

République algérienne démocratique et populaire
Ministère de l'enseignement supérieur et de la recherche scientifique
Université Saad Dahleb Blida 1



Faculté des sciences
Département de physique

Mémoire de fin d'étude
Pour l'obtention du diplôme de Master en Physique

Option : physique appliquée

Thème :

**Étude ab initio des propriétés structurales et électronique
des composants binaires de types XY (X=Sc,Ce et Y=N ,P)**

Présenté par :

M^{elle} : Ghanem Saliha

Soutenu le 22 / 10 / devant le jury composé de :

Dr.Ould Mohamed	Université Saad Dahleb Blida 1	Président
Dr.Laoues Mustapha	Université Saad Dahleb Blida 1	Examineur
Dr.Aidouni Ahmed Amine	Université Saad Dahleb Blida 1	Encadreur

Blida 1-2019/2020

Dédicaces

*Avant tout je remercie Dieu le tout puissant, qui m'a
donné la force et la volonté pour pouvoir accomplir ce
travail.*

** je tiens ici à exprimer mes sincères remerciements et
sentiments les plus chaleureux :*

** à ma mère, la lumière de mes yeux.*

** mes chers frères*

** Et ma chère sœur*

**mes amis.*

** En dernier, j'offre ce mémoire à toute ma famille : grand
et petit.*

** A tous les lecteurs de mon mémoire.*

Remerciements

Je remercie en premier lieu mon Dieu le tout puissant qui m'a éclairé le bon chemin et de m'avoir accordé la puissance, la volonté et la santé pour terminer ce travail.

Ce travail a été réalisé en collaboration de département de physique de la faculté des sciences de l'université Saad Dahleb de Blida 1 et le laboratoire de Recherche Fundapel de l'USDB1

*Il m'est très difficile d'exprimer en ces quelques lignes toute ma gratitude et ma reconnaissance pour le professeur **Dr.Aidouni Ahmed Amine** qui a dirigé ce travail, de m'avoir encadré et proposé le sujet aussi passionnant et intéressant, pour son suivi permanent, ses lectures attentives, ses conseils judicieux et le soutien constant qu'il m'a prodigué au cours de l'élaboration de ce travail.*

Je remercie aussi sincèrement les membres du jury de l'intérêt qu'ils portent à nos travaux en acceptant d'évaluer ces travaux.

Merci à tous.....

Résumé

Dans ce travail en utilisant le programme (WIEN2k) qui utilise la méthode des ondes planes linéairement augmentées LAPW, qui est basé de la théorie fonctionnelle de densité (DFT). Nous calculons les propriétés structurales et électroniques des matériaux binaires de type XY (X=Sc, Ce et Y=N, P) dans différentes structures, ont utilisé l'approximation de la densité locale (LDA) et l'approximation gradient généralisée (GGA), pour calculer le potentiel d'échange et corrélation à l'objectif du calcul des propriétés structurales (constant de maille), les propriétés électroniques (structures de bande et densité d'états).

Mots-clés : DFT, FP-LAPW, LDA, GGA, structure de bande, DOS.

Abstract

In this work using the program (WIEN2k) which uses the linearly augmented plane wave method LAPW, which is based on density functional theory (DFT). We calculate the structural and electronic properties of XY-type binary materials ($X = \text{Sc, Ce}$ and $Y = \text{N, P}$) in different structures, used the local density approximation (LDA) and the generalized gradient approximation (GGA), to calculate the exchange potential and correlation with the objective of the calculation of structural properties (mesh constant), electronic properties (band structures and density of states).

Keywords: DFT, FP-LAPW, LDA, GGA, band structure, DOS.

Liste de figures

Figure N° :	Nom de figure	Pages
Figure (I.1)	<i>Diagramme de la théorie de la fonctionnelle de la densité</i> <i>(DFT)</i>	10
Figure (I.2)	Potentiel «Muffin-Tin»	12
Figure (I.3)	Structure du code Wien2k.	19
Figure(II.1)	Maille élémentaire de chlorure de sodium NaCl	25
Figure (II.2)	Maille élémentaire de chlorure de <i>césium CsCl</i>	25
Figure (II.3)	Maille élémentaire de chlorure de <i>césium ZnS</i>	26
Figure(III.1)	Variation de l'énergie totale en fonction du volume pour ScN dans les structures ; ZnS ,CsCl et NaCl, dans les deux approximations (LDA, GGA).	35 36
Figure(III.2)	Variation de l'énergie totale en fonction du volume pour ScP dans les structures ; ZnS ,CsCl et NaCl, dans les deux approximations (LDA,GGA).	37
Figure(III.3)	Variation de l'énergie totale en fonction du volume pour CeN dans les structures ; ZnS ,CsCl et NaCl, dans les deux approximations (LDA,GGA).	38
Figure(III.4)	Variation de l'énergie totale en fonction du volume pour CeP dans les structures ; ZnS ,CsCl et NaCl, dans les deux approximations (LDA,GGA).	39
Figure(III.5)	présente les structures de bandes du ScN en utilisant les deux Approximations LDA et GGA.	41
Figure(III.6)	présente les structures de bandes du ScP en utilisant les deux approximations LDA et GGA.	42
Figure(III.7)	La densité d'état (total et partiel) du ScN	44
Figure(III.8)	La densité d'état (total et partiel) du ScP	45

Liste des tableaux

Tableau N° :	Nom de tableau	Pages
tableau (III.1)	Paramètres utilisés dans les calculs.	29
tableau (III.2)	Paramètre du réseau a en (Å), le module de compressibilité B en (GPa) et son dérivé B' pour le composé ScN comparés à d'autres résultats expérimentaux et théoriques, dans les différentes structures ZnS, CsCl et NaCl.	31
tableau (III.3)	Paramètre du réseau a en (Å), le module de compressibilité B en (GPa) et son dérivé B' pour le composé ScP comparés à d'autres résultats expérimentaux et théoriques, dans les différentes structures ZnS, CsCl et NaCl.	32
tableau (III.4)	Paramètre du réseau a en (Å), le module de compressibilité B en (GPa) et son dérivé B' pour le composé CeN comparés à d'autres résultats expérimentaux et théoriques, dans les différentes structures ZnS, CsCl et NaCl.	33
tableau (III.5)	Paramètre du réseau a en (Å), le module de compressibilité B en (GPa) et son dérivé B' pour le composé CeP comparés à d'autres résultats expérimentaux et théoriques, dans les différentes structures ZnS, CsCl et NaCl.	34

Table des matières

Dédicace	I
Remerciement	II
Résumé	III
ملخص	IV
Liste des figures	V
Liste des tableaux	VI
Sommaire	VII

Sommaire

Introduction générale.....01

Chapitre I : Partie Théorique

Partie I : La théorie de la fonctionnelle de la densité

1-introduction.....04

2- Équation de Schrödinger :.....04

3-L'approximation de Born-Oppenheimer :.....05

4-La Théorie de la Fonctionnelle de la Densité (DFT).....06

4-1-Théorèmes de Hohenberg et Kohn :.....06

➤ Le premier théorème de Hohenberg et Koh (1964).....06

➤ Le second théorème de Hohenberg et Koh (1965).....07

4-2-Equationde Kohn et Sham07

4-3-Résolution des équations de Kohn-Sham08

4-4-Fonctionnelle utilisées en DFT08

4-4-1-L'approximation de la densité locale (LDA) :08

4-4-2-Approximation du gradient généralisé (GGA) :09

Partie II : Les méthodes de calcul

1- introduction.....11

2-La méthode des ondes planes augmentées linéarisées (FP-LAPW)11

2-1- La méthode APW12

2-2-Principe de la méthode FP-LAPW15

2-3-Les rôles des énergies de linéarisation (EI)16

2-4-Le concept de la méthode FP-LAPW16

Sommaire

2-5-Le code de calcul Wien2k :.....	17
2-5- a-Initialisation :.....	17
2-5- b-Calcul auto-cohérent :.....	17
2-5- c-Détermination des propriétés :	18

Chapitre II : Généralité sur Matériaux

Partie I : Matériaux étudiier

1-Introduction.....	21
2-Les composants du type XY(X= Sc, Ce et Y=N, P).....	21
2-1 –Scandium.....	21
2-2 –Cérium.....	21
2-3-Azote.....	22
2-4- Phosphure.....	22
3-Présentation des matériaux étudiés.....	23
3-1-Scandium du nitrure (ScN).....	23
3-2-Cérium du nitrure (CeN).....	23
3-3-Phosphure de Scandium (ScP).....	23
3-4-Phosphure de Cérium (CeP).....	23

Partie II : Structures fondamentale prédites

1-L'état de l'art.....	24
2- Les principales structures étudiées	25.
2-1-Structure de type NaCl (B1).....	25
2-2- Structure de type CsCl (B2).....	25
2-3-Structure de type ZnS (blende) (B3).....	26

Chapitre III : Résultats et Discussions

1-Introduction.....	28
2-Détail technique du travail.....	28
3- Propriétés structurales	29
4-Propriétés électroniques des matériaux ScN et ScP.....	40
4-a- Structure de bande.....	40
4-b-Densité d'états (Dos).....	40
Conclusion Générale.....	47
Référence	51



Introduction générale

Introduction générale

La science des matériaux parmi la plus importante, elle couvre un grand nombre de domaines, notamment les polymères, les composites et les semi-conducteurs. Cela conduit à de nouvelles applications de matériaux connus et de nouveaux est créés.

Les méthodes de simulation occupent depuis de nombreuses années un rôle de premier plan dans les sciences physiques. Ces méthodes ont, dans certaines situations, pu remplacer des interactions et des tests souvent coûteux, risqués ou indisponibles en laboratoire. Les approches théoriques sur lesquelles reposent ces techniques, varient de schémas très empiriques (classiques) aux méthodes ab-initio.

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

Parmi les méthodes ab initio, la méthode FP-LAPW « Full Potential Linearized Augmented Plane Wave », implémenté dans le code de calcul WIEN2k basé sur la théorie de la densité fonctionnelle (DFT). Cette méthode est l'une des plus précises et elle offre des résultats cohérents en les comparants aux mesures expérimentales actuelles.

Dans le cadre de ce travail de mémoire de Master, nous nous intéressons à étudier les propriétés structurales (la constante du réseau correspondant à l'état fondamentale, le module de compression et sa première dérivées, les transitions de phase), électroniques (la nature de la bande interdite et sa largeur) , pour matériaux binaires :ScN,ScP, CeN et CeP .a cause de ca nous avons utilisé la méthode des ondes planes augmentées linéarisées FP-LAPW, dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT).

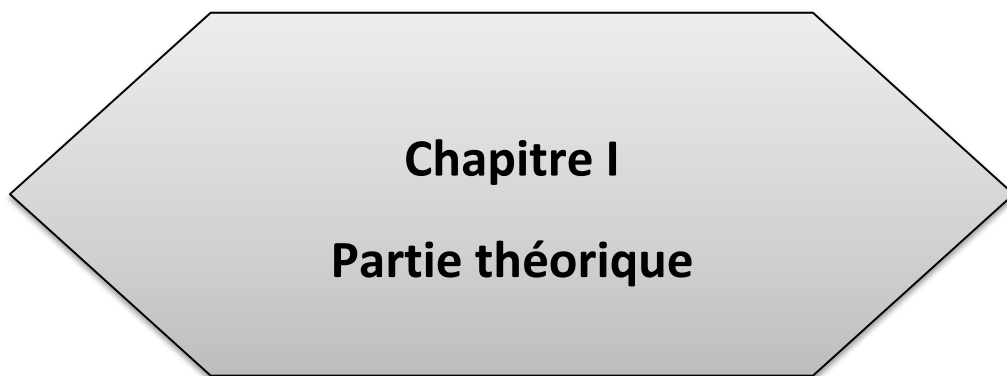
Introduction générale

Ce manuscrit est structuré en trois chapitres :

Le premier chapitre a sub divisé en deux parties, dans la première un aperçu sur les concepts fondamentaux des calculs ab-initio, basés sur la théorie de la fonctionnelle de la densité DFT, puis dans la deuxième partie, nous définissons la méthode de calcul de base utilisée, à savoir la méthode d'onde plane augmentée linéarisée FP-LAPW implémentée dans le code Wien2k.

Au deuxième chapitre, nous avons fait une recherche sur les matériaux étudiés .Dans le troisième chapitre, nous avons mené une recherche statique de la structure la plus stable parmi plusieurs phases étudiées. Ensuite nous présentons les résultats obtenus sur les différentes propriétés physique, d'une part structurales telles que le paramètre de maille et le module de compressibilité et d'autre part électroniques, telles que la structure de bande électronique et la densité d'état électronique (DOS) dans la phase la plus stable.

Enfin ce manuscrit sera achevé par une conclusion générale qui évoque les principaux résultats obtenus.



Chapitre I
Partie théorique

Partie I : La théorie de la fonctionnelle de la densité

1- introduction :

La théorie fonctionnelle de la densité, que DFT définit comme "Density Functional Theory" est l'une des approches quantiques les plus largement utilisées dans le domaine de la physique du solide et de la chimie quantique. Nous utilisons des méthodes et des approches de calcul basées sur la solution. De l'équation de Schrödinger pour modéliser un système quantique composé de N particules en interaction coulombienne

2- Équation de Schrödinger :

L'équation irrationnelle dans le temps qui classe les systèmes atomiques moléculaires ou est donnée à l'état solide par

$$\hat{H}\Psi = E\Psi \quad (1.1)$$

Ψ : est la fonction d'onde.

E : est l'énergie totale du système.

