

République Algérienne Démocratique et populaire
Ministère de l'enseignement supérieur et de recherche scientifique

UNIVERSITE DJILLALI LIABES

FACULTE DES SCIENCES

SIDI BEL ABBES

THESE

Présentée par

Benmhidi Hafida

Pour obtenir le diplôme de doctorat

Spécialité : physique

Option : Sciences des matériaux

Intitulé

**Étude du premier Principe sur les propriétés
électroniques, mécaniques et de transport des fluors
pérovskites LiXF_3 ($\text{X}=\text{Be, Ba, Ca, Mg, Sr}$).**

Thèse Soutenue le 2018

Devant le jury composé de :

Président Rached Djamel

Examineurs Rached Habib

Benkhattou Nour-Eddine

Boualem

Benttahir Nour-Eddine

Nasri Djillali

Directeur de thèses

Membre invité

REMERCIEMENTS

Ce travail a été effectué au Laboratoire d'Etudes des.....Matière Solide Département de Physique, Faculté des Sciences, université Djillali Liabes de Sidi Bel Abbes.

Je tiens tout particulièrement à remercier mon encadreur Monsieur Djamel Rached Professeur à l'université de Sidi Bel Abbes pour m'avoir accueilli dans son équipe, et avoir encadré ce travail, et qui m'a beaucoup soutenu durant ces années de recherche.

Je suis profondément reconnaissant à Monsieur Hocine MERADJI, Professeur à l'université d'Annaba qui a accepté de présider le jury de cette thèse.

J'adresse aussi mes chaleureux remerciements à Monsieur Badis BENNECER, Professeur à l'université de Guelma ; à Monsieur Sebti GHEMID, Maître de conférences à l'université d'Annaba ; à Madame Sacia DJEROUD, Maître de conférences à l'université de Guelma, et à Monsieur Abderrachid BECHIRI, Maître de conférences à Université de Tébessa pour avoir accepté d'être des examinateurs de ma thèse, qu'ils trouvent ici l'expression de mon profond respect.

Enfin, je remercie infiniment tous ceux qui m'ont aidé de près ou de loin durant la réalisation de ce travail et en particulier les membres de notre équipe de recherche.

Dédicace

Je dédie ce travail

A ma mère et à mon père

A mes frères et à ma sœur

A mes enfants et mon époux

A toute ma famille

A tous ceux qui me sont chers

Nomenclature

Abréviations les plus couramment utilisées :

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

LDA : Approximation de la densité locale (*Local Density Approximation*)

GGA : Approximation du gradient généralisé (*Generalized Gradient Approximation*)

B₀ : Module de compressibilité (*Bulk modulus*)

B' : Dérivée par rapport à la pression du module de compressibilité

E_F : Energie de Fermi (*Fermi energy*)

E_g : Bande interdite (*Energy band gap*)

DOS : Densité d'états (*Density of states*)

TDOS/PDOS : Densité d'états totale/partielle (*Total/Partial density of states*)

G : Module de cisaillement (*Shear modulus*)

G_v : Le module de cisaillement de Voigt

G_R : Le module de cisaillement de Reuss

E : Module de Young (*Young Modulus*)

ν : Le coefficient de Poisson

C_{ijkl} : Tenseur des constantes élastiques

A : Le module de cisaillement

β: La compressibilité

v_m : la vitesse d'onde élastique moyenne

θ_D : La température de Debye

v_l: La vitesse longitudinale

v_t: La vitesse transversale

Nomenclature

Liste des Figures

Figure	Titre	Page
I-1	le cycle self consistant dans le calcul de la fonctionnelle de densité.	17
I-2	Comparaison des fonctions de Hankel standard et lisse Pour des grands rayons les fonctions lisses et standards coïncident	25
I-3	La construction de la base améliorée de la fonction lissée de Hankel. Pour le potentiel constant V_0 , la solution de l'équation de Schrödinger radiale Ψ_0 est une fonction de Hankel standard avec une singularité à l'origine.	28
I-4	une représentation qualitative des fonctions de base LMTO et LAPW.	38
II-1	Modèle de structure d'une pérovskite idéale.	53
II-2	Maille élémentaire de la structure pérovskite ABX_3 .	54
II-3	Arrangement des octaèdres dans la maille de la pérovskite idéale $BaLiF_3$.	55
II-4	Schéma de principe de la méthode Czochralski	58
II-5	Monocristaux de $KMgF_3$ (a) et $BaLiF_3$ (b) élaborés par la méthode Czochralski.	59
III-1	Réseau cristallin de la structure pérovskite idéale et ses projections selon différents axes.	63
III.2	La première zone de Brillouin d'un réseau cubique simple.	64
III-3	La structure cristalline du composé $LiBeF_3$	64
III.4	la variation de l'énergie totale en fonction du volume du composé $LiBeF_3$	65

Liste des Figures

III.5	la variation de l'énergie totale en fonction du volume du composé LiMgF_3	66
III.6	la variation de l'énergie totale en fonction du volume du composé LiCaF_3	66
III.7	la variation de l'énergie totale en fonction du volume du composé LiSrF_3 .	66
III.8	la variation de l'énergie totale en fonction du volume du composé LiBaF_3 .	67
III.9	Les structures de bandes des composés LiBeF_3 , LiMgF_3 , LiCaF_3 , LiSrF_3 , LiBaF_3 respectivement en utilisant la LDA.	71
III.10	Structure de bande et densité d'états totale du composé LiBeF_3 en utilisant la LDA.	74
III.11	Densité d'états partielle du composé LiBeF_3 en utilisant la LDA.	74
III.12	Structure de bande et densité d'états totale du composé LiCaF_3 en utilisant la LDA.	74
III.13	Densité d'états partielle du composé LiCaF_3 en utilisant la LDA.	75
III.14	densité d'états totale du composé LiSrF_3 en utilisant la LDA.	75
III.15	Densité d'états partielle du composé LiSrF_3 en utilisant la LDA.	76
III.16	densité d'états totale du composé LiMgF_3 en utilisant la LDA.	76
III.17	Densité d'états partielle du composé LiMgF_3 en utilisant la LDA.	77
III.18	densité d'états totale du composé LiBaF_3 en utilisant la LDA.	77
III.19	Densité d'états partielle du composé LiBaF_3 en utilisant la LDA.	78

Liste des Figures

III.20	variation des gaps énergétiques (R-X, R-M, R- Γ and R-R) en fonction du volume pour LiBeF ₃ .	81
III.21	variation des gaps énergétiques (R-X, R-M, R- Γ and R-R) en fonction du volume pour CaLiF ₃ .	81
III.22	variation des gaps énergétiques (R-X, R-M, R- Γ and R-R) en fonction du volume pour LiSrF ₃ .	81
III.23	variation des gaps énergétiques (R-X, R-M, R- Γ and R-R) en fonction du volume pour LiMgF ₃ .	82
III.24	variation des gaps énergétiques (R-X, R-M, R- Γ and R-R) en fonction du volume pour LiBaF ₃ .	82
III.25	Variation de la largeur de la bande de valence en fonction de la pression du composé LiCaF ₃ .	83
III.26	Variation de la largeur de la bande de valence en fonction de la pression du composé LiSrF ₃ .	83
III.27	Variation de la largeur de la bande de valence en fonction de la pression du composé LiBeF ₃ .	83
III.28	Variation de la largeur de la bande de valence en fonction de la pression du composé LiMgF ₃ .	83
III.29	Variation de la largeur de la bande de valence en fonction de la pression du composé LiBaF ₃ .	83

Liste des tableaux

Tableau	Titre	Page
I.1	Evolution des structures cristallines en fonction de la valeur du facteur de tolérance.	56
III.1	Paramètres structuraux à l'équilibre (paramètre du réseau a_0 (a.u)), module de compressibilité B et sa dérivée B' (GPa) pour les composés LiBeF_3 .	67
III.2	Paramètres structuraux à l'équilibre (paramètre du réseau a_0 (a.u)), module de compressibilité B et sa dérivée B' (GPa) pour les composés LiCaF_3 .	67
III.3	Paramètres structuraux à l'équilibre (paramètre du réseau a_0 (a.u)), module de compressibilité B et sa dérivée B' (GPa) pour les composés LiSrF_3 .	68
III.4	Paramètres structuraux à l'équilibre (paramètre du réseau a_0 (a.u)), module de compressibilité B et sa dérivée B' (GPa) pour les composés LiMgF_3 .	68
III.5	Paramètres structuraux à l'équilibre (paramètre du réseau a_0 (a.u)), module de compressibilité B et sa dérivée B' (GPa) pour les composés LiBaF_3 .	68
III.6	Les valeurs théoriques des différents gaps du composé LiBeF_3	72
III.7	Les valeurs théoriques des différents gaps du composé LiCaF_3	72
III.8	Les valeurs théoriques des différents gaps du composé LiSrF_3	72
III.9	Les valeurs théoriques des différents gaps du composé LiMgF_3	72
III.10	Les valeurs théoriques des différents gaps du composé LiBaF_3	72

Liste des tableaux

III.11	Les valeurs des coefficients quadratiques de la pression pour les plus importants gaps énergétiques dans le LiBeF ₃ .	79
III.12	Les valeurs des coefficients quadratiques de la pression pour les plus importants gaps énergétiques dans le LiCaF ₃ .	79
III.13	Les valeurs des coefficients quadratiques de la pression pour les plus importants gaps énergétiques dans le LiSrF ₃ .	80
III.14	Les valeurs des coefficients quadratiques de la pression pour les plus importants gaps énergétiques dans le LiMgF ₃ .	80
III.15	Les valeurs des coefficients quadratiques de la pression pour les plus importants gaps énergétiques dans le LiBaF ₃ .	80
III.16	les valeurs calculées des constantes élastiques C_{11} , C_{12} , C_{14} (en GPa) et module de Compressibilité, $B = (1/3)(C_{11}+2C_{12})$ (en GPa) comparées aux valeurs calculées disponibles.	85
III.17	Valeurs de la compressibilité $\beta = 1/B$ (en GPa ⁻¹), l'anisotropie A , module de cisaillement G (en GPa), module de Young E (en GPa) et le coefficient de Poisson ν calculées par la LDA.	88
III.18	Valeurs calculées de densités (ρ en g/cm ³), vitesses d'ondes (v_b , v_l et v_m en m/s) et la température de Debye (θ_D en K) comparées avec d'autres calculs disponibles, pour les composés LiBeF ₃ , LiMgF ₃ , LiCaF ₃ , LiSrF ₃ , LiBaF ₃ .	90

