

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE MINISTERE DE
L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE

UNIVERSITE BELHADJ BOUCHAIB AIN TEMOUCHENT

INSTITUT DES SCIENCES ET TECHNOLOGIE

DEPARTEMENT SCIENCE DE LA MATIER



Spécialité : physique des matériaux

Mémoire de master

Présenté par : Fekih Hadjer

Intitulé

**Etudes de premier principe des Propriétés
Structurales, électroniques et Optique des
matériaux FluoroPérovskite $BaXF_3$ (X=K, Rb)**

Soutenue le : .../06/2021

Devant le jury déposé de :

<i>Président :</i>	<i>Djilali Ben Saïd</i>	<i>Professeur</i>	<i>université Belhadj Bouchaib</i>
<i>Examineur :</i>	<i>Din El Hennani</i>	<i>MCB</i>	<i>université Belhadj Bouchaib</i>
<i>Encadreur :</i>	<i>Harmel Meriem</i>	<i>MCA</i>	<i>Université .USTO Oran</i>

Année universitaire 2020/2021

Remerciement

Remerciement

On remercie dieu le tout puissant de nous avoir donné la santé et la volonté d'entamer et de terminer ce mémoire

Tous d'abord ce travail ne serait pas aussi riche et n'aurait pas pu avoir le jour sans l'aide et l'encadrement de M^{lle} Harmel Meriem, je remercie vivement pour la qualité de son encadrement exceptionnelle, pour sa patience, Ces remarques, suggestion, sa rigueur et sa disponibilité durant notre préparation de ce mémoire

Ma profonde gratitude s'adresse particulièrement au professeur Ben Said Djilali pour ses conseils et son soutien, qui m'ont permis d'entamer et de réaliser ce travail et qui a accepté de présider le jury de cette thèse.

Je remercie également Din El Hennani, Maître de Conférences à l'université Belhadj Bouchaïb Ain Témouchent, d'avoir accepté de juger ce travail.

Mes remerciements s'adresse à Docteur Ben Safaa Imed et Mouhamdi Walid pour son aide pratique et son soutien moral et ses encouragements.

Mes s remerciements s'adresse également à tout nos professeurs pour leurs générosités et la grande patience dont ils ont su faire preuve malgré leurs charges académiques et professionnelles. et personnels administratifs du Départements Science de la matière

Je ne peux terminer ces lignes sans remercier, mes parents et mes sœurs Rayen, Anfel et Souhila, qui ont toujours cru en moi, m'ont toujours poussé et encouragé dans les moments de doutes et qui ont été derrière moi à me

Remerciement

transmettre l'énergie, lorsque le besoin s'en est fait sentir. C'est d'une importance capitale de ne jamais se sentir seul. Sans eux, beaucoup de choses n'auraient pas été possibles. Merci.

Enfin, Je tiens à remercier mon époux « Mohamed ». Il est la véritable source de tous ceci, celui qui m'a fait découvrir et aimer la physique, la vraie physique, celle de tous les jours, celle qui tente de répondre à tous les petits mystères qui jalonnent notre quotidien et qui pas souvent inaperçus, sauf si on ouvre les yeux et l'esprit. Il a été le seul à toujours affirmer que j'écrirais un jour ces lignes, même quand je n'y croyais plus moi-même. Merci pour tous, Mohamed, cette thèse est également la tienne.

A mes amies Beldjilali Asma, Mahi Amina, Ben Hadda nora qui est loin de la physique, mais très proche dans mon cœur.

A Mes collègues Nour Elhouda, Sabrina, Marwa, Zahra, Sara, Djihen, Amina et Mounir.

Madame : Maamar Hadjer

Dédicace

Dédicace :

À Mes parent :

Aucune dédicace ni aucun mot ne pourra exprimer la profondeur de mes sentiments pour vous. C'est avec le plus grand Amour et Dévouement que je vous offre ce modeste travail en hommage de ma gratitude qui ne sera jamais assez pour tous vos sacrifices et votre abnégation. Je ne vous remercierai jamais assez, j'espère simplement que vous êtes fières de moi. Que DIEU vous prête longue vie afin que je puisse toujours vous combler.

À Mon Epoux , mes sœurs et Belles Sœurs :

Vous étiez toujours les meilleurs amis pour moi, trouvez en ce travail un faible témoignage de toute mon affection et de ma tendresse

À ma petite fille Rahil Salsabil la source de mon bonheur

À toute la famille : Fekih, Cherki et Maamar

À mes amies et tous ceux qui me sont chers et mes préférés

Abstract

Abstract

In this memory we present the first principle calculation of the total energy on the structural, electronic and optical properties for BaXF_3 compounds ($X=\text{K, Rb}$) and which are materials with pérovskite structures. For this, we have applied a theoretical study using the Linearised Augmented Plane Wave method to total potential (FP-LAPW) based on the density functional theory (DFT). The exchange–correlation potential is processed by the Local Density Approximation (LDA) and the generalized gradient approximation (GGA).

The structural properties such as the lattice parameter, the module of compressibility and its derivative are in good agreement with the available data.

The results obtained for the bands structure and the densities of states (DOS) show that the compounds BaKF_3 and BaRbF_3 have a direct gap (Γ - Γ).

The electronic charge density shows that the bond between the elements which constitute these materials is primarily ionic.

The optical properties such as the real and imaginary parts of the dielectric function $\epsilon(\omega)$, the refractive index $n(\omega)$ and the extinction coefficient $k(\omega)$ are calculated.

Key words: FP-LAPW; DFT; GGA, LDA, Fluoropérovskite.

Résumé

Résumé

Dans ce mémoire nous présentons des calculs du premier principe de l'énergie totale sur les propriétés structurales, électroniques et optiques des composés BaXF_3 ($X=\text{K, Rb}$) et qui sont des matériaux de structures pérovskites. Pour cela nous avons appliqués une étude théorique en utilisant la méthode des ondes planes linéairement augmentées à potentiel total (FP-LAPW) basée sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT). Le potentiel d'échange-corrélation est traité par l'approximation de la densité locale (LDA) et l'approximation du gradient généralisé (GGA).

Les propriétés structurales telles que le paramètre du réseau, le module de compressibilité et sa dérivée sont en bon accord avec les données disponibles.

Les résultats obtenus pour la structure de bandes et les densités d'états (DOS) montrent que les composés BaKF_3 et BaRbF_3 ont un gap direct ($\Gamma-\Gamma$).

La densité de charge montre que la liaison entre les éléments qui constituent ces matériaux est principalement ionique.

Les propriétés optiques telles que les parties réelles et imaginaires de la fonction diélectrique $\epsilon(\omega)$, l'indice de réfraction $n(\omega)$ et le coefficient d'extinction $k(\omega)$ sont calculées.

Mots-clés: FP-LAPW; DFT; GGA, LDA, Fluoropérovskite.

Table de matière

INTRODUCTION GENERALE.....	6
Références.....	8
Chapitre I : Généralités sur les matériaux pérovskites.....	10
I.Introduction.....	10
I-1. Structure cristalline de la pérovskite	12
I-2. Description de la structure pérovskite	13
I-3. Stabilité de la structure	15
II. Types des Pérovskites.....	17
III. Défauts dans la structure pérovskite	18
III-1. Défauts ponctuels.....	18
IV. Propriétés des matériaux pérovskites et leurs applications.....	18
References	21
Chapitre II: Méthodes de calculs.....	23
Partie I : LA THEORIE DE LA FONCTIONNELLE DE LA DENSITE (DFT) ...	23
I-1.Introduction.....	23
I.2.Equation de Schrödinger à un électron	24
II.1.L'approximation de Born-Oppenheimer et l'équation de Schrödinger électronique	26
II.2 L'approximation de Hartree	27
II.3.approximation de Hartree-Fock.....	28
III. Théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT: Density Functional Theory)...	29
III-1. Historique : de la fonctionnelle de Ψ à la fonctionnelle de ρ	29
III.2.Théorèmes de Hohenberg et Kohn.....	29
III.3.L'idée de Kohn et Sham	30
III.4.Les équations de Kohn- Sham.....	31
III.5.Fonctionnelles d'échange-corrélation	33
III.6.L'approximation de la densité locale (LDA)	34
IV.Conclusion.....	38
References	39
Partie II: La Methods des plane lineaire Augmenter (FP-LAPW).....	40
II-1. La méthode des ondes planes augmentées (APW)	40
II.2. Principe de la méthode FP-LAPW	43
II.3. Le rôle des énergies de linéarisation (El)	44
II.4. Développement en orbitales locales	45
II.4.1.Construction des fonctions radiales.....	45
II.4.2.Les fonctions radiales relativistes.....	46
II.4.3.Les fonctions radiales non relativistes.....	46
II.4.4.Détermination des coefficients Almet Blm	47
II.5.Détermination des potentiels	48

II.5.1. La résolution de l'équation de Poisson	48
II.5.2. Potentiel d'échange et de corrélation	49
II.5.3. Les équations variationnelles.....	50
III. Le code WIEN2k.....	51
III.1. Initialisation.....	52
III.2. Calcul auto-cohérent.....	52
III.3. Calcul des propriétés	52
Référence.....	55
Chapitre III : méthode de calcul	58
I.1. Introduction.....	58
I.2. Détails de calculs	58
I.4.1. Structure de bande.....	64
I.4.2. Densité d'états.....	67
I.4.3. Les densités de charge électroniques	69
II.5.1. La fonction diélectrique.....	71
Référence.....	80
Conclusion Générale	82

Liste des figures:

Figure 1: Représentation de la structure pérovskite de CaTiO ₃	7
Figure 2: structure de type pérovskite	8
Figure 3 : maille élémentaire de la structure pérovskite ABX ₃	9
Figure 4: Structure idéal de la pérovskite ABO ₃	9
Figure 5: Representation du réseau tridimensionnel d'octaédres BO ₆	10
Figure 6: Structure cristalline de la pérovskite ABX ₃	10
Figure 7: structures cristallines de BaXF ₃ , ou X=K et Rb.	11
Figure 8: Les cellules solaire en pérovskite du photovoltaïque	15
Figure 9: Représentation de la partition de l'espace suivant la méthode APW	35
Figure 10: calcule potentiel d'échange et de corrélation.	43
Figure 11: Schéma du code wien2k	45
Figure 12: Organisation des programmes dans wien2k	47
Figure 13: Maille cubique d'une structure pérovskite de la forme ABF ₃	27
Figure 14: variation de l'énergie totale en fonction du volume pour des composés BaKF ₃ et BaRbF ₃ en utilisant la GGA	52
Figure 15: Variation de l'énergie totale en fonction du volume pour des composés BaKF ₃ (c) et BaRbF ₃ (d). en utilisant la LDA	54
Figure 16: Première zone de Brillouin pour une structure cubique	15
Figure 17: Densité d'états partielle des composé BaKF ₃ et BaRbF ₃ en utilisant la GGA	55
Figure 18: Contour de la densité de charge de valence des composés BaKF ₃ et BaRbF ₃ dans le plan (110) en utilisant GGA	56
Figure 19: Variation de la partie réelle et imaginaire de la fonction diélectrique en fonction de l'énergie pour a)BaKF ₃ et b)BaRbF ₃	61
Figure 20: variation de l'indice de réfraction $n(\omega)$ et coefficient d'extinction $K(\omega)$ en fonction de l'énergie pour a)BaKF ₃ et b)BaRbF ₃	62
Figure 20: variation de l'indice de réfraction $n(\omega)$ et coefficient d'extinction	
Figure 21: Variation du reflectivité $R(\omega)$ en fonction de l'énergie pour a)BaKF ₃ et b)BaRbF ₃	67
Figure 21: Variation du reflectivité $R(\omega)$ en fonction de l'énergie pour a)BaKF ₃ et b)BaRbF ₃	68

Liste des tableaux :

Tableau 1: Evolution des structures cristallines en fonction de la valeur du facteur de tolérance	12
Tableau 2: Propriétés physique de certains composés présentant la structure de type pérovskite	15
Tableau 3: Les rayons muffin-ton RMT et le nombre des points k spéciaux utilisées pour les deux matériaux	51
Tableau 4: le paramètre du réseau a_0 , le module de compressibilité B_0 et sa dérivée B'_0 pour les composés BaKF ₃ et BaRbF ₃ comparés résultats théorique en utilises GGA et LDA	53

Tableau 5: calcul l'énergie du gap aux point de haut symétrie pour les composés BaKF3 et BaRbF3. Les énergies en eV.....	58
Tableau 6: la fonction diélectrique statique $\epsilon_1(\omega)$ et l'indice de réfraction statique $n(\omega)$ calculés BaKF3 et BaRbF302.....	65

Introduction Générale

Les sciences des matériaux constituent un domaine très actif dans la recherche scientifique et le développement technologique qui embrasse les différents secteurs industriels.

La physique des matériaux est une science très vaste, elle repose sur la relation entre les propriétés, la morphologie structurale et la mise en œuvre des matériaux qui constituent les objets qui nous entourent. Cette science a joué et continue à jouer un rôle fondamental dans le développement de notre société moderne en permettant l'avènement de nombreuses applications technologiques. L'électronique, le stockage de données, les communications, les capteurs, les transducteurs requièrent l'utilisation de matériaux aux propriétés spécifiques qui, à travers leur comportement particulier, vont pouvoir jouer un rôle actif au sein des dispositifs et y assurer une certaine fonction. L'existence même de nombreux dispositifs ainsi que l'évolution récurrente de leurs performances (rapidité, sensibilité, diminution de taille) reposent souvent de manière cruciale sur la découverte de nouveaux matériaux aux propriétés uniques ou exacerbées.

Les matériaux possédant une structure pérovskite suscitent depuis plus d'une décennie un grand intérêt en raison de leurs propriétés électriques et magnétiques uniques ainsi qu'à cause de leur comportement optique particulier. Ces propriétés sont sensibles à la température, à la pression et aux changements de phases. La structure pérovskite, c'est celle qui est adoptée par le minéral du même nom : CaTiO_3 . Elle a donné son nom à un type structural adopté par de nombreux nouveaux matériaux synthétiques du type ABX_3 ($X=\text{F, H, I, Cl, Br}$).

Les fluorures ternaires (appelés aussi les fluoro-pérovskites) de structure ABF_3 où A est un métal alcalin et B est un alcalin terreux ou bien métal de transition forment actuellement une nouvelle classe des matériaux émergents. Plusieurs études théoriques et expérimentales ont été rapportées dans la littérature concernant les propriétés physiques recherchées pour des applications technologiques ciblées comme la ferroélectricité [1], l'antiferromagnétisme [2], la semi-conductivité [3] et les propriétés optiques [4,5].

Une partie de ces matériaux est actuellement utilisée dans plusieurs domaines technologiques à titre d'exemple dans la fabrication des lentilles [6,7], dans les applications opto-électroniques et en particulier dans le domaine ultra-violet (UV) [8]. Ainsi l'objectif de cette étude est une investigation des propriétés structurales, électroniques, et optiques des composés de type pérovskite BaRbF_3 et BaKF_3 . Ces composés cristallisent dans la structure pérovskite cubique idéale dans les conditions ambiantes. Dans cette structure de type ABF_3 [9], huit cations A forment la maille cubique où les ions du fluor sont situés au centre de chaque face en formant un octaèdre dont le centre est occupé par le cation B. Récemment, G. Vaitheeswaran et al [10] ont étudié expérimentalement et avec la méthode linéaire des orbitales muffin-tin (FP-LMTO) l'effet de pression sur les propriétés structurales et les propriétés électroniques du composé BaRbF_3 . Le composé BaKF_3 a été synthétisé par

Introduction générale

différentes méthodes d'élaboration [11-14]. Toutes ces études montrent que ce composé cristallise dans la structure pérovskite idéale ABX_3 . Les paramètres structuraux tels que le paramètre de maille et le module de compressibilité ont été explorés expérimentalement [15-16]. A notre connaissance, il n'existe que très peu d'études concernant ces matériaux et jusqu'à présent les caractéristiques détaillées n'ont pas été faites. Donc l'intérêt particulier de ce travail est une investigation détaillée de différentes propriétés physiques de ces matériaux qui sont très intéressants dans les applications technologiques. Plusieurs méthodes théoriques peuvent être utilisées pour calculer les propriétés structurales, électriques, et optiques de la matière. Les atouts de ces méthodes sont leur prédictibilité, la possibilité de pouvoir traiter à priori n'importe quel élément et elles sont susceptibles de remplacer des expériences très coûteuses ou même irréalisables à l'état actuel dans les laboratoires.

En effet, nous avons utilisé la méthode des ondes planes augmentées linéarisées (FP-LAPW) dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) implémentée dans le code WIEN2k [17]. Elle est considérée parmi les méthodes les plus précises et la plus employée dans ce genre d'investigation. Elle a fait ses preuves en donnant des résultats fiables et les plus proches des mesures expérimentales.

Pour traiter le potentiel d'échange et de corrélation, nous avons employé deux approximations : l'approximation de la densité locale (LDA) et l'approximation du gradient généralisé (GGA).

Ce travail se compose de trois chapitres. Dans le premier nous représentons les matériaux pérovskites et la domaine d'application. Le deuxième : la théorie sur laquelle sont basés nos calculs de structures électroniques à savoir la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT). On présente : l'équation de Schrödinger, l'approximation de Born-Oppenheimer, les équations de Kohn et Sham, les approximations de la densité locale et du gradient généralisé et la méthode de la résolution des équations de Kohn et Sham. Et nous présentons aussi le formalisme de la méthode des ondes planes augmentées linéarisées (LAPW). Dans un premier temps, on présente la méthode des ondes plane augmentées (APW), puis ses détails caractéristiques.

Le troisième chapitre est consacré aux résultats et discussions : premièrement, nous présentons la structure cristalline de nos matériaux étudiés et les détails de calcul. Ensuite nous présentons nos résultats et leurs interprétations relatifs aux propriétés structurales, électroniques, et optiques des composés BaRbF3 et BaKF3.

Enfin une conclusion générale résumant nos résultats et les perspectives.

Introduction générale

Références :

- [1] P. Berastegui, S. Hull, and S-G. Eriksson, *J. Phys: Condens. Matter.* 13, 5077 (2001).
- [2] J. Julliard and J. Nouet, *Rev. Phys. Appl.* 10, 325 (1975).
- [3] R.R. Daniels, G. Margaritondo, R.A. Heaton, and C.C. Lin, *Phys. Rev. B* 27, 3878 (1983).
- [4] G. Horsch and H.J. Paus, *Opt. Commun.* 60, 69 (1986).
- [5] R. Hua, B. Lei, D. Xie, and C. Shi, *J. Sol. State Chem.* 175, 284 (2003).
- [6] B. Kleinman, M. Karplus, *Phys. Rev. B* 3, 24 (1971).
- [7] T.F. Soules, J.W. Richardson, D.M. Vaught, *Phys. Rev. B* 3, 2186 (1971).
- [8] T. Fukuda, K. Shimamura, A. Yoshikawa, E.G. Villora, *Opto-Electron. Rev.* 9, 109 (2001).
- [9] M. Rousseau, J.Y. Gesland, J. Julliard, J. Nouet, J. Zarembowitch, and A. Zarembowitch, *Phys. Rev. B* 12, 1579 (1975).
- [10] G. Vaitheeswaran, V. Kanchana, Ravhi.S. Kumar, A.L. Cornelius, M.F. Nicol, A. Svane, N.E. Christensen and O. Eriksson, *Phys. Rev. B* 81, 075105 (2010).
- [11] K. Knox. *Acta cryst.* 14, 583-585 (1961).
- [12] R. Hua, Z. Jia, D. Xie, *Material Research Bulletin* 37, 1189-1195 (2002).
- [13] V. Manivannan, P. Parhi, J.W. Kramer, *Bull. Mater. Sci.*, 31, 987-993 (2008).
- [14] N. Tyagi, E. Ghanti, N. Gupta, N.P. Lalla, R. Nagarajan, *Bull. Mater. Sci.* 32, 583-587 (2009).
- [15] C. Ridou, M. Rousseau, J. Bouillot, C. Vettier, *J. Phys.* E17, 1001 (1984).
- [16] A.M. Hofmeister, *J. Geophys. Res.* 96, 16181 (1991).
- [17] P. Blaha, K. Schwarz, G.K.H. Madsen, D. Hvasnicka, J. Luitz, WIEN2k, an Augmented Plane Wave plus Local Orbitals Program for Calculating Crystal Properties, Vienna University of Technology, Austria, 2001.

Chapitre I : Généralité sur les matériaux pérovskites
Chapitre I : Généralité sur les matériaux pérovskites

Chapitre I : Généralité sur les matériaux pérovskites.

I. Introduction :

Les pérovskites forment une des principales familles d'oxydes cristallins. Leur nom provient du minéral **CaTiO₃** qui présente une structure cristalline analogue. Ce minéral fut décrit pour la première fois en 1830 par le géologue **Gustav Rose** qui l'a nommé en l'honneur d'un grand minéralogiste russe, le comte Lev Aleksevich Von Perovski.

Initialement, elle était un minéral précieux, un titanate de calcium CaTiO₃ avec une structure cubique simple, mais le terme pérovskite désigne, aujourd'hui, un ensemble de composés possédant tous un même arrangement atomique ABX₃, où A étant le cation le plus gros, B le plus petit et X l'anion. Cet anion peut être oxyde, fluorure et, en quelques cas, chlorure, bromure, iodure, sulfure ou hydruure. La structure type pérovskite, occupe une place très majoritaire dans les systèmes ternaires connus sous la composition ABX₃, cela est dû non seulement à son occurrence large, mais également à une série de propriétés intéressantes et utiles liées à ce type structural.

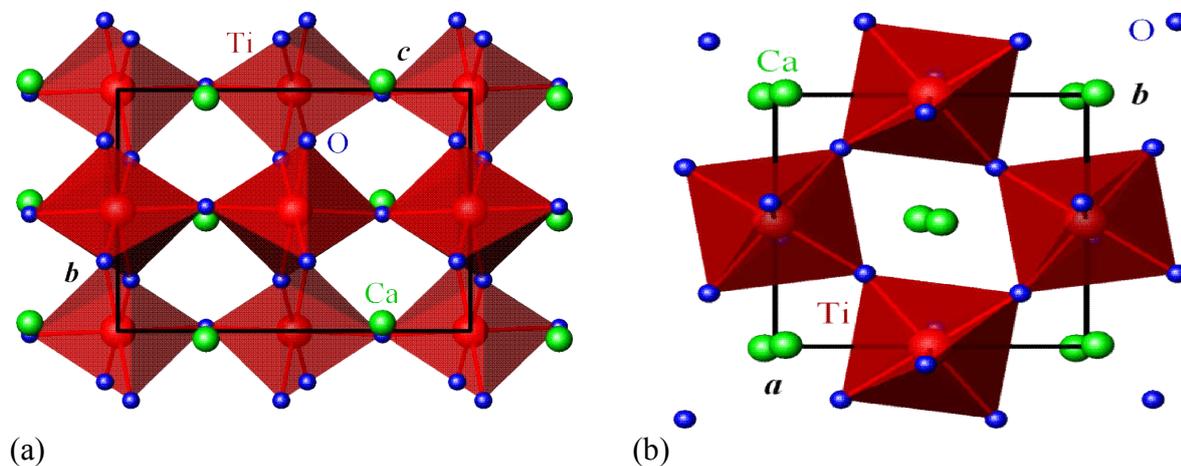


Figure I (a et b) : Représentation de la structure Pérovskite de CaTiO₃

il existe deux grands types de matériaux Pérovskite :

Les pérovskites simples : pour les quelles les sites A et B sont occupées par un seul type de cation, comme PbTiO₃, CaTiO₃....