\hat{H} : est l'opérateur Hamiltonien. On définit un Hamiltonien général comme :

$$\hat{H} = T_n + T_e + V_{e-n} + V_{e-e} + V_{n-n} \quad (1.2)$$

T_n : est l'énergie cinétique des noyaux.

T_e : est l'énergie cinétique des électrons.

V_{e-n} : est l'énergie potentielle de l'interaction (électrons – noyaux).

V_{e-e} : est l'énergie potentielle de l'interaction entre les électrons.

V_{n-n} : est l'énergie potentielle de l'interaction entre les noyaux.

$$\hat{H} = \left[\sum_{i=1}^{n_e} \frac{\Delta_i}{m_e} + \sum_{\alpha=1}^{n_N} \frac{\Delta_\alpha}{m_\alpha} \right] + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \left[\sum_{i=1}^{n_e} \sum_{j>i} \frac{1}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} - \sum_{i=1}^{n_e} \sum_{\alpha=1}^{n_N} \frac{Z_\alpha}{|\vec{r}_i - \vec{R}_\alpha|} + \sum_{\alpha=1}^{n_N} \sum_{\beta>\alpha} \frac{Z_\alpha Z_\beta}{|\vec{R}_\alpha - \vec{R}_\beta|} \right] \tag{I.3}$$

Les valeurs propres de l'équation (I-3) ne peuvent être calculées de façon exacte que dans le cas des systèmes hydrogénoïdes. Dans le cas d'un système polyélectronique, à cause des interactions électroniques, il n'existe pas de solution analytique exacte de l'équation de Schrödinger. Afin de trouver des états propres approximatés acceptables, nous avons besoin de faire des approximations [2].

3-L'approximation de Born-Oppenheimer :

D'après l'approximation de Born Oppenheimer [3] on commence par négliger le mouvement des noyaux par rapport à celui des électrons . Elle s'appuie sur la grande différence de masse existante entre les noyaux et les électrons. La masse des noyaux étant quelques milliers de fois plus importante que celle des électrons, ces derniers se déplacent beaucoup plus rapidement que les premiers. On néglige ainsi l'énergie cinétique T_n des noyaux et l'énergie potentielle noyaux-noyaux V_{n-n} devient une constante qu'on peut choisir comme la nouvelle origine des énergies. L'hamiltonien total (I.2) peut alors être remplacé par l'hamiltonien électronique suivante :

$$H_{total} = T_e + V_{e-e} + V_{e-n} \dots \dots \dots \tag{I.4}$$

Le problème quantique à plusieurs corps obtenu après l'approximation adiabatique (Born-Oppenheimer) [3] est beaucoup plus simple que celui d'origine, mais encore trop difficile, et la résolution directe de l'équation de Schrödinger n'est pas encore envisageable. Plusieurs méthodes existent pour réduire l'équation (I.4). Dont les méthodes de Hartree-Fock basées sur l'hypothèse des électrons libres et la théorie de la fonctionnelle de densité (DFT) qui est la base de notre étude.

4-La Théorie de la Fonctionnelle de la Densité (DFT) :

En deux phases, en 1964 et 1965, Hohenberg, Kun et Sham [Hohenberg-1964, Kuhn-1965] [1.4] ont établi le principe de la densité électronique fonctionnelle. Cela signifie réduire le problème multi-corps à un problème mono-corps dans un champ efficace en tenant compte de toutes les interactions du système. L'idée fondamentale est que les propriétés exactes de l'état fondamentale d'un système formé de noyaux et d'électrons sont des fonctionnelles (fonction d'une fonction) de la seule densité électronique.

La DFT est basée sur les deux théorèmes suivants [1-4].

4-1-Théorèmes de Hohenberg et Kohn :

➤ **Le premier théorème de Hohenberg et Kohn (1964) [1] :**

La densité électronique $\rho(\vec{r})$ est la seule fonction nécessaire pour obtenir toutes les propriétés électroniques d'un système quelconque. En d'autres termes, l'énergie E de l'état fondamental d'un système d'électrons en interaction dans un potentiel extérieur V_{ext} est une fonctionnelle unique de la densité électronique $\rho(\vec{r})$ et que l'énergie de l'état fondamental s'écrit :

$$E(\rho, V) = \int V_{ext}(\vec{r})\rho(\vec{r})d\vec{r} + F_{HK}[\rho] \quad (1.5)$$

Avec :

$$F_{HK} = T[\rho] + V_{ee}[\rho] \quad (1.6)$$

T[ρ] : est la fonctionnelle énergie cinétique.

V_{ee}(ρ) : est la fonctionnelle d'interaction électrons-électrons

Cette dernière s'écrit sous la forme :

$$V_{ee}[\rho] = \iint \rho(\vec{r})\rho(\vec{r}')d\vec{r}d\vec{r}' + W[\rho] \quad (1.7)$$

L'intégrale renvoi à la répulsion entre les électrons. W[ρ] fait référence à l'énergie d'échange et corrélation.

➤ **Le second théorème de Hohenberg et Kohn (1965) [4]:**

la densité qui minimise $E[\rho(\vec{r})]$ est la densité exacte de l'état fondamental. Ce dernier ne donne malheureusement pas une solution pour avoir l'expression de la fonctionnelle $F_{HK}[\rho_0]$.

De ce fait l'énergie totale du système qui est une fonctionnelle de la densité électronique prend la forme suivante [1] :

$$E[\rho] = T[\rho] + \int V_{ext}(\vec{r})\rho(\vec{r})d\vec{r} + \frac{1}{2} \int \frac{\rho(\vec{r})\rho(\vec{r}')}{|\vec{r}-\vec{r}'|} d^3\vec{r} d^3\vec{r}' + E_{xc}[\rho] \quad (I.8)$$

4-2-Equations de Kohn et Sham :

En 1965, Kohn et Sham ont suggéré de remplacer le système réel d'interaction de particules par un système hypothétique qui n'avait aucune interaction et avait la même densité électronique que le système actuel. Dans ce cas, l'opérateur d'énergie cinétique est connu. La même énergie fonctionnelle prend la forme suivante [4] :

$$E[\rho(\vec{r})] = F[\rho(\vec{r})] + \int V_{ext}(\vec{r}) \rho(\vec{r})d\vec{r} \quad (I.9)$$

$$E[\rho(\vec{r})] = T[\rho(\vec{r})] + U[\rho(\vec{r})] + E_{xc}[\rho(\vec{r})] \quad (I.10)$$

$T[\rho(\vec{r})]$: est l'énergie cinétique du système des particules de densité électronique $\rho(\vec{r})$ sans interaction.

$U[\rho(\vec{r})]$: est l'énergie due aux interactions électronique qui est donné par :

$$U[\rho(\vec{r})] = U_H[\rho(\vec{r})] \quad (I-11)$$

$U_H[\rho(\vec{r})]$: est la composante d'Hartree de l'énergie d'interaction entre électrons.

$E[\rho(\vec{r})]$ devient donc comme :

$$E[\rho(\vec{r})] = T_0[\rho(\vec{r})] + \int \rho(\vec{r})V_{ext}(\vec{r})d\vec{r} + \frac{e^2}{2} \int \frac{\rho(\vec{r})\rho(\vec{r}')}{|\vec{r}-\vec{r}'|} d\vec{r} d\vec{r}' + E_{xc}[\rho(\vec{r})] \quad (I-12)$$

$\frac{e^2}{2} \int \frac{\rho(\vec{r})\rho(\vec{r}')}{|\vec{r}-\vec{r}'|} d\vec{r} d\vec{r}'$: est l'énergie Hartree, elle représente l'énergie d'interaction Coulombienne entre les densités électroniques.

$E_{xc}[\rho(\vec{r})]$: est l'énergie d'échange et corrélation.

4-3-Résolution des équations de Kohn-Sham :

Dans l'approche de Kohn-Sham qui réduit le problème de n équations en simples équations d'électrons indépendants dites les équations de Kohn-Sham, le potentiel effectif U_{eff} dépend de la densité ρ qui dépend à son tour, des orbitales Ψ_i qui seront recalculées. Le potentiel effectif U_{eff} est inséré dans l'équation de Schrödinger de n électrons indépendants pour obtenir les orbitales $\Psi_i(\vec{r})$ de Kohn-Sham .

$$\hat{H}_{ks}\psi_i^\sigma(\vec{r}) = \left[\frac{-\hbar^2\nabla^2}{2m} + V_{ext}(\vec{r}) + V_{xc}[\rho(\vec{r})] \right] \psi_i^\sigma(\vec{r}) = \varepsilon_i^\sigma \psi_i^\sigma(\vec{r}) \quad (I.13)$$

Les différents types de méthodes de calculs et des approximations dans le cadre de la DFT pour les différents termes de l'équation (I.13)

4-4-Fonctionnelles utilisées en DFT :

Actuellement les fonctionnelles les plus utilisées en DFT sont choisies parmi trois types.

4-4-1-L'approximation de la densité locale (LDA) :

Le traitement du terme d'échange et de corrélation par Kohn et Sham a donné lieu à l'approximation de la densité locale LDA (Local Density Approximation). L'idée de cette approximation consiste à traiter un système non homogène comme étant localement homogène on considérant que la densité varie lentement dans l'espace. Elle peut être ainsi supposée constante localement. La fonctionnelle d'échange-corrélation est ainsi remplacée par celle d'un gaz homogène d'électrons de densité [5-6] :

$$E_{xc}^{LDA}[\rho(\vec{r})] = \int \rho(\vec{r}) \varepsilon_{xc}^{hom}[\rho(\vec{r})] d^3\vec{r} \quad (I.14)$$

$\varepsilon_{xc}^{hom}[\rho(\vec{r})]$: est l'énergie d'échange-corrélation d'un gaz homogène d'électrons.

Ainsi :

$$E_{xc}^{LDA}[\rho(\vec{r})] = \int \rho(\vec{r}) \varepsilon_x[\rho(\vec{r})] d\vec{r} = -\frac{3}{4} \left(\frac{3}{\pi}\right)^{1/3} \int [\rho(\vec{r})]^{4/3} d\vec{r} \quad (I.15)$$

Dans laquelle les différentes contributions sont définies comme suit :

$\varepsilon_{xc}[\rho(\vec{r})] = \varepsilon_x[\rho(\vec{r})] + \varepsilon_c[\rho(\vec{r})]$ est l'énergie d'échange-corrélation d'un gaz uniforme d'électrons de densité, $\rho(\vec{r})$.

$\varepsilon_x[\rho(\vec{r})] = -\frac{3}{4} \left(\frac{3}{\pi}\right)^{1/3} [\rho(\vec{r})]^{1/3}$ est l'énergie d'échange de Fermi-Dirac-Slater.

$\varepsilon_c[\rho(\vec{r})]$ est le terme de corrélation.

Pour les systèmes à masse homogène, tels que les systèmes métalliques, cette approximation s'applique d'un point de vue réaliste. Cependant, pour les systèmes dont la densité électronique change soudainement, comme pour les structures ioniques ou moléculaires, ce type de mécanisme ne fonctionne pas bien. Par conséquent, pour pouvoir décrire avec précision le système [7], il est important de fiabiliser la définition de l'énergie de corrélation d'échange.

4-4-2-Approximation du gradient généralisé (GGA) :

Cette approximation tient compte du fait que le système n'est pas vraiment homogène localement contrairement il peut varier très rapidement dans l'espace donc il introduit le taux de variation de la densité électronique $\nabla\rho(\vec{r})$ [8] .

$$E_{xc}^{GGA} = \int \varepsilon_{xc}^{GGA}(\rho(\vec{r}), \nabla\rho(\vec{r})) d\vec{r} \quad (I.16)$$

$$E_{xc}^{GGA}[\mathbf{n}(\vec{r})] = \int d^3\vec{r} \varepsilon(\mathbf{n}(\vec{r}), \vec{\nabla} \mathbf{n}(\vec{r})) \quad (I.17)$$

Plusieurs fonctions GGA ont été implémentées, pour l'interchangeabilité et l'interconnexion. Les fonctions d'échange de Becke (B88) [9], Perdew et Wang (PW91) [10] sont parmi les plus populaires et utilisées. Nous avons entre autres des fonctions de corrélation de Perdew (P86) [11], Lee, Yang et Parr (LYP) et Perdew et Wang (PW91) [10] pour la corrélation. Toutes ces fonctionnelles permettent une amélioration de l'estimation des énergies de liaison dans les molécules, ainsi que des barrières d'énergie par rapport à l'approximation locale LDA.

