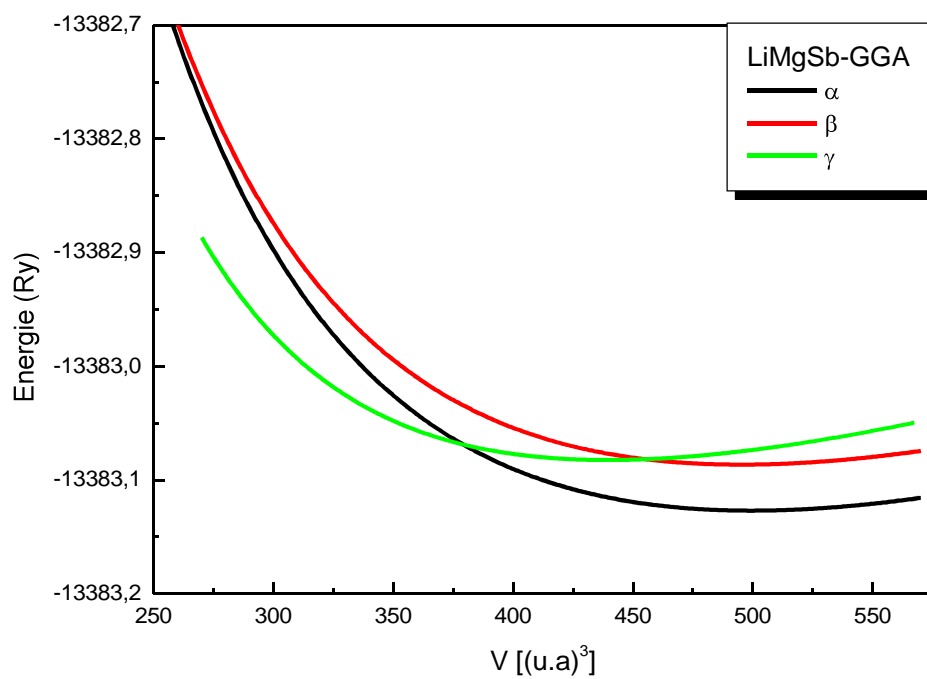


Figure. III.9: La variation de l'énergie en fonction du volume du LiMgSb dans les phases α , β , et γ calculé par GGA.

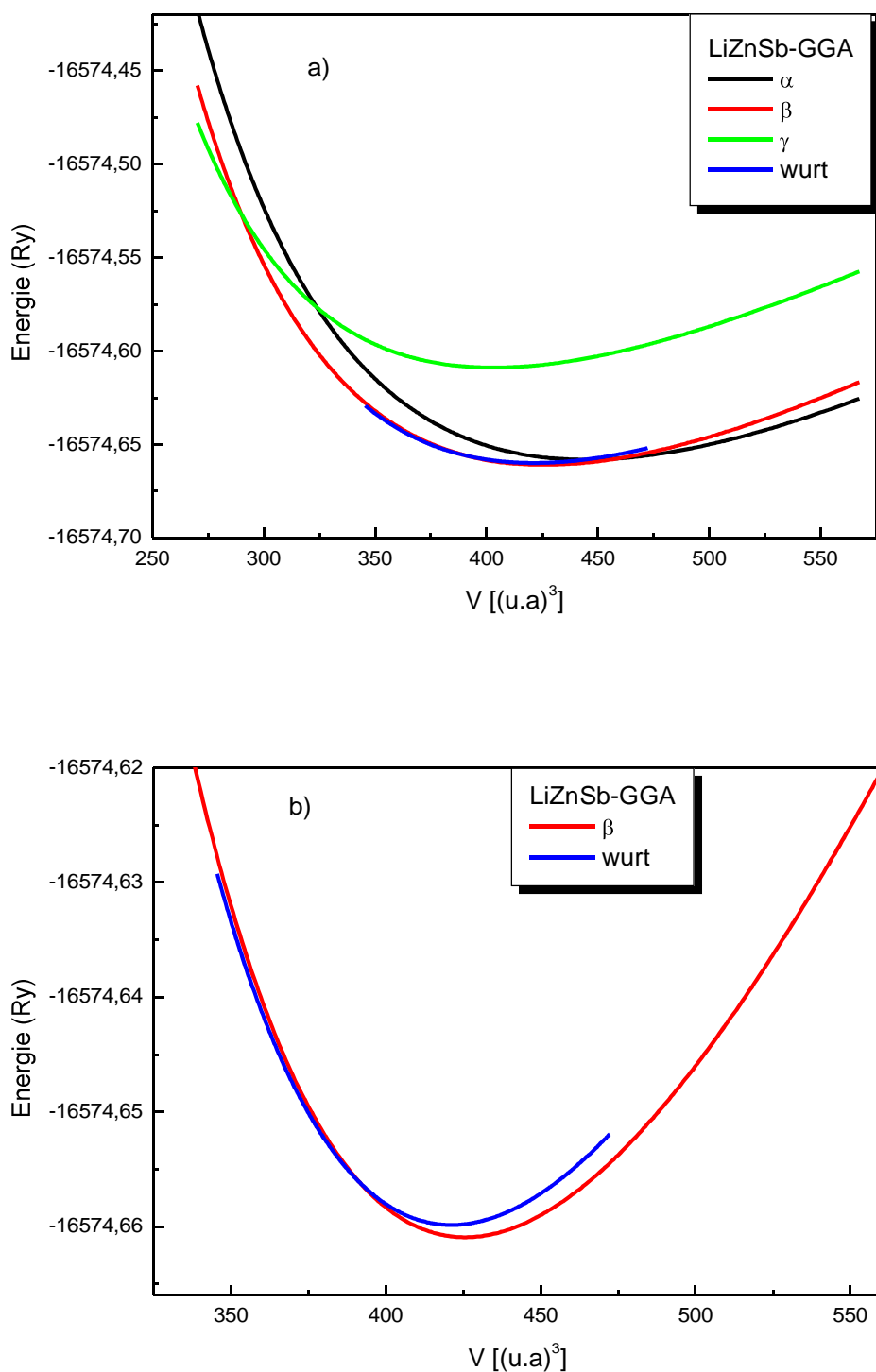


Figure. III.10: La variation de l'énergie en fonction du volume du LiZnSb dans les phases Wurtzite, α , β , et γ calculé par GGA.

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

L'application de la pression sur un matériau cristallin conduit à la réduction de son volume, et à une certaine valeur de la pression dite *pression de transition* (P_t), le matériau change sa phase structurale de la phase la plus stable dans les conditions thermodynamiques ambiantes vers une autre phase plus compacte.

A haute pression le composé LiMgSb subisse une transition de phase structurale de la phase α vers la phase cubique γ . Par contre le composé LiZnSb change de phase β vers γ .

La phase β -LiMgSb et α -LiZnSb sont des phases instables d'après les figures III.9 - III.10.

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

a) La première méthode: pour trouver la pression de transition (P_t) a partir des courbes E(V) on a calculé la pression suivant la relation:

$$P_t = \frac{E_2 - E_1}{V_2 - V_1} \quad (\text{III. 4})$$

La transformation de phase de α vers γ pour LiMgSb et β vers γ pour LiZnSb sont illustrées sur les figures III.11-III.12.

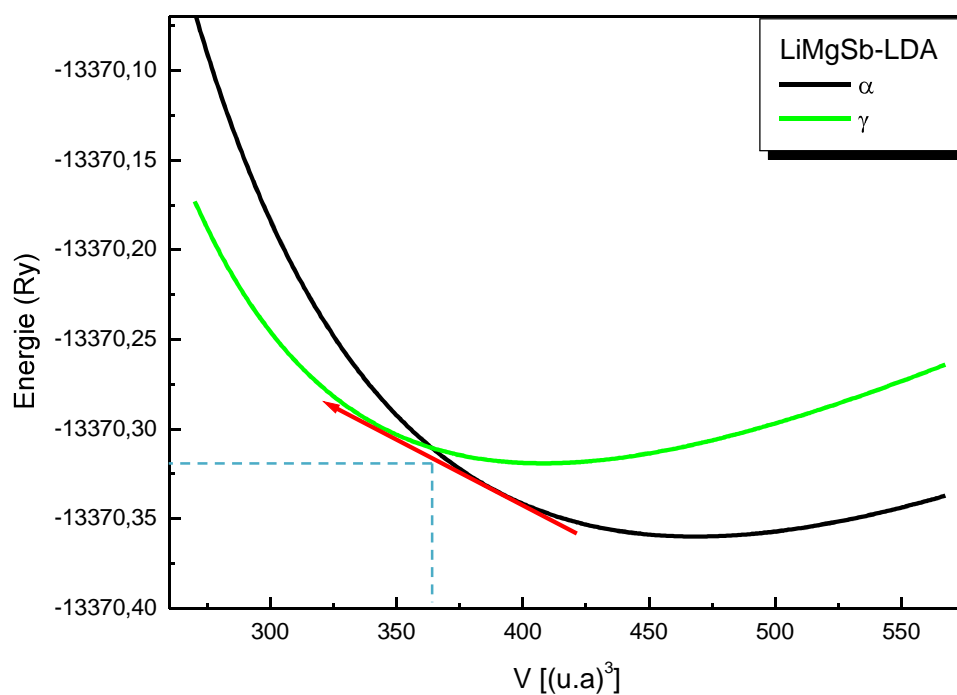


Figure. III.11: transformation de phase de α vers γ du composé LiMgSb.

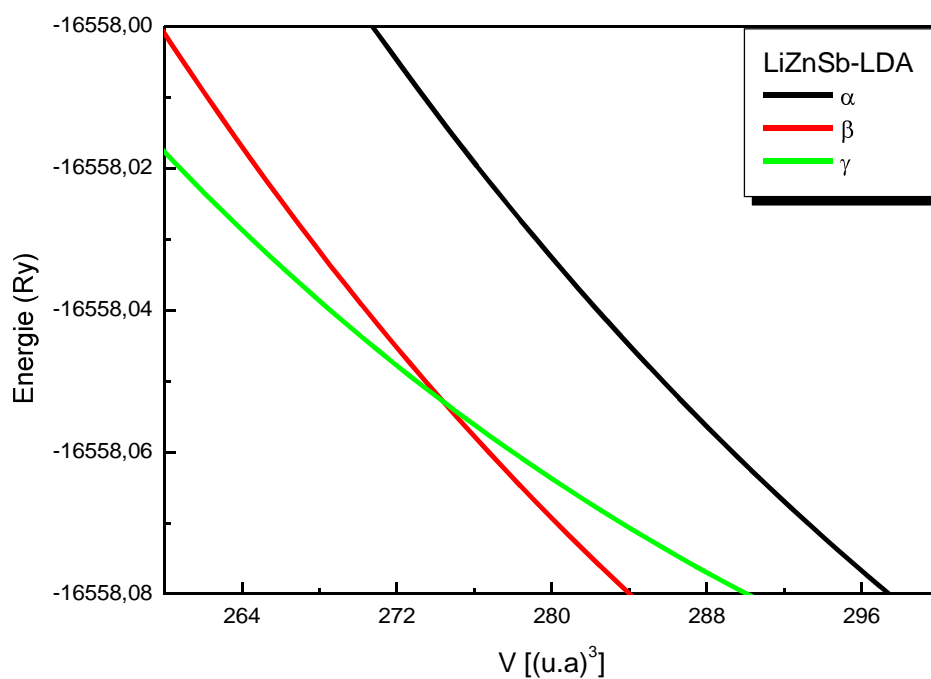


Figure. III.12: transformation de phase de β vers γ du composé LiZnSb.

Les valeurs de la pression de transition pour les deux composés ont été calculées et sont rapportées dans le Tableau III.5.

Les composés		$\alpha \rightarrow \gamma$ $P_t(\text{GPa})$	$\beta \rightarrow \gamma$ $P_t(\text{GPa})$
LiMgSb	GGA	15.47	
	LDA	14.52	
LiZnSb	GGA		49.01
	LDA		45.54

Tableau III.5: Les valeurs de la pression de transition (P_t) en GPa calculée par la méthode de la tangente.

b) La deuxième méthode:

La transformation des phases est déterminée par le calcul de l'énergie libre de Gibbs [66]:

$$G = E_0 + PV - TS \quad (\text{III.4})$$

Où : E_0 : Energie à l'équilibre

P : pression

V : volume

T: température

S : entropie

Les calculs théoriques sont effectués à 0⁰K donc l'énergie de Gibbs devient égale à l'enthalpie:

$$H = E_0 + PV \quad (\text{III.5})$$

Nous avons calculé la variation des enthalpies en fonction de la pression pour les composés LiMgSb et LiZnSb dans les trois phases α , β et γ en utilisant les deux approximations GGA et LDA.

Les résultats obtenus, pour le composé LiMgSb sont illustrés sur la figure (III.13-III.14). D'après les figures nous remarquons qu'il ya une transition de phase, de la phase Alpha (α) vers la phase gamma γ [figures III.13 (b)-III 14 (b)]. Pour le composé LiZnSb la transition se fait de la phase bêta (β) vers la phase gamma γ [figures .III.15 (b)-III.16 (b)]. Et cela en excellent accord avec les résultats trouvés en utilisant la méthode de la tangente.