Sommaire	page
Introduction générale	3 - 9
❖ Chapitre I Méthode de calcul	10
I – méthode de calcul	11
I.1 – Introduction	11
I.2 – La théorie fonctionnelle de la densité	11
I.3 – Equation de Kohn et Sham	13
I.3 – les systèmes à spin polarisé de nos matériaux	14
I.5. L’approximation de la densité locale (LDA)	15
I.6. La self-consistance dans le calcul de la DFT	16
I.7. Introduction à la méthode FP-LMTO	18
I.7.1. Introduction	18
I.7.2- Instruction de base	19
1.7.3 Fonction de base	19
I.7.3.1 Sphères Muffin-tin	21

TABLE DES MATIERES

I.7.3.2 Transformée de Fourier de la Pseudo LMTOs	22
I.7.4 Fonctions lisses de Hankel de base «Smooth Hankel fonctions»	24
I.7.4.1 Propriétés de base	24
I.7.4.2 Formalismes des fonctions de Hankel lissées	26
I.7.4.3 Les avantages des fonctions enveloppes lisses de Hankel	27
I.7.5 Intégrales analytiques de deux centres	29
I.7.6 Développement autour d'un site	30
I.7.7 Augmentation dans la méthode	31
I.7.8 Matrices du chevauchement et Hamiltonien (partie-MD)	32
I.7.9 La contribution d'échange et de corrélation	32
I.7.10 Les fonctions d'ondes	33
I.7.11 Calcul de la densité de charge	34
I.7.12 Harmoniques sphériques	34
I.7.13 Augmentation LAPW et LMTO	35
I.7.14 Avantages et inconvénients de la méthode LMTO	36
I.8 Méthode pseudo-potentiel self consistent	38

	41
	41
	41
	43
	43
	45
	46
	46
	46
	46
	46
	47
Référence	48-49-50
❖ Chapitre II Généralités sur les Fluoro- pérovskites	51
	52
II.1 Introduction	52
II.2 Structure cristallographique	

II.2.1 Description de la structure pérovskite	52
II.2.2 Conditions de stabilités de la structure pérovskite	55
II.2.3 Facteur de Goldschmidt	56
II.2.4 La structure anti pérovskite	58
II.3 Synthèse des composés fluoro-pérovskites	59
II.3.1 La méthode Czochralski	59
II.3.2 La méthode par réaction à l'état solide	61
Références	62
❖ CHAPITRE III Résultats et discussions	63
III. Résultats et discussions	64
III.1 Matériaux étudiés et détails de calcul	64
III.1.1 Structure pérovskite et matériaux étudiés	64
III.2 Détails de calcul	68
III. 2.1. Etude des propriétés structurales	68
III.2 .2. Etude des propriétés électroniques	75
III.2 .2.1. Structure de bandes	75
III.2 .3.2.Densités d'états totaux et partiels (DOS)	83

TABLE DES MATIERES

III.2 .3.3. Effet de la pression sur les propriétés électroniques	91
III.2.2 Etude des propriétés élastiques	97
III.2.2 -1 Les constantes et les modules élastiques	97
III.2.2 -2 La température de Debye	107
Référence	111-112

RESUME

Nous avons effectué une étude théorique en utilisant la méthode LMTO (Linear muffintin orbital). Le potentiel self-consistent utilisé dans cette méthode est basé sur l'approximation LDA pour déterminer les propriétés structurales, électroniques, élastiques et des composés fluoro-pérovskites de type ABF_3 ($A=Li$), et ($B =Be, Mg, Sr, Ca, Ba$). Le potentiel d'échange-corrélation est traité par l'approximation de la densité locale (LDA).

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 $LiCaF_3$, $LiBeF_3$, $LiMgF_3$ ont un gap indirect ($R-\Gamma$) et les composés $LiSrF_3$, $LiBaF_3$ ont un gap direct ($\Gamma -\Gamma$). La variation des gaps énergétiques sous l'effet de pression est presque linéaire.

Nous avons calculé aussi les propriétés élastiques de ces composés ainsi que l'effet de la pression.

ABSTRACT

We carried out a theoretical study using the LMTO (Linear muffintin orbital) method. The self-consistent potential used in this method is based on the LDA approximation to determine the structural, electronic, elastic properties and fluoroperovskite compounds of type ABF_3 ($A = \text{Li}$), and ($B = \text{Be, Mg, Sr, Ca, Ba}$). The exchange-correlation potential is treated by the local density approximation (LDA). The structural properties such as the network parameter, the compressibility module and its derivative are in good agreement with the available data.

The results obtained for the band structure and the state densities (DOS) show that the compounds LiCaF_3 , LiBeF_3 , LiMgF_3 have an indirect gap ($R-\Gamma$) and the compounds LiSrF_3 , LiBaF_3 have a direct gap ($\Gamma-\Gamma$). The variation of energy gaps under the effect of pressure is almost linear.

We also calculated the elastic properties of these compounds as well as the effect of the pressure.

INTRODUCTION GENERALE

INTRODUCTION GENERALE

INTRODUCTION GENERALE

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

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 optoélectroniques et en particulier dans le domaine ultra-violet (UV) [8].

Ainsi l'objectif de cette étude est une investigation des propriétés structurales, électroniques, élastiques et optiques des composés de type pérovskite LiBeF_3 , LiMgF_3 , LiCaF_3 , LiSrF_3 . Ces composés cristallisent dans la structure pérovskite cubique idéale dans les conditions ambiantes. Dans cette structure de type ABF_3 , 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.

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

INTRODUCTION GENERALE

de ce travail est une investigation détaillée de différentes propriétés physiques de ces matériaux qui sont très intéressants dans les applications technologiques.

Un intérêt particulier a été fait pour la détermination des constantes élastiques, Electron masse effective, les paramètres de masse effective des trous et les lacunes de la bande d'énergie et de leur volume et de la dépendance de pression sont étudiés qui ont pas été établie expérimentalement ou théoriquement.

Plusieurs méthodes théoriques peuvent être utilisées pour calculer les propriétés structurales, mécaniques, 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 couteuses ou même irréalisables à l'état actuel dans les laboratoires.

En effet, nous avons utilisé la méthode dite (FP-LMTO) (Full potential – Linearized Muffintin Orbitals), dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT). 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. On note que cette méthode de calcul n'a pas été encore utilisée pour l'étude des composés LiBeF_3 , LiMgF_3 , LiCaF_3 , LiSrF_3 . 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).

Cette thèse se compose de trois chapitres. Dans le premier nous représentons 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.

Afin de familiariser le lecteur avec les fluoropérovskites, nous présenterons dans le deuxième chapitre, la structure cristallographique des fluorures ABF_3 de manière générale ainsi que quelques méthodes de préparation des monocristaux de ces fluorures.

Le troisième chapitre est consacré aux résultats et discussions : premièrement, nous présentons la structure cristalline de nos matériaux étudiés et les détails de calcul.

INTRODUCTION GENERALE

Ensuite nous présentons nos résultats et leurs interprétations relatifs aux propriétés structurales, électroniques, élastiques et optiques des composés LiBeF_3 , LiMgF_3 , LiCaF_3 , LiSrF_3 .

Enfin une conclusion générale résumant nos résultats et les perspectives.

References:

- [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).
- [5] R. Hua, B. Lei, D. Xie, and C. Shi, *J. Sol. State Chem.* 175, 284 (2003).
- [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).

INTRODUCTION GENERALE

Chapitre I

Méthode de

calcul

I – méthode de calcul :

I.1 – Introduction :

La méthode de calcul utilisée dans notre travail est la méthode LMTO (Linear muffintin orbital). Le potentiel self-consistent utilisé dans cette méthode est basé sur l'approximation du gradient généralisé (GGA) pour le calcul de l'énergie d'échange et de corrélation utilisé dans la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT). Ces approximations sont standards et sont largement utilisées comme approche pour l'étude des propriétés électriques des matériaux. L'objectif le plus important de la physique c'est la description des systèmes à plusieurs particules. Les solutions analytiques de l'équation de Schrödinger sont possibles à quelques systèmes très simples, et numériquement des solutions exactes peuvent être trouvées pour un nombre restreint d'atomes et de molécules. Cependant, la plupart des cas, tels que la réaction des surfaces, les interactions électron-électron dans les solides exigent l'utilisation du modèle Hamiltonien ou des arrangements de calcul informatique simplifiés.

Le progrès récent dans le calcul de la structure électronique des atomes, molécules et des solides a montré que nous sommes en mesure de pouvoir prévoir les propriétés physiques et chimiques des systèmes à plusieurs particules avec fiabilité et sans calcul excessif. Parmi les arrangements qui fournissent des informations utiles sur des systèmes continus, c'est le formalisme de la théorie fonctionnelle de la densité (DFT), que nous allons le décrire dans cette section. Nous précisons, en particulier, le but de simplifier la résolution de l'équation caractéristique du système à plusieurs particules. Dans ce sens, le développement de la théorie fonctionnelle de la densité (DFT) couplée à l'approximation de la densité locale (LDA) a été mis en évidence pour résoudre les systèmes qui peuvent contenir plusieurs atomes par cellule unitaire.

I.2 – La théorie fonctionnelle de la densité :

La théorie fonctionnelle de la densité est proposée par Hohenberg et Kohn [1].son principe considère que chaque état possédant une énergie totale E d'un système d'électrons en interaction dans un potentiel extérieur est représenté comme une fonctionnelle de la densité électronique de l'état fondamental $n(r)$, $E = E[n(r)]$.

Cette considération nous guide vers le théorème de Hohenberg et Kohn [1] qui est la base de la théorie fonctionnelle de la densité. Ce théorème montre que la vraie densité de l'état fondamental n'est autre que la densité qui minimise l'énergie $E[n(\mathbf{r})]$ et toutes les autres propriétés sont fonctionnelles de la densité de l'état fondamental. L'énergie totale s'écrit :

$$E = E[n(\mathbf{r})] = F[n(\mathbf{r})] + \int V(\mathbf{r})n(\mathbf{r})d^3r \quad (1.1)$$

Où $V(\mathbf{r})$ est le potentiel extérieur, $F[n(\mathbf{r})]$ est la fonctionnelle de Hohenberg et Kohn, cette dernière est une fonction universelle de la densité électronique $n(\mathbf{r})$ et ne dépend pas du potentiel extérieur. Elle est valable pour l'atome, molécule et solide. Les différentes interactions présentes dans la fonctionnelle seront disponibles que si la fonctionnelle de Kohn et Sham est connue. D'après Kohn et Sham [2] la fonctionnelle $F[n(\mathbf{r})]$ s'écrit la forme suivante :

$$F[n(\mathbf{r})] = T[n(\mathbf{r})] + V_{e-e}[n(\mathbf{r})] \quad (1.2)$$

Avec $T[n(\mathbf{r})]$ représente l'énergie cinétique et $V_{e-e}[n(\mathbf{r})]$ le potentiel d'interaction électron-électron.