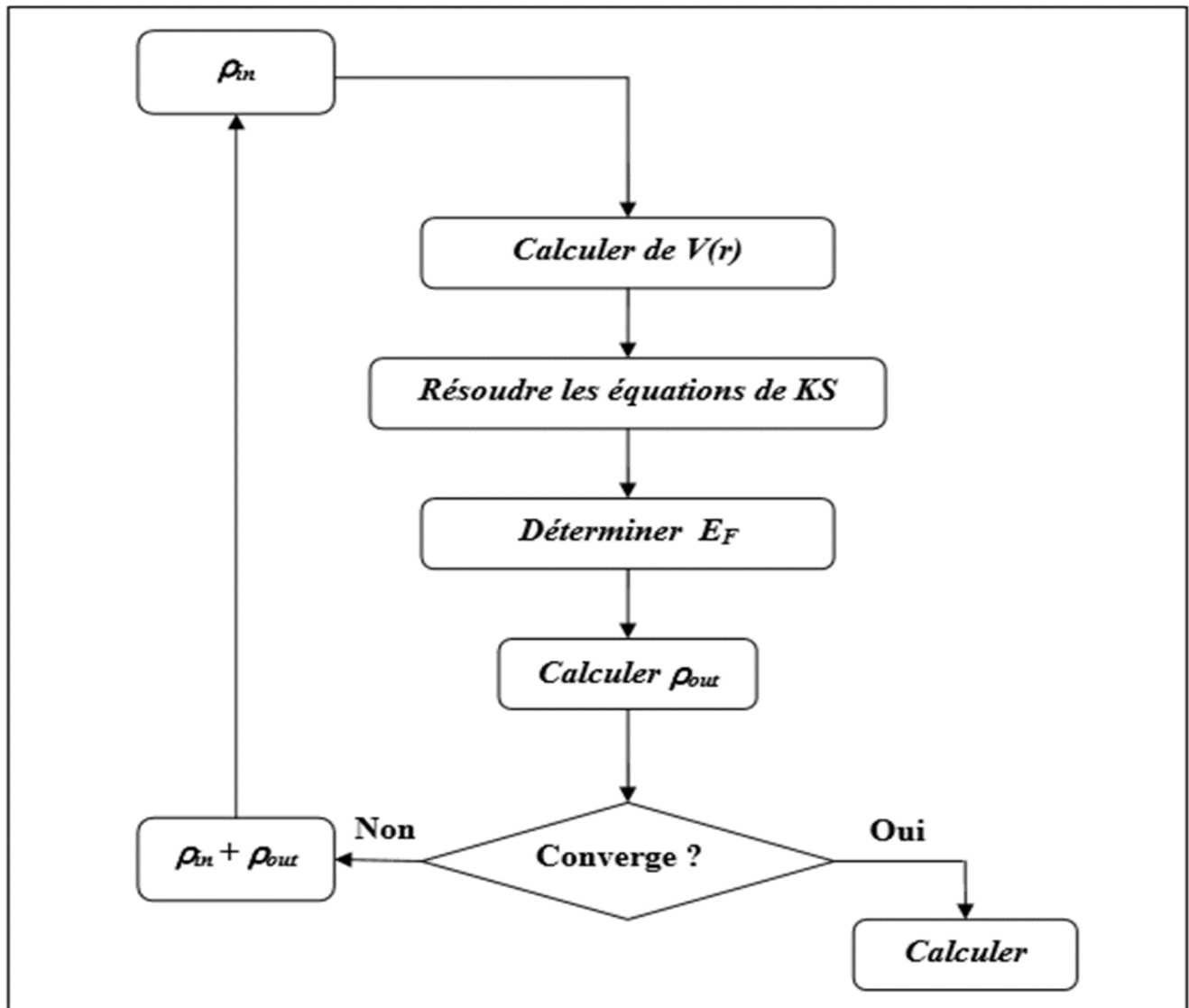


Figure (I.1) : Diagramme de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)

Partie II : Les méthodes de calcul

1- introduction :

Pour la solution Hamiltonien de Kohn et Sham eq [12], il est nécessaire de choisir la base des fonctions d'onde à utiliser ; Pour cela, il existe plusieurs méthodes du premier principe :

- Les méthodes basées sur une combinaison linéaire d'orbitales atomiques (LCAO) [13,14]
- Les méthodes dérivées des ondes planes orthogonalisées (OPW) [15,16]
- Les méthodes cellulaires du type ondes planes augmentées (APW) [17] et la méthode de la fonction de Green de Korringa, Kohn et Rostoker (KKR) [18,19]

Les méthodes linéarisées mises au point par Andersen [20].

Les Ondes planes augmentées linéarisées (LAPW) et orbitales `Muffin-Tin` linéarisées (LMTO), permettent de gagner plusieurs ordres de grandeur dans les temps de calcul.

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

La méthode LAPW (linearized augmented plane wave), développée par Andersen [20], est fondamentalement une amélioration de la méthode dite des ondes planes augmentées (APW) élaborée par Slater [17] , [21]. Ainsi La méthode LAPW, qui assure la continuité du potentiel à la surface de la sphère « muffin-tin » MT, développe le potentiel sous la forme suivante :

$$V(\mathbf{r}) = \begin{cases} \sum_{lm} V_{lm}(\mathbf{r}) Y_{lm}(\mathbf{r}) & \text{à l'intérieur de la sphère} \\ \sum_K V_K e^{iK\mathbf{r}} & \text{à l'extérieur de la sphère} \end{cases} \quad (\text{II.1})$$

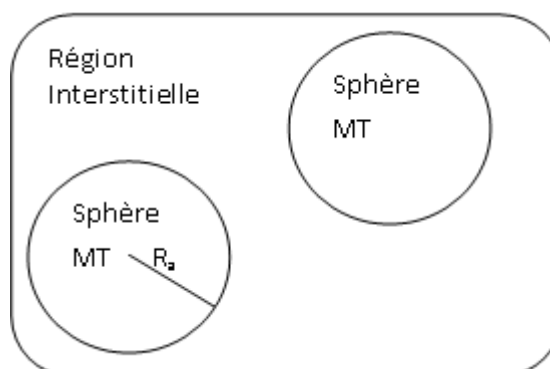
Ce qui est à l'origine du nom de la méthode FP-LAPW « full-potential LAPW ». Ainsi, avant de décrire la méthode FP-LAPW, nous rappellerons les bases de la méthode APW.

2-1-La méthode APW :

Slater expose la méthode APW (augmented plane wave) dans son article [17]. Pour résoudre l'équation de Schrödinger à un seul électron, cette dernière correspond à l'équation de Kohn et Sham basée sur la DFT. L'idée de méthode APW est que la cellule primitive est divisée en deux types de régions :

- Des sphères « Muffin-Tin »(MT) concentrées autour de tous les emplacements atomiques constitutifs et de rayons R_α .
- Une région interstitielle restante.

Près du noyau atomique, dans le champ MT de rayon R , le potentiel et les fonctions d'onde sous la forme de «MuffinTin» (MT) fournissent une symétrie sphérique. le potentiel et les fonctions d'onde entre les atomes peuvent être lisses. En conséquence, selon la région considérée, la forme d'onde cristalline fonctionne selon des règles différentes: les solutions radiales de l'équation de Schrödinger dans le domaine MT et les ondes planes dans la région interstitielle (**Figure I.2**).



Figure(I.2): Potentiel «Muffin-Tin»

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

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

Tel que:

R_{α} représente le rayon de la sphère MT, Ω le volume de la cellule, $C_{\mathbf{G}}$ et A_{lm} les coefficients du développement en harmoniques sphériques Y_{lm} .

$U_l(r)$ sont les solutions radiales de l'équation de Schrödinger à l'énergie d'intérêt.

La fonction $U_l(r)$ s'écrit sous la forme :

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

Où:

$V(r)$ représente le potentiel Muffin-Tin et E l'énergie de linéarisation.

Slater a fait un choix particulier pour les fonctions d'ondes, il montre que :

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

Cette approximation donne très bon résultats pour les matériaux à structure cubique à face centré (cfc).

Assurer la continuité aux limites de champ dans la méthode APW, en définissant le coefficient A_{lm} en fonction de C_G dans les harmoniques sphériques des ondes planes dans le système APW. Ces coefficients sont ainsi exprimés par l'expression suivante :

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

Où j_l sont les fonctions sphérique de Bessel, 4π provient de la surface des sphères

Muffin-Tin. [22].

Les fonctions APWs sont des solutions de l'équation de Schrödinger dans les sphères mais seulement pour l'énergie E_l , cette dernière doit être égale à celle de la bande d'indice G .

La méthode APW, ainsi construite, présente quelques difficultés liées à la fonction $U_l(R_\alpha)$ qui apparaît au dénominateur de l'équation (II.4). En effet, suivant la valeur du paramètre E_l , la valeur de $U_l(R_\alpha)$ peut devenir nulle à la surface de la sphère MT, entraînant une séparation des fonctions radiales par rapport aux fonctions d'onde plane. Afin de surmonter ce problème plusieurs modifications à la méthode APW ont été apportées, notamment celles proposées par Koelling [23] et par Andersen [20]. La modification consiste à représenter la fonction d'onde $\phi(r)$ à l'intérieur des sphères par une combinaison linéaire des fonctions radiales $U_l(r)$ et de leurs dérivées par rapport à l'énergie $\dot{U}(r)$, donnant ainsi naissance à la méthode FP-LAPW.

2-2- Principe de la méthode FP-LAPW :

Concernant cette méthode, les principales fonctions des champs MT sont des combinaisons linéaires de fonctions radiales $U_l(r)Y_{lm}(r)$ et de leurs dérivées $\dot{U}_l(r)Y_{lm}(r)$ par rapport à l'énergie. Les fonctions U_l sont définies comme dans la méthode APW **(II.3)** et la fonction $\dot{U}_l(r)Y_{lm}(r)$ doit satisfaire la condition suivante :

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

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

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

Où les coefficients B_{lm} correspondent à la fonction \dot{U}_l et sont de même nature que les coefficients A_{lm} . Si diffère un peu de l'énergie de band E , une combinaison linéaire produira mieux la fonction radiale. Alors, on peut écrire la fonction U_l :

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

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

Ainsi la méthode LAPW assure la continuité de la fonction d'onde sur la surface de la sphère MT, mais le calcul perd de sa précision par rapport à la méthode APW, qui reproduit très correctement les fonctions d'onde. Alors les erreurs d'énergie de l'onde incidente et de la bande sont respectivement $(E - E_l)^2$ et $(E - E_l)^4$.

2-3- Les rôles des énergies de linéarisation (E_l) :

Dans FP-LAPW, l'énergie de linéarisation joue un rôle très important, mais le choix de ce paramètre n'est pas toujours aisé, si E_l est égale à l'énergie de la bande E considérée, LAPW se réduit à APW et les erreurs sur la fonction d'onde sont de l'ordre de $(E - E_l)^2$ et sur les énergies de bande sont de l'ordre de $(E - E_l)^4$, Cela signifie que pour obtenir de bons résultats,

la meilleure choix de paramètre E_l doit être au centre de la bande.

En calculant l'énergie totale du système pour plusieurs valeurs de E_l, et on sélectionne le paramètre qui donne l'énergie la plus basse.

Cependant, dans certains cas, en raison de la présence des états du cœur étendus appelé les états semi cœur, ce critère n'est pas toujours satisfait, ce qui entraîne un problème et les calculs peuvent échouer.

Pour les états du cœur complètement confinés dans les sphères, les fonctions $U_l Y_{lm}$ et $\dot{U}_l Y_{lm}$ sont orthogonales s'il n'existe pas des états du cœur avec le même moment angulaire l. Si cette condition n'est pas satisfaite donc ces états ne sont pas orthogonaux. Dans certaines cas, il peut y avoir une interaction entre les fonctions de base LAPW et les états du cœur, et dans le continuum d'énergie, ce que l'on appelle la bande fantôme apparaît. La solution de ce problème consiste à augmenter les rayons des sphères Muffin-tin.

2-4- Le concept de la méthode FP-LAPW :

Dans la méthode (FP-LAPW) aucune approximation n'est faite sur la forme du potentiel ni sur la densité de charge. Les fonctions d'ondes sont développées en des harmoniques sphériques du réseau à l'intérieur de chaque sphère atomique, et en des séries de Fourier dans les régions interstitielles. Donc cette méthode assure la continuité du potentiel à la surface de la sphère MT d'où le nom de FP (full potential : potentiel complet) et le développe sous la forme suivante :

$$V(r) = \begin{cases} \sum_k V_k e^{ikr} & r > R_\alpha \\ \sum_{lm} V_{lm}(r) Y_{lm}(r) & r < R_\alpha \end{cases} \quad (II.8)$$

De la même façon, la densité de charge est développée sous la forme :

$$\rho(\mathbf{r}) = \begin{cases} \sum_{\mathbf{k}} \rho_{\mathbf{k}} e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} & r > R_{\alpha} \\ \sum_{lm} \rho_{lm}(\mathbf{r}) Y_{lm}(\mathbf{r}) & r < R_{\alpha} \end{cases} \quad (II.9)$$

2-5- Le code de calcul Wien2k :

Le programme utilisé dans ce travail est WIEN2K , Développé par Blaha, Schwartz et Luiz [24] Ce code est une implémentation de la méthode FP-LMTO pour définir diverses propriétés; Basé sur la théorie fonctionnelle de la densité (DFT), les différentes étapes de ce programme sont illustrées à la **figure (2.2)**, et le calcul se fait en trois étapes:

2-5- a-Initialisation :

NN : C'est un programme qui donne les distances entre plus proches voisins, qui aide à déterminer le 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.

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

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

2-5- b-Calcul auto-cohérent :

Pour la présentation de la période d'auto-cohérence (SCF), les étapes d'initialisation sont définies, ce qui se fait avec un script logiciel comme suit:

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 pour les vecteurs propres.

LCORE : Calcul les états du cœur et les densités.

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

2-5- c-Détermination des propriétés :

Le calcul des propriétés physiques se fait à l'aide des programmes suivants :

OPTIMISE : ce programme détermine l'énergie totale en fonction du volume pour trouver le

Paramètre de réseau et le module de compressibilité.

LAPW5 : ce programme génère la densité de charge.

TETRA : ce programme détermine la densité d'état totale et partielle.

SPAGHETTI : ce programme calcul la structure de bandes.

OPTIC : calcul les propriétés optiques.