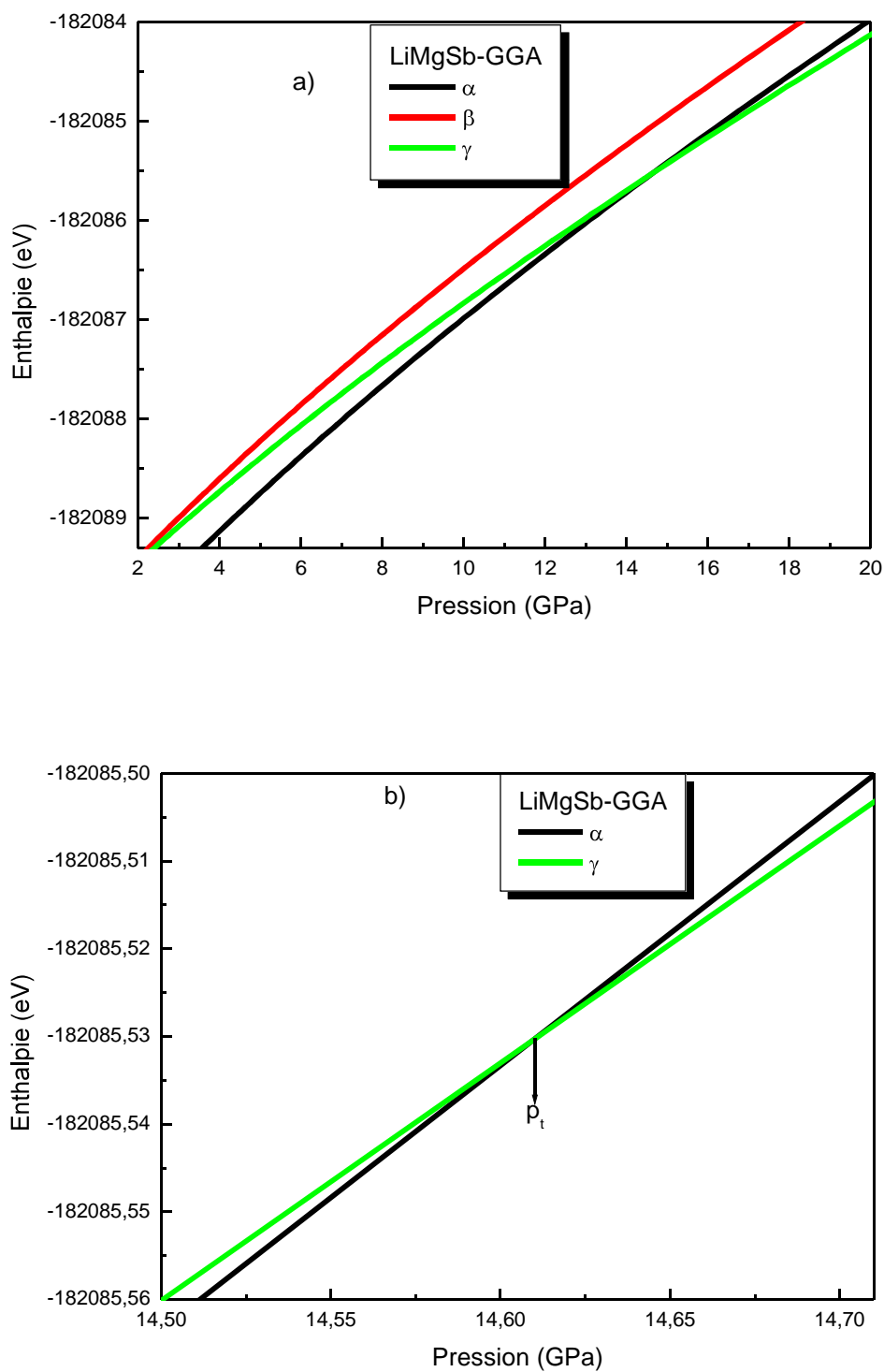


Figure III.13: La variation de l'enthalpie en fonction de la pression du LiMgSb dans les phases α , β et γ calculée par GGA.

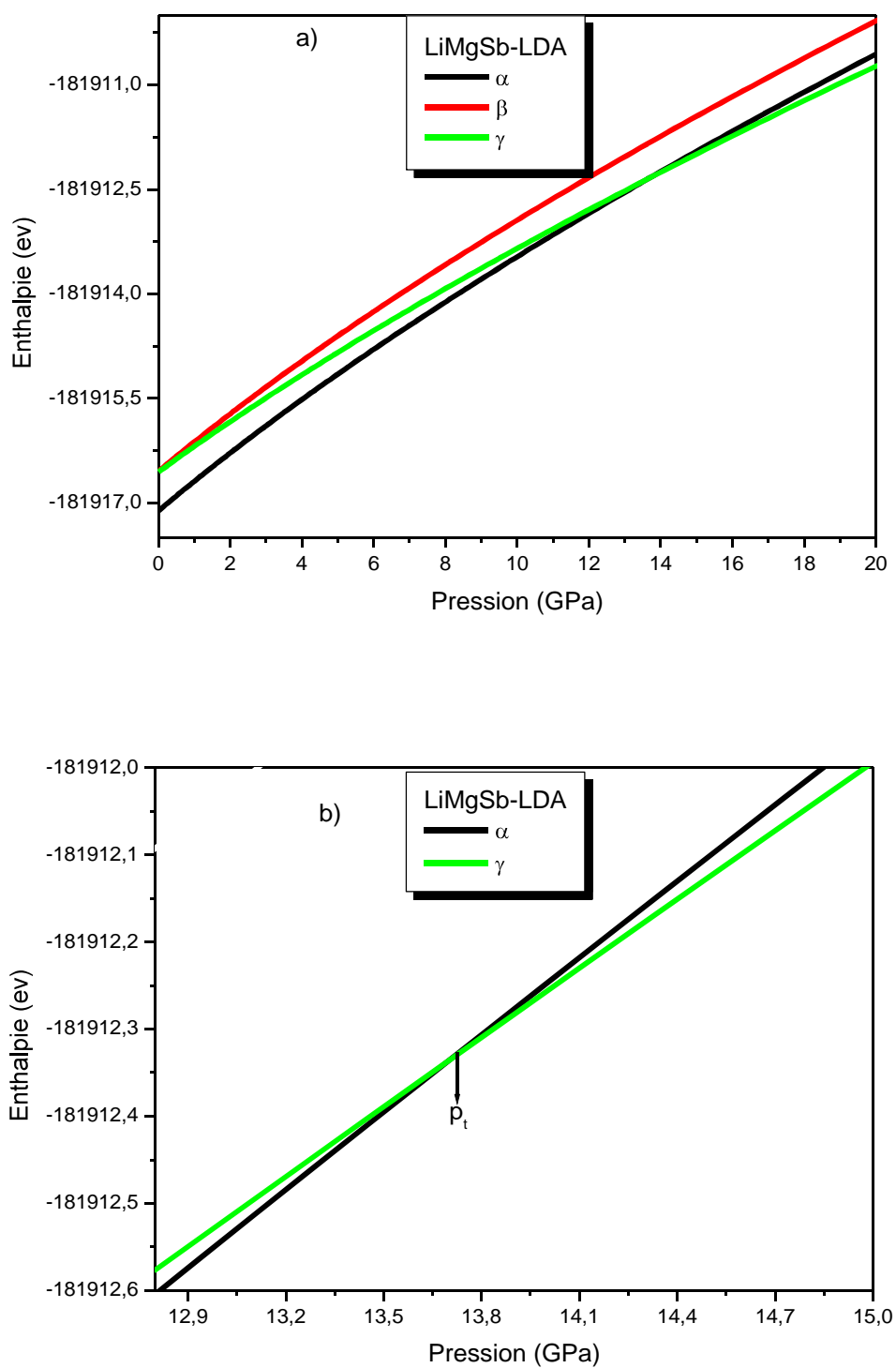


Figure III.14: La variation de l'enthalpie en fonction de la pression du LiMgSb dans les phases α , β et γ calculée par LDA.

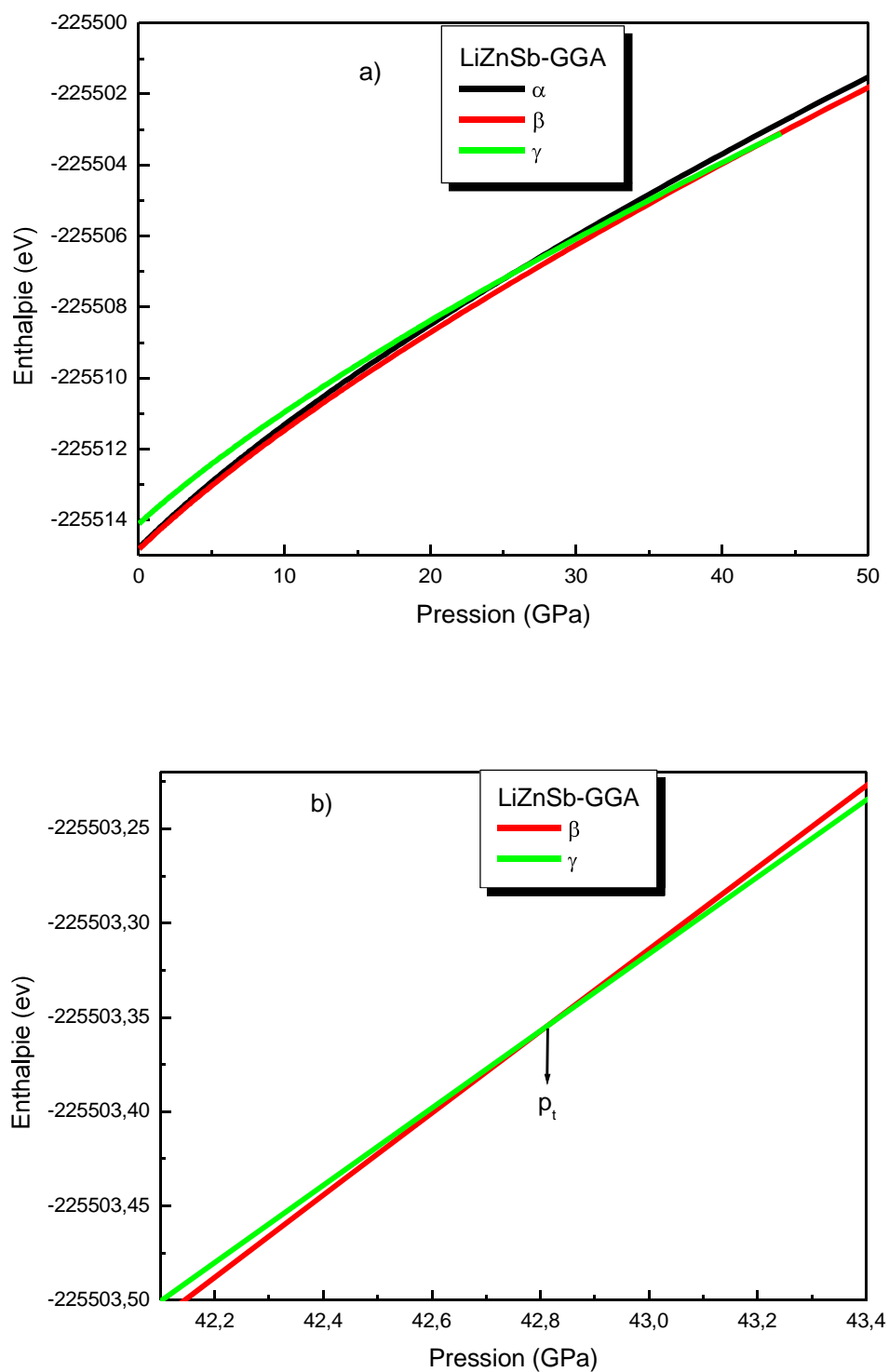


Figure III.15: La variation de l'enthalpie en fonction de la pression du LiZnSb dans les phases α , β et γ calculée par GGA.

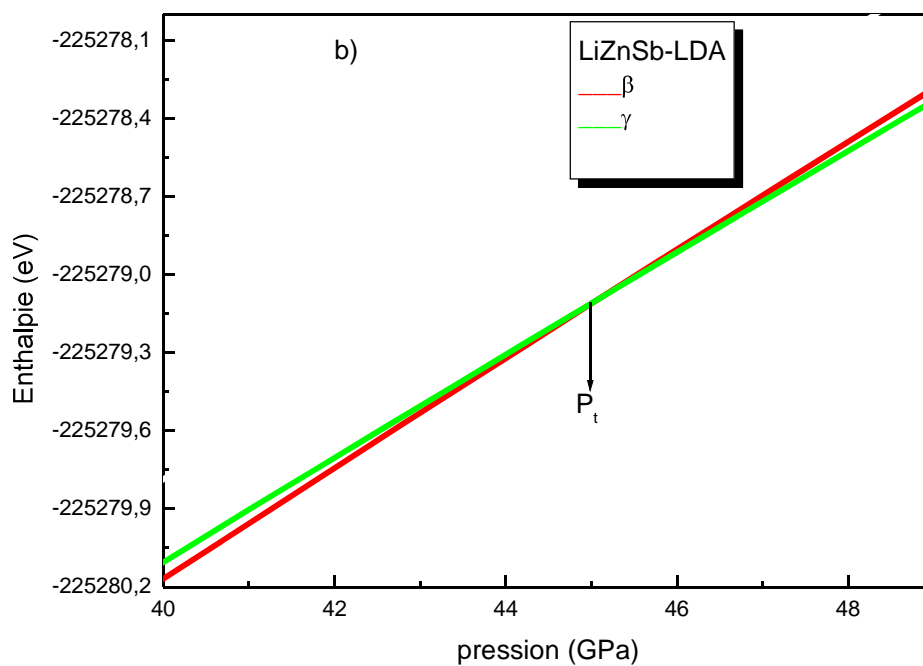
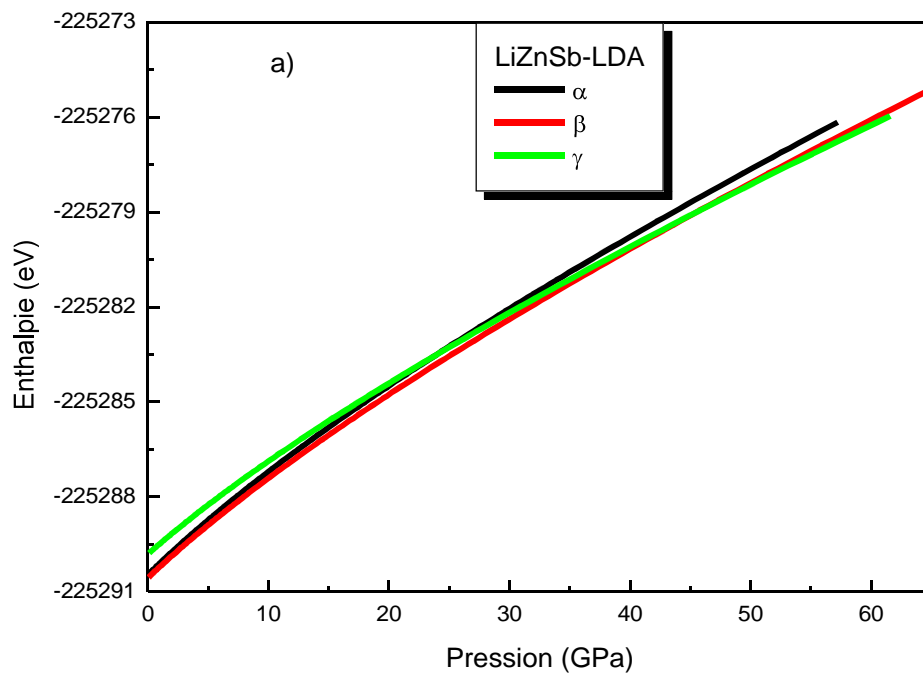


Figure .III.16: La variation de l'enthalpie en fonction de la pression du LiZnSb dans les phases α , β et γ calculée par LDA.

Les valeurs de la pression de transition qui ont été calculés par la méthode H(P) sont rapportées dans le Tableau III.6.

Les composés		$\alpha \rightarrow \gamma$ P_t (GPa)	$\beta \rightarrow \gamma$ P_t (GPa)
LiMgSb	GGA	14.60	/
	LDA	13.69	/
LiZnSb	GGA	/	42.82
	LDA	/	45.00

Tableau.III.6: Les valeurs de la pression de transition (P_t) en GPa calculées par la méthode H(P).

