



République Algérienne Démocratique & Populaire

Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique



Université Ziane Achour – Djelfa

Faculté des Sciences Exactes et Informatique

Département de Physique

MSIL *Materials Science and Informatics Laboratory*

N° d'Ordre :

**Étude expérimentale et simulation des propriétés
optique, électronique et magnétique de
diphosphates dopés par (Ti, Fe, Nd et Tm)**

Thèse

Présenté par

HAILOUF Houssam Eddine Mahmoud

Pour l'obtention du grade de

DOCTORAT LMD

En : Physique de la matière condensée

Soutenu publiquement le : 17/07/2023 devant la commission d'examen :

Président	Mr. Hadj Ahmed Ghezal	Professeur Université de Djelfa
Directeur de Thèse	Mr. Lakhdar Gacem	Professeur Université de Djelfa
Co-encadrant	Mr. Ahmed Gueddim	Professeur Université de Djelfa
Examineur	Mr. Abdelkader Khadir	MCA Université de Djelfa
Examineur	Mr. Omar Meglali	MCA Université de M'sila
Examineur	Mr. Abdallah Attaf	Professeur Université de Biskra

Je dédie humblement ce travail à l'âme immaculée de mon **cher Père**, dont les valeurs et l'amour m'ont guidé à chaque étape de ma vie. Sa bienveillance et son dévouement ont été une source inestimable d'inspiration.

J'adresse également cette dédicace à la mémoire de ma **chère Mère**, dont la présence aimante et les encouragements indéfectibles m'ont soutenu dans les moments les plus difficiles. Son esprit bienveillant et sa sagesse continuent à me guider chaque jour.

Que ce travail reflète la gratitude éternelle que je ressens envers mes parents, qui ont façonné la personne que je suis aujourd'hui. Leur héritage restera gravé dans mon cœur pour toujours.

Ce travail a été réalisé au Materials Science and Informatics Laboratory (MSIL) de l'Université Ziane Achour de Djelfa.

A travers ces quelques lignes, je voudrais exprimer ma sincère gratitude à Mr. GACEM Lakhdar, professeur au département de physique de la faculté des sciences exactes de l'Université de Djelfa et le directeur de la thèse, pour sa disponibilité, ses conseils, ses orientations et l'aide qu'elle m'a apportée durant cette thèse sans laquelle je n'aurais pas pu mener à bien ce travail.

Je tiens à exprimer ma gratitude à Mr. GUEDDIM Ahmed, professeur au département de physique de la faculté des sciences exactes de l'Université de Djelfa et le co-directeur de la thèse, pour ses précieux conseils et pour son aide lors de la préparation de ce travail et aussi pour ses qualités scientifiques et humaines, sa patience et ses compétences.

Je remercie Mr. Kingsley Obodo, professeur au l'Université d'Afrique du Sud et actuellement à l'infrastructure HySA de l'Université du Nord-Ouest. A travers les ressources computationnelles pour me permettre d'effectuer les différents calculs nécessaires à mon travail. Les diverses aides fournies par le Dr Obodo ont été précieuses pour faire de moi un chercheur compétent et m'ont permis de terminer mon programme de doctorat.

Je remercie sincèrement Mr. Bachir Bouhafes, professeur au département de physique de la faculté des sciences exactes de l'Université de Sidi Bel Abbès, s'est engagé activement à donner des directives pour que le travail soit effectué en temps voulu.

Je tiens à remercier tous mes profs de physique d'université Ziane Achour de Djelfa. Ainsi que les membres de jury : Pr. Ghezal Hadj Ahmed, MCA. Meglali Omar, MCA. Khadir Abdelkader et Pr. Attaf Abdallah.

Table des matières

<i>Remerciements</i>	<i>II</i>
<i>Table des matières</i>	<i>III</i>
<i>Liste des tableaux</i>	<i>V</i>
<i>Liste des figures</i>	<i>VI</i>
Introduction Générale	1
Chapitre I : Etude Bibliographique	8
I. Introduction	9
II. Phosphates	9
II.1. Orthophosphate	10
II.2. Polyphosphates.....	11
II.3. Ultraphosphates.....	12
II.4. Diphosphates	12
III. Na₂ZnP₂O₇ matériau diphosphate	13
III.1. Aspects structuraux	13
IV. Conclusion	19
Références	20
Chapitre II : Résultats de synthèse et caractérisation du diphosphate pur Na₂ZnP₂O₇. 21	
I. Introduction	22
II. Synthèse des produits	22
II.1. Réactifs de départ	23
II.2. Mode opératoire	24
III. Caractérisation de Na₂ZnP₂O₇ diphosphate	26
III.1. Diffraction des rayons X	26
III.2. Analyse des groupements anioniques par spectroscopie vibrationnelle	27
III.3. Spectres IR.....	28
III.4. Spectres Raman.....	29
IV. Conclusion	31
Références	32
Chapitre III : Théorie et méthodes de calculs	33
I. Introduction	34
II. Le problème à N corps	34
II.1. L'approximation de Born-Oppenheimer	36
II.2. L'approximation du champ auto-cohérent.....	37
III. La théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)	39
III.1. Les théorèmes de Hohenberg et Kohn	40
III.2. Le principe de Kohn et Sham	42

III.3. Le terme d'échange-corrélation	48
III.4. L'approximation de la densité locale (LDA)	49
III.5. L'approximation du gradient généralisé (GGA)	50
III.6. Les approximations LSDA et GGA avec polarisation de spin	51
IV. La méthode des ondes planes augmentées linéarisées (FP-LAPW)	52
V. La méthode des ondes planes augmentées (APW)	52
VI. La méthode des ondes planes augmentées linéarisées (LAPW)	56
VII. La méthode des pseudopotentiels	57
VIII. Code de calcul	59
VIII.1. Le code WIEN2K	59
VIII.2. Le code QUANTUM ESPRESSO	62
Références	64
Chapitre IV : Résultats de simulation et Interprétations	67
I. Introduction	68
II. Détails de calcul	68
III. Résultats et discussion	71
III.1. $\text{Na}_2\text{ZnP}_2\text{O}_7$ pur	71
III.1.1. Propriétés structurales et énergétiques	71
III.1.2. Propriétés mécaniques	71
III.1.3. Propriétés électroniques	74
III.1.4. Propriétés optiques	77
III.2. $\text{Na}_2\text{ZnP}_2\text{O}_7$ dopée au Fe	81
III.2.1. Propriétés structurales et énergétiques	81
III.2.3. Propriétés électroniques	82
III.2.3. Propriétés optiques	85
III.3. $\text{Na}_2\text{ZnP}_2\text{O}_7$ dopée au Ti	89
III.3.1. Propriétés structurales et énergétiques	89
III.3.2. Propriétés électroniques	90
III.3.3. Propriétés optiques	93
III.4. $\text{Na}_2\text{ZnP}_2\text{O}_7$ dopée au Nd	97
III.4.1. Propriétés structurales et énergétiques	97
III.4.2. Propriétés électroniques	98
III.5. $\text{Na}_2\text{ZnP}_2\text{O}_7$ dopée au Tm	99
III.5.1. Propriétés structurales et énergétiques	99
IV. Conclusion	100
Références	102
Conclusion Générale	104
<i>Publications</i>	<i>108</i>

Liste des tableaux

➤ Chapitre I

Tableau I.1: Caractérisations cristallographiques de $\text{Na}_2\text{ZnP}_2\text{O}_7$ [16]..	14
Tableau I.2: Caractéristiques cristallographiques de PM- $\text{Na}_2\text{ZnP}_2\text{O}_7$	16
Tableau I.3: les distances interatomiques et les angles dans le tétraèdre $[\text{PO}_4]$ [18].....	17

➤ Chapitre II

Tableau II.1: Réactifs utilisés.....	23
Tableau II.2: Bandes de vibration de l'anion PO_4^{3-} et leurs désignations.....	28
Tableau II.3: Bandes de vibrations Raman de $\text{Na}_2\text{ZnP}_2\text{O}_7$ [19, 20]..	30

➤ Chapitre IV

Tableau IV.1: Les constantes de réseau a et c (en Å), le volume V (en Å ³), le module bulk B (GPa), ses dérivés sous pression B', l'énergie de cohésion E^{coh} (eV/atom) et l'énergie de formation E^f (en eV/atom) du réseau $\text{Na}_2\text{ZnP}_2\text{O}_7$ hôte, calculés à l'aide de GGA-PBE et comparés à d'autres études théoriques et expérimentales.	71
Tableau IV.2: Les positions atomiques calculées par GGA-PBE du composé $\text{Na}_2\text{ZnP}_2\text{O}_7$. Les valeurs théoriques et expérimentales sont incluses pour comparaison.	72
Tableau IV.3: Les constantes élastiques calculées C_{ij} (GPa) du composé $\text{Na}_2\text{ZnP}_2\text{O}_7$ en utilisant GGA-PBE.	73
Tableau IV.4: le module compressibilité B (en GPa), le module de cisaillement G (en GPa), le module d'Young E (en GPa), les vitesses acoustiques (ms^{-1}) et la température de Debye (K) du composé $\text{Na}_2\text{ZnP}_2\text{O}_7$ calculés à l'aide de GGA-PBE.	74
Tableau IV.5: Les constantes de réseau a et c (en Å), le volume V (en Å ³) et L'énergie de formation E^f (en eV/atom) du réseau $\text{Na}_2\text{ZnP}_2\text{O}_7$ hôte dopée au Fe, Calculés à l'aide de GGA-PBE.	81
Tableau IV.6: Les constantes de réseau a et c (en Å), le volume V (en Å ³) et L'énergie de formation E^f (en eV/atom) du réseau $\text{Na}_2\text{ZnP}_2\text{O}_7$ hôte dopée au Ti, Calculés à l'aide de GGA-PBE.	90
Tableau IV.7: Les constantes de réseau a et c (en Å), le volume V (en Å ³) et L'énergie de formation E^f (en eV/atom) du réseau $\text{Na}_2\text{ZnP}_2\text{O}_7$ hôte dopée au Nd, Calculés à l'aide de GGA-PBE.	98
Tableau IV.8: Les constantes de réseau a et c (en Å), le volume V (en Å ³) et L'énergie de formation E^f (en eV/atom) du réseau $\text{Na}_2\text{ZnP}_2\text{O}_7$ hôte dopée au Tm, Calculés à l'aide de GGA-PBE.	100

Liste des figures

➤ Chapitre I

Figure I.1: Exemple de fenêtres d'énergies avec un état semi-cœur [5].	10
Figure I.2: Représentation schématique du plan réciproque $(hkl)^*$ ($l=1, 2, \dots$) [16].	13
Figure I.3: Représentation du groupement $[P_2O_7]$ [17].	14
Figure I.4: Représentation d'un tétraèdre de zinc [19].	15
Figure I.5: Projection d'un feuillet $[ZnP_2O_7]$ sur le plan (xOy) [20].	18

➤ Chapitre II

Figure II.1: Four électrique tubulaire du type Nabertherm.	35
Figure II.2: Profil thermique de system $Na_2ZnP_2O_7$.	36
Figure II.3: Photographies du broyage.	38
Figure II.4: Diffractogrammes RX expérimental et standard de $Na_2ZnP_2O_7$.	35
Figure II.5: Modes de vibration dans le tétraèdre PO_4 isolé [10].	36
Figure II.6: Spectres IR de $Na_2ZnP_2O_7$.	38
Figure II.7: Spectres Raman de $Na_2ZnP_2O_7$.	35

➤ Chapitre III

Figure III.1: Schéma de résolution auto-cohérente du système des équations de Kohn-Sham [2].	62
Figure III.2: Schéma de la répartition de la maille élémentaire selon la méthode APW en sphères atomiques (sphère Muffin-Tin) et en région interstitielle.	65
Figure III.3: Le potentiel, et la fonction d'onde dans: le cas réel (ligne continue) et le cas du pseudopotentiel (ligne discontinue).	65
Figure III.4: Structure du programme WIEN2K [44].	65

➤ Chapitre IV

Figure IV.1: Structures cristallines optimisées de (a) réseau hôte $Na_2ZnP_2O_7$ pur et (b) $Na_2ZnP_2O_7$ dopé aux Fe (c) Ti (d) Nd en utilisant GGA-PBE.	77
Figure IV.2: La structure de bande électronique du réseau hôte $Na_2ZnP_2O_7$ pur calculée via GGA-PBE+U. La ligne pointillée horizontale indique le niveau de Fermi, qui est fixé au maximum de la bande de valence.	78
Figure IV.3: Les densités d'états totales (DOS) et partielles (PDOS) calculées (a) du réseau hôte $Na_2ZnP_2O_7$ via GGA-PBE+U avec les contributions des atomes (b) de O, (c) de Zn, (d) de P et (e) de Na	81

Figure IV.4: La dispersion calculée des parties (a) réelle $\epsilon_1(\omega)$, et (b) imaginaire $\epsilon_2(\omega)$ de la fonction diélectrique en fonction de l'énergie photonique du composé $\text{Na}_2\text{ZnP}_2\text{O}_7$ en utilisant GGA-PBE+U.	82
Figure IV.5: Le coefficient d'absorption optique calculée $\alpha(\omega)$ en fonction de l'énergie photonique du composé $\text{Na}_2\text{ZnP}_2\text{O}_7$ en utilisant GGA-PBE+U.	84
Figure IV.6: La dispersion calculée de l'indice de réfraction $n(\omega)$ en fonction de l'énergie photonique du composé $\text{Na}_2\text{ZnP}_2\text{O}_7$ en utilisant GGA-PBE+U.	89
Figure IV.7: La structure de bande électronique pour (a) le spin up et (b) le spin down de $\text{Na}_2\text{ZnP}_2\text{O}_7$ dopé au Fe calculée via GGA-PBE+U. La ligne pointillée horizontale indique le niveau de Fermi, qui est fixé au niveau zéro.	90
Figure IV.8: Les densités d'états totales (DOS) et partielles (PDOS) calculées (a) du réseau hôte $\text{Na}_2\text{ZnP}_2\text{O}_7$ dopé au Fe via GGA-PBE+U avec les contributions des atomes de (b) Fe, (c) O, (d) Zn, (e) Na et (f) P.	91
Figure IV.9: La dispersion calculée des parties (a) réelle $\epsilon_1(\omega)$, et (b) imaginaire $\epsilon_2(\omega)$ de la fonction diélectrique en fonction de l'énergie photonique du réseau hôte $\text{Na}_2\text{ZnP}_2\text{O}_7$ dopé au Fe en utilisant GGA-PBE+U.	92
Figure IV.10: Le coefficient d'absorption optique calculée $\alpha(\omega)$ en fonction de l'énergie photonique du réseau hôte $\text{Na}_2\text{ZnP}_2\text{O}_7$ dopé au Fe en utilisant GGA-PBE+U.	94
Figure IV.11: La dispersion calculée de l'indice de réfraction $n(\omega)$ en fonction de l'énergie photonique du réseau hôte $\text{Na}_2\text{ZnP}_2\text{O}_7$ dopé au Fe en utilisant GGA-PBE+U.	96
Figure IV.12: Les structures de bande suggérées pour les transitions optiques dans (a) l'hôte $\text{Na}_2\text{ZnP}_2\text{O}_7$ pur, (b) $\text{Na}_2\text{ZnP}_2\text{O}_7$ dopé au Fe dans la direction du spin up et (c) dans la direction du spin down.	98
Figure IV.13: La structure de bande électronique pour (a) le spin up et (b) le spin down de $\text{Na}_2\text{ZnP}_2\text{O}_7$ dopé au Ti calculée via GGA-PBE+U. La ligne pointillée horizontale indique le niveau de Fermi, qui est fixé au niveau zéro.	100
Figure IV.14: Les densités d'états totales (DOS) et partielles (PDOS) calculées (a) du réseau hôte $\text{Na}_2\text{ZnP}_2\text{O}_7$ dopé au Fe via GGA-PBE+U avec les contributions des atomes de (b) Ti, (c) O, (d) Zn, (e) Na et (f) P.	101
Figure IV.15: La dispersion calculée des parties (a) réelle $\epsilon_1(\omega)$, et (b) imaginaire $\epsilon_2(\omega)$ de la fonction diélectrique en fonction de l'énergie photonique du réseau hôte $\text{Na}_2\text{ZnP}_2\text{O}_7$ dopé au Ti en utilisant GGA-PBE+U.	102
Figure IV.16: Le coefficient d'absorption optique calculée $\alpha(\omega)$ en fonction de l'énergie photonique du réseau hôte $\text{Na}_2\text{ZnP}_2\text{O}_7$ dopé au Ti en utilisant GGA-PBE+U.	103
Figure IV.17: La dispersion calculée de l'indice de réfraction $n(\omega)$ en fonction de l'énergie photonique du réseau hôte $\text{Na}_2\text{ZnP}_2\text{O}_7$ dopé au Ti en utilisant GGA-PBE+U.	101
Figure IV.18: Les structures de bande suggérées pour les transitions optiques dans l'hôte $\text{Na}_2\text{ZnP}_2\text{O}_7$ pur et $\text{Na}_2\text{ZnP}_2\text{O}_7$ dopé au Ti dans la direction du spin up.	102
Figure IV.19: La structure de bande électronique de $\text{Na}_2\text{ZnP}_2\text{O}_7$ dopé au Nd calculée via GGA-PBE+U. La ligne pointillée horizontale indique le niveau de Fermi, qui est fixé au niveau zéro.	103

Introduction générale

Introduction générale

Le Diphosphate de disodium zinc dont la formule fondamentale $AREP_2O_7$ ($A =$ métal alcalin, $RE =$ éléments des terres rares) est un composé à large gap, utilisé comme matrice hôte pour les ions de métaux de transition et de terres rares qui peuvent intégrer des niveaux énergétiques de défauts induits par les dopants dans la bande interdite, emprisonnant ainsi les électrons et les trous et provoquant par la suite une recombinaison radiative [1, 2]. Cette dernière est en effet caractérisée par de nombreuses transitions optiques permettant d'obtenir une émission s'étendant de l'infrarouge à l'ultraviolet. Suivant l'application prévue, il convient de choisir les ions dopants émettant à la longueur d'onde adaptée à l'application. De nombreux travaux de recherche ont été consacrés à l'étude des composés diphosphates dopés par métaux de transition et terres rares. Ces études sont motivées par de nombreuses applications potentielles dans des domaines très variés tels que les amplificateurs optiques, le stockage optique de données, les lasers, l'éclairage ou encore les diodes électroluminescentes blanches (w-LED). Ces classes de matériaux pourraient être considérées comme une nouvelle génération de dispositifs d'éclairage notamment source solide de rayonnement laser et contribue à l'essor de très nombreuses nouvelles technologies [3-6].

Le composé $Na_2ZnP_2O_7$ diphosphates a une structure cristalline tétragonale avec le groupe d'espace $P4_2/mnm$ et se caractérise par les coins tétraédriques partagés par le ZnO_4 avec quatre groupes P_2O_7 différents et le Na_2 , ce dernier a été sélectionné comme matrice hôte pour les ions de métaux de transition et des terres rares, attiré une attention considérable dans le domaine de l'électronique, la physique atomique et la science des matériaux en raison de leur adaptabilité remarquable de leurs structures qui facilitent la conception et la dérivation de nouveaux composés aux propriétés sélectives, de leur affinité à étendre un grand nombre de composés, de la substitution isomorphique ainsi leurs géométries structurelles intéressantes et leurs applications potentielles [7-9]. Ces propriétés ont provoqué un intérêt accru pour leur utilisation dans une large gamme d'applications notamment : de nombreuses propriétés utiles pour les applications industrielles, ils sont considérés comme de bons candidats pour les hôtes d'immobilisation des déchets nucléaires et notamment l'excellente performance dans le processus de catalyse. Ce matériau peut être d'un autre côté élaboré par des impuretés comme des terres rares pour devenir un matériau luminophore. Il pourrait alors être utilisé comme émetteur de lumière pour l'éclairage [10].

Les propriétés intéressantes fondamentales de cette classe de matériaux tels que les matériaux optiques sont fortement liés au type d'atomes dopants, la valeur optique de ces ions résulte des

Introduction générale

transitions électroniques qui se produisent dans l'orbital énergétique $3d$ et $4f$ partiellement remplie d'une série des métaux de transition et des terres rares. Les composés à base de phosphates alcalins activés par des terres rares sont intéressants grâce à leur stabilité inhabituelle et de leurs propriétés luminescentes utiles. Leur gap d'énergie est également approprié pour le dopage avec de multiples ions actifs optiquement ainsi il est utile de souligner que l'inclusion de petite quantité d'ions d'impuretés dans tout cristal hôte peut modifier radicalement sa structure de bande, ainsi que ses propriétés optiques en conséquence par exemple, la couleur de matériau hôte peut changer avec l'apparition des bandes d'absorption/émission supplémentaires [11]. Il est donc crucial d'améliorer leurs performances dans les applications optoélectroniques. Pour y parvenir, des recherches expérimentales approfondies ont été menées sur les propriétés photo-physiques par le dopage de divers lanthanides et ions métalliques en tant qu'activateurs, les ions optiquement actifs couramment utilisés sont généralement des ions multivalents, qui peuvent insérer des états électroniques multiples dans la bande interdite du matériau hôte. Une bonne sélection d'ions multivalents pouvant agir comme centres luminescents, sont les ions de terres rares (par exemple, Ce^{3+} , Eu^{2+}) [12, 13], et les ions de métaux de transition (par exemple, Cr^{3+} , Mn^{3+}) [14, 15], et les ions ns^2 (ions dont la configuration électronique externe est ns^2 , tels que Ti^+ , Sn^{2+}) [16, 17]. Ces ions ont également une caractéristique optique spécifique lorsqu'ils sont dopés dans le réseau de la maille hôte et ont ouvert la voie à la croissance de futures amplificateurs optiques et des phosphores.

Les stratégies de développement de nouveaux matériaux optiques nécessitent une compréhension des propriétés électroniques fondamentales de la maille hôte intrinsèque et dopé par des ions optiquement actifs. L'objectif de cette thèse est de montrer qu'une telle compréhension peut être obtenue avec succès en utilisant des modèles théoriques avancés qui sont actuellement à notre disposition. Les résultats de cette profonde investigation peuvent également orienter la recherche vers l'optimisation de nouveaux matériaux. De nombreux modèles théoriques et empiriques sont actuellement disponibles pour la description les propriétés des matériaux optiques. Comme on peut s'y attendre, ces différents modèles ont leurs propres forces et faiblesses. Par conséquent, le modèle doit être soigneusement compris avant de l'utiliser pour l'interprétation d'une observation [18].

Le développement accéléré de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) où des progrès énormes réalisés ces dernières années dans le domaine computationnel pour les logiciels et matériels de calcul ont fait de ces méthodes ab initio un outil indispensable pour le calcul d'un large éventail de

Introduction générale

phénomènes structurels, électroniques, optiques, élastiques, thermodynamiques, etc. des diverses propriétés des matériaux. Elle est aussi un outil de choix pour l'étude de certains effets difficiles ou impossibles à déterminer par voie expérimentale et pour la prédiction de nouveaux matériaux, et sont parfois pu remplacer des expériences très coûteuses ou même irréalisables en laboratoire. La DFT est basée sur les deux théorèmes de Hohenberg et Kohn, où l'équation fameuse de Schrödinger est remplacée par une autre équivalente mais ayant pour seule variable la densité électronique. Différentes approximations sont mises en œuvre en DFT dans son application numérique. Parmi elles, la méthode des pseudopotentiels couplés avec la méthode des ondes planes, qui est caractérisée par sa grande précision et la fiabilité de ses algorithmes [19].

La présence des états d'électrons localisés 3d et 4f a une difficulté considérable en termes de la description théorique des composés de métaux de transition et terres rares. Ceci est principalement dû au compte non tenu des interactions électron-électron par l'approximation de la densité locale (LDA) [20] et l'approximation du gradient généralisé (GGA) [21]. D'autre part, Généralement, les calculs de la bande interdites et les énergies de localisation des charges sont sous-estimées par les approximations LDA et GGA. Par conséquent, différentes approches ont été proposées pour surmonter ces lacunes telles que la méthode d'auto-interaction (SIC) [22] et les fonctionnelle hybrides d'échange-corrélation [23-25]. Une autre voie prometteuse pour améliorer LDA et GGA consiste à modifier l'interaction intra-atomique de Coulomb par l'approche DFT + U [26, 27]. Dans cette approche, la forte répulsion de Coulomb entre les états 3d et 4f localisés dans les métaux de transitions terres rares est traitée on calcule un terme Hubbard pour l'Hamiltonien Kohn-Sham, où c'est une description plus équilibrée et plus précise de la bande interdite et de la localisation des charges.

Depuis quelques années des études expérimentales approfondies ont été menées sur le composé $\text{Na}_2\text{ZnP}_2\text{O}_7$ pur et dopées par des métaux de transition et terre rare [28-34]. Ces travaux sont basés sur les propriétés structurales (XRD), spectroscopiques (des spectres IR et Raman), les spectres d'absorption/émission optique et les propriétés de photoluminescence avec certaines quantités thermodynamiques. À notre connaissance, il manque une étude théorique complète utilisant la théorie fonctionnelle de la densité (DFT) pour comprendre les propriétés du matériau. Outre ces propriétés précitées, nous allons étudier au cours de cette thèse, les propriétés structurel, stabilités, électroniques et optiques, de composés de $\text{Na}_2\text{ZnP}_2\text{O}_7$ pur et dopées par des métaux de transition et terre rare. La

Introduction générale

connaissance de tous ces paramètres, facilite la compréhension des différentes propriétés de ces composés et augmente ainsi leurs potentialités d'applications technologiques.

En raison de l'intérêt porté sur le composé $\text{Na}_2\text{ZnP}_2\text{O}_7$ diphosphates pur et dopées le travail présenté dans cette thèse s'inscrit dans une optique d'élargissement et de développement des connaissances concernant les propriétés physiques de ce composé par deux approches expérimentales et théoriques. Expérimentalement, au premier lieu notre étude est consacrée à la synthèse et caractérisation du composé $\text{Na}_2\text{ZnP}_2\text{O}_7$ diphosphates pur, Théoriquement, les propriétés électroniques (gap optique, la densité d'états et la nature des liaisons) et optiques (fonctions diélectriques, coefficient d'absorption, l'indice de réfraction) seront calculées par la méthode DFT.

Notre thèse est scindée en quatre chapitres distincts :

Le premier chapitre, nous aborderons une présentation générale bibliographique afin de définir le contexte de l'étude menée dans le cadre de cette thèse. Nous commencerons par présenter les matériaux phosphates pur et puis les matériaux diphosphates en particulier : leurs propriétés et performances, leurs structures cristallines ainsi que leurs applications.

Le second chapitre est dédié à l'élaboration des monocristaux par la méthode de traitement thermique du composé diphosphate $\text{Na}_2\text{ZnP}_2\text{O}_7$ pur. Pour clore ce chapitre, l'analyse des propriétés structurales, spectroscopiques sera présentée.

Le troisième chapitre est consacré aux techniques ab initio qui ont permis la mise en place de cette thèse. Nous rappelons le développement des méthodes de calculs de structure électronique et nous exposons les fondements de la DFT.

Le dernier chapitre est consacré à la présentation des résultats de nos calculs concernant les propriétés structurales, électroniques, magnétiques et optiques, leurs interprétations ainsi qu'une comparaison avec certains travaux théoriques et expérimentaux disponibles.

La conclusion générale reviendra sur les résultats les plus saillants acquis de ce travail. Elle sera complétée par un aperçu sur les perspectives à envisager.

Références

- [1] K. Biswas and M.-H. Du, *Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys.*, 2012, 86, 014102.
- [2] M.-H. Du and K. Biswas, *J. Lumin.*, 2013, 143, 710.
- [3] J. Zhang, X. Wu, J. Zhu, Q. Ren, *Opt. Commun.* 332 (2014) 223–226.
- [4] G.R. Dillip, P. Mohan Kumar, B. Deva Prasad Raju, S.J. Dhoble, *J. Lumin.* 134 (2013) 333–338.
- [5] M. Beltaif, M. Dammak, M. Megdiche, K. Guidara, *J. Lumin.* 177 (2016) 373–379.
- [6] M.A. Hassairi, A. Garrido Hernandez, T. Kallel, M. Dammak, D. Zambon, G. Chadeyron, A. Potdevin, D. Boyer, R. Mahiou, *J. Lumin.* 170 (2016) 200–206.
- [7] M. Fhoula, M. Dammak, *Journal of luminescence* 223 (2020) 117193.
- [8] M. Hassairi, M. Dammak, D. Zambon, G. Chadeyron, R. Mahiou, *Journal of luminescence* 181 (2017) 393-399.
- [9] Z. Yahiaoui, M. Hassairi, M. Dammak, *Journal of Electronic Materials* 46 (2017) 4765 4773.
- [10] M.G. Brik, I. Sildos, V. Kiisk, *Journal of Luminescence.*, 131 (2011) 396–403.
- [11] P. Su, C.-G. Ma, M.G. Brik, A.M. Srivastava, *Optical Materials*, Volume 79, 2018, Pages 129-136, ISSN 0925-3467.
- [12] A. A. Setlur, R. J. Lyons, J. E. Murphy, N. P. Kumar, and M. S. Kishore, *ECS J. Solid State Sci. Tech.* 2, R3059 (2013).
- [13] N. J. Cherepy, S. A. Payne, S. J. Asztalos, G. Hull, J. D. Kuntz, T. Niedermayr, S. Pimputkar, J. J. Roberts, R. D. Sanner, T. M. Tillotson, E. van Loef, C. M. Wilson, K. S. Shah, U. N. Roy, R. Hawrami, A. Burger, L. A. Boatner, W. -S. Choong, and W. W. Moses, *IEEE Trans. Nucl. Sci.*, 56, 873 (2009).
- [14] M. G. Brik, S. J. Camardello, and A. M. Srivastava, *ECS J. Solid State Sci. Tech.*, 4, R39 (2015).
- [15] J. McKittrick, M. E. Hannah, A. Piquette, J. K. Han, J. I. Choi, M. Anc, M. Galvez, H. Lugauer, J. B. Talbot, and K. C. Mishra, *ECS J. Solid State Sci. Tech.* 2, R3119 (2013).
- [16] P. W. M. Jacobs, *J. Phys. Chem. Sol.*, 52, 35 (1991).
- [17] A. Ranfagni, D. Mugnai, M. Bacci, G. Viliani, and M. P. Fontana, *Adv. Phys.*, 32, b823 (1983).
- [18] Mao-Hua Du 2016 *ECS J. Solid State Sci. Technol.* 5 R3007.
- [19] R. O. Jones and O. Gunnarsson, *Rev. Mod. Phys.*, 61, 689 (1989).

Introduction générale

- [20] J.P. Perdew, A. Zunger, Phys. Rev. B 23 (1981) 5048.
- [21] J.P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof, Phys. Rev. Lett. 77 (1996) 3865.
- [22] L. Petit, A. Svane, Z. Szotek, W.M. Temmerman, Phys. Rev. B 72 (2005) 205118.
- [23] A. Svane, W.M. Temmerman, Z. Szotek, L. Petit, P. Strange, H. Winter, Phys. Rev. B 62 (2000) 13394.
- [24] I.D. Prodan, G.E. Scuseria, R.L. Martin, Phys. Rev. B 76 (2007) 033101.
- [25] I. Prodan, G. Scuseria, J. Sordo, K. Kudin, R. Martin, J. Chem. Phys. 123 (2005) 014703.
- [26] S.L. Dudarev, D.N. Manh, A.P. Sutton, Philos. Mag. B 75 (1997) 613.
- [27] S.L. Dudarev, G.A. Botton, S.Y. Savrasov, C.J. Humphreys, A.P. Sutton, Phys. Rev. B 57 (1998) 1505.
- [28] A.M. Bhake, G.D. Zade, Govind B. Nair, S.J. Dhoble, Int. J. Lumin. Appl. 5 (2015) 224–228.
- [29] L. Guerbous, L. Gacem, Acta Phys. Pol. A 122 (2012) 535–538.
- [30] B. Vijaya Kumar, M. Vithal, Physica B 407 (2012) 2094–2099.
- [31] L. Gacem, A. Artemenko, D. Ouadjaout, J.P. Chaminade, A. Garcia, M. Pollet, O. Viraphong, Solid State Sci. 11 (2009) 1854–1860.
- [32] A. Amara, L. Gacem, A. Gueddim, R. Belbal, M.T. Soltani, L. Guerbous, Phys. B: Cond. Matter 545 (2018) 408–412.
- [33] Li K, Liang S, Lian H, Shang M, Xing B, Lin. J Mater Chem C. 2016;4(16):3443-3453.
- [34] Huang Q, Hwu SJ. Inorg Chem. 1998;37(22):5869-5874.

Chapitre I: Etude Bibliographique

I. Introduction

L'époque de la pierre, du cuivre, du bronze et du fer sont toutes des étapes essentielles où les créateurs, s'en remettant à la maîtrise d'un matériau, ont offert à nos prédécesseurs de nouvelles armes et/ou en conséquence de nouvelles structures sociales et politiques. Ainsi le vingtième siècle a été l'âge de l'aluminium, bien que découvert au tout début du XIX siècle, et celui du silicium, tous deux à la base de révolutions technologiques dans les domaines tels que les transports, les télécommunications, l'informatique et la santé. Les matériaux rythment ainsi l'évolution technique et sociale de l'humanité. Aussi le concept de matériaux est-il un concept charnière entre le monde de la connaissance et le monde productif, entre la recherche et l'industrie. Bien que dans l'histoire géologique des matériaux phosphates montrent qu'ils existent depuis plusieurs millions d'années [1]. Ces composés remarquablement stables ont conduit les chercheurs à les synthétiser purs, à étudier leurs propriétés physiques et par la suite trouver des applications. Dans ce chapitre on va présenter une étude bibliographique concernant les matériaux phosphates et puis on focalise sur le matériau diphosphate $\text{Na}_2\text{ZnP}_2\text{O}_7$, leurs structures cristallines, leurs propriétés ainsi que leurs applications.

II. Phosphates

Les phosphates sont des composés qui contiennent des oxydations de phosphore, allant du simple groupe orthophosphate aux anions condensés en chaîne, en anneau et en réseau. On connaît également des oxyanions de phosphore dans des états d'oxydation inférieurs. Un très grand nombre de phosphates solides ont été préparés ou trouvés sous forme de minéraux en état brute. Leur diversité est due aux variations dans les espèces de phosphate, le grand nombre de cations auxquels ils peuvent être coordonnés [2, 3].

Les structures phosphates sont généralement rigides, résistantes aux attaques chimiques et (lorsqu'elles sont anhydres) insolubles et thermiquement stables. Cela conduit à certaines applications comme hôtes d'immobilisation de déchets nucléaires ou matériaux à expansion thermique négative. De nombreux hôtes phosphatés solides permettent la diffusion d'espèces hors cadre, ce qui conduit à des utilisations potentielles comme échangeurs et conducteurs d'ions, et comme catalyseurs microporeux. Les anions phosphates n'absorbent pas de manière significative dans la région UV-Vis,

Etude Bibliographique

de sorte que les phosphates solides peuvent également être utilisés comme matériaux optiques tels que les verres, les phosphores, les milieux non linéaires et les lasers. Les phosphates solides constituent de nombreux minéraux, notamment l'apatite, que l'on trouve également dans les organismes vivants en tant que composants rigides tels que les os et les dents. Les dépôts de phosphorite amorphe sont des sources importantes d'engrais phosphatés. Anions phosphates Les phosphates solides sont commodément classés en fonction des anions qu'ils contiennent [4]. Dans la section suivante, nous montrerons quelques-uns des principaux types de composés phosphatés.

II.1. Orthophosphates

Le groupe orthophosphate, PO_4^{3-} (souvent abrégé en "phosphate") est l'oxyanion du phosphore le plus répandu. Dans les orthophosphates solides, les quatre atomes d'oxygène sont généralement coordonnés à des cations, ce qui donne lieu à une structure tridimensionnelle fortement liée, bien que des structures en couches ou en chaînes puissent parfois apparaître [5]. La figure I.1 montre que la liaison covalente dans l'anion tétraédrique PO_4^{3-} peut être décrite comme la moyenne de quatre hybrides de résonance tels que ceux de la figure I.1.a, donnant la structure moyenne de la figure I.1.b avec une symétrie tétraédrique (Td). Ces deux vues de la liaison illustrent des caractéristiques importantes de la cristallographie des phosphates. La figure I.1. Montre que jusqu'à trois liaisons covalentes (P)O-X peuvent être formées avec les éléments de haute valence X, notamment PV dans les phosphates condensés, tandis que la figure I.1.b montre que les quatre atomes d'oxygène sont également impliqués dans une liaison principalement ionique dans les orthophosphates métalliques. Dans les phosphates ioniques, les liaisons terminales P=O et P-O au sein du même groupe tétraédrique sont équivalentes et sont renforcées par le chevauchement $\text{P} : 3d\pi\text{-O} : 2p\pi$.

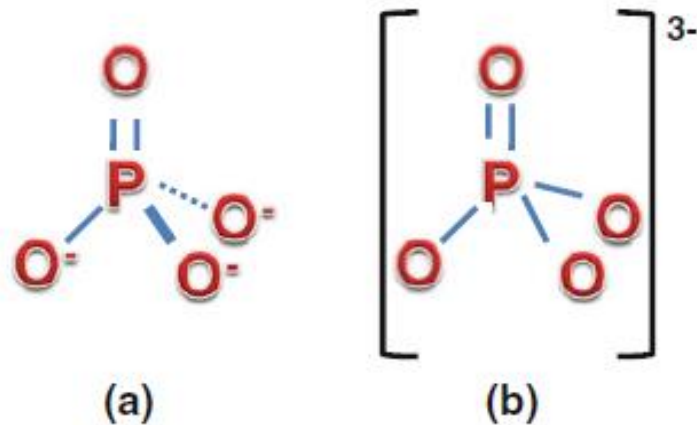


Fig. I.1: Exemple de fenêtres d'énergies avec un état semi-cœur [5].