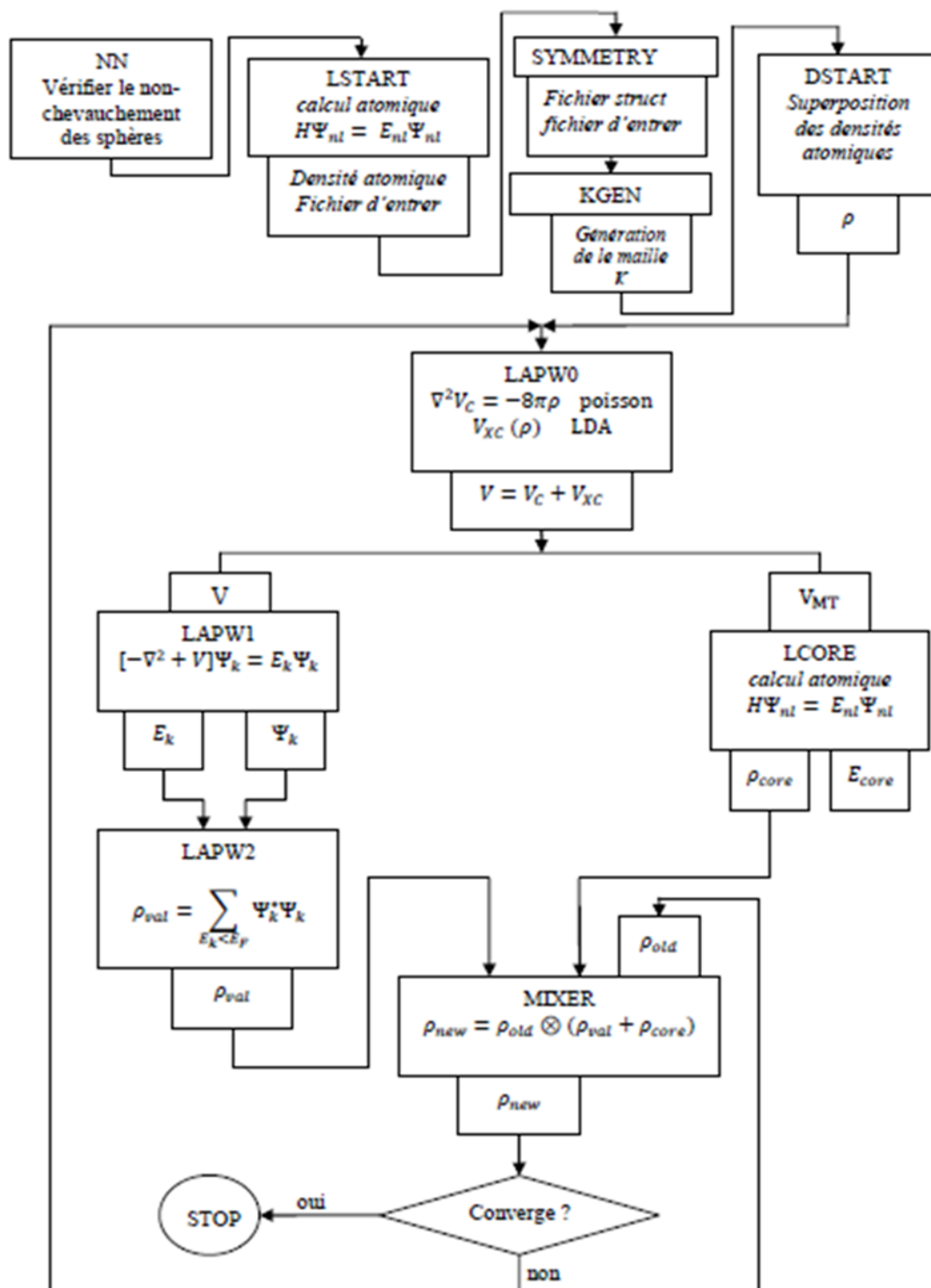
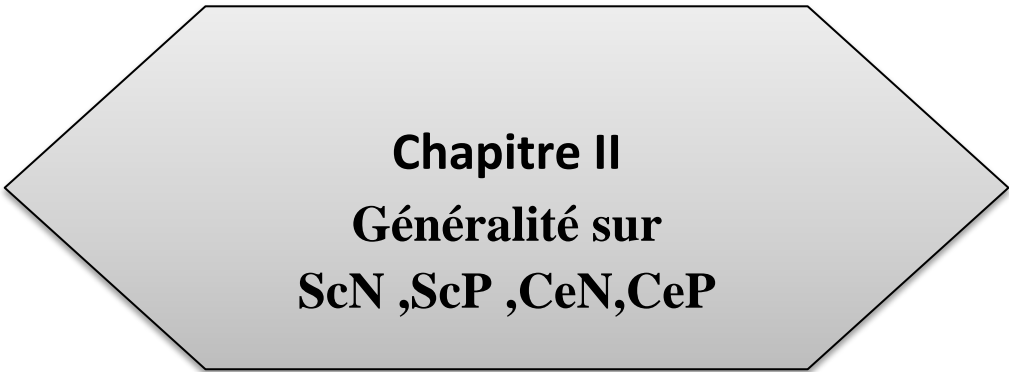


Figure (2.2) : Structure du code Wien2k.



Chapitre II
Généralité sur
ScN ,ScP ,CeN,CeP

Partie I : Matériaux étudiés

1-introduction

Une plus grande attention a récemment été accordée aux matériaux à base de groupe III-V. Ils ont suscité un vaste intérêt expérimental et théorique en raison de leurs applications technologiques. Ce sont des composés formés par les éléments des groupes III et V du tableau Mendeleïev. Notre composés XY (X= Sc, Ce et Y=N,P). les X sont inclus dans la classification des éléments des terres rares et Y appartient à la famille des pnictogènes.

2- Les composants du type XY (X= Sc, Ce et Y=N,P) :

2-1- Scandium

Le Scandium est un métal de transition, symbole Sc, découvert pour la première fois par Lars Frederick Nelson en 1879 [25]. Sa structure cristalline est hexagonale compacte, avec des paramètres de réseau $a = 3.31$ Et $c = 5.27 \text{ \AA}$ [26]. Il est considéré comme une terre rare. Le Scandium a une :

- Numéro atomique : 21
- Configuration électronique : $[Ar] 4s^2 3d^1$
- Masse atomique : 44.955 uma
- Densité : 2.985 g/cm^3
- point de fusion : $1541 \text{ }^\circ\text{C}$

2-2- Cérium

Le Cérium (Ce) fait partie de la série des métaux lanthanides du tableau périodique. il été découvert par Martin Heinrich Klaproth en 1803 [27]. Cérium est le plus abondant des métaux des terres rares présents dans la croûte terrestre [28]. C'est le seul ion de terre rare qui ne soit pas trivalent, qui est soluble dans les solutions aqueuses et est donc très acide et toxique. Le Cérium a une :

- Numéro atomique : 58
- Configuration électronique : $[Xe] 4f^{15}d^1 6s^2$
- Masse atomique : 140.116 uma
- Densité : 6.77 g/cm^3
- point de fusion : 799°C

2-3- Azote

L'azote est un élément chimique de la famille des pnictogènes, de symbole N (du latin Nitrogenium). c'est un gaz inodore, insipide, incolore et principalement inerte. En 1772, Daniel Rutherford a découvert l'azote [39]. L'azote a une :

- Numéro atomique : 7
- Configuration électronique : $[He] 2s^2 3p^3$
- Masse atomique : 14,007 uma
- Densité : 0.00125 g/cm^3
- point de fusion : -210°C

2-4- Phosphore

Le Phosphore, dont le symbole est P dans la classification périodique, est un élément de la catégorie 15. Il existe deux formes: le phosphore rouge et blanc. Le Phosphore une :

- Numéro atomique : 15
- Configuration électronique : $[He] 2s^2 3p^3$
- Masse atomique : 30.97uma
- Densité : 2.82 g/cm^3
- point de fusion :-

3-Présentation des matériaux étudiés:

3-1-Scandium de nitrure (ScN) :

Le nitrure de scandium (ScN) est un matériau de transition. Il possède des propriétés excellentes point de fusion élevé ($\sim 2600^\circ\text{C}$), dureté élevée ($H = 21\text{GPa}$) [30], masse molaire 58,963uma et densité de $4,49\text{ g/cm}^3$ [31].

3-2- Cérium de nitrure (CeN) :

Cette matériaux est l'un des composés métalliques archétypaux du cérium, dont les propriétés physiques sont déterminées par d'intenses processus d'hybridation entre 4f et les électrons de conduction . A un poids molaire de $154,122\text{ g/mol}$, une densité de $7,9\text{ g/cm}^3$ et un point de fusion de 2557°C .

3-3- Phosphure de scandium (ScP) :

A une formule moléculaire de ScP et une masse molaire de 75.92g/mol .

3-4- Phosphure de cérium (CeP) :

Le phosphure de cérium a attiré l'attention en raison de sa caractéristique de vitesse élevée, et il s'agit d'un semi-conducteur utilisé dans les applications hautes puissance et haute fréquence et dans les diodes laser.

Partie II : structures fondamentale prédites

Le groupe-III-V a attiré de nombreuses expériences expérimentales et théorique en raison de Leur applications.

1- l'état de l'art :

A Svane et al [32] ont étudiés les structures électroniques des monopnictides de cérium CeN, CeP, CeAs, CeSb et les CeBi, ces structures ont calculés dans l'approximation de densité de spin locale corrigée par auto-interaction. Cette méthode fournit un schéma unifié pour décrire les états fondamentaux de grand volume caractérisés par les ions Ce ainsi que les phases haute pression de faible volume avec des ions Ce tétravalents. Les transitions structurelles de phase observées dans CeP, CeAs, CeSb et CeBi sont bien décrites dans cette théorie, tout comme les structures antiferromagnétiques et les caractéristiques semi-métalliques. Les tendances de la série peuvent être compris en termes de localisation croissante de l'électron f avec l'augmentation charge nucléaire du ligand.

V. Srivastava ont étudiées les propriétés structurales des composants de cérium CeP pour la première fois utilisant une théorie du potentiel interionique modifiée. Les pressions de transition calculées sont en bon accord avec les résultats expérimentaux. La liaison ionique est plus prononcée dans les mono-chalcogénures de celle dans les mono-pnictures. les valeurs calculé des constantes élastiques sont également prédites pour la première fois [33].

les ions de terres rares Ce^{3+} et Sm^{2+} présentent une émission $5d - 4f$ avec une plus grande absorption dans la région UV et une luminescence plus courte durée de vie due aux transitions dipôles électriques autorisées; ainsi, ils présentent d'excellentes propriétés pour des applications dans ces domaines [34].

2- Les principales structures étudiées :

Dans notre étude, nous avons examiné la phase la plus stable parmi trois structures de base prédites, à savoir NaCl (NaCl), CsCl (chlorure de césium) et ZnS (zinc blende).

2-1-1-Structure de type NaCl (B1) :

La structure NaCl [35] correspond à deux sous-structures cubiques à faces centrées (CFC). L'un d'ion Na^+ et l'autre d'ion chlorure Cl^- **figure (II.1)**.

Telle que :

Les ions Cl^- sont aux sommets du cube et au centre des faces.

Les ions Na^+ occupent tous les sites (6).

position des atomes est :

$\text{Na}^+ : (1/2, 1/2, 1/2) ; (0, 0, 1/2) ; (0, 1/2, 0) ; (1/2, 0, 0)$.

$\text{Cl}^- : (0, 0, 0) ; (1/2, 1/2, 0) ; (1/2, 0, 1/2) ; (0, 1/2, 1/2)$.

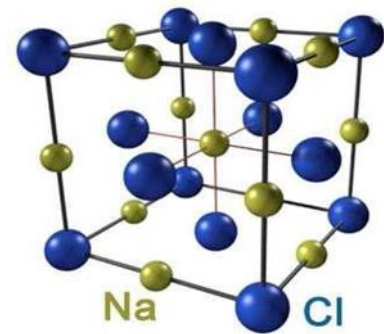


Figure. (II.1) :

Maille élémentaire de chlorure de sodium NaCl

2-1-2- Structure de type CsCl (B2) :

Le motif cristallin du CsCl est cubique à base d'ion Cs^+ et Cl^- **figure (II.2)**.

Les ions Cl^- se trouvent aux huit coins du cube.

et le Cs^+ se trouvent au centre du cube.

Ou les coordonnées de ses atomes est :

$\text{Cs}^+ : (0, 0, 0)$.

$\text{Cl}^- : (1/2, 1/2, 1/2)$.

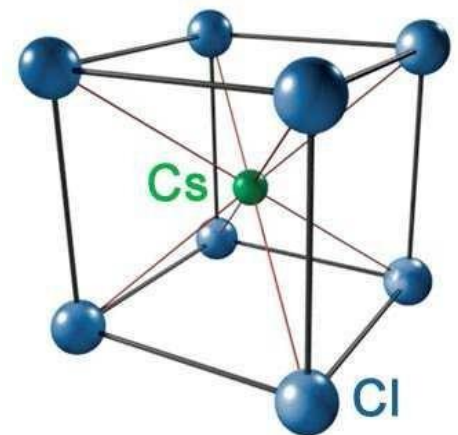


Figure. (II.2) :

Maille élémentaire de chlorure de césium CsCl

2-1-3- Structure de type ZnS (blende) (B3) :

La structure zinc-blende est représentée par deux cubiques à faces centrés décalés l'un par rapport à l'autre d'un quart de diagonale du cube, les atomes de Zn sont disposés sur l'un des réseaux (CFC). et les atomes de S sur l'autre [36].

La structure du ZnS (blende) est schématisée sur la **Figure. (II.3)**.