Les pérovskites Complexes : ou les sites A et B sont Occupées simultanément par au moins deux cation différents comme pour les compositions (Na, Bi) TiO₃ ; Pb (Mg, Nb) O₃ ; ... cette catégorie englobe les solution, solides entre plusieurs composés à structure pérovskite (simple ou complexe) [1]. Dans ce type structural, il peut exister ou nom, un ordre dans l'arrangement des cations au sein de la structure

Les pérovskites sont généralement représentées par un empilement d'octaèdres BX₆ Liés entre eux par leurs sommets, les cations B sont en coordination 6 et les cations A localisées dans la cavité cuboctaédrique formée par 8 octaèdres BX₆. [3]

Chapitre I : Généralité sur les matériaux pérovskites.

L'intérêt porté aux oxydes de structure pérovskite ABO_3 , depuis de nombreuses années, résulte dans la facilité de changer la nature des cations A et B présents dans la structure. Les modifications de ces éléments entraînent un changement des propriétés intrinsèques du matériau laissant ainsi la porte ouverte à toutes sortes de propriétés physiques en fonction de la nature chimique et électronique des atomes A et B. On retrouve ainsi des propriétés telles que : la ferroélectricité ($BaTiO_3$), l'anti-ferroélectricité ($PbZrO_3$), le magnétisme ($LaMnO_3$, $La_{2/3}Sr_{1/3}MnO_3$), le ferromagnétisme ($YTiO_3$), l'antiferromagnétisme ($LaTiO_3$), la supraconductivité ($SrTiO_3$, $YBa_2Cu_3O_7$), etc [1, 2]. De plus, leurs faibles différences structurales et leurs propriétés extrêmement variées pourraient, en les associant par épitaxie, leur donner un champ d'applications potentiellement plus large que celui des semi-conducteurs classiques.

I-1. Structure cristalline de la pérovskite :

Si le grand ion d'oxyde est combiné avec un ion en métal ayant un petit rayon, la structure qui résulte peut être considérée en tant qu'ions de l'oxygène étroitement emballés avec des ions du métal dans les interstices. Ceci est observé pour beaucoup de composés avec des ions de l'oxygène et des métaux de transition de valence +2, par exemple : NiO , CoO , et MnO . En ces structures les ions de l'oxygène forment une maille cubique compacte (ccp) avec l'ion du métal dans les interstices octaédriques (la structure du sel de roche).

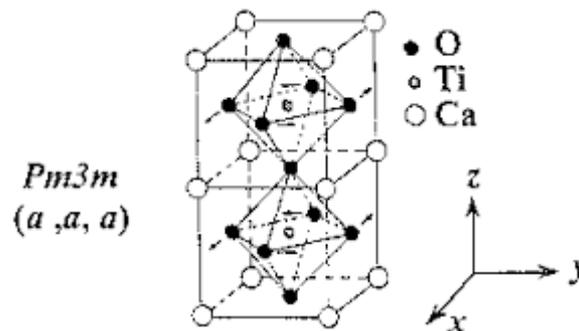


Figure I-2- Structure de type pérovskite

Le remplacement d'un quart de l'oxygène par un cation approximativement du même rayon que l'oxygène (élément par exemple : alcalin, alcalino-terreux ou de terre rare) réduit le nombre de vides octaédriques, occupés par un petit cation, à un quart. La formule chimique peut être écrite comme ABX_3 et la structure s'appelle la pérovskite.

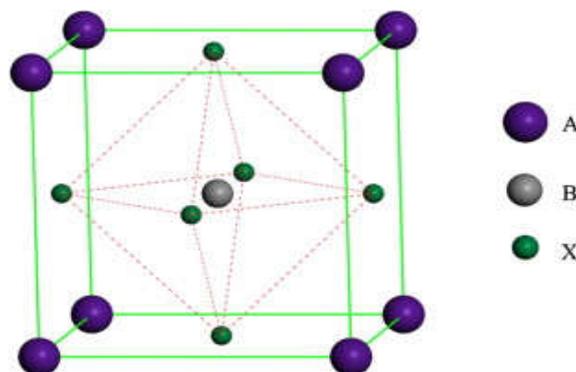


Figure I-3- Maille élémentaire de la structure pérovskite ABX_3 .

I-2. Description de la structure pérovskite :

La pérovskite idéale ABO_3 est décrite dans le groupe d'espace $Pm-3m$. C'est une structure tridimensionnelle dans laquelle le plus petit cation B. On désigne sous la dénomination générique de pérovskite un nombre considérable d'oxydes mixtes représentés conventionnellement sous la formule chimique ABO_3 [4]. La maille prototype contient une seule molécule ABO_3 , selon (la Figure I.4) avec:

A, un cation de grand rayon ionique (ex : Ba, Ca, Pb, Rb, Sr, Na, K,) avec douze anions d'oxygène comme proches voisins (coordination égale à 12).

B, un cation de rayon ionique plus faible (ex : Ti, Sn, W, Zr, Nb, Ta, ...), de valence plus grande entourée par six anions d'oxygène comme proches voisins (coordination égale à 6).

O est l'ion d'oxygène, possédant dans cette structure six proches voisins (4 cations du type A et 2 du type B).

Les atomes A occupent les sommets des cubes.

Les atomes B occupent les centres des cubes.

Les atomes d'oxygène O occupent les faces des cubes.

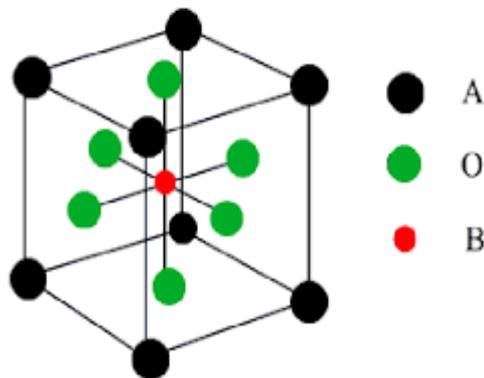


Figure I-4: Structure idéal de la pérovskite ABO_3

On peut également obtenir le même réseau par une répétition de structure cubique où les atomes A occupent le centre du cube, les atomes B les sommets et les atomes d'oxygènes le milieu des arêtes du cube (Figure I.5) [5].

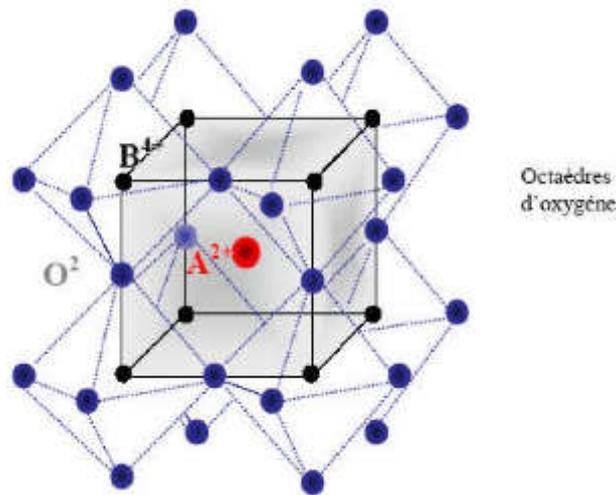
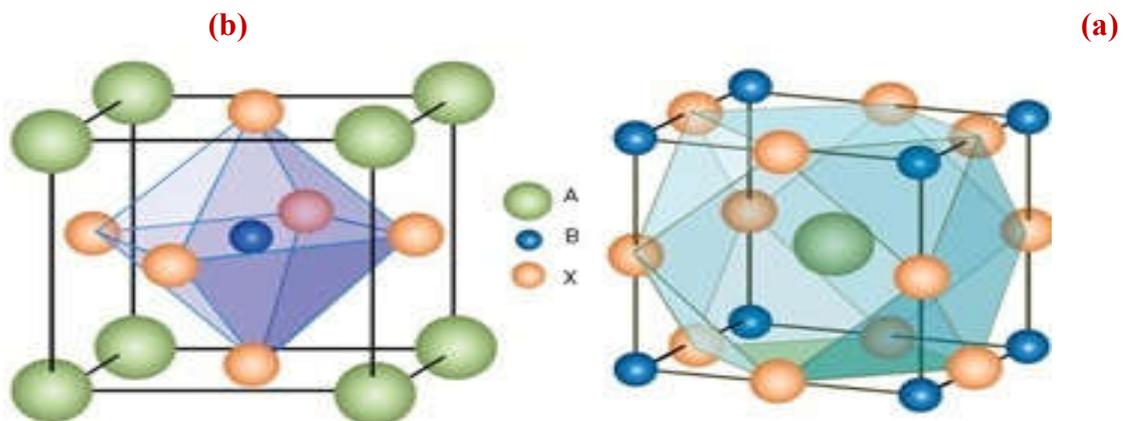


Figure I-5: Representation du réseau tridimensionnel d'octaédres BO₆

En fonction du choix de l'origine, il ya deux façons de décrire la structure. Dans la première, A se trouve à l'origine, dans la position 1a (0, 0, 0), B se trouve au centre du cube, dans la position 1b (1/2, 1/2, 1/2) et les atomes X se trouvent au milieu de chaque face, dans la position 3c (0, 1/2, 1/2) (**Figure-6-a**). Dans la deuxième façon, l'origine es déplacée d'un vecteur (1/2, 1/2, 1/2), ce qui amène A à occuper la

position 1b (1/2, 1/2, 1/2), B la position 1a (0, 0, 0) et les atomes X se trouvent au milieu de chaque arrête, dans la position 3c (0, 1/2, 1/2) (**Figure-6- b**).



FigureI-6 : Structure cristalline de la pérovskite ABX₃.

Les fluorures ternaires (appelés aussi les fluoro-pérovskites) de structure ABX₃ En remplace X par F (FLUOR), où A est un métal alcalin et B est un alcalin terreux ou bien métal de transition forment actuellement une nouvelle classe des matériaux émergents.

Dans ce travail nous avons étudié deux composés de ce métal, avec (A= Ba, B= K et Rb). Les atomes de Baryum (Ba) occupe les sommets de cube, le Potassium (K) et le Rubidium (Rb) le centre et les atomes du fluor (F) les centres des faces du cube. La figure III-3 représente la structure cristalline des composés [6].

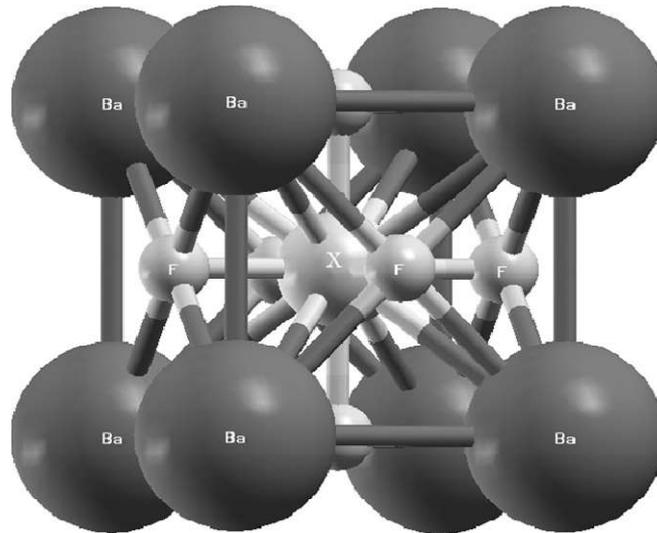


Figure-I-7 : Structures cristallines de BaXF₃, où X = K et Rb.

I-3. Stabilité de la structure :

Toutes ces distorsions peuvent être prévues en considérant le paramètre de Goldschmidt [7] ou facteur de tolérance t qui permet de définir la stabilité de la structure pérovskite.

1. Le rapport du volume du polyèdre du cation A (V_A) à celui du cation B (V_B) est exactement de 5. Ce rapport V_A/V_B est une grandeur utile qui permet de caractériser le degré de distorsion de la structure pérovskite. Plus il est petit, plus la distorsion de structure est grande.
2. **Facteur de Goldschmidt** a défini un facteur géométrique quantitatif, appelé facteur de tolérance t ou facteur de Goldschmidt [8] et qui quantifie l'écart à la structure idéale lorsque $t = 1$.

$$t = \frac{(r_A + r_O)}{\sqrt{2}(r_B + r_O)}$$

Ainsi chaque distorsion de la structure cubique implique un écart de t par rapport à la valeur idéale. On peut donc distinguer plusieurs situations en fonction de la valeur du facteur de tolérance, comme le montre le tableau -1 :

Chapitre I : Généralité sur les matériaux pérovskites.

$t < 0,75$ Ilménite	$0,75 < t < 1,06$ Pérovskite	$t > 1,06$ Hexagonal
Tableau 1 : Evolution des structures cristallines en Fonction de la valeur du facteur de tolérance.		

La stabilité de la structure dépend aussi de polarisabilité des ions du réseau ainsi que de la nature des liaisons (la pérovskite type covalente est moins stable que la pérovskite type ionique).

Dans le cas idéal où $t = 1$, la structure est cubique.

Dès que l'on s'éloigne de cette valeur, la maille subit les distorsions suivantes:

- $t > 1$: distorsion hexagonale (ex : BaTiO₃, NaNbO₃)
- $0,95 < t < 1$: structure cubique (ex : BaZrO₃)
- $0,9 < t < 0,95$: distorsion rhomboédrique (ex : RbTaO₃, KNbO₃)
- $0,8 < t < 0,9$: distorsion orthorhombique (ex : PbTiO₃, GdFeO₃, LaMnO₃)

Et aussi :

- Pour $t = 1$: tous les ions sont en contact, on aura un empilement compact parfait.
- Pour $t > 1$: l'ion B peut être mobile dans le réseau.
- Pour $t < 1$: l'ion A peut-être mobile dans le réseau.

II. Types des Pérovskites :

II-1. Pérovskite tétragonale:

L'exemple le plus connu d'une pérovskite tétragonale est le probablement BaTiO₃ ferroélectrique à la température ambiante avec $a = 3,994 \text{ \AA}$, $c = 4,038 \text{ \AA}$ et $Z = 1$. Dans ce cas, les octaèdres TiO₆ sont légèrement distordu (une liaison Ti-O à $1,86 \text{ \AA}$, quatre à $2,00 \text{ \AA}$ et une plus longue à $2,17 \text{ \AA}$). Le Baryum est coordonné, par quatre oxygène à $2,80 \text{ \AA}$, quatre à $2,83 \text{ \AA}$ et quatre autre à $2,88 \text{ \AA}$. Dans l'iso type PbTiO₃, les polyèdres TiO₆ sont plus tordus que dans BaTiO₃, cela peut être lié à la puissance plus grande de la polarisation et le rayon ionique du Pb (II), ceci a été souvent discuté dans les systèmes contenant ce cation [5].

II.2. Pérovskite rhomboédrique:

En plusieurs matériaux, la maille cubique peut avoir une petite déformation à la symétrie rhomboédrique. Si cette déformation n'élargit pas la maille unitaire, il est possible de l'indexer à la maille unitaire contenant une ou deux formules unitaire respectivement avec les angles rhomboédriques $\alpha \sim 90^\circ$ ou $\alpha \sim 60^\circ$. Cependant, les anions sont généralement déplacés comme l'exige la maille de plus grande unité avec $\alpha \sim 60^\circ$. Les exemples des pérovskites

Chapitre I : Généralité sur les matériaux pérovskites.

rhomboédriques sont LaAlO_3 , LaNiO_3 et LaCoO_3 . LaCoO_3 a la structure rhomboédrique à la température ambiante, mais à températures élevées, il subit deux transitions de phase intéressantes [3] se transformant à une autre phase rhomboédrique ($R3c$ à $R3$), où le cobalt trivalent est ordonné de telle manière à avoir une alternance des plans (111) avec haut-spin et bas-spin des ions Co (III). Au-dessus de 937°C . une deuxième transition se produit, dans laquelle le groupe d'espace $R3$ est maintenu mais l'angle change abruptement de 60.4 à 60.0° .

II.3. Pérovskite Orthorhombique :

La structure GdFeO_3 est probablement la plus illustrative de toutes les pérovskites orthorhombiques distordues. Son groupe d'espace est $Pbnm$ et les paramètres de mailles sont: $a = 5.346 \text{ \AA}$, $b = 5.616 \text{ \AA}$ et $c = 7.666 \text{ \AA}$ avec $Z = 4$. Ces paramètres sont liés au pseudo maille cubique a' par : $a \sim b \sim \sqrt{2}a'$ et $c \sim 2a'$ [4]. Dans cette structure les octaèdres de FeO_6 sont distordus et inclinés. En outre le polyèdre GdO_{12} est sévèrement distordu, montrant des coordinations (8+4).

D'autres matériaux adoptant cette structure orthorhombique-distordue sont NaUO_3 , NaMgF_3 , LaYbO_3 et un grand nombre de composés de lanthanide de type LnCrO_3 , LnGaO_3 , LnFeO_3 , LnMnO_3 , LnRhO_3 [9], ...etc

II.4. Pérovskite monoclinique et triclinique :

Les mailles unitaires (BiMnO_3 , BiScO_3) monocliniques ou (AgCuF_3 et CsPbI_3 , PbSnO_3 , BiCrO_3 , etc.), tricliniques ont été rapportées dans plusieurs cas. Cependant, dans beaucoup de cas, ces mailles se sont avérées être des pseudo mailles d'une vraie maille multiple. Par exemple ; les phases de-type GdFeO_3 ont été fréquemment classées sur les bases d'une pseudo maille monoclinique avec $a \sim b \sim a'$ et $\beta \sim 90^\circ$.

II.5. Polymorphisme :

Comme indiqué précédemment, un grand nombre de matériaux type pérovskite présentent plusieurs modifications polymorphes. Certaines d'entre elles sont très importantes par rapport à ces propriétés physiques et à leurs applications. Par exemple, dans BaTiO_3 et KNbO_3 on observe les transformations suivantes avec l'augmentation des températures :

Rhomboédrique ↔ orthorhombique ↔ tétragonale ↔ cubique

Ces changements de phase sont réversibles et toutes ces formes polymorphes possèdent une maille unitaire pseudo cubique avec $a' \sim 4 \text{ \AA}$. Il convient de noter que les trois formes sont ferroélectriques à plus basse température.

Chapitre I : Généralité sur les matériaux pérovskites.

III. Défauts dans la structure pérovskite :

Les défauts en matériaux pérovskites peuvent résulter de l'insuffisance de cation dans les sites de A ou de B aussi bien que de l'insuffisance et/ou excès de l'oxygène. Avant de détailler ce point, un aperçu générale sur les défauts ponctuels dans les cristaux sera nécessaire [10].

III-1. Défauts ponctuels :

Dans le cas simple d'un cristal ordonné AB on peut décrire plusieurs types de défauts :

Lacune : une lacune (vacancy) ; c'est l'absence d'un atome. Par exemple, une lacune cationique a donc une charge négative dans le cristal.

Interstitial : La présence d'un atome du réseau entre les atomes. La présence d'un atome étranger entre les atomes du réseau se nomme solution solide interstitielle. **Substitution** : La présence d'un atome étranger à la place d'un atome du réseau se nomme solution solide de substitution.

Défaut de charge électrique : Un site du cristal présente une charge négative (électron libre) ou plus positive (trou d'électron), que les autre sites du même type.

Défauts d'anti-site : Si le cristal est un cristal ordonné, c'est-à-dire formé de plusieurs types d'atomes avec une alternance chimique stricte ; alors il peut y avoir des défauts d'anti-site, c'est à dire des atomes qui se trouvent bien à un nœud du réseau mais qui rompent la régularité chimique.

IV. Propriétés des matériaux pérovskites et leurs applications :

Les pérovskites, un véritable coffre au trésor pour la science des matériaux. Ces matériaux céramiques avec leur structure cristalline particulière présentent une variété étonnante de propriétés électroniques et magnétiques dont on cite quelques une :

Supraconductivité: Les pérovskites sont des supraconducteurs à des températures élevées. Elles sont utilisées dans les condensateurs, les appareils à micro-ondes et l'électronique ultrarapide

Piézoélectricité : Ces pérovskites transforment la pression mécanique ou la chaleur en électricité, elles sont utilisées dans les microphones, circuit d'allumage et capteurs sous-marins.

Catalyseurs : Elles accélèrent les réactions chimiques utilisées comme cathode dans les piles à combustible.

Magnétorésistance : Les pérovskites changent soudainement leur résistance électrique lorsqu'elles sont placées dans un champ magnétique. Elles sont utilisées dans les bandes et les disques magnétiques.

Chapitre I : Généralité sur les matériaux pérovskites.

Ferroélectricité : La propriété selon laquelle un matériau possède une polarisation électrique à l'état spontané, polarisation qui peut-être renversée par l'application d'un champ électrique extérieur comme BaTiO₃ et PZT.

Ces matériaux très prometteurs trouvent de plus en plus des applications dans les céramiques transparentes, les colorants non polluants, les cellules photovoltaïques (Figure I.8), ou les piles à combustible. Les pérovskites ont des possibilités d'utilisation quasi universelles car il est possible de faire varier dans des limites très larges leurs propriétés. C'est aussi la raison pour laquelle on les appelle aussi les caméléons chimiques. [11]

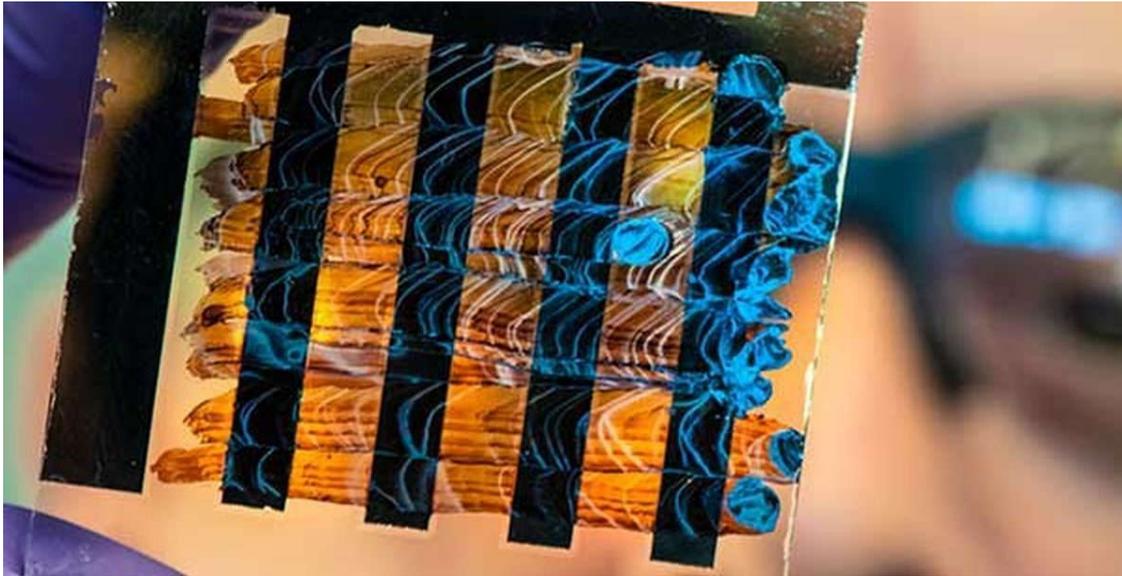


Figure I.8 : les cellules solaires en pérovskites du photovoltaïque

Les matériaux importants de structure pérovskite, possédant des propriétés et des applications intéressantes peuvent être trouvés dans le tableau 2. [12]

Composition	Propriété physique	Application
CaTiO ₃	Diélectrique	Micro-onde
BaTiO ₃	ferroélectricité	Mémoire d'ordinateur
PbZr _{1-x} Ti _x O ₃	Piézoélectricité	Sondes
Ba _{1-x} La _x TiO ₃	Semi Conducteur	Semi Conducteur
(LnSr)CoO ₃	Conducteur mixte Ionique et électronique	Diffusion de gaz membranes
BaLnO ₂	Conducteur ionique	Electrolyte en pile à combustible
AMnO ₃	Magnétorésistance Géante	Tête de lecture des disques durs

Tableau 2: Propriétés physiques de certains composés présentant la structure de type pérovskite

Chapitre I : Généralité sur les matériaux pérovskites.