Pour les deux composés, les valeurs trouvées de la pression de transition P_t en utilisant deux méthodes différentes sont presque égales.

III.5. Les propriétés électroniques des composés LiMgSb et LiZnSb:

III.5.1. La structure de bandes:

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

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

La première zone de Brillouin de la structure CFC, est illustrée dans la Figure III.17.

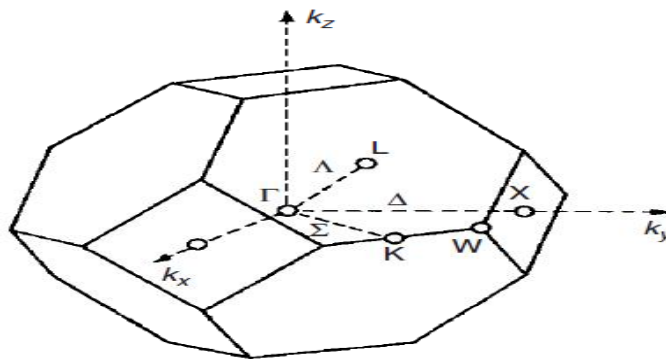


Figure.III.17: Première zone de Brillouin d'un réseau CFC. Les points de haute symétrie sont indiqués.

Pour la première zone de Brillouin de la structure wurtzite du composé LiZnSb est illustrée dans la figure III.18.

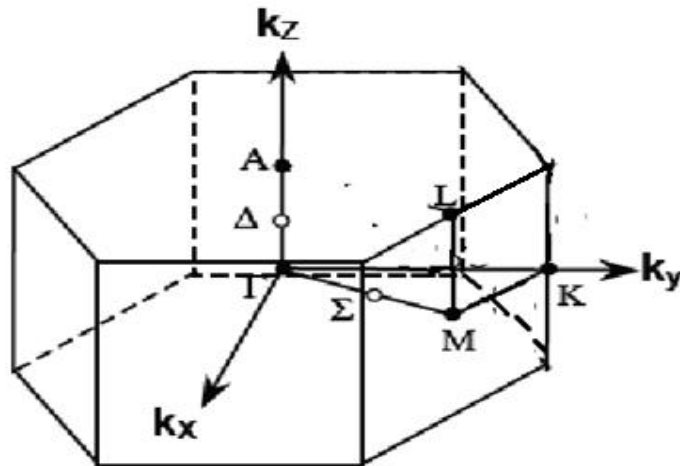


Figure III.18: Première zone de Brillouin d'une structure wurtzite. Les points de haute symétrie sont indiqués.

Nous avons calculé les bandes d'énergie des composés LiMgSb et LiZnSb le long des lignes de hautes symétries de la première zone de Brillouin en utilisant l'approximation GGA dans les phases Alpha (α), Béta (β) et Gamma (γ) respectivement.

Nos résultats sont illustrés dans les figures (III.19 - III.24).

- ❖ Pour les phases cubiques α , et β nous constatons que le minimum de la bande de conduction et le maximum de la bande de valence se trouvent au même point k précisément au point Γ de la première zone de Brillouin, donc LiZnSb, c'est un semi-conducteur avec un gap direct dans la phase α et β par contre on remarque que pour le composé LiMgSb, le maximum de la bande de valence se produit au point Γ et le minimum de la bande de conduction se produit au point X. En conséquence, ce composé est caractérisé par un gap fondamental indirect ($\Gamma - X$) dans les phases α et β .
- ❖ Pour la phase cubique γ nous constatons que les composés LiZnSb et LiMgSb montrent un comportement métallique.

Et pour les mêmes causes, nous avons aussi calculé la structure de bandes des Composés LiMgSb et LiZnSb dans les phases Alpha(α), Béta(β) et Gamma(γ) respectivement, en utilisant des nouvelles approximations (EV-GGA) et mBJ.

- ❖ On remarque que l'allure des bandes reste le même que celle calculée par GGA ou LDA avec une ouverture importante du gap d'énergie, pour ces composés.

Les valeurs que nous avons trouvées pour les gaps d'énergie sont rapportées dans le Tableau III.7.

Les phases	E_g (eV)											
	LDA			GGA			EV-GGA			mBJ		
	α	β	γ	α	β	γ	α	β	γ	α	β	γ
LiZnSb	0.82	0.81	0	0.57	0.54	0	1	0.85	0.14	1.35	1.31	0.55
LiMgSb	1.09	1.03	/	1.20	0.96	/	2.02	1.25	/	1.75	1.48	/

Tableau III.7: Les valeurs des gaps (eV) pour les composés LiMgSb et LiZnSb dans les phases α , β et γ en utilisant les approximations GGA, LDA, EV-GGA et mBJ.

- ❖ Il n'y a pas d'autres valeurs soit théorique ou expérimentale pour comparer le gap d'énergie.
- ❖ Notons que les valeurs que nous avons calculés pour les phases cubiques α , β et γ (Tableau III.7) sont sous-estimées dans deux approximations GGA et LDA par rapport à celles trouvées dans EV-GGA. Ceci ne doit pas être une surprise, la DFT étant une théorie exacte de l'état fondamental, ne peut pas en principe prévoir une grandeur telle que le gap qui fait intervenir des états excités. Cette sous estimation est d'ailleurs connue dans la littérature sous le nom de « Problème du gap ». Elle a été adressée correctement par Sham, Schluter, et Godby [67,68].
- ❖ Notons aussi qu'il est bien connu que la GGA, généralement sous estime le gap énergétique [69,70]. Ceci revient principalement parce qu'elles ont des formes simples qui ne sont pas suffisamment flexibles pour obtenir la forme exacte du potentiel d'échange-corrélation. Pour éviter ce déficit ; Engel et Vosko [6] construisent une nouvelle forme de la fonctionnelle de densité. Cette forme contient des améliorations sur le potentiel d'échange et de corrélation, et fournit un meilleur gap d'énergie et quelques autres propriétés qui dépendent principalement de l'exactitude du potentiel d'échange et de corrélation. Par contre, les quantités qui dépendent d'une description exacte de l'énergie d'échange E_x tel que le volume d'équilibre et le module de rigidité sont en désaccord avec l'expérience. Cette approximation est dite l'approximation d'Engel-Vosko-GGA (EV-GGA).

- ❖ Nous pouvons aussi dire que pour les différentes figures (III.19 - III.24) les bandes de valence présentent moins de dispersion que les bandes de conduction. Ceci est dû au fait que les électrons dans les bandes de conduction sont plus libres donc moins localisés.
- ❖ Nous pouvons aussi noter que l'approximation mBJ a amélioré les valeurs des gaps énergétiques

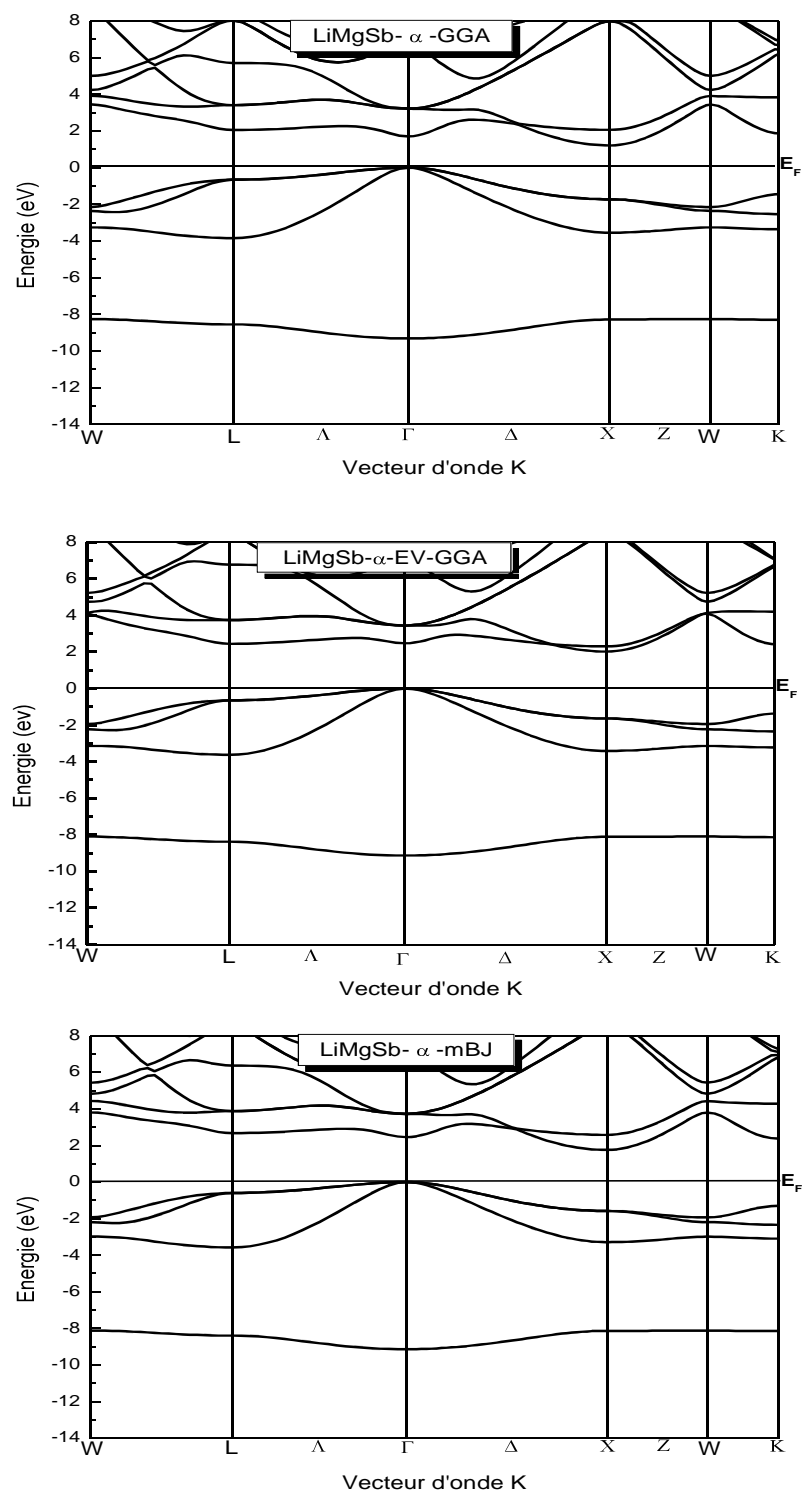


Figure III.19: La structure de bandes de LiMgSb dans la phase Alpha (α) calculée par GGA, EV-GGA et mBJ.

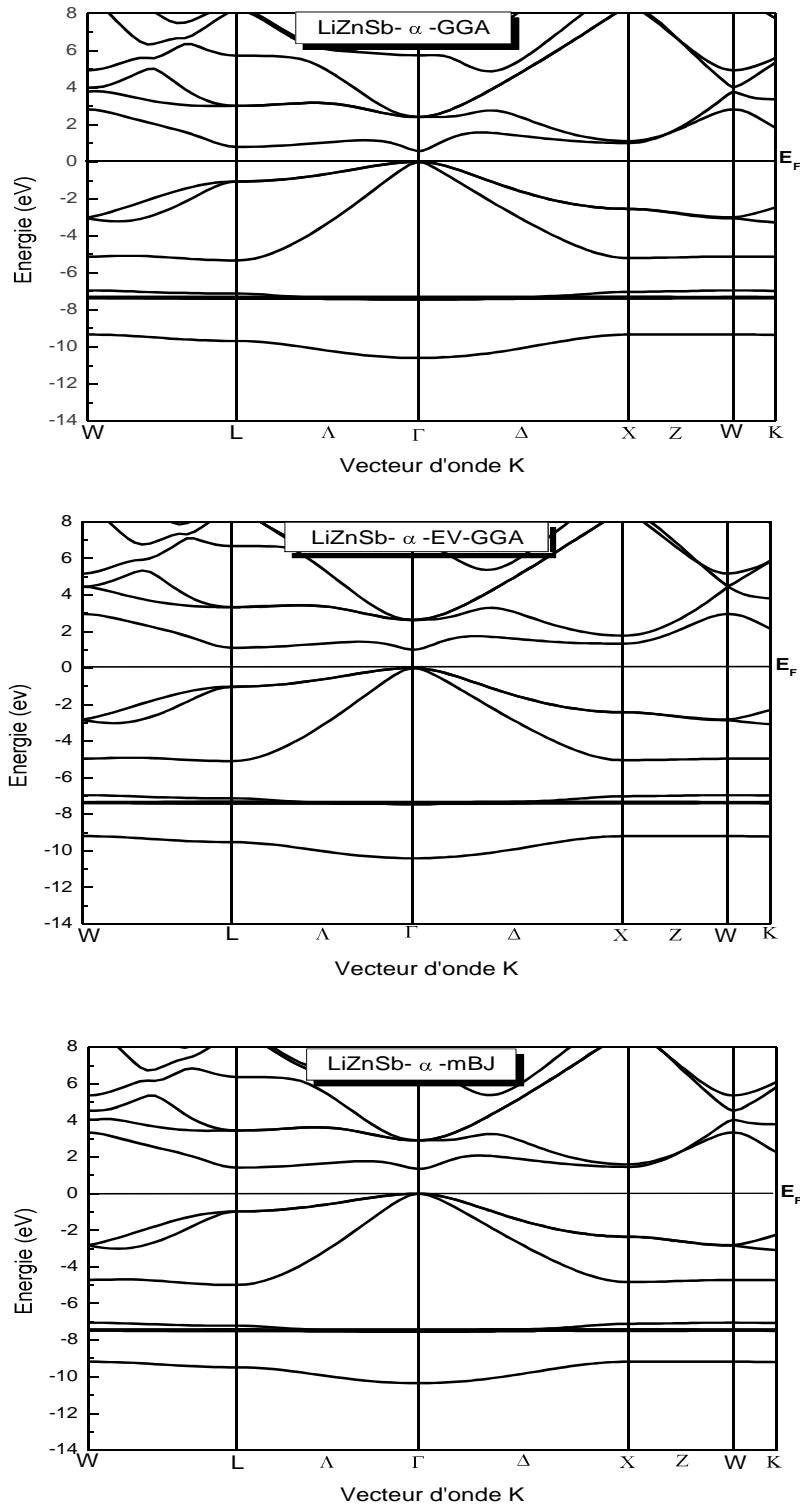


Figure III.20: La structure de bandes de LiZnSb dans la phase Alpha (α) calculée par GGA, EV-GGA et mBJ.