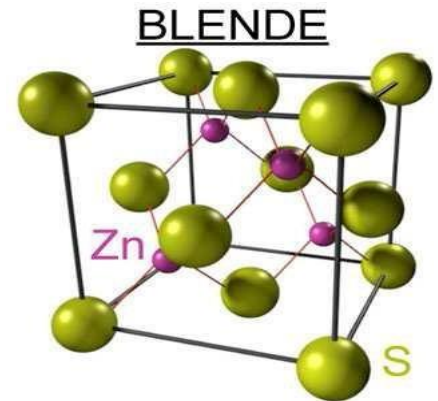
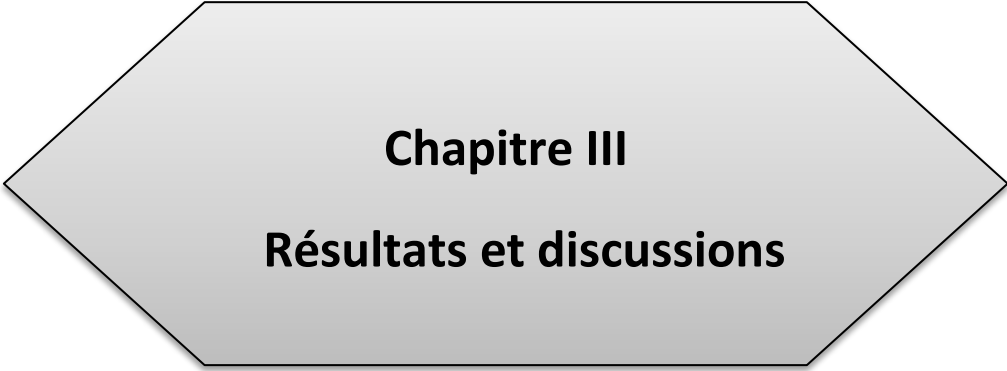


Figure. (II.3) :

Maille élémentaire de chlorure de césium ZnS



Chapitre III
Résultats et discussions

1-Interdiction :

Dans ce chapitre, nous présentons et discutons les résultats de nos calculs tels que les propriétés structurales, électroniques des matériaux binaires de type XY ($X = \text{Sc, Ce}$ et $Y = \text{N, P}$) dans les trois structures cristallographiques : (NaCl, CsCl, ZnS "blende"). en utilisant le système d'ondes planes linéairement augmentées LAPW dans le cadre de la théorie de la densité fonctionnelle (DFT). Dans un premier temps, nous avons optimisé les paramètres de la structure cristalline du ScN ,ScP ,CeN,CeP. Et la En second lieu, nous nous sommes intéressés à l'étude des propriétés électroniques.

2- Détail technique du travail :

Nos calculs ont été réalisés par le biais du code WIEN2K basé sur la densité fonctionnelle d'état (DFT) [37]. en utilisant la méthode FP-LAPW [38] . pour l'énergie d'échange et de corrélation dans le calcul des paramètres structurels nous avons utilisé l'approximation du gradient généralisé (GGA) , ainsi que l'approximation de la densité locale (LDA) .Dans les sphères MT sont formées en combinaison d'harmoniques sphériques jusqu'à un moment cinétique $l_{\text{max}} = 10$, Et en série de Fourier avec un paramètre de coupure $R_{\text{MTKmax}} = 7$ dans la zone interstitielle (où RMT est le plus petit rayon de la sphère MT, K_{max} est la norme du plus grand vecteur d'onde utilisé pour le développement en ondes planes des fonctions propres) . Les valeurs choisies dans nos calculs sont présentées dans le tableau ci-dessous:

		ScN		ScP		CeN		CeP	
		Sc	N	Sc	P	Ce	N	Ce	P
Rmt (GGA)	NaCl	2,14	1,9	2,5	2,23	2,48	2,20	2,5	2,43
	CsCl	2,29	2,03	2,5	2,38	2,49	2,21	2,5	2,5
	ZnS	2,01	1,78	2,43	2,16	2,23	1,98	2,5	2,34
Rmt (LDA)	NaCl	2,14	1,89	2,5	2,23	2,38	2,11	2,5	2,4
	CsCl	2,29	2,03	2,5	2,39	2,48	1,20	2,5	2,5
	ZnS	2,01	1,78	2,43	2,16	2,24	1,99	2,5	2,43
Kpoint		1000							
R*Kmax		7							

Tableau (III.1): Paramètres utilisés dans les calculs.

3-Propriétés structurales :

La détermination des propriétés structurales constitue la première étape fondamentale.

Puisqu'il nous aide à affiner les quantités nécessaires pour calculer d'autres propriétés, à l'image des propriétés électroniques, nous avons donc fait un calcul auto-cohérent de l'énergie totale et ce pour plusieurs valeurs du paramètre de maille. Les données structurales, à savoir le paramètre de maille, le paramètre de compressibilité B et sa dérivée B', correspondent aux courbes obtenues à l'aide de l'équation de Mornagan [39] donnée par:

$$E(V) = E_0 + \frac{BV}{\hat{B}} \left| \frac{\left(\frac{V_0}{B}\right)^{\hat{B}}}{\hat{B} - 1} - 1 \right| - \frac{BV_0}{\hat{B} - 1} \quad (III.1)$$

Tel que :

V_0 : Est le volume de la maille unitaire à l'équivalent.

E_0 : L'énergie à l'équivalent.

Le module de compression est donné par le volume équivalent au minimum de la courbe

$E_{tot}(V)$:

$$V = V_0 \left(1 + \frac{BP}{B_0}\right)^{-1/\hat{B}} \quad (III.2)$$

Le module de compressibilité B est déterminé par :

$$B = V \frac{\partial^2 E}{\partial V^2} \quad (III.3)$$

Et sa dérivée est :

$$\hat{B} = \frac{\partial B}{\partial P} \quad (III.4)$$

Les valeurs des paramètres structuraux sont obtenues dans les structures étudiés, comme indiqué dans les tableaux (III.2, III.3, III.4, III.5), avec les deux approximations LDA et GGA. Nous avons comparés les résultats théoriques et expérimentaux disponibles.

ScN	<u>Résultats</u>		<u>résultats expérimental</u>	<u>Autres</u>	
	GGA	LDA		GGA	LDA
(B1)					
a	4.520	4.521	4.520 ^a	4.54 ^b	–
B	207.34	197.09	201.57 ^a	201 ^b	–
B'	3.74	4.17	3.89 ^a	3.31 ^b	–
(B2)					
a	2.79	2.79	2.79 ^a	2.81 ^b	–
B	173.58	180.95	178.60 ^a	170 ^b	–
B'	5	5	4.43 ^a	3.47 ^b	–
(B3)					
a	4.89	4.89	–	4.88 ^b	–
B	148.70	148.70	–	153 ^b	–
B'	5	5	–	3.34 ^b	–

Tableau (III.2) : Paramètre du réseau a en (Å),

le module de compressibilité B en (GPa) et son dérivé B' pour le composé ScN comparés à d'autres résultats expérimentaux et théoriques, dans les différentes structures ZnS ,CsCl et NaCl.

(^aref) : [40], (^bref) : [41].

ScP	<u>Résultats</u>		<u>résultats expérimental</u>	<u>Autres</u>	
	GGA	LDA		GGA	LDA
(B1)					
a	5.32	5.32	5.323 ^a	–	–
B	98.00	99.08	99.270 ^a	–	–
B ′	5	3.28	3.58 ^a	–	–
(B2)					
a	3.28	3.28	3.27 ^a	–	–
B	101.69	95.52	101.09 ^a	–	–
B ′	5	5	3.66 ^a	–	–
(B3)					
a	5.94	5.94	–	–	–
B	62.42	63.12	–	–	–
B ′	5	5	–	–	–

Tableau (III.3) : Paramètre du réseau a en (Å), le module de compressibilité B en (GPa) et son dérivé B' pour le composé ScP comparés à d'autres résultats expérimentaux et théoriques, dans les différentes structures ZnS ,CsCl et NaCl.

(^aref) : [40].

CeN	<u>Résultats</u>		<u>résultats expérimental</u>		<u>Autres</u>	
	GGA	LDA			GGA	LDA
(B1)						
a	5.07	5.06	5.02 ^{c d}		5.04 ^e	4.96 ^e
B	157.65	152.51	156 ^{c d}		1.55.2 ^e	169.7 ^e
B [']	4.93	4.22	4.00 ^c		4.12 ^e	4.01 ^e
(B2)						
a	3.04	3.04	–		–	–
B	129.28	164.99	–		–	–
B [']	5	5	–		–	–
(B3)						
a	5.44	5.44	–		–	–
B	103.28	104.88	–		–	–
B [']	4.04	3.85	–		–	–

Tableau (III.4) : Paramètre du réseau a en (Å),

le module de compressibilité B en (GPa) et son dérivé B' pour le composé CeN comparés à d'autres résultats expérimentaux et théoriques, dans les différentes structures ZnS ,CsCl et NaCl.

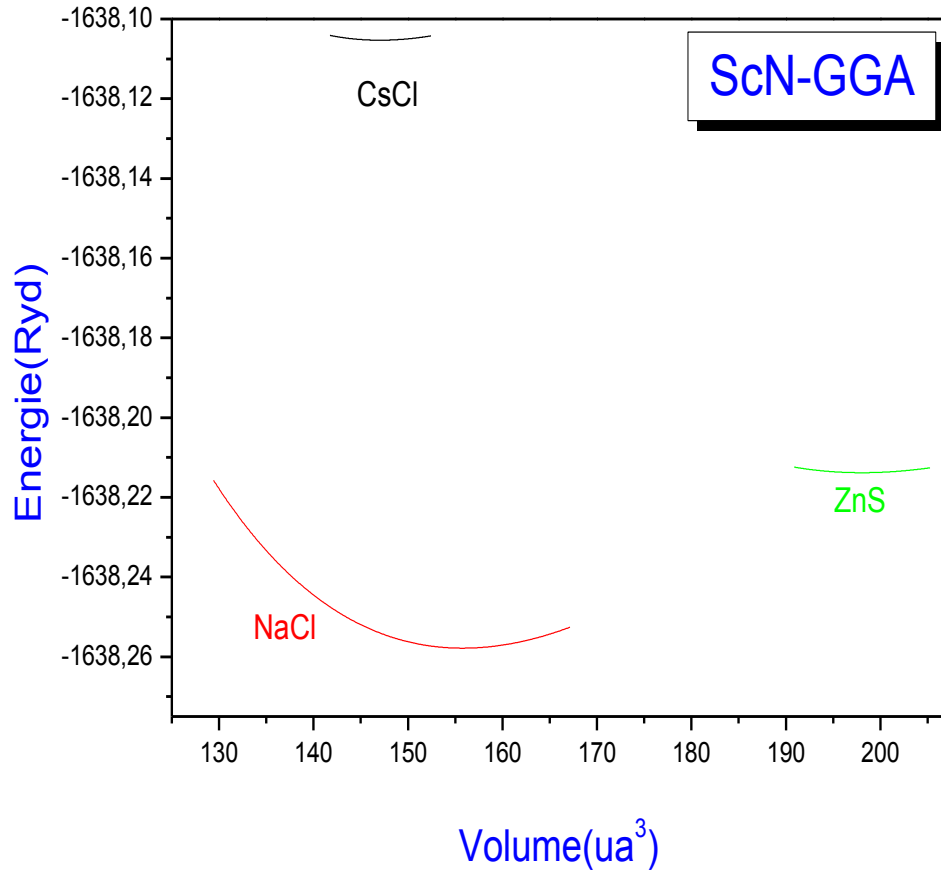
(^cref) : [42], (^dref) : [43], (^eref) : [44].

CeP	<u>Résultats</u>		<u>résultats expérimental</u>		<u>Autres</u>	
	GGA	LDA			GGA	LDA
(B1)			-			
a	5.82		-		-	--
B	71.57		-		-	
B '	3.91		-		-	-
(B2)			-		-	-
a	3.50	3.48	-		-	-
B	393.92	87.50	-		-	-
B '	5	4.26	-		-	-
(B3)			-		-	--
a	6.45	6.45	-		-	-
B	44.93	44.91	-		-	-
B '	3.55	3.80	-		-	-

Tableau (III.5) : Paramètre du réseau a en (Å), le module de compressibilité B en (GPa) et son dérivé B' pour le composé CeP comparés à d'autres résultats expérimentaux et théoriques, dans les différentes structures ZnS ,CsCl et NaCl.

D'après les tableaux, nous constatons que toutes les quantités obtenues coïncident raisonnablement avec les autres travaux.

Les figures (III.1, III.2, III.3, III.4) représentent la variation de l'énergie totale en fonction du volume pour les binaires ScN,ScP,CeN ,CeP, dans les trois phases structurales cubiques et en utilisant les deux approximations LDA et GGA.



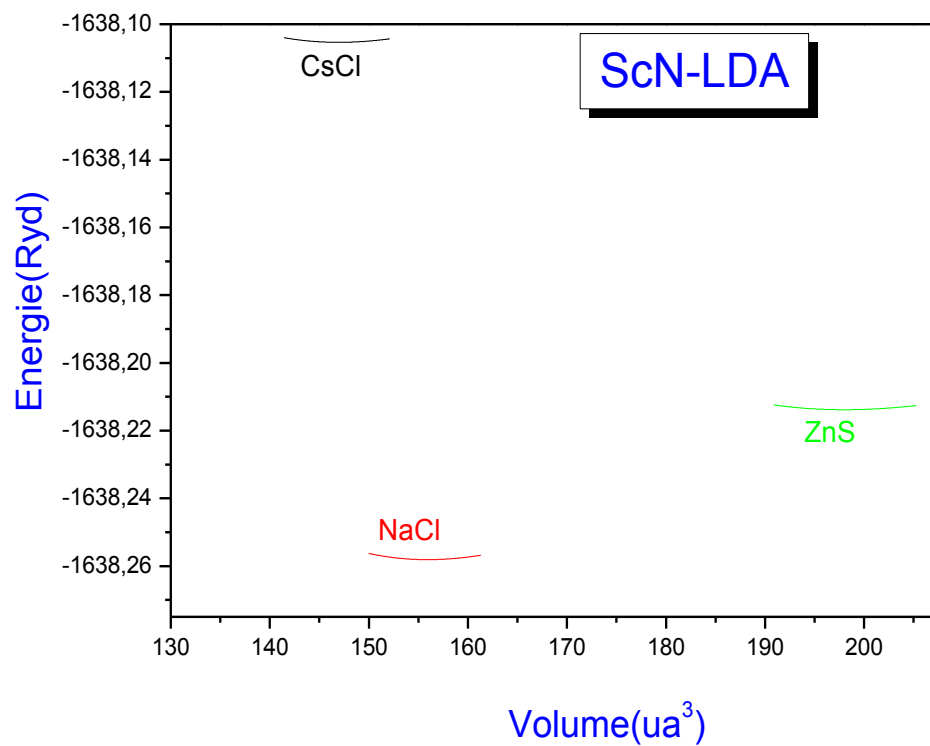


Figure (III.1) : Variation de l'énergie totale en fonction du volume pour ScN dans les structures ; ZnS ,CsCl et NaCl, dans les deux approximations (LDA, GGA).