References :

- [1] D.M. Smyth. Defects and Order in Perovskite-Related Oxides. *Annu.Rev. Mater.Sci.*, 15, p. 329, (1985).
- [2] N. Tsuda, K. Nasu, A. Fujimori, and K. Siratori. *Electronic conduction un oxides*. Springer-Verlag, Berlin, (2000).
- [3] H. Provendier, C. Petit, A. Kiennemann, *C.R. Acad. Sci. Paris, Se'rie IIc, Chim./Chem* 4 (2001) 57.
- [4] A. Hizebry , thèse doctorat en genie des matériaux, Lyon (France), (2007).
- [5] C. Millon, thèse doctorat en dispositive de l'électronique intégrée, INSA Lyon (France), (2003).
- [6]: A.A. Mubarak, *Comput. Mater. Sci.* (2013).
- [7] V. M. Goldschmit, *Geochem, Vert. Elem.* pp.7, 8 (1927)
- [8]: V.M. Goldschmidt, *Akad. Oslo I, Mat. Natur.*, 2 (1926) 7.
- [9] S. Geller ,E.A. Wood, *ActaCrystallogr.* 9, 563, (1956).
- [10] S. Huang, S. Feng, Q. Lu, Y. Li, H. Wang, C. Wang, *Journal of Power Sources* 251- 357-362 (2014) .
- [11] Site internet, <http://www.Empa-perovskite.com>, *Materials Science &Technology*
- [12] M.MAHBOUB, " Synthèse, caractérisation par diffraction X et spectroscopie Raman des composés $\text{Ca}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_{2.5-\delta}$ ($\delta=0, 0.5$) ", thèse de doctorat, université Mentouri Constantine, (2012).

Chapitre III : Résultats et Discussion

I.1.Introduction :

Ce chapitre traite les différents résultats obtenus, concernant les propriétés structurales électroniques, optiques des fluoro-pérovskites $BaXF_3$ ($X=K, Rb$).

La compréhension profonde des propriétés électroniques, optiques des matériaux exige l'étude et la connaissance parfaite du milieu physique c'est-à-dire connaître la façon sous laquelle les atomes sont placés et disposés. A ce moment, la détermination des propriétés structurales est une première étape, très importante, pour avoir plus d'informations, du point de vue microscopique, sur les propriétés du matériau à étudier et ceci avant d'accéder aux autres propriétés physiques

A cet effet, nous avons utilisé une méthode ab-initio dite des Ondes Planes Linéairement Augmentées (FP-LAPW) dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de la densité.

Cette partie sera donc consacrée à l'interprétation de nos résultats ainsi qu'à leur comparaison avec certains travaux théoriques disponibles dans la littérature.

I.2.Détails de calculs :

Dans ce travail, nous avons effectué des calculs de premier principe basés sur le formalisme de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) implémentée dans le code Wien2k [1]. Les atomes sont représentés par la méthode des ondes planes augmentées linéarisées avec un potentiel total (FP-LAPW) Le potentiel d'échange et de corrélation est traité dans le cadre de l'approximation suivantes :

- l'approximation de la densité locale LDA paramétrisée par **Wang et al** [2].
- l'approximation du gradient généralisé GGA développée par **Perdew et al** [3].

L'initialisation se présente sous une série de programmes qui génèrent des fichiers d'entrée dans le but de définir une densité de départ, qui est utilisée dans le cycle autocohérent pour la détermination du potentiel et ainsi la résolution de l'équation de Schrödinger qui donne les valeurs propres et les fonctions propres.

Par la suite, une nouvelle densité est générée à partir des fonctions propres calculées. Ce cycle est répété jusqu'à ce que la convergence soit atteinte.

Dans la méthode FP-LAPW, l'espace est divisé en deux régions : les sphères qui ne se chevauchent pas et qui sont centrées sur chaque atome (dites sphères muffin-tin) de rayons RMT et la région interstitielle située entre les sphères. Les fonctions de bases, les densités électroniques et les potentiels sont développés d'une part en combinaison d'harmoniques sphériques à l'intérieur des sphères muffin-tin pour une valeur maximale de $l_{\max}=10$ et d'autre part, en série de Fourier dans la région interstitielle avec un rayon de coupure (cut-off) $RMT.K_{\max} = 7$ (RMT est le plus

Chapitre III : Résultats et Discussion

petit rayon des sphères muffin-tin et K_{\max} représente le plus grand vecteur d'onde dans l'extension des ondes planes d'écrivant la région interstitielle).

Les configurations électroniques pour les composés **BaKF₃** et **BaRbF₃** sont :

Ba: $(1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^6 4d^{10} 5s^2 5p^6 6s^2)$ ou **([Xe] 6s²)**,

F: $(1s^2 2s^2 2p^5)$

K: $(1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^1)$ ou **([Ar] 4s¹)**

Rb: $(1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^6 5s^1)$ ou **([Kr] 5s¹)**.

Dans ces calculs nous avons traité les états :

Ba $(1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^6 4d^{10} 5s^2 5p^6)$,

F $(1s^2)$, **K** $(1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6)$,

Rb $(1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^6)$

comme étant des états du cœur et le reste, c'est-à-dire **Ba** $(6s^2)$, **K** $(4s^1)$, **Rb** $(5s^1)$,

et **F** $(2s^2 2p^5)$ comme étant des états de valence.

Les paramètres les plus importants qui doivent être raffinés pour décrire parfaitement les systèmes étudiés sont : les rayons des sphères muffin-tin (RMT), le cutoff ($RMTK_{\max}$) des ondes planes dans la région interstitielle et le nombre de point k dans la zone réduite de Brillouin.

Pour l'intégration, on a utilisé **K=1000** dans la première zone de Brillouin correspondant à **56** points spéciaux dans la zone irréductible de Brillouin pour les deux composés **BaKF₃**, **BaRbF₃** et en utilisant les approximations **GGA** et **LDA**.

Les valeurs des rayons muffin-tin RMT et le nombre des points k spéciaux de la zone irréductible de Brillouin pour les deux composés sont représentés dans le tableau (III.1)

	Nombre des points k	R_{MT} (Bohr)			
		Ba	F	k	Rb
BaKF₃	56	2.5	1.8	2.1	---
BaRbF₃	56	2.5	1.8	---	2.3

Tableau III.1: les rayons muffin-tin RMT et le nombre des points k spéciaux utilisées pour les deux matériaux.

I.3. Propriétés structurales :

Les composés **BaKF₃** et **BaRbF₃** appartiennent à la famille des fluoro-pérovskites, de formule générale **ABF₃**, avec A et B appartenant aux groupes des métaux alcalins et métaux

Chapitre III : Résultats et Discussion

alcalino-terreux respectivement. Nos deux composés sont des pérovskites cubiques qui cristallisent dans le groupe d'espace $Pm\bar{3}m$. Les atomes A occupent les positions 1a de coordination 12, les atomes B les positions 1b de coordination 6 et les atomes de fluor les positions 3c qui sont les centres des faces (Figure III.1).

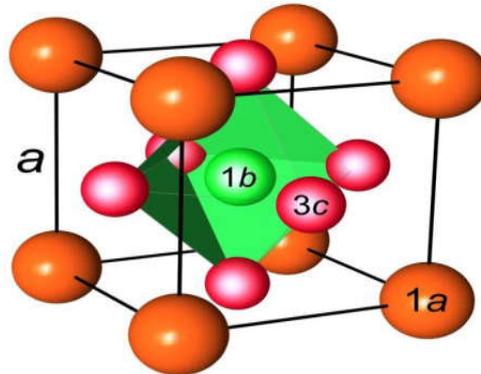


Figure III.1 : Maille cubique d'une structure pérovskite de la forme ABF_3 .

Les paramètres structuraux à l'équilibre, des composés $BaKF_3$ et $BaRbF_3$ ont été déterminés en calculant l'énergie totale pour différents paramètres de maille et en ajustant les valeurs calculées à l'équation de Birch-Murnaghan [4] donnée par la formule suivante :

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

Où V_0 est le volume d'équilibre statique de la maille primitive, E_0 l'énergie totale par maille primitive de l'état d'équilibre, B est le module de compressibilité et B' sa dérivée par rapport à la pression à température constante : $B = \left(\frac{\partial B}{\partial P} \right) T$

Le volume V_0 et l'énergie E_0 sont donnés par le minimum de la courbe $E_{\text{tot}}(V)$ et le module de compressibilité B est déterminé par la courbure à V_0 .

$$B = V \frac{\partial^2 E_{\text{tot}}}{\partial V^2} \quad (\text{III-2})$$

Les variations de l'énergie totale en fonction du volume pour les deux composés sont représentées par les (figures III.2) Les résultats obtenus pour le paramètre du réseau, le module de compressibilité et sa dérivée, sont illustrés dans le tableau (III-2). Afin de confronter nos résultats avec d'autres travaux, nous avons reportés les résultats théoriques disponibles dans la littérature relatifs aux deux composés :

Chapitre III : Résultats et Discussion

	Paramètre du réseau a_0 (Å)	B_0	B'_0	Références
BaKF₃	4.72	37.09	4.64	^a Nos calculs
	4.53	52.38	5.19	^b Nos calculs
	4.72	37.48	4.51	^c [5]
	4.45	23.52		^d [6]
BaRbF₃	4.96	31.24	4.42	^a Nos calculs
	4.77	40.75	4.80	^b Nos calculs
	4.96	31.72	4.66	^c [5]
	4.40	25.71		^d [6]

^a GGA,

^b LDA,

^c Calculs théoriques,

^d Calculs théoriques

Tableau III.2 : Le paramètre du réseau a_0 , le module de compressibilité B_0 et sa dérivée B'_0 Pour les composés BaKF₃ et BaRbF₃ comparés à d'autres résultats théorique en utilise GGA et LDA.

A notre connaissance, il n'existe pas de travaux expérimentaux sur les propriétés structurales des composés BaKF₃ et BaRbF₃.

On remarque que nos paramètres de réseau calculés par LDA sont inférieurs à ceux calculés par GGA. Où on retrouve l'approximation LDA sous estime le paramètre de maille et surestime le module de compressibilité contrairement aux GGA.

Notons que nos valeurs du module de compressibilité sont considérablement proches des données théoriques, cet accord s'explique par l'utilisation de la même approche de calcul. Nous remarquons aussi que les modules de compressibilité des deux composés sont assez similaires.

Globalement, nos résultats sont en bonne concordance avec les résultats théoriques.

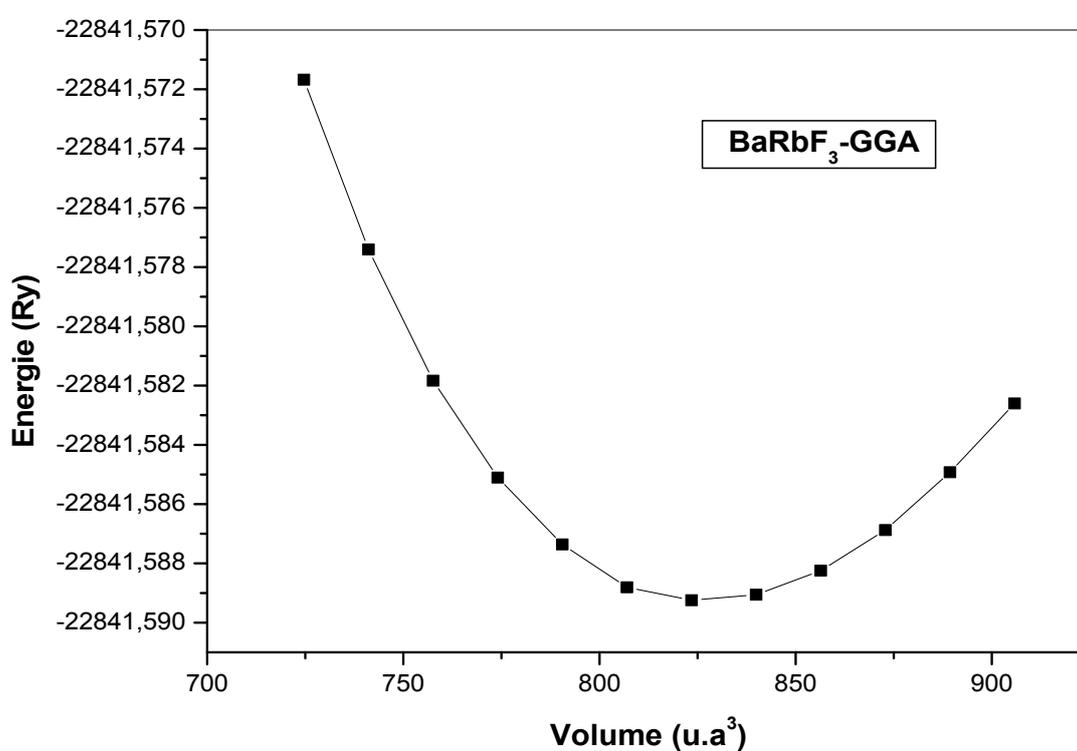
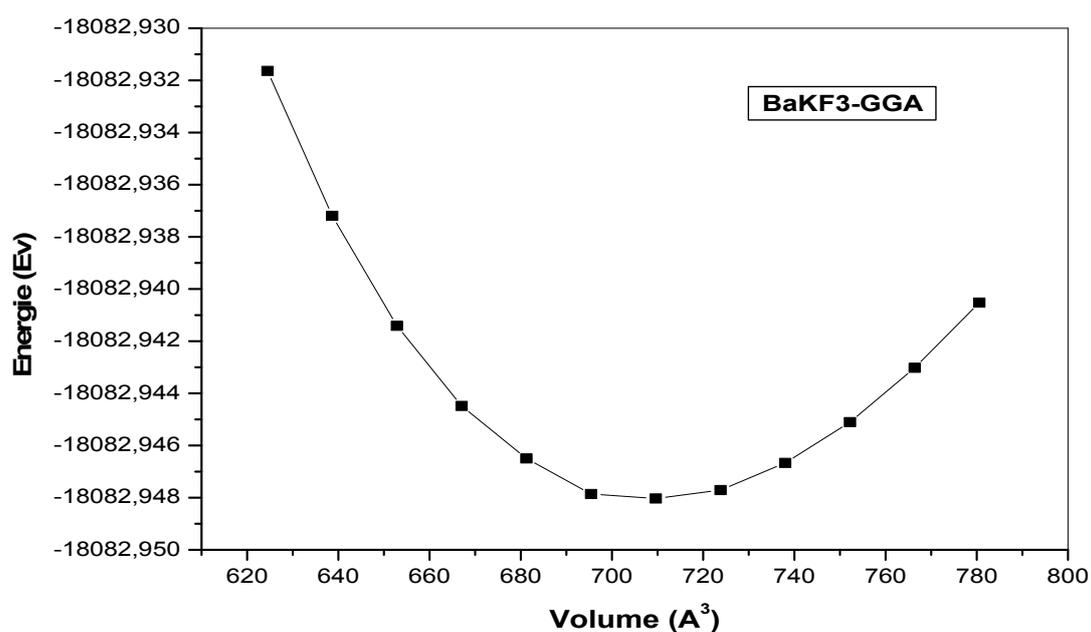


Figure III.2 : Variation de l'énergie totale en fonction du volume pour des composés BaKF₃ et BaRbF₃ en utilisant la GGA.

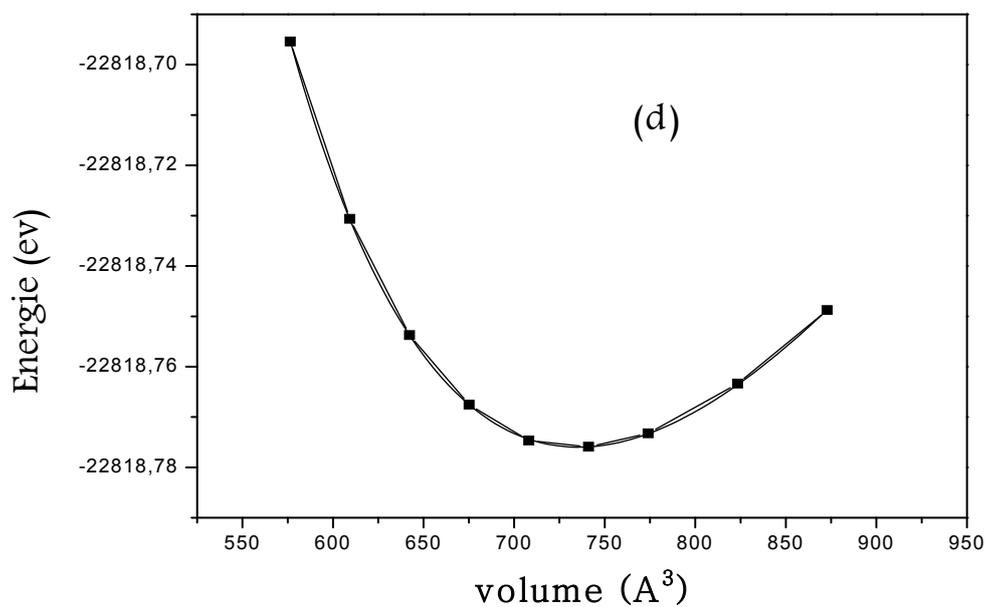
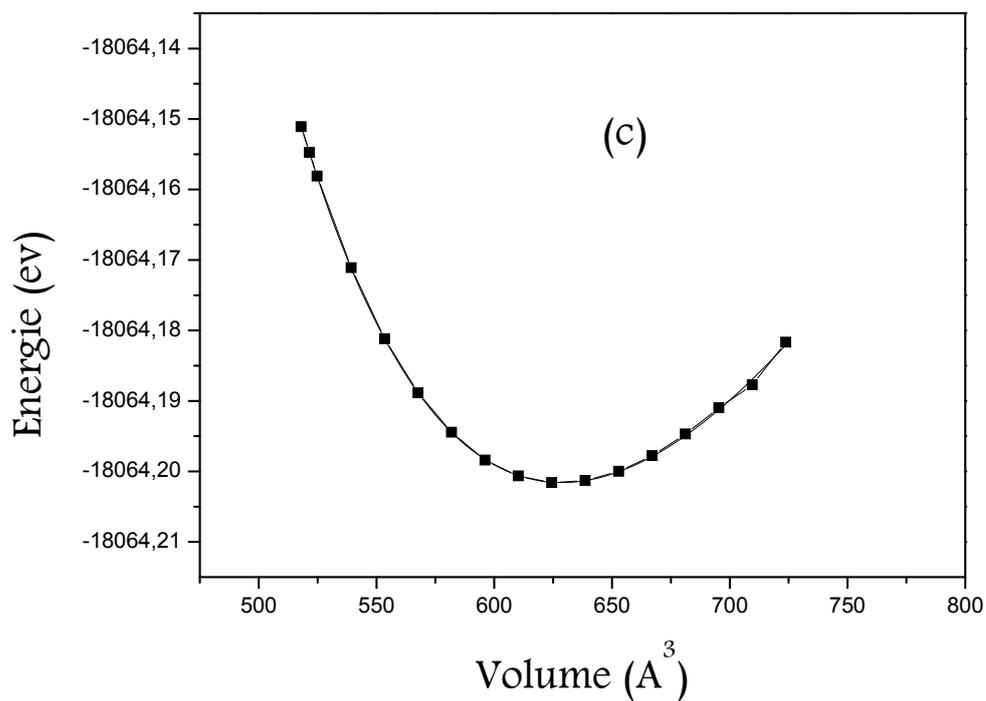


Figure III.3 : Variation de l'énergie totale en fonction du volume pour des composés BaKF₃(c) et BaRbF₃(d).en utilisant la LDA.

I.4. Propriétés électroniques :

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

I.4.1. Structure de bande :

La structure de bande représente les énergies possibles d'un électron en fonction du vecteur d'onde. Ces bandes sont donc représentées dans l'espace réciproque et pour simplifier les calculs, seules les directions de plus hautes symétries dans la première zone de Brillouin sont traitées.

Pour les fluoro-pérovskites de type $BaXF_3$ ($X=K$ et Rb), le calcul des structures de bandes s'effectue dans la première zone de Brillouin suivant les directions de haute symétrie représentées par la (figure III.4). On a utilisé les points de plus haute symétrie suivants : Γ (0.0.0), X (1.0.0), M (1.1.0) et R (1.1.1), ils sont exprimés en unité π/a .

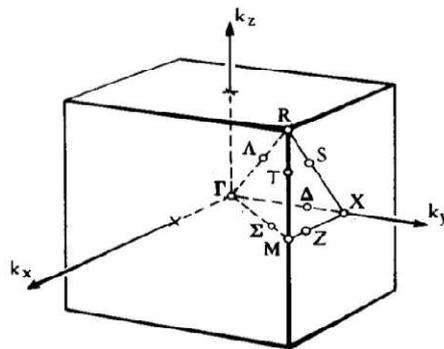


Figure III.4 : Première zone de Brillouin pour une structure cubique.

Le calcul des structures de bandes des composés $BaKF_3$ et $BaRbF_3$ a été réalisé par la méthode FP-LAPW en se basant sur deux des approximations : GGA et LDA, Etant donné que les structures de bandes obtenues ont des allures très similaires avec seulement un léger déplacement de quelques bandes, nous ne présentons donc que les courbes obtenues par la GGA (Figure III.5).

Nous constatons que les deux composés $BaKF_3$ et $BaRbF_3$ présentent un gap direct : le maximum de la bande de valence et le minimum de la bande de conduction se situe au point de haute symétrie Γ .

La valeur du gap a été calculée à l'aide des deux approximations GGA et LDA, elle vaut respectivement 4.46 eV et 4.27 eV pour $BaKF_3$ et 3.35 eV et 3.08 eV pour $BaRbF_3$.

Chapitre III : Résultats et Discussion

On remarque que ces composés présentent un large gap énergétique (Γ - Γ) qui est une caractéristique commune des fluoro-pérovskites.

Les valeurs des gaps énergétiques sont en bon accord avec ceux trouvés théoriquement.