Si nous avons un ensemble d'électrons non interagissant dans un potentiel complexe avec la même densité $n(\mathbf{r})$ alors,

$$E[n(\mathbf{r})] = T^{\text{non-int}}[n(\mathbf{r})] + J[n(\mathbf{r})] + E_{xc}[n(\mathbf{r})] + \int V_{ext}(\mathbf{r})n(\mathbf{r})d^3r \quad (1.3)$$

J : l'énergie d'interaction de Coulomb classique, son expression est :

$$J[n(\mathbf{r})] = \frac{1}{2} \iint \frac{n(\mathbf{r})n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} d^3r d^3r' \quad (1.4)$$

$$B_0 = \left(\frac{\partial^2 E}{\partial V^2} \right)$$

$T^{\text{non-int}}[n(\mathbf{r})]$: l'énergie du système non interagissant elle est donnée par,

$$T^{\text{non-int}}[n(\mathbf{r})] = \frac{1}{2} \sum_I |\nabla \psi_i|^2 \quad (1.5)$$

Avec $\int V_{ext}(\mathbf{r})n(\mathbf{r})d^3r$ est l'énergie potentielle d'interaction avec le champ extérieur. L'énergie d'échange et de corrélation E_{xc} pour tout le volume est exprimée par :

$$E_{xc}^{LDA}[n(r)] = \int \epsilon_{xc}^{LDA} n(r) d^3r \quad (1.6)$$

Le terme d'échange et de corrélation résulte de l'interaction électron -électron. Cette interaction est de nature électrostatique (coulombienne) et traduit la répulsion entre les électrons. Donc pour résoudre ce problème, on suppose que les électrons ont des configurations spatiales distinctes, ce qui diminue leurs énergies d'interaction.

La connaissance du terme d'échange et corrélation est alors nécessaire pour la résolution du système électronique. Puisque $E[n(r)]$ n'est pas connu exactement, on fait appel alors à l'approximation de la densité locale.

I.3 – Equation de Kohn et Sham :

D'après Kohn et Sham [2], la résolution de l'équation de Schrödinger pour une seule particule s'écrit comme suit :

$$\left[\frac{\hbar^2 \nabla^2}{2m} + V(r) + V_H(r) + V_{xc}(r) \right] \psi(r) = \epsilon_i \psi_{i_i}(r) \quad (1.7)$$

Avec :

- n_i : le nombre d'occupation.
- E_i : la valeur propre d'un seul électron dans l'état i .
- ψ_i : la fonction propre d'un seul électron dans l'état i .
- $V(r)$: le potentiel de Coulomb.
- $V_H(r)$: le potentiel électrique de Hartree qui est exprimé par :

$$V_H(r) = \frac{e^2}{2} \int \frac{n(r)n(r')}{|r-r'|} d^3r d^3r' \quad (1.8)$$

$V_{xc}[n(r)]$: le potentiel d'échange et de corrélation obtenu par la simple dérivée de l'énergie d'échange et de corrélation par rapport à la densité électrique :

$$V_{xc}(r) = \frac{\partial E_{xc}[n(r)]}{\partial n(r)} \quad (1.9)$$

Comme chaque électron subit l'effet du potentiel effectif créé par tous les autres électrons, les équations de Kohn et Sham deviennent :

$$H\psi_i = \left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V_{eff}(r) \right] \psi_i(r) = \varepsilon_i \psi_i \quad (1.10)$$

I.3 – les systèmes à spin polarisé de nos matériaux

Dans le cas de la DFT généralisée pour les systèmes de polarisation de spin, la densité de charge est composée de deux types de densités, $n\uparrow(r)$ (up) et $n\downarrow(r)$ (down) :

$$n(r) = n\uparrow(r) + n\downarrow(r) \quad (1.11)$$

Dans le cas du théorème générale de Hohenberg-Kohn, l'état fondamental se base sur une fonctionnelle de deux densités de spin comme suit :

$$E = E[n\uparrow(r), n\downarrow(r)] \quad (1.12)$$

L'énergie peut être décomposée comme dans l'équation suivante :

$$E[n(r)] = T_S[n(r)] + E_{ei}[n(r)] + E_H[n(r)] + E_{ii}[n(r)] + E_{xc}[n(r)] \quad (1.13)$$

Avec

- $T_S[n(r)]$ l'énergie cinétique d'une particule unique.
- $E_{ei}[n(r)]$ l'énergie d'interaction électronique (de nature coulombienne).
- $E_H[n(r)]$ l'énergie Hartree.
- $E_{ii}[n(r)]$ l'énergie d'interaction ion-ion.
- $E_{xc}[n(r)]$ l'énergie d'échange et de corrélation.

Les termes coulombiens deviennent fonctionnelles de la densité totale, par contre T_S et E_{xc} deviennent fonctionnelles de deux types de densités :

$$E[n\uparrow(r), n\downarrow(r)] = (T_S + E_{xc})[n\uparrow(r), n\downarrow(r)] + (E_{ei} + E_H + E_{ii})[n(r)] \quad (1.14)$$

Ainsi l'équation de Schrödinger peut s'écrire :

$$[T + V_{ei}(r) + V_H(r) + V_{xc+\sigma}(r)] \phi_{i\sigma}(r) = \varepsilon_{i\sigma} \phi_{i\sigma}(r) \quad (1.15)$$

σ est l'indice de spin et,

$$n_\sigma(r) = \sum_{occ} \phi_{i\sigma}^*(r) \phi_{i\sigma}(r) \quad (1.16)$$

Le potentiel d'échange et de corrélation est donné par la relation suivante :

$$V_{xc,\sigma}(r) = \frac{\delta E_{xc}(n\uparrow, n\downarrow)}{\delta n_{\sigma}(r)} \quad (1.17)$$

Avec l'énergie d'échange et de corrélation est exprimée par :

$$E_{xc}(n\uparrow, n\downarrow) = \int n(r) \varepsilon_{xc}(n\uparrow, n\downarrow) d^3r \quad (1.18)$$

Alors l'énergie totale devient :

$$E = E_{ii}[n(r)] + E_{xc}[n(r)] + \sum_{occ} \varepsilon_i - \int n(r) [V_{xc}(r) + \frac{1}{2} V_H(r)] d^3r \quad (1.19)$$

D'une façon générale, les équations de Kohn et Sham sont établies sous la forme suivante :

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V_{ee} + V_{ie} + V_{xc} \right] \phi_{i\sigma} = \varepsilon_{i\sigma} \phi_{i\sigma} \quad (1.20)$$

La décomposition de la densité électronique en deux densités ramène toujours à la même résolution de ces équations comme dans le cas de spins non polarisés.

I.5. L'approximation de la densité locale (LDA) :

L'approximation de la densité locale (LDA) est très utilisée comme moyen pour approximer l'énergie d'échange et de corrélation. Elle consiste à employer le terme d'échange et de corrélation correspondant à un gaz d'électron homogène possédant une densité locale $n(r)$ au point r . Alors l'énergie totale d'échange et de corrélation $E_{xc}[n(r)]$ pour tout le volume est exprimée par l'équation 1.6.

Avec

$$V_{xc}^{LDA}[n(r)] = \varepsilon_{xc}^{LDA}[n(r)] + n(r) \frac{\delta \varepsilon_{xc}^{LDA}[n(r)]}{\delta n(r)} \quad (1.21)$$

Où ε_{xc}^{LDA} est l'énergie d'échange et de corrélation par électron dans un gaz d'électron libre et peut être décomposée en deux contribution. Dans la LDA le terme d'échange est obtenu exactement comme suit

$$\varepsilon_{xc}^{LDA}[n(r)] = \frac{3}{4} \left(\frac{3n(r)}{\pi} \right)^{1/3} \quad (1.22)$$

On en déduit que :

$$V_x^{LDA} [n(r)] = -\left(\frac{3n(r)}{\pi}\right)^{1/3} \quad (1.23)$$

Pour le terme de la corrélation, plusieurs formules d'interpolation sont utilisées. Par exemple, l'expression de paramétrisation de Hedin-Lunqvist [3] et son extension concernant l'approximation locale spin-densité par Von Barth et Hedin qui sont basées, sur la RPA (random phase approximation) du gaz d'électron. D'autres fonctionnelles d'échanges et de corrélation sont basées sur les estimations exactes de Monte-Carlo du gaz d'électron comme celle de Ceperley et Alder [4] et paramétrisées par Perdew et Zunger [5]

Bien que l'approximation de la densité locale reste très efficace, dans certains cas on peut remarquer des insuffisances. On cite par exemple la sous-estimation du paramètre du réseau et la surestimation du module de compressibilité. Ces dernières années, une nouvelle correction a été introduite afin d'améliorer les résultats de l'approximation de la densité locale (l'ajout du gradient de la densité $\nabla n(r)$) ; c'est l'approximation du gradient généralisé (GGA) [6,7].

I.6. La self-consistance dans le calcul de la DFT :

La puissance du théorème de Hohenberg et Kohn réside dans le fait que l'énergie est variationnelle. La densité de charge est obtenue en utilisant l'équation 1.16 et la densité de charge de l'itération (i+1) se met sous la forme ;

$$n_{ent}^{i+1} = (1 - \alpha)n_{out}^{i+1} + \alpha n_{out}^i \quad (1.24)$$

α : est un paramètre. Plusieurs techniques de calcul ont été mises en évidence, parmi lesquelles on trouve la méthode de Broyden (1965) [11], figure (1.1).