Les orthophosphates se présentent sous diverses formes. La variété structurale résulte du grand nombre de cations qui forment des orthophosphates stables et de l'incorporation de molécules supplémentaires, notamment l'eau, ou d'anions. Pratiquement tous les éléments métalliques forment un orthophosphate, parfois dans une variété d'états d'oxydation, par exemple, de V-II à V-V dans $\text{NaV}^{\text{II}}\text{V}_2^{\text{III}}(\text{PO}_4)_3$, $\text{V}^{\text{III}}\text{PO}_4$, $\text{V}^{\text{IV}}\text{O}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ et $\text{V}^{\text{V}}\text{OPO}_4$. Le premier composé est l'un des nombreux orthophosphates de valence mixte.

II.2. Polyphosphates

En reliant les tétraèdres de phosphate en chaînes par deux sommets, on obtient des anions polyphosphates, $\text{P}_n\text{O}_{3n+1}^{(n+2)-}$, également connus sous le nom d'oligophosphates [6]. Des chaînes finies contenant jusqu'à six tétraèdres ont été trouvées à l'état solide. Elles deviennent moins fréquentes avec l'augmentation de n . Un grand nombre de triphosphates anhydres et hydratés ont été caractérisés, y compris des structures contenant les anions mono et dihydrogènes-triphosphate. Seuls les groupes phosphates terminaux sont protonés, en tant que pontage $\text{OP}(\text{O}_2\text{H})\text{O}^-$ ont des valeurs de pK_a faibles. Les triphosphates stratifiés $\text{MH}_2\text{P}_3\text{O}_{10} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ($\text{M} = \text{Al}, \text{Cr}, \text{Mn}, \text{Fe}$) sont des hôtes d'intercalation. Les tétraphosphates sont moins fréquents que les triphosphates et les exemples les mieux définis sont les matériaux cristallins et anhydres.

II.3. Ultraphosphates

Les anions ultraphosphates possibles contenant tétraèdres à deux connexions (x) et de trois connexions (y) ont une stœchiométrie $P_{x+y} O_{3x+5y/2}^{x-}$. Tous les anions observés ont $y = 2$, et peuvent donc être écrits $P_n O_{3n+1}^{(n+2)-}$, où $n = 4, 5, 6$ et 8 . Les ultraphosphates solides sont anhydres, car les ponts P-O-P entre les tétraèdres de phosphate à trois liaisons sont sensibles à l'hydrolyse [7]. Le potentiel des ultraphosphates de lanthanides MP_5O_{14} comme matériaux de laser a poussé l'exploration de la science des matériaux des ultraphosphates. La liste des ultraphosphates caractérisés est la suivante : MP_4O_{11} ($M = Mg, Ca, Mn, Co, Ni, Cu, Zn$), MP_5O_{14} ($M = \text{Lanthanide}, Y, Bi$), $NiHP_5O_{14}$, $M_2P_6O_{17}$ ($M = Ca, Cd, Sr$), $(UO_2)_2P_6O_{17}$, $(TaO_2)_4P_6O_{17}$, et $Na_3MP_8O_{23}$ ($M = Al, V, Cr, Fe, Ga$). Les structures de ces anions varient des anions discrets aux rubans infinis, aux feuilles et aux structures tridimensionnelles. Les structures MP_4O_{11} contiennent des couches infinies de cycles fusionnés à huit et douze chaînons, mais les structures MP_5O_{11} varient en fonction du rayon du cation et se répartissent en trois types principaux. Les types I ($M = La - Ho, Bi$) et III ($M = Dy - Lu, Y$) contiennent tous deux des rubans infinis, tandis que dans les matériaux de type II ($M = Tb - Lu, Y$), un cadre phosphate tridimensionnel complexe est formé. Un polymorphe unique de CeP_5O_{11} contient des anions de feuillets infinis. Des feuilles de cycles fusionnés à 14 chaînons sont trouvées dans les composés $M_2P_6O_{17}$, tandis que $UO_2P_6O_{17}$ contient un réseau anionique tridimensionnel infini. La structure $Na_3MP_8O_{23}$ contient l'unique anion phosphate en cage $P_8O_{23}^{6-}$ (6), qui présente un axe de symétrie triple. C'est le seul anion ultraphosphate moléculaire connu à avoir été caractérisé. Le pentoxyde de phosphore peut être considéré comme un ultraphosphate neutre contenant seulement tétraèdres de phosphate à trois liaisons. Deux formes étendues de P_2O_5 sont connues, l'une contenant des feuillets infinis, l'autre un cadre tridimensionnel.

II.4. Diphosphates

L'anion diphosphate $P_2O_7^{4-}$ (également appelé pyrophosphate) est l'anion polyphosphate le plus simple et se trouve dans de nombreux solides. Les variations de composition et de structure sont similaires à celles décrites ci-dessus pour les orthophosphates. La liaison et la géométrie du groupe $Ob-PO_3$ ($Ob = \text{oxygène de pontage}$) sont très similaires à celles du groupe $(H)O-PO_3$. Les distances P-Ob sont comprises entre 1,58 et 1,64 Å, alors que la distance moyenne P-Ot rapportée pour 17

Etude Bibliographique

diphosphates est de 1,512 Å. Les angles P-O-P sont compris entre 120 et 160°. Les valeurs exceptionnellement élevées sont le résultat d'un désordre de l'atome d'oxygène de pontage, notamment dans les groupes diphosphate " linéaires ", Centro symétriques présents dans les structures de diphosphate de métal de transition de type thortveitite, $M_2P_2O_7$. Le désordre est mis en évidence par des distances P-Ob et des angles Ob-P-Ot anormaux, et une grande amplitude de vibration thermique pour l'oxygène de pontage. Un affinement minutieux de $Mn_2P_2O_7$ à l'aide de données de diffraction de rayons X monocristallins et Powder neutron diffraction data montre que les oxygènes de pontage se trouvent à 0,2Å de part et d'autre du centre d'inversion, ce qui donne un angle P-O-P de 166°, en meilleur accord avec les groupes diphosphates bien ordonnés. En général, les liaisons P-O-P apparemment linéaires dans les phosphates condensés proviennent d'un tel désordre et ne reflètent pas une géométrie stable [8]. L'oxygène de pontage est de très faible basicité et ne se coordonne pas, même avec des cations très chargés. Il s'agit d'une caractéristique universelle de la science des phosphates condensés.

III. $Na_2ZnP_2O_7$ matériau diphosphate

A notre meilleure connaissance, Mailing et *al* ont été les premiers à travailler sur le diagramme de phases du système $Na_4P_2O_7$ - $Zn_2P_2O_7$ en identifiant et indexant la phase $Na_2ZnP_2O_7$ [9]. Erragh et *al* ont suggéré des structures cristallines pour $Na_2ZnP_2O_7$ [10]. Les matériaux diphosphates en raison de leur diversité structurale, ils sont les matrices hôtes de prédilection pour les ions luminescents, métaux de transition et terre rare. Ils mènent à un grand nombre d'applications optiques et industriel. Amplificateur, laser, upconversion, stockage des données, luminophores, scintillateurs pour la détection des particules gamma et des Rayons X [11-15]. De nouveaux matériaux comportant des propriétés optiques appropriées peuvent être sélectionnés.

III.1. Aspects structuraux

Des monocristaux en forme de plaquettes faites l'objet de cette thèse dans sa partie expérimentale. L'un d'entre eux a été étudié sur film par les techniques Laüe, Weissenberg et Buerger. La symétrie de la maille est quadratique dans une classe de Laüe $4/mnm$. Le matériau diphosphate $Na_2ZnP_2O_7$ pur cristallise dans sa structure quadratique avec deux différentes types de maille : petite

Etude Bibliographique

maille (PM) et grand maille (GM) [16], les paramètres de chaque maille sont présentés dans le tableau I.1.

Formule	$\text{Na}_2\text{ZnP}_2\text{O}_7$ (PM)		$\text{Na}_2\text{ZnP}_2\text{O}_7$ (GM)
Symétrie	Quadratique		Quadratique
Groupe d'espace	$P4_2/mmm$		$P4_2/n$
Paramètres de maille	$a= b = 7,656 \text{ \AA}$		$a= b = 21,771 \text{ \AA}$
	$C= 10,233 \text{ \AA}$		$C= 10,285 \text{ \AA}$
Volume	$599,80 \text{ \AA}^3$		$4874,8 \text{ \AA}^3$
Densité	$3,16 \text{ mg/m}^3$		$3,12 \text{ mg/m}^3$
Les positions atomiques			
Atome	x/a	y/b	z/c
$\text{Na}_2\text{ZnP}_2\text{O}_7$ (PM)			
Na(1)	0.8002	0.1998	0.5
Na(2)	0.8524	0.1476	0
Zn	0.5	0	0.25
P	0.1371	0.1371	0.2857
O(1)	0	0	0.3444
O(2)	0.1379	0.1379	0.1418
O(3)	0.3028	0.0829	0.3515
$\text{Na}_2\text{ZnP}_2\text{O}_7$ (GM)			
Na(1)	0.3589	0.3589	0
Na(2)	0.3024	0.3024	0.5
Zn	0	0.5	0.25
P	0.1364	0.1364	0.2117
O(1)	0	0	0.0157
O(2)	0.1353	0.1353	0.3567
O(3)	0.0773	0.3028	0.1484

Tableau I.1: Caractérisations cristallographiques de $\text{Na}_2\text{ZnP}_2\text{O}_7$ [16].

III.1.1 Na₂ZnP₂O₇ petite maille (PM)

De 12671 réflexions enregistrées ($I > 2\sigma$), on peut sélectionner 2122 réflexions d'intensité remarquable. La résolution structurale de Na₂ZnP₂O₇ est d'abord effectuée en utilisant un "petit maillage" PM compatible uniquement avec les points forts du réseau réciproque. Ensuite, en proposant un modèle structural qui prend en compte la totalité des réflexions observées (12671 réflexions). On peut noter cependant que les réflexions compatibles avec le modèle de la petite maille PM [10] peuvent se déduire de celles compatibles avec la grande maille GM [16] selon des relations simples (figure I.2) :

$$h_1 = \frac{h_2 - k_2}{4} ; k_1 = \frac{h_2 + k_2}{4}, l_1 = l_2 \quad (\text{I.1})$$

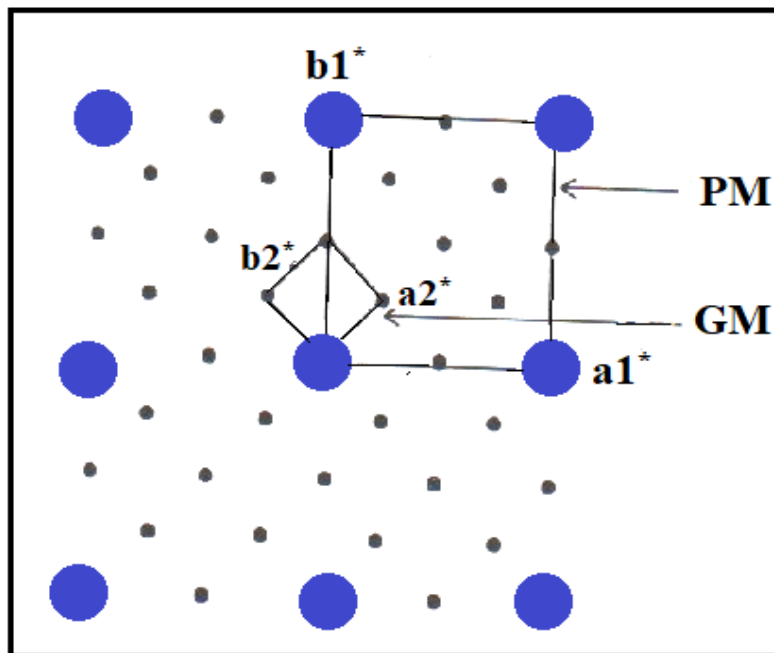


Figure I.2: Représentation schématique du plan réciproque $(hkl)^*$ ($l=1, 2, \dots$) [16].

Etude Bibliographique

Les données cristallographiques de $\text{Na}_2\text{ZnP}_2\text{O}_7$ petite maille sont données par le tableau I.2 :

formule chimique	$\text{Na}_2\text{ZnP}_2\text{O}_7$
Symétrie	tétraгонаle
Groupe d'espace	$\text{P4}_2/\text{mnm}$
a	7,685 Å
c	10,265 Å
Densité calculée	3,13 g /cm ³
Densité expérimentale	3,12 g /cm ³

Tableau I.2: Caractéristiques cristallographiques de PM- $\text{Na}_2\text{ZnP}_2\text{O}_7$.

III.1.1 Présentation de la structure $\text{Na}_2\text{ZnP}_2\text{O}_7$

III.1.1.1 Groupement [P_2O_7]

On sache que le groupe [P_2O_7] est l'identité anionique fondamentale dans tous les composé diphosphates [17]. L'entité [P_2O_7] est formée de deux tétraèdres [PO_4] qui mettent en commun un oxygène pontant O_1 dans la configuration représentée sur la figure I.3. On peut remarquer essentiellement que la distance phosphore-oxygène pontant ($\text{P}-\text{O}_1$) est supérieure à toutes les distances phosphore-oxygènes terminales ($\text{P}-\text{O}_2$ et $\text{P}-\text{O}_3$). Les distances interatomiques et les angles O-P-O sont présentés au tableau I.3.

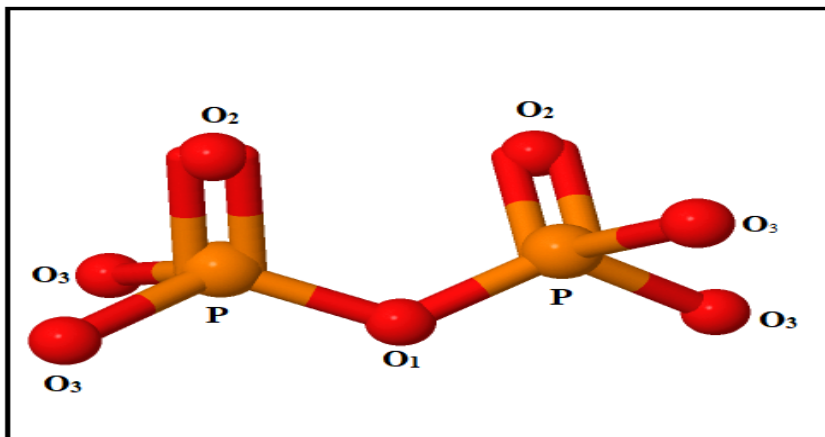


Figure I.3: Représentation du groupement [P_2O_7] [17].

Les distances inter-atomiques (Å)	
P1-O2	1.4786
P1-O3	1.5010
P1-O3	1.5010
P1-O1	1.6078
les angles O-P-O (degré)	
O1-P1-O3	101.848
O1-P2-O2	112.369
O2-P1-O3	116.618

Tableau I.3: les distances interatomiques et les angles dans le tétraèdre [PO₄] [18].

III.1.2 Coordinance du zinc

À partir de la figure I-4 on peut remarquer que les atomes de zinc sont localisés à l'intérieur du tétraèdre [ZnO₄]. La distance entre les atomes de Zn et celle d'oxygène O est égale à 1,925 Å et chaque tétraèdre est connecté à quatre groupes de [P₂O₇], de plus, ils partagent avec quatre sommets d'oxygène (O₃). L'entité [ZnP₂O₇] formée croît dans le plan (xOy) pour former une plaque. Dans cette feuille, les unités [ZnP₂O₇] sont liées à quatre autres unités identiques par regroupement des sommets. Les couches voisines sont produites par le plan de glissement c, formant ainsi l'ossature structurale de ce phosphate (Figure I.4) [19].

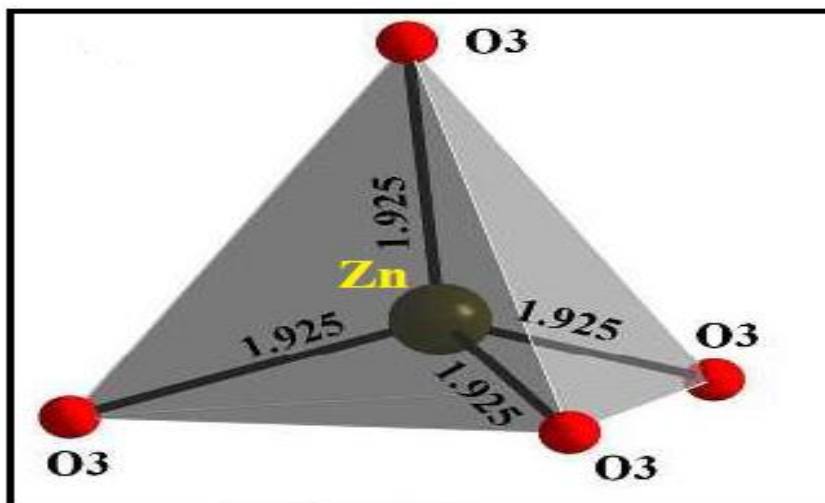


Figure I.4: Représentation d'un tétraèdre de zinc [19].

Etude Bibliographique

Ce type de structure en feuillets, souvent rencontré dans plusieurs diphosphates de formules $M^I_2M^{II}P_2O_7$, confère à ces matériaux des propriétés de clivage perpendiculairement à la direction cristallographique c.

III.1.3 Coordinance du sodium

Les atomes de sodium occupent l'espace inter-feuillets (figure I.5) et sont localisés dans des polyèdres à huit sommets. Les distances sodium-oxygène varient de 2,34 à 2,73 Å [20]. On peut remarquer l'existence de deux types de distances sodium-sodium. La première égale à 3,067 Å (Na_1-Na_1) : elle sépare deux atomes de sodium situés dans des polyèdres partageant une face commune (figure I.5). En revanche, les polyèdres qui mettent une arête en commun (figure I-5) contiennent les atomes de sodium (Na_2) distants de 4,285 Å l'un de l'autre.

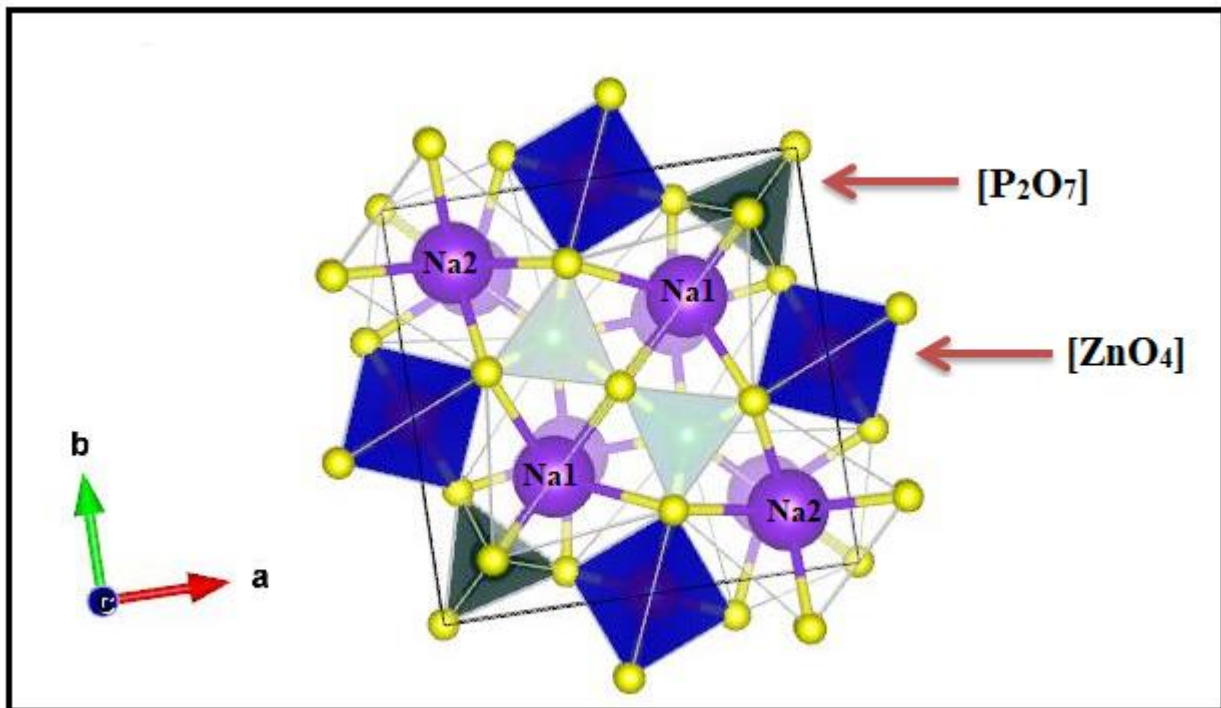


Figure I.5: Projection d'un feuillet $[ZnP_2O_7]$ sur le plan (xOy) [20].

IV. Conclusion

Des améliorations considérables dans le domaine des matériaux luminescents ont été apportées par l'introduction d'ions de métaux de transition et de lanthanides comme activateurs. Les ions employés dans le dopage possèdent un comportement optique unique lorsqu'ils sont dopés dans des matériaux et ont ouvert la voie au développement d'amplificateurs optiques et de phosphores. Ils sont utilisés pour différentes applications telles que les phosphores pour les lampes, les écrans de télévision couleur, les dispositifs à longue durée de vie, les hôtes laser, les scintillateurs et les pigments.

Références

- [1] W.O. Milligan, D. F. Milligan, *Inorg.ChimActa.* 70 (1983) 133.
- [2] D.E.C. Corbridge, *The Structural Chemistry of Phosphorus* (Elsevier, Amsterdam, 1974).
- [3] T. Kanazawa, *Inorganic Phosphate Materials, Materials Science Monographs*, vol. 52 (Elsevier, Amsterdam, 1989).
- [4] G.R. Dillip, P. Mohan Kumar, B. Deva Prasad Raju, S.J. Dhoble, *J. Lumin.* 134 (2013) 333–338.
- [5] Hausen H (1929) *Acta Acad Abo Ser B: Mat Phys Mat Natur Teknik* 5:62.
- [6] J.P. Attfield, *Phosphates: Solid State Chemistry, Encyclopedia of Inorganic Chemistry*, 2nd edn. (2006), pp. 1–52.
- [7] Bagieu-Beucher, M., & Tranqui, D. (1970). Les ultraphosphates de terres rares et d'yttrium du type TP_5O_{14} . *Bulletin de Minéralogie*, 93(5), 505-508.
- [8] N. V. Borissova, M. M. Pivovarov, V. M. Ushakov, and M. M. Schultz, *J. Chem. Thermodynamics* 1996, 28, 115-124.
- [9] J. Majling, S. Palco, F. Hanic and J. Petrovic, *Chem. Zvesti.* 28 (3) (1974) 294-297.
- [10] F. Erragh, A. Boukhari, A. Sadel and E. M. Holt, *Acta Cryst. C*54 (1998) 1373-1376.
- [11] D.W. Hewak, *Curr. Opin. Solid State Mater. Sci.* 5 (6) (2001) 469–470.
- [12] D. Ehrt, *J. Non-Cryst. Solids* 348 (2004) 22–29.
- [13] J.S. Neal, L.A. Boatner, D. Wisniewski, J.O. Ramey, *Proc. SPIE* 6706 (2007).
- [14] G. Blasse, B.C. Grabmaier, *Luminescent Materials*, Springer-Verlag, Berlin, 1994
- [15] M.T. Averbuch-Pouchot, A. Durif, Editors. *Topics in Phosphate Chemistry.* (1996).
- [16] I. Belharouak, P. Gravereau, C. Parent, J.P. Chaminade, E. Lebraud, G. Le Flem, *J. Solid State Chem.* 152 (2000) 466–473.
- [17] Majling, J., Palco, S., Hanic, F., *J. Chemical Papers*, 28(3) (1974), 294-297.
- [18] F. Erragh, A. Boukhari, A. Sadel, E.M. Holt, *J. Acta Crystallogr. Sect. C Cryst. Struct. Commun.* 54 (1998) 1373–1376.
- [19] M.T. Averbuch-Pouchot and A. Durif, *J. Solid State Chem*, 49 (1983) 341-352.
- [20] I. Belharouak, *Thèse de l'Université de Bordeaux 1*, N° 2110, (1999).

**Chapitre II : Résultats de synthèse et
caractérisation du diphosphate pur
 $\text{Na}_2\text{ZnP}_2\text{O}_7$**

I. Introduction

Dans ce chapitre on va présenter la partie expérimentale de notre travail. Le processus de préparation des échantillons de diphosphate $\text{Na}_2\text{ZnP}_2\text{O}_7$ pur, dans un premier temps, abordés. Nous évoquons par la suite l'identification de ce composé. Des analyses ont été réalisées sur les produits obtenus telles que l'analyse des phases cristallisées par diffraction de rayons X, et l'analyse des groupements anioniques par spectroscopie vibrationnelle (IR) et spectroscopie Raman. Dans le cadre de cette étude, nous allons confronter aux diphosphates : $\text{Na}_2\text{ZnP}_2\text{O}_7$ comme des matériaux hôtes pour les activateurs, dans sa structure tétragonale.

II. Synthèse des produits

Il existe différentes techniques de synthèse de produit de diphosphates $\text{Na}_2\text{ZnP}_2\text{O}_7$. Parmi les méthodologies de synthèse les plus connues du composé diphosphate hôte $\text{Na}_2\text{ZnP}_2\text{O}_7$ ont été réalisées par la méthode conventionnelle de réaction à l'état solide et traitement thermique [1, 2]. Pour cela nous avons synthétisé nos échantillons par la technique citée au-dessus avec la méthode du traitement thermique, ceci est basé sur le chauffage du mélange de matières premières à une température élevée (généralement $> 500^\circ\text{C}$) dans un four. Cette opération permet aux atomes ou aux ions de diffuser vers le site de formation du produit [3], et le composé résultant à une bonne stabilité thermique. Dans notre travail nous avons utilisé un four tubulaire Nabertherm est présentée figure II.1. Qui peut fonctionner jusqu'à 1200°C .



Figure II.1: Four électrique tubulaire du type Nabertherm.

II.1. Réactifs de départ

Les réactifs utilisés, précisément les oxydes de métaux de transition, doivent être de hautes puretés pour synthétiser des composés ayant des phases pures. En effet, l'existence des impuretés même avec des faibles pourcentages dans ces oxydes, peut influencer sur les résultats recherchés suite aux interactions pouvant se produire entre ces ions ou des chevauchements de leurs spectres d'émission. Les caractéristiques des produits de base utilisés pour la préparation des composés faisant objet de ce travail sont données dans le tableau II.1. Les produits de départ, sous forme de poudre, sont d'origine commerciale et présentent des puretés annoncées supérieures à 99 %.

Réactifs	Formule	Marque	Pureté
Oxyde de zinc	ZnO	Sigma-Aldrich	99,99%
Carbonate de sodium	Na_2CO_3	Sigma-Aldrich	99,99%
dihydrogénophosphate d'ammonium	$\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$	Sigma-Aldrich	99,99%

Tableau II.1: Réactifs utilisés.

II.2. Mode opératoire

Les diphosphates peuvent être obtenus par voie solide, en première étape nous commençons par la préparation d'un mélange des proportions stœchiométriques d'oxydes de zinc ZnO et le dihydrogénophosphate de sodium $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ comme réactifs de départ. Les réactifs ont été intimement mélangés par un broyage minutieux pendant environ 1h dans un mortier en agate jusqu'à l'obtention d'un mélange homogène de particules de faible taille, qui faciliteront la cinétique de la réaction. Le mélange est transféré par la suite dans un creuset en porcelaine au départ à température ambiante puis placé dans un four électrique tubulaire programmable avec une vitesse de chauffage égale à $6.65\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ jusqu'à $T = 710\text{ }^\circ\text{C}$. La température et temps de calcination est fixée à $710\text{ }^\circ\text{C}$ pendant 36 heures. Ensuite on fait un refroidissement naturel dans le four jusqu'à température ambiante. Dans ce cas la vapeur d'eau H_2O est formée avant le démarrage de calcination puis dégagée vers l'air, la figure II.2 présente schématiquement les mécanismes intervenant lors de synthèse par le profil thermique de système $\text{Na}_2\text{ZnP}_2\text{O}_7$ à partir du mélange ZnO, Na_2CO_3 et $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$.

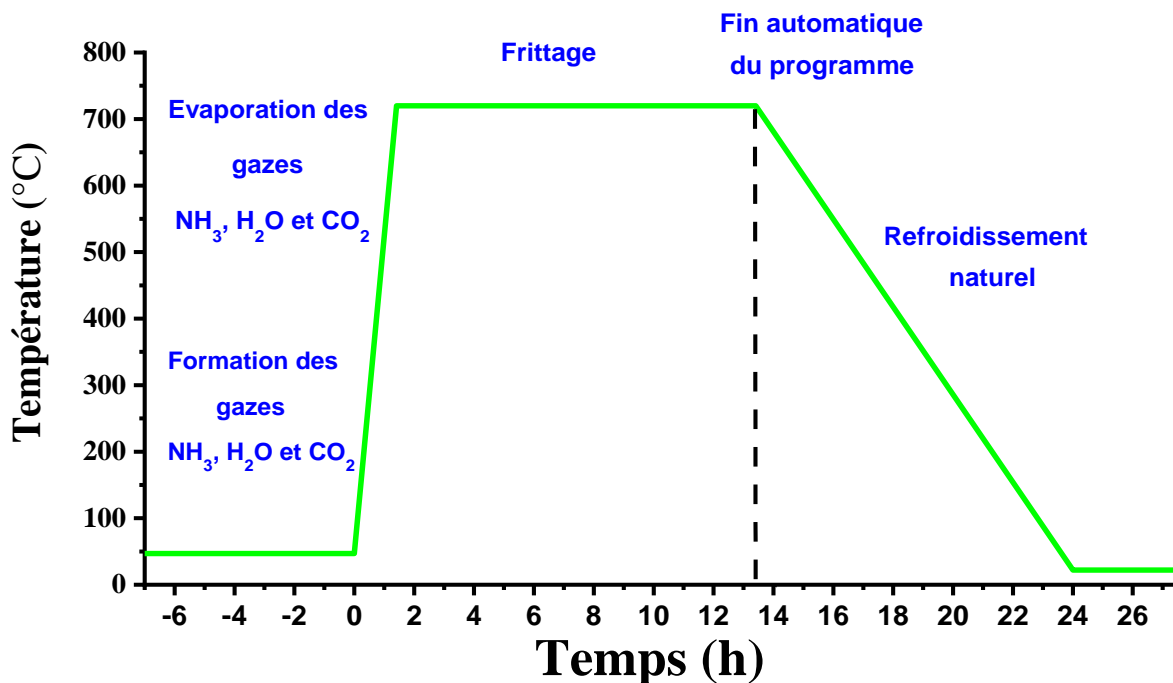


Figure II.2: Profil thermique de system $\text{Na}_2\text{ZnP}_2\text{O}_7$.

Synthèse et caractérisation de diphosphate $\text{Na}_2\text{ZnP}_2\text{O}_7$ pur

Le processus de broyage des produits de départ se fait à l'aide d'un mortier en agate, le mélange des produits se broyé soigneusement avant le traitement thermique, les photographies de cette manipulation sont présentées à la figure II.3. La réaction globale de synthèse est la suivante :

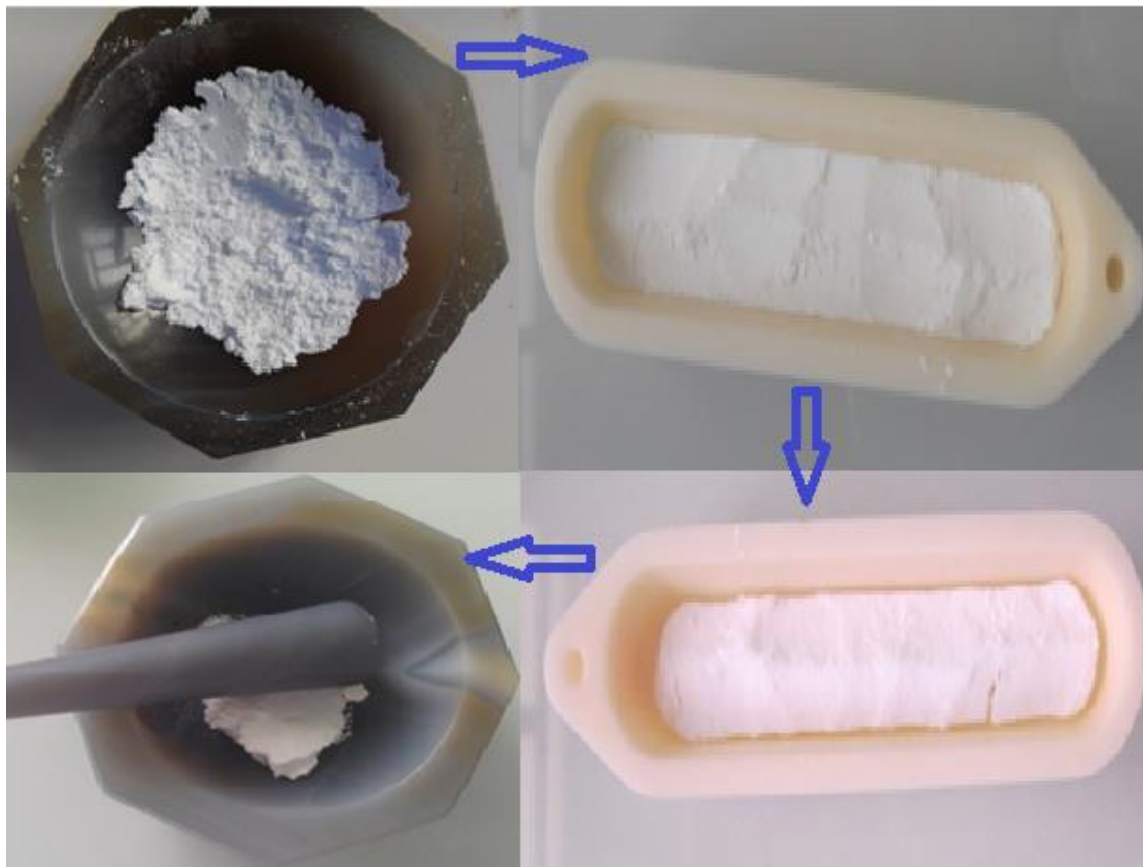
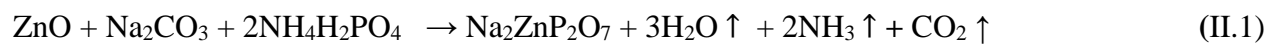


Figure II.3: Photographies du broyage.

III. Caractérisation de $\text{Na}_2\text{ZnP}_2\text{O}_7$ diphosphate

III.1. Diffraction des rayons X

La diffraction des rayons X est une technique utilisée pour déterminer un composé cristallin, elle nous informe aussi sur la pureté d'une phase, la cristallinité et la valeur des paramètres cristallographiques [4]. Pour l'identification rapide des différentes phases cristallines synthétisées, des diffractogrammes des rayons X expérimentaux ont été enregistrés à température ambiante avec la longueur d'onde $K\alpha 1$ du cuivre ($\lambda_{\text{Cu}K\alpha} = 1,54056\text{\AA}$) à l'aide le diffractomètre Phillips X'Pert Pro. Les analyses sont effectuées à température ambiante et dans un domaine angulaire de $15^\circ \leq 2\theta \leq 60^\circ$ avec un pas de 0.02° . Cette analyse a été faite systématiquement pour les produits obtenus après broyage. Après acquisition des données, nous avons obtenu des diffractogrammes dont les pics sont indexés en utilisant le FullProf Suite. Les positions des pics et les phases sont identifiées par comparaison avec les références de la base des données ICDD (International Centre for Diffraction Data) [5]. Les diagrammes de diffraction des rayons X expérimentales et théoriques des échantillons $\text{Na}_2\text{ZnP}_2\text{O}_7$ sont présentés dans les figures II.4.