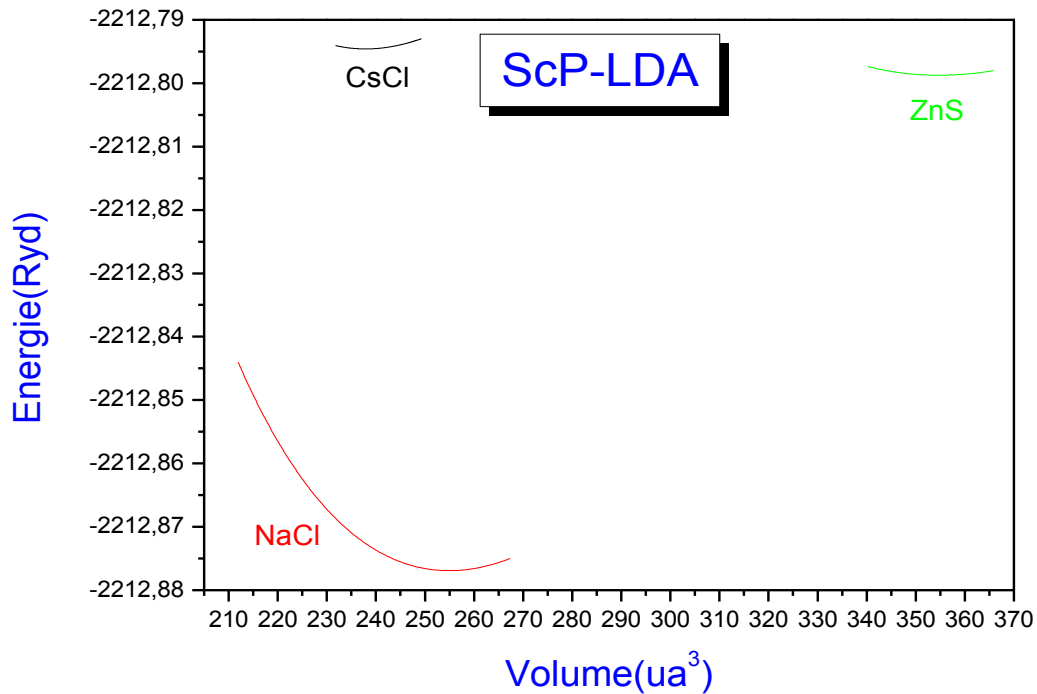
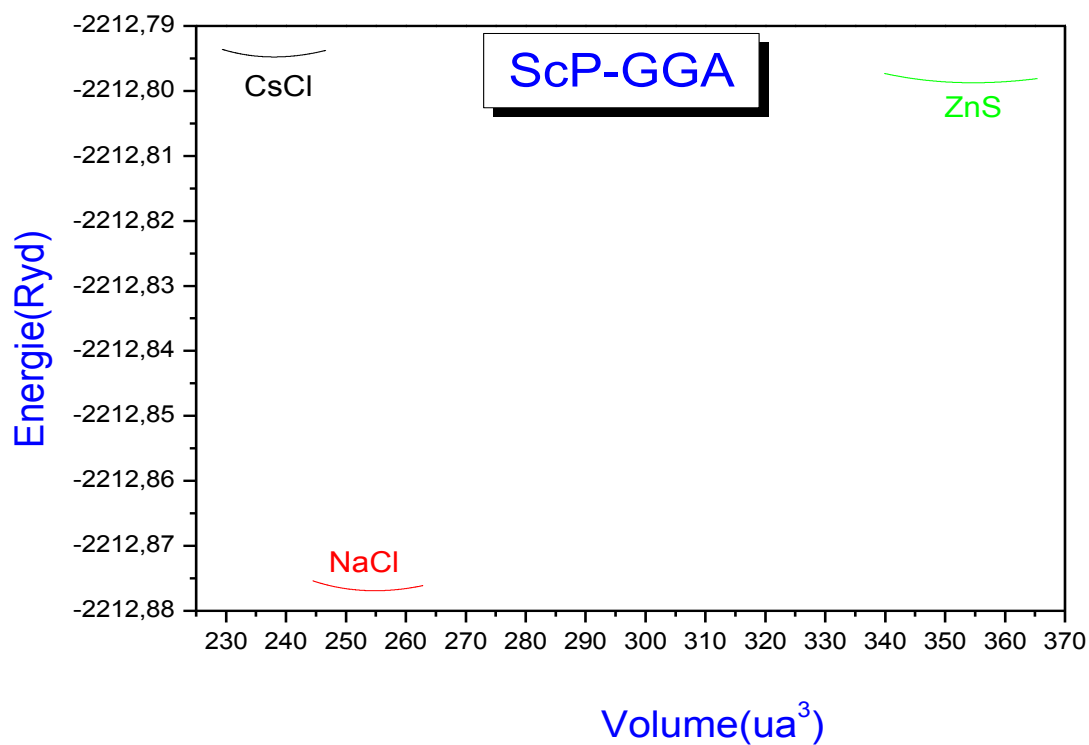


Figure (III.2) : Variation de l'énergie totale en fonction du volume pour ScP dans les structures ; ZnS ,CsCl et NaCl, dans les deux approximations (LDA, GGA).

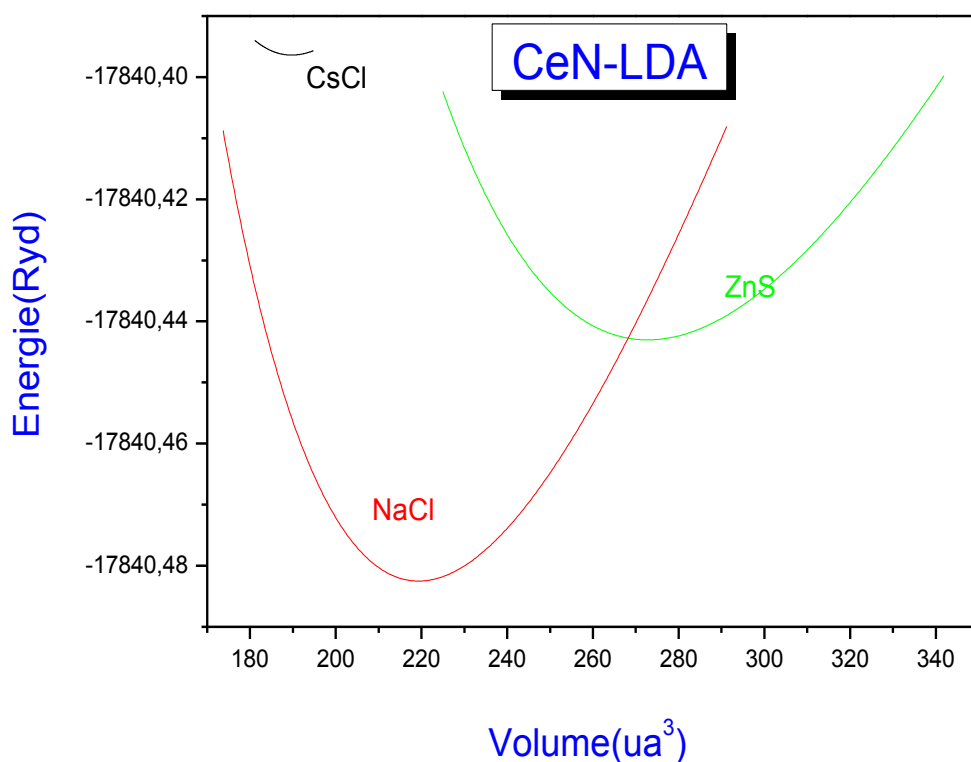
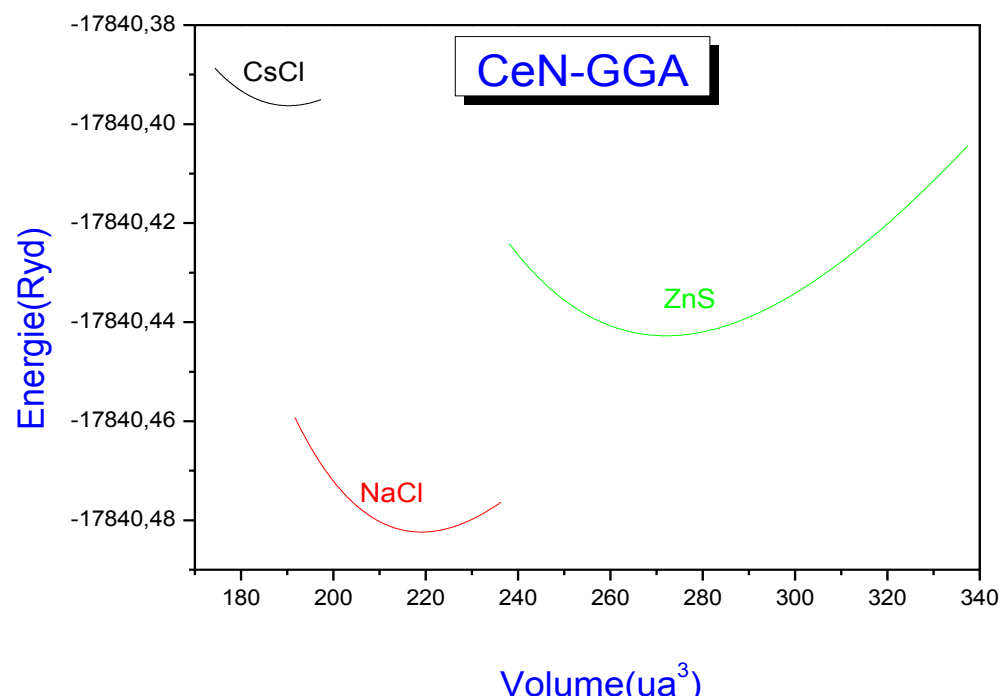


Figure (III.3) : Variation de l'énergie totale en fonction du volume pour CeN dans les structures ; ZnS ,CsCl et NaCl, dans les deux approximations (LDA,GGA).

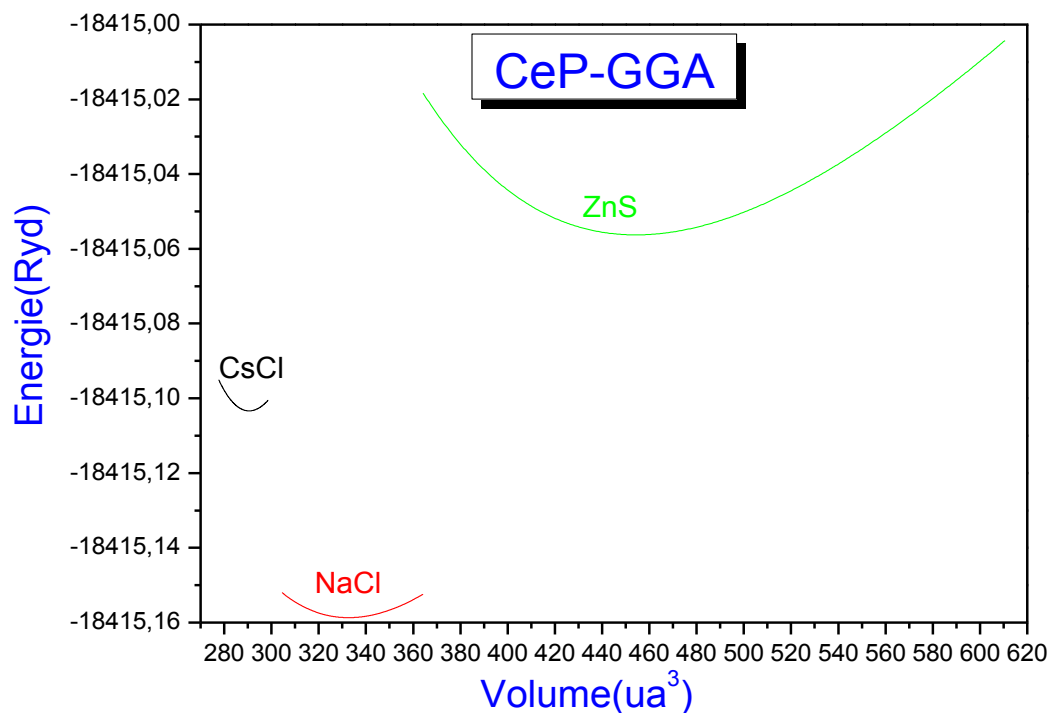


Figure (III.4) : Variation de l'énergie totale en fonction du volume pour CeP dans les structures ; ZnS ,CsCl et NaCl, dans les deux approximations (LDA,GGA).