Tous les résultats des gaps d'énergie obtenus à partir les approximations GGA sont regroupés dans le tableau (III-3) et comparés avec d'autres calculs théoriques :

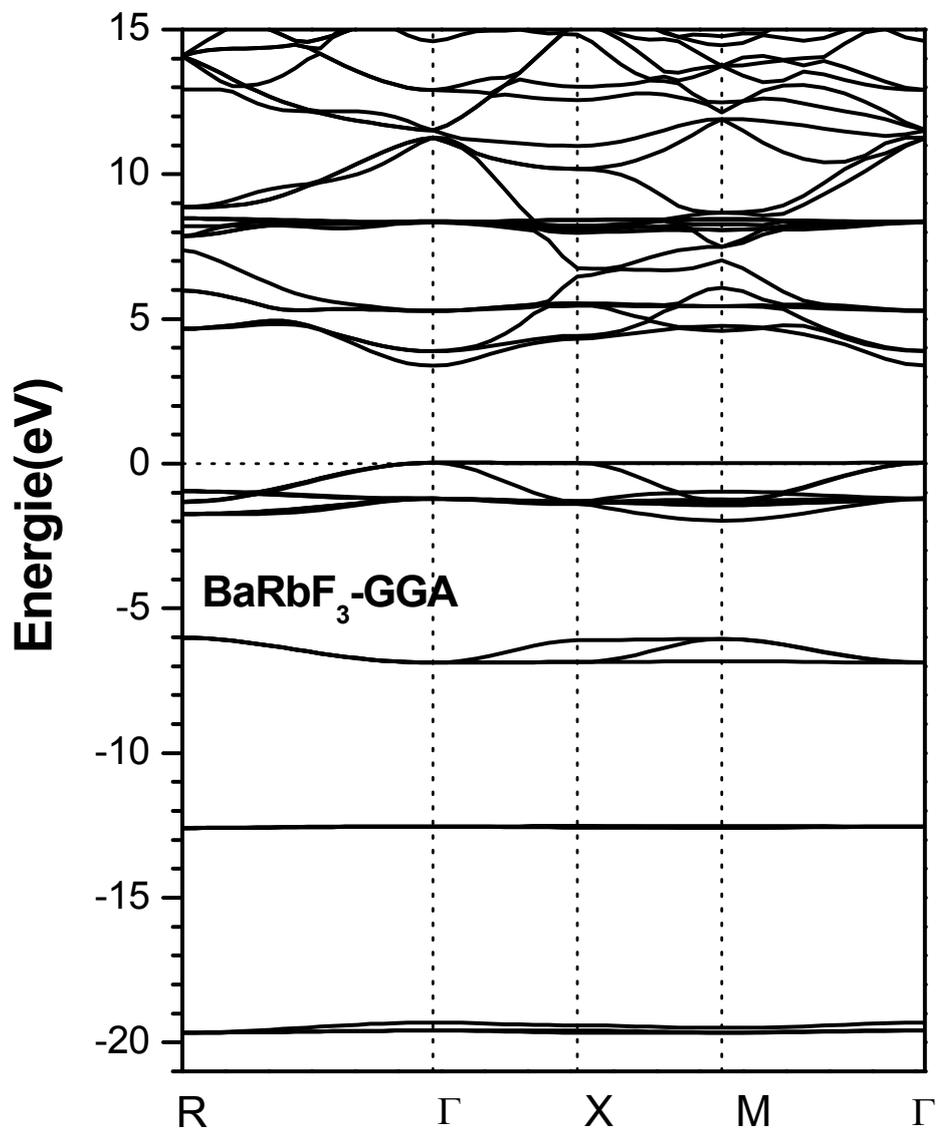
Gaps énergétiques (eV)						
	E_{Γ}^{Γ}	E_{X}^X	E_M^M	E_R^R	E_{Γ}^R	Références
BaKF₃	4.46	5.40	5.70	6.24	5.05	^a Nos calculs
	4.27	5.44	5.94	6.52	4.97	^b Nos calculs
	4.6					^c [5]
BaRbF₃	3.35	4.28	4.56	5.61	4.32	^a Nos calculs
	3.08	4.20	4.56	6.11	3.56	^b Nos calculs
	3.7					^c [5]

^a calculs GGA,

^b calculs LDA,

^c calculs théorique

Tableau III.3 : Calcul l'énergie du gap aux points de haute symétrie pour les composés BaKF₃ et BaRbF₃. Les énergies en eV.



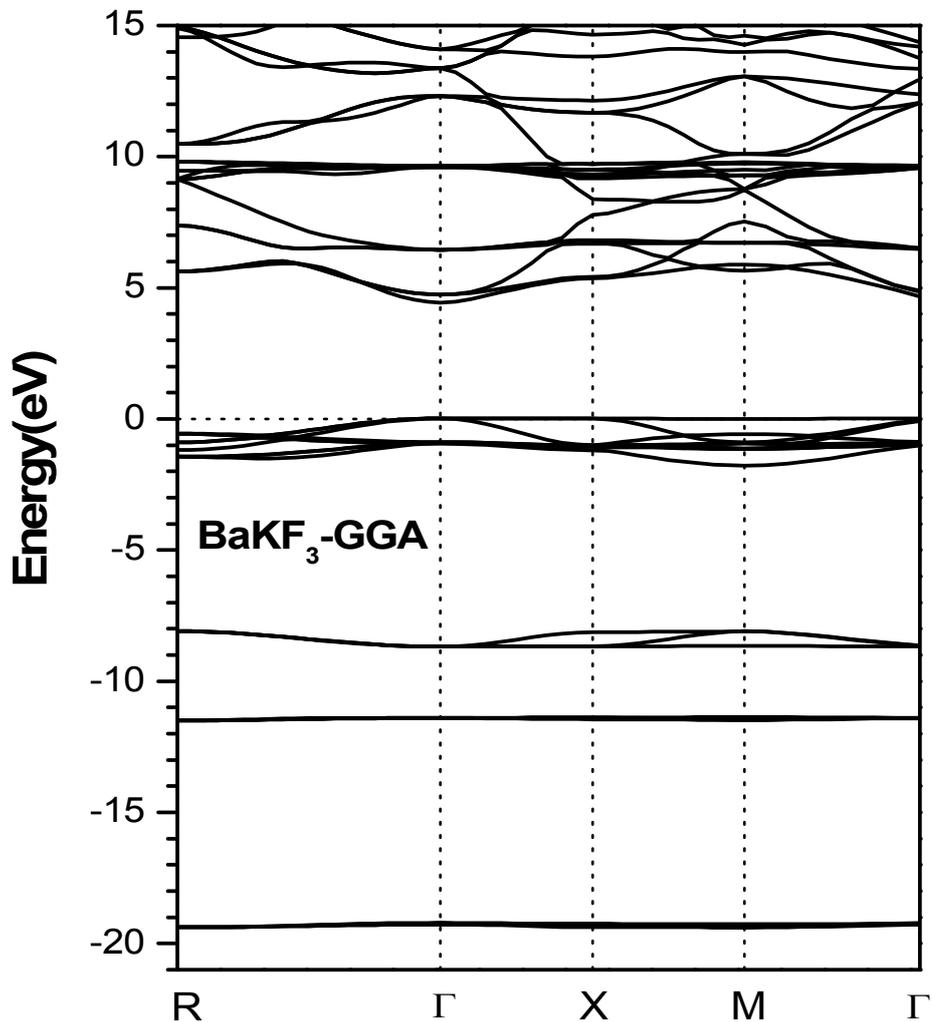


Figure III.5 : Les Structures de bande des composés BaKF₃ et BaRbF₃ en utilisant GGA.

I.4.2. Densité d'états :

La densité d'état électronique (DOS) est l'une des propriétés électroniques les plus importantes qui nous renseigne sur le comportement et le caractère électronique du système. Elle nous permet aussi de connaître la nature des liaisons chimiques entre les atomes d'un cristal ou d'une molécule. A partir des courbes de densités d'états partielles (PDOS) on peut déterminer le caractère prédominant pour chaque région.

Le Figure (III.6) illustre les densités d'états totales et partielles des composés BaKF₃ et BaRbF₃ obtenues par l'approximation GGA.

Le niveau de Fermi est pris comme étant origine des énergies.

Chapitre III : Résultats et Discussion

Ce Figure, montrent clairement l'existence de quatre régions distinctes séparées par le gap énergétique de chaque composé :

Pour BaKF₃, la première région est localisée à environ [0eV,-1.8eV] elle est composée principalement des états 2p de l'atome F.

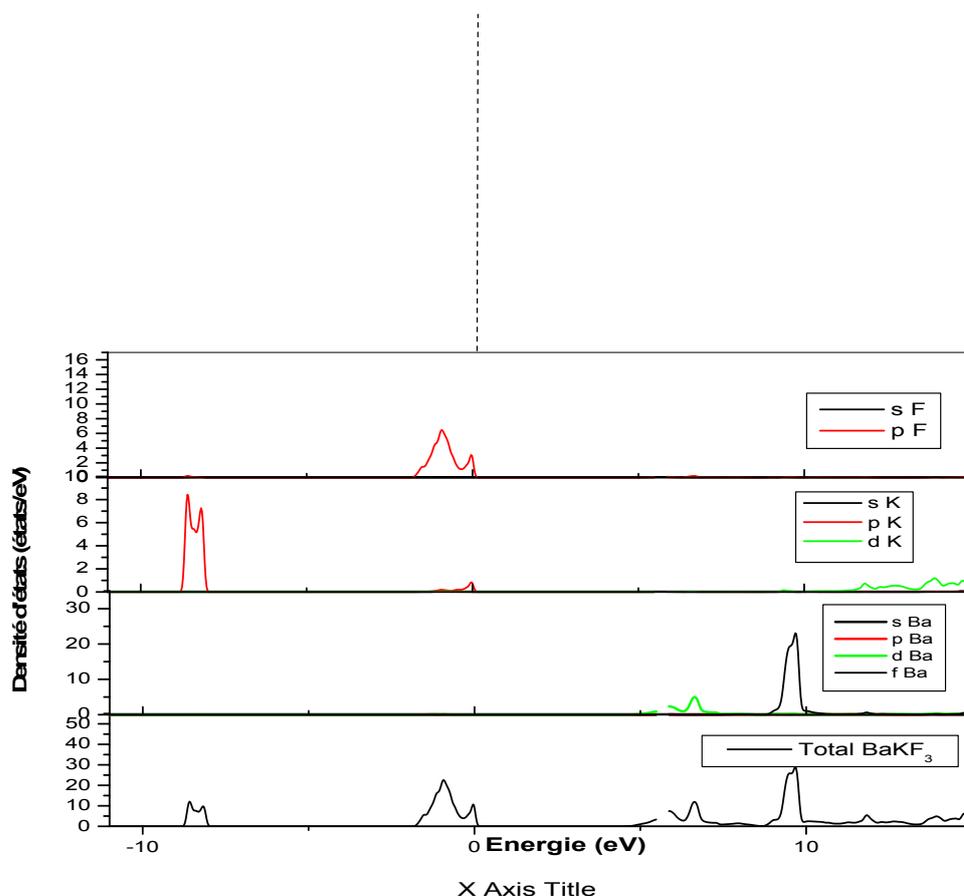
La seconde région comprise entre [-8.2 eV, -9eV] est dominée par les états 5p de l'atome K, et un pic d'une bande de conduction varie ente [11eV, 15eV] dominant est celui des états 4d de même atome.

La troisième bande comprise parmi [8.9eV,10eV], est constituée par les états 4s de l'atome Ba.

La dernière région [4.9eV, 10.5 eV], est une hybridation des états 2p de l'atome F et des états 3p de l'atome K mais la majorité c'est des états 4S de l'atome Ba

- Pour BaRbF₃ La plus basse bande de valence est située [-2eV,0eV] et elle est hybridation des états 2p de l'atome F et des états 2s de l'atome F et nous trouvons aussi un outre hybridation existe en deux zones [-7eV,-6eV], [-2eV, 0eV] des états 2p de l'atome F et des états 4p de l'atome Rb.

La seconde région comprise entre [-13eV, -12eV] est dominée par les états 6s de l'atome Ba. Finalement, la plus basse bande de conduction est située à [4eV, 6eV] et elle est dominée principalement par des états 4d de l'atome Ba.



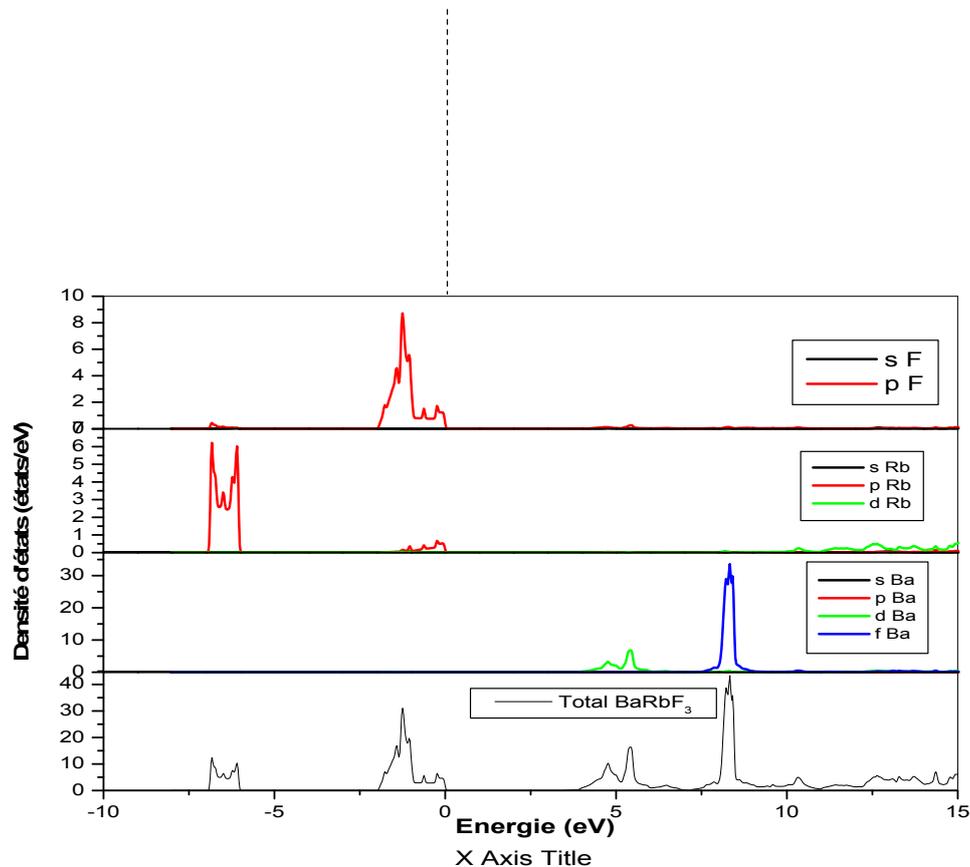


Figure III.6 : Densité d'états partielle et total des composé BaKF_3 et BaRbF_3 en utilisant la GGA

I.4.3. Les densités de charge électroniques :

La distribution de la densité de charge de valence dans un cristal est un aspect important de la structure électronique, puisqu'elle nous informe sur la nature des liaisons cristallines. Afin d'étudier les propriétés de ces liaisons, nous avons calculé la densité de charge totale.

obtenue à partir de la contribution des bandes de valence. Pour mettre en évidence le type de liaison atomique, des directions appropriées ont été choisies. On a représenté la distribution de la densité de charge dans le plan (110). Nous avons effectué les calculs en utilisant le paramètre du réseau calculé précédemment, pour le potentiel d'échange et corrélation on a utilisé l'approximation GGA.

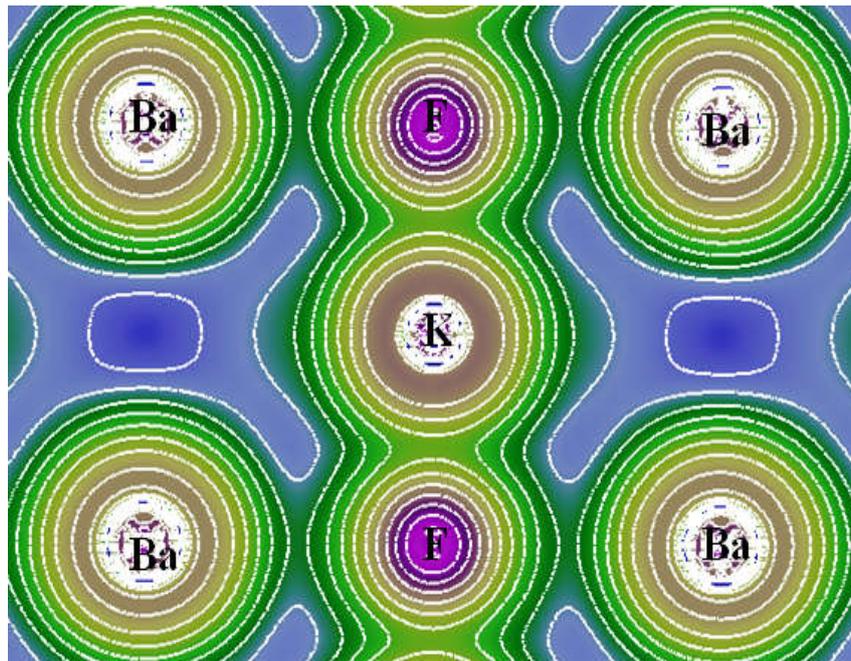
La figure (III-7) montre les contours de la densité de charge dans le plan (110) pour les deux pérovskites BaXF_3 ($X=\text{K}, \text{Rb}$). Cette figure montre que notre choix pour le rayon muffin-tin est à peu près juste, puisque nous pouvons capturer la plupart des régions sphériques à l'intérieures des sphères muffin-tin. On peut avoir aussi que la plus forte densité de charge se trouve au voisinage des noyaux.

Chapitre III : Résultats et Discussion

On constate que la charge sphérique autour du site K et Rb est négligeable car les atomes sont éloignés indiquant que la liaison entre K-Rb et F est principalement covalente. En plus de cela, il y a d'un partage de charge entre Ba et F due à l'hybridation des états 5p de Ba et les états 2p de F, signifie que il existe une liaison ionique entre atome Ba et atome F, donc ce qui mène à un mélange d'une liaison covalente ionique entre ces atomes.

Nos calculs montrent que pour les deux composés le caractère ionique est prédominant

(BaKF□)



(BaRbF□)

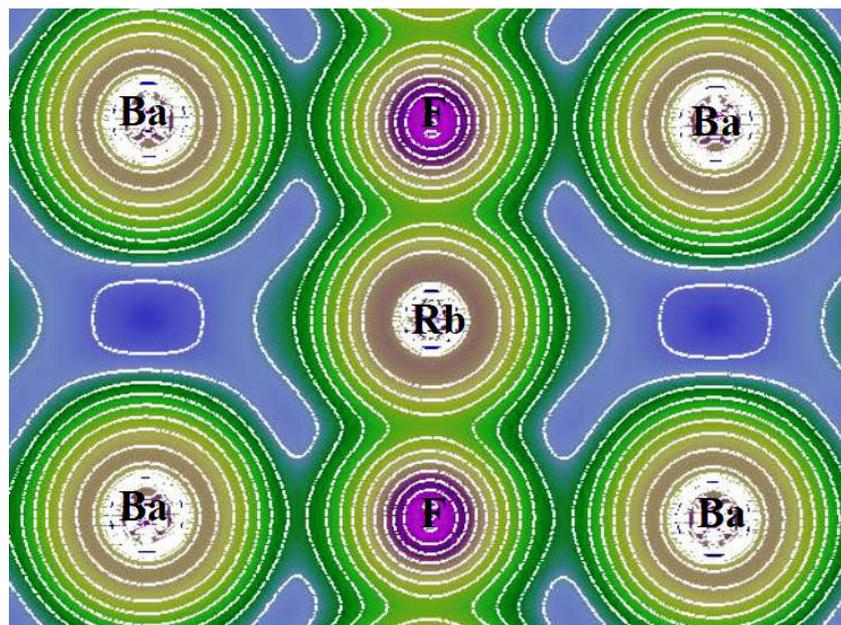


Figure III.7 : Contour de la densité de charge de valence des composés BaKF₃ Et BaRbF₃ dans le plan (110) en utilisant GGA.

I-5 Etude des propriétés optiques :

Les propriétés optiques des solides constituent un thème majeur aussi bien dans la recherche fondamentale que dans les applications industrielles. Par exemple, l'étude de l'effet photoélectrique a permis à **Albert Einstein** de découvrir que la lumière interagit avec la matière avec une énergie discrète, qu'on appelle aujourd'hui les photons. Plus récemment, il a été montré que dans les solides, sous l'influence des photons, la répartition des électrons parmi leurs états d'énergie quantifiés est transitoirement modifiée. La compréhension de ces effets a des conséquences importantes d'un point de vue aussi bien technologique que fondamentale. En effet, on arrive à exploiter les propriétés optiques des cristaux isolant qui permettent la réalisation des composants optoélectroniques, lesquels servent à la fabrication des détecteurs de lumière, de diodes émettrices de lumière et de cellules solaires. Plusieurs propriétés optiques, telles que la fonction diélectrique, la réflectivité, le coefficient d'absorption sont reliées à la structure de bande du cristal.

Dans la physique de l'état solide, il est d'un grand intérêt de connaître les différentes manières dont la lumière interagit avec la matière, tels que l'absorption, la transmission, la réflexion, la diffusion et l'émission. En premier lieu, nous présenterons la fonction diélectrique dans le cadre de la mécanique quantique, ensuite nous déterminerons le lien existant entre la partie réelle et imaginaire de la fonction diélectrique et l'indice complexe à travers les relations de **Kramers-Kronig** [8].

La réponse linéaire d'un système au champ électromagnétique avec un petit vecteur d'onde est mesurée à partir de la fonction diélectrique complexe $\varepsilon(\omega)$. La nature cubique de l'ABF₃ donne un tenseur diélectrique diagonal et isotrope.

La plupart de ces propriétés peuvent dériver de la fonction diélectrique complexe

$\varepsilon(\omega) = \varepsilon_1(\omega) + i\varepsilon_2(\omega)$ par des relations appropriées.

Les propriétés optiques, sont basés sur la théorie fonctionnelle de la densité (DFT), en utilisant la méthode des ondes planes augmentées linéarisées (FP-LAPW). Le potentiel d'échange et de corrélation est traité dans le cadre de l'approximation (GGA).

II.5.1. La fonction diélectrique :

La fonction diélectrique des cristaux est déterminée surtout par les transitions entre les bandes de valence et les bandes de conduction, selon la théorie de perturbation [7], qui est exprimée par la relation suivante :

Chapitre III : Résultats et Discussion

$$\varepsilon_2(\omega) = \left(\frac{4\pi^2 e^2}{m^2 \omega^2} \right) \sum \int \langle i | M | j \rangle^2 f_i (1 - f_j) \times \delta(E_f - E_i - \omega) d^3 k \quad (\text{III.3})$$

Où les $\langle i | M | j \rangle$ représentent les composantes de la matrice du moment dipolaire, i l'état initial et j l'état final, f_i est la fonction de distribution de Fermi du $i^{\text{ème}}$ état et E_i est l'énergie de l'électron du $i^{\text{ème}}$ état.

Le produit $\langle i | M | j \rangle f_i (1 - f_j) = P_{vc}$ est l'élément de matrice représentant la probabilité de transition entre les états i de la bande de valence et les états j de la bande de conduction. La conservation de l'énergie au cours des transitions est représentée par la fonction de Dirac : $\delta(E_f - E_i - \hbar\omega)$

En effet, les parties réelle et imaginaire de la fonction diélectrique sont données par la relation **Kramers-Kronig** [8].

$$\varepsilon_1(\omega) = 1 + \frac{2}{\pi} P \int_0^\infty \frac{\omega' \varepsilon_2 d\omega'}{(\omega'^2 - \omega^2)} \quad (\text{III.4})$$

$$\varepsilon_2(\omega) = -\frac{2\omega}{\pi} P \int_0^\infty \frac{\varepsilon_2 \omega' - 1}{(\omega'^2 - \omega^2)} d\omega' \quad (\text{III.5})$$

Où ω est la fréquence et P la partie principale de l'intégrale de **Cauchy**,

Ce calcul des propriétés optiques nécessite un nombre élevé de k-points. on choisit Le nombre de k-points pour notre calcul est de 3000.

Les parties réelles et imaginaires des fonctions diélectriques sont représentées sur les figures (III-8) et (III-9), respectivement. On général, il y a deux contributions de $\varepsilon(\omega)$, nommés les transitions inter-bandes et intra-bandes.

La contribution des transitions intra-bandes est essentielle que pour les métaux. Les transitions inter-bandes peuvent encore être divisées en transitions directes et indirectes. Dans ce travail, nous avons seulement transitions directs.

D'après les figures (III-8) et (III-9), on observe que l'allure des parties réelles et imaginaires de la fonction diélectrique est similaire pour les deux matériaux. Cette similarité est une conséquence de la similarité des structures de bande. Si nous examinons la partie réelle de la fonction diélectrique, nous pouvons voir clairement que le passage de la partie réelle de la fonction diélectrique par le niveau zéro se produit à environ 18.1eV et 17.97eV respectivement pour les composés BaKF₃ et BaRbF₃ à haute énergie.

Ces énergies représentent les énergies du **plasma** [9]. On note que la valeur zéro de $\varepsilon_1(\omega)$ ($\varepsilon_1 = 0$), qui reflète l'absence de la dispersion coïncide parfaitement avec le maximum du coefficient d'extinction $k(\omega)$ (voir Figure (III-11)). Pour des fréquences nulles ($\omega = 0$), nous obtenons la constante diélectrique statique $\varepsilon_1(0)$ qui présente un intérêt technologique très important.