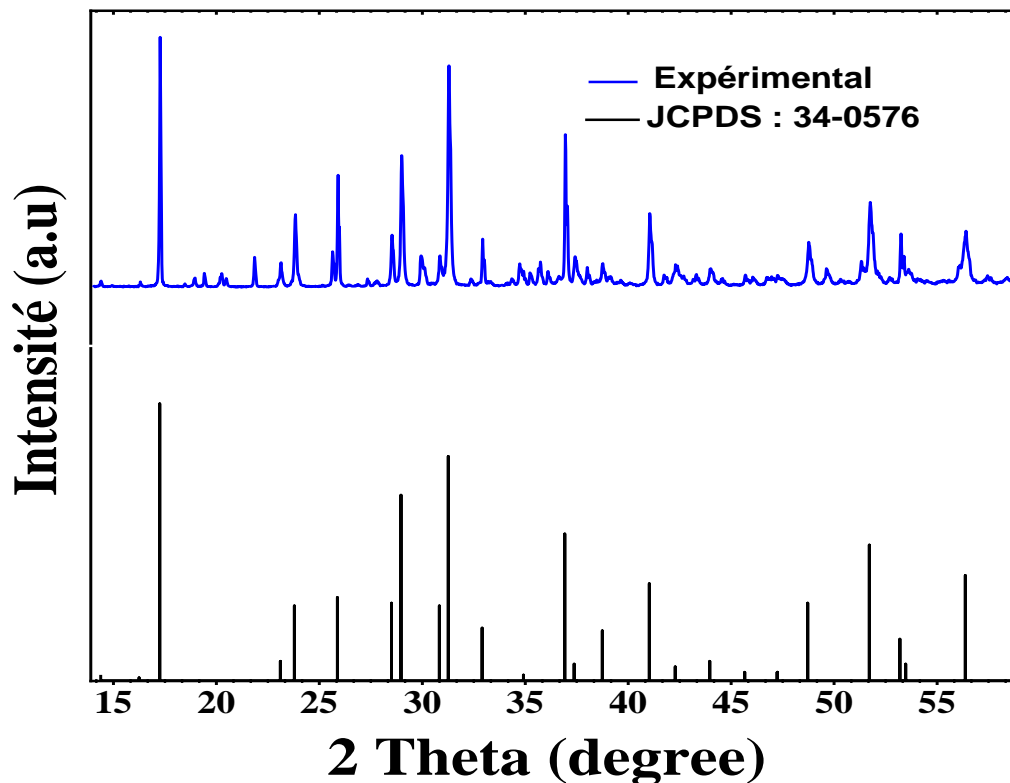


Figure II.4: Diffractogrammes RX expérimental et standard de $\text{Na}_2\text{ZnP}_2\text{O}_7$.

Les diffractogrammes expérimentaux et théoriques sont en bon accord et confirment que les échantillons synthétisés sont formés d'une phase unique de structure tétragonale ayant le groupe d'espace $P4_2/mnm$. Aucune autre phase cristalline n'a été détectée. Tous les pics ont été indexés et identiques selon la fiche PDF 34-0576 de $\text{Na}_2\text{ZnP}_2\text{O}_7$. Les conditions de réflexion pour ce groupe d'espace sont vérifiées ($h0l : h+l = 2n$, $0k0 : k = 2n$, $h00 : h = 2n$, $00l : l = 2n$) [6]. En outre, les paramètres de la maille sont : $a = b = 7.692 \text{ \AA}$, $c = 10.232 \text{ \AA}$ et $V = 605.39 \text{ \AA}^3$ avec $Z = 4$.

III.2. Analyse des groupements anioniques par spectroscopie vibrationnelle

Des études relatives à la spectroscopie infrarouge des polyphosphates ont été réalisées, et montrent que le spectre infrarouge d'un polyphosphate est dominé par les bandes de vibrations du groupement en tétragonale $[\text{PO}_4]^{3-}$ [7-9]. Le spectre infrarouge de l'ion PO_4^{3-} isolé (en solution aqueuse) est caractérisé par quatre modes internes de vibrations notés ν_1 , ν_2 , ν_3 , et ν_4 dont les symétries appartiennent au groupe du tétraèdre (Figure II.5).

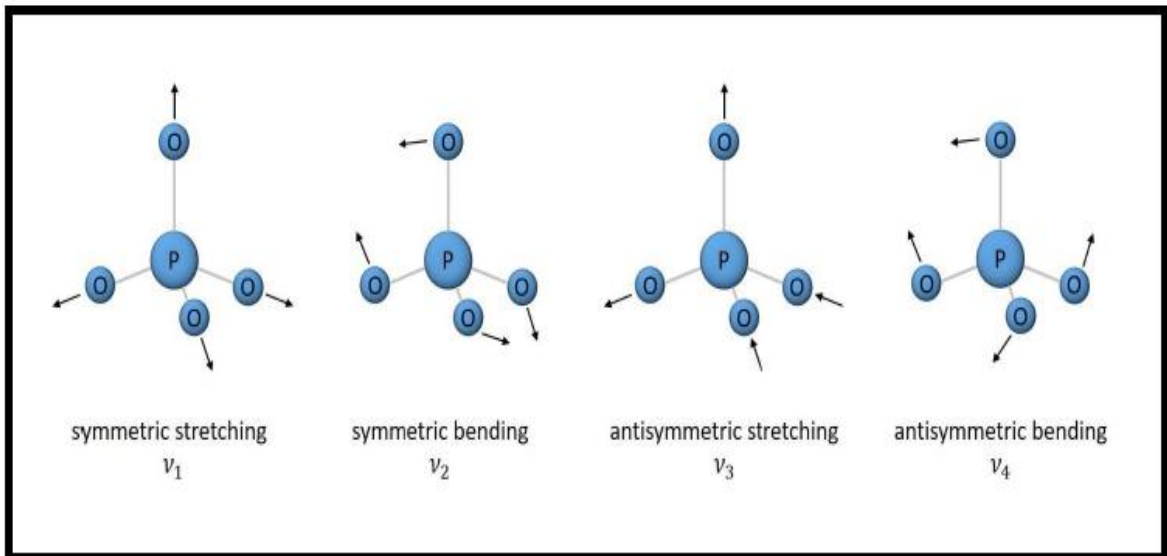


Figure II.5: Modes de vibration dans le tétraèdre PO_4 isolé [10].

Parmi ces modes, deux correspondent à des vibrations de valence, aussi appelées vibrations d'élongations (ou stretching) et les deux autres sont des vibrations de déformation (ou bending). Cependant, la présence d'un centre de symétrie dans l'entité isolée signifie que les bandes actives en infrarouge ne le sont pas en Raman et vice-versa. Par ailleurs, les modes qui sont actifs en infrarouge correspondent aux vibrations asymétriques ν_3 et ν_4 respectivement vers 1017 cm^{-1} et 567 cm^{-1} [11].

Synthèse et caractérisation de diphosphate $\text{Na}_2\text{ZnP}_2\text{O}_7$ pur

En Raman, ils sont de type symétrique (valence ν_1 et déformation ν_2). Toute vibration donne naissance à une bande d'absorption du rayonnement infrarouge à partir de l'instant où il y a modification du moment dipolaire de la liaison. Les nombres d'onde et les attributions associés aux nombres d'onde et les attributions associés aux labels de symétrie sont regroupés dans le tableau II.2.

Nombre d'onde	950-1150 cm^{-1}	970 cm^{-1}	500-650 cm^{-1}	360 cm^{-1}
Label de symétrie	ν_3 (ou T_2)	ν_1 (ou A_1)	ν_4 (ou T_2)	ν_2 (ou E_1)
Type de vibration	Elongation asymétrique	Elongation symétrique	Déformation asymétrique	Déformation asymétrique
Activité	infrarouge	Raman	infrarouge	Raman

Tableau II.2: Bandes de vibration de l'anion PO_4^{3-} et leurs désignations.

III.3. Spectres IR

Nous avons utilisé l'analyse IR pour identifier les composés chimiques et les groupes fonctionnels dans $\text{Na}_2\text{ZnP}_2\text{O}_7$. Dans Figure II.6. On montre le spectre infrarouge du composé $\text{Na}_2\text{ZnP}_2\text{O}_7$. Comme on peut le voir, ce spectre est constitué de nombreuses bandes, la bande située à 1219 cm^{-1} est attribuée au mode (PO_4). Les deux bandes observées à 1182 et 1061 cm^{-1} , sont attribuées respectivement aux modes aux modes $\nu_{\text{as}}(\text{PO}_3)$ et $\nu_{\text{s}}(\text{PO}_3)$. Semblable, les deux autres liaisons fortes situées à 908 et 764 cm^{-1} ont été attribuées aux asymétriques $\nu_{\text{as}}(\text{POP})$ et symétriques $\nu_{\text{s}}(\text{POP})$ des vibrations d'élongation des modes de pontage (P-O-P). De plus, les deux bandes attribuées aux modes $\delta_{\text{as}}(\text{PO}_3)$ et $\delta_{\text{s}}(\text{PO}_3)$ de déformation sont observés à 630 et 530 cm^{-1} , respectivement. La bande attribuée au mode de déformation symétrique $\delta_{\text{s}}(\text{POP})$ est observée près de 521 cm^{-1} . Ce spectre confirme la présence du groupement diphosphate (P_2O_7), qui peut être décrit comme un assemblage des vibrations des groupes PO_3 et des groupes P-O-P [12-14]. Deux autres bandes sont observées à 464 et 499 cm^{-1} , attribuées respectivement aux modes Zn-O [15] et Na-O, respectivement [16]. Toutes ces valeurs sont en accord avec la littérature [17, 18].

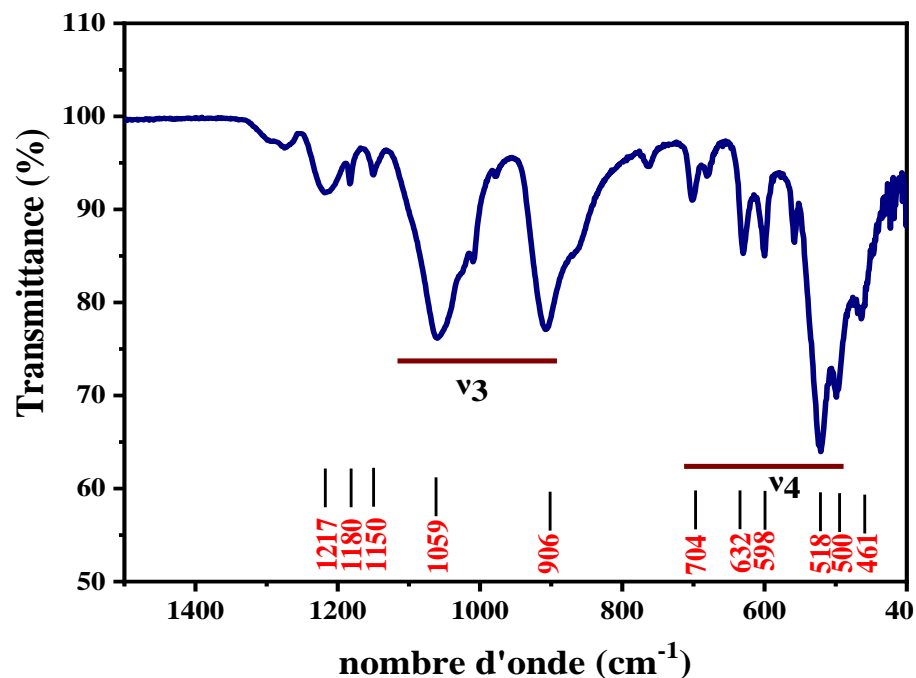


Figure II.6: Spectres IR de $\text{Na}_2\text{ZnP}_2\text{O}_7$.

III.4. Spectres Raman

Le spectre Raman de $\text{Na}_2\text{ZnP}_2\text{O}_7$ est représenté sur la figure II.7. L'ensemble des bandes de vibration correspond à celles de diphosphates dans sa structure tétragonale, les valeurs coïncidentes avec celles trouvées dans la littérature. On observe néanmoins les quatre modes de vibration caractéristiques des groupements PO_4^{3-} , sachant que les composantes $\nu_s(\text{POP})$ sont situées vers 628-722 cm^{-1} , les composantes $\nu_{as}(\text{POP})$ vers 841-846 cm^{-1} , les composantes $\nu_s(\text{PO}_3)$ vers 1021-1079 cm^{-1} et les composantes $\nu_{as}(\text{POP})$ vers 1200-1300 cm^{-1} . La structure envisagée est donc bien interprétée par les spectres Raman. On remarquera aussi que ces spectres pourraient aussi bien être interprétés sur la base de la symétrie C_{2v} de l'ion diphosphate libre.

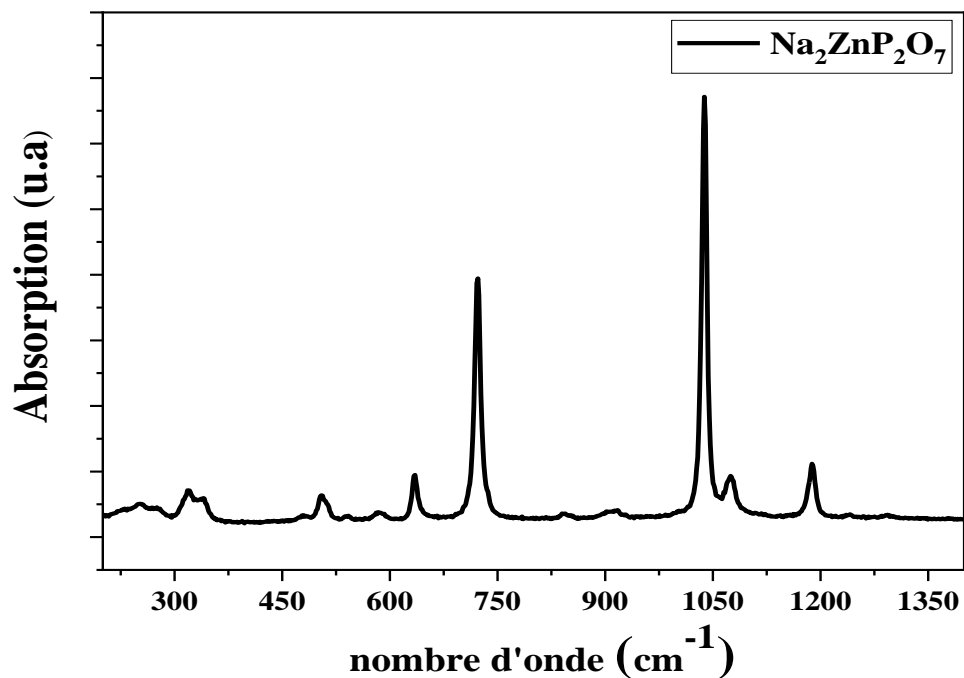


Figure II.7 : Spectres Raman de $\text{Na}_2\text{ZnP}_2\text{O}_7$.

Les valeurs des fréquences des bandes correspondantes sont données dans le tableau II.3.

Vibrations (cm^{-1}) $\text{Na}_2\text{ZnP}_2\text{O}_7$	Intensité	Attributions
275, 289, 390		vibrations de réseau
490	Fine, faible	ν_2 (O-P-O)
590	Fine, moyenne	ν_4 (O-P-O)
652	Fine, forte	ν_4 (O-P-O)
740	Fine, très forte	ν_4 (O-P-O)
930	Fine, faible	ν_1 (P-O)
1050	Fine, très forte	ν_1 (P-O)
1080	Fine, moyenne	ν_1 (P-O)
1200	Fine, forte	ν_1 (P-O)

Tableau II.3: Bandes de vibrations Raman de $\text{Na}_2\text{ZnP}_2\text{O}_7$ [19, 20].

IV. Conclusion

La synthèse des matériaux monocristallins $\text{Na}_2\text{ZnP}_2\text{O}_7$ sous deux formes monocristaux et poudres est réalisée par la méthode de traitement thermique à fin d'étudier leur propriétés structurales et spectroscopique. La forme cristalline ($\text{Na}_2\text{ZnP}_2\text{O}_7$) est destinée pour la résolution de structure pour ce composé. Les données cristallographiques obtenues suite à cette résolution sont utilisées comme paramètres d'entrée pour déterminer les propriétés électroniques et optiques par un calcul DFT.

Références

- [1] I. Belharouak, C. Parent, P. Gravereau, J. Chaminade, G. Le Flem, B. Moine, *Journal of Solid State Chemistry* 149 (2000) 284-291.
- [2] I. Belharouak, P. Gravereau, C. Parent, J.P. Chaminade, E. Lebraud, G Le. Flem, J. *Solid State Chem.* 149 (2000) 284.
- [3] W.S. Sheldrick, M. Wachhold, *J. Angew. Chemie Int. Ed. English.* 36 (1997) 206–224.
- [4] Nibou, D., B. Abbad, and A. Azzouz. *Journal de chimie physique* 88 (1991): 2371-2377.
- [5] Jenkins, R., et al. "JCPDS—international centre for diffraction data sample preparation methods in X-Ray Powder Diffraction." *Powder Diffraction* 1.2 (1986): 51-63.
- [6] T. Hahn, *International Tables for Crystallography*, AH Dordrecht, The Netherlands, Volume A, Springer 2005.
- [7] V.P. Mahadevan Pillai, B. R. Thomas, V.U. Nayer, Kwang-hwa Lii, *Spectrochimica Acta Part A* 55 (1999) 1809-1817.
- [8] V. Vincent, C. Breandon, G. Nihol and J.-R. Gavarrri, *Eur. J. Solid State Inorg.* 34 (6) (1997) 571-587.
- [9] N. Khay, A. Ennaciri and M. Harcharros, *Vibration. Spectrosc.* 27 (2001) 119-126.
- [10] Julie Aufort. *Paléontologie*. Sorbonne Université, 2018. Français.
- [11] B. Stuart, Sydney, Australia, University of Technology, 2004.
- [12] N. Santha, V.U. Nayar, G. Keresztury, *Spectrochim. Acta. Part A: Mol Spectrosc.* 49, 47 (1993).
- [13] R. Essehli, B. El Bali, S. Benmokhtar, H. Fuess, I. Svoboda, S. Obbade, *J. Alloys Compd.* 493, 654–660 (2010).
- [14] S. Chouaib, A. Ben Rhaiem, K. Guidara, *Bull. Mater. Sci.* 34, 915 (2011).
- [15] K. Sowri Babu, A. Ramachandra Reddy, C. Sujatha, K. Venugopal Reddy, A.N. Mallika, *J. Adv. Ceram.* 2, 260 (2013).
- [16] E. Alibakhshi, E. Ghasemi, M. Mahdavian, *Prog. Color. Color. Coat* 5, 91 (2012).
- [17] G. M. Begun, G. W. Beal, J. Raman. *Spectrosc*, 11(1981) 273.
- [18] C. E. Bamberger, G. M. begun, *Radiochimica acta*, 31(1982) 57.
- [19] M.T. Averbuch-Pouchot and A. Durif, *J. Solid State Chem*, 49 (1983) 341-352.
- [20] I. Belharouak, Thèse de l'Université de Bordeaux 1, N° 2110, (1999).

Chapitre III: Théorie et méthodes de calculs

I. Introduction

La physique des matériaux consiste à la compréhension et l'exploitation des phénomènes régissant les différentes interactions entre les constituants de la matière (atome, électrons et noyaux). Naturellement toutes les propriétés des matériaux peuvent être connues si l'on dispose d'outils efficaces pour l'exploration de la matière sans passer par l'analyse expérimentale.

Les méthodes *ab-initio* se révèlent être des outils de choix, permettant de modéliser les matériaux de manière fiable et quantitative dans le cadre de la physique quantique, qui consiste à résoudre l'équation de Schrödinger.

Résoudre l'équation de Schrödinger à N particules, s'est avéré une tâche ardue pour tous les scientifiques. Néanmoins, plusieurs approximations ont été proposées afin d'approcher au mieux les solutions de l'équation. Partant de l'approximation de Born Oppenheimer, passant par celles de Hartree et Hartree-Fock et enfin la théorie de la fonctionnelle de la densité, qui est incontestablement l'outil quantique le plus pointu pour la description et l'analyse des propriétés physiques et chimiques des systèmes à N corps [1].

La Théorie de la Fonctionnelle de la Densité (DFT) [1-5] permet la résolution de l'équation de Schrödinger indépendante du temps, associée à l'ensemble des particules qui constituent le solide. Elle permet ainsi de déterminer toutes les propriétés de l'état fondamental. Développée au milieu des années 60, la densité électronique $\rho(r)$ y occupe la place centrale au lieu de la fonction d'onde à N corps $\psi(r_1, r_2, \dots, r_N)$, comme c'est le cas pour la méthode Hartree-Fock. Dans ce chapitre, on exposera les fondements de la DFT et nous détaillons ensuite les différentes approximations qui interviennent dans sa mise en œuvre pratique.

II. Le problème à N corps

La caractérisation des propriétés d'un matériau (un solide en ce qui nous concerne) est une conséquence directe des fonctions d'ondes, états quantiques et niveaux d'énergie que peuvent occuper les électrons d'un système. L'étude quantique d'un solide soumis à un potentiel indépendant du temps est basée sur la résolution de l'équation de Schrödinger stationnaire, associée à l'ensemble des

Théorie et méthodes de calculs

particules (N électrons et M noyaux) qui constituent le solide. Cette équation, découverte en 1926 porte le nom de son père Erwin Schrödinger, est donnée par :

$$H\psi = E\psi \quad (\text{III.1})$$

où H désigne l'Hamiltonien du système et où ψ et E sont respectivement le vecteur et la valeur propre du système, soit la fonction d'onde d'un état stationnaire et son énergie. L'Hamiltonien du solide dans sa globalité, est donné par :

$$H = T_e + T_N + V_{ee} + V_{NN} + V_{Ne} \quad (\text{III.2})$$

$$H = -\frac{\hbar^2}{2} \sum_i \frac{\nabla_{\vec{r}_i}^2}{m_i} - \frac{\hbar^2}{2} \sum_\alpha \frac{\nabla_{\vec{R}_\alpha}^2}{M_\alpha} + \frac{1}{8\pi\epsilon_0} \sum_{i,i \neq j} \frac{e^2}{|r_i - r_j|} + \frac{1}{8\pi\epsilon_0} \sum_{\alpha \neq \beta} \frac{e^2 Z_\alpha Z_\beta}{|r_\alpha - r_\beta|} - \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{i,\alpha} \frac{Z_\alpha e^2}{|r_i - R_\alpha|} \quad (\text{III.3})$$

T_e : l'énergie cinétique des électrons,

T_N : l'énergie cinétique des noyaux,

V_{N-N} : l'énergie potentielle d'interaction entre les noyaux,

V_{N-e} : l'énergie potentielle d'attraction noyaux-électrons,

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

∇^2 : L'opérateur Laplacien, $\nabla^2 = \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2}$

\hbar : La constante de Planck réduite ($\hbar = h/2\pi$)

La solution de l'équation (III.1) conduit à la résolution d'un problème à N corps. La résolution de cette équation, également appelée équation aux valeurs propres, permet d'obtenir l'énergie d'un système mais aussi beaucoup d'autres propriétés. En théorie, résoudre cette équation permet de tout connaître du système. Citation de Schrödinger: Si nous pouvons résoudre cette équation, nous connaissons tout sur le système (*if we can solve this equation we know everything about the system*). Il n'est cependant pas possible de résoudre l'équation de Schrödinger indépendante du temps (sauf pour des systèmes mono-électroniques, dits hydrogénoïdes) que de façon approchée. Il est nécessaire d'introduire des approximations principalement à deux niveaux : la fonction d'onde et l'Hamiltonien. Par chance, la masse des noyaux et des électrons va nous permettre de justifier une approximation très utile, l'approximation de Born-Oppenheimer.

II.1. L'approximation de Born-Oppenheimer

La première étape dans la simplification de l'équation (III.3) est l'approximation de Born et Oppenheimer [6] qui consiste à découpler le mouvement des électrons de celui des noyaux, compte tenu de la grande différence de masse entre noyaux et électrons (rapport supérieur ou égal à 1836), le temps de réponse des électrons est ainsi "instantané" par rapport à celui des noyaux, ce qui va nous permettre d'écrire la fonction d'onde totale comme le produit d'une fonction d'onde décrivant les noyaux et d'une autre fonction d'onde décrivant les électrons et ne dépendant que de façon paramétrique des positions ioniques (c'est-à-dire ne dépend que de la position instantanée des noyaux et pas de leur dynamique) :

$$\Psi(r, R) = \Psi_N(R)\Psi_e(r, R) \quad (\text{III.4})$$

où $\Psi_N(R)$ est la fonction d'onde associée aux noyaux et $\Psi_e(r, R)$ est la fonction d'onde associée aux électrons avec les noyaux fixés dans la position R .

On néglige ainsi l'énergie cinétique T_N des noyaux et l'énergie potentielle noyaux-noyaux devient une constante qu'on peut choisir comme la nouvelle origine des énergies. L'Hamiltonien de l'équation (III.1) dans l'approximation de Born-Oppenheimer [6] peut donc se réduire à un Hamiltonien électronique :

$$H = T_e + V_{ee} + V_{Ne} \quad (\text{III.5})$$

Si on remplace les équations (III.4) et (III.5) dans l'équation (III.1), on obtient:

$$H\Psi_e(r, R) = E\Psi_e(r, R) \quad (\text{III.6})$$

Bien que l'énergie cinétique et les interactions électrons-noyaux ne couplent pas les coordonnées des différents électrons, le potentiel d'interaction électron-électron rend impossible la résolution de l'équation de Schrödinger pour un nombre d'électrons supérieur à un. Afin de contourner ce problème, Hartree [7] puis Fock [8, 9] ont considéré que chaque électron est soumis à un champ moyen créé par tous les autres électrons. Le problème passe d'un système à plusieurs électrons en interaction au problème d'une particule plongée dans un champ moyen : approximation des électrons indépendants.

II.2. L'approximation du champ auto-cohérent

II.2.1. L'approximation de Hartree

La tentative prise par Hartree [7] exprime la fonction d'onde globale comme un produit de fonctions mono-électroniques (spin- orbitales). Cette approximation est basée sur l'hypothèse d'électrons libres ce qui revient à ne pas tenir compte des interactions entre les électrons et des états de spin. La fonction d'onde électronique s'écrit :

$$\psi(r_1, r_2, \dots, r_N) = \psi(r_1)\psi(r_2) \dots \psi(r_N) \quad (\text{III.7})$$

Les équations de Schrödinger mono-électroniques dans l'approche de Hartree s'écrivent :

$$-\frac{\hbar^2}{2m_i} \nabla^2 \psi_i(r) + V_{eff}(r) = \varepsilon_i \psi_i \quad (\text{III.8})$$

Dans l'équation (III.8) le premier terme correspond à l'énergie cinétique et $V_{eff}(r)$ est le potentiel que subit l'électron, dit effectif. Le choix de ce potentiel est tel que l'équation (III.8) a une solution. Celle-ci est basée sur le principe variationnel. En outre, ce potentiel doit tenir compte de l'interaction électron-noyau :

$$V_N = \sum -\frac{Ze^2}{|r-R|} \quad (\text{III.9})$$

et de l'action des autres électrons. Ce dernier effet est plus délicat à prendre en compte et dans l'approximation de Hartree on considère que les autres électrons forment une distribution de charge négative $\rho(r')$. En outre, l'électron se déplace dans un potentiel électrostatique moyen $V_H(r)$ provenant de l'ensemble des électrons voisins exprimé par :

$$V_H = \int -e \frac{\rho(r') dr'}{|r-r'|} \quad (\text{III.10})$$

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

$$V_{eff}(r) = V_H(r) + V_N(r) \quad (\text{III.11})$$

Les fonctions propres résultant de la solution de l'équation (III.8) permettent de calculer une nouvelle densité électronique :

$$\rho(r) = \sum_i \psi_i(r) \psi_i^*(r) \quad (\text{III.12})$$

La relation densité-potential est obtenue par l'équation de Poisson: $\Delta V_H = -\frac{\rho}{\epsilon_0}$ où $V_H(\mathbf{r})$ est le potentiel de Hartree en r et $\rho(r)$ est la densité électronique. ϵ_0 est la constante diélectrique du vide. 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.

La fonction d'onde représentée par l'équation (III.7) n'est cependant pas encore complète, car elle ne prend pas en compte l'indiscernabilité des électrons, ni le principe d'exclusion de Pauli. Celui-ci a montré que pour les fermions (particules à spin 1/2), un spin-orbitale doit être antisymétrique par rapport à la permutation impaire des coordonnées d'espace et de spin.

II.2.2. L'approximation de Hartree-Fock

La fonction d'onde d'un système multiélectronique doit être antisymétrique par rapport à l'échange des coordonnées d'espace et de spin de deux électrons :

$$\psi(x_1, x_2, \dots, x_i, x_j, \dots, \dots, r_N) = -\psi(x_1, x_2, \dots, x_j, x_i, \dots, \dots, r_N) \quad (\text{III.13})$$

Cette propriété découle du principe d'indiscernabilité des électrons. La probabilité de trouver le système électronique dans une configuration donnée reste inchangée si on intervertit les coordonnées spatiales et de spin de deux électrons :

$$|\psi(x_1, x_2, \dots, x_i, x_j, \dots, \dots, r_N)|^2 = |\psi(x_1, x_2, \dots, x_j, x_i, \dots, \dots, r_N)|^2$$

Le principe d'antisymétrie de la fonction d'onde poly électronique respecte en même temps le principe d'exclusion de Wolfgang Ernest Pauli (prix Nobel de physique en 1945).

Celui-ci interdit à deux électrons d'occuper le même espace quand ils ont le même spin :

$\psi(x_1, x_2, \dots, x_i, x_i, \dots, r_N) = -\psi(x_1, x_2, \dots, x_i, x_i, \dots, r_N)$. Cette égalité n'est possible que si $\psi(x_1, x_2, \dots, x_i, x_i, \dots, r_N) = 0$. L'écriture la plus simple et la plus utilisée de la fonction d'onde qui tient compte de cette propriété est celle de l'approximation de Hartree-Fock (HF), élaborée dans les années 1930 [8, 9] et a été introduite pour remédier et généraliser le concept de l'approximation de Hartree en montrant que le principe d'exclusion de Pauli est respecté si on écrit la fonction d'onde sous la forme d'un déterminant de John Clark Slater construit à partir de n -spin orbitales donné par :

$$\psi(r_1, r_2, \dots, r_N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{bmatrix} \psi_1(r_1)\psi_2(r_1) & \cdots & \psi_N(r_1) \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ \psi_1(r_N)\psi_2(r_N) & \cdots & \psi_N(r_N) \end{bmatrix} \quad (\text{III.14})$$

Cette façon d'écrire la fonction d'onde ψ (l'équation (III.7)) sous la forme d'un déterminant est très astucieuse. On tient implicitement compte plus finement de toutes les interactions. Cette approximation donne de bons résultats en physique moléculaire mais pour les solides, elle est non fiable. Dans le cas des métaux l'approche HF conduit à des contradictions avec l'expérience puisqu'elle trouve une densité d'état nulle au niveau de Fermi. Ceci met une évidence, les effets de corrélation entre électrons sont absents dans cette approximation.

Ces limitations ont été Contournées en partie par l'approximation de la fonctionnelle de densité (DFT), où c'est à Partir de la densité électronique et non des fonctions d'onde que l'équation de Schrödinger est résolue. La DFT traite les effets d'échange et de corrélation de façon approximative au moyen de la définition d'une fonctionnelle d'échange-corrélation et permet aussi d'intégrer à son formalisme le traitement de l'énergie de corrélation électronique.

III. La théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)

Avant d'aborder la théorie de la fonctionnelle de la densité, il paraît évident de définir son élément central : la densité électronique.

La densité électronique notée $\rho(r)$, est une fonction positive qui dépend de trois variables seulement, les coordonnées d'espace. Cette quantité, intégrée sur tout l'espace est égale au nombre total des électrons et s'annule à l'infini :

$$\begin{cases} \lim_{r \rightarrow \infty} \rho(r) = 0 \\ \int \rho(r) dr = N \end{cases}$$

$\rho(r)$ détermine la probabilité de présence d'un électron dans un élément de volume dr et représente ainsi une observable qui peut être mesurée expérimentalement par diffraction de rayon-x.

Elle permet la description d'un système chimique et la détermination complète de ses propriétés contrairement à la fonction d'onde ; c'est pour cette raison que plusieurs recherches ont été entreprises pour la mise en place d'un formalisme se basant sur cette quantité et qui ont abouti à la théorie de la fonctionnelle de la densité.

La Théorie de la Fonctionnelle Densité (DFT) est une alternative au traitement de la corrélation électronique par les méthodes ab initio dont ces origines datent depuis la fin des années 1920 dans le modèle développé par Thomas-Fermi [10, 11]. Développée en deux temps, par Hohenberg et Kohn dès 1964 et par Kohn et Sham en 1965, la DFT est une reformulation du problème à N corps en un problème portant uniquement sur la densité électronique, consiste à déterminer à partir de la densité électronique, les propriétés de l'état fondamental d'un système composé d'un nombre donné d'électrons en interaction coulombienne avec des noyaux fixes. Cette théorie repose également sur :

- Les deux théorèmes de Hohenberg et Kohn [2] ;
- Le principe de résolution de Kohn-Sham [3].

III.1. Les théorèmes de Hohenberg et Kohn

En se basant sur la théorie de Thomas-Fermi, Hohenberg et Kohn ont montré que l'énergie fondamentale d'un système poly électronique ainsi que toutes les autres propriétés sont complètement déterminées par la connaissance de la densité électronique en chaque point de l'espace. Explicitons tout d'abord les deux théorèmes fondateurs [2, 3] de cette technique de résolution de l'équation de Schrödinger :

Théorème 1 : L'énergie totale de l'état fondamental E est une fonctionnelle unique de la densité de particules $\rho(r)$ pour un potentiel extérieur $V_{\text{ext}}(r)$ donné.

Ce théorème repose uniquement sur le principe de minimisation de l'énergie du niveau fondamental. On se propose de le démontrer dans le cas limite où l'état fondamental n'est pas dégénéré (mais la démonstration s'étend au cas dégénéré [12]), en raisonnant par l'absurde :

Théorie et méthodes de calculs

Considérons deux potentiels externes V_{ext1} et V_{ext2} provenant de la même densité électronique $\rho(r)$. Nous avons deux Hamiltoniens H_1 et H_2 avec la même densité électronique pour l'état fondamental mais avec des fonctions d'ondes différentes ψ_1 et ψ_2 . Le théorème variationnel nous donne :

$$\langle \psi_1 | H_1 | \psi_1 \rangle < \langle \psi_2 | H_1 | \psi_2 \rangle$$

$$E_1^0 < \langle \psi_2 | H_2 | \psi_2 \rangle + \langle \psi_2 | H_1 - H_2 | \psi_2 \rangle$$

$$E_1^0 < E_2^0 + \int \rho(r) [V_{ext1} - V_{ext2}] dr \quad (\text{III.15})$$

où E_1^0 et E_2^0 sont les énergies des états fondamentaux des Hamiltoniens H_1 et H_2 . Effectuons le même raisonnement sur l'application de H_2 sur ψ_1 et ψ_2 .

$$\langle \psi_2 | H_2 | \psi_2 \rangle < \langle \psi_1 | H_2 | \psi_1 \rangle$$

$$E_1^0 < \langle \psi_1 | H_1 | \psi_1 \rangle + \langle \psi_1 | H_2 - H_1 | \psi_1 \rangle$$

$$E_2^0 < E_1^0 + \int \rho(r) [V_{ext2} - V_{ext1}] dr \quad (\text{III.16})$$

En sommant les deux relations (III.15) et (III.16), nous trouvons l'inégalité :

$$E_1^0 + E_2^0 < E_2^0 + E_1^0 \quad (\text{III.17})$$

Cette relation (III.17) est impossible et donc nous avons une relation univoque entre le potentiel externe et la densité.

Théorème 2 : La fonctionnelle de l'énergie totale de tout système à plusieurs particules possède un minimum qui correspond à l'état fondamental et à la densité de particules de l'état fondamental.

Le deuxième théorème de Hohenberg et Kohn [2] est un principe variationnel analogue à celui proposé dans l'approche Hartree-Fock pour une fonctionnelle de la fonction d'onde mais appliqué cette fois à une fonctionnelle de la densité électronique. Ce théorème stipule que la fonctionnelle de Hohenberg et Kohn qui permet d'accéder à l'énergie de l'état fondamental, donne la plus basse énergie si et seulement si la densité électronique entrée est la véritable densité électronique de l'état fondamental, ce qui revient au principe variationnel :

$$E_0 \leq E[\rho(r)] = T[\rho(r)] + E_{NE}[\rho(r)] + E_{ee}[\rho(r)] \quad (\text{III.18})$$

Théorie et méthodes de calculs

En d'autres termes, pour une densité $\rho(r)$ associée un potentiel V_{ext} , l'énergie résultante est une borne supérieure de la valeur de l'énergie à l'état fondamental. Ce deuxième théorème assure l'unicité d'une densité électronique pour n'importe quel système à l'état fondamental. Le traitement de systèmes dans un état excité n'est quant à lui pas garanti par cette technique. Ces deux théorèmes indiquent qu'il y a une correspondance univoque entre l'énergie totale et la densité électronique de l'état fondamental. Attendu que $\rho(r)$ détermine N et $V_{ext}(r)$ et par conséquent toutes les autres propriétés de l'état fondamental comme l'énergie cinétique $T[\rho]$, l'énergie potentielle $V[\rho]$ et l'énergie totale $E[\rho]$ on peut désormais écrire cette dernière comme :

$$E[\rho] = F[\rho] + \int V_{ext}(r) \rho(r) dr$$

Avec

$$E[\rho] = T[\rho] + E_{ee}[\rho] + \int V_{ext} \rho(r) dr \quad (\text{III.19})$$

La fonctionnelle $F[\rho] = T[\rho] + E_{ee}[\rho]$ est universelle (valable quel que soit le système étudié) en ce sens qu'elle ne dépend pas du potentiel externe

$V_{ext}(r)$. Elle contient une composante d'énergie cinétique des électrons et une composante d'interaction de Coulomb mutuelle des électrons. La minimisation de cette fonctionnelle fournit directement l'énergie totale du système et la densité de charge de l'état fondamental, à partir de laquelle toutes les autres propriétés physiques peuvent être extraites. Malheureusement, la fonctionnelle de Hohenberg et Kohn n'est pas connue en pratique et, de manière à transformer cette relation en un outil utile. A ce stade, Kohn et Sham [13] se sont intervenues par l'introduction d'un développement supplémentaire qui consiste à remplacer le problème interactif original en un auxiliaire, non interactif dont le but d'avoir une résolution à ce problème.