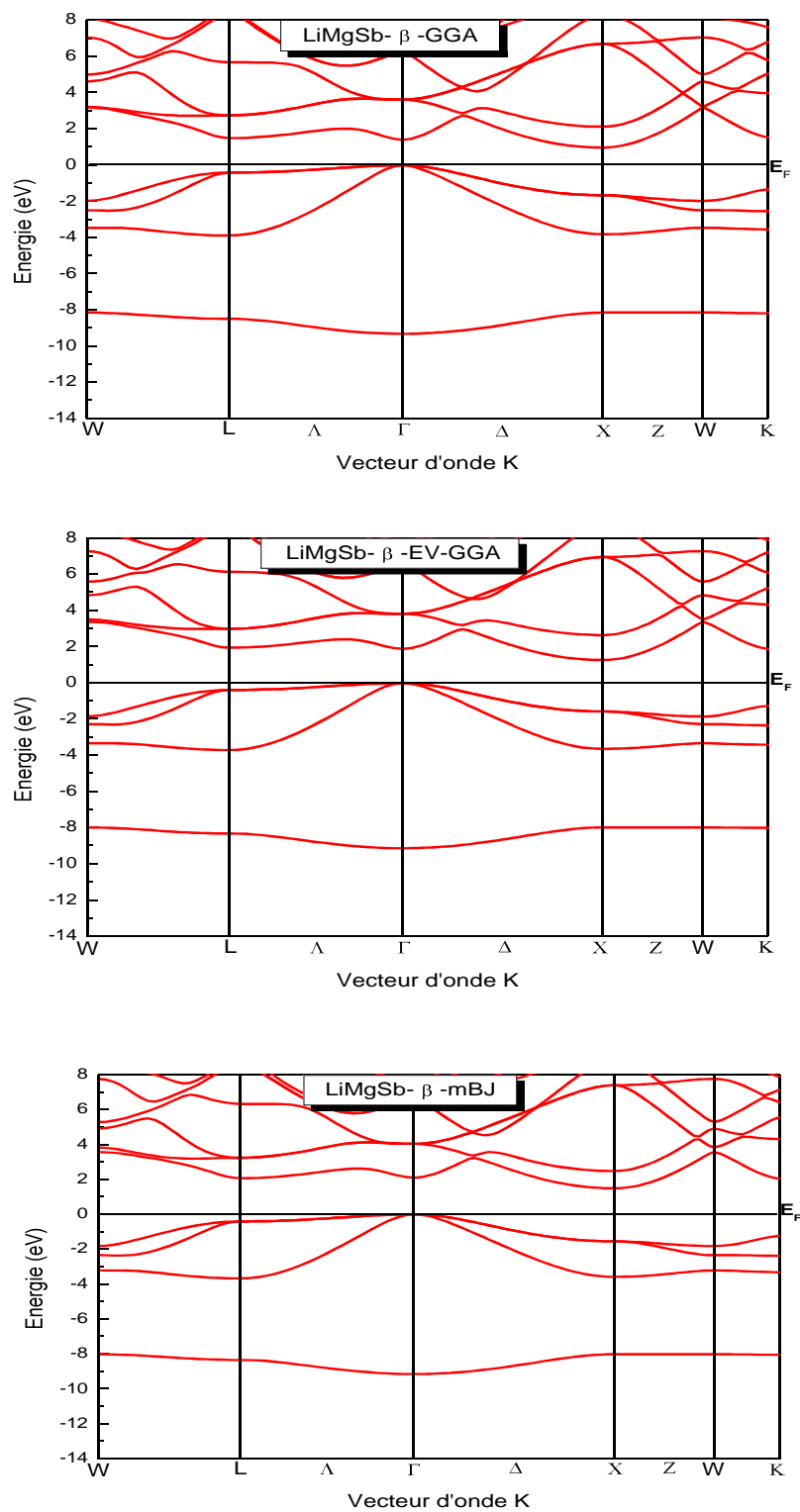


Figure III.21: La structure de bandes de LiMgSb dans la phase Béta (β) calculée par GGA, EV-GGA et mBJ.

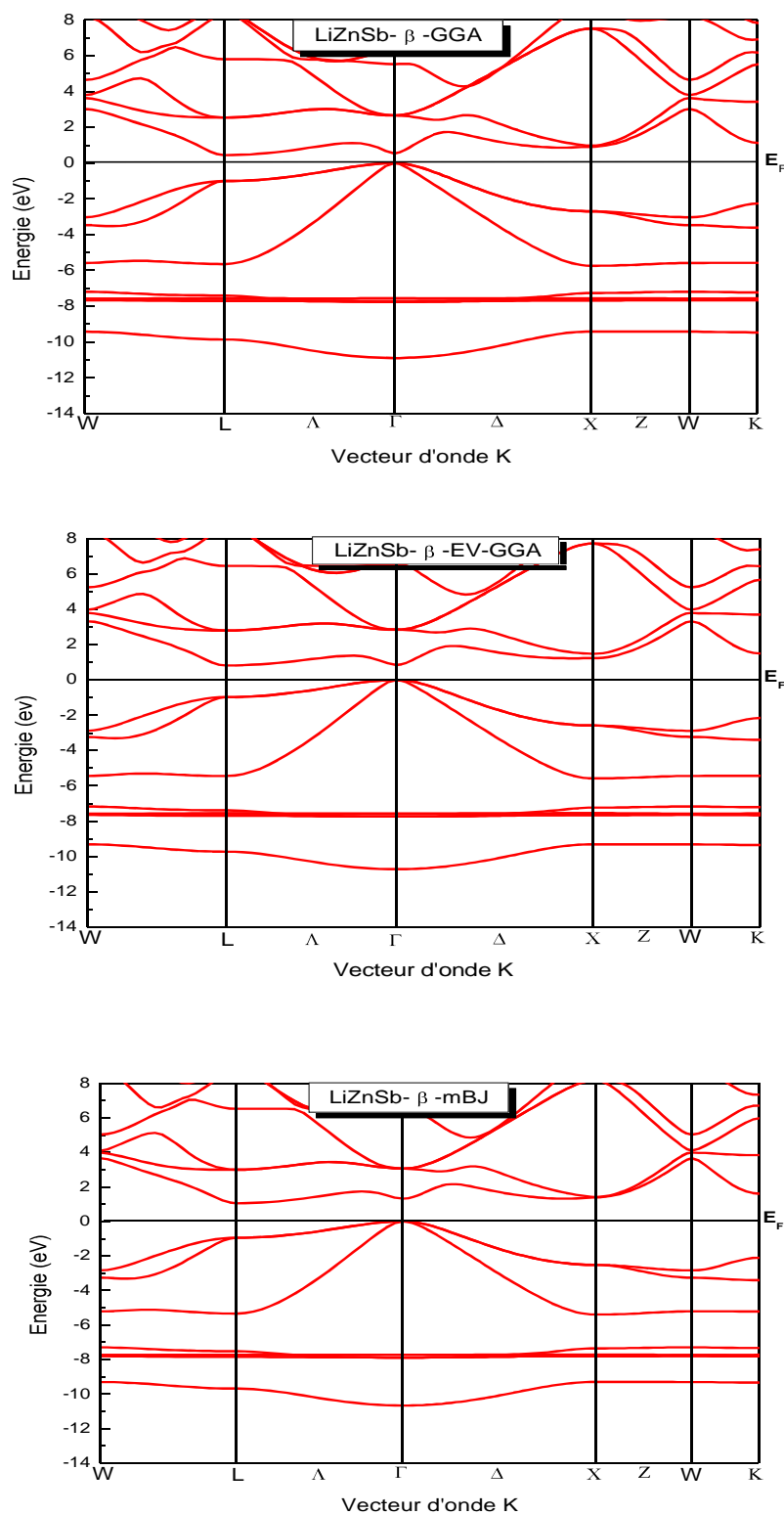


Figure III.22 : La structure de bandes de LiZnSb dans la phase Béta (β) calculée par GGA, EV-GGA et mBJ.

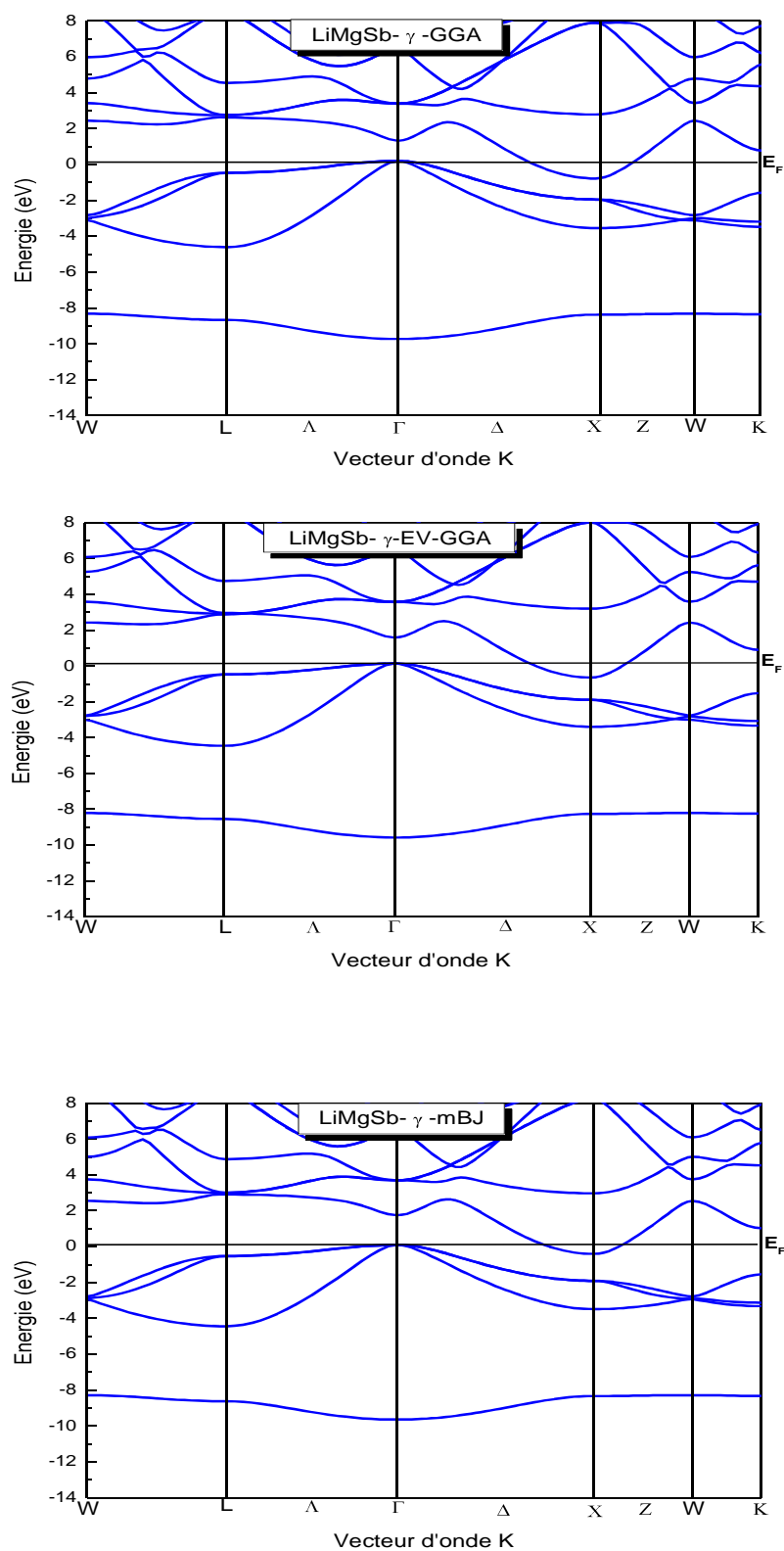


Figure III.23: La structure de bandes de LiMgSb dans la phase Gamma (γ) calculée par GGA, EV-GGA et mBJ.

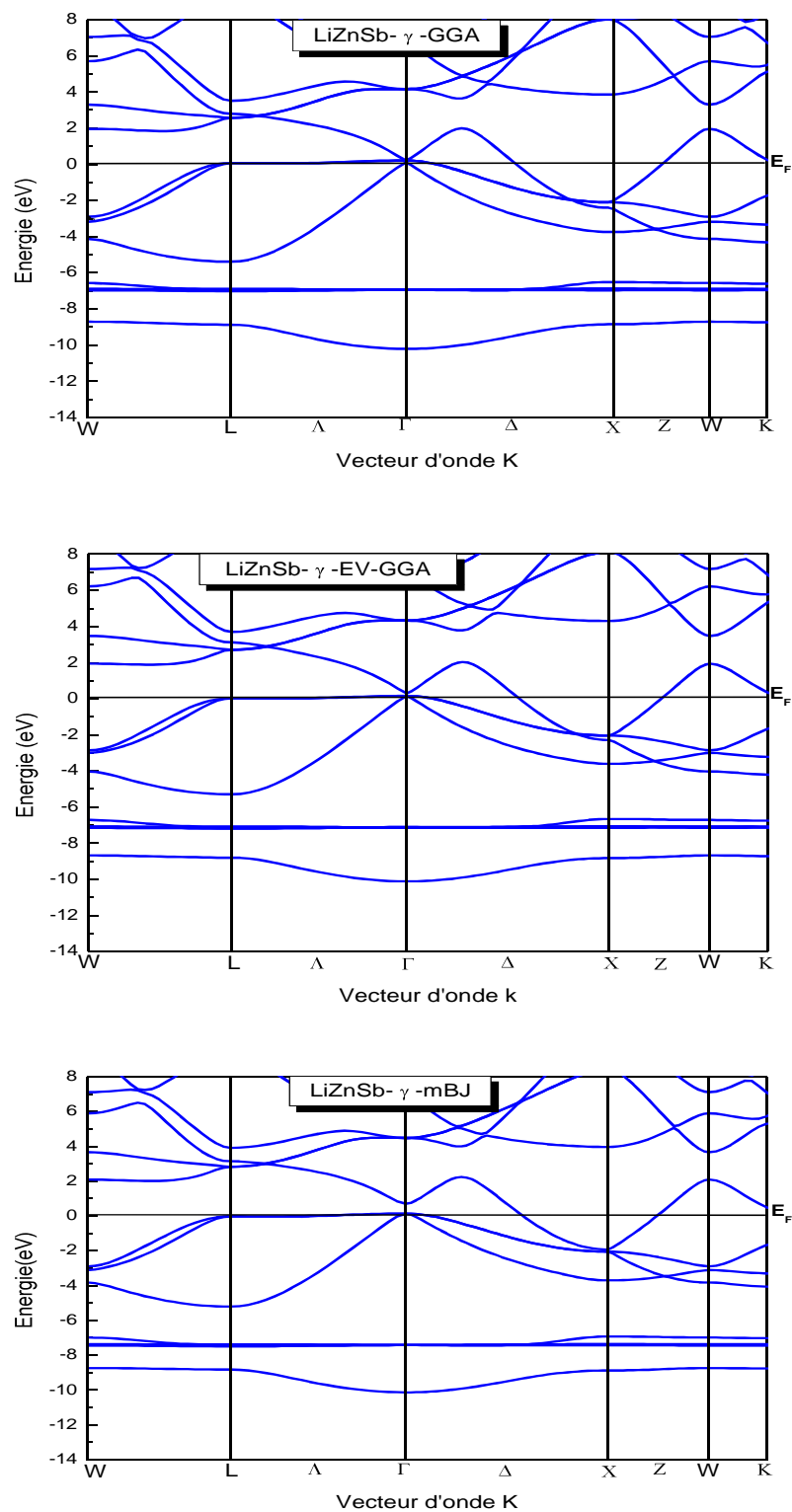


Figure III.24: La structure de bandes de LiZnSb dans la phase Gamma (γ) calculée par GGA, EV-GGA et mBJ.