Les calculs que nous avons effectués, sur nos composés BaKF₃ et BaRbF₃ pour déterminer Les figures (III.9) et (III.8) reportent l'évolution de la partie réelle et imaginaire de la fonction

Chapitre III : Résultats et Discussion

diélectrique dans la gamme d'énergie [0,35] eV. A partir de ces courbes nous avons déterminé les valeurs statiques de la fonction diélectrique réelle $\epsilon_1(0)$ et sont regroupées dans le tableau (III-4).

	$\epsilon_1(0)$	$n(0)$
	Nos résultats	Nos résultats
BaKF₃	2.45	1.58
BaRbF₃	2.48	1.53

Tableau III.4 : La fonction diélectrique statique $\epsilon_1(0)$ et l'indice de réfraction statique $n(0)$ Calculés pour BaKF₃ et BaRbF₃.

La partie imaginaire du tenseur diélectrique est directement liée à la structure de bande électronique dans un solide.

L'analyse des pics de cette partie pour les deux fluoro-pérovskites laisse apparaître des pics de seuil à 3.8ev et 3.2ev respectivement pour BaKF₃ et BaRbF₃. Les énergies de ces pics sont reliées aux transitions directes entre le maximum de la bande de valence (VMB) et le minimum de la bande de conduction (CBM) au voisinage du point de haute symétrie (Γ) dans les deux composés.

C'est ce qu'on appelle le bord de l'absorption fondamentale. Au-delà de ce point, les courbes de absorption augmentent rapidement en raison de l'augmentation brusque du nombre des k-points spéciaux utilisés dans la partie optique. Les pics de seuil dans les deux matériaux sont suivis d'un pic situé à environ 6.65 et 5.86 eV pour BaKF₃ et BaRbF₃, respectivement. Ce pic est dominé par les transitions des états F-p juste au dessous de l'énergie de Fermi aux états Ba-d dans la bande de conduction. Dans tous les composés les pics principaux sont suivis par d'autres pics,

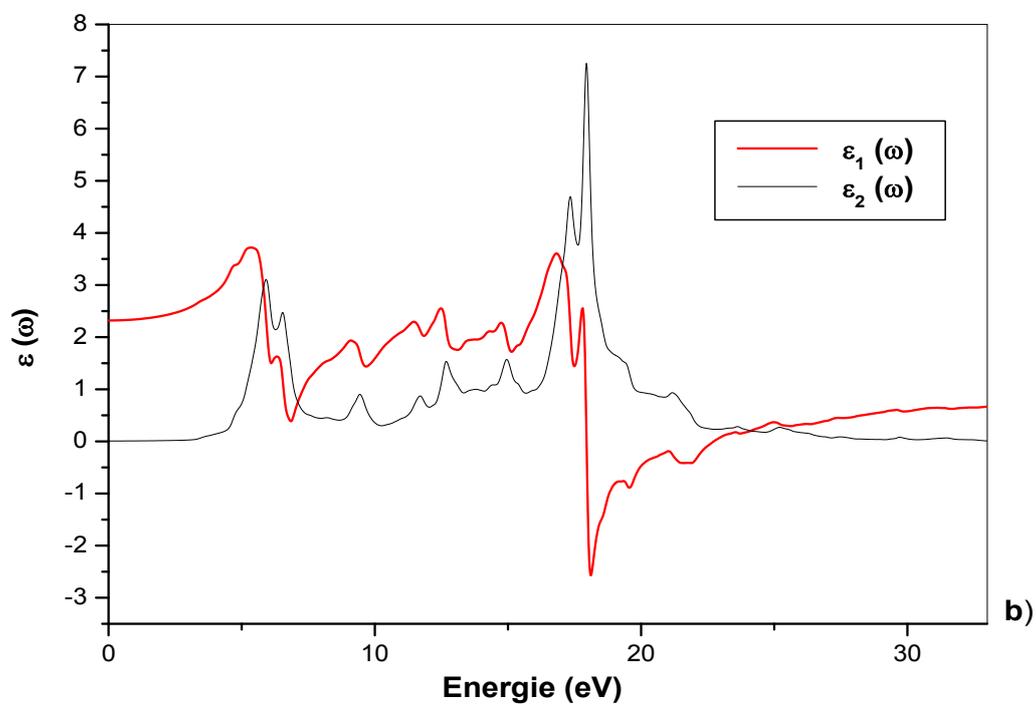
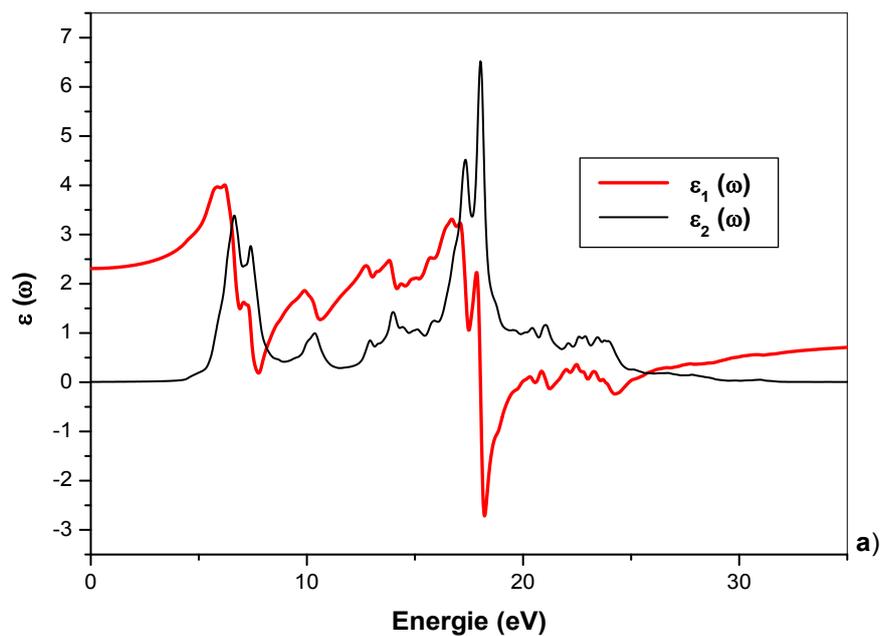


Figure III.8: Variation de La partie réelle de la fonction diélectrique et la variation de la partie imaginaire en fonction de L'énergie pour BaKF₃ et BaRbF₃.

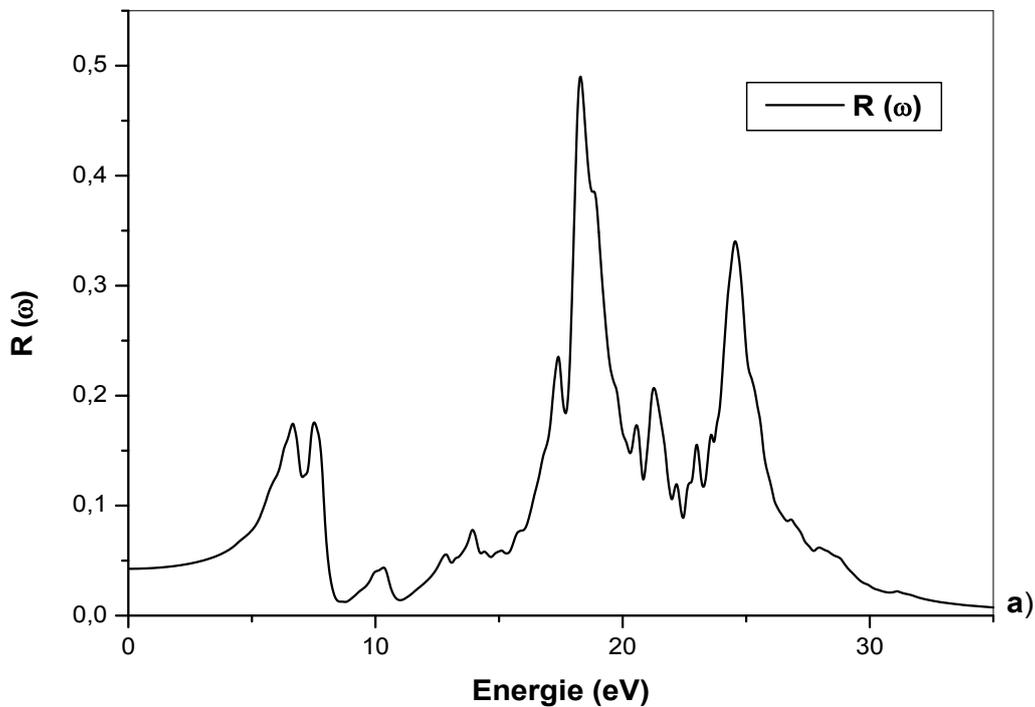
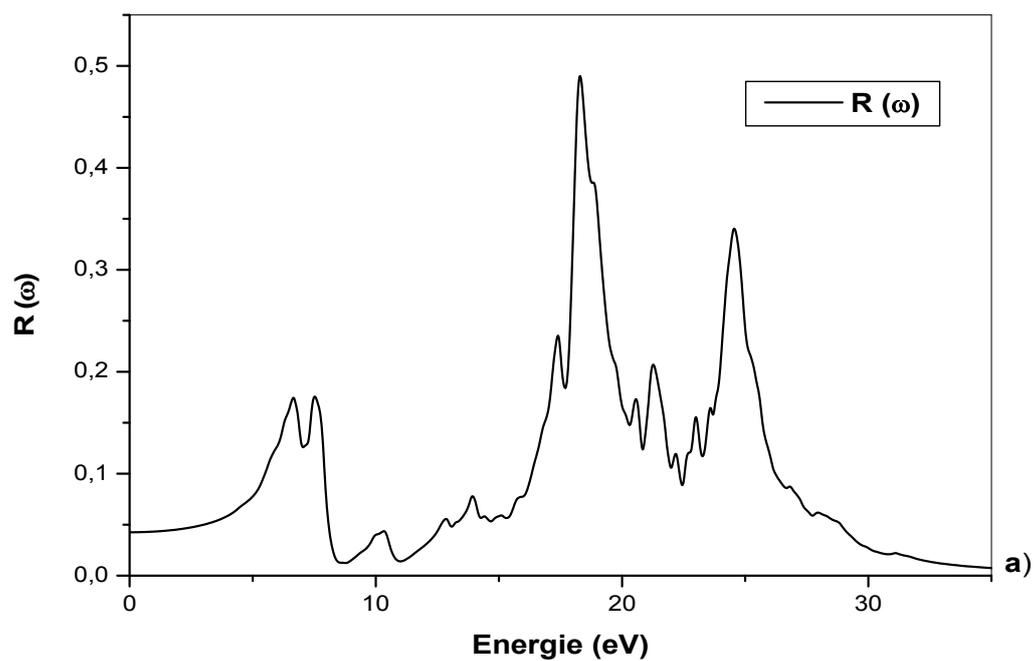


Figure III.10 : Variation de l'indice de réfraction en fonction de l'énergie Pour BaKF_3 et BaRbF_3 .

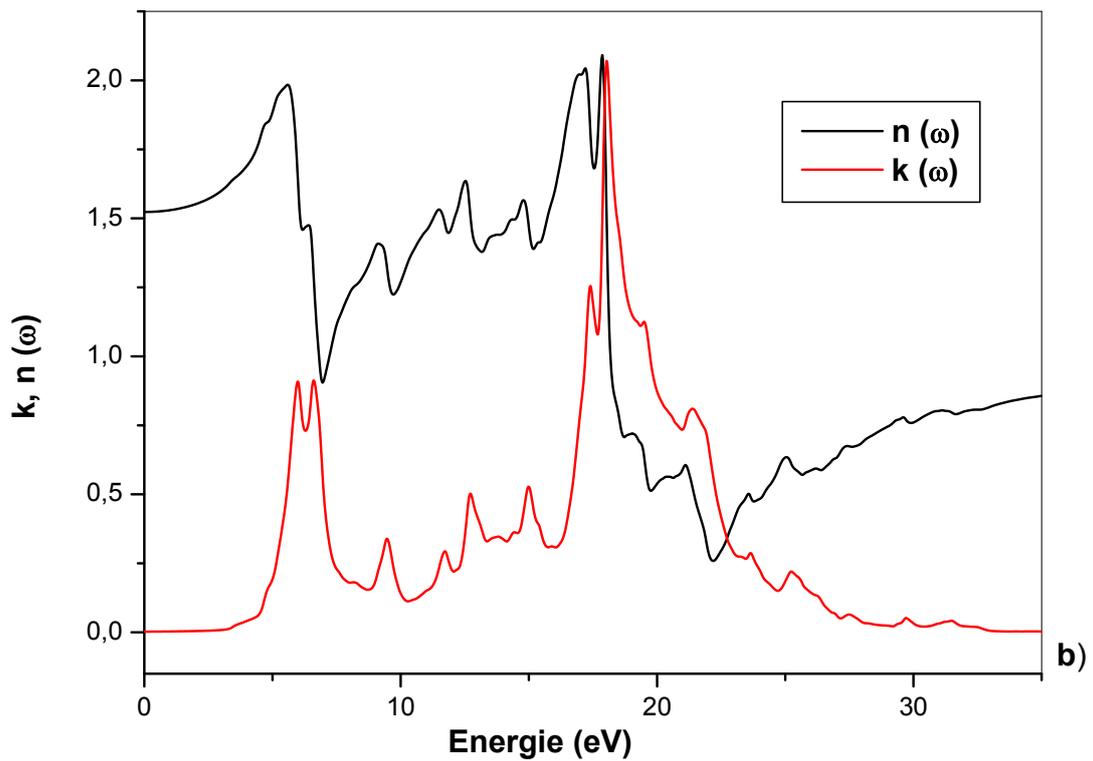
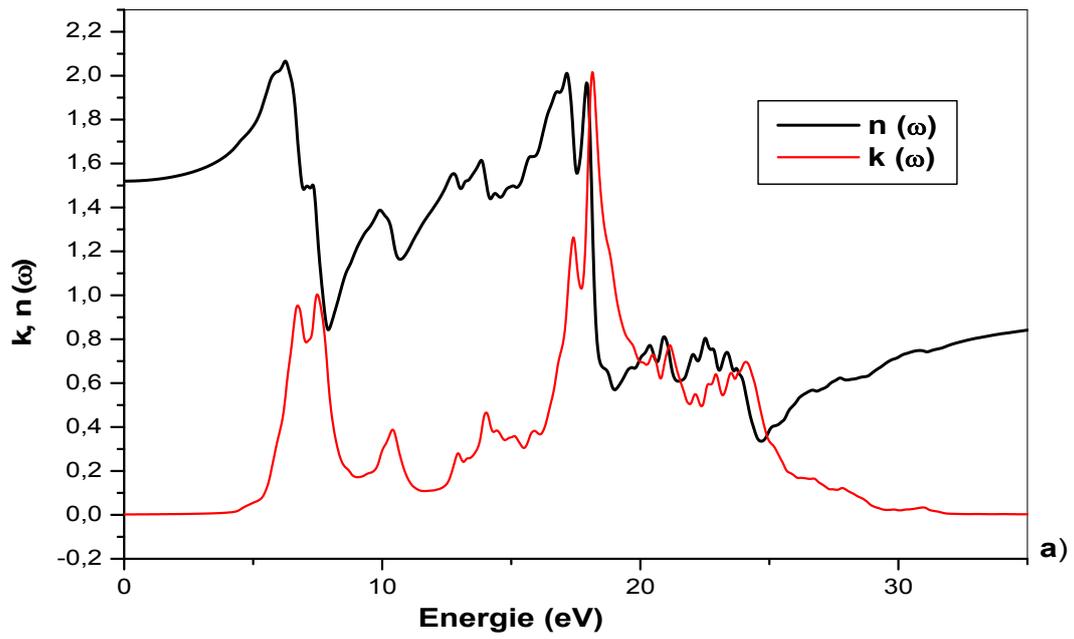


Figure III.11 : Variation du coefficient d'extinction en fonction de l'énergie Pour BaKF_3 et BaRbF_3 .

Chapitre III : Résultats et Discussion

Référence:

- [1]: P. Blaha, K. Schwarz, G. K. H. Madsen, D. Kvasnicka, J. Luitz, WIEN2k. An Augmented Plane Wave + Local Orbitals Program for Calculating Crystal properties, Vienna University of Technology, Vienna, Austria, 2001.
- [2]: J.P.Perdew , Y.Wang, Phys. Rev. B 45 (1992) 13244.
- [3]: J. P. Perdew, S. Burke and M. Ernzerhof, Phys. Rev. Lett. 7 (1996) 3865.
- [4]: F. D. Murnaghan, Proc. Natl.Acad. Sci. USA 30 (1944) 5390.
- [5]: A.A. Mubarak, Comput. Mater. Sci. (2013).
- [6]: M.A.C. Castro, University of Oviedo, PhD. Thesis, Estabilidad estructural y química de halurocompuestos binarios y ternaries, Asturias, 2002.
- [7]: <https://books.google.Iridescences, les couleurs physiques des insectes.2287005072>.
- [8]: Horsley, S. A. R., Artoni, M., & La Rocca, G. C. (2015). Spatial Kramers–Kronig relations and the reflection of waves. *Nature Photonics*, 9(7), 436–439.
- [9]: plasmatrear.fr/technologie_plasma/qu-est_ce_que_plasma.html
- [10]: https://media4.obspm.fr/public/AAM/pages_residus/intro-refraction.htm.

Chapitre II : Méthode de calculs

Partie I : LA THEORIE DE LA FONCTIONNELLE DE LA DENSITE (DFT)

I-1.Introduction :

Même s'ils peuvent prendre des formes diverses et présenter des propriétés extrêmement variées, les matériaux sont tous constitués d'atomes. Et l'étude de leurs propriétés revient dès lors en principe à décrire le comportement d'un ensemble d'électrons et de noyaux en interaction et à essayer de comprendre comment l'agencement des atomes et la manière dont ils peuvent interagir confèrent à l'ensemble ses propriétés particulières. Cette démarche est envisageable sur base des lois fondamentales de la mécanique quantique, de l'électromagnétisme et de la physique statistique et permet d'établir un lien formel entre la structure à l'échelle atomique d'une part et les propriétés macroscopiques d'autre part. C'est la raison pour laquelle on parle de méthodes de premiers principes (*first-principles study*) ou techniques ab-initio.

Les simulations quantiques ont acquis depuis quelques années une place de choix dans les sciences physiques et permettent aujourd'hui d'explorer les propriétés structurales, électroniques et dynamiques de la matière sans connaissance expérimentale a priori des systèmes étudiés. Il est devenu courant de parler à leur sujet d'expériences numériques. Cette appellation définit de fait un champ de la physique apparenté à la fois aux approches expérimentales et théoriques [1]. La modélisation permet, moyennant certaines approximations pratiques que nous allons décrire ici, de prédire uniquement par calcul des propriétés de plus en plus complexes et de proposer a priori de nouveaux matériaux possédant des propriétés optimisées. Il s'agit d'une part d'observer aussi finement que possible le comportement de la matière à l'échelle désirée : en cela, les simulations numériques peuvent seconder les expériences.

D'autre part, la comparaison des résultats obtenus avec les expériences disponibles permet de valider la pertinence des approches théoriques dont les simulations ne sont que des mises en œuvre numériques.

Chapitre II : méthode de calculs

L'objectif des études ab-initio est donc triple : aider à comprendre les données expérimentales, servir de guide pour l'expérimentation et faire des prédictions pour des nouveaux matériaux. Dans ce chapitre, nous montrerons comment il est possible d'étudier les propriétés physiques d'un solide à partir de premiers principes. Nous exposerons les formalismes qui forment la base du calcul ab-initio : le théorème de **Hohenberg-Kohn** et les équations de **Kohn-Sham**. Nous parlerons également des différentes approximations physiques (approximation de **Born** et **Oppenheimer**, expression approchée de la fonctionnelle d'échange-corrélation) et numériques (échantillonnage de la zone de Brillouin, $R_{MT} \cdot K_{max}$) qui sont nécessaires pour pouvoir étudier l'état fondamental d'un solide périodique.

Nous montrerons alors comment ce formalisme permet de déterminer les paramètres géométriques d'un cristal et d'étudier la réponse d'un solide à des perturbations comme des champs électriques ou des déplacements. Ne s'agissant ici que d'une présentation conceptuelle, nous n'entrerons pas dans les détails techniques comme les algorithmes de minimisation numérique ou de transformée de **Fourier** rapide utilisés dans les calculs.

I.2. Equation de Schrödinger à un électron :

Les solides sont constitués par une association de particules élémentaires : Les ions et les électrons. Le problème théorique fondamental de la physique des solides est de comprendre l'organisation intime de ces particules à l'origine de leurs propriétés. Mais dans ce cas, la mécanique classique s'avère être insuffisante et il faut faire appel à la mécanique quantique dont la base est la résolution de l'équation de **Schrödinger** :

$$H\psi = E\psi \quad ((1-1))$$

Avec H l'Hamiltonien, ψ une fonction d'onde décrivant l'état du système et E son énergie totale. Le problème général peut être posé sous la forme d'une équation du mouvement de toutes les particules présentes dans le cristal.

L'Hamiltonien exact du cristal (non relativiste) résulte de la présence des forces électrostatiques d'interaction : Répulsion ou attraction suivant la charge des particules (ions, électrons).

Lorsque la partie potentielle de l'Hamiltonien ne dépend pas du temps, on peut ramener cette équation à un problème aux valeurs propres, l'équation indépendante du temps :

$$(T_n + U_{nn} + T_e + U_{ee} + U_{ne})\psi(\{\vec{r}_i\}, \{\vec{R}_i\}) = E\psi(\{\vec{r}_i\}, \{\vec{R}_i\}) \quad (I.2)$$

où T_n et U_{nn} sont les opérateurs respectivement d'énergie cinétique et d'énergie potentielle des noyaux (interaction coulombienne répulsive noyau-noyau), T_e et U_{ee} sont les opérateurs

Chapitre II :méthode de calcules

d'énergie cinétique et d'énergie potentielle des électrons (interaction coulombienne répulsive électron- électron) et U_{en} est l'opérateur énergie d'interaction entre les électrons et les noyaux (interaction coulombienne attractive électron-noyau).

Les termes apparaissant dans l'hamiltonien prennent la forme explicite suivante :

$$T_n = -\frac{\hbar^2}{2} \sum_i^N \frac{\nabla_{\vec{R}_i}^2}{M_i} \quad (\text{I.3})$$

$$T_e = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \sum_i^{Ne} \nabla_{\vec{r}_i}^2 \quad (\text{I.4})$$

$$U_{nn} = \frac{1}{8\pi\epsilon_0} \sum_{i \langle j}^{N,N} \frac{e^2 Z_i Z_j}{|\vec{R}_i - \vec{R}_j|} \quad (\text{I.5})$$

$$U_{ne} = -\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{i,j}^{N,Ne} \frac{e^2 Z_i}{|\vec{R}_i - \vec{r}_j|} \quad (\text{I.6})$$

$$U_{ee} = \frac{1}{8\pi\epsilon_0} \sum_{i \langle j}^{Ne,Ne} \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} \quad (\text{I.7})$$

Où :

Z_i représente le nombre atomique de l'atome i et e le module de la charge de l'électron. On devrait donc être capable de prédire les propriétés physiques de tels systèmes (possédant Ni noyaux et Ne électrons) en résolvant l'équation de **Schrödinger** qui leur est associée. Mais en pratique le potentiel ressenti par chaque électron est imposé par le mouvement, non seulement des plus proches voisins mais également par l'ensemble des autres électrons du système réel. Dans la suite du chapitre nous allons suivre l'acheminement des trois principales approches conduisant à la formulation et la mise en œuvre de la *DFT*, à savoir :

- 1° l'approximation de **Born-Oppenheimer** (premier niveau d'approximation).
- 2° l'approximation **Hartree-Fock** ou le formalisme de la *DFT* (deuxième niveau d'approximation)

3° les approximations inhérentes à la résolution des équations (troisième niveau d'approximation).