III.2. Le principe de Kohn et Sham

La densité électronique de l'état fondamental d'un système de particules en interaction peut être calculée comme la densité électronique de l'état fondamental d'un système auxiliaire sans interaction. Comme nous l'avons dit précédemment, l'idée d'utiliser la densité électronique en tant que fonction fondamentale dans la théorie quantique des atomes, molécules et solides a pour origine les débuts de la mécanique quantique avec les travaux de Thomas et Fermi, basés sur l'hypothèse du gaz d'électrons

homogène selon laquelle la densité en un point r n'est pas influencée par la densité au point $(r + dr)$. Peu de temps après la formulation des lois de la mécanique quantique, Thomas et Fermi avaient en effet déjà essayé d'exprimer l'énergie totale d'un système en fonction de sa densité électronique [10, 11] en représentant son énergie cinétique selon une fonctionnelle de cette grandeur. La faiblesse de cette démarche résidait cependant dans le terme d'énergie cinétique en absence d'orbitales et qui s'est opposé à atteindre une précision satisfaisante. Quarante ans plus tard, l'approche proposée par Kohn et Sham [2] s'est imposée, étant donné que le seul terme qu'elle laisse indéterminé constitue la plus faible contribution à l'énergie totale du système : le terme d'échange-corrélation et dont elle fournit une approximation. Cette approche est composée de deux approximations Permettant de transformer les théorèmes de Hohenberg et Kohn en une théorie exploitable d'un point de vue pratique :

- (i) le système réel étudié est redéfini comme un système de fermions fictifs sans interaction et de même densité que celle caractérisant le système réel, de façon à faire apparaître les termes d'interaction inter-électronique comme des "corrections" aux autres termes ;
- (ii) des orbitales mono-particules sont introduites afin de traiter le terme d'énergie cinétique des électrons de façon plus précise qu'elle ne l'était dans le cadre de la théorie de Thomas-Fermi.

Le principe de Kohn-Sham [2] a permis de faire un grand progrès dans la théorie de la fonctionnelle de la densité. L'idée géniale est de remplacer le système de particules réelles par un système équivalent à particules indépendantes, tel que dans l'état fondamental de ces deux systèmes aient la même densité. Ainsi le système de départ est remplacé par un système fictif de particules indépendantes plongées dans un potentiel extérieur $V_{\text{eff}}(r)$. Le minimum d'énergie du système fictif de Kohn-Sham correspond à l'état fondamental souhaité pour lequel on obtient la densité associée.

L'approche de Kohn-Sham réalise en effet une correspondance exacte entre la densité électronique et l'énergie de l'état fondamental d'un système fictif et le système réel de sorte que la densité électronique et l'énergie du système réel sont conservées dans ce système.

La densité de Kohn-Sham s'écrit en fonction des N fonctions d'ondes des particules libres. Le système d'électrons non interagissant a une fonction d'onde exprimée par un unique déterminant de Slater :

$$|\psi_{KS}\rangle = |\prod_{i=1}^N \psi_i\rangle \quad (\text{III.20})$$

Théorie et méthodes de calculs

Ce déterminant de Slater va permettre de décrire le système d'électrons sans interactions. La densité de Kohn-Sham du système, que ce soit celui réel ou fictif, s'écrit en fonction des N fonctions d'ondes des particules libres :

$$\rho^{KS}(r) = \sum_{i=1}^N |\psi_i|^2 \quad (\text{III.21})$$

La fonctionnelle universelle $F[\rho]$ est ensuite décomposée en plusieurs parties, une partie représentant l'énergie cinétique du système d'électrons sans interaction et une partie modélisant les échanges et la corrélation dans le système :

$$\begin{aligned} F[\rho] &= T + V_{ee} \\ &= T + V_{ee} + T_s - T_s \\ &= T_s + V_{ee} + \underbrace{(T - T_s)}_{V_c} \\ &= T_s + V_{ee} + V_c + V_H - V_H \\ &= T_s + V_H + V_c + \underbrace{(V_{ee} - V_H)}_{V_x} \\ &= T_s + V_H + \underbrace{(V_c + V_x)}_{V_{xc}} \end{aligned} \quad (\text{III.22})$$

Dans l'expression de l'équation (III.22), T_s est le terme cinétique d'un système fictif d'électrons non interagissant qui baignent dans un potentiel effectif qui est celui du système réel soit :

$$V_{eff} = V_H[\rho] + V_{xc}[\rho] + V_{ext}[\rho], \quad (\text{III.23})$$

Dont il est possible de déterminer l'expression non comme une fonctionnelle de la densité mais comme l'énergie cinétique du déterminant de Slater associé :

$$T_s = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \langle \psi_i | -\nabla^2 | \psi_i \rangle \quad (\text{III.24})$$

E_H ou énergie de Hartree est associée à l'auto-interaction de chaque électron et définie par :

$$E_H = \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(r)\rho(r')}{|r-r'|} dr dr' \quad (\text{III.25})$$

Le terme d'échange-corrélation E_{xc} comprend la différence entre l'énergie cinétique du système réel et celle du système fictif ('électrons non interagissant) et les corrections au terme de Hartree, toutes deux dues à la corrélation entre électrons. Le terme d'échange corrélation contient donc toute la

Théorie et méthodes de calculs

difficulté de la théorie de la fonctionnelle de la densité. Ce terme est inconnu, rendant impossible la connaissance de la fonctionnelle $F[\rho]$ et donc la résolution du problème.

Nous allons maintenant remplacer la résolution de l'équation de Schrödinger pour le système de N électrons par la résolution de l'équation associée à un système de N électrons sans interaction menant à la même densité et à la même énergie de l'état fondamental. Déterminer l'état fondamental du système revient alors à résoudre, de manière itérative, un ensemble d'équations aux valeurs propres appelées équations de Kohn-Sham :

$$\underbrace{\left[\frac{-\hbar^2 \nabla^2}{2m} + V_H(r) + V_{ext}(r) + V_{xc}(r) \right]}_{H^{KS}} |\psi_i\rangle = \varepsilon_i |\psi_i\rangle, \quad i = 1, \dots, N \quad (\text{III.26})$$

$$\text{avec } V_H = \frac{\partial E_H}{\partial \rho(r)}$$

$$V_{ext} = \frac{\partial E_{ext}}{\partial \rho(r)}$$

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

Dans l'équation (III.26), ε_i représente l'énergie propre associée à l'orbitale ψ_i .

Les équations de Kohn-Sham sont résolues en respectant l'ortho-normalisation des fonctions d'onde :

$$\int dr \psi_i^* \psi_j(r) = \delta_{ij} \quad (\text{III.27})$$

δ_{ij} : est le symbole de Kronecker standard.

L'introduction du système de N électrons sans interaction permet de résoudre le problème électronique d'un système de N électrons réels en considérant la fonction d'onde comme un unique déterminant de Slater. Néanmoins, toute la difficulté du problème se retrouve cachée dans le potentiel d'échange et de corrélation. En effet, il n'existe aucune méthode permettant d'approcher ce potentiel de manière systématique. Ainsi si ce potentiel d'échange et de corrélation était connu et que la densité du problème à N corps pouvait être obtenue en résolvant les équations de Kohn-Sham pour des systèmes indépendants, alors l'énergie de l'état fondamental serait connue exactement. Différents travaux ont

Théorie et méthodes de calculs

été effectués pour trouver des fonctionnelles approchées permettant de résoudre l'équation donnée par l'Hamiltonien mono-électronique. Nous expliciterons en détails les plus populaires d'entre elles dans le paragraphe suivant. Tout revient donc à résoudre un système d'équations de Schrödinger à un corps de manière auto-cohérente (self-consistent field SCF, Fig. III.1), c'est-à-dire en débutant à partir d'une certaine densité initiale, un potentiel V_{eff} est obtenu pour lequel l'équation (III.26) est résolue et une nouvelle densité électronique est alors déterminée. A partir de cette nouvelle densité, un nouveau potentiel effectif "amélioré" peut être calculé. Ce processus est réitéré jusqu'à ce que la convergence soit atteinte, c'est-à-dire jusqu'à ce que la nouvelle densité électronique soit égale ou très proche de la précédente. La méthode de Kohn et Sham permettrait de déterminer la densité électronique si le potentiel d'échange-corrélation était connu. A l'heure actuelle, aucune forme analytique exacte n'existe pour le terme d'échange-corrélation. La détermination de l'état fondamental se fait par le biais d'algorithmes numériques classiques de minimisation.

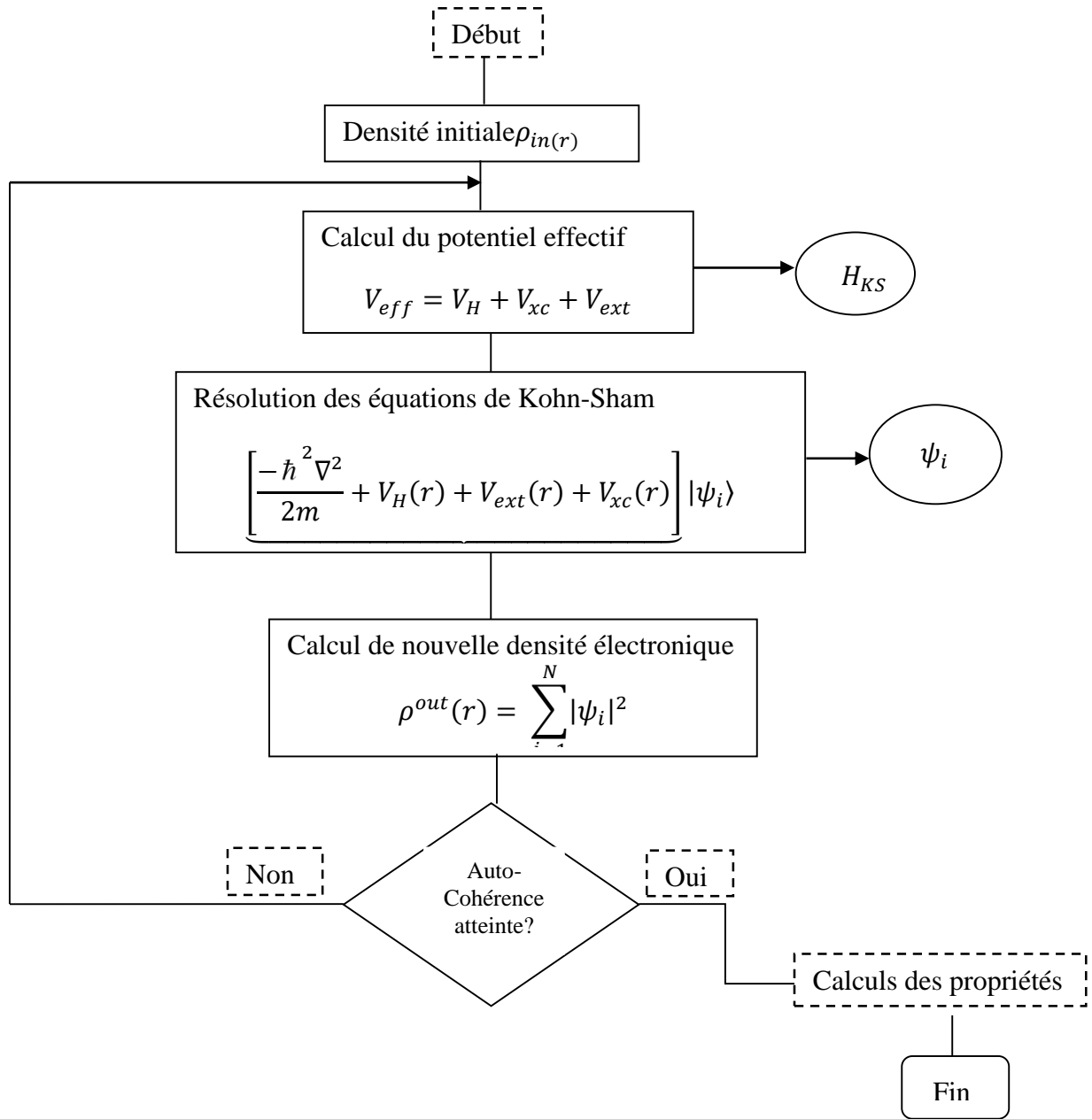


Figure. III.1: Schéma de résolution auto-cohérente du système des équations de Kohn-Sham [2].

III.3. Le terme d'échange-corrélation

Il faut signaler que l'approche de Kohn et Sham permettrait de déterminer la densité électronique si la fonctionnelle d'échange-corrélation $E_{xc}(\rho)$ était connue. Cependant, l'expression explicite de la fonctionnelle n'étant pas connue, il est alors nécessaire dans la pratique de se contenter d'approximations pour évaluer cette contribution à l'énergie. Historiquement, la première fonctionnelle proposée correspond à celle basée sur l'approximation de la densité locale (LDA) [2, 3] qui considère le système électronique comme un gaz d'électrons localement uniforme. D'autres fonctionnelles ont par la suite été élaborées dans l'objectif d'améliorer le traitement de l'échange et de la corrélation proposé au niveau LDA. Ces fonctionnelles constituent des tentatives de prise en compte de la non-homogénéité et du caractère non-local de la distribution électronique.

La méthode de Kohn-Sham a permis de séparer les contributions à longue portée d'origine coulombienne des autres effets. Il est donc raisonnable de pouvoir écrire E_{xc} comme une fonctionnelle locale ou proche local de la densité et introduire une énergie par électron ε_{xc} , ceci dit que l'énergie E_{xc} peut être exprimée comme une interaction entre la densité électronique et une "densité d'énergie" dépendante de la densité électronique, écrite sous la forme :

$$E_{xc} = \int \rho(r) \varepsilon_{xc}([\rho], r) dr \quad (\text{III.28})$$

Dans cette expression, la densité électronique est une densité par unité de volume tandis que la densité d'énergie est formulée par particule. Cette densité d'énergie ε_{xc} est l'énergie d'échange-corrélation par électron au point r , elle ne dépend que de la densité $\rho(r)$ dans un voisinage de r ce qui confirme la qualification locale de la fonctionnelle, est traitée comme une somme des contributions d'échange et de corrélation, c'est-à-dire :

$$\varepsilon_{xc}[\rho] = \varepsilon_x[\rho] + \varepsilon_c[\rho] \quad (\text{III.29})$$

$$\text{Soit } E_{xc}[\rho] = E_x[\rho] + E_c[\rho] \quad (\text{III.30})$$

Ces approximations ont suscité l'intérêt de plusieurs scientifiques et enregistré d'énormes progrès en la matière. Nous allons aborder quelques définitions des plus répandues d'entre elles.

III.4. L'approximation de la densité locale (LDA)

Dans leur article original, Kohn et Sham ont souligné le fait que l'on peut considérer les solides très proches d'un gaz d'électrons homogène. Dans cette limite, il est soutenu que les effets d'échange-corrélation ont un caractère local. Les deux auteurs ont proposé l'utilisation de l'approximation de la densité locale LDA [13] en s'appuyant sur les deux hypothèses :

- Les effets d'échange-corrélation sont dominés par la densité située au point \vec{r} ;
- La densité $\rho(\vec{r})$ est une fonction variant lentement vis-à-vis de \vec{r} .

Ainsi, l'hypothèse fondamentale contenue dans le formalisme de la LDA consiste à considérer que la contribution de $E_{xc}[\rho]$ à l'énergie totale du système peut être additionnée de façon cumulée à partir de chaque portion du gaz non uniforme comme s'il était localement uniforme. La fonctionnelle d'échange-corrélation LDA suppose que la partie d'échange-corrélation de l'énergie totale de l'état fondamentale du système électronique peut être écrite selon l'expression :

$$E_{xc}^{LDA} = \int \rho(r) \varepsilon_{xc}^{hom}([\rho(r)], r) dr \quad (\text{III.31})$$

Dans laquelle ε_{xc}^{hom} représente l'énergie d'échange-corrélation par électron dans un système d'électrons en interaction mutuelle de densité uniforme $\rho(r)$. Dans ce cas et puisque la fonctionnelle d'échange et de corrélation est divisée en un terme relatif à l'échange et un terme relatif à la corrélation, Le terme d'échange par particule est connu et se déduit de la fonctionnelle énergie d'échange de Dirac [14]. Le terme de corrélation n'est cependant pas connu analytiquement et nécessite d'être approché. Il est estimé à partir d'un calcul d'énergie de type Monte-Carlo quantique [15] pour un gaz d'électrons libres. L'énergie d'échange par électron dans l'approximation de la densité locale est connue et dérive du modèle de Thomas Fermi. Son expression est donnée par la fonctionnelle de Thomas Fermi Dirac :

$$\varepsilon_x(r_s) = \frac{-3}{4\pi r_s} \left(\frac{9\pi}{4}\right)^{1/3} \quad (\text{En Hartree}) \quad (\text{III.32})$$

Avec

$$r_s = \left(\frac{3}{4\pi\rho}\right)^{1/3} \frac{1}{a_0} \quad (\text{III.33})$$

a_0 est le rayon de Bohr et ρ la densité du gaz d'électrons homogène (1 Hartree = 27.211 eV). L'énergie de corrélation, plus complexe, est évaluée de différentes façons par exemple à l'aide de calculs Monte-Carlo quantiques. Des valeurs numériques pour des gaz d'électrons homogène sont été obtenues grâce à des simulations de type Monte-Carlo. Pour les calculs LDA, nous utiliserons l'équation analytique proposée par Perdew et Wang [16] qui réalise l'interpolation des simulations Monte-Carlo de Cerperley et Alder [15].

Bien qu'elle est très performante et donne de bons résultats sur les systèmes ayant une densité électronique qui varie faiblement dans l'espace, elle ne convient pas pour décrire des systèmes contenant de fortes délocalisations électroniques. De plus certaines erreurs, du fait que les densités électroniques ne sont généralement pas localement uniformes, sont systématiques ; par exemple dans le cas des cristaux, la LDA a tendance à sous-estimer les longueurs de liaison et à conduire à des énergies de cohésion trop importantes. Les améliorations apportées à l'approche LDA doivent considérer le gaz d'électrons sous sa forme réelle, c'est-à-dire non uniforme et non locale. Les fonctionnelles de type GGA, meta-GGA et hybrides permettent de s'approcher progressivement de la prise en considération de ces deux effets.

III.5. L'approximation du gradient généralisé (GGA)

Comme amélioration des calculs obtenus par la LDA, on trouve l'approximation qui tient compte des variations locales de la densité $\rho(r)$ à travers son gradient $\nabla\rho(r)$. Cette approche s'appelle l'approximation du gradient de la densité (GGA) [17, 18]. Grâce à cette modification, la fonctionnelle rend compte du caractère non uniforme du gaz d'électrons. La fonctionnelle dans le formalisme de la GGA s'écrit alors :

$$E_{xc}^{GGA} = \int \rho(r) \varepsilon_{xc}([\rho(r)], |\nabla\rho(r)|, r) dr \quad (\text{III.34})$$

La contribution de $E_{xc}[\rho(\vec{r})]$ à l'énergie totale du système peut être additionnée de façon cumulée à partir de chaque portion du gaz non uniforme comme s'il était localement non uniforme, dans laquelle $\varepsilon_{xc}([\rho(\vec{r})])$; $\rho(\vec{r})$ représente l'énergie d'échange-corrélation par électron dans un système d'électrons en interaction mutuelle de densité non uniforme. L'utilisation d'une fonctionnelle de type GGA permet en effet d'accroître de façon significative la précision des calculs comparativement à la

description LDA, elle permet d'améliorer les énergies totales [19], les barrières énergétiques et les différences d'énergie entre deux structures distinctes [20], les propriétés magnétiques des composés et à allonger et assouplir les liaisons. Toutefois, les largeurs de bandes interdites des isolants et des semi-conducteurs restent beaucoup trop faibles. Les systèmes à fortes corrélations (bandes *d* ou *f* étroites) sont mal décrits. On trouve différentes paramétrisations pour la GGA dont celles de Perdew *et coll.* [21-24] et les versions les plus utilisées sont celles de Perdew *et coll.* (1996) [25, 26].

III.6. Les approximations LSDA et GGA avec polarisation de spin

Pour les systèmes magnétiques, les densités électroniques dépendent de la polarisation de spin ($\rho \uparrow$ est différent de $\rho \downarrow$, qui représentent respectivement les densités électroniques de spins majoritaires et minoritaires). L'énergie d'échange et de corrélation est donnée par les expressions suivantes selon que les corrections de gradient sont introduites ou non. L'approximation locale de la densité de spin, LSDA (Local Spin Density Approximation) ou la GGA sont données par ses expressions :

$$E_{xc}^{LSDA}[\rho \uparrow, \rho \downarrow] = \int \rho(r) \varepsilon_{xc}(\rho \uparrow, \rho \downarrow) dr$$

$$E_{xc}^{GGA}[\rho \uparrow, \rho \downarrow] = \int \rho(r) \varepsilon_{xc}(\rho \uparrow, \rho \downarrow, |\nabla \rho \uparrow|, |\nabla \rho \downarrow|) dr \quad (\text{III.35})$$

Pour les états de spin polarisés il existe d'autres fonctionnelles que celle de Perdew *et coll.* [16] comme celle de von Barth et Hedin [27].

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

Il existe différentes méthodes de calculs de structures électroniques pour la résolution des équations de Kohn-Sham. Ces méthodes diffèrent par la forme utilisée du potentiel et par les fonctions d'onde prises comme base. L'utilisation d'une base d'ondes planes combinée à un pseudo potentiel représente une méthode sans doute très utile, cependant elle peut se révéler insuffisante quant à la description des informations contenues dans la région proche des noyaux (ex. les excitations des états du cœur). Dans ces conditions, le recours à une autre base est inévitable, la première alternative est la base APW introduite par Slater [28, 29], cette méthode en soi n'intervient dans aucune application de nos jours, cependant des améliorations apportées à cette dernière l'ont rendue plus intéressante. La méthode des ondes planes augmentées linéarisées (FP-LAPW) développée par Andersen [30] est l'une des méthodes les plus précises, représente une amélioration de la méthode APW. Cette méthode utilise une base mixte, plus efficace qu'une base d'ondes planes. On note ainsi que dans la méthode LAPW, une nouvelle technique a été ajoutée pour la résolution de l'équation de Poisson [31] et que le potentiel est développé sous la forme:

$$V(r) = \begin{cases} \sum_{lm} V_{lm}(r) Y_{lm}(r) & \text{à l'intérieur de la sphère} \\ \sum_k V_k e^{ikr} & \text{à l'extérieur de la sphère} \end{cases} \quad (\text{III.38})$$

Le potentiel $V(r)$ a alors une dépendance angulaire à l'intérieur par l'intervention d'harmoniques sphériques et de série de Fourier à l'extérieur de la sphère *muffin tin*.

L'introduction d'un potentiel de ce type est à l'origine du nom de la méthode FP-LAPW « Full Potential Linearized Augmented Plane Waves », appelée ainsi car elle prend en compte la dépendance angulaire dans tout l'espace.

V. La méthode des ondes planes augmentées (APW)

Les fonctions d'onde des matériaux réels se comportent très différemment selon qu'elles sont proches ou non de la zone d'influence du noyau. Pour les électrons de valence, responsables des liaisons chimiques, la fonction d'onde a une période relativement grande entre les atomes. En revanche, proche du noyau, la fonction d'onde oscille rapidement en raison du potentiel fortement

attractif ce qui permet de maintenir les conditions d'orthogonalisation entre les fonctions d'onde de cœur et de valence. Ces variations rapides sont à l'origine d'une des difficultés des méthodes de calcul de structure électronique. Le problème consiste en effet à déterminer une base à la fois raisonnable et suffisamment précise pour décrire convenablement les fonctions d'onde des électrons de valence, dans la zone caractéristique de la liaison chimique, tout en prenant en compte ses oscillations rapides proches du noyau.

Dans le cas de solides périodiques, les fonctions d'onde électronique peuvent être décrites grâce au théorème de Bloch [32], une approche qui introduit naturellement les ondes planes comme base pour les fonctions d'ondes dans le cristal [33]:

$$\psi_{\vec{k}}^n(\vec{r}) = \sum_{\vec{G}} c_{\vec{G}}^{n,\vec{k}} e^{i(\vec{k}+\vec{G}) \cdot \vec{r}} \quad (\text{III.39})$$

où \vec{G} et Ω représentent respectivement un vecteur du réseau réciproque et le volume de la maille élémentaire. Il est clair qu'une description exacte de ψ nécessite un nombre infini d'ondes planes.

Toutefois, ce type de développement des fonctions d'onde électronique s'avère inefficace pour la description des électrons de cœur et des oscillations très rapides des fonctions d'onde des électrons de valence dans la région proche du noyau. Il existe plusieurs méthodes permettant de s'affranchir de ces difficultés. Tout d'abord, une représentation des oscillations rapides des fonctions d'onde dans la région proche du noyau est envisageable à partir de l'augmentation de la base d'ondes planes par des fonctions mieux adaptées. Ces dernières peuvent être définies comme le produit d'harmoniques sphériques et de fonctions solutions de l'équation radiale de Schrödinger. Cette méthode permet de prendre en compte tous les électrons, de cœur et de valence et constitue l'approche APW (Augmented Plane Wave) [34, 35].

Cette méthode élaborée par Slater [28] est basée sur le fait qu'au voisinage d'un noyau atomique, les fonctions d'onde et le potentiel sont similaires à ceux dans un atome isolé, ils varient fortement mais présentent une symétrie sphérique à l'intérieur d'une sphère de rayon R_a , tandis qu'entre les atomes, le potentiel et les fonctions d'onde peuvent être considérés comme lisses (les électrons sont considérés libres et par conséquent leurs comportements sont représentés par des ondes planes), d'une autre façon la solution de l'équation de Schrödinger est une onde plane pour un potentiel constant et une fonction radiale pour un potentiel sphérique et ceci fait intervenir l'approximation Muffin tin pour la description du potentiel cristallin. En conséquence, les fonctions

Théorie et méthodes de calculs

d'ondes sont développées dans des bases différentes selon la région considérée : fonctions radiales à l'intérieur de la sphère et ondes planes dans la région interstitielle (Fig. III.2). Les fonctions d'ondes alors sont de la forme mathématique suivante:

$$\varphi_{\vec{G}}^k(\vec{r}) = \begin{cases} \sum_{lm} A_{lm}^{\alpha, \vec{k}+\vec{G}} u_l^\alpha(r, E) Y_{lm}(\hat{r}) & r < R_\alpha \\ \frac{1}{\sqrt{\Omega}} \sum_{\vec{G}} C_{\vec{G}} e^{i(\vec{k}+\vec{G})\vec{r}} & r > R_\alpha \end{cases} \quad (\text{III.40})$$

où

Ω : Le volume de la maille élémentaire

$u_l^\alpha(r, E)$: La fonction radiale

$Y_{lm}(\hat{r})$: L'harmonique sphérique

$A_{lm}^{\alpha, \vec{k}+\vec{G}}$: Les coefficients du développement en harmoniques sphériques

R_α : Le rayon de la sphère « Muffin-Tin »

lm : est l'index du moment angulaire

\vec{k} : Un vecteur d'onde dans la zone de Brillouin réduite (IBZ)

\vec{G} : Un vecteur du réseau réciproque

La fonction $u_l^\alpha(r, E)$ est une solution numérique de la partie radiale de l'équation de Schrödinger pour une énergie E , mathématiquement elle est donnée par l'expression :

$$\left\{ -\frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} + V^\alpha(r) - E_l \right\} r u_l^\alpha(r, E) = 0 \quad (\text{III.50})$$

$V^\alpha(r)$ et E_l représentent, respectivement, le potentiel de la sphère Muffin-Tin et l'énergie de linéarisation.

Les fonctions radiales définies par cette équation sont orthogonales à tout état propre du cœur [30] cependant cette orthogonalité disparaît en limite de sphère, le chevauchement de ces dernières est bien remarquer dans l'équation de Schrödinger suivante:

$$(E_2 - E_1) r u_1 u_2 = u_2 \frac{d^2 r u_1}{dr^2} - u_1 \frac{d^2 r u_2}{dr^2} \quad (\text{III.51})$$

où u_1 et u_2 sont des solutions radiales pour les énergies E_2 et E_1 , respectivement.

Slater a justifié le choix particulier de ces fonctions en notant que les ondes planes présentent des solutions de l'équation de Schrödinger si le potentiel est constant, tandis que les fonctions radiales sont des solutions dans un potentiel sphérique lorsque E_l est égale à une valeur propre. Cette approximation est très bonne pour les matériaux à structure cubique à faces centrées et de moins en moins satisfaisante avec la diminution de la symétrie du matériau.

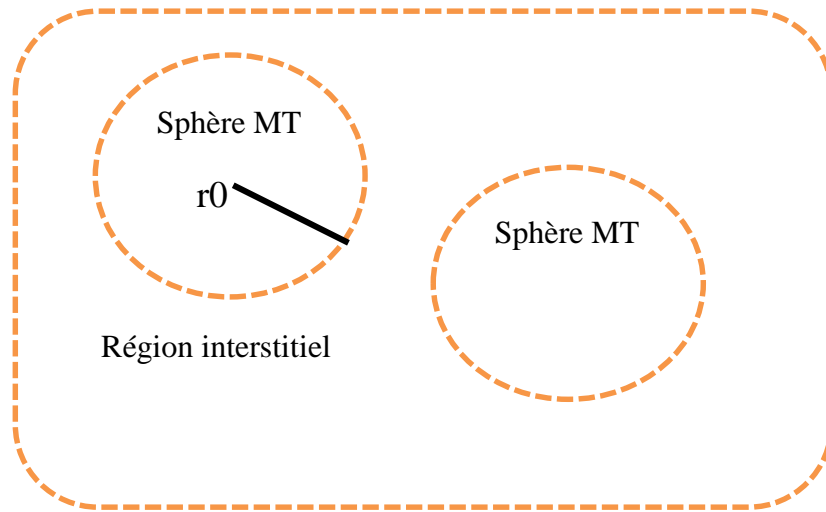


Figure. III.2: Schéma de la répartition de la maille élémentaire selon la méthode APW en sphères atomiques (sphère Muffin-Tin) et en région interstitielle.

Les orbitales de KS sont exprimés comme combinaison linéaire d'onde plane APW. A l'intérieur de la sphère peut être décrite de façon exacte si l'énergie E dans les fonctions de base de APW est égale à l'énergie propre, par conséquent, l'ensemble des différentes énergies indépendantes des fonctions de base de APW doit être trouvé pour chaque valeur propres. Ceci mène a un problème non linéaire de valeur propre qui est imposé en programmation qui exige à son tour de changer l'énergie d'essai pour trouver numériquement les zéros du déterminant $(H_{ij} - \epsilon_m S_{ij})$, un procédé compliqué par la présence d'asymptotes (à la frontière de la sphère ou se pose le problème de la non continuité de l'énergie cinétique) et cela était l'inconvénient principal de la APW.

VI. La méthode des ondes planes augmentées linéarisées (LAPW)

La méthode linéaire des ondes planes augmentées (LAPW) a été proposée par Anderson [30] en 1975, elle fournit une base plus flexible et plus précise pour le calcul de structure de bandes des réseaux cristallins. L'amélioration apportée dans ce formalisme comparativement à celui d'APW concerne le fait que les fonctions de base dans les sphères MT sont des combinaisons linéaires des fonctions radiales $u_l^\alpha(r, E)Y_{lm}(\hat{r})$ et de leurs dérivées $\dot{u}_l^\alpha(r, E)Y_{lm}(\hat{r})$ avec la fixation de l'énergie E_l . Ce choix résout le problème de la méthode APW qui consiste à utiliser un $u_l^\alpha(r, E)$ construit à partir de l'énergie propre que nous cherchons. Or la méthode LAPW, propose la construction de $u_l^\alpha(r, E)$ à partir des quantités connues. En effet un $u_l^\alpha(r, E)$ est construit à une énergie E_0 puis un développement de Taylor est effectué afin de déterminer sa valeur au voisinage de cette énergie :

$$u_l^\alpha(r, \varepsilon_k^n) = u_l(r, E_i) + (\varepsilon_k^n - E_i)\dot{u}_l(r, E_i) + O[(\varepsilon_k^n - E_i)^2], \quad \dot{u}_l(r, E_i) \left. \frac{\partial u_l(r, E_i)}{\partial E} \right|_{E=E_i} \quad (\text{III.52})$$

Les fonctions $u_l^\alpha(r, E)$ sont définies comme dans la méthode APW et la fonction $\dot{u}_l^\alpha(r, E)Y_{lm}(\hat{r})$ doit satisfaire la condition suivante [34]:

$$\left\{ -\frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} + V^\alpha(r) - E_l \right\} r u_l^\alpha(r, E) = r \dot{u}_l^\alpha(r, E) \quad (\text{III.53})$$

Dans un traitement non-relativiste, les fonctions radiales U_1 et U_2 assurent, à la surface de la sphère MT, la continuité avec les ondes planes. Les fonctions d'onde ainsi augmentées constituent les fonctions de base de la méthode LAPW :

$$\varphi(r) = \begin{cases} \frac{1}{\Omega} \sum_G C_G e^{i(G+K)r} & r > R_\alpha \\ \sum_{lm} [A_{lm} U_l(r) + B_{lm} \dot{U}_l(r)] Y_{lm}(r) & r < R_\alpha \end{cases} \quad (\text{III.54})$$

où les coefficients B_{lm} correspondent à la fonction $\dot{U}_l(r)$ et sont de même nature que les coefficients A_{lm} . Les coefficients A_{lm} et B_{lm} sont déterminés de sorte que chaque fonction de base et sa dérivée soient continues au niveau du passage sphères Muffin-Tin / région interstitielle.

Les fonctions LAPW sont des ondes planes uniquement dans les zones interstitielles comme dans la méthode APW. En effet, si E_l diffère un peu de l'énergie de bande E une combinaison linéaire de U_l et \dot{U}_l reproduira mieux la fonction radiale que les fonctions APW constituées d'une seule fonction radiale.

La convergence de cette base est contrôlée par les deux paramètres de coupures (cut-off) ($R_\alpha^{min} k_{max}$) et l_{max} ou :

R_α^{min} : Représente le plus petit rayon des sphères Muffin-tin.

k_{max} : La coupure des ondes planes dans la région interstitielle.

l_{max} : La coupure du moment angulaire dans les sphères Muffin-tin.

VII. La méthode des pseudopotentiels

La majeure partie des propriétés chimiques et physiques d'un solide ou d'une molécule ne dépendent quasi-exclusivement que des électrons de valence des atomes qui les composent. Les électrons les plus internes, appelés électrons de cœur, ne participent pas aux liaisons chimiques. Dès lors que ces électrons ne sont pas directement impliqués dans la cohésion globale du système, leur description explicite est inutile puisque l'on pourra considérer, en première approximation, qu'ils restent dans leur état fondamental, comme dans l'atome isolé. De plus, ces électrons, proches du noyau, sont décrits par des fonctions d'ondes ayant de grandes variations d'amplitude, nécessitant un grand nombre d'ondes planes pour être décrites, ce qui accroît la taille de la base nécessaire et donc le temps de calcul. L'approximation des pseudopotentiels [36] consiste à considérer que les électrons de valence sont en interaction avec le potentiel créé par le noyau et les électrons de cœur. La région de cœur, qui contient plus ou moins d'électrons, est définie lors de la construction du pseudopotentiel par un rayon de coupure. En dehors de cette région de cœur, le pseudopotentiel agit comme le potentiel réel sur les électrons de valence (Figure III.3.).

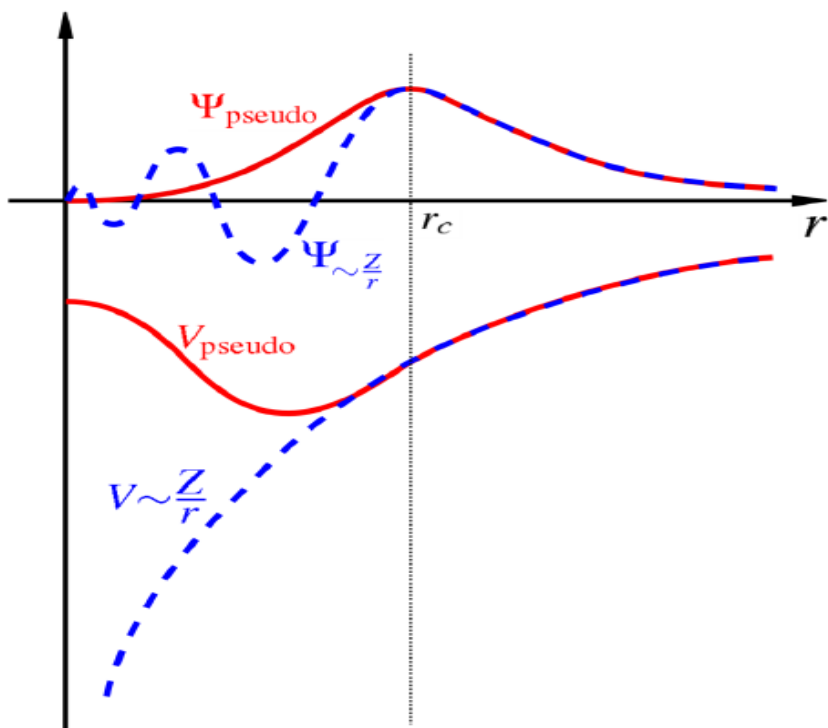


Figure III. 3 : Le potentiel, et la fonction d'onde dans: le cas réel (ligne continue) et le cas du pseudopotentiel (ligne discontinue).