Nous avons calculé les bandes d'énergie de composé LiZnSb le long des lignes de hautes symétries de la première zone de Brillouin en utilisant l'approximation GGA dans la phase wurtzite. Nos résultats sont illustrés dans la figure (III.25).

Nous avons trouvé que le maximum de la bande de valence, et le minimum de la bande de conduction se trouvent au point de symétrie Γ . Donc, le semi-conducteur possède une transition directe (gap direct).

Nous avons aussi calculé la structure de bandes de ce composé en utilisant les nouvelles approximations (EV-GGA) et mBJ. On remarque que l'allure des bandes reste le même soit celle calculée par GGA ou LDA avec une ouverture importante du gap d'énergie.

Les valeurs que nous avons trouvé pour les gaps d'énergie sont rapportées dans le Tableau.

III.8.

Nous constatons que notre valeur du gap calculée par EV-GGA est excellent accord avec celle trouvé dans la réf [65].

approximations	E_g (eV)				Autres calculs [65]		
	LDA	GGA	EV-GGA	mBJ	GGA	EV-GGA	mBJ
LiZnSb	0.30	0.26	0.70	0.80	0.13	0.62	/

Tableau III.8 : Les valeurs des gaps (eV) pour le composé LiZnSb dans la phase wurtzite en utilisant les approximations GGA, LDA, EV-GGA et mBJ.

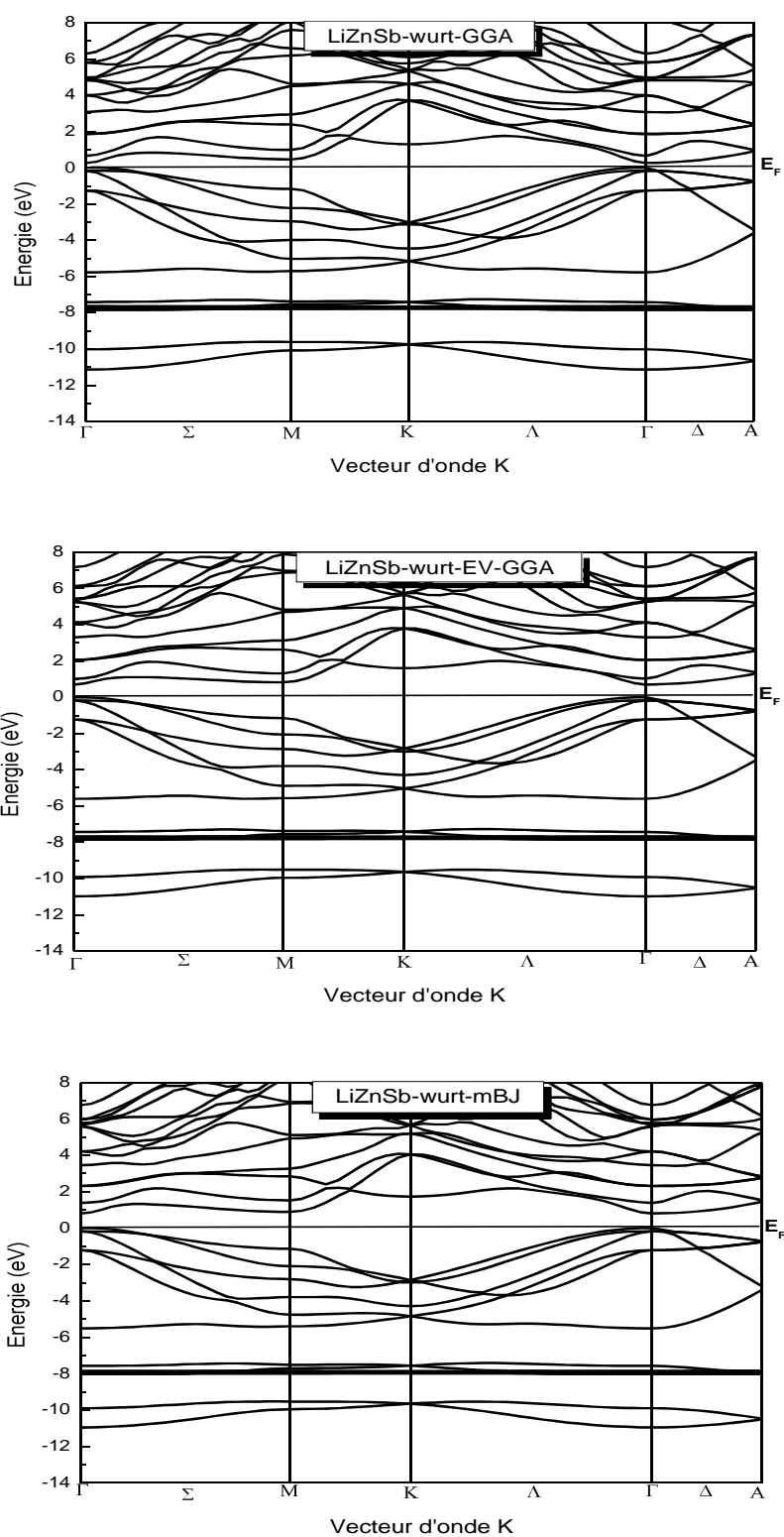


Figure III.25: La structure de bandes de LiZnSb dans la phase Wurtzite calculée par GGA, EV-GGA et mBJ.

III.5.2. La densité d'états électronique des composés LiMgSb et LiZnSb:

Pour avoir une idée générale sur l'origine de la structure électronique de bandes, nous avons calculé les densités d'états (DOS) totales et partielles de LiMgSb dans les phases α , β et γ et celles de LiZnSb dans la structure wurtzite, et les phases α , β et γ en utilisant l'approximation GGA.

La figure (III. 26) représente la densité d'états totale et partielle de LiMgSb calculée par GGA dans la phase α .

A partir de la figure:

- ✓ Nous pouvons distinguer, à partir de la bande de valence, deux régions séparées entre elles par des gaps que nous appelons VB1, VB2.
- ✓ la partie VB1 entre (-10 eV et -8 eV) pour LiMgSb est dominée par la contribution de l'orbitale s du Sb.
- ✓ La partie VB2 entre (-4 eV et 0 eV), on note que ces bandes sont les contributions des orbitales s, p de l'atome Sb et l'atome Mg.
- ✓ La bande de conduction CB1 entre (0 eV et 10 eV) du LiMgSb est principalement dominée par les orbitales s, p et d de l'atome Sb et les orbitales s, p de l'atome Mg, et l'orbital s de l'atome Li

Les figures (III.27-III.28) représentent la densité d'états totale et partielle de LiMgSb calculée par GGA dans les phases β et γ .

- ✓ la partie VB1 entre (-10 eV et -8 eV) pour LiMgSb est dominée par la contribution de l'orbitale s du Sb.
- ✓ La partie VB2 entre (-4 eV et 0 eV), on note que ces bandes sont les contributions de l'orbitale p de l'atome Sb et les orbitales s, p de l'atome Mg.
- ✓ La bande de conduction CB1 entre (0 eV et -15 eV) du LiMgSb est principalement dominée par les orbitales s, p et d de l'atome Sb et les orbitales s, p de l'atome Mg, et l'orbital s de l'atome Li.

-LiMgSb se comporte comme un semi-conducteur dans la phase α et β et un métal dans la phase γ (absence du gap) (voir fig III.28).

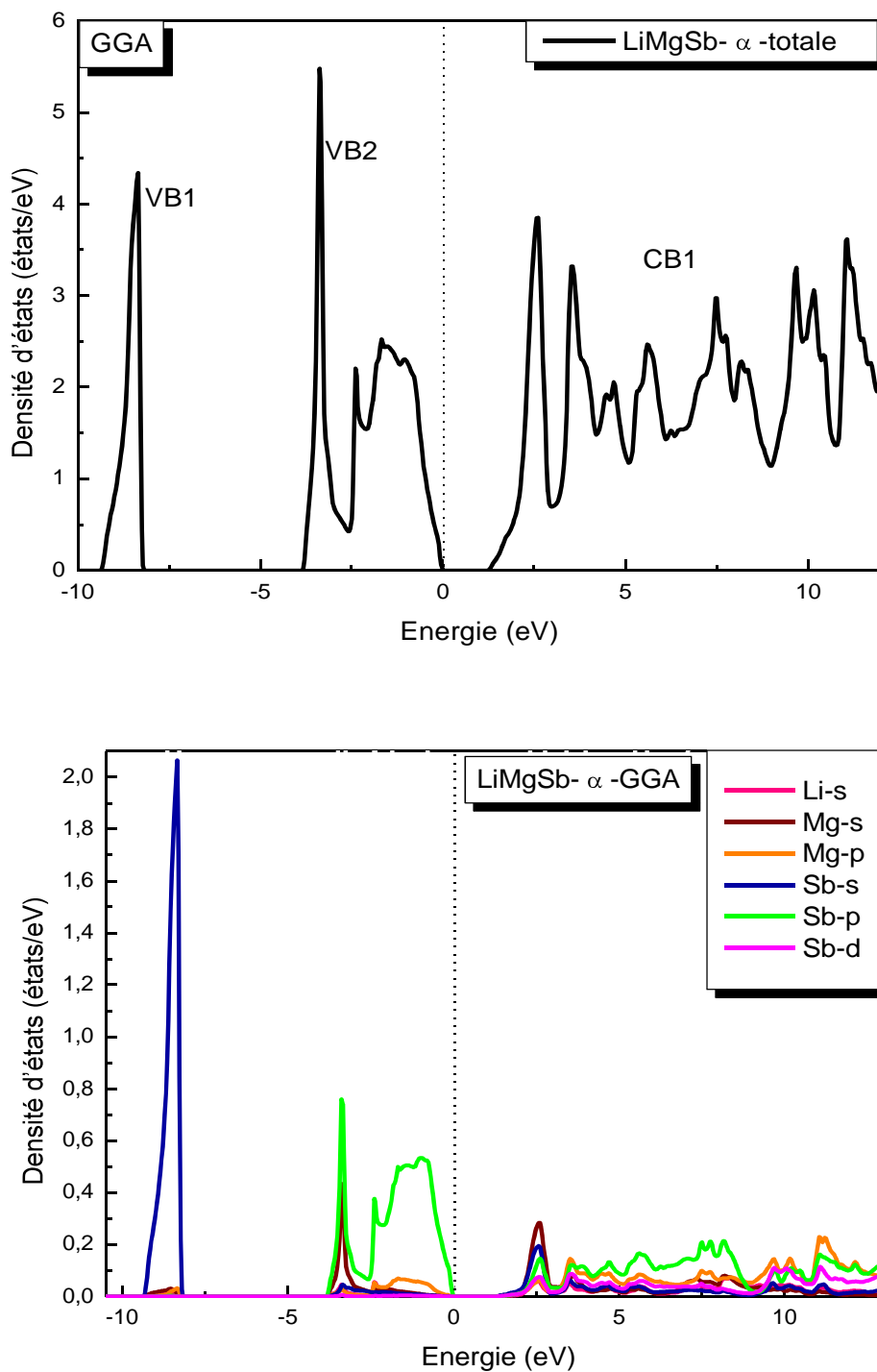


Figure. III.26: La densité d'états totale et partielle de LiMgSb dans la phase Alpha (α) obtenue par GGA.

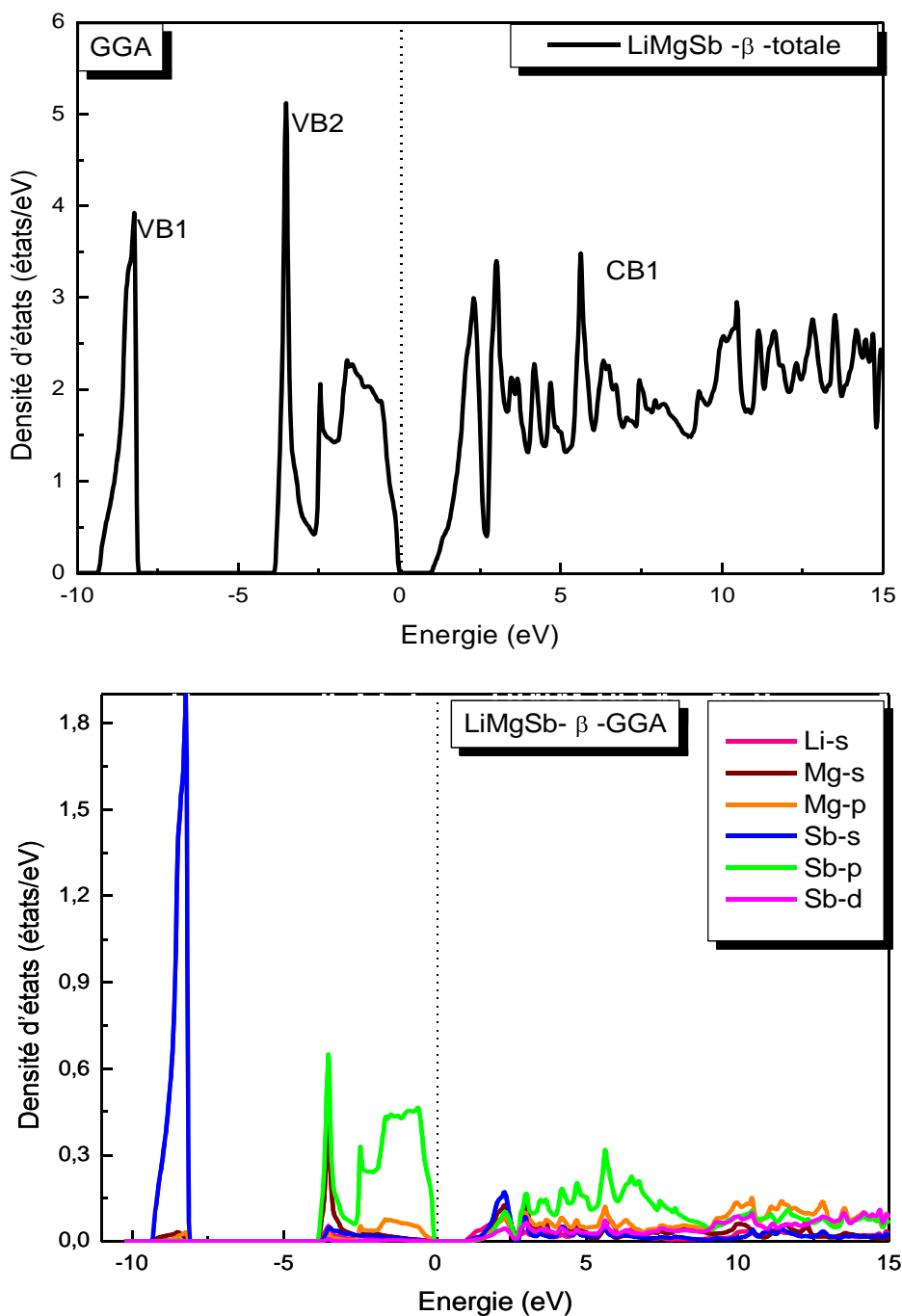


Figure. III.27: La densité d'états totale et partielle de LiMgSb dans la phase Béta (β) obtenue par GGA.