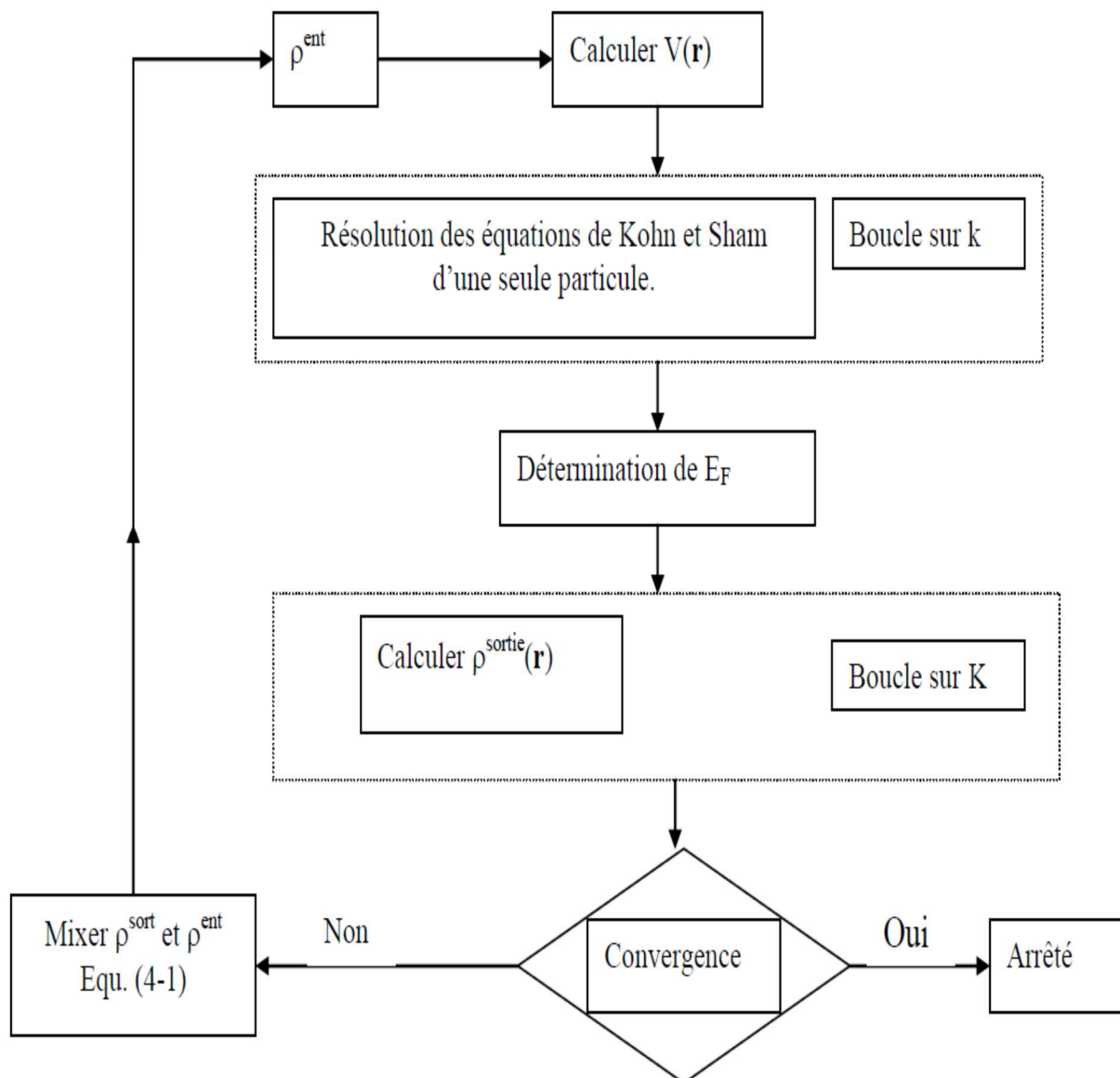


Figure 1.1 : le cycle self consistent dans le calcul de la fonctionnelle de densité.

I.7. Introduction à la méthode FP-LMTO :

I.7.1. Introduction :

La méthode linéaire des orbitales muffin-tin (LMTO) est parmi les techniques qui jouent un rôle très important pour résoudre les équations de la fonctionnelle de la densité [1] pour un système de matière condensée. Cette approche est caractérisée par deux points :

- 1- L'utilisation des fonctions de base d'atome centré qui sont définies par le moment angulaire, construites en dehors des fonctions de Hankel.
- 2- L'utilisation de l'augmentation pour introduire les détails atomiques dans les fonctions de base à proximité de chaque noyau.

De façon générale, le raisonnement de cette approche est de construire les fonctions de base qui ressemblent beaucoup aux fonctions d'ondes du début.

Pour la méthode (LMTO), l'équilibre n'a aucun doute positif si l'approximation de la sphère atomique est employée. Le potentiel d'un électron est modélisé par une superposition de potentiels sphériques à l'intérieur des sphères chevauchées. Là où cette approximation est applicable, la méthode (LMTO-ASA) est vraisemblablement le procédé le plus efficace pour résoudre les équations de la fonctionnelle de la densité à un degré d'exactitude raisonnablement élevé. Cependant, le potentiel total (full-potential) dépasse (ASA) ; ceci est dû au changement de l'énergie totale liée aux déformations des phonons et aux relaxations atomiques, surtout sur une surface ou autour d'une impureté, en plus, parce que la méthode (LMTO-ASA) n'est pas efficace dans les situations à basse symétrie. Finalement, puisque les énergies liées à de telles déformations ne sont pas faibles, la question de calcul des forces sur les atomes ne se pose même pas. Cependant les forces sont des conditions nécessaires dans les calculs. Dans l'intérêt de l'efficacité, les fonctions de base de la méthode (LMTO) sont modifiées de telle sorte que l'ensemble de base peut être plus petit et l'effort pour une intégration numérique des éléments de la matrice du potentiel est réduit. En même temps, une reformulation du procédé d'augmentation est réduite.

En même temps, une reformation du procédé d'augmentation est exigée, puisque le développement de la constante de structure ne peut être employé pour les fonctions modifiées.

Par exemple Methfessel [8] a développé la méthode (FPLMTO), en considérant un lissage des fonctions de Hankel (Augmented Smooth Hankel functions) qui jouent le rôle des fonctions enveloppe de la méthode (LMTO). Par contre, Savrasov a considéré les fonctions de Hankel avec l'introduction des transformée de Fourier pour le calcul dans les régions interstitielles.

De façon générale, ces critères sont utilisés afin d'améliorer et développer la méthode (LMTO) ; nous allons décrire ces développements et montrer la différence avec d'autres méthodes telle que la méthode (LMTO) ; nous allons décrire ces développements et montrer la différence avec d'autres méthodes telle que la méthode (FP-LAPW).

I.7.2- Instruction de base :

On suppose que l'espace cristallin est divisé en sphères d'atome centré et la région restante c'est la région interstitielle. La densité de charge et le potentiel effectif sont augmentés par des harmoniques sphériques à l'intérieur des sphères :

$$\rho_{\tau}(r_{\tau}) = \sum_L \rho_{L\tau}(r_{\tau}) i^l Y_L(r) \quad (1.25)$$

$$V_{\tau}(r_{\tau}) = \sum_L V_{L\tau}(r_{\tau}) i^l Y_L(r) \quad (1.26)$$

L'équation de Schrödinger est résolue termes du principe vibrationnel :

$$(-\nabla^2 + V - E_{k\lambda})\psi_{k\lambda} = 0 \quad (1.27)$$

$$\psi_{K\lambda}(r) = \sum_{Lk\tau} A_{Lk\tau}^{k\lambda} \chi_{Lk\tau}^k(r) \quad (1.28)$$

Et le problème de la valeur propre est

$$\sum_{Lk\tau} \langle \chi_{L'k'\tau'}^k | -\nabla^2 + V | \chi_{Lk\tau}^k \rangle - E_{k\lambda} \langle \chi_{L'k'\tau'}^k | \chi_{Lk\tau}^k \rangle A_{Lk\tau}^{k\lambda} = 0 \quad (1.29)$$

1.7.3 Fonction de base

L'espace est divisé en sphères muffin-tin non chevauchées (où légèrement chevauchées) S_R entourant chaque atome et la région restante c'est la région interstitielle. A l'intérieur des sphères, les fonctions de base sont représentées en terme de solutions numériques de l'équation de Schrödinger radiale pour la partie sphérique du potentiel multipliées par des harmoniques sphériques ainsi que leurs dérivés d'énergie prises à un certain niveau d'énergie

Dans la région interstitielle, où le potentiel est essentiellement constant, les fonctions de base sont des ondes sphériques prises des solutions de l'équation de Helmholtz :

$(-\nabla^2 - \varepsilon)f(r, \varepsilon) = 0$ avec une certaine valeur fixe de l'énergie cinétique moyenne $\varepsilon_V = k_V^2$. En particulier, dans la méthode LMTO standard utilisant l'approximation des sphères atomique (ASA), la valeur choisie de k_V^2 dans les développements de la méthode LMTO pour un potentiel de la forme arbitraire (full potentiel), plusieurs ensembles de base kappa sont normalement utilisés afin d'augmenter la liberté variationnel des fonctions de bases tandis que les développements récents d'une nouvelle technique LMTO évite ce problème.

La stratégie générale pour inclure les termes du potentiel total (full potentiel) dans le calcul est l'utilisation du principe variationnel. Quelques différentes techniques ont été développées pour tenir compte des corrections non sphériques dans le cadre de la méthode LMTO. Elles incluent les transformée de Fourier dans la région interstitielle, les développements des harmoniques sphériques à un centre dans les cellules atomique, les interpolations en termes de fonctions de Hankel aussi bien que des calculs directs de la densité de charge dans la représentation tight-binding. Dans les deux arrangements, le traitement des structures ouvertes, par exemple, la structure diamant est compliquée et les sphères interstitielles sont habituellement placées entre les sphères atomiques.

De ce fait, est développée la technique (linear-response LMTO) en utilisant la représentation des ondes planes de Fourier.

Les ondes planes partielles ou les orbitales muffin-tin sont définies dans l'espace entier :

$$x_{Lk\tau}(r_\tau) = \Phi_{Lk\tau}^H(r_\tau) \quad r_\tau < S_\tau \quad (1.30)$$

Et

$$\chi_{Lk\tau}(r_\tau) = H_{Lk\tau}(r_\tau) \quad r_\tau > S_\tau \quad (1.31)$$

Où $\Phi_{Lk\tau}^H(r_\tau)$ est construite à partir de la combinaison linéaire ϕ_v et ϕ_v^* avec la condition de l'augmentation du lissage de la sphère.

I.7.3.1 Sphères Muffin-tin

Les Fonctions de base de la méthode LMTO s'obtiennent à partir de la somme de BLOCH de ces ondes partielles :

$$x_{Lk\tau}^k(r) = \sum_R e^{ikR} \chi_{Lk\tau}(r - R - \tau) = \phi_{Lk\tau}^H(r_\tau) \delta_{\tau\tau'} - \sum_R e^{ikR} H_{Lk\tau}(r - R - \tau) \quad (I. 32)$$

L'utilisation du théorème d'addition permet d'avoir la relation suivante :

$$\sum_R e^{ikR} \chi_{Lk\tau}(r - R - \tau) = - \sum_{L'} J_{L'k\tau'}(r) \gamma_{l'\tau'} S_{L'\tau'L\tau}^k(k) \quad (1. 33)$$

Pour que les constantes de la structure $S_{L'\tau'L\tau}^k(k)$ se stabilisent et la valeur de $\gamma_{l'\tau'} \frac{1}{S_{\tau(2l+1)}}$, alors la relation 2.8 devient :

$$x_{Lk\tau}^k(r_\tau) = \phi_{Lk\tau}^H(r_\tau) \delta_{\tau\tau'} - \sum_{L'} J_{L'k\tau'}(r_\tau) \gamma_{l'\tau'} S_{L'\tau'L\tau}^k(r) \quad (1. 34)$$