Les méthodes de construction des pseudopotentiels sont divisées en deux catégories selon la base et la méthode de la non-conservation de la norme utilisée pour développer les pseudo-fonctions. L'utilisation des pseudopotentiels à norme conservées [37] permet de garantir en considération correcte de la couche externe. De tels pseudopotentiels sont fortement transférables c'est-à-dire qu'ils peuvent être utilisés pour prédire les propriétés chimiques d'un atome dans une large gamme de situations. L'utilisation d'un pseudopotentiel à norme conservée est très coûteuse dans le cas des métaux de transitions ou de terres rares. Ces atomes possèdent des orbitales localisées et nécessitent un nombre d'onde plane important. Il est alors nécessaire de créer un pseudopotentiel qui ne conserve pas la norme. Les pseudopotentiels ne conservant pas cette norme sont appelés ultra-doux (ultra-soft). La première génération de pseudopotentiels ultra doux a été proposée par Vanderbilt [38], ce sont les pseudopotentiels appelés USPP. Leurs avantages principaux, par rapport à ceux à norme conservée, sont une convergence bien plus rapide avec un nombre d'ondes planes inférieures et donc une énergie de coupure également très inférieure. Par contre, leur construction est plus complexe et leur utilisation dans un code de calcul nécessite des routines supplémentaires et donc un temps et une complexité de programmation accrus.

VIII. Code de calcul

VIII.1. Le code WIEN2K

Le code Wien2k développé par Blaha Schwarz et leurs collaborateurs est un logiciel qui permet la résolution des équations de Kohn et Sham dans un cristal périodique. Il présente l'outil numérique dont les calculs de ce travail ont été effectués, il se base sur un formalisme d'ondes planes augmentées linéarisées FP-LAPW (Full Potential Linearized Augmented Plane Waves) [20, 39-41]. Le potentiel de Kohn et Sham est décrit dans une approximation de type muffin-tin : la cellule élémentaire du cristal est partitionnée en une série de sphères atomiques centrées sur les atomes et une zone interstitielle entourant ces sphères. Les orbitales de Kohn-Sham des électrons de valence sont décrites par des fonctions solutions de l'équation radiale de Schrödinger multipliées par des harmoniques sphériques à l'intérieur des sphères et par des ondes planes dans la région interstitielle. Il s'agit d'un code à potentiel total, aucune approximation sur le potentiel n'étant faite dans le calcul de la densité électronique et les fonctions d'onde de tous les électrons sont déterminées avec une forme "exacte" à la fois dans les sphères atomiques et dans la région interstitielle. La précision du calcul dépend du nombre d'ondes planes utilisées dans l'espace interstitiel, déterminé par le nombre de vecteurs du réseau réciproque utilisé. Le critère de jugement prend en compte le rayon de la plus petite sphère Muffin-Tin R_{MT}^{min} et est donné par le produit $R_{\alpha}^{min} k_{max}$ [35]. Il a été utilisé avec succès pour résoudre de grands problèmes tel que le gradient du champ électrique [42, 43].

Ce programme consiste en différents programmes indépendants qui sont liés par le C-SHELL SCRIPT. L'usage des différents programmes est illustré dans la figure (III.4). L'initialisation consiste à exécuter des petits programmes auxiliaires qui génèrent:

- *nn*: Un programme qui donne les distances entre les plus proches voisins facilitant ainsi le choix des rayons atomiques des sphères Muffin-Tin.
- *sgroup*: Détermine le groupe d'espace de la structure étudiée dans le fichier *case.struct*.
- *lstart*: un programme qui génère les densités atomiques et détermine comment les différents orbitales sont traitées dans le calcul de structure de bandes, comme les états du cœur avec ou sans orbitales locales.

Théorie et méthodes de calculs

- *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 dans la zone de Brillouin (le nombre de points k).
- *dstart*: il génère une densité de départ pour le cycle SCF (Self Consistent Field) par la superposition des densités atomiques générées dans *lstart*.

Alors un cycle self consistent est initialisé et répété jusqu'à ce que le critère de convergence soit vérifié.

Ce cycle s'inscrit dans les étapes suivantes:

- *lapw0*: génère potentiel pour la densité.
- *lapw1(up/dn)*: calcul les bandes de valence, les valeurs propres et les vecteurs propres.
- *lapwso*: inclus le couplage spin orbite.
- *lapw2(up/dn)*: 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.

La plus importante étape dans le calcul est l'initialisation. Un bon calcul qui donne un bon résultat nécessite un choix judicieux des paramètres de calcul ($R_{\alpha}^{min} k_{MAX}$, G_{MAX} et le nombre de $k(N_{kpt})$). Ces paramètres jouent un rôle important dans le calcul et sont déterminant pour la précision et le temps du calcul.

$R_{\alpha}^{min} k_{MAX}$: correspond au produit entre le plus petit rayon de la sphère atomique choisi et la plus grande valeur de k présente le cut-off des fonctions d'ondes qui limite le nombre des vecteurs du réseau réciproque qui entre dans le développement des fonctions d'ondes de Kohn-Sham sur les fonctions de la base LAPW, donc il limite la taille de la matrice de l'Hamiltonien. Le nombre de la base LAPW est proportionnel à $(k_{MAX})^3$ et le temps nécessaire pour résoudre l'équation séculaire est proportionnel à $(k_{MAX})^9$.

G_{MAX} : le cut-off dans l'espace réciproque qui limite le nombre d'ondes planes utilisées dans le développement de la densité de charge et le potentiel dans la région interstitielle.

l_{MAX} : limite le nombre des harmoniques du réseau utilisé pour le développement de la densité de charge et le potentiel dans les sphères muffin-tin.

R_{MT} : le rayon de la sphère muffin-tin.

N_{kpt} : le nombre de points spéciaux (de haute symétrie) dans la zone irréductible de Brillouin utilisés pour l'intégration par la méthode des tétraèdres.

Du calcul auto-cohérent, il est possible grâce au code WIEN2K [44] d'avoir accès aux différentes propriétés du solide telles que les moments magnétiques, énergie totale, la densité d'états totale (DOS) et partielles (PDOS), la structure de bandes électroniques, les constantes élastiques et les propriétés optiques.

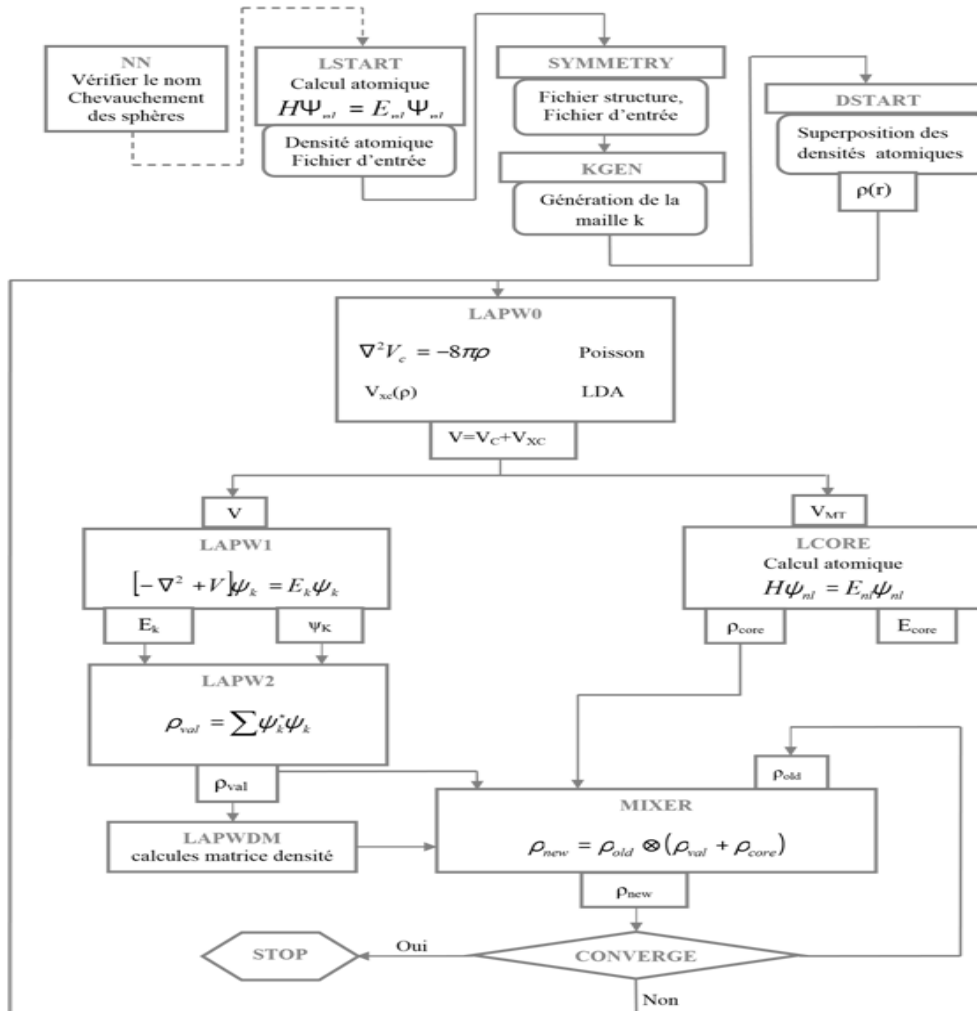


Figure. III.4: Structure du programme WIEN2K [44].

VIII.2. Le code QUANTUM ESPRESSO

La majorité des calculs DFT de ce travail ont été effectués avec le logiciel QUANTUM ESPRESSO (opEn Source Package for Research in Electronic Structure, Simulation, and Optimisation) [45-48], qui est publié sous la licence publique générale GNU [49]. Cette distribution de logicielle à code source ouvert effectue des calculs de structure électronique basé sur la DFT utilisant des ensembles de base d'ondes planes et des pseudopotentiels. QUANTUM ESPRESSO est basé sur deux paquets principaux, PWscf et CP, qui effectuent des calculs autoconsistants et de dynamique moléculaire, et sur des paquets supplémentaires pour des calculs plus avancés, ainsi que sur des outils de post-traitement (PP). Dans ce travail, les calculs DFT ont été effectués en utilisant le paquet PWscf (v.6.6.0), et en utilisant le paquet PP pour extraire des quantités sélectionnées, PWscf effectue de nombreux types différents de calculs autoconsistants (scf) des propriétés de la structure électronique dans le cadre de la DFT. Des revues détaillées des algorithmes implémentés dans PWscf ont été publiées dans Ref. [45]. Nous résumons ici l'idée de base du cycle d'autoconsistance employé dans un calcul d'état fondamental pour un potentiel externe donné (coordonnées atomiques). Chaque itération commence par une densité de charge d'essai $\rho^{(in)}$ et des fonctions d'onde d'essai de Kohn-Sham. Ces quantités d'entrée sont soit obtenues lors d'une itération précédente, soit une estimation initiale. Cette dernière est généralement construite à partir d'une superposition de charges atomiques, construite à partir de données de pseudopotentiel. Après que le potentiel effectif ait été calculé à partir de $\rho^{(in)}$, les fonctions d'onde et les valeurs propres de Kohn-Sham peuvent être trouvées via une procédure itérative. Dans PWscf, un algorithme de Davidson par blocs et un algorithme alternatif basé sur une minimisation bande par bande utilisant le gradient conjugué sont mis en œuvre [45]. Sont mis en œuvre [45]. Les algorithmes mixtes trouvent la combinaison linéaire optimale de quelques $\rho^{(in)}$ provenant des itérations précédentes, qui minimise la norme scf définie par $\|\rho^{(out)} - \rho^{(in)}\|$ [45].

Cela décrit la façon dont la densité de charge est modifiée d'étape en étape vers l'autoconsistance, qui est atteinte lorsque les changements d'énergie sont inférieurs à un seuil donné. Une fois qu'une solution auto-consistante est atteinte pour une géométrie atomique donnée, les forces de Hellmann-Feynman sur les atomes peuvent être calculées. En résumé, PWscf peut être appliqué :

- (i) calculer l'énergie de l'état fondamental et les orbitales à un électron (Kohn-Sham), les forces atomiques, les contraintes ;

Théorie et méthodes de calculs

- (ii) pour effectuer une optimisation structurale et une dynamique moléculaire sur la surface de Born-Oppenheimer, également avec une cellule variable ;
- (iii) calculer les chemins d'énergie minimum (MEP), les énergies d'activation, et les états de transition en utilisant la méthode de la bande élastique nudged (NEB) ;
- (iv) pour calculer la surface d'énergie libre à cellule fixe par la métadynamique, si elle est patchée avec PLUMED [50] ;
- (v) pour calculer les énergies de solvation par le biais de modèles de continuum, si elle est patchée avec Environ [51].

Une description détaillée des principaux paramètres de calcul et un résumé des propriétés de convergence (dimension de la super-cellule, énergie de coupure, échantillonnage en points k) sont donnés dans le quatrième chapitre.

Références

- [1] R. M. Dreizler and E. K. U. Gross, *Density Functional Theory*: Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 1990.
- [2] P. Hohenberg and W. Kohn, *Physical Review*, vol. 136, pp. B864-B871, 1964.
- [3] W. Kohn and L. J. Sham, *Physical Review*, vol. 140, p. A1133, 1965.
- [4] R. G. Parr and R. G. P. W. Yang, *Density-Functional Theory of Atoms and Molecules*: Oxford University Press, USA, 1989.
- [5] W. Kohn, *Reviews of Modern Physics*, vol. 71, pp. 1253-1266, 1999.
- [6] M. Born and R. Oppenheimer, *Annalen der Physik*, vol. 389, pp. 457-484, 1927.
- [7] D. R. Hartree, in *Mathematical Proceedings of the Cambridge Philosophical Society*, 1928, pp. 89-110.
- [8] V. Fock, *Zeitschrift für Physik*, vol. 62, pp. 795-805, 1930.
- [9] V. Fock, *Zeitschrift für Physik*, vol. 61, pp. 126-148, 1930.
- [10] L. H. Thomas, *Mathematical Proceedings of the Cambridge Philosophical Society*, vol. 23, pp. 542-548, 1927.
- [11] E. Fermi, *Zeitschrift für Physik*, vol. 48, pp. 73-79, 1928.
- [12] M. Levy, *Physical Review A*, vol. 26, p. 1200, 1982.
- [13] L. J. Sham and W. Kohn, *Physical Review*, vol. 145, pp. 561-567, 1966.
- [14] P. A. Dirac, in *Proceedings of the Royal Society of London A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences*, 1929, pp. 714-733.
- [15] D. M. Ceperley and B. J. Alder, *Physical Review Letters*, vol. 45, pp. 566-569, 1980.
- [16] J. P. Perdew and Y. Wang, *Physical Review B*, vol. 45, pp. 13244-13249, 1992.
- [17] A. D. Becke, *Physical Review A*, vol. 38, pp. 3098-3100, 1988.
- [18] D. C. Langreth and M. J. Mehl, *Physical Review B*, vol. 28, pp. 1809-1834, 1983.
- [19] B. Hammer, K. W. Jacobsen, and J. K. Nørskov, *Physical Review Letters*, vol. 70, pp. 3971-3974, 1993.
- [20] P. Blaha, K. Schwarz, G. Madsen, D. Kvasnicka, and J. Luitz, *An Augmented Plane Wave Plus Local Orbitals Program for Calculating Crystal Properties*: Vienna University of Technology, Austria, 2012.

- [21] J. Perdew, "Electronic Structure of Solids' 91 ed P Ziesche and H Eschrig (Berlin: Akademie) Perdew JP, Chevary JA, Vosko SH, Jackson KA, Pederson MR, Singh DJ and Fiolhais C 1992," *Phys. Rev. B*, vol. 46, p. 6671, 1991.
- [22] J. P. Perdew and W. Yue, *Physical Review B*, vol. 33, pp. 8800-8802, 1986.
- [23] J. P. Perdew, J. A. Chevary, S. H. Vosko, K. A. Jackson, M. R. Pederson, D. J. Singh, and C. Fiolhais, *Physical Review B*, vol. 46, pp. 6671-6687, 1992.
- [24] J. P. Perdew, J. A. Chevary, S. H. Vosko, K. A. Jackson, M. R. Pederson, D. J. Singh, and C. Fiolhais, *Physical Review B*, vol. 48, pp. 4978-4978, 1993.
- [25] J. P. Perdew, K. Burke, and M. Ernzerhof, *Physical Review Letters*, vol. 77, pp. 3865-3868, 1996.
- [26] J. P. Perdew, K. Burke, and Y. Wang, *Physical Review B*, vol. 54, pp. 16533-16539, 1996.
- [27] U. Von Barth and L. Hedin, *Journal of Physics C: Solid State Physics*, vol. 5, p. 1629, 1972.
- [28] J. Slater, *Physical Review*, vol. 51, p. 846, 1937.
- [29] J. Slater, *Advances in quantum chemistry*, vol. 1, p. 35, 1964.
- [30] O. K. Andersen, *Physical Review B*, vol. 12, pp. 3060-3083, 1975.
- [31] E. Wimmer, H. Krakauer, M. Weinert, and A. J. Freeman, *Physical Review B*, vol. 24, pp. 864-875, 1981.
- [32] N. Ashcroft, *Saunders College, Philadelphia*, 1976.
- [33] M. C. Payne, M. P. Teter, D. C. Allan, T. Arias, and J. Joannopoulos, *Reviews of Modern Physics*, vol. 64, p. 1045, 1992.
- [34] D. J. Singh and L. Nordstrom, *Planewaves, Pseudopotentials, and the LAPW Method*: Springer, 2005.
- [35] S. Cottenier, *Instituut voor Kern-en Stralingsfysica, KU Leuven, Belgium*, vol. 4, p. 41, 2002.
- [36] U. Von Barth, C.D. Gelatt. *Phys. Rev. B*, 21 (1980) 2222.
- [37] D. R. Hamann, M. Schluter et C. Chiang, *Phys. Rev. Lett* , 43 (1979) 1494.
- [38] M. C. Payne, M. P. Teter, D. C. Allan, T. Arias, and J. Joannopoulos, *Reviews of Modern Physics*, vol. 64, p. 1045, 1992.
- [39] K. Schwarz and P. Blaha, "Description of an LAPW DF program (WIEN95)," in *Quantum-Mechanical Ab-initio Calculation of the Properties of Crystalline Materials*, ed: Springer, 1996, pp. 139-153.
- [40] K. Schwarz and P. Blaha, *Computational Materials Science*, vol. 28, pp. 259-273, 2003.

- [41] K. Schwarz, P. Blaha, and S. Trickey, *Molecular Physics*, vol. 108, pp. 3147-3166, 2010.
- [42] P. Blaha, K. Schwarz, and P. Herzig, *Physical Review Letters*, vol. 54, p. 1192, 1985.
- [43] P. Dufek, P. Blaha, and K. Schwarz, *Physical Review Letters*, vol. 75, pp. 3545-3548, 1995.
- [44] P. Blaha, K. Schwarz, G. K. H. Madsen, D. Kvasnicka, J. Luitz, R. Laskowski, F. Tran, and L. D. Marks, *WIEN2k, An Augmented Plane Wave + Local Orbitals Program for Calculating Crystal Properties* (Karlheinz Schwarz, Techn. Universität Wien, Austria), 2018.
- [45] P. Giannozzi et al., *Journal of Physics: Condensed Matter* 21, 395502 (2009).
- [46] P. Giannozzi et al., *Journal of Physics: Condensed Matter* 29, 465901 (2017).
- [47] P. Giannozzi et al., *The Journal of Chemical Physics* 152, 154105 (2020).
- [48] <https://www.quantum-espresso.org>.
- [49] <http://www.gnu.org/licenses>.
- [50] G. A. Tribello, M. Bonomi, D. Branduardi, C. Camilloni, and G. Bussi, “PLUMED 2: New feathers for an old bird,” *Computer Physics Communications* 185, 604 (2014).
- [51] O. Andreussi, I. Dabo, and N. Marzari, *The Journal of Chemical Physics* 136, 064102 (2012).

Chapitre IV: Résultats de simulation et Interprétations

I. Introduction

Au cours de ces dernières décennies, plusieurs études ont été publiées sur les changements et les effets des différentes propriétés des composés à base de diphosphates lorsqu'ils sont dopés avec différents ions de lanthanides et de métaux de transitions [1-3]. Selon notre compréhension, les études théoriques de l'ingénierie de la structure cristalline et la compréhension solide des structures de bandes électroniques du réseau hôte des diphosphates, ainsi que les effets des atomes dopants sur la stabilité, les propriétés structurales, électroniques et optiques ont un long chemin à parcourir en termes d'applications technologiques. A notre connaissance, aucune étude théorique sur les composés diphosphates pure et dopés aux Fe, Ti, et Nd n'a été réalisée à ce jour. L'objectif de ce chapitre est de fournir une compréhension plus approfondie des caractéristiques électroniques et optiques attribuées aux ions dopants dans le réseau hôte $\text{Na}_2\text{ZnP}_2\text{O}_7$. Ainsi, nous avons utilisé une technique ab initio basée sur la théorie de fonctionnelle de la densité (DFT) pour explorer les structures atomiques, les énergies de formation, les structures électroniques et les propriétés optiques du réseau hôte $\text{Na}_2\text{ZnP}_2\text{O}_7$ pure et dopé aux Fe, Ti, Tm et Nd. Pour surmonter les limites de la fonctionnelle de la densité standard qui conduisent à la sous-estimation de la bande interdite, nous avons utilisé l'approximation du gradient généralisé (GGA) avec une approche U de Hubbard, qui peut fournir une meilleure description en calculant le paramètre U de Hubbard [4].

II. Détails de calcul

Dans cette étude, nous avons effectué des calculs DFT avec une polarisation de spin élargie dans le paquet d'ondes planes de package Quantum ESPRESSO [5] avec des pseudopotentiels ultra-soft [6] et des pseudopotentiels de Vanderbilt [7] conservant la norme pour décrire les interactions électron-ion [8] exécutés sur le primitif $\text{Na}_2\text{ZnP}_2\text{O}_7$ et divers ions dopés. Les électrons de valence des éléments considérés sont Na: $3s^1$, Zn: $4s^23d^{10}$, P: $3s^23p^3$, O: $2s^22p^4$, Ti: $4s^23d^2$, Fe: $4s^23d^6$ et Nd- $4f^46s^2$. Nous avons appliqué la fonction d'échange et de corrélation GGA-PBE [9] pour l'optimisation structurale, les propriétés mécaniques et les propriétés énergétiques de l'état fondamental. Le seuil d'énergie cinétique a été fixé à 58 Ry et 580 Ry pour la densité de charge. Les critères de convergence ont été fixés à 1×10^{-8} eV pour les calculs d'énergie totale. La structure cristalline et la stabilité ont été déterminées, puis les propriétés électroniques et optiques du réseau hôte et de divers ions dopés

Résultats et Interprétations

$\text{Na}_2\text{ZnP}_2\text{O}_7$ ont été calculées à l'aide de la fonction GGA-PBE+ U [4]. Nous avons utilisé l'approche de réponse linéaire indiquée par Cococcioni et *al.* [10] pour calculer le paramètre U de Hubbard ajouté sur les orbitales O $2p$ ainsi que $3d$ et $4f$ des dopants dans une tendance auto-consistante telle qu'implantée dans le paquet Quantum ESPRESSO en restant loin de l'estimation empirique, les valeurs obtenues $U = 4.81, 3.38, 4.37$ et 7.1 , pour traiter, respectivement, les orbitales O $2p$, Fe $3d$, Ti $3d$, Zn $3d$ et Nd $4f$.

L'optimisation structurale complète du composé $\text{Na}_2\text{ZnP}_2\text{O}_7$ avec 48 atomes dans la cellule unitaire comme présentée dans la Fig. 1 a été réalisée en utilisant la méthode Broyden-Fletcher-Goldfarb-Shanno (BFGS) [11] et une grille Monkhorst-Pack [12] de $6 \times 6 \times 4$. La composante significative des forces Hellmann-Feynman agissant sur un atome unique a été fixée à moins de 1×10^{-8} eV/Å pour les critères de convergence énergétique. Les propriétés élastiques du composé $\text{Na}_2\text{ZnP}_2\text{O}_7$ dans la structure tétragonale ont été évaluées en utilisant l'approche supercellulaire dans le cadre de l'approche Hellmann-Feynman telle qu'elle est implémentée dans le package IRelast de Jamal et *al.* [13, 14] qui est intégré au package Wien2k [15]. Dans le module des propriétés mécaniques, des déformations ont été appliquées à la structure d'équilibre pour déterminer les constantes élastiques et les propriétés élastiques du composé $\text{Na}_2\text{ZnP}_2\text{O}_7$. Les propriétés électroniques et optiques ont été calculées en utilisant une grille Monkhorst-Pack plus dense de $10 \times 10 \times 8$. Pour modéliser les systèmes dopés, nous avons considéré une supercellule $2 \times 2 \times 1$ de la cellule primitive $\text{Na}_2\text{ZnP}_2\text{O}_7$ telle que présentée dans la Fig. 1 avec 192 atomes (Na = P = 32 atomes, Zn = 16 atomes et O = 112 atomes, la quantité de dopage est de 6,25 % pour les deux systèmes). Dans cette étude, un atome X (X = Fe, Ti et Nd) a été utilisé pour remplacer un atome de Zn dans la supercellule $\text{Na}_2\text{ZnP}_2\text{O}_7$.

Pour le remplacement de l'atome de Zn par un atome de X, il existe 16 configurations différentes possibles, et une optimisation de la structure cristalline a été réalisée pour chaque configuration, la structure ayant l'énergie de formation la plus faible étant déterminée comme la meilleure position de dopage parmi toutes les configurations possibles. Une grille de Monkhorst-Pack $1 \times 1 \times 2$ a été utilisée pour le point k afin d'échantillonner la zone de Brillouin (ZB) réduite pour les calculs d'énergie totale et de relaxation atomique en incorporant le même critère de convergence que celui de la cellule primitive.

Résultats et Interprétations

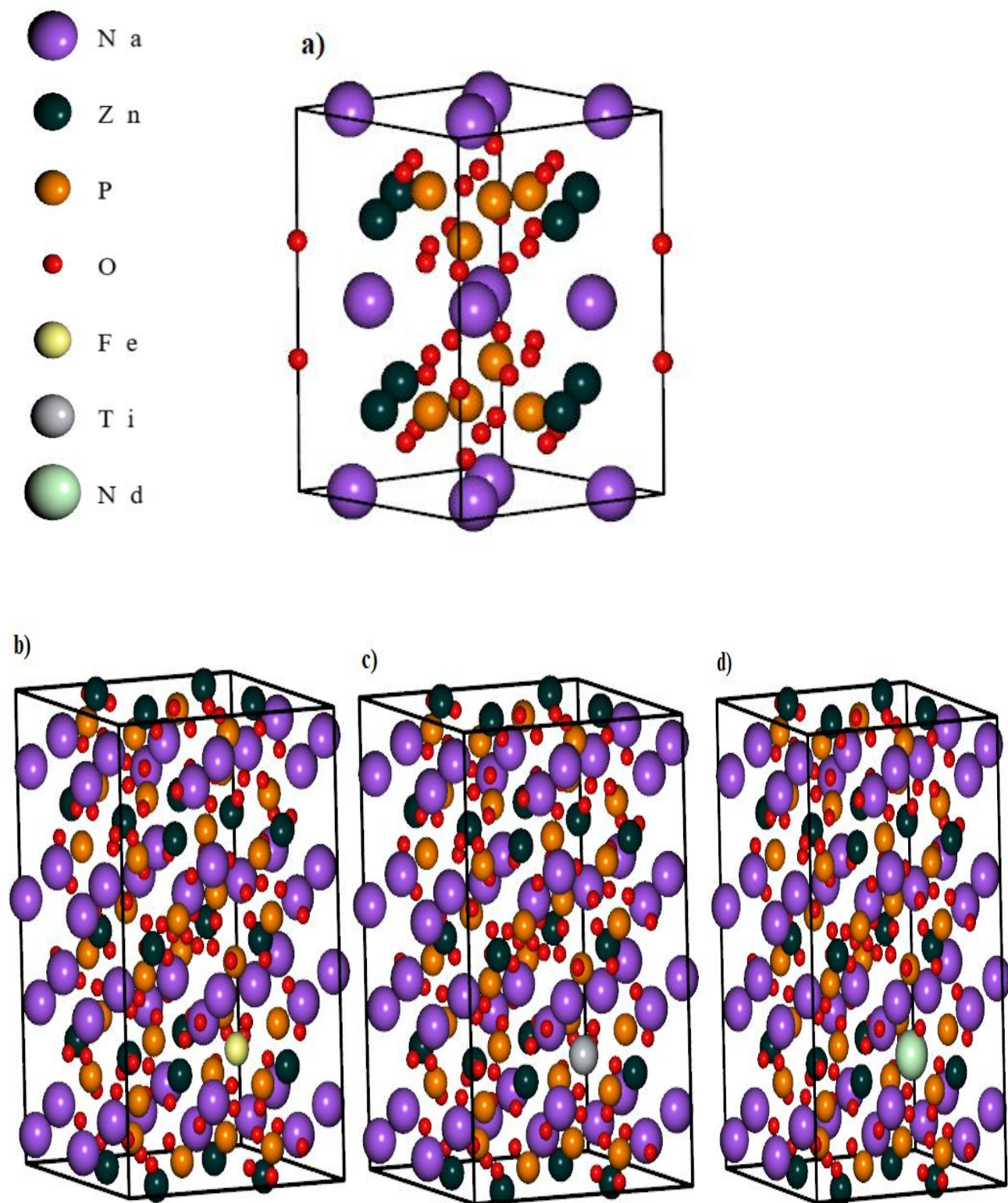


Figure. IV.1 : Structures cristallines optimisées de (a) réseau hôte $\text{Na}_2\text{ZnP}_2\text{O}_7$ pur et (b) $\text{Na}_2\text{ZnP}_2\text{O}_7$ dopé aux Fe (c) Ti (d) Nd en utilisant GGA-PBE.

III. Résultats et discussion

III.1. Na₂ZnP₂O₇ pur

III.1.1. Propriétés structurales et énergétiques

Le composé Na₂ZnP₂O₇ cristallise dans une structure tétragonale de groupe spatial *P42/mnm* (136). Le composé a des coins tétraédriques ZnO₄ partagés avec quatre P₂O₇ différents et un atome de Na situé entre les couches. La maille unitaire est constituée de 48 atomes avec quatre unités de formule par maille comme le montre la figure. IV.1 (a). La maille unitaire du composé Na₂ZnP₂O₇ comporte sept atomes non équivalents, deux atomes de Na (Na₁ et Na₂), un atome de zinc (Zn₁), un atome de phosphore (P₁) et trois atomes d'oxygène (O₁, O₂ et O₃). Les positions de Wyckoff équivalentes indiquées dans le tableau 2 sont 4f, 4g, 4d, 8j, 4e, 8j et 16k, respectivement. Les propriétés structurales ont été déterminées en ajustant l'énergie totale en fonction du volume en utilisant l'équation d'état de Murnaghan [16] pour déterminer le volume optimal de l'état fondamental, suivi de la relaxation des paramètres internes.

Les constantes de réseau optimisées, le module de compressibilité, et sa dérivée sont présentés dans le tableau 1. De même, la variation du volume en fonction de l'énergie totale est présentée dans la figure. IV.1 (a). Les paramètres de réseau d'équilibre calculés sont $a = 7,82 \text{ \AA}$ et $c = 10,40 \text{ \AA}$. Les paramètres de réseau calculés sont en accord raisonnable avec les résultats expérimentaux [3, 17, 18] comme le montre le tableau IV.1. De même, comme présenté dans le tableau IV.2, les positions atomiques calculées dans l'étude actuelle sont en bon accord avec l'analyse expérimentale des données de diffraction des rayons X récemment rapportées par Fhoula et *al.* [19], la structure considérée a été précédemment synthétisée, elle est donc thermodynamiquement stable.

Compound	Ref.	a	c	V	B	B'	E^{coh}	E^f
Na ₂ ZnP ₂ O ₇	Present	7.82	10.40	635.98	139	4.23	5.03	-15.85
	Other calc. [17]	7.75	10.20	612.63				
	Expt. [3]	7.74	10.50	629.20				
	Expt. [18]	7.74	10.42	625.40				

Tableau IV.1: Les constantes de réseau a et c (en \AA), le volume V (en \AA^3), le module bulk B (GPa), ses dérivés sous pression B' , l'énergie de cohésion E^{coh} (eV/atom) et l'énergie de formation E^f (en eV/atom) du réseau Na₂ZnP₂O₇ hôte, calculés à l'aide de GGA-PBE et comparés à d'autres études théoriques et expérimentales.

Résultats et Interprétations

L'énergie de cohésion (E^{coh}) est la différence entre l'énergie par unité de formule du composé solide et l'énergie de l'atome libre à l'énergie de l'état fondamental et à la constante de réseau à l'équilibre. L' E^{coh} fournit une indication de la stabilité du matériau [20] et peut être calculée à l'aide de l'expression ci-dessous [21]:

$$E_{coh} = \frac{\sum_a^N E_a - E_{tot}}{N} \quad (1)$$

Où E_{tot} est l'énergie totale à l'équilibre du composé $\text{Na}_2\text{ZnP}_2\text{O}_7$ avec quatre unités de formule par maille, E_a est l'énergie de chaque atome dans la maille unitaire. Chaque atome est considéré dans un réseau fcc avec une constante de réseau de 21 Å pour s'assurer que chaque atome se trouve sur une position isolée, N est le nombre total d'atomes dans la cellule unitaire.

L'énergie de formation est un critère important pour confirmer la stabilité relative d'un composé et pour les dopants dans le réseau hôte, les énergies de formation par atome de chaque système sont calculées par les équations suivantes [22] :

$$E_{\text{Na}_2\text{ZnP}_2\text{O}_7}^f = E_{\text{Na}_2\text{ZnP}_2\text{O}_7}^t - (\mu_{\text{Na}} + \mu_{\text{Zn}} + \mu_{\text{P}} + \mu_{\text{O}}) \quad (1)$$

Où $E_{\text{Na}_2\text{ZnP}_2\text{O}_7}^f$ est l'énergie totale du réseau hôte pur de $\text{Na}_2\text{ZnP}_2\text{O}_7$, et μ_{Na} , μ_{Zn} , μ_{P} et μ_{O} sont les potentiels chimiques des molécules de Na, Zn, P et O_2 , respectivement.

Atom	Wyckoff site	Present			Other calc.[17]			X-ray diffraction [19]		
		<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>
Na ₁	4 <i>f</i>	0.694	0.694	0.5	0.688	0.688	0.5	0.697	0.697	0.5
Na ₂	4 <i>g</i>	0.645	0.645	0	0.649	0.649	0	0.639	0.639	0
Zn ₁	4 <i>d</i>	0	0.5	0.25	0	0.5	0.25	0	0.5	0.25
P ₁	8 <i>j</i>	0.138	0.138	0.288	0.14	0.14	0.291	0.133	0.133	0.209
O ₁	4 <i>e</i>	0.136	0.136	0.345	0.138	0.138	0.357	0.132	0.132	0.354
O ₂	8 <i>j</i>	0.08	0.30	0.143	0.081	0.309	0.138	0.086	0.303	0.152
O ₃	16 <i>k</i>	0.5	0.5	0.643	0.5	0.5	0.642	0.538	0.538	0.660

Tableau IV.2 : Les positions atomiques calculées par GGA-PBE du composé $\text{Na}_2\text{ZnP}_2\text{O}_7$. Les valeurs théoriques et expérimentales sont incluses pour comparaison.

Résultats et Interprétations

L'énergie de cohésion calculée est présentée dans le tableau IV.1. L'énergie cohésive positive de 5,03 eV indique que l'état fondamental de $\text{Na}_2\text{ZnP}_2\text{O}_7$ est stable. L'énergie de formation calculée de système non dopés est présentée dans le tableau IV.1. L'énergie de formation du réseau hôte $\text{Na}_2\text{ZnP}_2\text{O}_7$ pur est négative. Cela signifie que la formation de ce réseau hôte $\text{Na}_2\text{ZnP}_2\text{O}_7$ est possible à partir de ses constituants élémentaires.

III.1.2. Propriétés mécaniques

Le composé $\text{Na}_2\text{ZnP}_2\text{O}_7$ a une structure cristalline tétragonale avec 6 constantes élastiques indépendantes, qui sont C_{11} , C_{12} , C_{13} , C_{33} , C_{44} and C_{66} [23]. Les constants élastiques calculées C_{ij} sont listées dans le tableau 3.

La stabilité élastique du composé $\text{Na}_2\text{ZnP}_2\text{O}_7$ doit satisfaire aux critères de stabilité de Born-Huang ci-dessous [23] :

$$C_{11} > 0, C_{33} > 0, \quad C_{44} > 0, C_{66} > 0, \quad (C_{11} - C_{12}) > 0$$

$$(C_{11} + C_{33} - 2C_{13}) > 0, (2C_{11} + C_{33} + 2C_{12} + 4C_{13}) > 0 \quad (2)$$

A partir des résultats présentés dans le tableau IV.3, nous avons montré que les critères de stabilité de Born-Huang sont satisfaits pour le composé $\text{Na}_2\text{ZnP}_2\text{O}_7$ dans la symétrie tétragonale. Ainsi, le composé est élastiquement stable.