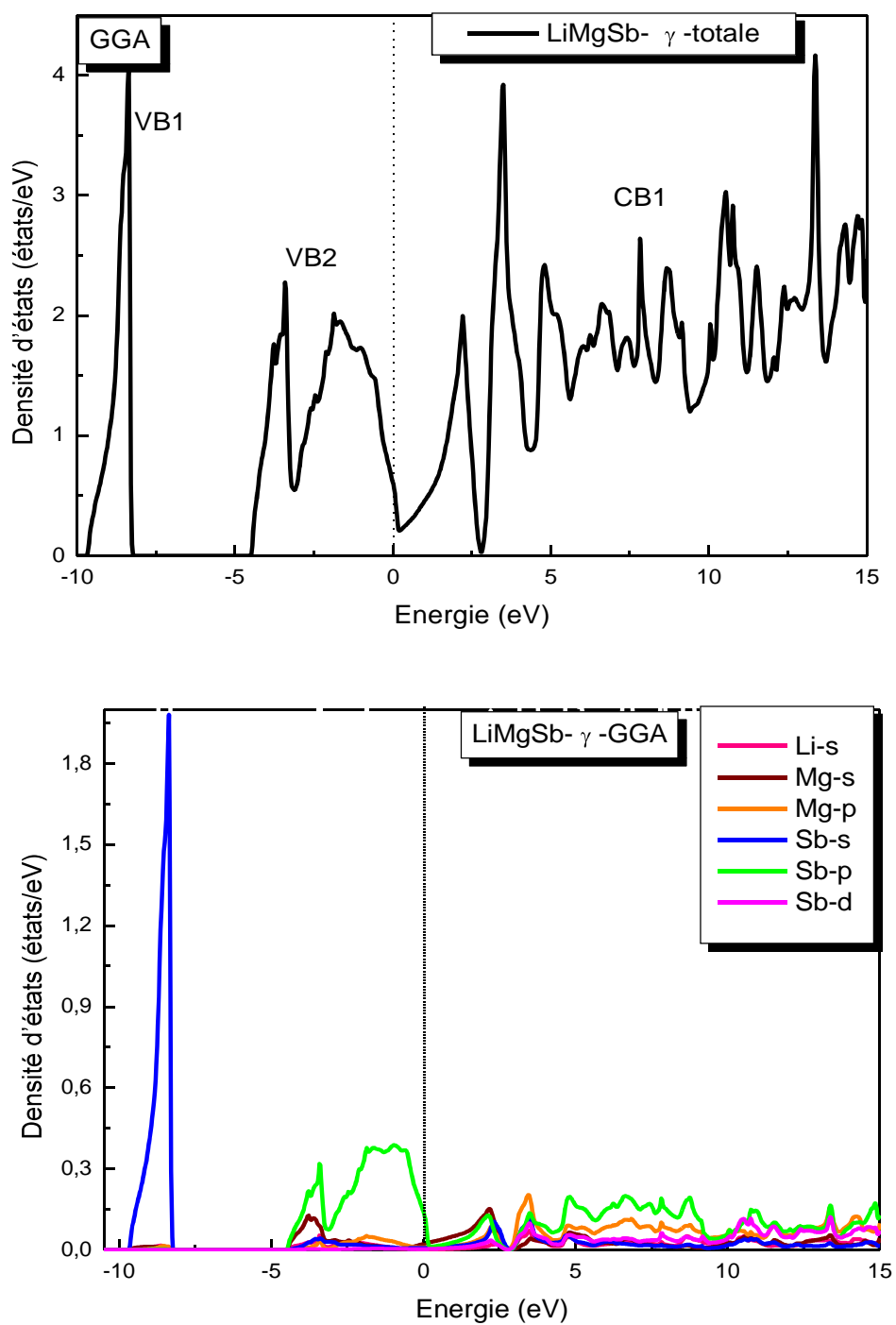


Figure. III.28: La densité d'états totale et partielle de LiMgSb dans la phase Gamma (γ) obtenue par GGA.

Pour la phase wurtzite:

A partir de la figure (III.29):

- ✓ Dans la région VB1 entre (-11 eV et -9 eV), en analysant les dos partielles, on note que les bandes de cette structure sont dominées par l'orbitale *s* de l'atome Sb et l'orbitale *d* de l'atome Zn.
- ✓ Dans la région VB2 entre (-8 eV et -7 eV), on note que les bandes d'énergie sont les résultantes des contributions de l'orbitale *d* de l'atome Zn avec une faible contribution des orbitales *s* et *p* de l'atome Sb.
- ✓ Dans la région VB3 entre (-6 eV et 0 eV), on note que les bandes d'énergie sont les contributions des orbitales *s*, *p* de l'atome Zn et l'orbitale *p* de l'atome Sb.
- ✓ La région CB1 c'est la région de la bande de conduction. Cette région est dominée principalement par la contribution des orbitales *s*, *p* de l'atome Zn et *p*, *d* l'atome Sb avec une faible contribution de l'orbitale *s* de l'atome Li.

Les figures (III.30-III.31) représentent la densité d'états totale et partielle de LiZnSb calculée par GGA dans les phases α , β .

A partir des figures

- ✓ Nous pouvons distinguer, à partir de la bande de valence, trois régions séparées entre elles par des gaps que nous appelons VB1, VB2 et VB3.
- ✓ Dans la région VB1 entre (-11 eV et -9 eV) en analysant les dos partielles, on note que les bandes de cette structure sont dominées par l'orbitale *s* de l'atome Sb et l'orbitale *d* de l'atome Zn.
- ✓ Dans la région VB2 entre (-7 eV et -6 eV), on note que les bandes d'énergie sont les résultantes des contributions de l'orbitale *d* de l'atome Zn avec une faible contribution des orbitales *s* et *p* de l'atome Sb.
- ✓ Dans la région VB3 entre (-5 eV et 0 eV), on note que les bandes d'énergie sont les contributions des orbitales *s* et *p* de l'atome Zn et l'orbitale *p* de l'atome Sb.
- ✓ La région CB1 c'est la région de la bande de conduction. Cette région est dominée principalement par la contribution des orbitales *s*, *p* de l'atome Zn et *d*, *p* de l'atome Sb, et l'orbitale *s* de l'atome Li.

La figure (III.32) représente la densité d'états totale et partielle de LiZnSb calculée par GGA dans la phase γ .

A partir de la figure:

- ✓ Dans la région VB1 entre (-10eV et -9eV) sont des contributions des orbitales s de l'atome Sb et l'orbitale d de l'atome Zn.
- ✓ Dans la région VB2 entre (-7eV et -6eV), on note que ces bandes sont les contributions de l'orbitale d de l'atome Zn avec une faible contribution de l'orbitale p de l'atome Sb.
- ✓ Dans la région VB3 entre (-5eV et 0eV), on note que les bandes d'énergie sont les contributions des orbitales s et p de l'atome Zn et l'orbitale p de l'atome Sb.
- ✓ La région CB1 (0-15 eV) est dominée principalement par la contribution des orbitales s, p et d de l'atome Zn et les orbitales p et d de l'atome Sb et s de l'atome Li.
- ✓ On constate l'absence du gap dans cette phase

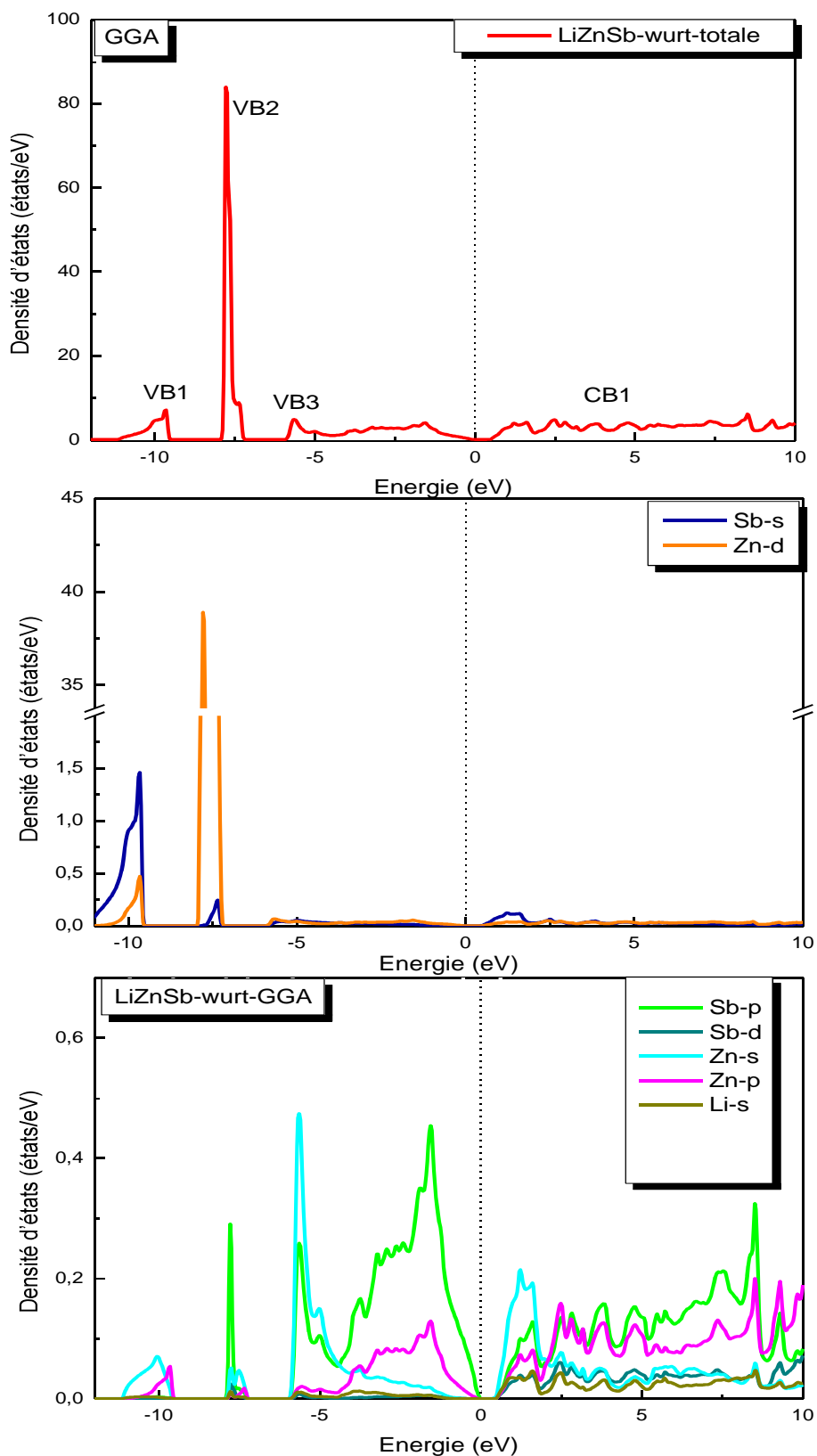


Figure III.29: La densité d'états totale et partielle de LiZnSb dans la phase wurtzite obtenue par GGA

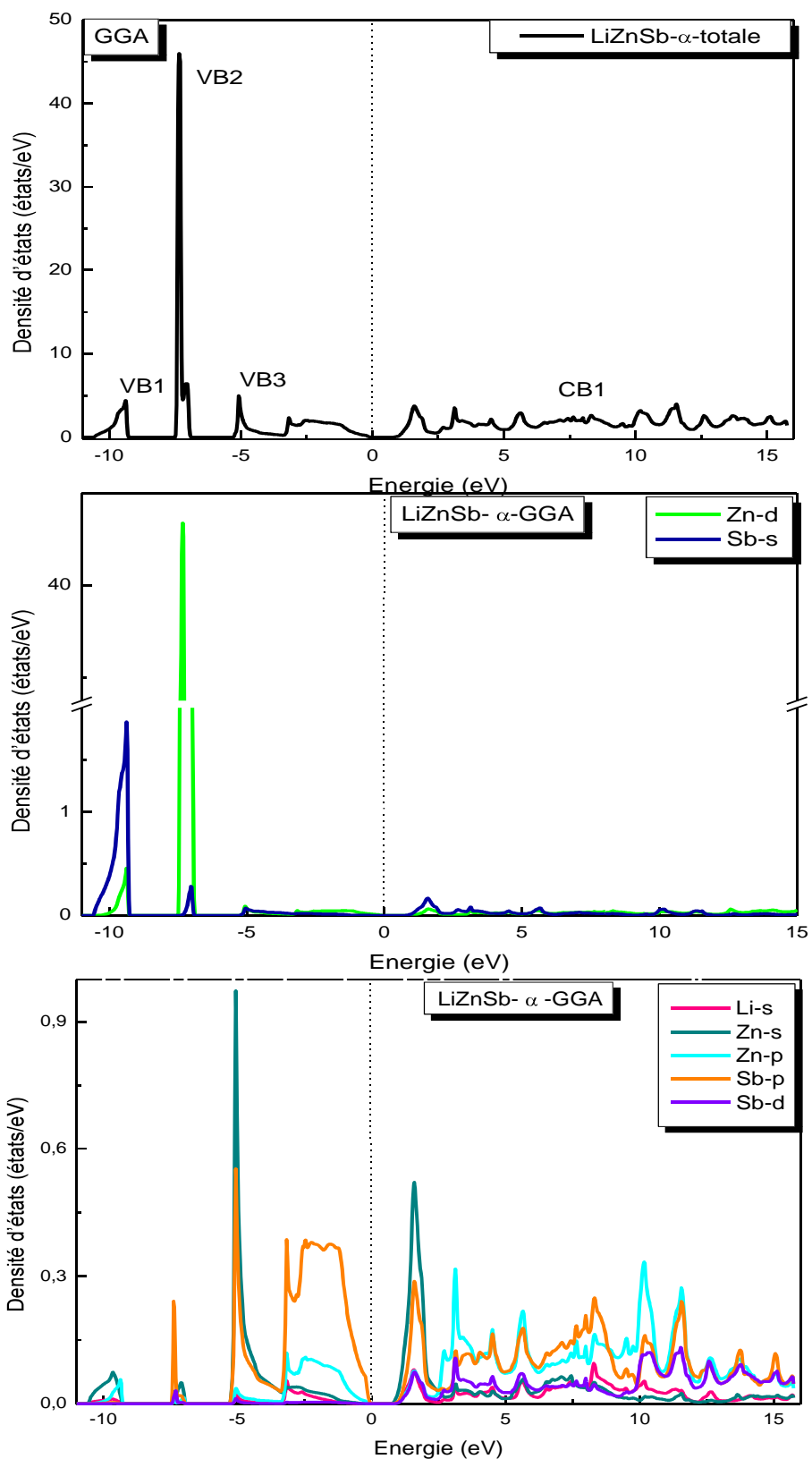


Figure.III.30: La densité d'états totale et partielle de LiZnSb dans la phase Alpha (α) obtenue par GGA