Les courbes des Figure (III.1 ,III.2 ,III.3,III4) obtenues pour ces composés montrent bien que la phase Rocksalt (B1) est la plus stable par rapport aux deux autres phases étudiées ce qui est en accord avec d'autres résultats théoriques et expérimentaux [41,44].

Il est aussi très clair qu'à haute pression, la phase ZnS ne pourra jamais être une phase de transition pour les quatre matériaux, par contre ces binaire peuvent bien adopter la phase CsCl à haute pression, ce qui est en accord avec les résultats théoriques et expérimentaux obtenus auparavant [41,44].

4- Propriétés électroniques des matériaux ScN et ScP

La compréhension de la structure électronique d'un matériau nécessite l'étude de la densité d'états partielle et totale (PDOS et TDOS) et de la structure de bande électronique qui vont nous permettre d'analyser et de comprendre la nature des liaisons qui se forment entre les différents éléments de ce matériau.

Nous avons trouvé que la phase NaCl est la phase la plus stable des binaires étudiés, maintenant il reste à trouver leurs propriétés électroniques.

4-a- Structures de bande :

La structure des bandes est importante pour l'étude des propriétés électroniques des Solides. L'étude de cette structure permet de déterminer sa forme isolante, conductrice ou Semi-conductrice, ainsi que l'existence exacte des liaisons entre les atomes qui composent le Solide. Pour les semi-conducteurs, le spectre se distingue par la présence de trois bandes: la Bande de valence, la bande interdite ou la différence et la bande de conduction.

Les figures (III.5 ,III.6) représentent les structures de bandes pour les composés X Y(X= Sc et Y=N,P) dans les deux approximations GGA et LDA.

Ces figures montrent bien que ces binaires ont tous un aspect métallique.

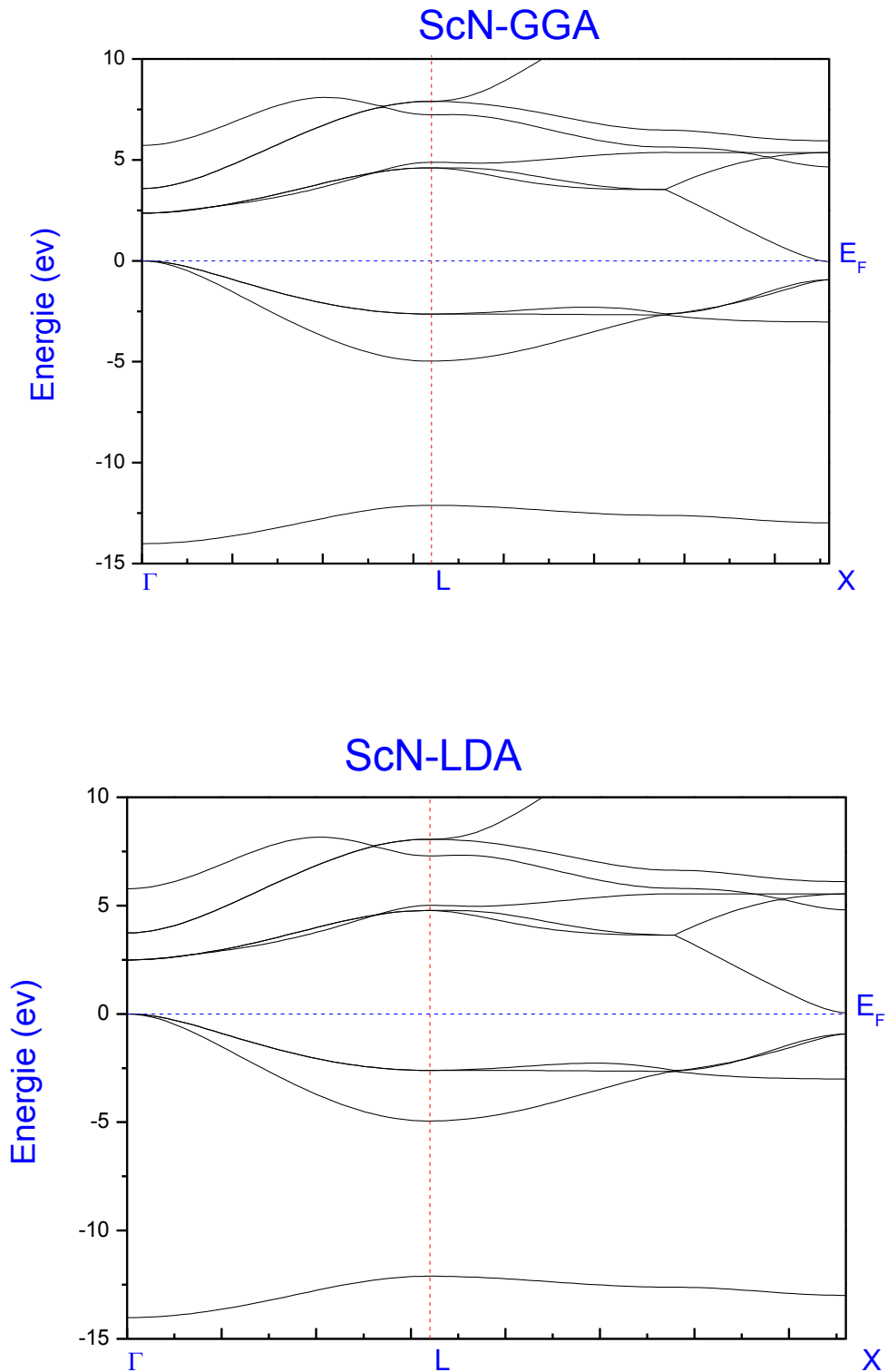


Figure (III.5) : présente les structures de bandes du ScN en utilisant les deux Approximations LDA et GGA.

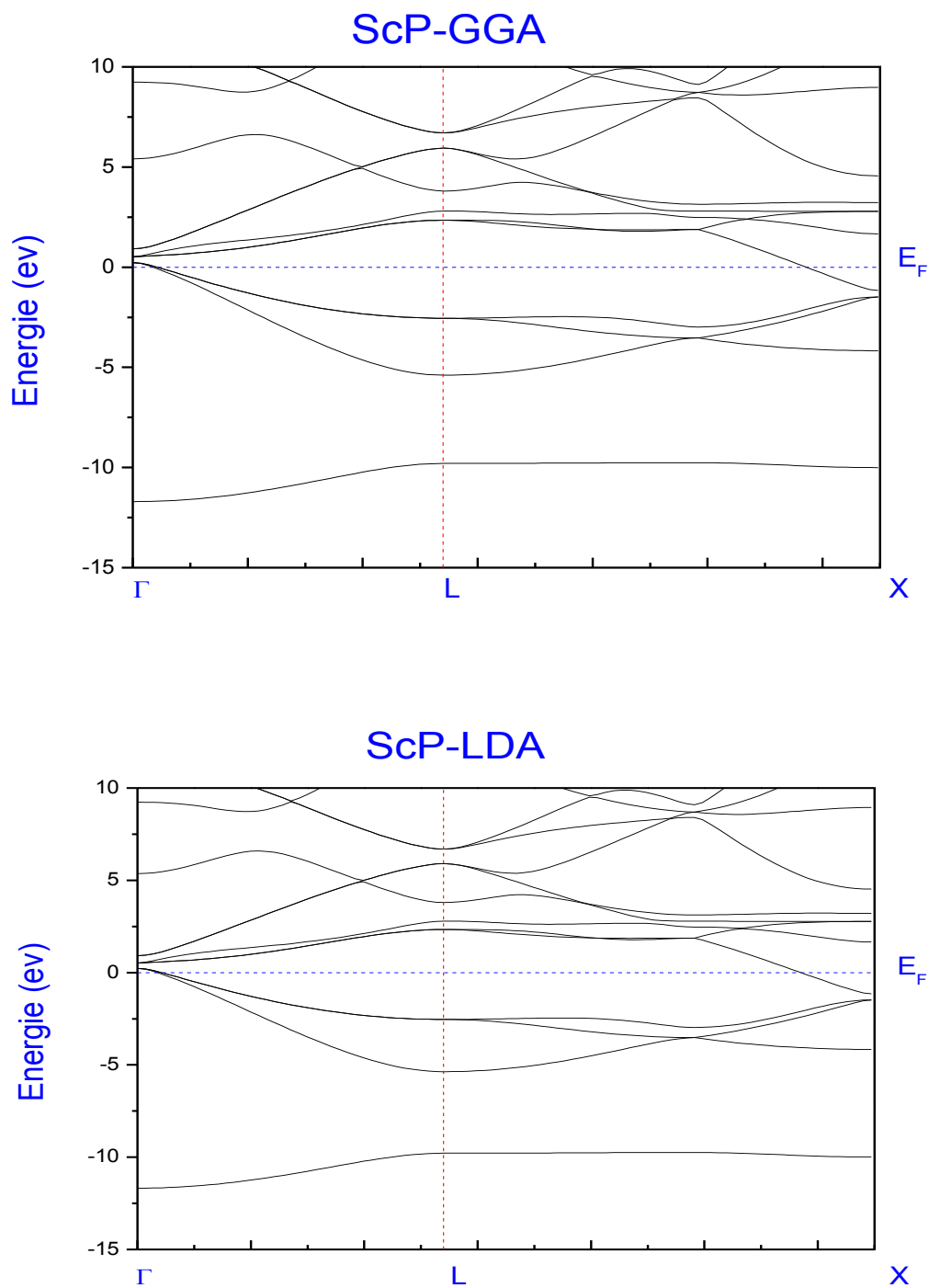


Figure (III.6) : présente les structures de bandes du ScP en utilisant les deux approximations LDA et GGA.

4-b-Densité d'états (DOS):

La densité d'état (DOS) est une grandeur physique importante pour la compréhension de l'état électronique de la substance et de son effet sur ses propriétés physiques. Pour évaluer l'existence de la configuration de bande électronique, nous avons déterminé les densités totales d'état (TDOS) et les densités partielles (PDOS) de nos matériaux ScN, ScP. La densité d'état totale donne, par exemple, d'avoir accès aux propriétés de conduction électronique d'un matériau. De plus, pour chaque atome, les densités d'état partielles permettent de déterminer la contribution de chaque électron de valences à la création de la structure de bande électronique. L'unité des densités d'états électroniques est le « nombre d'états électroniques par unité formulaire ».

Les densités d'états (DOS) totales projetées, entre -15 et 10eV sont illustrées sur les Figures (III.7,III.8), le niveau de fermi est pris comme origine des énergies.

Dans le haut de la bande de valence de ScN et le ScP, il est clair que les états p de l'atome N (P) dominant cette région par rapport aux états d de l'atome Sc, ce qui explique qu'il y'a transfert de charge des états d de Sc aux états p de N (P) ; et par conséquent, la liaison est ionique.

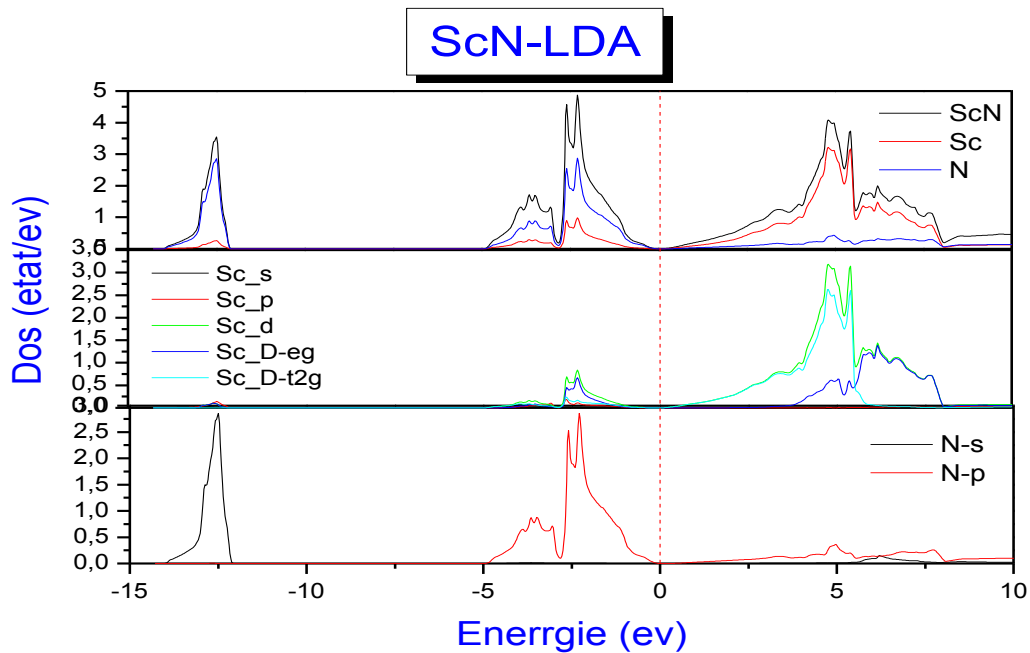
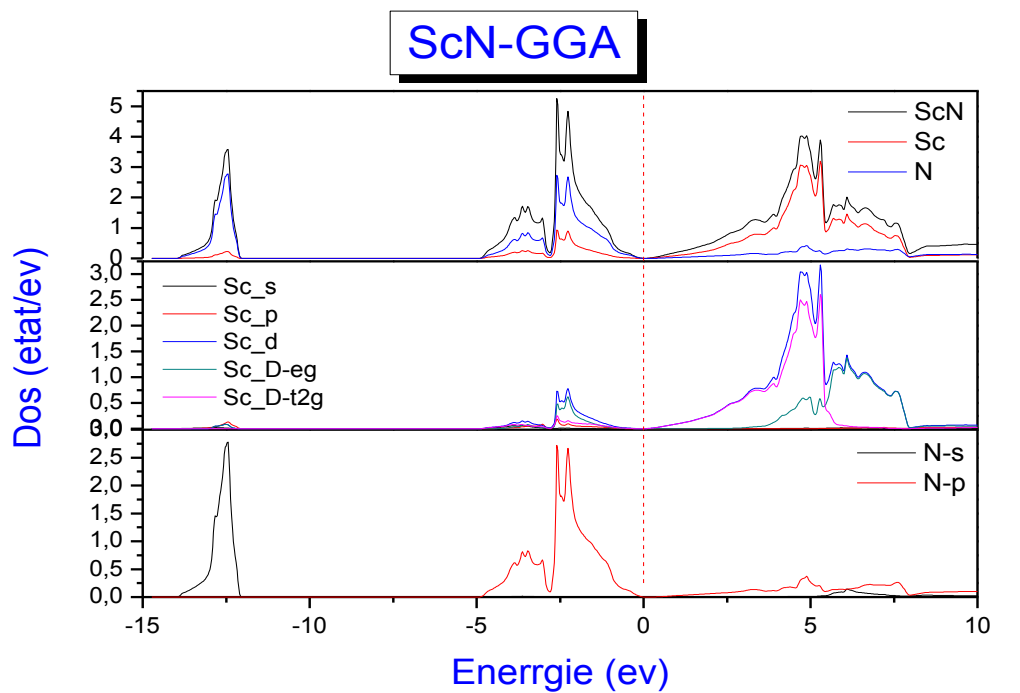