	C_{11}	C_{12}	C_{13}	C_{33}	C_{44}	C_{66}
$\text{Na}_2\text{ZnP}_2\text{O}_7$	194	119	146	360	71	112

Tableau IV.3: Les constantes élastiques calculées C_{ij} (GPa) du composé $\text{Na}_2\text{ZnP}_2\text{O}_7$ en utilisant GGA-PBE.

Les modules de compressibilité (B), de cisaillement (G) et d'Young (E) ainsi que les vitesses acoustiques (v) et la température de Debye (θ_D) sont présentés dans le tableau 4. Le composé $\text{Na}_2\text{ZnP}_2\text{O}_7$ est élastiquement stable avec des modules de compressibilité, de cisaillement et de Young positifs, une vitesse de Hill positive (calculée à partir de la vitesse du son de Hill) et une vitesse longitudinale positive (obtenue à partir de la vitesse du son longitudinal) [23, 24]. À partir des valeurs calculées de B et G , nous avons déterminé le rapport de déformation élastique en cisaillement G/B , également appelé rapport de Pugh [25], avec une valeur de 0,41. Selon les critères de Pugh, un

composé est ductile si le rapport de Pugh est inférieur à 0,57, sinon il est fragile. Ainsi, le composé $\text{Na}_2\text{ZnP}_2\text{O}_7$ est ductile.

	B	G	E	G/B	v_s	v_l	v_m	θ_D
$\text{Na}_2\text{ZnP}_2\text{O}_7$	165	68	180	0.41	4704.23	9102.89	5266.54	671

Tableau IV.4: le module compressibilité B (en GPa), le module de cisaillement G (en GPa), le module d'Young E (en GPa), les vitesses acoustiques (ms^{-1}) et la température de Debye (K) du composé $\text{Na}_2\text{ZnP}_2\text{O}_7$ calculés à l'aide de GGA-PBE.

III.1.3. Propriétés électroniques

Pour examiner le gap du réseau hôte pur de $\text{Na}_2\text{ZnP}_2\text{O}_7$, nous avons calculé la structure de bande électronique en utilisant l'approximation GGA-PBE+U. Le paramètre U de Hubbard a été appliqué aux états O-2p et Zn-3d du réseau hôte pur de $\text{Na}_2\text{ZnP}_2\text{O}_7$. La figure. IV.2 montre que le maximum de la bande de valence (VBM) et le minimum de la bande de conduction (CBM) sont situés au point Γ ($\Gamma_v \rightarrow \Gamma_c$) de la BZ, ce qui confirme la nature directe de la bande interdite du réseau hôte $\text{Na}_2\text{ZnP}_2\text{O}_7$ pur. La valeur de la bande interdite calculée du réseau hôte est d'environ 5,7 eV, ce qui correspond à nos études théoriques précédentes [17]. Il n'existe pas de données expérimentales sur la bande interdite électronique du composé $\text{Na}_2\text{ZnP}_2\text{O}_7$ dans la littérature. La valeur calculée de la bande interdite implique que le composé $\text{Na}_2\text{ZnP}_2\text{O}_7$ possède un large gap d'énergie et qu'il peut accueillir de manière appropriée les états fondamentaux et excités des niveaux d'énergie des impuretés dans la bande interdite pour être utilisé comme réseau hôte luminescent. La figure IV.2. Montre que les états de la bande de conduction présentent une dispersion prononcée le long de tous les chemins dans la BZ, tandis que les états de la bande de valence sont relativement plats, en particulier au sommet de la bande de valence. Cela indique que les trous ont une mobilité très limitée.

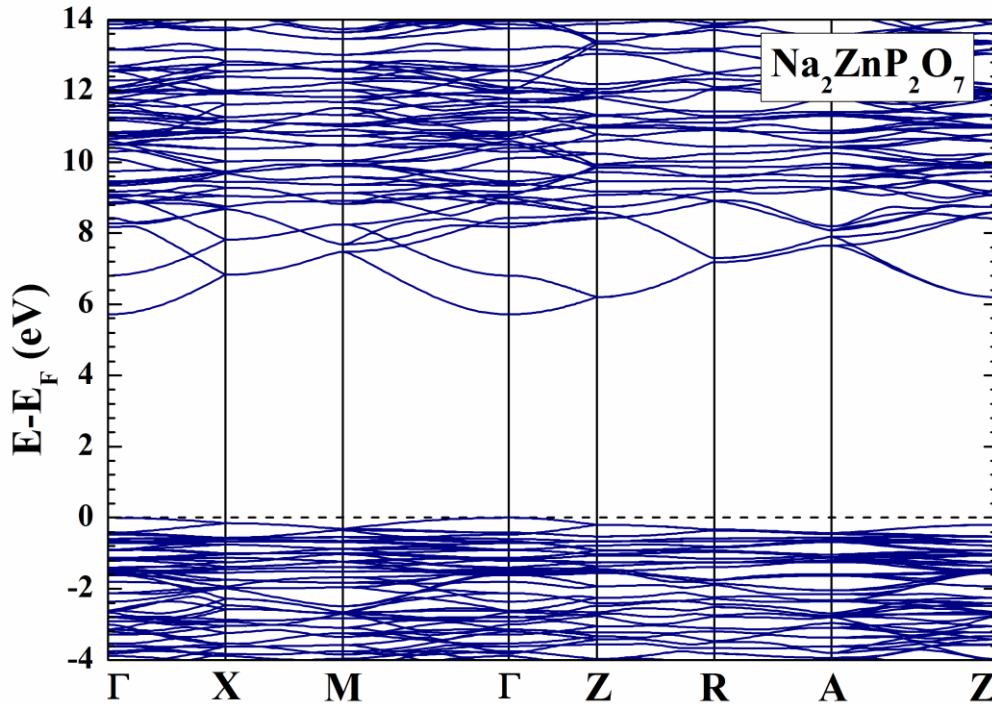


Figure. IV.2: La structure de bande électronique du réseau hôte $\text{Na}_2\text{ZnP}_2\text{O}_7$ pur calculée via GGA-PBE+U. La ligne pointillée horizontale indique le niveau de Fermi, qui est fixé au maximum de la bande de valence.

Pour explorer la contribution des orbitales individuelles dans la structure de bande du réseau hôte $\text{Na}_2\text{ZnP}_2\text{O}_7$ pur, les densités d'états totales et partielles (TDOS et PDOS) pour les atomes de Na, Zn, P et O sont calculées à l'aide de GGA-PBE+U, comme illustrée dans la figure IV.3. On voit à partir des TDOS que la bande de valence s'étend de -8 à 0 eV de l'hôte $\text{Na}_2\text{ZnP}_2\text{O}_7$ est complètement occupée et qui se compose principalement des états O 2p et Zn 3d et d'une contribution mineure des états mixtes P-3p et Na-3p, alors que le VBM proche du niveau de Fermi est formé par les états O 2p. La bande de conduction s'étend de 5,7 à 14 eV avec une contribution significative des états P-3p et Na-3p et une contribution mineure des états 3s et 3p de P, O et Zn, ce qui est dû aux conséquences de l'hybridation.

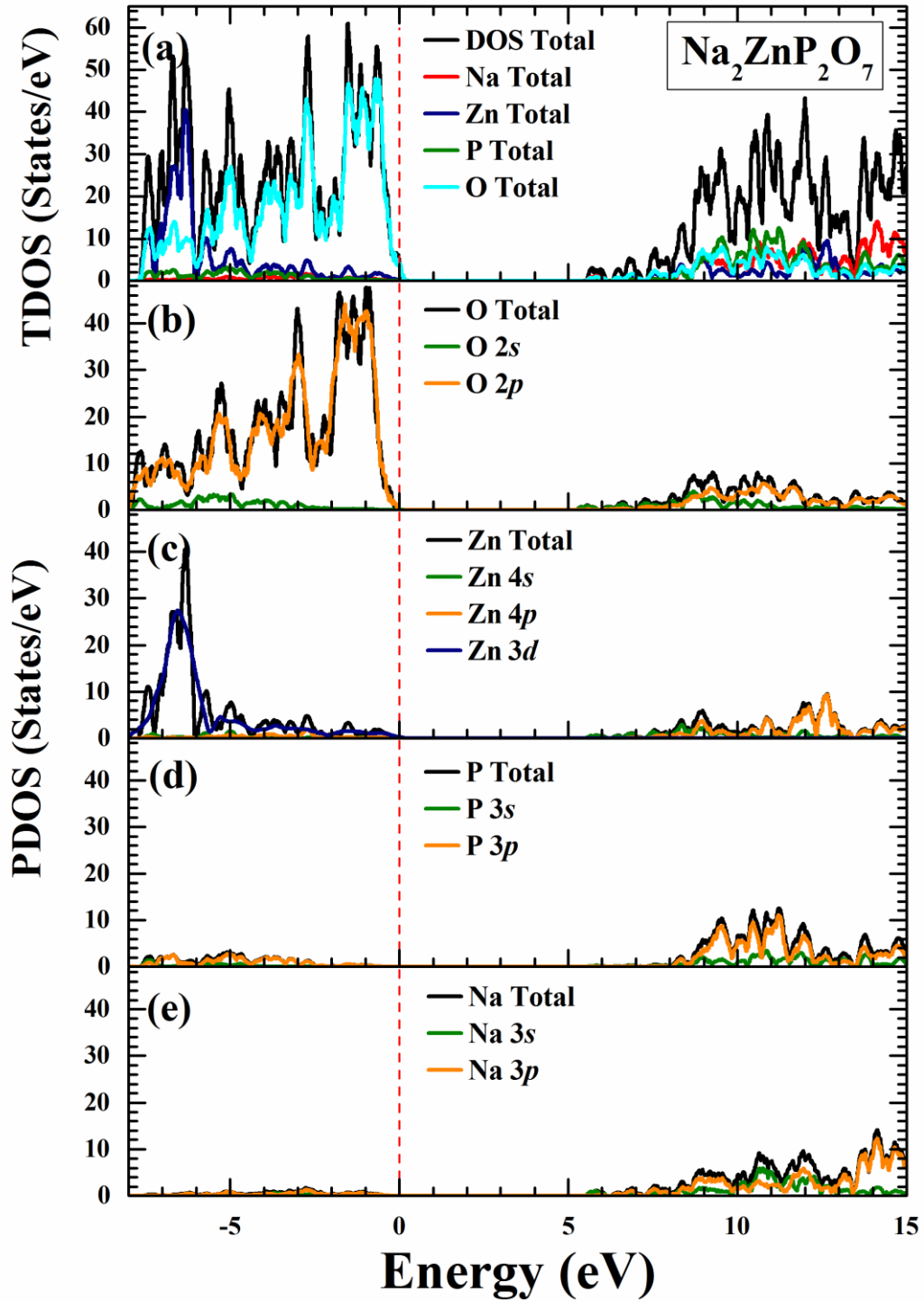


Figure. IV.3: Les densités d'états totales (DOS) et partielles (PDOS) calculées (a) du réseau hôte $\text{Na}_2\text{ZnP}_2\text{O}_7$ via GGA-PBE+ U avec les contributions des atomes (b) de O, (c) de Zn, (d) de P et (e) de Na.

III.1.4. Propriétés optiques

Pour évaluer les propriétés optiques du composé $\text{Na}_2\text{ZnP}_2\text{O}_7$, le tenseur diélectrique complexe a été calculé. La fonction diélectrique complexe d'un solide est donnée par l'équation 3 :

$$\varepsilon(\omega) = \varepsilon_1(\omega) + i\varepsilon_2(\omega). \quad (3)$$

Les équations 4 et 5 pour les parties imaginaire et réelle des constantes diélectriques [26] sont présentées:

$$\text{Im } \varepsilon_{\alpha\beta}(\omega) = \frac{4\pi e^2}{m^2 \omega^2} \sum_{c,v} \int dk \langle c_k | p^\alpha | v_k \rangle \langle v_k | p^\beta | c_k \rangle \delta(\varepsilon_{ck} - \varepsilon_{vk} - \omega) \quad (4)$$

$$\text{Re } \varepsilon_{\alpha\beta}(\omega) = \delta_{\alpha\beta} + \frac{2}{\pi} P \int_0^\infty \frac{\omega' \text{Im } \varepsilon_{\alpha\beta}(\omega')}{\omega'^2 - \omega^2} d\omega'. \quad (5)$$

Dans l'équation (4), v_k et c_k sont les fonctions d'onde cristallines des bandes de valence et de conduction avec le vecteur d'onde cristallin k .

Les parties réelles et imaginaires sont liées aux constantes optiques $n(\omega)$ et $k(\omega)$ comme:

$$\varepsilon_1(\omega) = n^2(\omega) - k^2(\omega) \quad (6)$$

$$\varepsilon_2(\omega) = 2n(\omega)k(\omega) \quad (7)$$

Plusieurs autres propriétés optiques peuvent être déterminées à partir de la fonction diélectrique, comme la réflectance, l'indice de réfraction, le coefficient d'absorption, la fonction de perte d'énergie, la conductivité optique, etc. [27].

Les relations de Kramers-Kronig ont été utilisées pour évaluer les propriétés optiques sur la base de la symétrie tétragonale du composé $\text{Na}_2\text{ZnP}_2\text{O}_7$, les composantes ε_x (fonction diélectrique dans la direction x) et ε_z (fonction diélectrique dans la direction z) sont utilisées pour calculer le tenseur diélectrique.

La partie réelle $\varepsilon_1(\omega)$ et la partie imaginaire $\varepsilon_2(\omega)$ de la fonction diélectrique sont présentées respectivement sur la figure IV.4. La caractéristique principale de la partie absorbante est un large pic. Les pics de ε_{2x} correspondent aux transitions optiques de la bande de valence vers la bande de conduction. Les valeurs maximales des pics de ε_{2x} et ε_{2z} sont approximativement à 12,5 eV et 9,7 eV,

respectivement. La figure IV.4(b). montre dans la gamme d'énergie 5 →14.9 eV une anisotropie optique de ces deux directions, mais au-dessus de 14.9 eV les deux directions ont une ressemblance en haut.

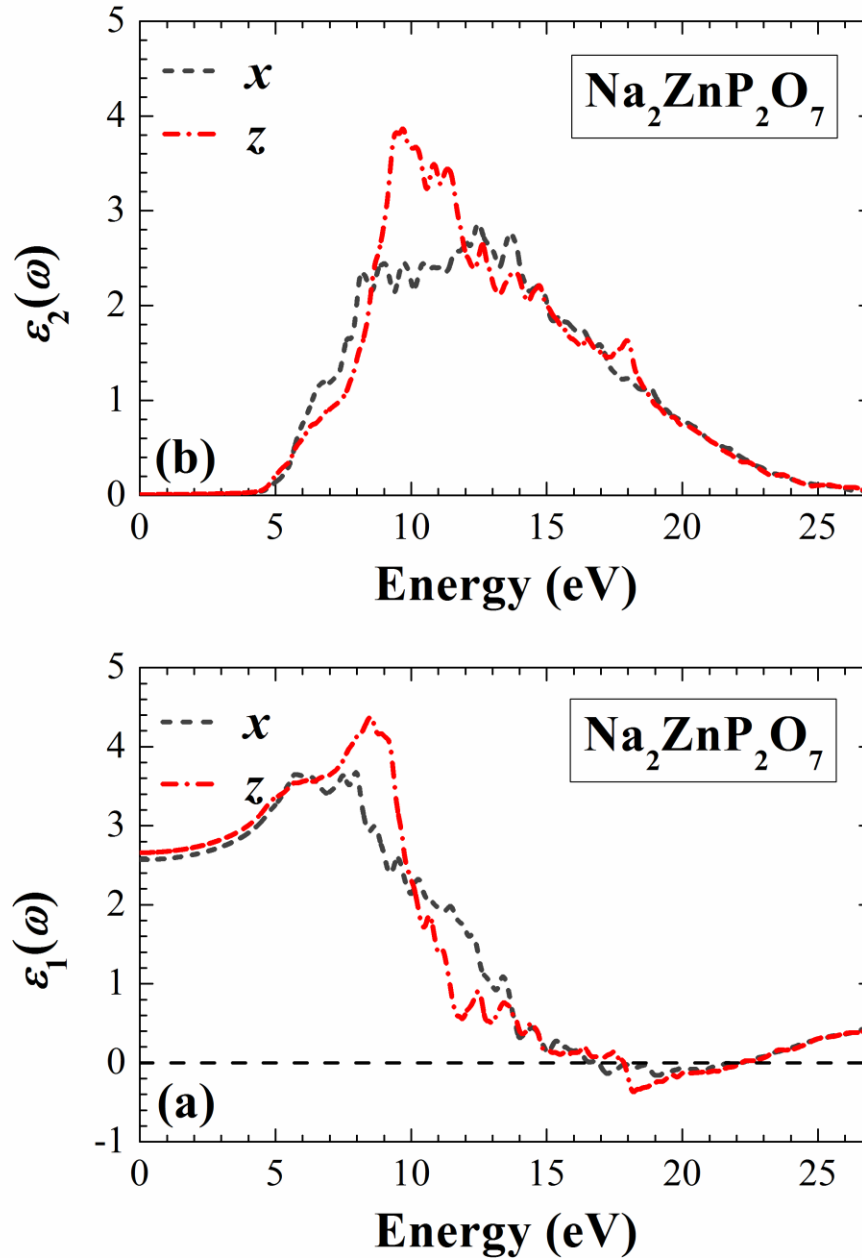


Figure. IV.4: La dispersion calculée des parties (a) réelle $\epsilon_1(\omega)$, et (b) imaginaire $\epsilon_2(\omega)$ de la fonction diélectrique en fonction de l'énergie photonique du composé $\text{Na}_2\text{ZnP}_2\text{O}_7$ en utilisant GGA-PBE+ U .

Résultats et Interprétations

La figure IV.4(a). montre l'évolution des spectres réels (dispersifs) de la fonction diélectrique : La composante ε_{1x} et ε_{1z} augmente jusqu'à atteindre un pic à 5,0 et 8,6 eV, respectivement. Puis elle décroît jusqu'à zéro à environ 16,9 eV et 18,0 eV, respectivement. Cela montre que le composé n'interagit pas avec les photons de haute énergie et qu'il est donc transparent. Il pourrait donc avoir une application possible dans un dispositif optique transmissif. A la limite de l'énergie zéro, la magnitude des fonctions diélectriques, $\varepsilon_{1x}(0)$ et $\varepsilon_{1z}(0)$ est égale à 2,59 et 2,68 respectivement. Ces valeurs statiques sont fortement corrélées à la bande interdite du semiconducteur, comme discuté par le modèle de Penn [28].

Le coefficient d'absorption interbande $\alpha(\omega)$ est défini comme la partie de l'énergie absorbée par le matériau. Le coefficient d'absorption calculé est présenté sur la figure IV.5. Nous avons remarqué que le bord d'absorption augmente à partir d'environ 5,7 eV, ce qui correspond à la transition directe Γ - Γ de la bande interdite. L'absorption continue à augmenter jusqu'à ce qu'elle atteigne le maximum à 17 eV et 18 eV pour les directions x et z, respectivement ; puis elle diminue. Notons que l'absorption maximale correspond à une conduction maximale et une dispersion minimale de l' ε_1 .

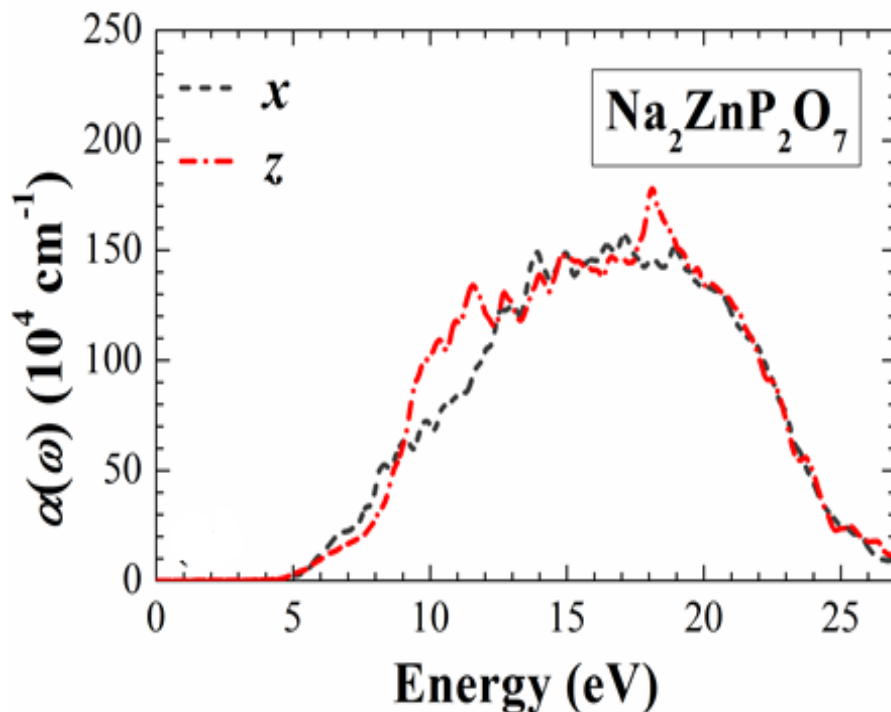


Figure. IV.5: Le coefficient d'absorption optique calculée $\alpha(\omega)$ en fonction de l'énergie photonique du composé $\text{Na}_2\text{ZnP}_2\text{O}_7$ en utilisant GGA-PBE+U.

Résultats et Interprétations

L'indice de réfraction donne une indication de la propagation de la lumière à travers un matériau donné. Dans la figure IV.6., représente le comportement du coefficient de l'indice de réfraction, en fonction de l'énergie, l'indice de réfraction calculé est obtenu par rapport aux axes de la structure cristalline du composé. L'indice statique dépendant des axes est $n_x(0) = 1.60$ et $n_z(0) = 1.62$, qui sont plus étroitement liés aux données expérimentales 1.509 - 1.569 du composé $\text{Na}_2\text{ZnP}_2\text{O}_7$ [29] et cette faible valeur d'indice de réfraction indique que le composé $\text{Na}_2\text{ZnP}_2\text{O}_7$ est transparent. L'indice de réfraction atteint une valeur maximale de 2 à 8,5 eV et de 2,2 à 10 eV dans les directions x et z, respectivement.

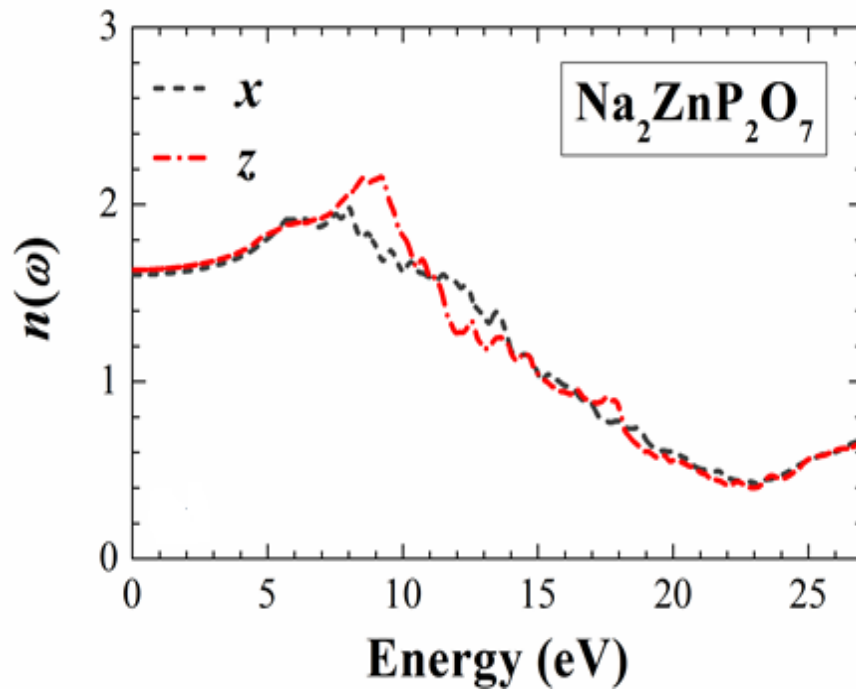


Figure. IV.6: La dispersion calculée de l'indice de réfraction $n(\omega)$ en fonction de l'énergie photonique du composé $\text{Na}_2\text{ZnP}_2\text{O}_7$ en utilisant GGA-PBE+U.

III.2. Na₂ZnP₂O₇ dopée au Fe

III.2.1. Propriétés structurales et énergétiques

Une optimisation géométrique complète a été réalisée pour la supercellule Na₃₂Zn₁₆P₃₂O₁₁₂ et la supercellule dopée Na₂Zn_{0.9375}Fe_{0.0625}P₂O₇, comme illustré dans le tableau IV.5. Sur la base du réseau hôte calculé, une grande super cellule de 192 atomes a été optimisée pour étudier la présence d'ions dopants Fe dans le réseau hôte Na₂Zn_{1-x}Fe_xP₂O₇, comme le montre la figure IV.1(b). D'après les constantes de réseau optimisées du composé dopé présentées dans le tableau IV.5, on observe que le réseau hôte Na₂ZnP₂O₇ dopé au Fe entraîne une faible augmentation de volume, attribuée au fait que les rayons ioniques du Zn sont proches de ceux du Fe. De même, peu de changement dans les paramètres du réseau et aucune distorsion majeure significative du réseau sont apparents après le dopage au Fe du site Zn dans le réseau hôte Na₂ZnP₂O₇.

Les énergies de formation par atome de système dopé sont calculées par les équations suivantes [22] :

$$E_A^f = E_{doped}^t - E_{perfect}^t + (\mu_{Zn} - \mu_A) \quad (2)$$

Où E_A^f est l'énergie de formation de chaque système correspondant considérée, cette énergie E_A^f est la quantité d'énergie nécessaire pour remplacer par substitution l'ion Zn par l'ion dopant. Plus l'énergie de formation est faible, plus il est facile pour l'atome dopant de s'incorporer dans le réseau hôte Na₂ZnP₂O₇. E_{doped}^t et $E_{perfect}^t$ sont l'énergie totale de la supercellule dopée et de la supercellule non dopée parfaite, respectivement. μ_A désigne le potentiel chimique de l'ion dopant correspondant.

Composé	<i>a</i>	<i>c</i>	<i>V</i>	<i>E^f</i>
Na ₂ Zn _{0.9375} Fe _{0.0625} P ₂ O ₇	7.77	10.44	632.10	-0.28

Tableau IV.5: Les constantes de réseau *a* et *c* (en Å), le volume *V* (en Å³) et L'énergie de formation *E^f* (en eV/atom) du réseau Na₂ZnP₂O₇ hôte dopée au Fe, Calculés à l'aide de GGA-PBE.

Résultats et Interprétations

L'énergie de formation calculée de système dopé est présentée dans le tableau IV.5. L'énergie de formation du réseau hôte $\text{Na}_2\text{ZnP}_2\text{O}_7$ dopé au Fe est négative. Cela signifie que la formation de $\text{Na}_2\text{ZnP}_2\text{O}_7$ dopé au Fe est réalisable.

III.2.2. Propriétés électroniques

La structure de bande en spin polarisée (voir figure IV.7(a). Pour le spin-up et figure IV.7(b). Pour le spin-down) de l'incorporation de l'ion Fe dans le réseau hôte $\text{Na}_2\text{ZnP}_2\text{O}_7$ est présentée. La présence d'un ion Fe remplaçant l'ion Zn déplace le niveau de Fermi (E_F) du haut de la bande de valence au bas de la bande de conduction. Ce déplacement du niveau de Fermi montre la nature du dopage de type n du Fe dans le réseau $\text{Na}_2\text{ZnP}_2\text{O}_7$. Le niveau de Fermi est effectivement affecté par l'incorporation d'états d'impureté en dessous de la bande de conduction en raison du dopage Fe, comme on peut le voir sur la figure IV.7. Dans le cas du spin up, des bandes presque plates des états Fe $3d$ sont obtenues dans la bande interdite de l'hôte, cette état d'énergie étant environ 0,42 eV au-dessus du VBM. Cela implique un haut degré de localisation de ces états autour des ions Fe. Les états Fe $3d$ dans la bande interdite de $\text{Na}_2\text{ZnP}_2\text{O}_7$ se révèlent également dans le comportement optique. Ainsi, les niveaux d'énergie de l'impureté agissent comme accepteur pour séparer spatialement les électrons photogénérés des trous et favoriser l'absorption des photons.

D'après la figure IV.7(b), dans le cas du spin down, il y a formation d'un état d'impureté entre les régions de bande interdite. Les états d'impureté Fe $3d$ apparaissent dans la bande interdite du $\text{Na}_2\text{ZnP}_2\text{O}_7$. L'état le plus bas est situé à environ 2,4 eV au-dessus du sommet du VBM et les deux états d'impureté les plus élevés sont situés à environ 0,5 eV sous le CBM. Les états d'impureté situés au-dessus de la VBM et sous la CBM pourraient servir simultanément de centres de recombinaison électron-trou; par conséquent, le $\text{Na}_2\text{ZnP}_2\text{O}_7$ dopé au Fe améliorera l'activité photocatalytique à la lumière visible.

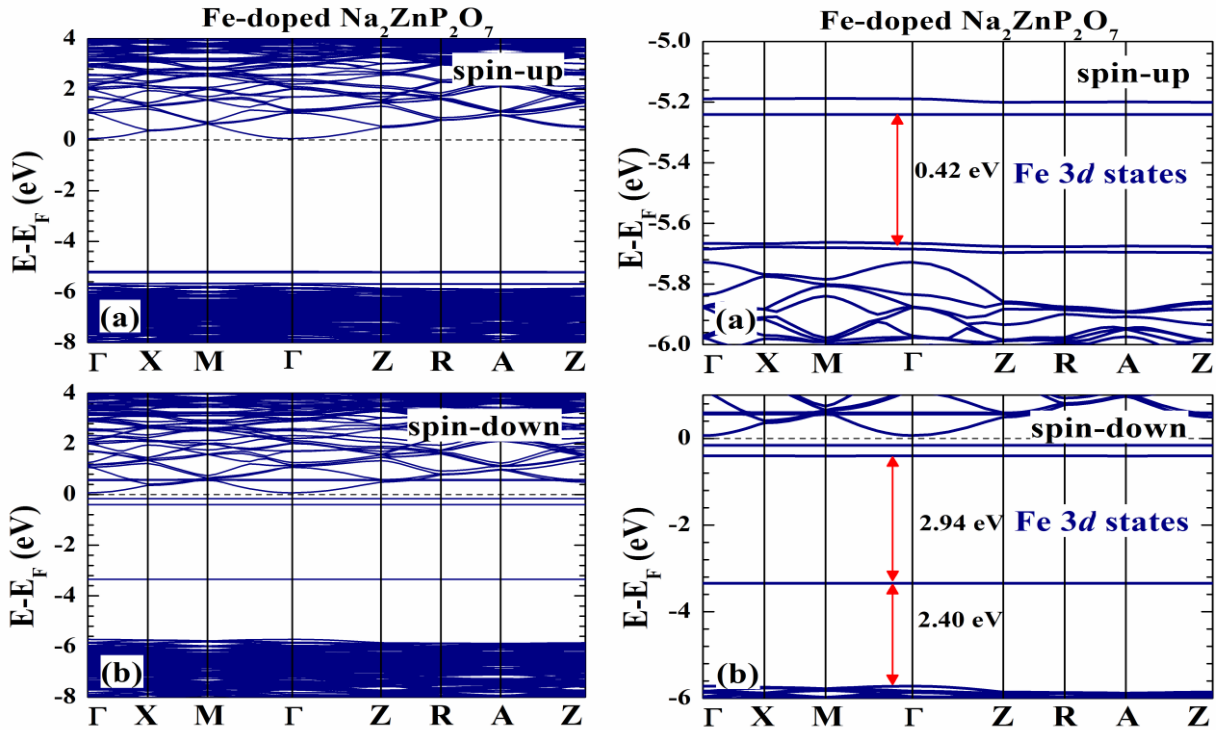


Figure IV.7 : La structure de bande électronique pour (a) le spin up et (b) le spin down de $\text{Na}_2\text{ZnP}_2\text{O}_7$ dopé au Fe calculée via GGA-PBE+U. La ligne pointillée horizontale indique le niveau de Fermi, qui est fixé au niveau zéro.

La principale contribution aux différentes orbitales des atomes dans la structure de bande calculée pour le spin up et le spin down peut être expliquée en considérant le TDOS et le PDOS comme le montre la figure IV.8. Nous avons observé dans la figure IV.8(a), que le TDOS a une bande de valence d'environ 10 eV de largeur, à savoir de -16 à -6 eV et se compose de trois sous-bandes. La bande inférieure d'environ -15,5 eV à -14,5 eV est formée par les états O et P $2p$, et la bande médiane d'environ -13 eV à -11 eV est formée par les états Zn $3d$ avec une contribution mineure des états O $2p$, tandis que les états supérieurs d'environ -11 eV à -6 eV sont dus aux états O $2p$. La bande de conduction, qui a une largeur d'environ 4 eV, est composée des états P $3p$ et Na $3p$, auxquels les états Zn $3d$ et O $2p$ ont une petite contribution. D'après le PDOS, les états d'impureté dans la bande interdite sont principalement composés d'états Fe $3d$.

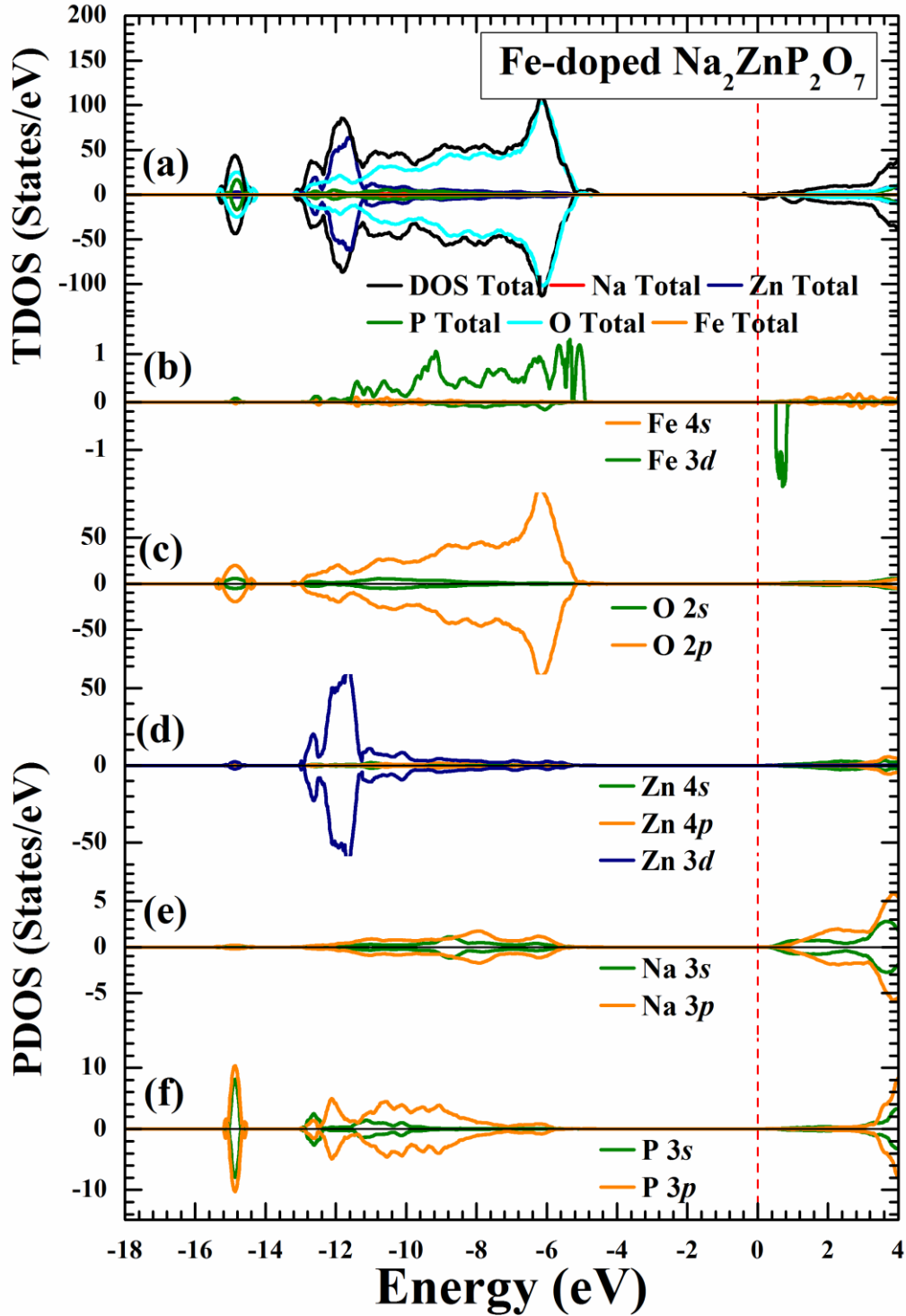


Figure IV.8: Les densités d'états totales (DOS) et partielles (PDOS) calculées (a) du réseau hôte $\text{Na}_2\text{ZnP}_2\text{O}_7$ dopé au Fe via GGA-PBE+ U avec les contributions des atomes de (b) Fe, (c) O, (d) Zn, (e) Na et (f) P.