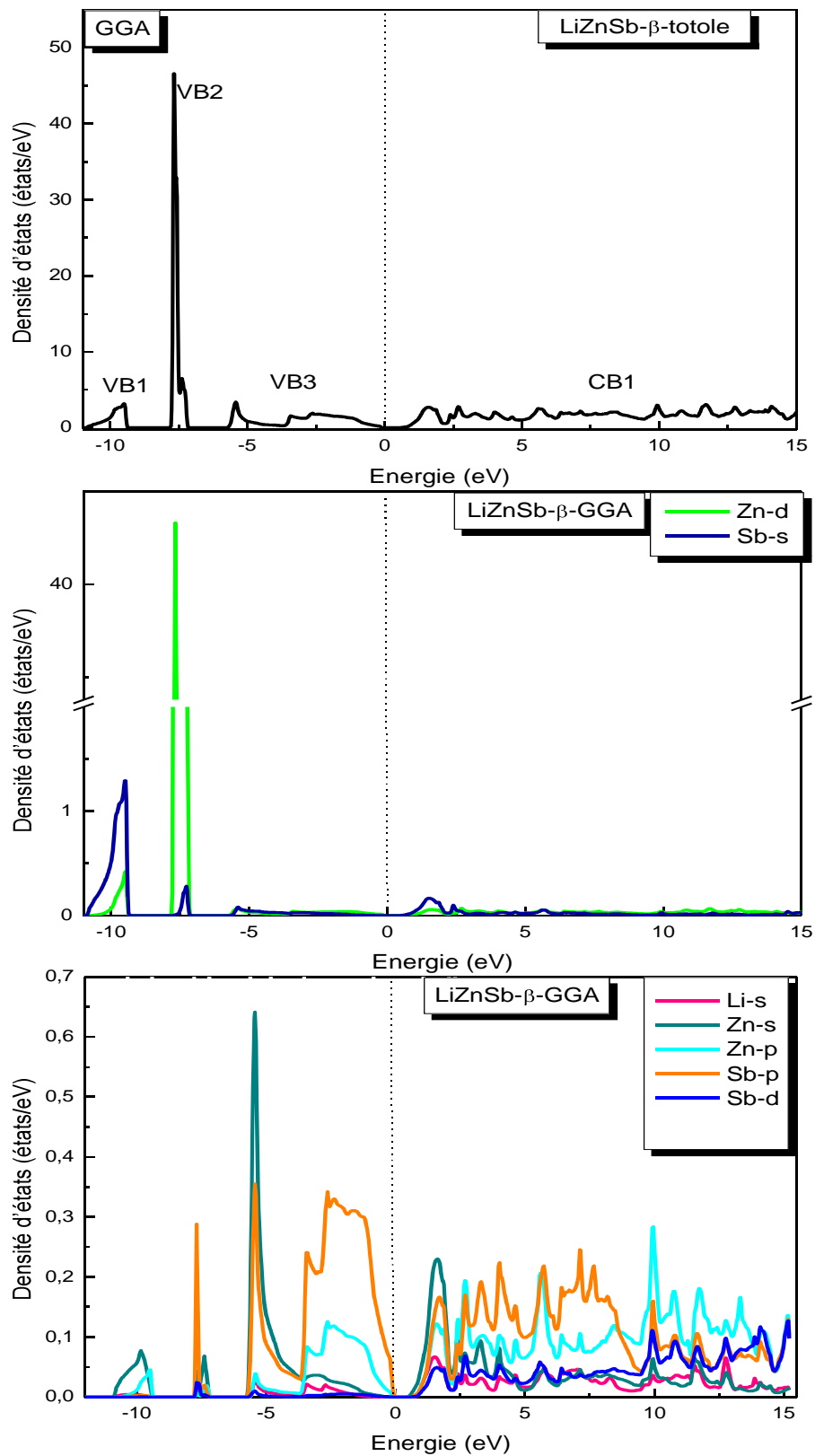


Figure. III.31: La densité d'états totale et partielle de LiZnSb dans la phase Béta (β) obtenue par GGA

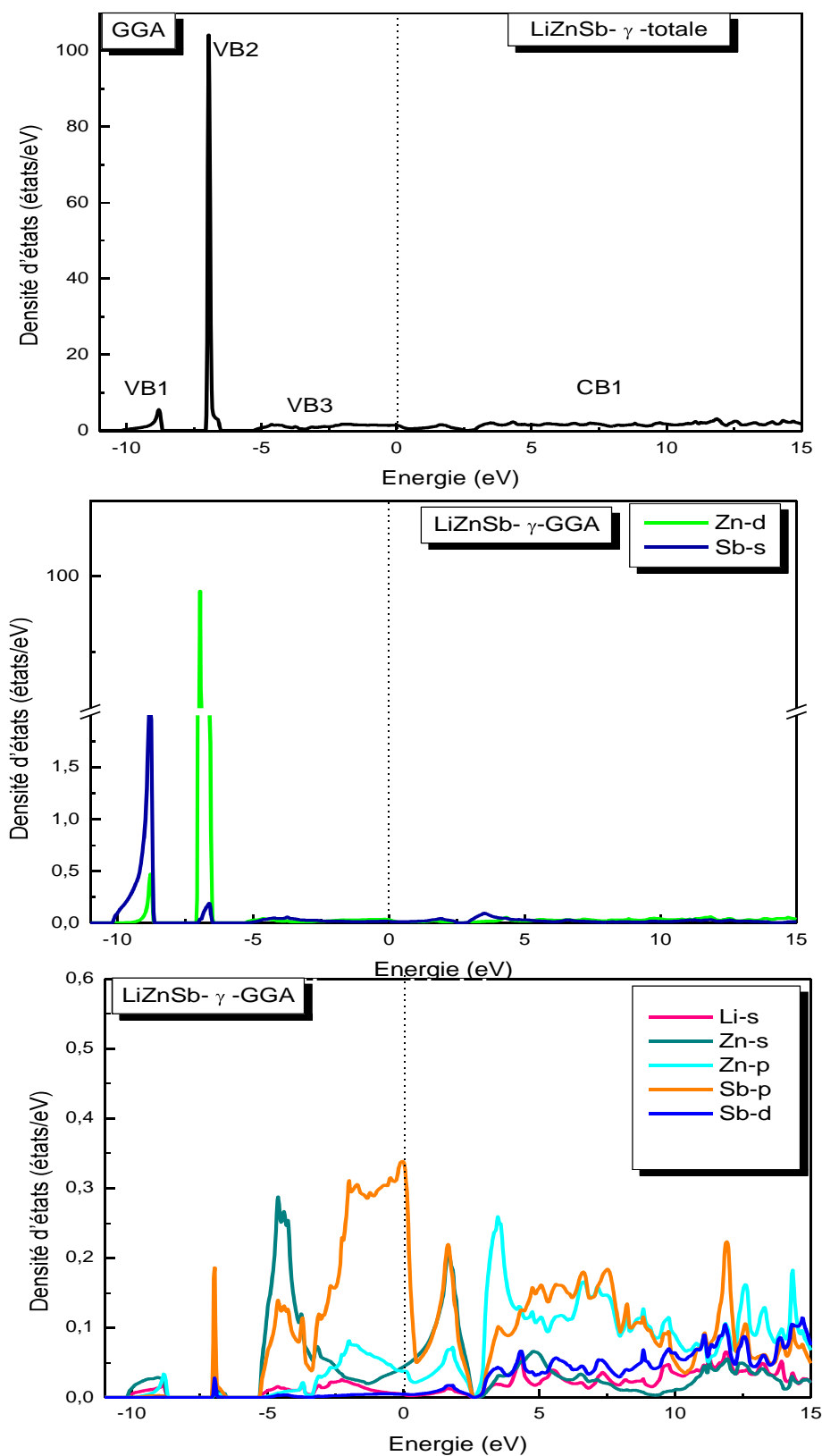


Figure. III.32: La densité d'états totale et partielle de LiZnSb dans la phase Gamma(γ) obtenue par GGA

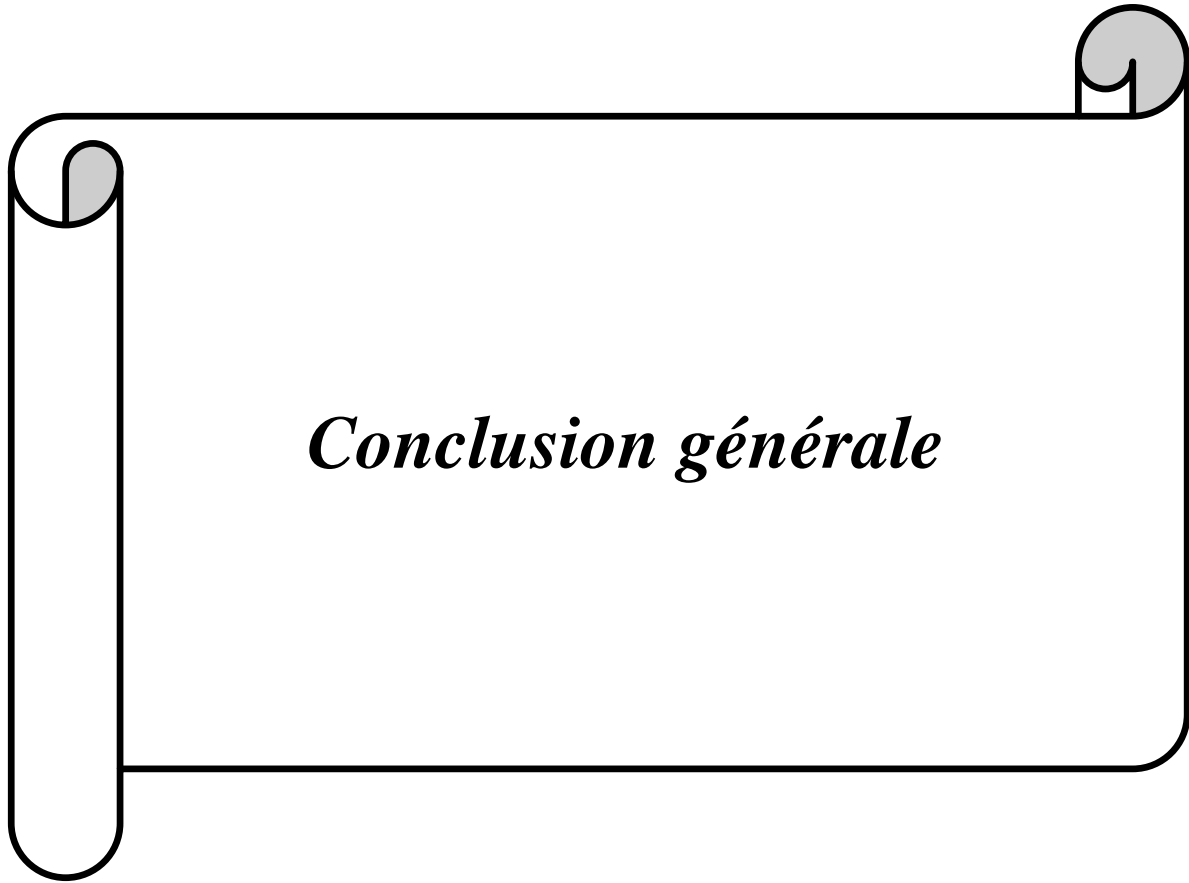
- Nous remarquons aussi:

Pour le composé LiZnSb

- ✓ L'ors du passage de la phase α vers la phase β la contribution de l'orbital s de l'atome Sb est diminuée. Par contre la contribution de cette orbitale augmente dans la phase γ (dans la région VB1).
- ✓ L'ors du passage de la phase α vers la phase β la contribution de l'orbital d de l'atome Zn est la même par contre cette contribution est augmentée dans la phase γ (région VB2).

Pour le composé LiMgSb

- ✓ L'ors du passage de la phase α vers la phase β on note que la contribution de l'orbitale s de l'atome Sb diminue par contre cette contribution est la même dans la phase γ (région VB1).
- ✓ On constate la présence d'un gap d'énergie dans la phase α et β et son absence dans la phase γ .



Conclusion générale

Conclusion générale:

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

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

- Les principaux résultats obtenus sont:

1. Propriétés structurales:

Pour la phase Alpha, Béta et Gamma

-Pour le paramètre de réseau et le module de compressibilité et vu l'absence des données expérimentales et théoriques, on ne peut rien dire, sauf -LiMgSb, où les résultats sont en bon accord avec les données disponibles.

-Nous trouvons que le paramètre du réseau diminue lors du remplacement de l'atome Mg par l'atome Zn quelque soit la méthode appliquée (LDA ou GGA).

-Concernant le module de compressibilité une augmentation est remarquée lors du remplacement de l'atome Mg par l'atome Zn quelque soit l'approximation appliquée.

- On a trouvé que dans les conditions ambiantes le composé LiMgSb est plus stable dans la phase alpha et le composé LiZnSb est plus stable dans la phase bêta, à haute pression le composé LiMgSb subisse une transition de phase de la phase alpha vers la phase gamma par contre le composé LiZnSb change de phase de bêta vers gamma.

Pour trouver la pression de transition on a utilisé deux méthodes (la méthode de la tangente et la méthode de l'enthalpie):

Pour les deux méthodes on a trouvé la transition de phase se fait de alpha vers la phase gamma pour le composé LiMgSb et de bêta vers gamma pour le composé LiZnSb.

-Le paramètre du réseau qui est obtenu par l'approximation (GGA) dans la phase wurtzite est en accord avec les résultats théoriques et les données expérimentales disponibles.