L'utilisation de l'augmentation à l'intérieur de la sphère MT montre que $J_{Lk\tau}(r_\tau) \rightarrow \Phi_{Lk\tau}^J(r_\tau)$, ou $\Phi_{Lk\tau}^J(r_\tau)$ est une combinaison linéaire de ϕ_v et ϕ'_v avec la condition d'augmentation du lissage vers la sphère. Alors, les fonctions de base dans la sphère MT sont réécrites sous la forme suivante :

$$x_{Lk\tau}^k(r_\tau) = \phi_{Lk\tau}^H(r_\tau) \delta_{\tau\tau'} - \sum_{L'} \phi_{L'k\tau}(r) \gamma_{l'\tau'} S_{L'\tau'L\tau}^k(r) \quad (1. 35)$$

Dans la région interstitielle les fonctions de base sont définies comme suit :

$$x_{Lk\tau}^k(r_\tau) = H_{Lk\tau}(r_\tau) \delta_{\tau\tau'} - \sum_R J_{L'k\tau'}(r_\tau) \gamma_{l'\tau'}(r') S_{L'\tau'L\tau}^k(r) \quad (1. 36)$$

Les formules pour les fonctions radiales numériques sont :

$$\phi_{Lk\tau}^k(r_\tau) = a_{lk\tau}^H \phi_{Lk\tau}(r_\tau \cdot E_v) + b_{lk\tau}^H \phi'_{Lk\tau}(r_\tau \cdot E_v) \quad (1.37)$$

$$\phi_{Lk\tau}^J(r_\tau) = a_{lk\tau}^J \phi_{Lk\tau}(r_\tau \cdot E_v) + b_{lk\tau}^J \phi'_{Lk\tau}(r_\tau \cdot E_v) \quad (1.38)$$

Où

$$a_{lk\tau}^H = +W\{\phi'_{vLk\tau} H_{lk\tau}\} \quad (1.39)$$

$$b_{lk\tau}^H = -W\{\phi_{vLk\tau} H_{lk\tau}\} \quad (1.40)$$

$$a_{lk\tau}^J = +W\{\phi'_{vLk\tau} J_{lk\tau}\} \quad (1.41)$$

$$b_{lk\tau}^J = -W\{\phi_{vLK\tau} J_{lK\tau}\} \quad (1.42)$$

Avec $W_{f,g} = S^2(f'g - fg')$ et les coefficients a_{lKJ} et b_{lKJ} fournissent un lissage similaire avec $\phi_{lK\tau}$. Les propriétés d'ortho normalisation sont :

$$\int_0^{S_\tau} \phi_{vlk\tau}^2(r) r_\tau^2 dr_\tau = W\{\phi'_{vLK\tau} \phi_{vLK\tau}\} = 1 \quad (1.43)$$

$$\int_0^{S_\tau} \phi'_{vLK\tau}(r) \phi_{vLK\tau}(r) r_\tau^2 dr_\tau = 0 \quad (1.44)$$

I.7.3.2 Transformée de Fourier de la Pseudo LMTOs

Cette représentation sera employée pour la description des fonctions de base seulement à l'intérieur des régions interstitielles Ω_{int} . La partie divergente de la fonction de Hankel est substituée par une fonction lisse pour $r_R < S_R$. Cette fonction régulière sera notée comme \tilde{H}_{KRL} . La représentation du pseudo LMTO $|\tilde{\chi}_{KRL}^K\rangle$ sera définie dans l'espace d'après les relations suivantes :

$$\tilde{\chi}_{KRL}^K(r) = \sum_R e^{ikR} \tilde{H}_{LK\tau}(r_\tau - R) = \sum_G \tilde{\chi}_{lk\tau}(K+G) e^{i(k+G)r} \quad (1.45)$$

Cette représentation est identique avec la vraie somme dans les régions interstitielles.

La fonction de Hankel considérée est $\mathbf{H}_{KL}(\mathbf{r}) = \mathbf{H}_{LK}(\mathbf{r}) i^l Y_{lm}(\mathbf{r})$ d'énergie K^2 qui est singulière à l'origine. La transformée tridimensionnelle de Fourier de cette fonction $\mathbf{H}_{KL}(\mathbf{r})$ est connue de telle sorte qu'elle se comporte comme K^{l-2} pour des grandes valeurs de K . La partie divergente de $\mathbf{H}_{LK}(\mathbf{r})$ doit être remplacé à l'intérieur de certaines sphères par une fonction régulière mais lisse. Cette fonction est choisie afin que la transformée de Fourier converge rapidement. Dans la méthode (full-potential LMTO) de Weyrich, la fonction croissante est la fonction de Bessel \mathbf{J}_{KL} et la dérivée de son énergie \mathbf{J}_{KL} ainsi que sa dérivée radial du premier ordre sont assorties avec la fonction de Hankel à la limite de la sphère. La transformée de Fourier converge à k^{-4} , les dérivées de l'énergie $\mathbf{J}_{KL}^{(n)}$ sont incluses afin d'avoir un même lissage à la limite de la sphère jusqu'à l'ordre n . Ceci a été fait en rapport avec le problème de résolution de l'équation de Poisson. Ici la transformée de Fourier converge à la valeur $k^{-(3+n)}$ mais il y'a une augmentation de la valeur $(2l+2n+3)!!$ et ceci montre bien l'obligation d'éviter les grandes valeurs de n . la même procédure a été employée dans la méthode LMTO de Wills. Par contre S. Savrasov a utilisé une approche différente basée sur la

méthode Ewald. La même idée a été mise en application par Methfessel et Mark Schilfgaard. Au lieu de substituer la partie divergente seulement pour $r < s$, ils ont considéré la solution de l'équation :

$$(-\nabla^2 - k^2)\tilde{H}_{kl}(r) = a_l \left(\frac{r}{g}\right)^l e^{-r^2\eta^2 + K^2/\eta^2} i^l Y_{lm}(r) \quad (1.46)$$

La fonction de la partie droite de l'équation de Helmholtz est une fonction Gaussienne décroissante.

Le paramètre a_l est une constante de normalisation telle que $a_l = \sqrt{\frac{2}{\pi}} (2\eta^2)^{l+1/2} S^{2l+1} / (2l-1)!!$.

Le paramètre le plus important est η . Il est choisi de telle sorte qu'a $r > s$ la fonction gaussienne est approximativement égale à zéro et η dépend de 1 ainsi que du rayon de la sphère s ; La solution $\mathbf{K}_{KL}(\mathbf{r})$ est ainsi la fonction de Hankel pour une grande valeur de r , c'est une fonction régulière pour une petite valeur de r et elle est lisse ainsi que ces dérivées radiales quelque soit r . La fonction $\mathbf{H}_{KL}(\mathbf{r})$ peut être calculée suivant l'erreur comme un contour d'intégrale :

$$\tilde{H}_{KL}(r) = \frac{(2s)^{l+1}}{\sqrt{\pi}(2l-1)!!} r^l \int_0^\eta \xi^{2l} e^{-r^2\xi^2 + K^2/4\xi^2} d\xi \quad (1.47)$$

Quand $\eta \rightarrow \infty$ l'intégrale est connue comme l'intégrale de Hankel. Le résultat le plus important est la transformée de Fourier $\mathbf{H}_{KL}(\mathbf{r})$ qui décroît exponentiellement.

Son équation est donnée par :

$$\tilde{H}_{KL}(r) = \frac{2 s^{l+1}}{\pi(2l-1)!!} r^l \int_0^\infty k^2 dk j_l(kr) \frac{k^l e^{(k^2 - K^2)/4\eta^2}}{k^2 - K^2} \quad (1.48)$$

le pseudo LMTO $\tilde{\chi}_{kRl}(r)$ sont les ondes de Bloch du vecteur d'onde \mathbf{K} , les coefficients de Fourier $\tilde{\chi}_{kRl}(k + G)$ sont donnés par :

$$\tilde{\chi}_{kRl}(k + G) = \frac{4\pi S_R^{l+1} |k+G|^l}{\Omega_c(2l-1)!! |k+G|^2 - k^2} e^{(k^2 - |k+G|^2)/4\eta_R^2} Y_L(k + G) e^{-(k+G)R} \quad (1.49)$$

Où Ω_c est le volume de la cellule d'unité. Dans les calculs pratiques, le paramètre η_{RI} peut être choisi à partir du rapport entre la fonction de Hankel à la sphère et la solution, c'est à dire $\frac{\tilde{H}_{kl}(s_R)}{\tilde{H}_{kl}(s_R)} = 1 + \delta$, l'erreur $|\delta|$ est prise pour ne pas dépasser la valeur 0.03 qui entraîne le nombre d'ondes planes par variant entre 150 et 250 quand $l=2$, nécessaire pour la convergence. Pour les orbitales s et p ce nombre est de 2-3 fois plus petit.

Le potentiel d'échange et de corrélation est déterminé en utilisant la transformée de Fourier rapide et les éléments de la matrice du potentiel interstitiel sont explicitement évalués.

I.7.4 Fonctions lisses de Hankel de base «Smooth Hankel fonctions»

Les fonctions enveloppe de la méthode LMTO standard est une fonction de Hankel de paramètre d'énergie est (habituellement) nul ou négative multiplié par une harmonique sphérique. Cette fonction est désignée comme «fonction de Hankel du solide». LA résolution de l'équation de Schrödinger pour un potentiel constant, décroît exponentiellement à des grandes distances si le paramètre est négatif multiplié par une harmonique et a singularité à l'emplacement où il est centré. L'essentiel de la modification c'est d'enlever la singularité. La fonction de Hankel est lisse et analytique dans toutes les parties l'espace. Quand une telle fonction est utilisée pour construire la base, les paramètres peuvent (où doivent) être choisis de sorte que les fonctions deviennent des variantes non lisses en dehors de la sphère atomique centrale. Ceci accélère le calcul pour deux raisons :

- 1- La base peut être plus petite
- 2- L'intégral numérique peut être fait en utilisant une maille plus brute.

I.7.4.1 Propriétés de base

Dans le contexte de l'établissement ou du fonctionnement du calcul, l'information appropriée au sujet des fonctions lissées Hankel [14,15] peut être prise de la figure (1.2) Pour des grands rayons, la fonction lissée à chaque moment angulaire est égale à la fonction de Hankel standard correspondante, qui montre une décroissance exponentielle proportionnelle à $\exp(-ikr)$, spécifiée par le paramètre d'énergie négatif $\epsilon=-k^2$.

Pour des petits rayons, la fonction est courbée et le dépasse graduellement jusqu'à ce qu'elle approche finalement r^l près de $r=0$. Une fois multiplier par l'harmonique $Y_L(r)$, le

résultat est analytique dans toutes les parties de l'espace. De même importance est R_{sm} , désigné comme le rayon lisse associé à la fonction. Il s'avère que la fonction standard de Hankel et sa variante lisse sont égales où le gaussien $\exp(-r^2/R_{sm}^2)$ est négligeable, c'est à dire pour $r > 3R_{sm}$, quand R_{sm} est croissant, la déviation à partir de la fonction standard commence à une grande valeur de r et la fonction résultante est fortement lissée.