Résultats et Interprétations

Pour étudier le moment magnétique local et total du réseau hôte $\text{Na}_2\text{ZnP}_2\text{O}_7$ dopé au Fe, des calculs DFT polarisés en spin avec la fonction GGA+ U ont été utilisés. Le moment magnétique total du réseau hôte $\text{Na}_2\text{ZnP}_2\text{O}_7$ est égal à zéro. Le comportement non magnétique est vérifié à partir de la structure de bande polarisée en spin, qui montre que les configurations de spin up et de spin down sont symétriques. Ainsi, l'état fondamental de l'hôte est non magnétique, tandis que le profil de la structure de bande polarisée en spin de l'hôte $\text{Na}_2\text{ZnP}_2\text{O}_7$ dopé au Fe (voir les figures IV.7 et IV.8) montre un caractère ferromagnétique. D'après le PDOS, nous pouvons voir que l'état électronique a un impact significatif sur les caractéristiques magnétiques. Nous avons constaté que les états s du Fe ont un faible effet, tandis que les états $3d$ du Fe contribuent de manière significative au magnétisme. On observe en outre que les moments magnétiques totales du réseau hôte $\text{Na}_2\text{ZnP}_2\text{O}_7$ dopé au Fe sont d'environ $4\mu_B$, et que le moment magnétique par atome unique de Fe est d'environ $3,3825\mu_B$. Le moment magnétique le plus élevé dans toutes les supercellules est lié à l'atome de Fe, qui représente environ 85 % des moments magnétiques totales observés.

III.2.3. Propriétés optiques

Dans cette section, les propriétés optiques du réseau hôte $\text{Na}_2\text{ZnP}_2\text{O}_7$ dopé au Fe ont été étudiées en utilisant l'approche DFT+ U . La symétrie tétragonale est utilisée pour le système dopé, les composantes ϵ_x et ϵ_z de la fonction diélectrique dans les directions x et z , respectivement, sont employées pour calculer le tenseur diélectrique.

La figure IV.9. Montre les parties réelles et imaginaires calculées de la fonction diélectrique pour le réseau hôte $\text{Na}_2\text{ZnP}_2\text{O}_7$ dopé au Fe allant de 0 eV à 25 eV, qui est liée à la réponse optique du composé à toutes les énergies photoniques. Il existe une différence significative entre la dispersion calculée de réseau hôte et dopée. Cette différence provient de la modification des structures de bandes électroniques. Les pics dans les spectres sont attribués à diverses excitations électroniques des états occupés de la bande de valence aux états inoccupés de la bande de conduction. Par rapport au réseau hôte $\text{Na}_2\text{ZnP}_2\text{O}_7$, les pics dans les spectres du composé $\text{Na}_2\text{ZnP}_2\text{O}_7$ dopé au Fe se déplacent vers la région d'énergie inférieure de l'UV aux régions visibles et IR. La figure IV.9(b). montre la partie absorbante $\epsilon_2(\omega)$ de la fonction diélectrique. Il y a un petit pic d'absorption dans la région de basse énergie à environ 2-3 eV, cela révèle une voie nouvelle et distincte pour l'absorption des photons dont l'énergie est inférieure à la largeur du gap du réseau hôte $\text{Na}_2\text{ZnP}_2\text{O}_7$.

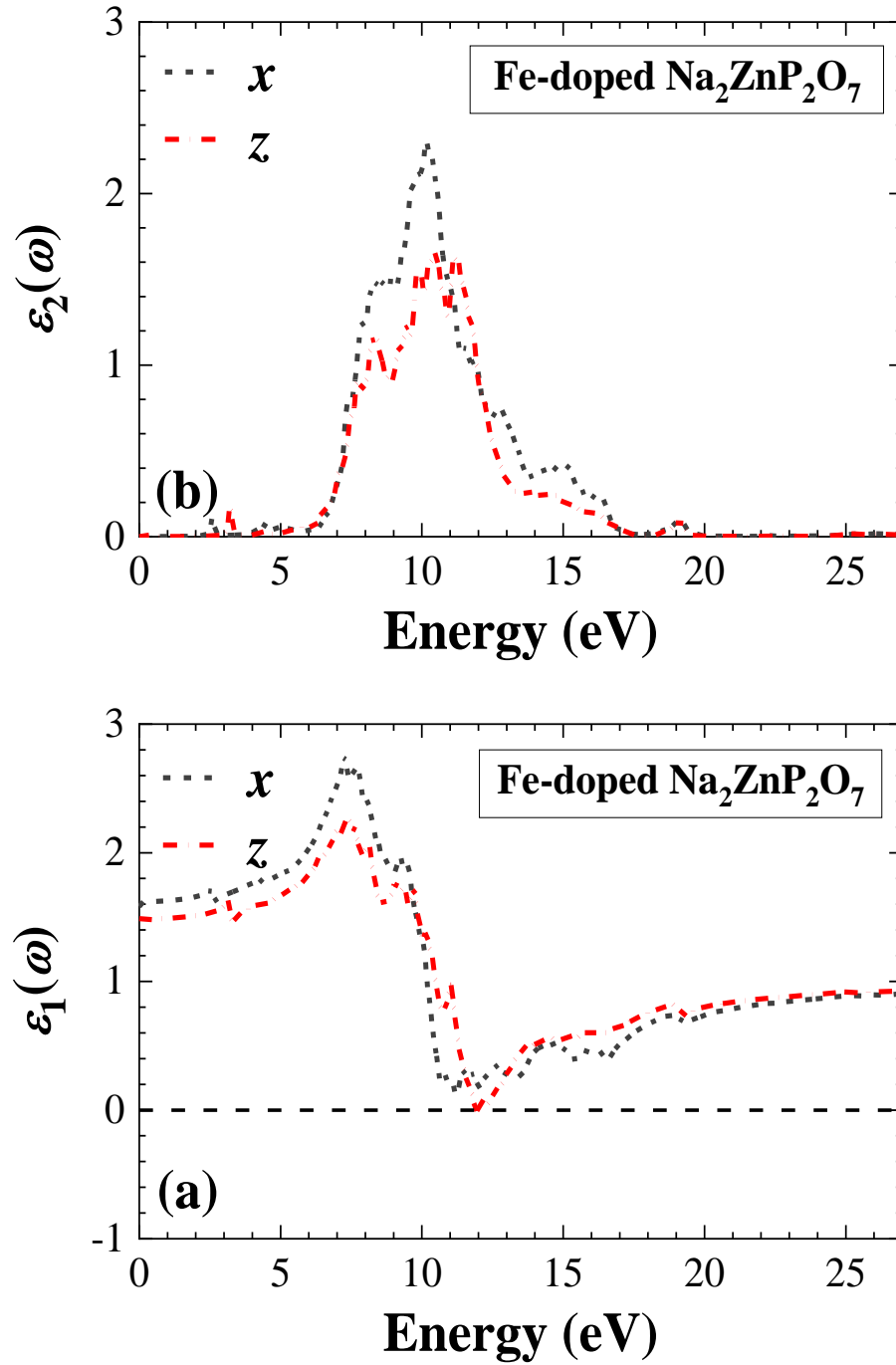


Figure IV.9: La dispersion calculée des parties (a) réelle $\epsilon_1(\omega)$, et (b) imaginaire $\epsilon_2(\omega)$ de la fonction diélectrique en fonction de l'énergie photonique du réseau hôte $\text{Na}_2\text{ZnP}_2\text{O}_7$ dopé au Fe en utilisant GGA-PBE+ U .

La valeur maximale de $\epsilon_2(\omega)$ semble être à 2,38 et 1,6 eV pour les directions x et z respectivement, alors que le pic le plus élevé pour le réseau hôte est atteint à 3,2 et 4,5 eV pour les directions x et z

Résultats et Interprétations

respectivement. La variation des spectres de dispersion de la fonction diélectrique en fonction des énergies est représentée sur la figure IV.9(a). Celle-ci montre des valeurs positives de dispersion dans tous les domaines spectraux, alors que la courbe de dispersion du réseau hôte présente des valeurs négatives dans la région d'énergie 15-18 eV. Nous avons constaté que la magnitude des fonctions diélectriques $\varepsilon_1(0)$ du $\text{Na}_2\text{ZnP}_2\text{O}_7$ dopé au Fe est égale à 1,6 et 1,5 eV pour les directions x et z respectivement, ce qui est plus élevé par rapport au réseau hôte $\text{Na}_2\text{ZnP}_2\text{O}_7$ comme le montre la figure IV.4(a). Les résultats des spectres d'absorption optique du réseau hôte $\text{Na}_2\text{ZnP}_2\text{O}_7$ dopé au Fe sont illustrés dans la figure IV.10. Les spectres d'absorption sont évalués en considérant l'énergie dans la gamme 0-25 eV. Ceci est interprété comme la gamme d'absorption est très large, allant de l'infrarouge à l'ultraviolet. Ces spectres sont présentés comme un effet des excitations des électrons de la bande de valence à la bande de conduction [30] et en raison des effets de confinement quantique, qui sont amplifiés par le dopage [31, 32]. L'effet de confinement quantique est également responsable de la largeur d'absorption plus étroite et du déplacement des maxima d'absorption vers la région des énergies inférieures par rapport au réseau hôte $\text{Na}_2\text{ZnP}_2\text{O}_7$, ces phénomènes pouvant être attribués à un déplacement red shift et à une réduction considérable de la bande interdite.

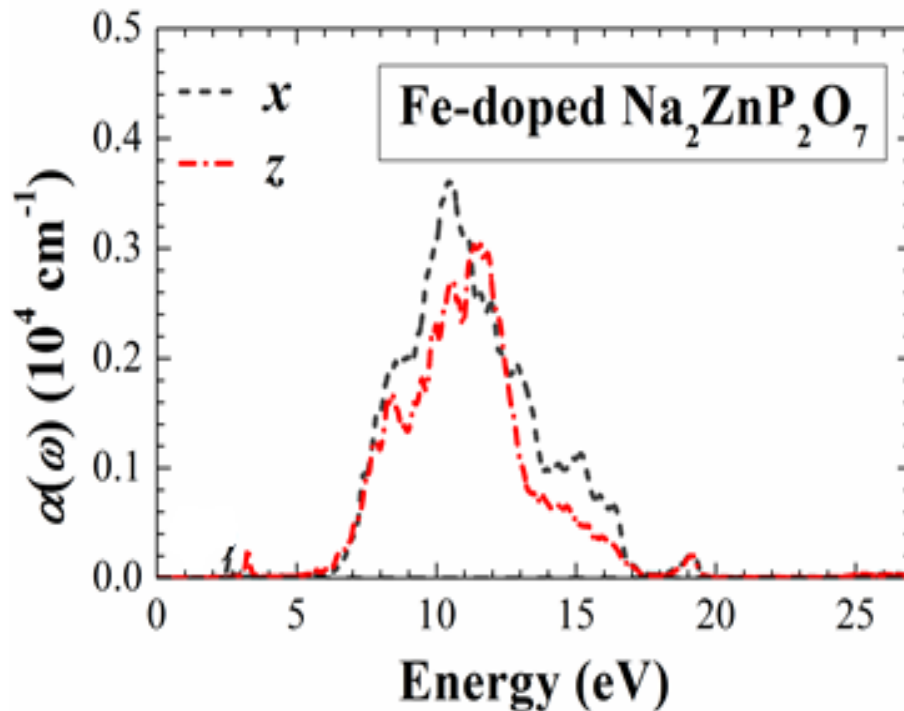


Figure IV.10: Le coefficient d'absorption optique calculée $\alpha(\omega)$ en fonction de l'énergie photonique du réseau hôte $\text{Na}_2\text{ZnP}_2\text{O}_7$ dopé au Fe en utilisant GGA-PBE+U.

Résultats et Interprétations

Le spectre de l'indice de réfraction calculé en fonction de l'énergie pour le réseau hôte de $\text{Na}_2\text{ZnP}_2\text{O}_7$ dopé au Fe est présenté sur la figure IV.11. À l'énergie zéro, l'indice de réfraction $n(0)$ du $\text{Na}_2\text{ZnP}_2\text{O}_7$ dopé au Fe est de 0,5 et 0,4 pour les directions x et z, respectivement, ce qui est beaucoup plus faible que l'indice de réfraction du réseau hôte $\text{Na}_2\text{ZnP}_2\text{O}_7$ pur, cette diminution de l'indice de réfraction statique confirme la diminution de la bande interdite. Ceci est dû à une rehaussé scattering photons par les défauts cristallins causés par les dopants Fe [33]. La valeur la plus faible de l'énergie d'absorption correspond à la valeur la plus élevée de l'indice de réfraction.

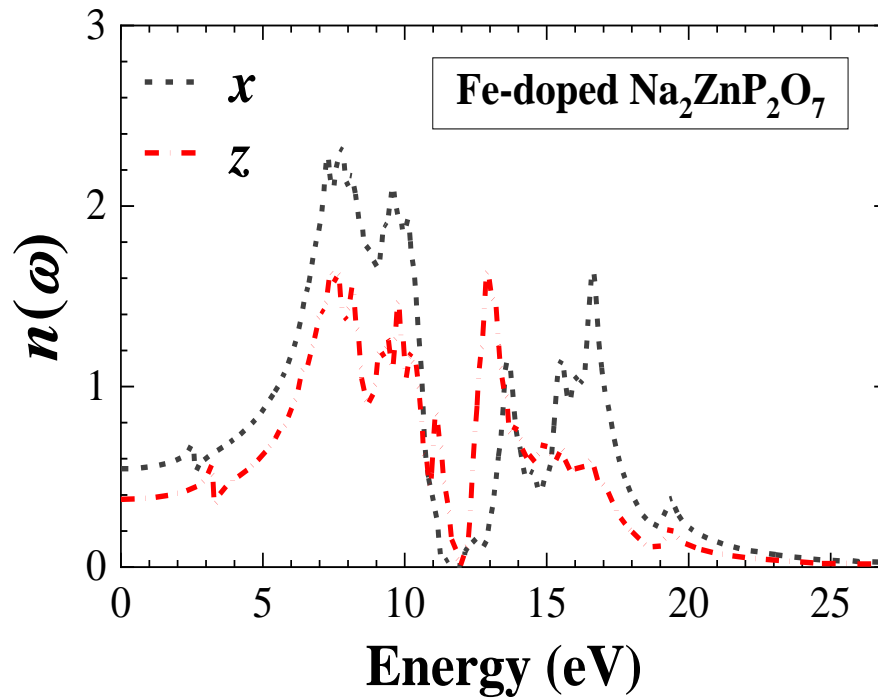


Figure IV.11: La dispersion calculée de l'indice de réfraction $n(\omega)$ en fonction de l'énergie photonique du réseau hôte $\text{Na}_2\text{ZnP}_2\text{O}_7$ dopé au Fe en utilisant GGA-PBE+ U .

Dans la Figure IV.12., nous présentons la structure de bande électronique suggérée pour les transitions optiques dans les réseaux hôtes de $\text{Na}_2\text{ZnP}_2\text{O}_7$ pur et de $\text{Na}_2\text{ZnP}_2\text{O}_7$ dopé au Fe. De nouveaux états électroniques associés aux orbitales $3d$ du Fe apparaissent dans la bande interdite pour le $\text{Na}_2\text{ZnP}_2\text{O}_7$ dopé au Fe avec une faible concentration de Fe (6,25 %). L'énergie de transition $d-d$ est de 0,42 eV et 2,94 eV pour le spin up et le spin down, respectivement. Les orbitales $3d$ se divisent en une orbitale e_g doublement dégénérée (état inférieur) et une orbitale t_{2g} triplement dégénérée (état supérieur). Dans l'état fondamental, tous les électrons $3d$ des atomes de Fe occupent l'état fondamental e_g avec leurs

Résultats et Interprétations

moments de spin alignés pour former l'état spin-sextet 6A_1 . On peut voir que les états fondamentaux 4T_1 et le premier état excité 6A_1 dans la configuration de spin bas de $\text{Na}_2\text{ZnP}_2\text{O}_7$ dopé au Fe sont considérablement plus élevés en énergie par rapport à la configuration de spin haut.

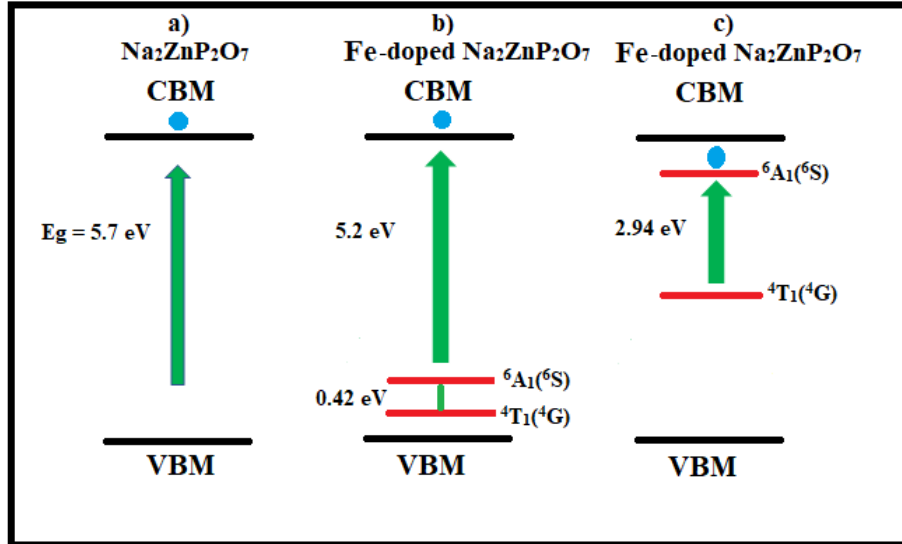


Figure IV.12: Les structures de bande suggérées pour les transitions optiques dans (a) l'hôte $\text{Na}_2\text{ZnP}_2\text{O}_7$ pur, (b) $\text{Na}_2\text{ZnP}_2\text{O}_7$ dopé au Fe dans la direction du spin up et (c) dans la direction du spin down.

III.3 $\text{Na}_2\text{ZnP}_2\text{O}_7$ dopée au Ti

III.3.1. Propriétés structurales et énergétiques

Une optimisation géométrique complète a été réalisée pour la supercellule intrinsèque $\text{Na}_{32}\text{Zn}_{16}\text{P}_{32}\text{O}_{112}$ et la supercellule dopée $\text{Na}_2\text{Zn}_{0.9375}\text{Ti}_{0.0625}\text{P}_2\text{O}_7$, comme illustré dans le tableau IV.6. Sur la base du réseau hôte calculé, une grande supercellule de 192 atomes (voir figure IV.1(c)) a été optimisée pour étudier la présence d'ions dopants Ti dans le réseau hôte $\text{Na}_2\text{Zn}_{1-x}\text{Ti}_x\text{P}_2\text{O}_7$, comme le montre la figure IV.1(c). D'après les constantes de réseau optimisées du composé dopé présentées dans le tableau IV.6, on observe que le réseau hôte $\text{Na}_2\text{ZnP}_2\text{O}_7$ dopé au Ti entraîne une faible augmentation de volume, attribuée au fait que les rayons ioniques du Zn sont proches de ceux du Ti. De même, peu de changement dans les paramètres du réseau et aucune distorsion majeure significative du réseau sont apparents après le dopage au Ti du site Zn dans le réseau hôte $\text{Na}_2\text{ZnP}_2\text{O}_7$.

Composé	<i>a</i>	<i>c</i>	<i>V</i>	<i>E^f</i>
$\text{Na}_2\text{Zn}_{0.9375}\text{Ti}_{0.0625}\text{P}_2\text{O}_7$	7.78	10.45	632.52	-1.08

Tableau IV.6: Les constantes de réseau a et c (en Å), le volume V (en Å³) et L'énergie de formation E^f (en eV/atom) du réseau $\text{Na}_2\text{ZnP}_2\text{O}_7$ hôte dopée au Ti, Calculés à l'aide de GGA-PBE.

L'énergie de formation calculée de système dopée est présentée dans le tableau IV.6. L'énergie de formation du réseau hôte $\text{Na}_2\text{ZnP}_2\text{O}_7$ dopé au Ti est négative. Cela signifie que la formation de $\text{Na}_2\text{ZnP}_2\text{O}_7$ dopé au Fe est réalisable.

III.3.2. Propriétés électroniques

Pour explorer davantage l'influence du Ti comme dopant sur les propriétés électroniques de l'hôte $\text{Na}_2\text{ZnP}_2\text{O}_7$, la structure de la bande électronique polarisée en spin du $\text{Na}_2\text{ZnP}_2\text{O}_7$ dopé au Ti a été calculée, comme le montre la figure IV.13. Pour le spin up (voir figure IV.13(a)) et le spin down (voir figure IV.13(b)) respectivement, le dopage au Ti déplace le niveau de Fermi du haut de la bande de valence au bas de la bande de conduction. Ce déplacement du niveau de Fermi montre la nature du dopage de type n du Ti dans $\text{Na}_2\text{ZnP}_2\text{O}_7$, d'après la figure IV.13(a). En raison de l'introduction du Ti comme dopant dans le $\text{Na}_2\text{ZnP}_2\text{O}_7$, deux niveaux de défauts supplémentaires en relation avec les états Ti $3d$ ont été introduits dans la bande interdite plus proche du CBM, l'état le plus bas étant situé à 1,48 eV et les états supérieurs étant environ 1,44 eV en dessous du CBM. La présence d'états défectueux Ti $3d$ dans la bande interdite conduit à une transition de la bande $d-d$, et diminue l'énergie requise dans les transitions électroniques en fournissant un pont pour les électrons photogénérés à énergie minimale, les niveaux des états dopants seront alors étirés le bord d'absorption de l'hôte $\text{Na}_2\text{ZnP}_2\text{O}_7$ vers la région de la lumière visible. Cela explique pourquoi le $\text{Na}_2\text{ZnP}_2\text{O}_7$ dopé au Ti présente une meilleure activité photocatalytique dans la lumière visible. Contrairement à l'excitation vers la bande de conduction, les niveaux de défaut induits par le dopage de l'atome de Ti fournissent plus d'états énergétiques et une énergie plus faible pour la transition du photon de l'état fondamental à l'état excité, ce qui entraîne un red shift de l'absorption optique. Alors que la bande interdite de spin down du $\text{Na}_2\text{ZnP}_2\text{O}_7$ dopé au Ti conserve la caractéristique principale de l'hôte $\text{Na}_2\text{ZnP}_2\text{O}_7$ original. Comme il n'y a pas d'états d'impureté dans la bande interdite.

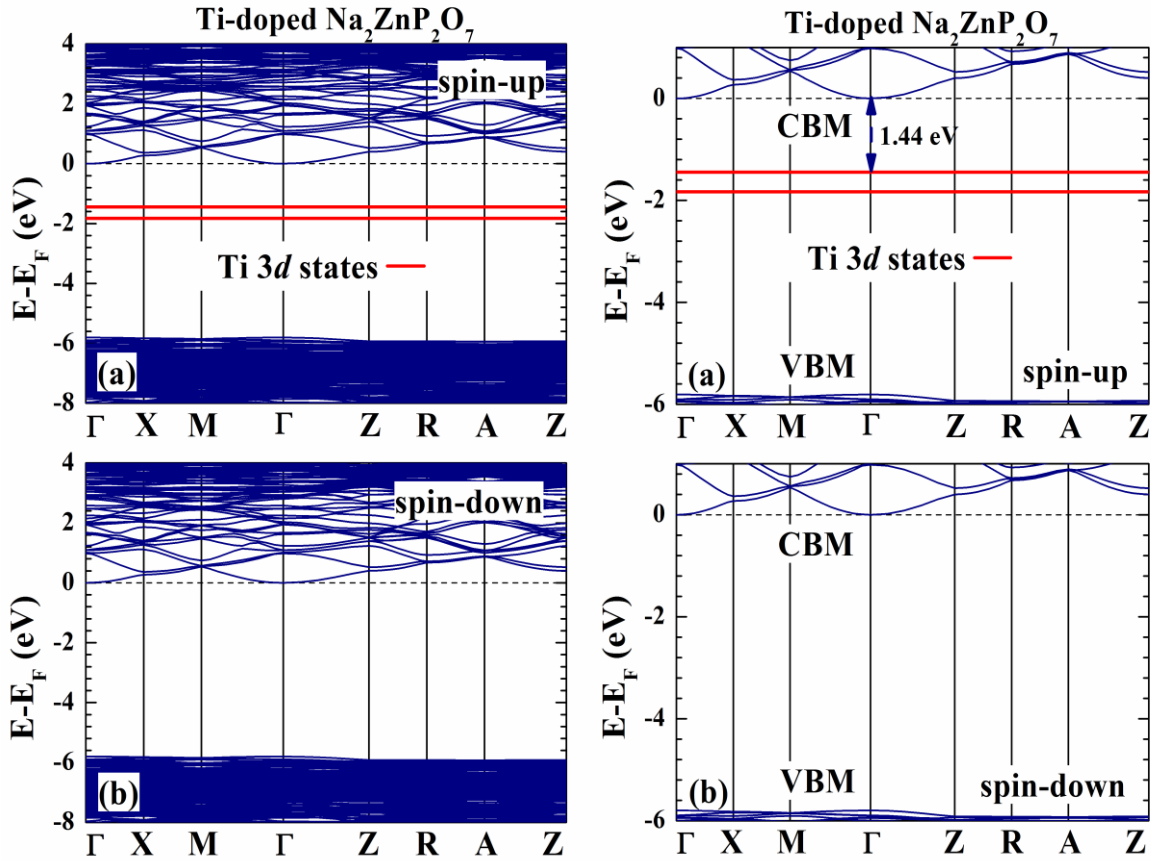


Figure IV.13: La structure de bande électronique pour (a) le spin up et (b) le spin down de $\text{Na}_2\text{ZnP}_2\text{O}_7$ dopé au Ti calculée via GGA-PBE+U. La ligne pointillée horizontale indique le niveau de Fermi, qui est fixé au niveau zéro.

La principale contribution aux différentes orbitales des atomes dans la structure de bande calculée pour le spin up et le spin down peut être expliquée en considérant le TDOS et le PDOS comme le montre la figure IV.14. Qui est organisé en trois sections principales, la région de la bande de valence la plus basse allant de -13,5 eV à -5 eV est principalement due à la grande contribution des états O-2*p* et Zn-3*d* et à une contribution mineure des états mixtes P-3*p* et Na-3*p* alors que la région supérieure du maximum de la bande de valence (VBM) est dominée par les états O-2*p*, tandis que les autres états apportent une petite contribution. La troisième région est la bande de conduction et apparaît de 0 à 4 eV, qui est principalement formée en raison de l'hybridation entre les orbitales Zn-3*p*, P-3*p* et Na-3*p*. Le reste des états de la bande de conduction contribue de manière insignifiante aux deux polarisations de spin.

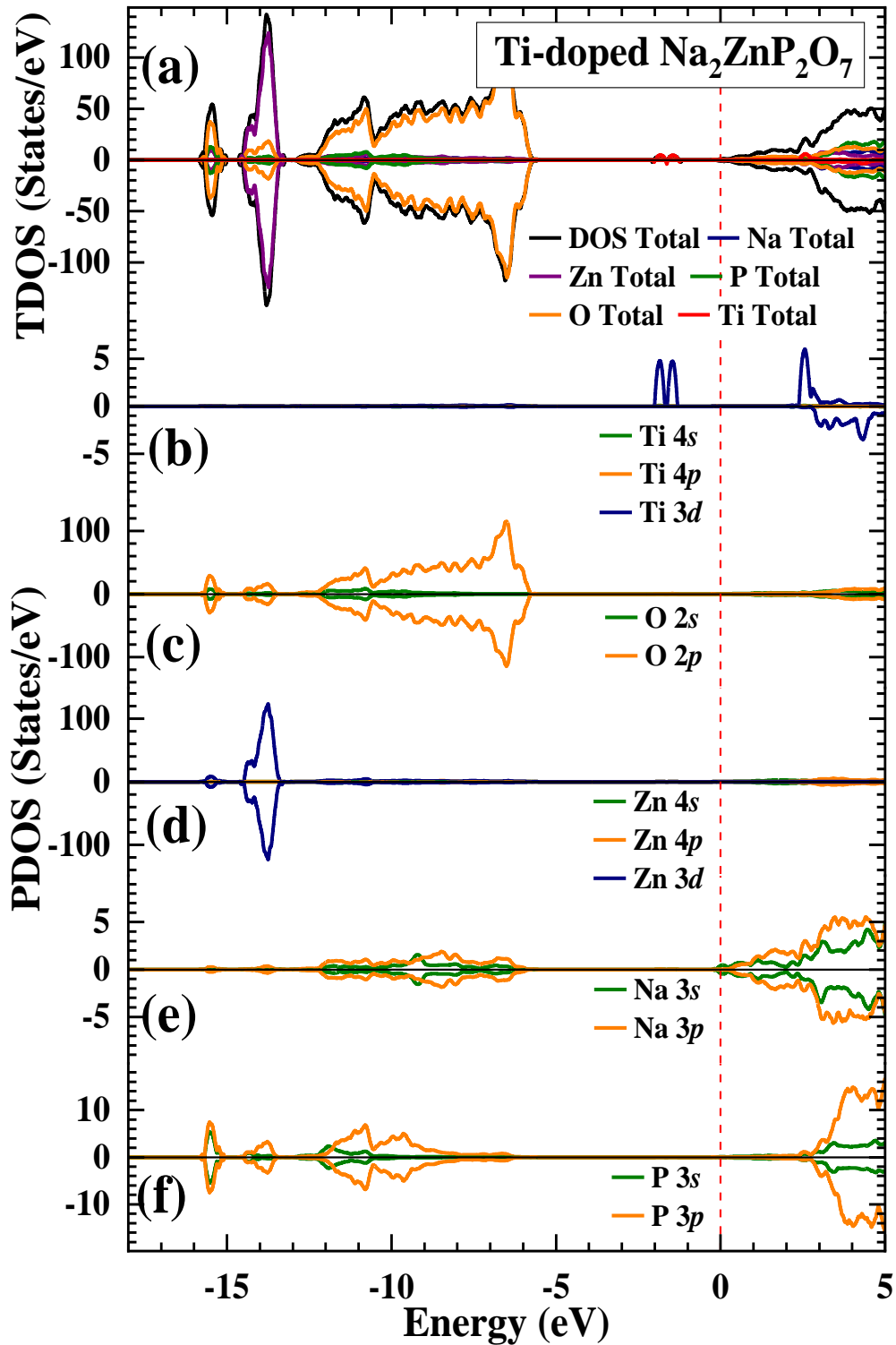


Figure IV.14: Les densités d'états totales (DOS) et partielles (PDOS) calculées (a) du réseau hôte $\text{Na}_2\text{ZnP}_2\text{O}_7$ dopé au Fe via GGA-PBE+U avec les contributions des atomes de (b) Ti, (c) O, (d) Zn, (e) Na et (f) P.

Pour étudier le moment magnétique local et total du réseau hôte $\text{Na}_2\text{ZnP}_2\text{O}_7$ dopé au Ti, des calculs DFT polarisés en spin avec la fonction GGA+ U ont été utilisés, l'état fondamental de l'hôte $\text{Na}_2\text{ZnP}_2\text{O}_7$ est non magnétique, tandis que le profil de la structure de bande polarisée en spin de l'hôte $\text{Na}_2\text{ZnP}_2\text{O}_7$ dopé au Ti (voir les figures IV.13 et IV.14) montre un caractère ferromagnétique. D'après le PDOS, nous pouvons voir que l'état électronique a un impact significatif sur les caractéristiques magnétiques. Nous avons constaté que les états s de l'atome Ti ont un faible effet, tandis que les états $3d$ du Ti contribuent de manière significative au magnétisme. On observe en outre que les moments magnétiques totales du réseau hôte $\text{Na}_2\text{ZnP}_2\text{O}_7$ dopé au Ti sont d'environ $2\mu_B$, et que le moment magnétique par atome unique de Ti est d'environ $1.354\mu_B$. Le moment magnétique le plus élevé dans toutes les supercellules est lié à l'atome de Ti, qui représente environ 68 % des moments magnétiques totales observés.

III.3.3. Propriétés optiques

Dans cette section, les propriétés optiques du réseau hôte $\text{Na}_2\text{ZnP}_2\text{O}_7$ dopé au Ti ont été étudiées en utilisant l'approche DFT+ U . La symétrie tétragonale est utilisée pour le système dopé, les composantes ε_x et ε_z de la fonction diélectrique dans les directions x et z , respectivement, sont employées pour calculer le tenseur diélectrique.

Figure IV.15. Montre la variation des parties réelles et imaginaires de la fonction diélectrique en fonction de l'énergie des photons pour la matrice hôte $\text{Na}_2\text{ZnP}_2\text{O}_7$ dopée au Ti. Il existe une différence significative entre le comportement de la fonction diélectrique de l'hôte $\text{Na}_2\text{ZnP}_2\text{O}_7$ et dopé, cette différence est fortement liée au changement des structures de bande électronique. Les pics présentés dans les spectres sont attribués au comportement d'absorption de la structure de bande électronique de la matrice hôte dopée, qui est liée aux transitions optiques des états occupés de la bande de valence aux états inoccupés de la bande de conduction. Par rapport à l'hôte $\text{Na}_2\text{ZnP}_2\text{O}_7$, les spectres du $\text{Na}_2\text{ZnP}_2\text{O}_7$ dopé au Ti passent de l'UV aux régions visibles et IR à l'approche de la zone de basse énergie. La figure IV.15(b). Montre la partie absorbante $\varepsilon_2(\omega)$ de la fonction diélectrique, il y a un petit pic d'absorption dans la région de basse énergie à environ 2-2,5 eV. Cela révèle une voie nouvelle et distincte pour l'absorption des photons dont l'énergie est inférieure à la largeur du gap du réseau hôte $\text{Na}_2\text{ZnP}_2\text{O}_7$. La variation des spectres dispersifs de la fonction diélectrique en fonction des énergies est représentée sur la figure IV.15(a). Nous avons trouvé que la valeur statique des fonctions

diélectriques $\epsilon_1(0)$ du $\text{Na}_2\text{ZnP}_2\text{O}_7$ dopé au Ti est égale à 1.7 et 1.6 eV pour les directions x et z respectivement, ce qui est plus élevé comparé à la matrice hôte $\text{Na}_2\text{ZnP}_2\text{O}_7$.

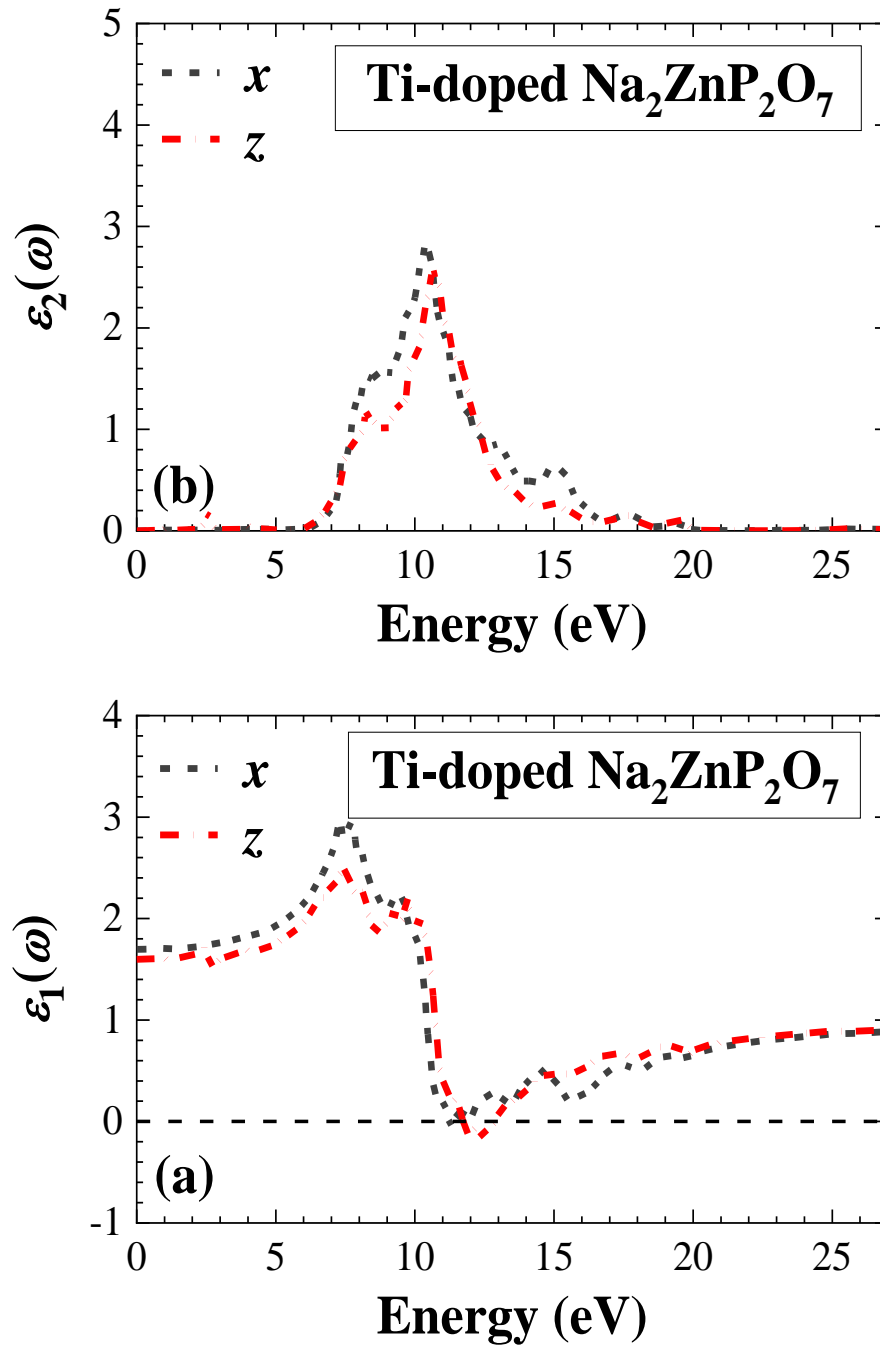


Figure IV.15: La dispersion calculée des parties (a) réelle $\epsilon_1(\omega)$, et (b) imaginaire $\epsilon_2(\omega)$ de la fonction diélectrique en fonction de l'énergie photonique du réseau hôte $\text{Na}_2\text{ZnP}_2\text{O}_7$ dopé au Ti en utilisant GGA-PBE+ U .