2. Propriétés électroniques:

Pour les phases Wurtzite Alpha, Béta, et Gamma

- **Pour le composé LiZnSb**

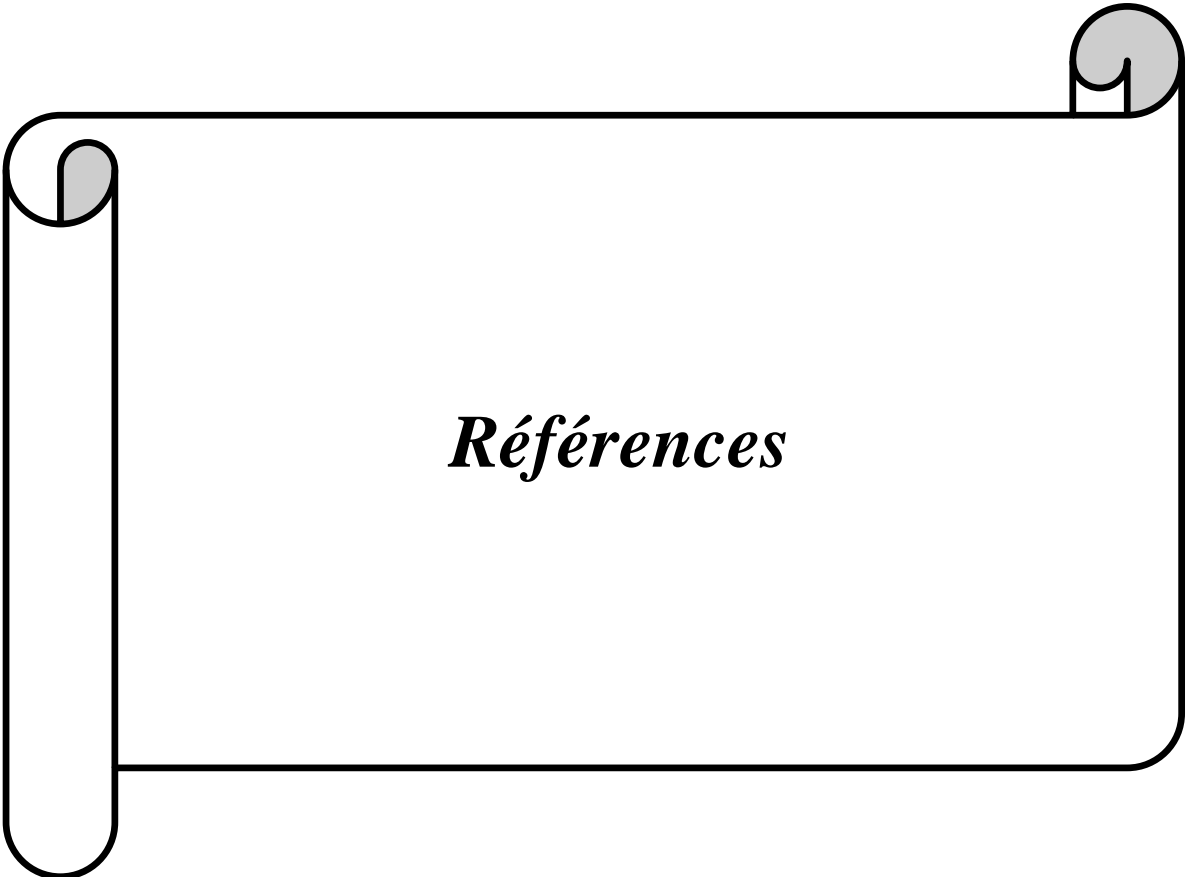
On a trouvé que le LiZnSb est un semi-conducteur dans les phases wurtzite, alpha, et béta (il possède un gap d'énergie direct au point de haut symétrie Γ correspond à la transition directe entre le maximum de la bande de valence et le minimum de la bande de conduction) par contre ce composé est un métal dans la phase gamma (le gap est nul).

- **Pour le composé LiMgSb**

On a trouvé que ce composé est un semi-conducteur dans la phase alpha et béta (il possède un gap d'énergie indirect (Γ -X) par contre ce composé est un métal dans la phase gamma.

-L'utilisation de la EV-GGA et mBJ ont apporté une amélioration pour le calcul du gap comparativement à la LDA et la GGA.

- Les origines des bandes de valences et des conductions des ternaires LiMgSb et LiZnSb ont été étudiées et analysées en calculant la densité d'états en utilisant différents approximations.



Références

Références

- [1] D. R. Hartree, Proc. Combridge Philos. Soc. 24, 89 (1928).
- [2] V. Fock, Z. Phys. 61, 126 (1930); 62, 795 (1930).
- [3] P. Hohenberg , W. Kohn, Phys. Rev. B 136, 864 (1964).
- [4] D. M. Ceperley , B. J. Alder, Phys. Rev. Lett. 45, 566 (1980).
- [5] J. P. Perdew, S. Burke et M. Ernzerhof, Phys. Lett. 77, 3865 (1996).
- [6] E. Engel, S. H. Vosko, Phys. Rev. B47, 20 (1993).
- [7] W. Kohn, L. J. Sham, Phys. Rev. A 1133, 140 (1965).
- [8] G Jaiganesh, T Merita Anto Britto, R D Eithiraj and G Kalpana, Journal of physics: Condensed Matter, vol 20, 8 (2008).
- [9] D. M. Wood, A. Zunger and R De groot, Phys. Rev. B 31 2570 (1948).
- [10] R. Bacewicz and T. F. Cizek, Appl. Phys. Lett, 52, vol 14, pp 1150-1151, (1988).
- [11] I. Hernández .calderon,**Optical properties and electronic structure of wide band gap II-VI semiconductors**, in II-VI semiconductors materials and their Applications , Taylor and Francis New York ,113-170 (2002) .
- [12] C. kittel, Introduction à la physique de l'état solide. 5 édition Dunod.
- [13] M. Born, J. R. Oppenheimer, Ann. Phys. 87, 457 (1927).
- [14] C. Chauvin, Thèse de Doctorat, Université de Grenoble (2005).
- [15] J. C. Slater, Phys. Rev. 81,385 (1951).
- [16] L. H. Thomas, Proc. Cam. Phil. Soc., 26, 376 (1930).
- [17] E. Fermi, Z. Phys., 48, 73(1928).
- [18] P. A. M. Dirac, “Note on exchange phenomena in the Thomas -Fermi atom” Proc. Cambridge Phil. Roy.Soc. 26: 376-385 (1930).
- [19] L. H. Thomas, Pro. Combridge Philos. Soc. 23, 542 (1927).
- [20] A. BOUMAZA. Thèse de Doctorat, Université d'Annaba (2014).
- [21] R. M. Dreizler and J. da Provincia, Density Functional Methods in Physics, (1985), (Plenum, NewYork).

- [22] A. D. Becke, Phys. Rev. A 38, 3098(1988).
- [23] J. P. Perdew, J. A. Chevary, S. H. Vosko, K. A. Jackson, M. R. Peederson, D. J. Singh and C. Fiolhais, Phys. Rev. B 46, 6671(1992).
- [24] E. P. Wigner, Trans. R. Faraday Soc., 34, 678(1938).
- [25] S. H. Vosko, L. Wilk and M. Nussair, Can. J. Phys. 58, 1200 (1980).
- [26] J. P. Perdew and A. Zunger, Phys. Rev. B 23, 5048 (1981).
- [27] K. Schwartz. Phys. Rev. B 5, 2466 (1972).
- [28] R. Gaspar, Acta Phys. Hung. 3, 85 (1954).
- [29] M. B. Kanoun. Thèse de doctorat. First-Principles study of Structural, Elastic and Electronic Properties of AlN and GaN Semiconductors under Pressure Effect and Magnetism in AlN:Mn and GaN:Mn systems, Univesité de Tlemcen. (2004).
- [30] L. Hedin and B. I. Lundqvist, J. Phys. C 4, 2064 (1971).
- [31] P. M. Marcus, Int. J. Quant. Chem. Symp. 1, 567(1967).
- [32] N. Elyashar and D. D. koelling, Phys. Rev. B13, 5362(1976).
- [33] F. Tran and P. Blaha, Phys Rev. lett 102. 226401(2009).
- [34] A. D. Becke and E. R. Johson , J. chem. Phys.124. 221101 (2006).
- [35] J. C. Slater, Phys. Rev. 51, 846 (1937).
- [36] O. K. Andersen, Phys. Rev. B 12, 3060 (1975).
- [37] D. D. Koelling and G.O. Abrman, J. Phys. F 5, 2041 (1975).
- [38] S. Goedecker, Phys. Rev. B 47, 9881 (1993).
- [39] D. Koelling and B. N. Harmon, J. Phys. C 10, 3107 (1977).
- [40] F. Rosicky, P. Weinberg and F. Mark, J. Phys. B 9, 2971 (1976).
- [41] J. H. Wood and A. M. Boring, Phys. Rev. B18, 2701 (1978).
- [42] T. Takeda, J. Phys. F 9, 815 (1979).

- [43] A. H. Macdonald, W.E. Pickett and D. D. Koelling, *J. Phys. C* 13, 2675 (1980).
- [44] K. Athmane . Thèse Magister. Université de M'sila, (2009).
- [45] D. R. Hamann, *Phys. Rev. Lett.* 42, 662 (1979).
- [46] M. Weinert, *J. Math. Phys.* 22, 2433 (1981).
- [47] T. Takeda and J. Kubler, *J. Phys. F* 5, 661 (1979).
- [48] J. Petru and L. Smrcka, *Czech. J. Phys. B* 35, 62 (1985).
- [49] L. Smrcka, *Czech. J. Phys. B* 34, 694 (1984).
- [50] G. R. Evans, M. I. Drby, *J. Phys. F* 14, 1671 (1987).
- [51] D. J. Singh, *Phys. Rev. B* 43, 6388 (1991).
- [52] P. Blaha, K. Schwarz, and J. Luitz, WIEN97. Technical University, Vienna, (1997).
- [53] P. Blaha and K. Schwarz, *Hyperf. Interact.* 52, 153 (1989).
- [54] P. Dufek, P. Blaha and K. Schwarz, *Phys. Rev. Lett.* 75, 3545 (1995).
- [55] K. Schwarz, C. Ambrosch-Draxl, and P. Blaha, *Phys. Rev. B* 42, 2051 (1990).
- [56] B. Winkler, P. Blaha and K. Schwarz, *Am. Mineralogist* 81, 545 (1996).
- [57] B. Kohler, P. Ruggerone, S. Wilke, and M. Scheffler, *Phys. Rev. Lett.* 74, 1387 (1995).
- [58] X-G. Wang, W. Weiss, Sh. K. Shaikhutdinov, M. Ritter, M. Petersen, F. Wagner, R. Schlgl, and M. Scheffler, *Phys. Rev. Lett.* 81, 1038 (1998).
- [59] Eric S. Toberer, Andrew F. May, Cidney J. Scanlon, and G. Jeffery Snyder *J. Phys* 105, 063701 (2009).
- [60] Perdew, J. P. and Wang Y., *Phys. Rev.*, B45, 13244 (1992).
- [61] P. Blaha, K. Schwarz, G. K. H. Madsen, D. Kvasnicka and J. Luitz, WIEN2K, a augmented plane-wave+local orbitals program for calculating crystal properties (Karlheinz Schwarz, Techn. Universitat Vienna, Austria), (2001).
- [62] F. D. Murnaghan, *Proc. Nat. Acad. Sci. USA* 30, 244 (1944).
- [63] . Bouhemadou, R. Khenata , D. Rached, B. Amrani *C M S* 49, 64 (2010).
- [64] A. Beleanu, M. Mondeshki, Q. Juan, F. Casper, C. Felser 1108.0584v1(2011).
- [65] Georg K. H. Madsen, *J. Am. Chem. SOC.* 9 128, NO. 37, (2006)
- [66] W. Wetzling, J. Windscheif, *Solid state commun.* 50, 33 (1984).

- [67] R. W. Godby, M. Schlüter, and L. J. Sham. Phys. Rev. Lett., 56, 2415, (1986).
- [68] R. W. Godby, M. Schlüter, and L. J. Sham. Phys. Rev. B, 35, 4170, (1987).
- [69] P. Dufek, P. Blaha, K. Schwarz, Phys. Rev. B 50, 7279 (1994).
- [70] F. EL Haj Hassan, H. Akbarzadeh, S. J. Haschemifar, J. Phys. Condens. Matter 16, 3329 (2004); F. EL Haj Hassan, H. Akbarzadeh, S. J. Haschemifar, A.Mokhatari, J. Phys. Chem. Solids 65, 1871 (2004).

Abstract

The structural, and electronic properties of LiMgSb, LiZnSb compounds, in the four phases wurtzite, cubic α , β and γ of zinc-blende-type are investigated using the full-potential (Linearized augmented plane wave method (FP-LAPW) within density functional theory. We employed the local density approximation (LDA) and generalized gradient approximation (GGA) for the exchange-correlation (XC) potential. Moreover, the alternative form of GGA proposed by Engel and Vosko (EV-GGA), (mBJ) is also used for calculating the band structure and of the total and partial density of states, the equilibrium lattice constants are in agreement with the available experimental data. Results obtained for band structure using EV-GGA and mBJ show a significant improvement.

Résumé

Les propriétés structurales et électroniques des composés LiMgSb et LiZnSb dans les quatre phases wurtzite, α , β et γ ont été étudiées. Les calculs ont été effectués par la méthode de calcul des ondes planes augmentées (FP-LAPW) qui se base sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT). Nous avons utilisé l'approximation de la densité locale (LDA) et l'approximation du gradient généralisé (GGA) pour le terme du potentiel d'échange et de corrélation (XC) pour calculer les propriétés structurales tel que (le paramètre de réseau, module de compressibilité, énergie minimal...etc.), et les propriétés électronique (la structure de bandes, densité d'états totale et partielle) bien que, pour les propriétés électroniques (structure de bandes (les gaps) et (la densité d'états totale et partielle) on a utilisé, GGA, EV-GGA et mBJ. Les valeurs du paramètre de réseau d'équilibre sont en accord avec les résultats expérimentaux. Les résultats obtenus pour la structure de bandes en utilisant EV-GGA, mBJ montrent une amélioration considérable par rapport à ceux trouvés en utilisant l'approximation GGA et LDA.

ملخص

بطريقة الأمواج المستوية خطيا) (-) و التي تركز على نظرية كثافة الدالية DFT قمنا بحساب الخواص البنوية و الالكترونية للمواد LiMgSb و LiZnSb وقد استعملنا تقريب كثافة الموضع (LDA) و تقريب التدرج المعمم (GGA) لأجل حساب كمون التبادل-الارتباط (XC) بغية حساب الخواص البنوية (ثابت الشبكة وثابت الصلابة). لحساب الخصائص الالكترونية (عصابات الطاقة و كثافة الحالات) استعملنا تقريب التدرج المعمم (GGA) و EV-GGA و تقريب mBJ قيمة ثابت الشبكة المتحصل عليها عند التوازن متوافقة مع النتائج العملية المتوفرة أما عند استعمالنا لتقريب (EV-GGA) و mBJ بغية حساب عصابات الطاقة فوجدنا تحسنا كبيرا للنتائج مقارنة مع تقريب (GGA) و (LDA)