Spécifiquement, les valeurs près de $r=0$ deviennent petites. De façon générale, deux paramètres distincts déterminent la forme de chaque fonction. L'énergie donne une décroissance à des grands rayons, et le rayon lissé détermine comment le fonction est fortement lissée. Pour optimiser la base pour un type d'atome donné, les deux paramètres devraient être ajustés. Comme un ensemble de base, ces fonctions combinent plusieurs avantages des fonctions de Hankel et gaussiennes. Grâce au comportement de la fonction d'onde exponentielle à de grande valeur de r , leurs utilisations montrent que les calculs sont plus stables que ceux qui emploient les fonctions gaussiennes. Près de l'origine, elle a une forme non singulière lissée. Plusieurs quantités importantes peuvent être évaluées analytiquement pour ces fonctions.

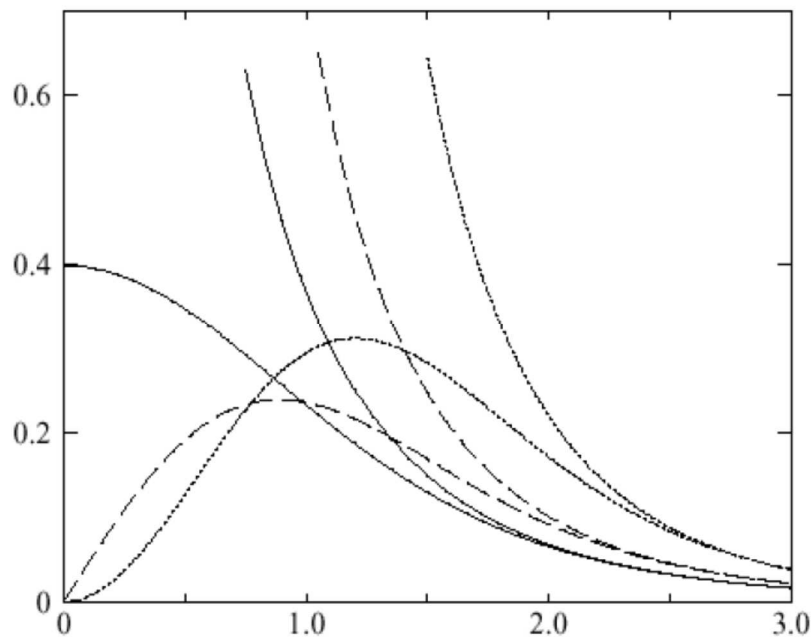


Figure 1.2 : Comparaison des fonctions de Hankel standard et lisse pour $l=0$ (lignes continues), $l=1$ (tiret) et $l=2$ (lignes pointillées). L'énergie $\epsilon=-1$ et le rayon lisse $R_{sm}=1.0$. Pour des grands rayons les fonctions lisses et standards coïncident. Près de l'origine, la fonction lisse se comporte comme r^l tandis que la fonction standard a une singularité proportionnelle à $1/r^{l+1}$.

I.7.4.2 Formalismes des fonctions de Hankel lissées

Les fonctions de Hankel lissées sont définies de la manière suivante.

La fonction de Hankel habituellement pour le moment angulaire nulle est $h_0(r)=e^{-kr}/r$ où k définit la décroissance à des grands rayons. Comme une fonction de $r=r$ dans l'espace tridimensionnel, h_0 satisfait l'équation :

$$(\Delta + \varepsilon) h_0(r) = -4\pi\delta(r) \quad (1.50)$$

Où $\varepsilon = -k^2$ est l'énergie liée à la fonction, la valeur est toujours prise pour être négative. Ainsi, la valeur $\Delta + \varepsilon$ appliquée à h_0 est partout nulle excepté à $r=0$, où la fonction delta résulte une singularité $1/r$ de h_0 . Exprimée différemment, $h_0(r)$ la réponse de l'opérateur $\Delta + \varepsilon$ pour un terme de source spécifique. à savoir une fonction delta. Pour changer cette fonction standard de Hankel en fonction de Hankel lissée, la forme de la fonction de delta est infiniment pointue et en dehors prend la forme d'une gaussienne :

$$(\Delta + \varepsilon)h_0(r) = -4\pi g_0(r) \quad (1.51)$$

Une normalisation convenable est donnée par $g_0(r)=C \exp(r^2/R_{sm}^2)$, la fonction de Hankel lissée s'approche de la fonction standard pour une grande valeur de r . Pour r plus petit et atteint la rangée où $g_0(r)$ est non négligeable, la fonction se courbe plus lissement et se comporte comme une constante r^1 pour $r \rightarrow 0$. Les fonctions lissées de Hankel sont aussi utilisées pour des moments angulaires élevés afin de construire des fonctions de base des états s , p , d etc.

Ceux-ci peuvent être obtenu immédiatement en appliquant un opérateur différentiel $Y_L(-\nabla)$, défini comme suit. Polynôme harmonique sphérique $y(r)=r^L Y_L$ est un polynôme en x , y , et z par exemple $C(x^2 - y^2)$. En substituant les dérivées partielles $-\partial_x$, ∂_y , ∂_z pour x , y et z respectivement, l'opérateur recherché est obtenu d'une manière directe. L'application de cet opérateur à la fonction delta donne un dipôle, quadripôle ainsi de suite, l'appliquant aussi à $g_0(r)$ donne des courbes en dehors de la forme gaussienne. Ainsi, les fonctions lissées de Hankel d'ordre L sont $H_L(r)=Y_L(-\nabla) h_0(r)$ et satisfont l'équation différentielle :

$$(\Delta + \varepsilon)H_L = -4\pi G_L(r) = -4\pi Y_L(-\nabla)g_0(r) \quad (1.52)$$

Plusieurs quantités importantes peuvent être calculées analytiquement pour ces fonctions, par exemple l'intégral du chevauchement et la probabilité de l'énergie cinétique entre deux fonctions quelconques. Elles peuvent être également augmentées autour d'un certain point la cellule unité.

I.7.4.3 Les avantages des fonctions enveloppes lisses de Hankel

La première raison de l'utilisation des fonctions de base des fonctions lissées de Hankel c'est qu'elles peuvent réduire la taille de l'ensemble de base, conduisant à un gain substantiel dans l'efficacité.

Pour montrer ceci, notez que les fonctions de base du LMTO standard ne sont pas en fait optimales comme une base pour représenter le cristal ou les fonctions d'ondes moléculaire. Le problème principal est qu'elles sont « trop raides » dans les régions interstitielles près de la sphère muffin-tin sur laquelle elles sont centrées. Ceci est illustré dans la figure (1.3), les fonctions de Hankel standard résolvant de Schrödinger pour un potentiel constant. En approchant un noyau, le potentiel réel du cristal n'est pas constant mais décroît dès que le noyau est attractif. La courbure de la d'onde est au potentiel sans l'énergie qui devient négative. La fonction d'onde est courbée en dehors de la sphère MT. En utilisant les fonctions lissées de Hankel, cette forme typique est inhérente à chaque fonction de base. Cet effet peut être apprécié en inspectant la manière dans laquelle les fonctions de base du LMTO standard sont combinées pour décrire la fonction d'onde du cristal. Généralement, ainsi que d'autres qui sont considérablement plus localisées. On utilise les Fonction lissées de Hankel comme des fonctions enveloppes qui ont un comportement correct et certaines fonctions localisées additionnelles peuvent être évitées angulaires importants. Une base triplée peut être souvent remplacée par un ensemble doublé. Des canaux moins importants tels que les états d dans un atome sp peuvent être décrits par une fonction radiale au lieu de deux. Une réduction globale par un facteur presque de deux est possible. Dans les étapes de l'ordre (N^3), le temps de calcul dans un cas optimal est divisé par huit.

Le deuxième avantage principal de l'utilisation des fonctions lissées de Hankel, au lieu des fonctions enveloppes du LMTO standard est que les éléments de la matrice pour le potentiel sont représentés selon l'équation suivante :

$$V_{ij}^{(IR)} = \int_{IR} H_i^*(r)V(r)H_j(r)dr \quad (1.53)$$

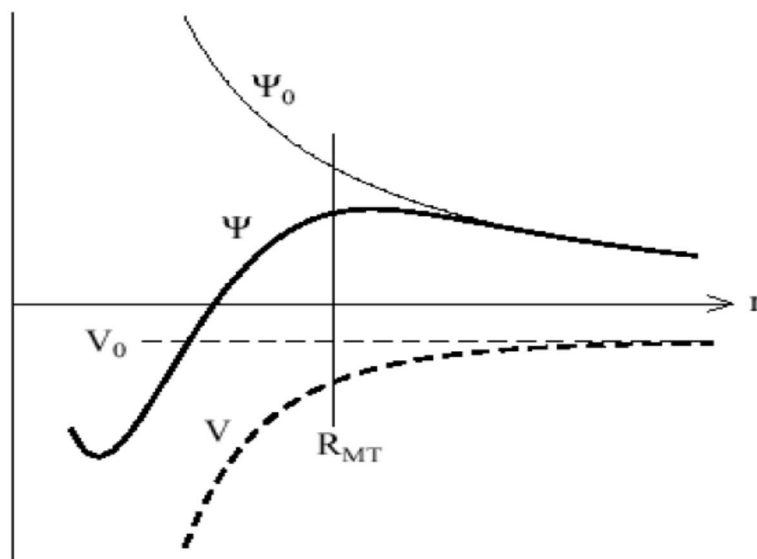


Figure II.3 : la figure montre la construction de la base améliorée de la fonction lissée de Hankel. Pour le potentiel constant V_0 , la solution de l'équation de Schrödinger radiale Ψ_0 est une fonction de Hankel standard avec une singularité à l'origine. Lorsque que le vrai potentiel V commence à sentir le potentiel nucléaire attractif, la fonction d'onde correcte Ψ se courbe au-dessus. Ce comportement commence déjà en dehors du rayon muffin-tin et il est construit dans les fonctions lissées de Hankel.

Peuvent être calculés plus efficacement. Comme décrit ci-dessus, les intégrales peuvent être obtenues par l'intégration sur la cellule unité complète en utilisant une maille régulière puis soustrayant les contributions à l'intérieur des sphères. L'inconvénient en calculant des intégrales tridimensionnelles employant une maille est, que l'effort de calcul peut facilement dominer toutes les autres étapes. Pour maintenir l'effort maniable, la plus grande priorité, c'est de rendre les fonctions à intégrer aussi lisse que possible. Ceci peut être fait en utilisant les fonctions lissées de Hankel comme fonctions enveloppes. Par exemple, considérant le Silicium avec un rayon muffin-tin de 2.2 Bohr. Pour la base de LMTO standard, le lissage doit être apparent à seulement à l'intérieur de la sphère MT, demandant un rayon lisse pas plus grand que 0.6 à 0.7 Bohr. En dehors de la sphère centrale, les fonctions lissées et conventionnelle de Hankel sont alors identiques pour une précision acceptable. L'espacement demandé de la maille d'intégration est approximativement 0.35 Bohr. Si les fonctions se courbent au-dessus à l'extérieur de la sphère MT, on trouve que les fonctions de base optimales ont un rayon lissé d'environ 1.4 Bohr. Pour ces fonctions, la maille d'intégration peut être deux fois plus brute. Par conséquent, le nombre de points de la maille et l'effort de

calcul sont divisés par huit. On peut mentionner que dans l'implémentation finale, les éléments de la matrice du potentiel lissé sont actuellement calculés dans l'espace réciproque.