Résultats et Interprétations

Les résultats des spectres d'absorption optique de la matrice hôte $\text{Na}_2\text{ZnP}_2\text{O}_7$ dopée au Ti sont représentés sur la figure IV.16. Les spectres d'absorption sont évalués en considérant l'énergie dans la gamme 0-25 eV. Ceci est interprété comme la gamme d'absorption est très large, allant de l'infrarouge à l'ultraviolet. D'un point de vue général, le spectre d'absorption a une tendance similaire avec les parties imaginaires de la fonction diélectrique $\epsilon_2(\omega)$. Il est montré que les spectres d'absorption après le dopage se déplacent vers la région des basses énergies, ces phénomènes peuvent être attribués à un déplacement red shift et à une réduction considérable de la bande interdite. Un nouveau pic large apparaît à 2.4 eV, ce pic est présenté comme un effet des excitations d'électrons de la bande de valence à la bande de conduction [30] et dû aux effets de confinement quantique, qui sont amplifiés par le dopage [31, 32].

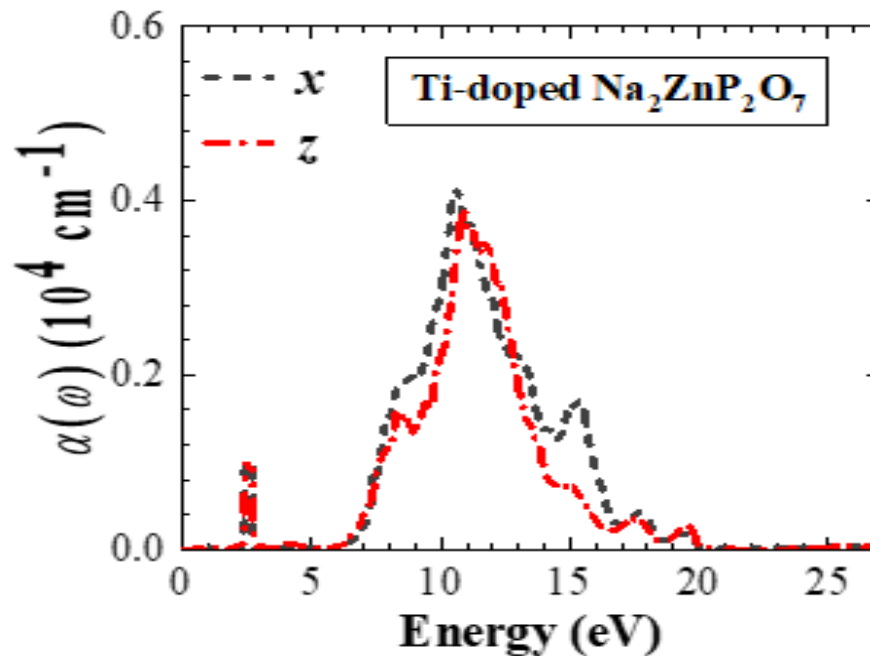


Figure IV.16: Le coefficient d'absorption optique calculée $\alpha(\omega)$ en fonction de l'énergie photonique du réseau hôte $\text{Na}_2\text{ZnP}_2\text{O}_7$ dopé au Ti en utilisant GGA-PBE+ U .

Figure IV.17. Explique le spectre de l'indice de réfraction en fonction de l'énergie des photons pour la matrice hôte $\text{Na}_2\text{ZnP}_2\text{O}_7$ dopée au Ti. A l'énergie zéro, l'indice de réfraction $n(0)$ du $\text{Na}_2\text{ZnP}_2\text{O}_7$ dopé au Ti est de 1.28 et 1.26 pour les directions x et z respectivement, ce qui est un peu plus bas que l'indice de réfraction du réseau hôte $\text{Na}_2\text{ZnP}_2\text{O}_7$, cette diminution de l'indice de réfraction statique

confirme la diminution de la bande interdite. Ceci est dû à une rehaussé scattering photons par les défauts cristallins causés par le dopant Ti [33].

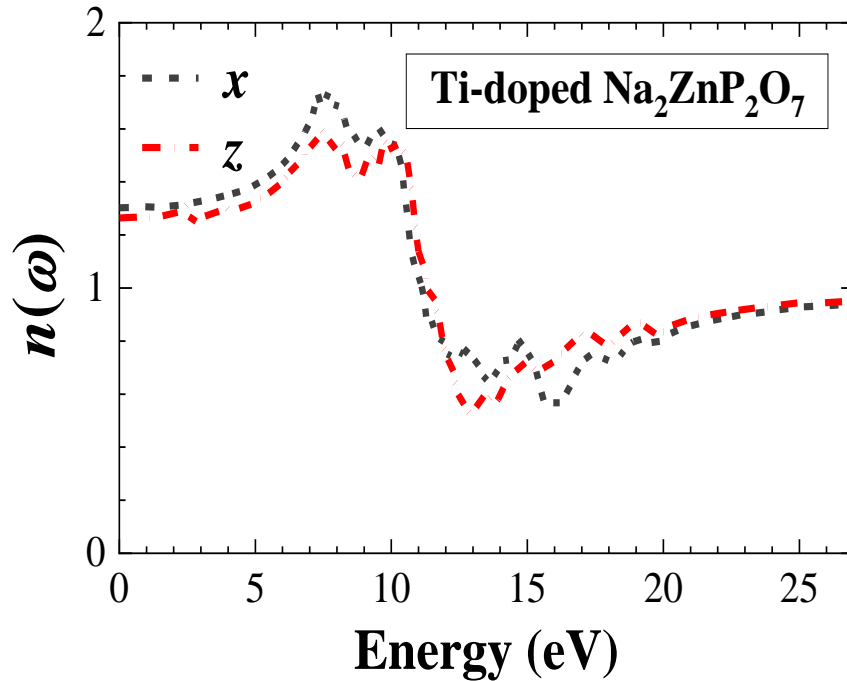


Figure IV.17: La dispersion calculée de l'indice de réfraction $n(\omega)$ en fonction de l'énergie photonique du réseau hôte $\text{Na}_2\text{ZnP}_2\text{O}_7$ dopé au Ti en utilisant GGA-PBE+ U .

La structure de bande électronique suggérée pour les transitions optiques dans la matrice hôte de $\text{Na}_2\text{ZnP}_2\text{O}_7$ et de $\text{Na}_2\text{ZnP}_2\text{O}_7$ dopé au Ti est présentée dans la figure IV.18. Deux niveaux d'énergie sont formés entre la bande interdite associée aux orbitales $3d$ du Ti apparaissent dans la bande interdite pour le $\text{Na}_2\text{ZnP}_2\text{O}_7$ dopé au Ti avec une faible concentration de Ti (6,25%), en particulier, le Ti ($3d^1$) dans le site octaédrique ou tétraédrique, deux niveaux d'énergie seront formés dans la bande interdite, 2E associé à l'orbitale $3d_{z^2}$ ou $3d_{x^2-y^2}$, et 2T_2 qui contient un électron dans l'orbitale $3d_{xy}$, $3d_{yz}$, ou $3d_{zx}$ [34]. Ces niveaux d'énergie fournissent deux émissions possibles : une entre 2E et 2T_2 et l'autre entre 2T_2 et le niveau orbital le plus occupé du spinelle. Le gap d'énergie de transition $d-d$ de ${}^2E \rightarrow {}^2T_2$ est de 0,44 eV pour le spin up générerait un résultat très faible, mais large émission. Quel que soit le site de l'ion Ti, un électron situé à 2T_2 l'état fondamental serait excité au-delà du niveau orbital inoccupé le

plus bas pour avoir une émission appropriée. Comme cette transition est autorisée, une émission forte et large est attendue [35].

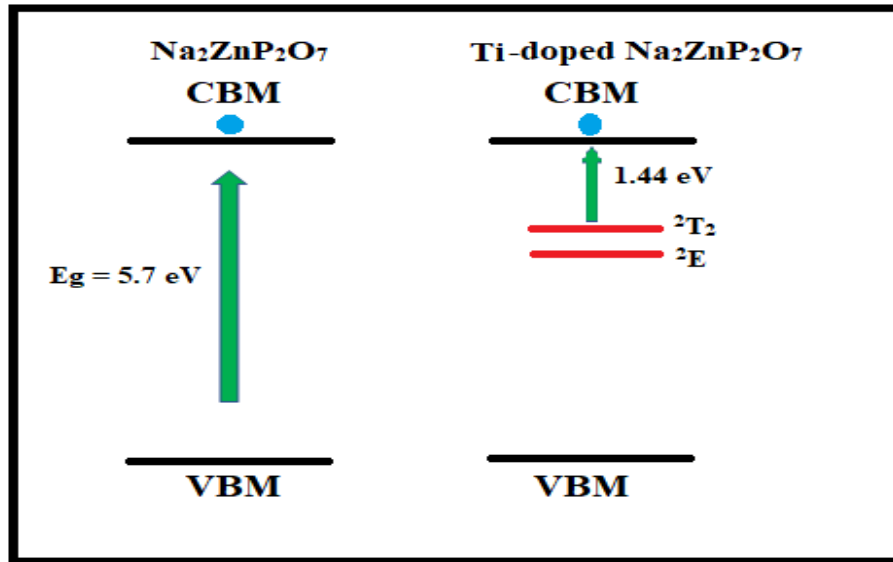


Figure IV.18 : Les structures de bande suggérées pour les transitions optiques dans l'hôte $\text{Na}_2\text{ZnP}_2\text{O}_7$ pur et $\text{Na}_2\text{ZnP}_2\text{O}_7$ dopé au Ti dans la direction du spin up.

III.5 $\text{Na}_2\text{ZnP}_2\text{O}_7$ dopée au Nd

III.4.1. Propriétés structurales et énergétiques

Une optimisation géométrique complète a été réalisée pour la supercellule $\text{Na}_{32}\text{Zn}_{16}\text{P}_{32}\text{O}_{112}$ et la supercellule dopée $\text{Na}_2\text{Zn}_{0.9375}\text{Nd}_{0.0625}\text{P}_2\text{O}_7$, comme illustré dans le tableau IV.7. Sur la base du réseau hôte calculé, une grande super cellule de 192 atomes (voir figure IV.1(d)) a été optimisée pour étudier la présence d'ions dopants Nd dans le réseau hôte $\text{Na}_2\text{Zn}_{1-x}\text{Nd}_x\text{P}_2\text{O}_7$, comme le montre la figure IV.1(d). D'après les constantes de réseau optimisées du composé dopé présentées dans le tableau IV.7, on observe que le réseau hôte $\text{Na}_2\text{ZnP}_2\text{O}_7$ dopé au Nd entraîne une augmentation significative de volume, attribuée au fait que les ions Nd ont des rayons ioniques plus grands que les ions Zn. De même, peu de changement dans les paramètres du réseau et aucune distorsion majeure significative du réseau sont apparents après le dopage au Nd du site Zn dans le réseau hôte $\text{Na}_2\text{ZnP}_2\text{O}_7$.

Composé	<i>a</i>	<i>c</i>	<i>V</i>	<i>E^f</i>
$\text{Na}_2\text{Zn}_{0.9375}\text{Nd}_{0.0625}\text{P}_2\text{O}_7$	7.80	10.50	638.82	-2.17

Tableau IV.7: Les constantes de réseau *a* et *c* (en Å), le volume *V* (en Å³) et L'énergie de formation *E^f* (en eV/atom) du réseau $\text{Na}_2\text{ZnP}_2\text{O}_7$ hôte dopée au Nd, Calculés à l'aide de GGA-PBE.

L'énergie de formation calculée de système dopée est présentée dans le tableau IV.7. L'énergie de formation du réseau hôte $\text{Na}_2\text{ZnP}_2\text{O}_7$ dopé au Nd est négative. Cela signifie que la formation de $\text{Na}_2\text{ZnP}_2\text{O}_7$ dopé au Nd est réalisable.

III.4.2. Propriétés électroniques

La structure de bande calculée de $\text{Na}_2\text{ZnP}_2\text{O}_7$ dopé au Nd est montrée dans la Figure IV.19 ce qui montre une différence significative par rapport à celle de l'hôte $\text{Na}_2\text{ZnP}_2\text{O}_7$ pur. Le comportement non magnétique est vérifié à partir de la structure de bande polarisée en spin, qui montre que les configurations de spin up et de spin down sont symétriques. La principale différence par rapport à l'hôte est qu'après le dopage, l'ion Nd entraîne l'introduction d'états d'impureté occupés par Nd-4*f* à deux plages d'énergie différentes dans la structure de bande. Les états d'impureté inférieurs apparaissent à 0,35 eV sous le niveau de Fermi. Alors que les états d'impureté les plus élevés sont situés au niveau de Fermi. De plus, le niveau de Fermi se déplace pour passer dans la bande de conduction, ce qui fait que le système présente un comportement métallique de type n, par rapport le caractère métallique dans ce composé, on ne peut pas considérer comme des matériaux destinés aux applications optoélectroniques, par la suite de notre objectif designer pour notre travail, nous sommes pas intéressé de ce composé.

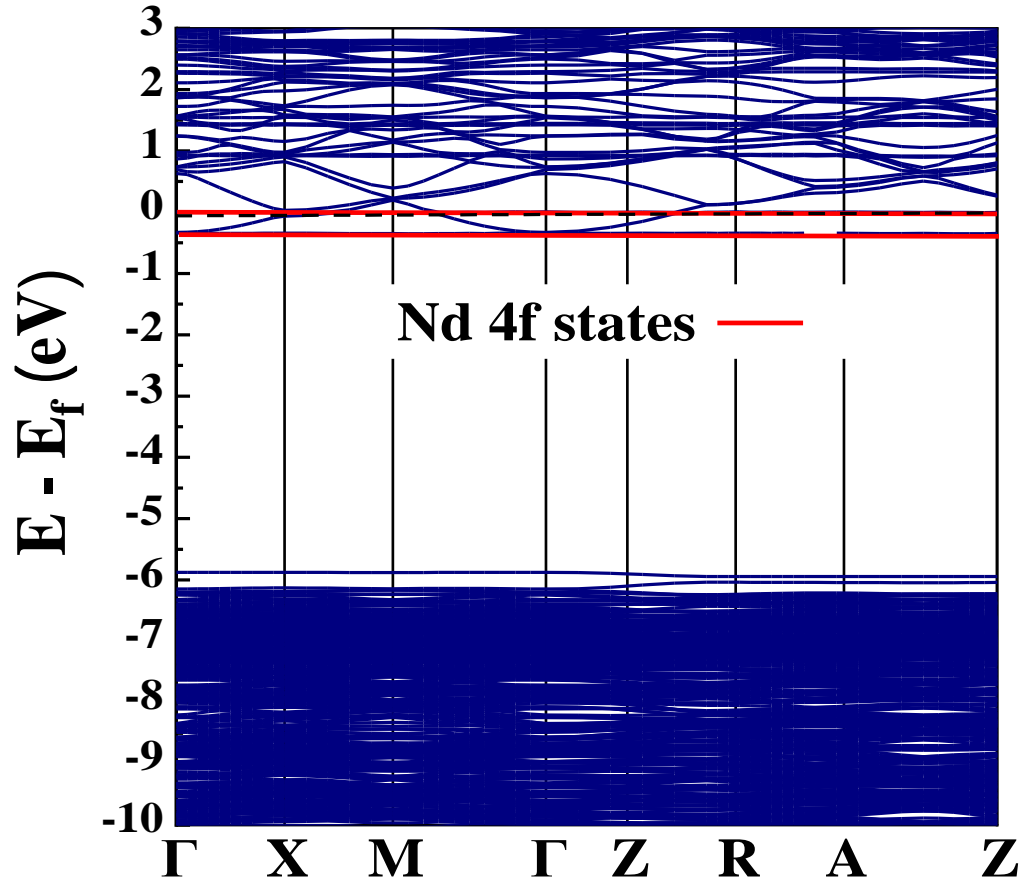


Figure IV.19: La structure de bande électronique de $\text{Na}_2\text{ZnP}_2\text{O}_7$ dopé au Nd calculée via GGA-PBE+ U . La ligne pointillée horizontale indique le niveau de Fermi, qui est fixé au niveau zéro.

III.5 $\text{Na}_2\text{ZnP}_2\text{O}_7$ dopée au Tm

III.5.1. Propriétés structurales et énergétiques

Une optimisation géométrique complète a été réalisée pour la supercellule $\text{Na}_{32}\text{Zn}_{16}\text{P}_{32}\text{O}_{112}$ et la supercellule dopée $\text{Na}_2\text{Zn}_{0.9375}\text{Tm}_{0.0625}\text{P}_2\text{O}_7$, comme illustré dans le tableau IV.8. Sur la base du réseau hôte calculé, une grande super cellule de 192 atomes a été optimisée pour étudier la présence d'ions dopants Tm dans le réseau hôte $\text{Na}_2\text{Zn}_{1-x}\text{Tm}_x\text{P}_2\text{O}_7$. D'après les constantes de réseau optimisées du composé dopé présentées dans le tableau IV.8, on observe que le réseau hôte $\text{Na}_2\text{ZnP}_2\text{O}_7$ dopé au Tm entraîne une augmentation significative de volume, attribuée au fait que les ions Tm ont des rayons ioniques plus grands que les ions Zn. De même, peu de changement dans les paramètres du réseau et

Résultats et Interprétations

aucune distorsion majeure significative du réseau sont apparents après le dopage au Tm du site Zn dans le réseau hôte $\text{Na}_2\text{ZnP}_2\text{O}_7$.

Composé	a	c	V	E^f
$\text{Na}_2\text{Zn}_{0.9375}\text{Tm}_{0.0625}\text{P}_2\text{O}_7$	7.82	10.51	642.71	5.06

Tableau IV.8: Les constantes de réseau a et c (en Å), le volume V (en Å³) et L'énergie de formation E^f (en eV/atom) du réseau $\text{Na}_2\text{ZnP}_2\text{O}_7$ hôte dopée au Tm, Calculés à l'aide de GGA-PBE.

L'énergie de formation calculée de système dopée est présentée dans le tableau IV.8. L'énergie de formation du réseau hôte $\text{Na}_2\text{ZnP}_2\text{O}_7$ dopé au Tm est positive. Cela signifie que la formation de $\text{Na}_2\text{ZnP}_2\text{O}_7$ dopé au Tm est n'est pas réalisable en raison aux l'effet d'instabilité du compose.

IV. Conclusion

Des calculs ab initio dans le cadre de l'approche DFT FP-LAPW et PAW avec les potentiels GGA-PBE et GGA-PBE+ U ont été appliqués pour étudier les propriétés structurales, énergétiques élastiques, électroniques, magnétiques et optiques du l'hôte $\text{Na}_2\text{ZnP}_2\text{O}_7$ intrinsèque et dopé aux Fe, Ti et Nd. Les résultats montrent que :

Pour le système pur, les paramètres de réseau optimisés sont en accord raisonnable avec les données expérimentales précédentes. Nous avons constaté que le composé $\text{Na}_2\text{ZnP}_2\text{O}_7$ est énergétiquement et élastiquement stable. La structure de bande calculée montre que $\text{Na}_2\text{ZnP}_2\text{O}_7$ est un semiconducteur à large bande interdite avec une bande interdite directe de 5.7 eV. Les DOS total et partiel présentés montrent que la bande de valence provient principalement des états Zn- d avec une hybridation des états P, O et Na. La principale contribution à la bande de conduction provient des états P- p avec hybridation des états p de Zn, O et Na. La fonction diélectrique et constantes optiques du coefficient d'absorption, ont été prédites et analysées en détail.

Pour le système dopé, on observe que le réseau hôte $\text{Na}_2\text{ZnP}_2\text{O}_7$ dopé aux Fe, Ti et Nd entraîne une faible augmentation de volume. Ceci est attribué à la proximité des rayons ioniques du Zn et du Fe. De même, les paramètres du réseau ne montrent aucune distorsion majeure significative du réseau

Résultats et Interprétations

due au dopage sur le site Zn dans le réseau hôte $\text{Na}_2\text{ZnP}_2\text{O}_7$ par rapport au réseau pur. L'énergie de formation de tous les systèmes dopés est calculée. L'énergie de formation du réseau hôte dopée est négative, cela signifie que la formation de ces structures est possible à partir de ses constituants élémentaires et nous avons constaté qu'elle est thermodynamiquement favorable. Le calcul des propriétés électroniques et optiques dans les composés dopés par Fe et Ti où les états $3d$ sont insérés entre la bande de valence et la bande de conduction est amélioré en utilisant l'approximation $\text{GGA}+U$. Cette étude computationnelle peut fournir un guide supplémentaire pour la conception et la caractérisation de dispositifs optoélectroniques à haute performance.

Références

- [1] Z. Yahiaoui, M. Hassairi, M. Dammak, J. Electron. Mater. 46 (2017) 4765-4773.
- [2] A.A. Setlur, E.V. Radkov, C.S. Henderson, J.-H. Her, A.M. Srivastava, N. Karkada, M.S. Kishore, N.P. Kumar, D. Aesram, A. Deshpande, Chem. Mater. 22 (2010) 4076-4082.
- [3] B.V. Kumar, M. Vithal, Physica B 407 (2012) 2094-2099.
- [4] S.L. Dudarev, G.A. Botton, S.Y. Savrasov, C. Humphreys, A.P. Sutton, Phys. Rev. B 57 (1998) 1505.
- [5] P. Giannozzi, S. Baroni, N. Bonini, M. Calandra, R. Car, C. Cavazzoni, D. Ceresoli, G.L. Chiarotti, M. Cococcioni, I. Dabo, J. Phys.-Condens. Mat. 21 (2009) 395502.
- [6] D. Vanderbilt, Phys. Rev. B 41 (1990) 7892.
- [7] D. Hamann, Phys. Rev. B 88 (2013) 085117.
- [8] K. Laasonen, A. Pasquarello, R. Car, C. Lee, D. Vanderbilt, Phys. Rev. B 47 (1993) 10142.
- [9] J.P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof, Phys. Rev. Lett. 77 (1996) 3865.
- [10] M. Cococcioni, S. De Gironcoli, Phys. Rev. B 71 (2005) 035105.
- [11] J.D. Head, M.C. Zerner, A Broyden—Fletcher—Goldfarb—Shanno optimization procedure for molecular geometries, Chem. Phys. Lett. 122 (1985) 264-270.
- [12] H.J. Monkhorst, J.D. Pack, Phys. Rev. B 13 (1976) 5188.
- [13] A.H. Reshak, M. Jamal, Journal of alloys and compounds 543 (2012) 147-151.
- [14] M. Jamal, S.J. Asadabadi, I. Ahmad, H.R. Aliabad, Computational Materials Science 95 (2014) 592-599.
- [15] P. Blaha, K. Schwarz, F. Tran, R. Laskowski, G.K.H. Madsen, L.D. Marks, The Journal of Chemical Physics 152 (2020) 074101.
- [16] Murnaghan, F.D.: Proc. Natl. Acad. Sci. 30, 244–247 (1944)1081.
- [17] H.E. Hailouf, L. Gacem, A. Gueddim, K. Obodo, B. Bouhafs, Mater. Today Commun. 29 (2021) 102868.
- [18] M. Fhoula, M. Dammak, J. Lumin. 210 (2019) 1-6.
- [19] M. Fhoula, M. Dammak, J. Lumin. 223 (2020) 117193.
- [20] Z. Huang, Y. Zhao, H. Hou, P. Han, Physica B: Condensed Matter 407 (2012) 1075-1081.
- [21] A. Yakoubi, O. Baraka, B. Bouhafs, Results in Physics 2 (2012) 58–65.
- [22] K.O. Obodo, L.L. Noto, S.J. Mofokeng, C.N. Ouma, M. Braun, M.S. Dhlamini, Mater. Res. Express. 5 (2018) 106202.

Résultats et Interprétations

- [23] M. Born, *Mathematical Proceedings of the Cambridge Philosophical Society*, vol 36, Cambridge University Press, 1940, pp. 160-172.
- [24] M. Born, R. Oppenheimer, *Annals of Physics* 84 (1927) 547-484.
- [25] S. Pugh, *The London, Edinburgh, and Dublin Philosophical Magazine and Journal of Science* 45 (1954) 823-843.
- [26] F. Wooten, *Optical properties of solids*, Pergamon, New York, Academic Press, 1972.
- [27] K. Obodo, G. Gebreyesus, C. Ouma, J. Obodo, S. Ezeonu, D. Rai, B. Bouhafis, *RSC Advances* 10 (2020) 15670-15676.
- [28] D.R. Penn, *Physical Review* 128 (1962) 2093.
- [29] M. A. Petrova and V. F. Popova, ISSN 1087-6596, *Glass Physics and Chemistry*, 2017, Vol. 43, No. 4, pp. 380–383.
- [30] E. Esakkiraj, S.S.A. Kadhar, J. Henry, K. Mohanraj, S. Kannan, S. Barathan, G. Sivakumar, *Optik*, 124 (2013) 5229-5231.
- [31] M.J.I. Khan, S. Babar, A. Nabi, A.M. Rana, M. Iqbal, S.U. Rehman, J. Ahmad, *J. Alloy. Compd.* 695 (2017) 3605-3611.
- [32] J. Hasanzadeh, S.F. Shayesteh, *Opt. Appl.* 41 (2011) 921-928.
- [33] F.R. Chowdhury, S. Choudhury, F. Hasan, T. Begum, *J. Bangladesh Acad. Sci.* 35 (2011) 99-111.
- [34] U. Von Barth and L. Hedin, *Journal of Physics C: Solid State Physics*, vol. 5, p. 1629, 1972.
- [35] J. Slater, *Physical Review*, vol. 51, p. 846, 1937.
- [29] J. Slater, *Advances in quantum chemistry*, vol. 1, p. 35, 1964.
- [30] O. K. Andersen, *Physical Review B*, vol. 12, pp. 3060-3083, 1975.
- [31] E. Wimmer, H. Krakauer, M. Weinert, and A. J. Freeman, *Physical Review B*, vol. 24, pp. 864-875, 1981.
- [32] N. Ashcroft, *Saunders College, Philadelphia*, 1976.
- [33] M. C. Payne, M. P. Teter, D. C. Allan, T. Arias, and J. Joannopoulos, *Reviews of Modern Physics*, vol. 64, p. 1045, 1992.
- [34] G. Blasse and B. C. Grabmaier, *Luminescent Materials* (Springer-Verlag, 1994), p. 20.
- [35] J. H. Lim, B. N. Kim, Y. Kim, S. Kang, R. J. Xie et al. *Appl. Phys. Lett.* 102, 031104 (2013).

Conclusion Générale

Conclusion Générale

Ce travail de recherche, de caractère expérimental/théorique, porte sur l'application du $\text{Na}_2\text{ZnP}_2\text{O}_7$ dans le domaine de la photoluminescence, sous la forme d'un matériau luminescent. Dans ce contexte, nous avons utilisé les ions de métaux de transition et terres rares pour le dopage, qui peuvent intégrer des niveaux énergétiques dans la bande interdite pour améliorer les propriétés du $\text{Na}_2\text{ZnP}_2\text{O}_7$. Le travail est divisé en deux parties : la première partie est dédiée à l'étude expérimentale dans laquelle on s'est intéressé à l'élaboration, l'identification, par diverses techniques de composé $\text{Na}_2\text{ZnP}_2\text{O}_7$ diphosphate pure. La seconde partie est consacrée à l'étude théorique par la méthode DFT dans laquelle on a calculé les propriétés structurales, énergétiques, électroniques, magnétiques et optiques pour les composés synthétisés, pur et dopée aux Fe, Ti, Tm et Nd atomes.

Dans le premier volet de la partie expérimentale nous nous sommes intéressés à l'élaboration et la caractérisation. Les monocristaux de diphosphate sont synthétisés par la méthode de traitement thermique et identifiées par les techniques : DRX, IR et Raman. La résolution de structure de $\text{Na}_2\text{ZnP}_2\text{O}_7$ pur est réalisée sur monocristal pour effectuer une description détaillée de ce produit.

Le travail théorique a été initié par une étude *ab initio* préliminaire pour le composé $\text{Na}_2\text{ZnP}_2\text{O}_7$ pur, nous avons d'abord étudié les propriétés structurales, élastiques et la stabilité énergétique pour assurer la fiabilité de nos paramètres initial en utilisant l'approximation GGA pour le terme d'échange et de corrélation. Ceci a permis de valider les paramètres de maille choisis et de confirmer la bonne description du système non dopés. Nous avons déterminé le paramètre du réseau et les résultats obtenus s'accordent bien avec ceux déterminés expérimentalement, ainsi, d'après les calculs énergétiques et les propriétés élastiques, la formation du composé $\text{Na}_2\text{ZnP}_2\text{O}_7$ pur est énergétiquement favorable et élastiquement stable. Ensuite, nous avons étudié les propriétés électroniques et optiques de composé $\text{Na}_2\text{ZnP}_2\text{O}_7$ pur en utilisant l'approximation GGA et GGA+ U afin de approfondir notre compréhension de notre composé, où nous avons constaté que l'approche GGA+ U donne des résultats cohérents avec l'expérience et elle est donc la méthode la plus appropriée pour la suite de notre travail, ceci est une limitation bien connue de la (DFT) qui n'est strictement parlant correcte que pour les propriétés de l'état fondamental.

Conclusion Générale

Pour étudier le comportement de composé $\text{Na}_2\text{ZnP}_2\text{O}_7$ diphosphate vis-à-vis des dopants de terre rares et métaux de transition, nous avons utilisés la technique des super cellules dans le cadre de GGA+ U pour analyser les propriétés électroniques, magnétiques et optiques. Pour modéliser les systèmes dopés, nous avons considéré une super cellule $2 \times 2 \times 1$ de la cellule primitive $\text{Na}_2\text{ZnP}_2\text{O}_7$ avec 192 atomes (Na = P = 32 atomes, Zn= 16 atomes et O = 112 atomes, la quantité de dopage est de 6,25 % pour tous les systèmes). Dans cette étude, un atome d'A (A : Fe, Ti et Nd atome) a été utilisé pour remplacer un atome de Zn dans la super cellule $\text{Na}_2\text{ZnP}_2\text{O}_7$. Pour le remplacement de l'atome de Zn par un atome d'A, il existe 16 configurations différentes possibles, et une optimisation de la structure cristalline a été réalisée pour chaque configuration, la structure ayant l'énergie de formation la plus faible étant déterminée comme la meilleure position de dopage parmi toutes les configurations possibles.

L'étude de la substitution de $\text{Na}_2\text{Zn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{P}_2\text{O}_7$, $\text{Na}_2\text{Zn}_{1-x}\text{Ti}_x\text{P}_2\text{O}_7$ et $\text{Na}_2\text{Zn}_{1-x}\text{Nd}_x\text{P}_2\text{O}_7$ montre que les atomes de Fer, Titane et Néodyme peut être substitués en l'hôte $\text{Na}_2\text{ZnP}_2\text{O}_7$ en remplaçant le Zinc, sachant que les énergies de formation sont négatives, ce qui indique une stabilité énergétique favorable. Les paramètres de réseau sont remarquablement entraîné une faible augmentation de volume par le dopage Fe et Ti qui peut être due au fait que les rayons ioniques du Zn sont proches de ceux du Fe et Ti. Cependant, comme les ions Nd ont des rayons ioniques plus grands que ceux des ions Zn, le volume du réseau hôte $\text{Na}_2\text{ZnP}_2\text{O}_7$ augmente, ce qui entraîne un faible changement des paramètres du réseau et aucune distorsion majeure significative du réseau n'est apparente après le dopage Cette étude nous a montré également que le l'hôte $\text{Na}_2\text{ZnP}_2\text{O}_7$ dopé par les atomes de Fer, Titane, peuvent intégrer des niveaux énergétiques dans la bande interdite et une conductivité de type n due au déplacement du niveau de Fermi vers la bande de conduction. Ces niveaux énergétiques de défauts induits par les dopants dans la bande interdite, emprisonnant les électrons et les trous et provoquant par la suite une recombinaison radiative. Ces derniers sont en effet caractérisés par de nombreuses transitions optiques permettant d'obtenir une émission s'étendant de l'infrarouge à l'ultraviolet, suivant l'application prévue.

Notre travail reste très modeste en comparaison avec ce qui peut réellement être accompli expérimentalement mais il a le mérite de pouvoir être un point de départ pour d'autres études plus compliqués. Les résultats obtenus nous encouragent à poursuivre cette voie. A l'issue de cette étude,

Conclusion Générale

plusieurs perspectives peuvent être dégagées. Une perspective intéressante sera d'aborder l'étude expérimentale des composés diphosphates dopés par le Fer et Titane. Utiliser d'autres approximations comme les fonctionnelles hybrides et GW-BSE afin d'améliorer certains de nos résultats tel que la valeur de gap. Prédire l'évolution des propriétés structurales, élastiques, électroniques et optiques en fonction de la pression et la température de cette famille et d'autres matériaux qui apparaissent très intéressants à l'étudier.

Publications

Hailouf houssam Eddine, Gacem, L., Gueddime, A., Reshak, A. H., Obodo, K. O., & Bouhafs, B. (2023). Structural, electronic, magnetic, and optical properties of Fe-doped $\text{Na}_2\text{ZnP}_2\text{O}_7$ host: ab-initio calculation. *Physica B: Condensed Matter*, 650, 414554.

Hailouf houssam Eddine, Gacem, L., Gueddime, A., Obodo, K. O., & Bouhafs, B. (2021). DFT studies on the structural, electronic, and optical properties of $\text{Na}_2\text{ZnP}_2\text{O}_7$ compound. *Materials Today Communications*, 29, 102868.

Abstract

This research work, of experimental/theoretical character, deals with the application of $\text{Na}_2\text{ZnP}_2\text{O}_7$ in the field of photoluminescence, in the aspect of a phosphor material. In this context, we used transition metal and rare earth ions for doping, which can integrate energy levels in the band gap to improve the properties of $\text{Na}_2\text{ZnP}_2\text{O}_7$. Our theses is partitioned into two section: the first part is focused to the experimental study in which we were interested in the elaboration, identification, by various techniques of pure $\text{Na}_2\text{ZnP}_2\text{O}_7$ diphosphate compound. The second part is dedicated to the theoretical study by the DFT method in which the structural, energetic, electronic, magnetic and optical properties for the synthesized compounds, pure and doped with Fe, Ti, Tm and Nd atoms, were investigated.

Key words: Diphosphate; Doping; GGA+U; Energy defect level; optoelectronic properties.

Résumé

Ce travail de recherche, de caractère expérimental/théorique, porte sur l'application du $\text{Na}_2\text{ZnP}_2\text{O}_7$ dans le domaine de la photoluminescence, sous la forme d'un matériau luminescent. Dans ce contexte, nous avons utilisé les ions de métaux de transition et terres rares pour le dopage, qui peuvent intégrer des niveaux énergétiques dans la bande interdite pour améliorer les propriétés du $\text{Na}_2\text{ZnP}_2\text{O}_7$. Le travail est divisé en deux parties : la première partie est dédiée à l'étude expérimentale dans laquelle on s'est intéressé à l'élaborations, l'identification, par diverses techniques de composé $\text{Na}_2\text{ZnP}_2\text{O}_7$ diphosphate pure. La seconde partie est consacrée à l'étude théorique par la méthode DFT dans laquelle on a calculé les propriétés structurales, énergétiques, électroniques, magnétiques et optiques pour le composés synthétisés, pur et dopée aux Fe, Ti, Tm et Nd atomes.

Mots clés: Diphosphate; Dopage; GGA+U; Niveau de défaut d'énergie; Propriétés optoélectronique.

ملخص

يتعلق هذا العمل البحثي، ذو الطبيعة التجريبية / النظرية، بتطبيق $\text{Na}_2\text{ZnP}_2\text{O}_7$ في مجال التلألؤ الضوئي، في شكل مادة الفوسفور. في هذا السياق، استخدمنا المعادن الانتقالية وأيونات الأرض النادرة من أجل التطعيم، والتي يمكن أن تدمج مستويات الطاقة في فجوة الحزمة لتحسين خصائص $\text{Na}_2\text{ZnP}_2\text{O}_7$. ينقسم العمل إلى جزأين: الجزء الأول مخصص للدراسة التجريبية التي اهتمنا فيها بالتوضيح، والتعريف، من خلال تقنيات مختلفة لمركب ثنائي فوسفات $\text{Na}_2\text{ZnP}_2\text{O}_7$ النقي. الجزء الثاني مخصص للدراسة النظرية بطريقة DFT التي تم فيها حساب الخصائص التركيبية والإلكترونية والمغناطيسية والبصرية للمركبات المحضرة نقية ومشاب مع ذرات Fe و Ti و Tm و Nd. الكلمات المفتاحية: ثنائي الفوسفات; التطعيم; GGA + U; مستوى المشوبه لطاقة; الخصائص الكهروضوئية.