II.1.L'approximation de Born-Oppenheimer et l'équation de Schrödinger électronique :

La première approximation qui va être introduite est celle de **Born Oppenheimer** (approximation adiabatique) [3]. Cette approximation consiste à séparer les mouvements des noyaux de celui des électrons, elle est justifiée par le fait que les noyaux sont beaucoup plus lourds que les électrons, par conséquent, ils se déplacent beaucoup plus lent que ces derniers.

Le mouvement des noyaux est considéré nul par rapport à celui des électrons, de ce fait le mouvement des électrons est dans un champ à noyaux fixes:

$$\Psi(r, R) = \Psi_e(r) \cdot \phi(R) \quad (I-8)$$

Où, $\Psi(r, R)$ est la fonction d'onde totale à n électrons et N noyaux, $\Psi_e(r)$ la fonction d'onde électronique, et $\phi(R)$ est la fonction d'onde nucléaire qui décrit le mouvement des noyaux.

En négligeant le mouvement des noyaux par rapport au mouvement des électrons c'est-à-dire on tient compte que celui des électrons. Ainsi l'énergie cinétique T_n des noyaux est négligée, l'énergie potentiel noyaux-noyaux devient une constante et on peut la choisir comme la nouvelle origine des énergies.

Alors un nouveau Hamiltonien des électrons est défini comme suit:

$$H_e = T_e + V_{n-e} + V_{e-e} \quad (I-9)$$

Dans ce cas l'équation de **Schrödinger** s'écrit sous la forme suivante:

$$H_e \cdot \Psi_e(R, r) = E_e(R) \cdot \Psi_e(R, r) \quad (I-10)$$

Où, $\Psi_e(R, r)$ est la fonction d'onde électronique, H_e est l'hamiltonien électronique, avec:

$$H_e = -\frac{\hbar^2}{2m} \sum_k \nabla_k^2 - \sum_k \sum_v \frac{Z_v e^2}{4\pi \epsilon_0 r_{kv}} + \frac{1}{2} \sum_k \sum_{l \neq k} \frac{e^2}{4\pi \epsilon_0 r_{kl}} \quad (I-11)$$

La résolution de l'équation de **Schrödinger** pour ce hamiltonien électronique mène à des fonctions d'ondes électroniques. Or une fonction d'onde électronique donnée dépend des coordonnées nucléaires, et on obtient donc des différentes fonctions d'ondes électroniques.

Chapitre II : méthode de calculs

II.2 L'approximation de Hartree :

En 1928, *Hartree* fut le premier à proposer une méthode [4], dans laquelle, la fonction d'onde à Ne électrons $\psi(\{\vec{r}_i\})$ est représentée comme le produit de fonctions d'onde à une particule.

$$\psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_{Ne}) = \psi_1(\vec{r}_1) \psi_2(\vec{r}_2) \dots \psi_{Ne}(\vec{r}_{Ne}) \quad (\text{I.12})$$

Une solution à $H\psi = E\psi$ est donnée par tout état qui respecte la condition de stationnarité.

$$\delta \frac{\langle \psi | H | \psi \rangle}{\langle \psi | \psi \rangle} = 0 \quad (\text{I.13})$$

Chaque fonction d'onde à une particule est alors solution de l'équation de *Schrödinger* mono-électroniques dans l'approche de *Hartree* :

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla^2 + V_{ext} + V_i \right) \psi_i(\vec{r}) = E_i \psi_i(\vec{r}) \quad (\text{I.14})$$

Dans ce qui suit les vecteurs \vec{r} et \vec{R} expriment respectivement les positions spatiales de l'électron et du noyau.

Dans l'équation (I.14) V_{ext} représente l'interaction coulombienne de l'électron avec tous les noyaux du cristal, et V_i le potentiel moyen représentant la répulsion coulombienne exercée sur l'électron i par tous les autres électrons $j \neq i$, chacun étant dans son état ψ_j :

$$V_i = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \int \frac{\rho_i(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d^3\vec{r}' \quad (\text{I.15})$$

avec : $\rho_i(\vec{r}')$ est la densité électronique au point \vec{r}'

$$\rho_i(\vec{r}') = \sum_{\substack{j=1 \\ j \neq i}}^{Ne} |\psi_j(\vec{r}')|^2 \quad (\text{I.16})$$

Il existe Ne équations de la forme (I.14) (une pour chaque électron), toutes différentes et couplées entre elles par les différents potentiels $V_i(\vec{r})$. Le calcul est donc sans solution en pratique si l'on ne procède pas à des approximations supplémentaires.

Chapitre II :méthode de calcules

II.3.approximation de Hartree-Fock

En 1930, **Fock** [5] a montré que la fonction d'onde de **Hartree** (II-13) viole le principe d'exclusion de **Pauli** qui requiert que le signe de ψ change lorsque deux de ses arguments sont interchangés:

$$\psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_i, \dots, \vec{r}_j, \dots, \vec{r}_{Ne}) = -\psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_j, \dots, \vec{r}_i, \dots, \vec{r}_{Ne}) \quad (\text{I-17})$$

Une telle description obéit donc au principe d'exclusion de **Pauli** qui impose à deux électrons de mêmes nombres quantiques de ne pouvoir occuper simultanément le même état quantique. Or, dans la formulation de **Hartree** de la fonction d'onde, cela n'est pas le cas, car l'électron i occupe précisément l'état i .

Hartree et Fock [6] ont généralisé ce concept en montrant que le principe de **Pauli** est respecté si l'on écrit la fonction d'onde sous la forme d'un déterminant, appelée <<déterminant de **Slater**>> [7].

$$\Psi_e = \Psi(r_1, r_2, \dots, r_n) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \Psi_1(r_1) & \Psi_1(r_2) & \dots & \Psi_1(r_n) \\ \Psi_2(r_1) & \Psi_2(r_2) & \dots & \Psi_2(r_n) \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ \Psi_n(r_1) & \Psi_n(r_2) & \dots & \Psi_n(r_n) \end{vmatrix} \quad (\text{I.18})$$

Où $\frac{1}{\sqrt{N!}}$ est la constante de normalisation.

La fonction ψ donnée par l'équation (I.18) conduit aux équations de **Hartree-Fock** pour un système à une particule [8].

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla^2 + V_{ext} + \frac{e^2}{8\pi\epsilon_0} \sum_{\substack{j=1 \\ j \neq i}}^{Ne} \int d^3\vec{r}' \frac{|\psi_j(\vec{r}')|^2}{|\vec{r} - \vec{r}'|} \right) \psi_i(\vec{r}) - \frac{e^2}{8\pi\epsilon_0} \sum_{\substack{j=1 \\ j \neq i}}^{Ne} \int d^3\vec{r}' \frac{\psi_j^*(\vec{r}') \psi_i(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} \psi_j(\vec{r}) \delta_{s_i, s_j} = E_i \psi_i(\vec{r}) \quad (\text{I.19})$$

Ces équations diffèrent des équations de **Hartree** (I.14) par un terme supplémentaire dans le membre de gauche, appelé terme d'échange. La complication introduite par le terme d'échange est considérable. Dans cette méthode, l'énergie totale du système est définie comme une fonctionnelle de la fonction d'onde. Cette méthode prend en compte l'échange électronique, mais ignore la corrélation existant entre le mouvement d'un électron et les mouvements des autres électrons, car l'électron est placé dans un champ moyen. Les

méthodes avec interaction de configuration sont alors apparues, mais toutes ces méthodes dérivées de *Hartree-Fock* ne tiennent compte que d'une partie de l'énergie de corrélation et s'adressent à des petits systèmes car elles sont très coûteuses en temps de calculs. Pour les molécules de taille plus importante ou pour les solides, les méthodes utilisant la théorie de la fonctionnelle de la densité (*DFT : Density Functional Theory*) s'avèrent bien plus adaptées.

III. Théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT: Density Functional Theory)

III-1. Historique : de la fonctionnelle de Ψ à la fonctionnelle de ρ

Comme son nom l'indique, c'est une théorie qui utilise la densité électronique en tant que fonction fondamentale au lieu de la fonction d'onde comme dans le cas de la méthode de **Hartree-Fock**. En fait, l'idée d'utiliser la densité électronique a pour origine les débuts de la mécanique quantique avec les travaux de **Thomas** [9] et Fermi [10] d'après lesquels les propriétés électroniques d'un système peuvent être décrites en terme de fonctionnelles de la densité électronique, en appliquant localement des relations appropriées à un système électronique homogène [11]. **Hohenberg et Kohn**, en 1964 [12], ont repris la théorie de **Thomas-Fermi** et ont montré qu'il existe une fonctionnelle de l'énergie $E[\rho]$ associée à un principe variationnel, ce qui a permis de jeter les bases de la théorie de la fonctionnelle de la densité. Des applications pratiques ont été possibles par la suite grâce aux travaux de **Kohn et Sham (KS)** [13] qui ont proposé, en 1965, un ensemble d'équations monoélectroniques analogues aux équations de **Hartree-Fock** et à partir desquelles il est en principe possible d'obtenir la densité électronique d'un système et donc son énergie totale.

III.2. Théorèmes de Hohenberg et Kohn :

Le développement de la théorie de la fonctionnelle de densité a commencé dans les années 1964 et 1965 avec les publications de **Hohenberg et Kohn** (1964). Qui s'applique à tout système de N_e électrons interagissant dans un potentiel externe V et dont l'état fondamental (appelé GS pour ground-state) est non dégénéré. Les deux théorèmes sont comme suit [13-14] :

comme suit [13-14] :

Premier théorème de Hohenberg et Kohn :

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

Chapitre II :méthode de calcules

Ce théorème met en évidence une correspondance unique entre le potentiel extérieur et la densité électronique .Puisque celle-ci fixe le nombre d'électrons, alors elle détermine aussi de manière unique la fonction d'onde et par là les propriétés électroniques du système .Ainsi, pour un système donné, l'énergie s'écrit comme il suit :

$$E[\rho(\vec{r})] = T[\rho(\vec{r})] + V_{e-e}[\rho(\vec{r})] + \int V_{ext}[\rho(\vec{r})] \quad ((I-21))$$

$$E[\rho(\vec{r})] = F_{HK}[\rho(\vec{r})] + \int \rho(\vec{r})V_{ext}(\vec{r}) dr \quad ((I-22))$$

Avec $F_{HK} = T_e[\rho(\vec{r})] + V_{ext}[\rho(\vec{r})]$ qui est la fonctionnelle de Hohenberg-Kohn contenant l'énergie cinétique et l'énergie potentielle dues à l'interaction répulsive électron-électron.

Deuxième théorème de Hohenberg et Kohn :

Le deuxième théorème fondateur de la DFT s'énonce : « L'énergie atteint son minimum pour la densité réelle. Par conséquent, la densité de l'état fondamental peut être obtenue à partir du principe vibrationnel » [15-16]

Ce deuxième théorème découle du fait que, la fonctionnelle de l'énergie totale de tout système à plusieurs particules possède un minimum qui correspond à l'état fondamental.

La densité de particules de l'état fondamental vérifie :

$$E(\rho_0) = \min E(\rho). \quad ((I-23))$$

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

III.3.L'idée de Kohn et Sham :

En s'appuyant sur le fait que les théorèmes de **Hohenberg et Kohn** sont valides quelque soit le système, **Kohn et Sham** ont eu l'idée, en 1965[17], de considérer un système fictif de N_e électrons indépendants ($U_{ee} = 0$), dont l'état fondamental est le déterminant de Slater formé par les N_e orbitales ψ_i des électrons, et dont la densité électronique est la même que celle du vrai système d'électrons en interaction.

La densité électronique s'exprime alors en fonction des orbitales ψ_i :

$$\rho(\vec{r}) = \sum_{i=1}^{N_e} |\psi_i(\vec{r})|^2 \quad ((I-24))$$

L'intérêt de l'introduction de ce système fictif est que l'on peut désormais exprimer la fonctionnelle de l'énergie cinétique en fonction des orbitales ψ_i :

$$T_s(\vec{r}) = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \sum_{i=1}^{N_e} \int \psi_i^*(\vec{r}) \nabla^2 \psi_i(\vec{r}) d^3\vec{r} \quad ((I-25)) \quad (\text{l'indice } s \text{ fait référence à single particule})$$

Chapitre II :méthode de calcules

A partir de la densité ((I-24)), on peut définir la fonction elle relative à l'énergie coulombienne (ou énergie de Hartree) :

$$E_H[\rho] = \frac{e^2}{8\pi\epsilon_0} \iint \frac{\rho(\vec{r})\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d^3\vec{r} d^3\vec{r}' \quad ((I-26))$$

Le lien avec le système en interaction se fait en définissant une énergie d'échange et de corrélation par $E_{xc}[\rho] = T[\rho] - T_s[\rho] + U_{ee}[\rho] - E_H[\rho]$. ((I-27))

On notera que cette énergie d'échange et corrélation contient la partie de l'énergie cinétique du système d'électrons en interaction [18], que l'on avait négligé en considérant le système fictif d'électrons indépendants.

Avec cette définition de l'énergie d'échange et corrélation, le théorème de **Hohenberg et Kohn** formule que l'énergie de l'état fondamental est obtenue en minimisant la fonctionnelle

$$E[\rho] = T_s[\rho] + E_H[\rho] + E_{xc}[\rho] + \int \rho(\vec{r})V_{ext}(\vec{r})d^3\vec{r} \quad ((I-28))$$

Où la densité électronique est définie par l'équation ((I-24)).

III.4. Les équations de Kohn- Sham

Ces équations ont pour objectif la détermination des fonctions d'ondes électroniques qui minimisent l'énergie totale. Les fonctions d'ondes sont déterminées à partir d'une équation similaire à l'équation de **Schrödinger** d'une manière auto-cohérente l'équation est donnée par [17] :

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m}\Delta_i + V_{ion}(r) + V_H(r) + V_{xc}(r) \right] \Psi_i(r_i) = \epsilon_i \Psi_i \quad (I.29)$$

$\Psi_i(r_i)$: La fonction d'onde de l'électron i.

$V_{ion}(r)$: Le potentiel ionique

$V_H(\vec{r})$: Le terme de Hartree donné par :

$$V_H(\vec{r}) = \int \frac{\rho(\vec{r}_1)\rho(\vec{r}_2)}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|} d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 \quad (I.30)$$

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

Chapitre II :méthode de calcules

$$V_{XC}(\vec{r}) = \frac{\delta E_{XC}[\rho(\vec{r})]}{\delta \rho(\vec{r})} \quad (I.31)$$

Donc les équations **Kohn-Sham** peuvent s'écrire sous la forme :

$$H_i \Psi_i(r) = \left[-\frac{\hbar^2}{2m} \Delta_i + V_{eff}(r) \right] \Psi_i(r) = \varepsilon_i \Psi(r) \quad (I.32)$$

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

$$V_{eff}(r) = V_{ext}(r) + \int \frac{1}{|r_i - r_j|} \rho(r) d_r + V_{XC}(r) \quad (I.33)$$

Les orbitales de **K-S** peuvent être décrites par l'expression suivante :

$$\Psi(k, r) = \sum_i C_{ij} \phi_j(k, r) \quad (I.34)$$

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

C_{ij} : Les coefficients de développement.

La résolution d'équations **K-S** consiste alors à déterminer les coefficients C_{ij} pour les orbitales occupés qui minimisent l'énergie totale. Si les bases sont données, la matrice Hamiltonienne H et de chevauchement S sont construites, L'équation séculaire est définie comme suit :

$$(H - \varepsilon_i S) C_i = 0 \quad (I.35)$$

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

III.5.Fonctionnelles d'échange-corrélation

L'élaboration des équations de **Kohn** et **Sham** a permis de mettre en évidence le fait que la seule fonctionnelle de la densité qui demeure inconnue dans ce formalisme est la

Chapitre II : méthode de calculs

fonctionnelle d'échange-corrélation $E_{xc}[\rho(\vec{r})]$. Ainsi, pour résoudre les équations de **Kohn** et **Sham**, diverses fonctionnelles d'échange-corrélation ont été envisagées.

Les effets qui résultent des interactions entre les électrons sont de trois types : l'échange, la corrélation dynamique et la corrélation non dynamique.

L'effet d'échange résulte de l'antisymétrie de la fonction d'onde totale vis-à-vis de l'échange des coordonnées électroniques. Il correspond au principe de Pauli qui stipule que deux électrons de même spin ont une probabilité nulle de se trouver dans un même état. Cet effet est indépendant de la charge de l'électron et est pris en compte dans la théorie de **Hartree-Fock** à cause de l'antisymétrie du déterminant de **Slater** représentant la fonction d'onde.

L'effet de corrélation désigne la corrélation entre les mouvements électroniques résultant de la répulsion interélectronique coulombienne en $\frac{1}{|\vec{r} - \vec{r}'|}$. Il correspond essentiellement à des

effets de corrélation pour des électrons de cœur. Contrairement à l'effet d'échange, cet effet est dû à la charge de l'électron mais il est indépendant du spin. Cet effet est négligé dans la théorie de **Hartree-Fock**.

Le troisième effet provient du fait que les fonctions d'onde électroniques sont formulées en termes de particules indépendantes. Il s'agit de la correction de "self-interaction", qui doit conduire à un comptage correct du nombre de paires d'électrons.

La fonctionnelle d'échange-corrélation se doit de tenir compte, en plus de ce qui a été énoncé, de la différence d'énergie cinétique entre le système fictif non interactif et le système réel. Ainsi, le calcul de l'énergie et du potentiel d'échange-corrélation repose sur un certain nombre d'approximations.

III.6.L'approximation de la densité locale (LDA) :

Dans l'approximation de la densité locale (Local Density Approximation LDA) [19-20], il est supposé que la densité électronique peut être traitée localement sous la forme d'un gaz d'électrons uniforme. Ce qui revient à effectuer les deux hypothèses suivantes :

-Les effets d'échange-corrélation sont dominés par la densité située en \vec{r} .

-La densité $\rho(\vec{r})$ est une fonction variant lentement vis-à-vis de \vec{r} . Cette approximation consiste donc à considérer que la contribution de $E_{xc}[\rho(\vec{r})]$ à l'énergie totale du système peut

Chapitre II :méthode de calcules

être additionnée de façon cumulée à partir de chaque portion du gaz non uniforme comme s'il était localement uniforme.

L'énergie d'échange-corrélation (LDA) peut être écrite sous la forme:

$$E_{XC}^{LDA}[\rho(\vec{r})] = \int \rho(\vec{r}) \varepsilon_{XC}^{LDA}[\rho(\vec{r})] d^3\vec{r} \quad (I-36)$$

Dans laquelle $\varepsilon_{XC}^{LDA}[\rho(\vec{r})]$ représente l'énergie d'échange et de corrélation par électron dans un gaz d'électrons dont la distribution est supposée uniforme.

A partir de $\varepsilon_{XC}^{LDA}[\rho(\vec{r})]$, le potentiel d'échange-corrélation $V_{XC}^{LDA}(\vec{r})$ peut être obtenu d'une façon variation elle selon l'équation :

$$V_{XC}^{LDA}(\vec{r}) = \frac{\delta(\rho(\vec{r}) \varepsilon_{XC}^{LDA}[\rho(\vec{r})])}{\delta\rho(\vec{r})} \quad (I-37)$$

La LDA suppose que la fonctionnelle $\varepsilon_{XC}[\rho(\vec{r})]$ est purement locale. Cette énergie est composée de deux termes :

$$\varepsilon_{XC}[\rho(\vec{r})] = \varepsilon_X[\rho(\vec{r})] + \varepsilon_C[\rho(\vec{r})] \quad (I-38)$$

Où: $\varepsilon_X[\rho(\vec{r})]$ est l'énergie d'échange et $\varepsilon_C[\rho(\vec{r})]$ est l'énergie de corrélation. L'énergie d'échange pour un gaz d'électrons uniforme est donnée, en $\rho^{1/3}$ par la formule de Dirac-Fermie définie, en unités atomiques comme suit :

$$\varepsilon_X^{LDA}[\rho(\vec{r})] = -0.4581/r_s \quad (I-39)$$

En unités atomiques où le paramètre r_s est appelé rayon de la sphère de **Wigner** (quelques fois appelé rayon de **Seitz**) avec $r_s = \left(\frac{3}{4\pi\rho}\right)^{1/3}$.

Le paramètre r_s correspond physiquement au rayon d'une sphère qui englobe une seule unité de charge électronique. Il est généralement admis dans la littérature d'utiliser le paramètre r_s plutôt que ρ pour décrire l'énergie de corrélation.

La partie corrélation a été estimée en premier par **Wigner** comme :

$$\varepsilon_C^{LDA}[\rho(\vec{r})] = -\frac{0.44}{r_s + 7.8} \quad (I-40)$$

D'autre part, l'énergie de corrélation d'un gaz d'électrons libres de densité uniforme à été modélisée dans une simulation Monte Carlo par **Ceperlyet Alder**, et a été paramétrisée par **Perdew et Zunger** par[21] :

Chapitre II :méthode de calcules

$$\varepsilon_C^{LDA}[\rho(\vec{r})] = -\frac{0.1423}{1+1.0529\sqrt{r_s}+0.3334r_s} \quad \text{Où } r_s > 1 \quad (\text{I-41})$$

$$\varepsilon_C^{LDA}[\rho(\vec{r})] = -0.0480 + 0.0311 \ln r_s - 0.0116 r_s + 0.0020 r_s \ln r_s \quad \text{Où } r_s < 1 \quad (\text{I-42})$$

D'autres paramétrisations pour l'énergie de corrélation d'un gaz d'électrons homogène parmi elles figurent entre autres celles de **Kohn et Sham**, **Hedin et Lundqvist** et celle de **Perdew et Wang**.

III.7. L'approximation du gradient généralisé (GGA) :

Dans ces dernières années, l'approximation de la densité locale (*LDA*) utilisée dans les calculs de la *DFT* est de plus en plus remplacée par la *GGA*. Cette approximation a été développé en vue d'améliorer la qualité des résultats de la *LDA* et de remédier à certaines anomalies obtenues par la *LDA* dans certains cas, où il y'avait contradiction avec l'expérimental.

Pour cette raison le gradient de la densité d'électron a été introduit conduisant à l'approximation du gradient généralisé *GGA* où l'énergie d'échange et de corrélation est en fonction de la densité d'électron et de son gradient :

$$E_{xc}^{GGA}(\rho) = \int f[\rho(r), \nabla \rho(r)] d^3 r \quad (\text{I.33})$$

La *GGA* est donné par différentes paramétrisations, nous pouvons citer entre autres celle de **Perdew et Wang(1992) [22]**, et **Perdew et al(1996) [23]**.

Des séries de tests sur différents systèmes ont montré des résultats prometteurs.

III.8. L'auto-cohérence dans les calculs :

Pour simplifier les calculs, en résolvant les équations de **KS** pour les points de symétrie dans la première zone de Brouillon. Ces solutions s'obtiendront d'une manière itérative en utilisons un cycle d'itération auto-cohérent illustré par l'organigramme de la fig. I.1 .On commence par une densité d'essai ρ_{in} pour la première itération.

Typiquement on utilise une superposition des densités atomiques puis on calcul la matrice de **Kohn-Sham**, à cette étape, en calculant la nouvelle densité .Si la densité ou l'énergi

beaucoup changé (critère de convergence), on retourne à la première étape, et en mélangeant les deux densités de charge ρ_{in} et ρ_{out} , de la manière suivante :

$$\rho_i^{i+1} = (1 + \alpha)\rho_{in}^i + \alpha\rho_{out}^i, \quad (\text{I.34})$$

i : Représente $i^{ème}$ itération.

Chapitre II : méthode de calculs

α : Un paramètre de mixage.

Ainsi la procédure itérative peut être poursuivie jusqu'à ce que la convergence soit réalisée.

❖ On peut représenter cette procédure par le schéma ci-après.