I.7.5 Intégrales analytiques de deux centres

Dans ce qui a précédé, il a été expliqué comment les fonctions lissées de Hankel aident à évaluer les éléments de la matrice du potentiel interstitiel plus efficacement. Au cours d'un calcul, nous avons besoin également des éléments de la matrice de l'opérateur de l'énergie cinétique et des intégrales du chevauchement. L'avantage principal des fonctions lissées de Hankel, c'est l'évaluation analytique de ces intégrales. En fait, la plupart des intégrales de deux-centres impliquant ces fonctions ainsi que les gaussiennes peuvent être obtenues fondamentalement de la même manière. L'idée utilisée est celle de l'égalité de Parseval :

$$\int \hat{f}(r) * \hat{f}_2(r) dr = \frac{1}{(2\pi)^3} \int \hat{f}(q) \hat{f}_2(q) dq \quad (1.54)$$

et l'expression explicite pour la transformée de Fourier d'une fonction lissée de Hankel $H_L(r)$ située à certain emplacement R :

$$\widehat{H}_L(q) = \frac{-4\pi}{\varepsilon - q^2} e^{r(\varepsilon - q^2)} y_L(-iq) e^{-iq.R} \quad (1.55)$$

Où $y = R_{sm}^2/4$ est le quart du carré du rayon lisse. Quand les deux expressions sont multipliées ensemble, le résultat peut être facilement écrit comme la somme des termes de la même forme de base, combinée avec des puissances additionnelles q^2 résultant de la factorisation de Clebesh-Gordon du $y_L(-iq) * y_L(-iq)$. Ainsi le facteur de phase $\exp[iq.(R_1 - R_2)]$, le résultat final est que l'intégrale désirée peut être exprimée comme une somme des fonctions lissées de Hankel, évaluée pour le vecteur reliant les deux emplacements. Les puissances supplémentaires de q^2 signifient que les fonctions $\Delta H_L, \Delta^2 H_L$ sont aussi nécessaires. En outre, l'expression résultante pour les intégrales de deux-centres est également valide pour les fonctions moléculaires et de Bloch-additionnées. La seule différence est que les fonctions de Bloch sont aussi substituées dans l'expression analytique finale. En plus de la considération des intégrales de chevauchement, les intégrales impliquant n'importe quelle puissance de l'opérateur de l'énergie cinétique $-\Delta$ aussi bien que des intégrales de Coulomb être calculées analytiquement de la même manière.

I.7.6 Développement autour d'un site

Afin d'accomplir une augmentation, il faut augmenter la fonction, il faut augmenter la fonction lisse de Hankel autour de certains points de la cellule unitaire. Plus loin du centre la fonction lissée de Hankel est égale à la variante non lissée et le développement de la constante de structure qui peut être employée est bien connu pour les fonctions de Hankel standard. Sur la sphère centrale la fonction est donnée par sa définition. Elle est pour des emplacements près de la sphère centrale, telles que les atomes proche-voisins. Ici la fonction commence à se courber au-dessus où le développement de la fonction standard ne l'explique pas.

Ce problème est résolu comme suit, une fonction gaussienne est $G_{KL}(r)$ en appliquant des opérateurs différentiels à la fonction $g_0(r) = C \exp(-r/R_{sm}^2)$:

$$G_{KL}(r) = \Delta^k y_L(-\nabla) g_0(r) \quad (1.56)$$

Il faut construire des polynômes biorthogonaux à ces fonctions, c'est à dire, un ensemble de polynômes $P_{KL}(r)$ avec la propriété suivante :

$$\int G_{KL}(r) P_{k'L'}(r) dr = \delta_{kk'} \delta_{LL'} \quad (1.57)$$

En fait, il s'avère que P_{KL} est juste G_{KL} divisé par $g_0(r)$ multiplié par une constante de normalisation. Pour développer une fonction arbitraire $f(r)$ comme une somme de P_{KL} , chaque coefficient doit être calculé par l'intégral de $f(r)$ avec le gaussien correspondant :

$$f(r) = \sum_{KL} A_{KL} P_{KL}(r) \quad (1.58)$$

Où

$$A_{KL} = \int f(r) G_{KL}(r) dr \quad (1.59)$$

Ce développement, une fois tronqué à certaine petite valeur de \mathbf{k} , est considérablement plus précis que les séries de Taylor. Parce que le développement converge lissement vers $f(r)$ dans la rangée où $g_0(r)$ est plus grande que d'autres termes qui sont incluses. Quand $f(r)$ est une fonction lissée de Hankel n'importe où dans l'espace, les intégrales définissant les coefficients d'expansion peuvent être faites analytiquement ceci assure le développement local désiré.

Le développement est utilisé dans différentes étapes, le plus en évidence c'est d'augmenter les fonctions d'enveloppe. Notez que dans cette procédure, il y'a deux paramètres distincts qui influent sur l'exactitude de l'expansion. En choisissant une coupure p_{\max} pour les termes dans l'expansion, la fonction radiale est représentée comme un polynôme d'ordre p_{\max} . La rangées sur laquelle l'expansion est exacte est déterminer en lissant le rayon R_{sm} de la projection gaussiennes G_{KL} . Quand le choix de R_{sm} est plus grand, le développement peut être utilisé sur une partie plus grande de l'espace mais ne sera pas globalement précis pour la même valeur de R_{\max} . Choississant R_{sm} dans le voisinage d'un tiers du rayon muffin-tin donnera habituellement une expansion raisonnable dans la sphère muffin-tin.

I.7.7 Augmentation dans la méthode

Nous allons décrire les procédures d'augmentation utilisée dans la méthode. D'une façon générale, la formulation du pseudo potentielle et le développement sont deux approches de concurrence pour présenter les détails atomiques dans la fonction d'onde près du noyau une formulation pseudo potentielle est utilisée, c'est implicite : bien que seulement les fonctions lissées sont manipulées durant le calcul, les véritables fonctions d'ondes pourraient être de ces dernières d'une façon bien définie. Quand l'augmentation est utilisée, les fonctions de base sont explicitement construites pour montrer le changement énergétique et oscillateur près de l'atome. Dans la première étape l'espace est divisé en deux régions, la région des sphères atomiques et la région interstitielle. Dans toute la région interstitielle, les fonctions de base sont égales pour être lissent «fonctions enveloppes» qui dans notre cas sont des fonctions lissées de Hankel. A l'intérieur de chaque sphère atomique, chaque fonction enveloppe est remplacée par une solution numérique de l'équation de Schrödinger. Spécifiquement, dans la méthode linéaire, les solutions numériques de l'équation de Schrödinger dans un potentiel sphérique et leurs dérivés d'énergie sont combinées pour rassembler lissement à la fonction enveloppe à la limite de la sphère. En comparant les deux approches, en conservant la norme de la formulation du pseudo potentielle à un certain nombre d'avantages, une fois l'effort initial de construire le pseudo potentiel est complété. Les coupures du moment angulaire sont généralement basses et il est facile d'obtenir une expression de la force. En raison de la complexité de la procédure de l'augmentation, il est souvent de tirer un théorème de force valable. Dans la pratique, les approches de l'augmentation et du pseudo potentiel ont une similarité. Les deux méthodes développent un ensemble de fonctions de base lisses par le

moment angulaire autour des différents sites, puis opèrent les différents composants du moment angulaire indépendamment.

I.7.8 Matrices du chevauchement et Hamiltonien (partie-MD)

Les matrices de chevauchements et l'Hamiltonien sont séparés par les contributions suivantes :

$$H_{L'K'\tau'LK\tau}^k = H_{L'K'\tau'LK\tau}^{K,MT} + H_{L'K'\tau'LK\tau}^{k,NMT} + k^2 O_{L'K'\tau'LK\tau}^{k,INT} + V_{L'K'\tau'LK\tau}^{k,INT} \quad (1.60)$$

$$O_{L'K'\tau'LK\tau}^k = O_{L'K'\tau'LK\tau}^{k,MT} + O_{L'K'\tau'LK\tau}^{k,INT} \quad (1.61)$$

Où le premier terme dans la Matrice H représente la contribution de la partie MT de l'hamiltonien d'un électron et le second terme est la correction non muffin-tin dans l'espace MT. Le troisième terme est l'élément de la matrice de l'énergie cinétique dans la région interstitielle et le quatrième terme est l'élément de la matrice du potentiel interstitiel. La matrice O est divisée aussi en contributions à l'intérieur des sphères et des régions interstitielles.

La partie Mt des matrices de chevauchements et l'hamiltonien sont définies par les équations suivantes :

$$H_{L'K'\tau'LK\tau}^{k,MT} = \langle \chi_{L'K'\tau'}^K | -\nabla^2 + V^{MT} | \chi_{LK\tau}^K \rangle_{\Omega_{MT}} \quad (1.62)$$

$$O_{L'K'\tau'LK\tau}^{k,MT} = \langle \chi_{L'K'\tau'}^K | | \chi_{LK\tau}^K \rangle_{\Omega_{MT}} \quad (1.63)$$

I.7.9 La contribution d'échange et de corrélation

Le potentiel d'échange et de corrélation en utilisant la LDA est différent du potentiel coulombien parce qu'il n'est pas linéaire. A cause de ceci il faut supposer que la partie non sphérique de la densité de charge est petite, c'est à dire.

$$\rho_{\tau}(r_{\tau}) = \rho_{L=0}(r_{\tau})Y_{00} + \sum_{L \neq 0} \rho_{L\tau}(r_{\psi}) i^{Y_L}(\hat{r}_{\tau}) = \rho_{\tau}^{sph}(r_{\tau}) + \delta\rho_{\tau}(r_{\tau}) \quad (1.64)$$

Alors

$$V^{xc}[\rho_{\tau}(r_{\tau})] = V^{xc}[\rho_{\tau}^{sph}] + \left. \frac{dV^{xc}}{d\rho} \right|_{\rho=\rho^{sph}} \delta\rho_{\tau}(r_{\tau}) + \frac{1}{2} \left. \frac{d^2V^{xc}}{d^2\rho} \right|_{\rho=\rho^{sph}} [\delta\rho_{\tau}(r_{\tau})]^2 \quad (1.65)$$