Figure (III.7) : La densité d'état (total et partiel) du ScN

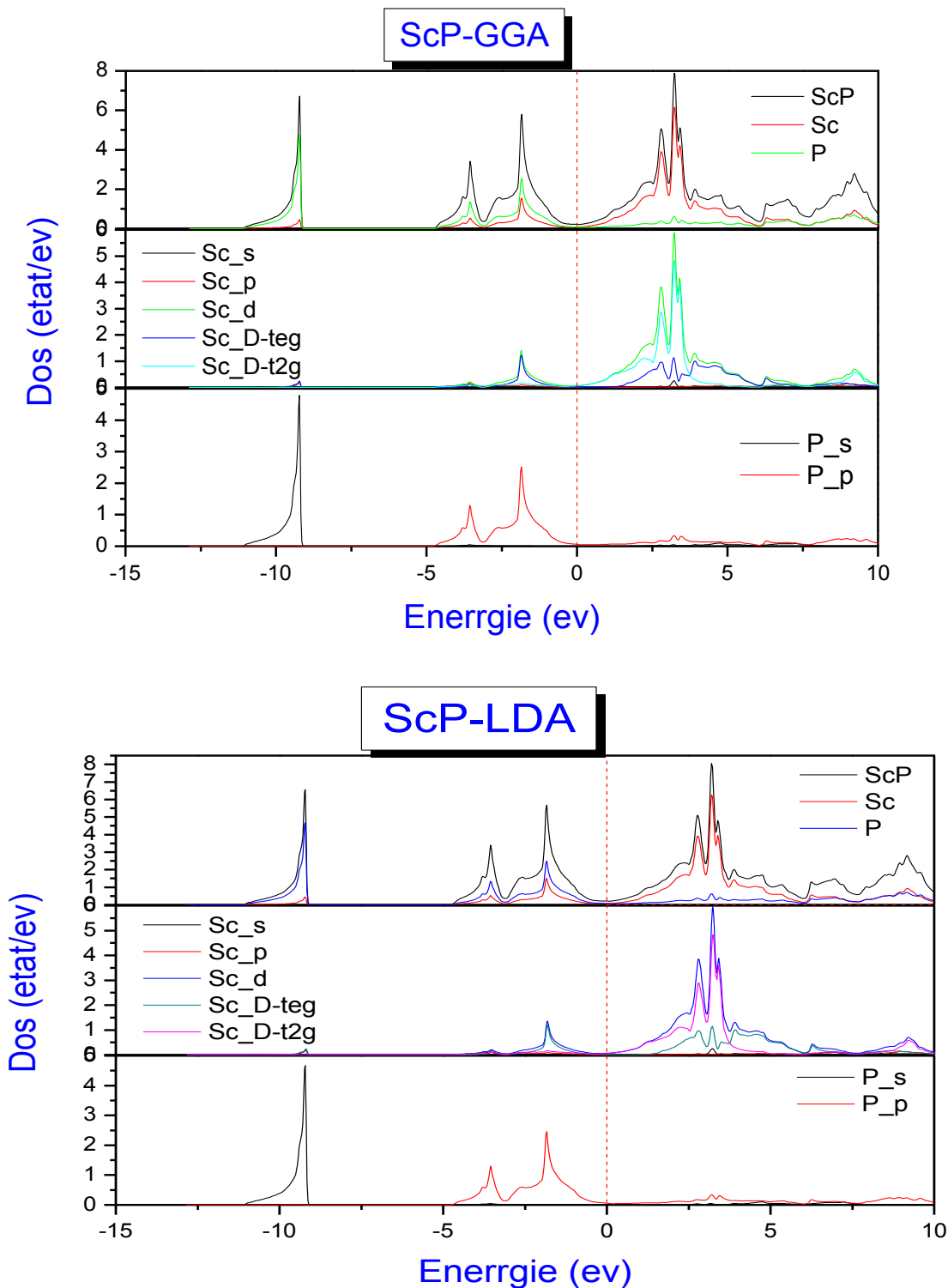


Figure (III.8) : La densité d'état (total et partiel) du ScP.



Conclusion générale

Conclusion générale

Dans ce travail, nous avons étudié les propriétés structurales et électroniques (structure de bandes, densité d'états) des composés binaires de type XY ($X=Sc, Ce$ et $Y=N, P$). Nous avons donc utilisé la méthode des ondes planes augmentées linéarisées à potentiel complet (FP-LAPW), dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de densité (DFT), en traitant l'énergie d'échange et de corrélation par les deux approximations : la densité locale (LDA) et l'approximation du gradient généralisée (GGA), implémentées dans le code Wien2k.

Au départ nous avons tenté de chercher la phase la plus stable de chaque composé, parmi trois structures prédites à savoir les phases NaCl (B1), CsCl (B2), zinc blende ZnS (B3).

Pour ce faire, nous avons calculé la variation de l'énergie totale des trois composés en fonction de volume dans les trois structures prédites et en utilisant les deux approximations LDA et GGA. Les résultats ont montré que la phase Rocksalt (B1) est la plus stable par rapport aux deux autres phases étudiées, Il est aussi très clair qu'à haute pression, la phase ZnS ne pourra jamais être une phase de transition pour les quatre matériaux, par contre ces binaires peuvent bien adopter la phase CsCl à haute pression. Ces résultats sont en très bon accord avec ceux obtenus par les autres calculs théoriques et mesures expérimentales.

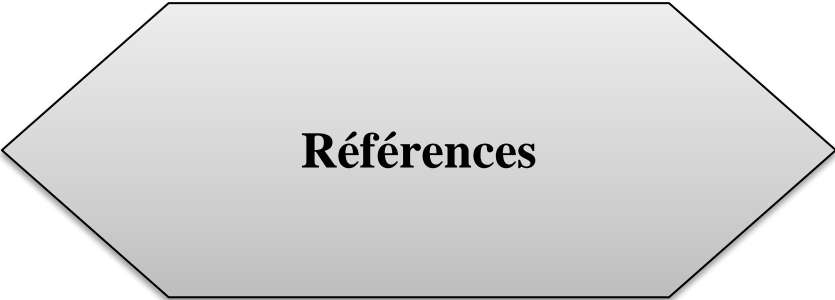
Nous avons aussi obtenu des valeurs des paramètres structuraux tels que le paramètre de maille, le module de compressibilité et de son dérivé ; qui coïncident bien avec les autres résultats obtenus par les calculs de simulation ou des mesures expérimentales.

Ensuite, nous avons déterminé les propriétés électroniques telles que la structure de bande et la densité d'états électroniques de ces composés binaires dans la phase la plus stable de chaque matériau. Nous avons tout d'abord étudié les structures de bandes électroniques le long des lignes de plus hautes symétrie de la zone de brouillon . Le calcul des structures de bandes confirme l'aspect métallique des matériaux à base de scandium.

En dernier lieu, nous avons mené une étude détaillée sur la densité d'états électroniques (totale et partielles) dans le but de déterminer la nature de la liaison électronique entre les composants de ces binaires. Les résultats ont bien montré le transfert de charges d'états électroniques de cation vers ceux de l'anion, ce qui est pour conséquence la nature ionique de la liaison électronique.

Conclusion générale

Finalement, d'après notre étude courte sur l'utilisation du code Wien2k il s'avère que ce programme est un code très puissant qui permet la prédiction des différentes propriétés physiques des matériaux.



Références

- [1] P. Hohenberg and W. Kohn, Phys. Rev. B 136 (1964) 864.
- [2] M. Born, J.R. Oppenheimer, “Zur Quantentheorie der Molekeln”, Ann. Phys., 87, 457, (1927).
- [3] M. Born, J. R. Oppenheimer, Ann. Physik., 84, 457, (1927).
- [4] W. Kohn, L. J. Sham, Phys. Rev., 140, 1133, (1965).
- [5] L. Hedin and B. Lundqvist, J. Phys., C, 4, 2064, (1971).
- [6] J. P. Perdew, Y. Wang, Phys. Rev., B, 45, 13244, (1992).
- [7] M. Sofiane, Thèse de Doctorat, Université de Bejaia, (2007).
- [8] A. D. Becke, Phys. Rev. A, 38, 3098, (1988).
- [9] Y. Wang, J. P. Perdew, Phys. Rev. B, 43, 11, (1991).
- [10] J. P. Perdew, Phys. Rev. B, 33, 8822, (1986).
- [11] C. Lee, W. Yang, R. G. Parr, Phys. Rev. B, 37, 785, (1988).
- [13] A. D. Becke, J. Chem. Phys., 98, 1372, (1993).
- [14] F. Bloch, Z. Phys. 52, 555(1928).
- [15] J.C. Slater, « Quantum Theory of Molecules and Solids », V2, Ch. 8 (1965).
- [16] C. Herring, Phys. Rev. 57, 1169 (1940).
- [17] J.C. Slater, Phys. Rev. 51, 846 (1937).
- [18] J. Koringa, Physica 13, 392 (1947).
- [19] F.S. Ham, B. Segall, Phys. Rev. 124, 1786 (1961).
- [20] O.K. Andersen, Phys. Rev. B 12, 3060 (1975).
- [21] J.C. Slater, Advances in Quantum Chemistry 1, 35 (1964).
- [22] R. Wentzcovitch, K.J. Chang and M. L. Cohen, Phys. Rev. B 34, 1071 (1986).
- [23] D.D. Koelling and G.O. Arbman, J. Phys. F 5, 2041 (1975).
- [24] P. Blaha, K. Schwarz, and J. Luitz, WIEN97. Technical University, Vienna, (1997).
- [25] Wikipedia.com, “Scandium”, (2012).
- [26] C. Kittel, Introduction to solid state physics, 7th edition (John Miley & Sons, Inc., USA, 1996).

Références

- [27] Weeks, M.E. The discovery of the elements. XVI. The rare earth elements. J. Chem. Ed. 1932, 9,
- [28] Hedrick, J.B. Rare Earths. Minerals Yearbook. Vol I. Metals and Minerals; US Geological Survey, US Department of the Interior: Reston, VA, USA, 2004.
- [29] <http://www.webelements.com/nitrogen/>, (2012).
- [30] D. Gall, I. Petrov, N. Hellgren, L. Hulman, J-E. Sundgren, J.E. Greene, J. Appl. Phys. 84 (1998) 6034.
- [31] X. Bai, M.E Kordesch, Appl. Surf. Sci. 175–176 (2001) 499.
- [32] D. Bimberg, D. J. Robbins, D. R. Wight, and J. P Jeser, “CePSO14, a new ultrafast scintillator,” Appl. Phys. Lett., vol. 27, p. 67, 1975.
- [33] K. Iwasa!, M. Kohgi!, Y. Haga, T. Suzuki, K. Kakurai, M. Nishi, K. Nakajima, P. Link, A. Gukasov, J.-M. Mignot. Physica B 259-261 (1999) 285-287 A. Svane, Z. Szotek, W. M. Temmerman, J. Lægsgaard and H. Winter, ... J. Phys.: Condens. Matter 10 (1998) 5309-5325
- [34] V. Srivastava et al. / Journal of Physics and Chemistry of Solids 64 (2003) 907–912
- [35] Chengchun Tang, Yoshio Bando, Dmitri Golberg, and Renzhi Ma
- [36] Bragg W.H., Bragg W.L.(1913), Proc. R. Soc. London, Ser. A 88, 428-438.
- [37] Zinc Blnde (ZnS), Chemistry Libre Texts, oct.02,1
- [38] P. Hohenberg, W. Kohn, Phys. Rev. 136 (1964).
- [39] J.C. Slater, Adv. Quant. Chem. 1 (1964) 35.
- [40] F.D. Murnaghan, Proc. Natl. Acad. Sci. USA 30 (1944) 5390.
- [41] A. Maachou et al. / Physica B 388 (2007) 384–389
- [42] N. Takeuchi, Phys. Rev. B 65 (2002) 045204.
- [43] J. Staun Olsena, J.-E. Jørgensenb, L. Gerwardc, G. Vaitheeswarand, V. Kanchanae, and A. Svane, J. Alloys Compd. 533, 29 (2012).
- [44] Zhang et al. Appl. Phys. Lett. 102, 231901 (2013).