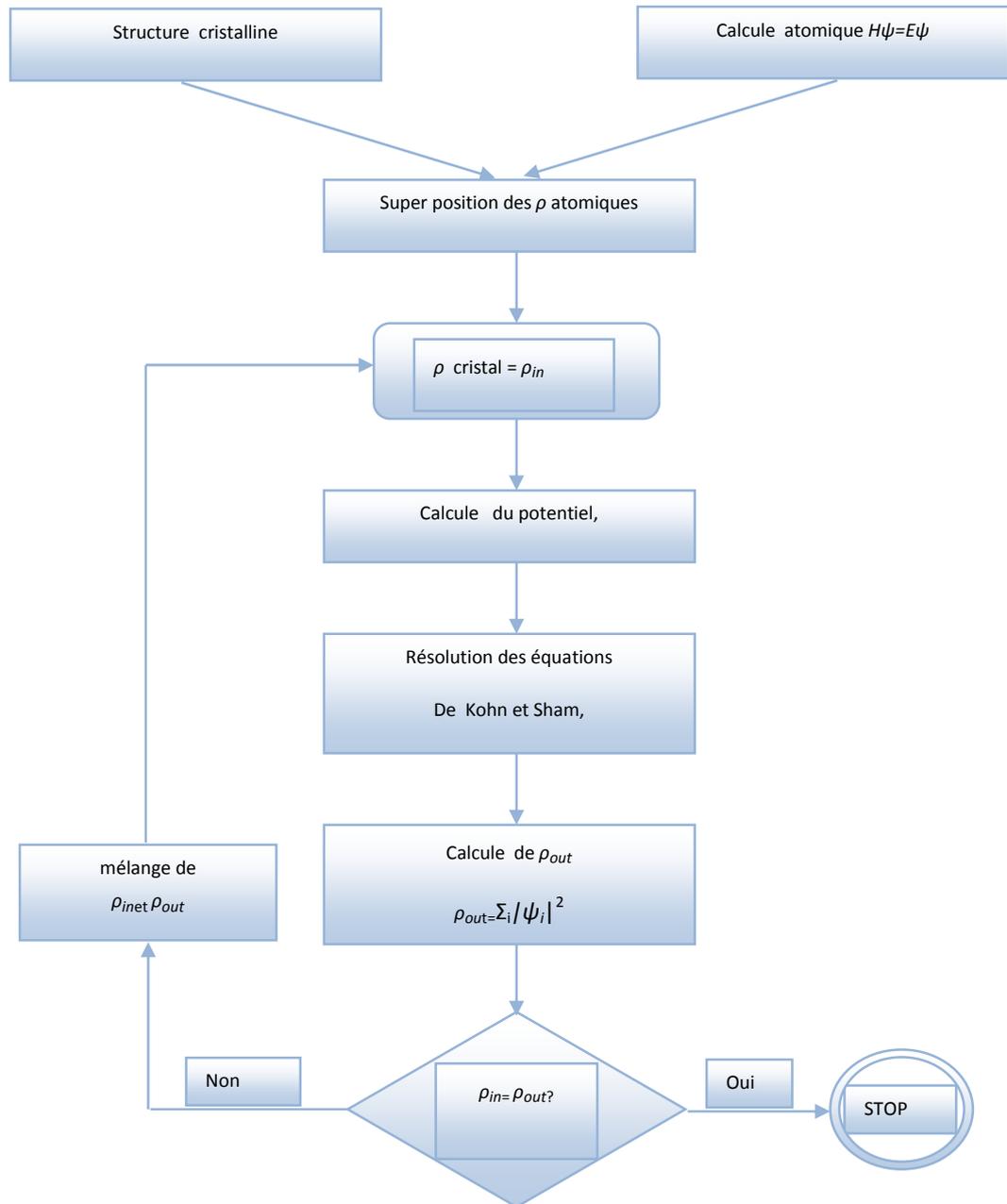


Figure I.1 : Schéma général de la procédure d'autocoherence du calcul De la densité de charge de l'état fondamental du système.

IV.Conclusion :

Nous avons présente dans ce chapitre les notions de base de la théorie **DFT**, a savoir les théorèmes **d'Hohenberg** et **Khon** et l'approche de **Khon Sham**, ainsi que les approximations **LDA** et **GGA** et leurs différentes version, revient a La résolution de l'équation de **Schrödinger** correspondant a n électrons indépendants évoluant dans un potentiel effectif qui peuvent être utilisées pour la détermination de l'énergie d'échange-corrélation. Puisqu'elle inclut la densité électronique locale, le gradient et le gradient du second ordre, les simplifications d'ordre numérique que se doit de maîtriser l'utilisateur d'un code de calcul **ab-initio**, la version est fréquemment utilisée pour traiter les propriétés structurelles des molécules.

Chapitre II :méthode de calcules

Références

- [01] J.-M. Thijssen, Computational Physics, Cambridge University Press (1999).
- [02] M.Born, J.R. Oppenheimer, Ann.Phys.87, 457 (1927).
- [3]: M. Born and J.R.Oppenheimer, Ann.Phs.84, 457, (1927).
- [04] D.R. Hartree, Proc. Combridge Philos. Soc. 24, 89 (1928).
- [05] V.A. Fock, Z. Phys. 15, 126 (1930).
- [06] V. Fock, Z. Phys. 61, 126(1930); 62, 795 (1930).
- [07] J.C Slater, Phys. Rev, 34, 1293 (1929); 38, 38, (1931).
- [08] L. H. Thomas, Proc. Cambridge Philos. Soc. 23, 542 (1927).
- [09] J.C Slater, Phys. Rev, 51, 846 (1937).
- [10] L.H. Thomas, Proc.. Camb. Phil. Soc., 23, p 542, 1927.
- [11] E. Fermi, Rend. Accad. Lincei, 6, p 602, 1927.
- [12] (a) Thomas, L.H. Proc. Cambridge Phil. Soc. 1927, 23, 452. (b) Fermi, E. Rend. Accad. 1927, 6, 602. (c) Fermi, E. Z. Phys. 1928, 48, 73. (d) Fermi, E. Rend. Accad. 1928, 7, 342
- [13] P. Hohenberg, W. Khon, Phys. Rev., 136, pp B864-B870, 1964.
- [14]: D.Singh,Planes waves ,pseudopotentiels and the LAPW méthode (1994).
- [15]: X.Blace,DFT-Les fondements,Ecole SEMAT(2000).
- [16]: F.Bohr,Calcul théorique de spectresvd'Absorption X avec l'approche de la fonctionnelle de la densité (DFT), Thèse ,Nancy ,(1993).
- [17]: W.Kohn and L.J.Sham, Phys.Rev.140, A1133 (1965).
- [18]: N. Hadjisavvas and A. Theophilou.Rigorous formulation of the Kohn and Sham theory. Phys.Rev.A, 30:2183-2189, (1984).
- [19]: J.C.Slater, Phys.Rev.81, 385(1951).
- [20]: R.M.Dreizler and J.da Provincia,Density Functional Methods in Physics (Plenum,New York) (1985).
- [21]: A.Zunger and A.J.Freeman, Phys.Rev.B, 16, 2901 (1977).
- [22] Perdew J. P., Chevary J. A., Vosko S. H., Jackson K. A., Pederson M. R., Singh D. J. and Fiolhais C., 6671 (1992). Phys. Rev. B 46, 6671 (1992).
- [23] Perdew J. P., Burke. S. and Ernzerhof M., emphPhys. Rev. Let. 77, 3865 (1996).

Partie II: La Methods des plane lineaire Augmenter (FP-LAPW) :

I.1. La méthode des ondes planes augmentées linéarisées (FP-LAPW)

La théorie de la fonctionnelle de la densité est une approche puissante pour le traitement du problème à plusieurs corps. Cependant, il est important de faire le choix convenable d'une base de fonctions d'onde pour la résolution des équations de Khon-Sham. Il existe plusieurs méthodes qui permettent de résoudre l'équation de Schrödinger. Ces méthodes diffèrent par la forme utilisée du potentiel et par les fonctions d'onde prises comme base. Parmi elles les méthodes basées sur une combinaison linéaire d'orbitales atomiques (LCAO) [1-2], permettent de traiter les métaux de transition. Les méthodes des ondes planes orthogonalisées (OPW) et leurs dérivées [2-3] applicables aux bandes de conduction de caractère « s-p » des métaux simples. Les méthodes cellulaires du type ondes planes augmentées (APW) [4]. Les méthodes linéarisées mises au point par Andersen [5] : Ondes planes augmentées linéarisées (LAPW) et orbitales «muffin-tin» linéarisées (LMTO), permettent de gagner plusieurs ordres de grandeur dans les temps de calcul.

Ainsi la méthode LAPW, qui assure la continuité du potentiel à la surface de la sphère "muffin-tin" MT, développe le potentiel sous la forme suivante :

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

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

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

En 1937, Slater expose la méthode APW (augmented plane wave) dans son article, proposa comme base, les fonctions d'ondes planes augmentées (APW:Augmented Plane Wave) pour résoudre l'équation de **Schrödinger** à un seul électron, cette dernière correspond à l'équation de Kohn et Sham basée sur la DFT.

La méthode APW est basée sur l'approximation Muffin-Tin (MT) pour décrire le potentiel cristallin.

Chapitre II : méthode de calculs

Selon cette approximation la cellule unitaire est divisée en deux types de régions: des sphères appelées «Muffin-Tin» (I) qui ne se chevauchent pas et qui sont centrées sur chaque atome α de rayon R_α et régions interstitielles (II) (l'espace vide) (figure (II-1)). En conséquence, les fonctions d'onde du cristal sont développées dans des bases différentes selon la région considérée : solutions radiales multipliées par des harmoniques sphériques dans les sphères MT et ondes planes dans la région interstitielle.

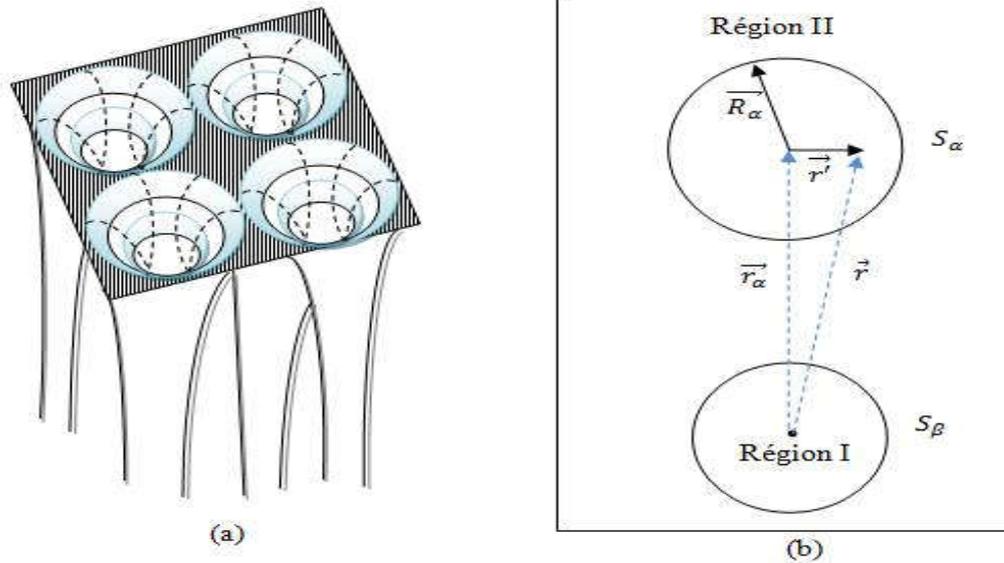


Figure II.1 : Représentation de la partition de l'espace suivant la méthode APW.

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

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

où

R_α représente le rayon de la sphère MT, Ω le volume de la cellule, C_G et A_{lm} les coefficients du développement en harmoniques sphériques Y_{lm} .

La fonction $U_l(r)$ est une solution régulière de l'équation de **Schrödinger** pour la partie radiale qui s'écrit sous la forme:

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

$V(r)$ représente le potentiel Muffin-Tin et E_l l'énergie de linéarisation. Les fonctions radiales définies par (II-2) sont orthogonales à tout état propre du cœur. Cette orthogonalité disparaît en limite de sphère[6], comme le montre l'équation de **Schrödinger** suivante :

Chapitre II :méthode de calcules

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

Où

U_1 et U_2 sont des solutions radiales pour les énergies E_1 et E_2 .

Le recouvrement étant construit en utilisant l'équation précédente et en l'intégrant par parties. Slater justifie le choix particulier de ces fonctions en notant que les ondes planes sont des solutions de l'équation de Schrödinger lorsque le potentiel est constant.

Quant aux fonctions radiales, elles sont des solutions dans le cas d'un potentiel sphérique, lorsque E_l est 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 symétrie du matériau. Pour assurer la continuité de la fonction $\Phi(r)$ à la surface de la sphère MT, les coefficients A_{lm} doivent être développés en fonction des coefficients C_G des ondes planes existantes dans les régions interstitielles.

Ainsi, après quelques calculs algébriques, nous trouvons que :

$$A_{lm} = \frac{4\pi i^l}{\Omega^{1/2}U_l(R_\alpha)} \sum C_G j_l(|K + g|R_\alpha) Y_{lm}^*(K + G) \quad (\text{II.5})$$

L'origine est prise au centre de la sphère, et les coefficients A_{lm} sont déterminés à partir de ceux des ondes planes C_G .

Les paramètres d'énergie E_l sont appelés les coefficients variationnels de la méthode APW.

Les fonctions individuelles, étiquetées par G deviennent ainsi compatibles avec les fonctions radiales dans les sphères, et on obtient alors des ondes planes augmentées (APWs).

Les fonctions APWs sont des solutions de l'équation de Schrödinger dans les sphères, mais seulement pour l'énergie E_l .

En conséquence, l'énergie E_l doit être égale à celle de la bande d'indice G . Ceci signifie que les bandes d'énergie (pour un point k) ne peuvent pas être obtenues par une simple diagonalisation, et qu'il est nécessaire de traiter le déterminant séculaire comme une fonction de l'énergie.

La méthode APW ainsi construite, présente quelques difficultés liées à la fonction $U_l(R_\alpha)$ qui apparaît au dénominateur de l'équation (II.4). En effet, suivant la valeur du paramètre E_l , la valeur de $U_\alpha(R_\alpha)$ peut devenir nulle à la surface de la sphère MT, entraînant une séparation des fonctions radiales par rapport aux fonctions d'onde plane.

Afin de surmonter ce problème plusieurs modifications à la méthode APW ont été apportées, notamment celles proposées par **Koelling [7] et par Andersen**.

Chapitre II :méthode de calcules

La modification consiste à représenter la fonction d'onde $\Phi(r)$ à l'intérieur des sphères par une combinaison linéaire des fonctions radiales $U_l(r)$ et de leurs dérivées $U'_l(r)$ par rapport à l'énergie, donnant ainsi naissance à la méthode FP-LAPW

II.3. Principe de la méthode FP-LAPW

Dans la méthode *FP-LAPW*, les fonctions de base dans les sphères *MT* sont des combinaisons linéaires des fonctions radiales $U_l(r)Y_l(r)$ et de leurs dérivées $U'_l Y_{lm}(r)$ par rapport à l'énergie. Les fonctions U_l sont définies comme dans la méthode APW et la fonction $U'_l Y_{lm}(r)$ doit satisfaire la condition suivante :

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

Dans le cas non relativiste, ces fonctions radiales U_l et U'_l assurent, à la surface de la sphère *MT*, la continuité avec les ondes planes de l'extérieur. Alors, les fonctions d'onde ainsi augmentées deviennent les fonctions de base (*LAPWs*) de la méthode *FP-LAPW* :

$$\phi(r) = \begin{cases} \frac{1}{\Omega^{1/2}} \sum_G C_G e^{i(G+K)r} & r > R_\alpha \\ \sum_{lm} [A_{lm} U_l(r) + B_{lm} \dot{U}_l(r)] Y_{lm}(r) & r < R_\alpha \end{cases} \quad (\text{II.7})$$

où les coefficients B_{lm} correspondent à la fonction $U'_l(r)$ et sont de même nature que les coefficients A_{lm} . Les fonctions Lapis sont des ondes planes uniquement dans les zones interstitielles comme dans la méthode APW. A l'intérieur des sphères, les fonctions *LAPWs* sont mieux adaptées que les fonctions *APWs*. En effet, si E_l diffère un peu de l'énergie de bande E , une combinaison linéaire reproduira mieux la fonction radiale que les fonctions *APWs*.

Par conséquent, la fonction U_l peut être développée en fonction de sa dérivée U'_l et de l'énergie E_l .

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

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

La méthode *FP-LAPW* assure ainsi la continuité de la fonction d'onde à la surface de la sphère *MT*. Mais, avec cette procédure, les calculs perdent en précision, par rapport à la méthode APW qui reproduit, elle, les fonctions d'onde très correctement, tandis que la méthode *FP-LAPW* entraîne une erreur sur les fonctions d'onde de l'ordre de $(E - E_l)^2$ et une autre sur les énergies de bandes de l'ordre de $(E - E_l)^4$.

Chapitre II : méthode de calculs

Malgré cet ordre d'erreur, les fonctions $LAPWs$ forment une bonne base qui permet, avec un seul E_l , d'obtenir toutes les bandes de valence dans une grande région d'énergie. Lorsque cela n'est pas possible, on peut généralement diviser en deux parties la fenêtre énergétique, ce qui est une grande simplification par rapport à la méthode APW . En général, si U_l est égale à zéro à la surface de la sphère, sa dérivée U'_l sera différente de zéro. Par conséquent, le problème de la continuité à la surface de la sphère MT ne se posera pas dans la méthode $FP-LAPW$.

Takeda et **Kubler** [8] ont proposé une généralisation de la méthode $LAPW$ dans laquelle N fonctions radiales et leurs $(N-1)$ dérivées sont utilisées. Chaque fonction radiale possédant son propre paramètre E_l de sorte que l'erreur liée à la linéarisation soit évitée. On retrouve la méthode $FP-LAPW$ standard pour $N = 2$ et E_{l1} proche de E_{l2} , tandis que pour $N > 2$ les erreurs peuvent être diminuées. Malheureusement, l'utilisation de dérivées d'ordre élevé pour assurer la convergence nécessite un temps de calcul beaucoup plus grand que dans la méthode $FP-LAPW$ standard. **Singh** [9] a modifié cette approche en ajoutant des orbitales locales à la base sans augmenter l'énergie de cutoff des ondes planes.

II.4. Le rôle des énergies de linéarisation (E_l)

Les fonctions U_l et U'_l sont orthogonales à n'importe quel état de cœur strictement limité à la sphère MT . Mais cette condition n'est satisfaite que dans le cas où il n'y a pas d'états de cœur avec le même l , et, par conséquent, on prend le risque de confondre les états de semi-cœur avec les états de valence.

Ce problème n'est pas traité par la méthode APW , alors que le non orthogonalité de quelques états de cœur dans la méthode $FP-LAPW$ exige un choix délicat de E_l . Dans ce cas, on ne peut pas effectuer le calcul sans modifier E_l .

La solution idéale dans de tels cas est d'utiliser un développement en orbitales locales. Cependant, cette option n'est pas disponible dans tous les programmes, et dans ce cas, on doit choisir un rayon de la sphère le plus grand possible. Finalement, il faut remarquer que les divers E_l devraient être définis indépendamment les uns des autres. Les bandes d'énergie ont des orbitales différentes.

Pour un calcul précis de la structure électronique, E_l doit être choisi le plus proche possible de l'énergie de la bande, si la bande a le même l .

Chapitre II :méthode de calcules

II.5. Développement en orbitales locales

Le but de la méthode *LAPW* est d'obtenir des énergies de bande précises au voisinage des énergies de linéarisation E_l [10]. Dans la plupart des matériaux, il suffit de choisir ces énergies au voisinage du centre des bandes. Ceci n'est pas toujours possible et il existe des matériaux lesquels le choix d'une seule valeur de E_l n'est pas suffisant pour calculer toutes les bandes d'énergie, c'est le cas pour les matériaux ayant des orbitales $4f$ [10,11] et les métaux de transition [12,13]. C'est le problème fondamental de l'état de semi-cœur qui est intermédiaire entre l'état de valence et celui de cœur. Pour pouvoir remédier cette situation on a recours soit à l'usage des fenêtres d'énergies multiples, soit à l'utilisation d'un développement en orbitales locales.

Où les coefficients C_{lm} sont de la même nature que les coefficients A_{lm} et B_{lm} définis précédemment. Une orbitale locale est définie pour un l et un m donnés et également pour un atome donné (dans la cellule unitaire, tous les atomes étant considérés et non seulement les atomes inéquivalents). Ces orbitales locales peuvent également être utilisées au-delà du traitement des états de semi-cœur pour améliorer la base vis-à-vis des bandes de conduction. Cette amélioration de la méthode *LAPW* est à l'origine du succès de la méthode de linéarisation basée sur la méthode *LAPW* dans la mesure où elle permet d'étendre cette méthode à une catégorie de composés beaucoup plus large.

II.5.1.Construction des fonctions radiales :

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

- 1- La détermination des fonctions radiales $U_{lm}(r)$ et $V_{lm}(r)$.
- 2- La détermination des coefficients A_{lm} et B_{lm} .

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

II.5.2.Les fonctions radiales relativistes :

Dans la méthode FP-LAPW les effets relativistes sont pris en compte à l'intérieur de la sphère muffin-tin et sont négligés dans la région interstitielle, puisque les corrections relativistes sont importantes uniquement lorsque la vitesse de l'électron est du même ordre de grandeur que la vitesse de la lumière, et dans la région interstitielle la vitesse de l'électron est limitée par le cut-off dans l'espace k . Donc les modifications sont introduites seulement dans les sphères muffin-tin, et par conséquent les fonctions radiales sont les composantes de l'Hamiltonien correspondant.

La modification relativiste consiste à remplacer les équations (II-7) et par les équations de Dirac et leurs dérivées par rapport à l'énergie.

Koellin et Harmon [14] (voir aussi **Rosicky [15]**, **Wood et Boring[16]**, **Takeda [17]**, **Macdonald et al. [18]**) ont présenté une technique pour résoudre ces équations de Dirac avec

Chapitre II :méthode de calcules

un potentiel sphérique dans lesquelles l'effet de spin-orbite est initialement négligé, mais peut être inséré ultérieurement

II.5.3.Les fonctions radiales non relativistes :

Dans le cas non relativiste, les fonctions radiales $U_l(r)$ sont des solutions de l'équation de Schrödinger avec un potentiel sphérique et pour une énergie de linéarisation E_l .

Où $V(r)$ est la composante sphérique du potentiel dans la sphère MT pour $l = 0$. La condition aux limites $U_l(r_0) = 0$ ayant été appliquée.

Les solutions radiales doivent être normalisées dans la sphère MT.

U_l : est une solution homogène de l'équation inhomogène, cette condition de normalisation dans la méthode FP-LAPW, Avec ce choix, la norme de $U_l(r)$, $\|U_l\|$ soit indique l'ordre de grandeur de l'énergie E_l . En particulier, les erreurs sur l'énergie de linéarisation sont acceptables selon Andersen quand : $\|U_l\| |E_l - E| < 1$

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

- Diviser le domaine d'énergie en fenêtres, et traiter chaque fenêtre séparément avec une énergie E_l appartenant à chaque état.
- Utiliser un développement sous la forme d'orbitales locales (méthode quadratique).
- Réduire la taille des sphères, ce qui revient à réduire la norme du dérivé de $U_l(r)$.

Les deux premières options sont les plus utilisées et seront exposées dans la suite. La dernière n'est pas disponible dans tous les programmes et elle n'a été appliquée, à notre connaissance, que par **Goedecker [18]**

II.5.4.Détermination des coefficients A_{lm} et B_{lm} :

Les coefficients A_{lm} et B_{lm} sont déterminés, pour chaque vecteur d'onde, et pour chaque atome, en imposant aux fonctions de base ainsi qu'à leurs dérivées premières d'être continues aux limites des sphères de MT.

Les fonctions de base sont des ondes planes dans la région interstitielle

$$\phi(k_n) = \Omega^{-1/2} \exp i k_n \cdot r \quad (\text{II-9}) \quad \text{Avec } k_n = k + K_n$$

Et s'écrivent sous la forme d'une combinaison linéaire de solutions sphériques dans les

$$\text{sphères MT. } \phi(k_n) = \sum \left[A_{lm} U_l(E_l) + B_{lm} \dot{U}_l(E_l) \right] Y_{lm}(r) \quad (\text{II-10})$$

Dans l'équation ((II-9)), Ω est le volume de la cellule, k le vecteur d'onde, et k_n un vecteur du réseau réciproqua l'opposé du formalisme de la méthode APW standard, dans laquelle l'énergie E_l est constante, la méthode FP-LAPW permet de choisir des valeurs différentes du paramètre E_l suivant la valeur du moment angulaire.

La condition aux limites à la surface de la sphère de MT permet d'utiliser un développement en ondes planes de Rayleigh.

$$\phi(k_n, R_\alpha) = 4\pi \Omega^{-1/2} \sum_{lm} i^l j_l(k_n, R_\alpha) Y_{lm}^*(k_n) Y_{lm}(R_\alpha) \quad (\text{II-11})$$

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

Chapitre II : méthode de calculs

$$A_{lm}(k_n) = 4\pi R_\alpha^2 \Omega^{-1/2} i^l Y_{lm}^*(k_n) a_l(k_n)$$

$$a_l(k_n) = \frac{\dot{U}_l \left(\frac{d}{dr} \right) j_l(k_n R_\alpha) - \left(\frac{d \dot{U}_l}{dr} \right) j_l(k_n R_\alpha)}{R_\alpha^2 \left[\left(\frac{dU_l}{dr} \right) \dot{U}_l - U_l \left(\frac{d \dot{U}_l}{dr} \right) \right]}$$

$$B_{lm}(k_n) = 4\pi R_\alpha^2 \Omega^{-1/2} i^l Y_{lm}(k_n) b_l(k_n) \quad (\text{II-12})$$

$$b_l(k_n) = \frac{\left(\frac{dU_l}{dr} \right) j_l(k_n R_\alpha) - U_l \left(\frac{d}{dr} \right) j_l(k_n R_\alpha)}{R_\alpha^2 \left[\left(\frac{dU_l}{dr} \right) \dot{U}_l - U_l \left(\frac{d \dot{U}_l}{dr} \right) \right]}$$

Et l'équation (II-12) devient : $A_{lm}(k_n) = 4\pi R_\alpha^2 \Omega^{-1/2} i^l Y_{lm}^*(k_n) a_l(k_n)$

$$a_l(k_n) = \left[\dot{U}_l j_l'(n) - U_l' j_l(n) \right]$$

$$B_{lm}(k_n) = 4\pi R_\alpha^2 \Omega^{-1/2} i^l Y_{lm}(k_n) b_l(k_n) \quad (\text{II-13})$$

$$b_l(k_n) = \left[U_l' j_l(n) - U_l j_l'(n) \right]$$

où $j_l(k_n R_\alpha)$ est remplacé par $i_l(n)$. Cette procédure dans la méthode FP-LAPW a ainsi éliminé le problème de l'asymptote qui apparaissait dans la méthode APW

II.6. Détermination des potentiels :

II.6.1. La résolution de l'équation de Poisson :

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

$$\nabla^2 V_C(r) = 4\pi \rho(r) \quad (\text{II-14})$$

L'intégration de cette équation est seulement possible dans l'espace réciproque.

La méthode de résolution dite de la « pseudo-charge » due à Hamann [19] et Weinert [20] est basée sur deux observations :

Chapitre II : méthode de calculs

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

- Le potentiel coulombien dans la région interstitielle dépend à la fois de la charge interstitielle et du multi pôle de la charge à l'intérieur de la sphère.

Dans la région interstitielle, la densité de charge est développée en série de Fourier

$$\rho(r) = \sum_G \rho(G) e^{iG \cdot r} \quad (\text{II-15})$$

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

$$\int_0^R r^{l+2} j_l(Gr) dr = \begin{cases} \frac{R^{l+3} j_l(Gr)}{Gr} & G \neq 0 \\ \frac{R^3}{3} \delta_{l,0} & G = 0 \end{cases} \quad (\text{II-16})$$

$$e^{iG \cdot r} = 4\pi e^{iG \cdot r_\alpha} \sum_{lm} i^l j_l(G|r-r_\alpha|) Y_{lm}^*(G) Y_{lm}(r-r_\alpha) \quad (\text{II-17})$$

Où r est la coordonnée radiale, r_α la position de la sphère α et R_α son rayon.

$$V_C(G) = \frac{4\pi\rho(G)}{G^2} \quad (\text{II-18})$$

Le potentiel interstitiel V_{PW} a été trouvé directement par intégration de (II-17).

$$V_{PW} = \sum_{lm} V_{lm}^{PW}(r) Y_{lm}(r) = \sum_v V_v^{PW}(r) K_v(r) \quad (\text{II-19})$$

Soit :

$$K_v(r) = \sum_m C_{vm} Y_{lm}(r) \quad (\text{II-20})$$

Donc :

$$V_v^{PW}(r) = \sum_{lm} C_{v,m} V_{lm}^{PW}(r) \quad (\text{II-21})$$

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

$$V_v(r) = V_{lm}^{PW}(r) \left[\frac{r}{R} \right]^l + \frac{4\pi}{2l+1} \left\{ \frac{1}{r^{l+1}} \int_0^r dr' r'^{l+2} \rho_v(r') + r^l \int_r^R dr' r'^{l-1} \rho_v(r') - \frac{r^l}{R^{2l+1}} \int_0^{Rr} dr' r'^{l+2} \rho_v(r') \right\} \quad (\text{II-22})$$

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

Chapitre II : méthode de calculs

II.6.2. Potentiel d'échange et de corrélation :

Dans l'approximation de la densité locale (LDA), le potentiel d'échange et de corrélation est linéaire contrairement au potentiel coulombien. Il doit donc être calculé dans l'espace réel où il est heureusement diagonal. La procédure est illustrée par le diagramme de la figure (II-3). La représentation de la charge interstitielle dans l'espace réel est obtenue directement à partir de la transformation de Fourier [21-22] et Mattheiss [23] a utilisé la formule de Wigner [24] pour obtenir le potentiel interstitiel d'échange et de corrélation suivant :

$$V_{xc} = -\rho^{1/3} \left[0.984 + \frac{0.943656 + 8.8963 \rho^{1/3}}{(1 + 12.57 \rho^{1/3})} \right]$$

A l'intérieur des sphères, la même procédure est appliquée avec des valeurs différentes de ρ et un potentiel à symétrie sphérique

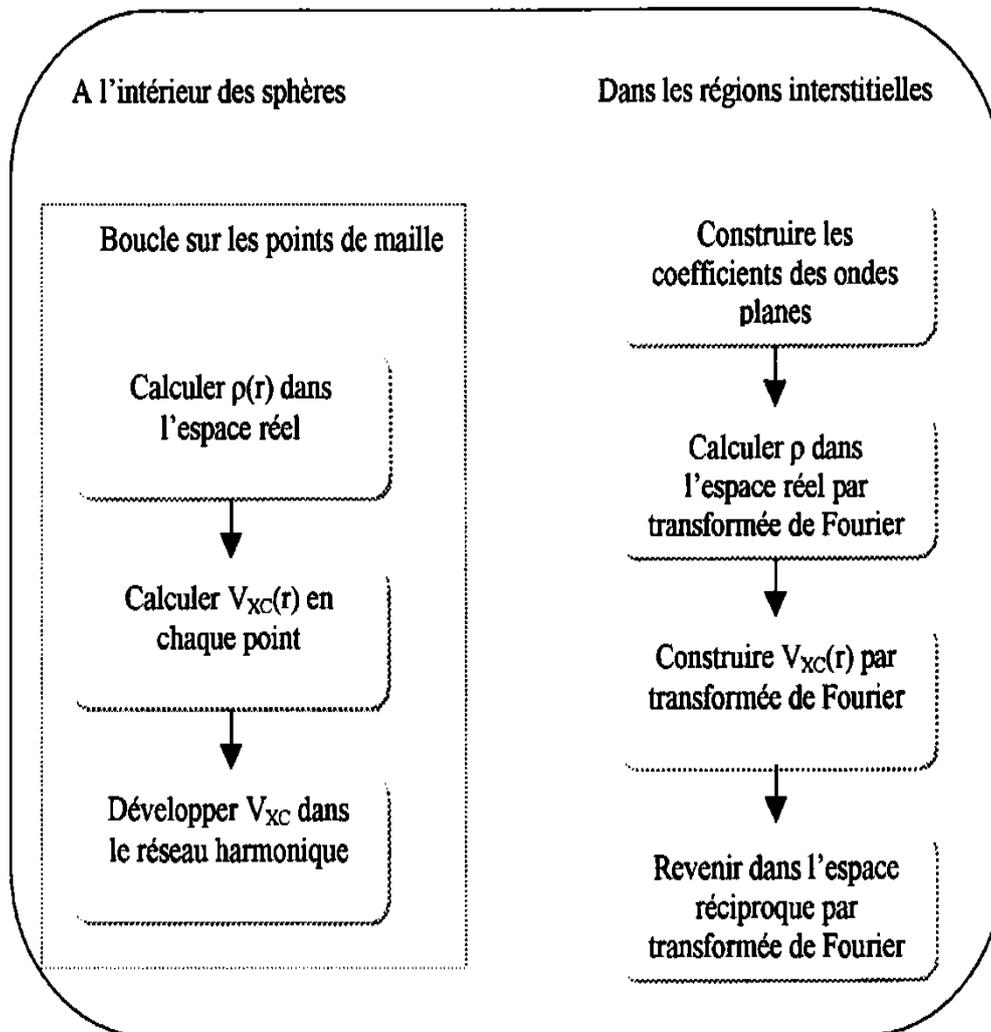


Figure II.2 : calcul potentiel d'échange et de corrélation.

Chapitre II :méthode de calcules

II.6.3.Les équations variationnelles :

La méthode variationnelle [25] utilise la solution la plus générale des orbitales de **Kohn-Sham** :

$$\psi = \sum_G C_G \phi_G(k_G) \quad (\text{II-24})$$

Ces fonctions de base satisfont à la fois les conditions aux limites des cellules et les conditions de liaison à la surface des sphères de MT. L'équation :

$$H_{GG'} = ES_{GG'} \quad (\text{II-25})$$

revient à résoudre un simple déterminant séculaire dont les éléments de matrice, $S_{GG'}$ e $H_{GG'}$ (recouvrement et hamiltonien) sont :

$$S_{GG'} = \langle \phi_G | \phi_{G'} \rangle \quad (\text{II-26})$$

$$(H_{GG'} = \langle \phi_G | H | \phi_{G'} \rangle \quad \text{II-27})$$

où

$$S_{GG'} = \frac{1}{\Omega} \int_{\Omega} d^3r e^{i(G'-G)r} \Theta(r) + \sum_{\alpha} S_{\alpha}(G, G') \quad (\text{II-28})$$

$$H_{GG'} = \frac{1}{\Omega} \int_{\Omega} d^3r \Theta(r) e^{-i(G+k)r} [T + V_{PW}] e^{i(G'+k)r} + \sum_{\alpha} [H_{\alpha}(G, G') + V_{\alpha}^{NS}(G, G')] \quad (\text{II-29})$$

Dans l'expression de $S_{GG'}$, les régions interstitielles sont prises en compte par le premier terme et la région à l'intérieur des sphères par le second de symétrie sphérique.

Dans l'expression de $H_{GG'}$, le premier terme représente les régions interstitielles où Test l'opérateur énergie cinétique et $\Theta(r)$ une fonction échelon dont la transformée de Fourier est égale à zéro à l'intérieur des sphères et égale à un dans les zones interstitielles. Le second terme est la somme de l'hamiltonien H et d'un potentiel non sphérique V_{NS} .

Les fonctions de base dans la méthode FP-LAPW se transforment comme des ondes planes.

Il est donc facile d'exploiter la symétrie d'inversion en choisissant l'origine de la maille primitive confondue avec le centre d'inversion. Avec ce choix, H et S deviennent des matrices symétriques réelles.

III.1 Le code WIEN2k :

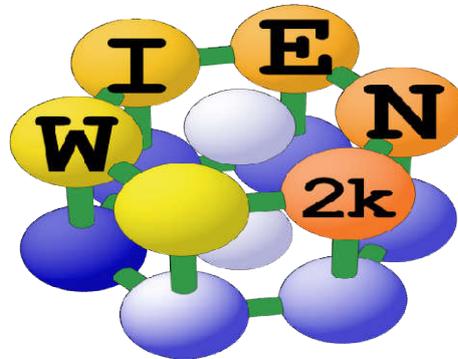


Figure II.3 Schéma du code wien2k

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

Une application réussie de la méthode *FP-LAPW* est le programme Wien, un code développé par *Blaha, Schwarz et Luitz* [26]. Il a été appliqué avec succès pour le gradient du champ électrique [27,28], les systèmes supraconducteurs à haute température [29], les minéraux [30], les surfaces des métaux de transition [31], les oxydes non ferromagnétiques [32] et même les molécules [33].

Wien2k [26] consiste en différents programmes indépendants qui sont liés par le C-SHEL SCRIPT.

L'obtention des propriétés physiques d'un matériau donné avec Wien2k nécessite trois grandes étapes de calcul, que nous allons détailler dans cette section : l'initialisation, le calcul auto-cohérent de la densité et finalement le calcul des propriétés physiques.

III.1.1 Initialisation

Après avoir rentré dans un fichier de données la structure du cristal étudié, l'étape d'initialisation fait intervenir cinq programmes qui s'exécutent successivement. Elle permet de réunir l'ensemble des données nécessaires au calcul auto-cohérent :

- NN : C'est un programme qui donne les distances entre les plus proches voisins

Chapitre II :méthode de calcules

qui aide à déterminer le rayon atomique de la sphère.

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

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

➤ **KGEN** : Génère la grille de points *k* dans la partie irréductible de la première zone de BRILLOUIN.

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

III.1.2 Calcul auto-cohérent

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

➤ **LAPW0** : Génère le potentiel à partir de la densité.

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

➤ **LAPW2** : Calcul les densités de valence.

➤ **LCORE** : Calcul les états du cœur et les densités.

➤ **MIXER** : Mélange la densité d'entrée et de sortie.

III.1.3 Calcul des propriétés :

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

➤ **OPTIMISE** : Détermine l'énergie totale en fonction du volume qui sert à calculer le paramètre du réseau, le module de compressibilité et sa dérivée.

➤ **TETRA** : Calcule la densité d'état totale et partielle.

➤ **SPAGHETTI** : Calcule la structure de bande en utilisant les valeurs propres générées par *LAPW1*.

➤ **OPTIC** : Calcule les propriétés optiques.

➤ **XSPEC** : Calcul les structures des spectres d'absorption et émission des rayons X. Les différents processus de calcul sont illustrés sur le diagramme de la fig. II.4

Chapitre II : méthode de calculs

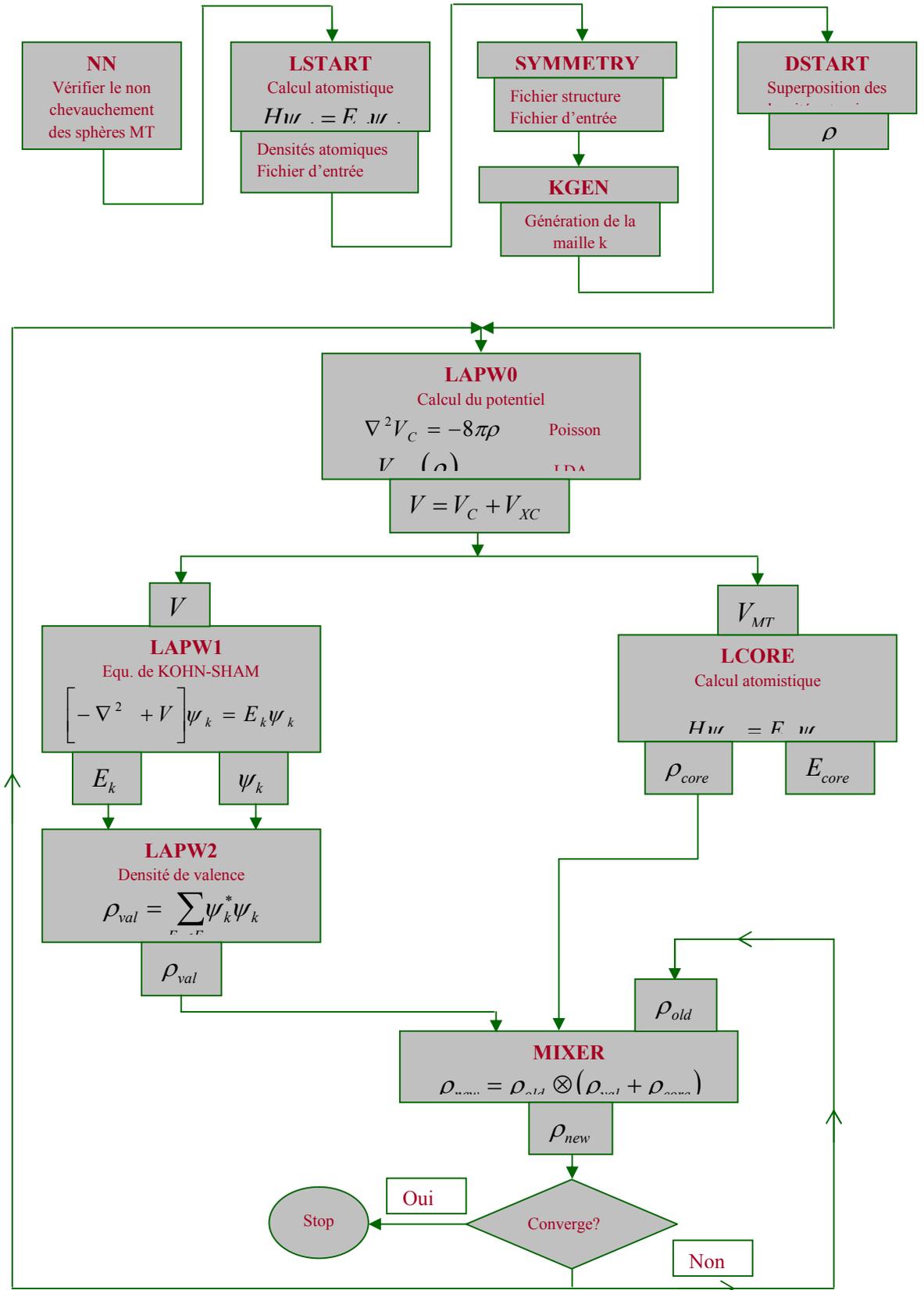


Figure II.4 : Organisation des programmes dans Wien2k.

Chapitre II :méthode de calcules

Référence :

- [01] F. Bloch, Z. Phys. 52, 555(1928).
- [02] J.C. Slater, « Quantum Theory of Molecules and Solids », V2, Ch. 8 (1965).
- [03] C. Herring, Phys. Rev. 57, 1169 (1940).
- [04] J.C. Slater, Phys. Rev. 51, 846 (1937).
- [05] O.K. Andersen, Phys. Rev. B 12, 3060 (1975).
- [6]: O. K. Andersen, Phys.Rev.B 12,3060 (1975).
- [7]: D. Koelling and G. O.Abrman,J.Phys.F 5, 2041 (1975).
- [08] T. Takeda and J. Kubler, J. Phys. F 5, 661 (1979).
- [09] Wentzcovitch R.M Cohen M.L and lam P.K 1987 *Phys.Rev B* 36 6058.
- [10] O.K. Andersen, Phys. Rev. B 12, (1975) 3060.
- [11] D. J. Singh, Phys. Rev. B 44, (1991) 7451.
- [12] S. Goedecker and K. Maschke, Phys. Rev. B 42, (1990) 8858.
- [13] D. J. Singh and H. Krakauer, Phys. Rev. B 43, (1991) 1441.
- [14] D. J. Singh, K Schwarz and P. Blaha, Phys. Rev. B 46, (1992) 5849.
- [15]: D.D. Koelling and B.N. Harmon, J. Phys. C 10,3107 (1977).
- [16]: F. Rosicky, P.Weinberg and F. Mark, J. Phys. B 9, 2971 (1976).
- [17]: J.H. Wood and A.M. Boring, Phys. Rev. B18, 2701 (1978).
- [18]: T. Takeda, J. Phys. F 9, 81 5 (1979).
- [19]: A.H. Macdonald, W.E. Pickett and D.D. Koelling, J. Phys. C 13,2675 (1980).
- [20]: D.R. Hamann, Phys. Rev. Lett. 42,662 (1979).
- [21]: M. Weinert, J. Math. Phys. 22, 2433 (1981).
- [22]: R.C. Singleton, IEEE Trans. Audio Electroacoust. AU-17, 93 (1969).
- [23]: A.D. McLaren, Math. Comp. 17, 361 (1963).
- [24]: L.F. Mattheiss and D.R. Hamann, Phys. Rev. B 33, 823 (1986).
- [25]: W. Kohn, Phys. Rev. 74, 1763 (1948).
- [26] P. Blaha and K. Schwarz, and J. Luitz, WIEN97 (Technical University, Vienna, 1997).
- [27] P. Blaha and K. Schwarz, Hyperf. Interact. 52, 153 (1989).

Conclusion Générale

Conclusion Générale

Conclusion Générale :

Le but de ce travail est l'étude des propriétés structurales, électroniques et les propriétés optiques du composé fluoro-perovskite BaKF_3 et BaRbF_3

Le dispositif employé pour réaliser cette étude est la méthode des ondes planes augmentées linéarisées (FP-LAPW) telle que mise en œuvre dans le code Wien2k dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT). Nous avons utilisé l'approximation de gradient généralisée (GGA) et l'approximation de densité locale (LDA) comme potentiel de corrélation d'échange. Nous avons vérifié à travers les calculs des propriétés de l'état fondamental de ces matériaux, les paramètres de réseau d'équilibre et les modules de compressibilité, sont bien décrits par les différentes approximations appliquées dans cette étude (l'approximation de la densité locale de Perdew-Wang LDA, l'approximation de gradient généralisé de PerdewBurke-Ernzerhof PBE-GGA)

Les valeurs calculées des paramètres de réseau d'équilibres, des modules de compressibilité et leurs premières dérivées pour les composés BaKF_3 et BaRbF_3 sont trouvés en bon accord avec ceux calculés par d'autres techniques théoriques.

Toutes les propriétés électroniques calculées par les différentes approximations sont pratiquement similaires. A partir des calculs de la densité de charge, on a observé un transfert de charge vers les atomes des Fluor

Dans cette étude nous avons aussi calculé les densités d'état partielles et totales et les structures de bande des matériaux avec et sans caractère. Une grande ressemblance topologique entre les différentes structures de bande pour les deux matériaux.

Les densités de charge, les densités d'état et les structures de bande des ternaire sont examinées pour différentes concentrations. Dans tous les cas étudiés, on a convergé à un gap direct(Γ - Γ).

On sait que les propriétés optiques d'un matériau sont très importantes du point de vu optoélectronique, pour cela une étude qualitative de la fonction diélectrique, l'indice de réfraction et la réflectivité a été présentée. Nous avons aussi identifié l'origine microscopique des principaux comportements des spectres optiques dans les ternaire choisis dans cette étude. Nos résultats sont trouvés en bon accord avec ceux des calculs de la structure de bande et de l'expérience.

Notre calcul présente de nouveaux résultats des propriétés structurales, électroniques et optiques de ces matériaux en utilisant l'approche APW+lo. Ces résultats montrent l'importance fondamentale de la nature de la liaison chimique pour déterminer les propriétés physiques de ces matériaux.

Conclusion Générale

Notre étude reste une partie des grands efforts théoriques pour explorer les différentes propriétés physiques des matériaux à base du fluor .