Où

$$[\delta\rho_{\tau}(r_{\tau})]^2 = \delta^2\rho_{\tau}(r_{\tau}) = \sum_L \delta^2\rho_{L\tau}(r_{\tau}) i' Y_L(\hat{r}_{\tau}) \quad (1.66)$$

Avec les contributions des dérivées radiales et la partie sphérique, le potentiel d'échange et de corrélation est donné par la relation suivante :

$$V_{\tau}^{xc}(r_{\tau}) = \sum_L V_{L\tau}^{xc}(r_{\tau}) i' Y_L(\hat{r}_{\tau}) \quad (1.67)$$

En utilisant les notations suivantes pour les différentes dérivées des formules de l'approximation de la densité locale.

$$\mu^{xc} = \frac{dV^{xc}}{d\rho} ; \eta^{xc} = \frac{d^2V^{xc}}{d^2\rho} ; \gamma^{xc} = \frac{d^3V^{xc}}{d^3\rho} .$$

I.7.10 Les fonctions d'onde

La fonction d'onde décrite par l'équation 1.80 est donnée comme une expansion pour la méthode LMTO, cette fonction est représentée en deux régions, à l'intérieur de la sphère et dans la région interstitielle. A l'intérieur de la sphère MT, elle est représentée comme une expansion à un centre.

$$\psi_{K\lambda}(r_{\tau}) = \sum_{LK} A_{LK\tau}^{K\lambda} \phi_{LK\tau}^H(r_{\tau}) - \sum_{Lk} S_{LK\tau}^{K\lambda} \gamma_{I\tau} \phi_{IK\tau}^J(r_{\tau}) \quad (1.68)$$

et dans la région interstitielle la fonction d'onde a la forme suivante :

$$\psi_{K\lambda}(r_{\tau}) = \sum_{LK} A_{LK\tau}^{K\lambda} H_{LK\tau}(r_{\tau}) - \sum_{Lk} S_{LK\tau}^{K\lambda} \gamma_{I\tau} J_{LK\tau}(r_{\tau}) \quad (1.69)$$

Où $A_{LK\tau}^{K\lambda}$ sont les coefficients variationnels du problème de la méthode LMTO et $S_{LK\tau}^{K\lambda}$ sont leur convolution avec les constantes de la structure, c'est-à-dire

$$S_{LK\tau}^{K\lambda} = \sum_{L'\tau'} S_{L'\tau L'\tau'}^K(k) A_{L'K\tau'}^{K\lambda} \quad (1.70)$$

I.7.11 Calcul de la densité de charge

La densité de charge comprend deux composantes, la densité de charge totale à l'intérieur de la sphère MT et la densité de charge à l'extérieur de la sphère MT.

La densité de charge à l'intérieur de la sphère MT est donnée comme un développement d'harmoniques sphériques.

$$\rho_{\tau}(r_{\tau}) = \sum_{L''} \rho_{L''\tau}(r_{\tau}) i^{l''} Y_{L''}(\hat{r}_{\tau}) \quad (1.71)$$

de la même manière pour la densité de charge à l'extérieur de la sphère MT. Afin de calculer la densité de charge, il faut calculer les intégrales suivant la zone de Brillouin $\tilde{T}_{L'KLK}^{\tau(i)}$, en utilisant les propriétés de transformation des coefficients variationnels, ces intégrales sont réduites à des intégrales irréductibles de la zone de Brillouin, par exemple.

$$\tilde{T}_{L'KLK}^{\tau(i)} = \sum_{k\lambda} 2f_{k\lambda} A_{L'K\tau}^{K\lambda*} B_{LK\tau}^{K\lambda} \quad (1.72)$$

Puis ils sont symétrisés suivant le groupe cristallin l'équation suivante :

$$\tilde{T}_{L'KLK}^{\tau(i)} = \sum_{\gamma} \sum_{m_1 m_2} U_{m_1 m_1}^{l'*}(\gamma) \tilde{T}_{l' m_1 l m_2 k}^{\tilde{g}^{-l(i)}} U_{m m_2}^l(\gamma) \quad (1.73)$$

I.7.12 Harmoniques sphériques

L'harmonique sphérique Y est une fonction propre de la partie angulaire de l'équation de Laplace qui est définie comme suit :

$$Y_{lm}(\hat{r}) = (-1)^{\frac{m+|m|}{2}} \alpha_{lm} P_l^{|m|}(\cos\theta) e^{im\varphi} \quad (1.74)$$

Qui est orthonormalisée dans une sphère S

$$\int_S Y_{l'm'}^*(\hat{r}) Y_{lm}(\hat{r}) d\hat{r} = \delta_{l'l} \delta_{m'm} \quad (1.75)$$

Et P_l^m sont des polynômes de Legendre augmentés tandis que α_{lm} sont des coefficients de normalisation, l'expansion de deux harmoniques sphériques sont données par :

$$Y_{L'}^*(\hat{r}) Y_L(\hat{r}) = \int_{L''} C_{L'L}^{L''} Y_{L''}(\hat{r}) \quad (1.76)$$

Où

$$C_{L'L}^{L''} = \int_g Y_{L'}(\hat{r}) Y_{L''}(\hat{r}) Y_{L'}^*(\hat{r}) d\hat{r} \quad (1.77)$$

Sont des coefficients de Gaunt. Ils sont égaux à zéro à moins que $m-m'$ et $l''=|l-l'|, |l-l'|+2, \dots, l+l'$. Les relations suivantes sont valables :

$$C_{l'm'lm}^{l''m''} = C_{l'm-m'lm}^{l''m''} = (-1)^{m-m'} C_{lm'l'm'}^{l''m''} \quad (1.78)$$

I.7.13 Augmentation LAPW et LMTO

L'augmentation fonctionne en coupant l'espace dans des sphères muffin-tin centrées sur des divers noyaux et une région interstitielle qui est une région formée entre les sphères. A l'intérieur de chaque sphère atomique, la fonction enveloppe analytique est remplacée par une solution numérique de l'équation de Schrödinger qui devient lisse sur la surface de la sphère. Cette solution peut être facilement calculée parce que le potentiel est à peu près sphérique, permettant une solution de l'équation radiale de Schrödinger pour les différentes composantes du moment angulaire. Avec plus de précision, dans le contexte de définir l'ensemble de base, le potentiel près du noyau est pris comme un potentiel sphérique, permettant une solution de l'équation radiale de Schrödinger pour les différentes composantes du moment angulaire. Avec plus de précision, dans le contexte de définir l'ensemble de base, le potentiel près du noyau est pris comme un potentiel sphérique, mais les termes non sphérique sont inclus plus tard. Les méthodes de tout -électron « all-electron » utilisant l'augmentation sont distinguées par l'ensemble des fonctions enveloppes qu'elles utilisent. Ce choix est légèrement limité par la tâche. D'une part, il faut calculer toutes les quantités demandées, parmi ces dernières sont les intégrales de chevauchement et les éléments de la matrice du Hamiltonien, et le module au carré de la fonction d'onde de la densité de sortie « output ». D'autre part, l'ensemble de base devrait être plus simple que possible pour permettre l'exécution du calcul dans un temps limité et petit. La méthode des ondes planes augmentées linéaire (LMPW) utilise des ondes planes comme des fonctions enveloppes.

Chaque fonction enveloppe est étendue homogènes sur la cellule d'unité et elle n'est pas associée avec un site spécifique. Un avantage principal de ce choix est la simplicité. L'inconvénient est que, en dépendant sur le système, un grand nombre des fonctions de base seront souvent nécessaires. L'approche des orbitaux muffins -tin linéaire (LMTO) est plus compliquée. Les fonctions d'enveloppe sont « des fonctions de Hankel solide »

$H_L(r) = h_l(kr) Y_L(\hat{r})$, se d'une fonction de Hankel radiale multipliée par une harmonique sphérique de l'angle. Le moment angulaire est bien défini $L=(l,m)$ et il est centré à certain atome spécifique dans le cristal, ou il a une singularité. Les fonctions de base (LAPW) et (LMTO) sont présentées dans la figure (I.4).

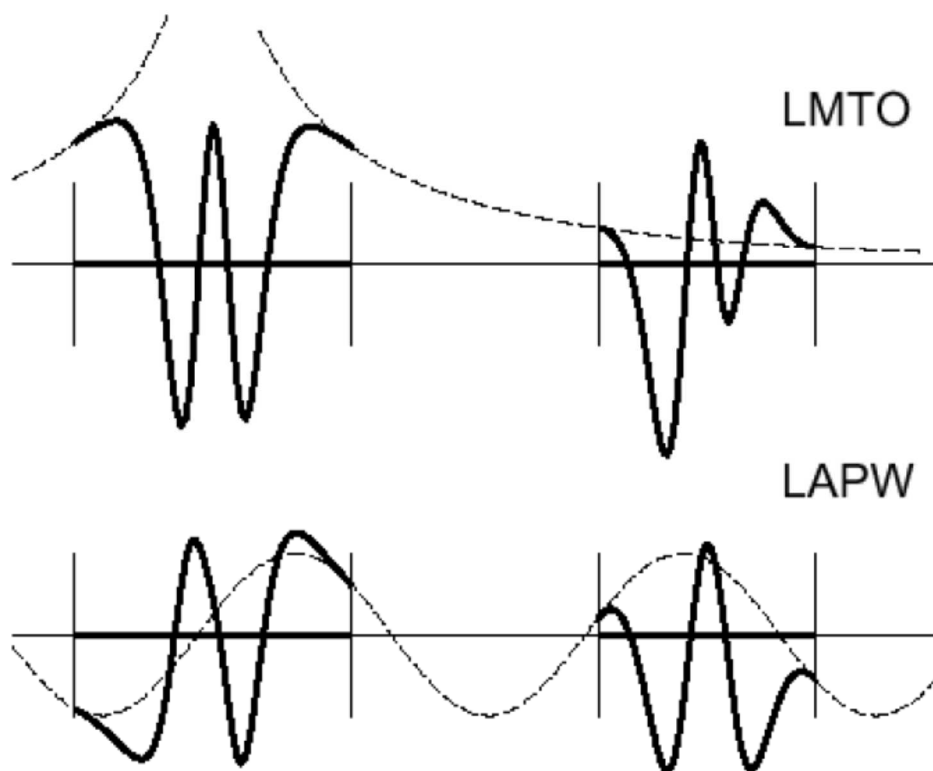


Fig I.4 : une représentation qualitative des fonctions de base LMTO et LAPW. Tous les deux commencent à partir d'une fonction enveloppe lisse (à tiret). L'enveloppe est définie comme une fonction de Hankel à atome centré dans LMTO et une onde plane dans LAPW. A l'intérieur des sphères atomiques (lignes plus épaisses) les fonctions enveloppes sont remplacées par les solutions numériques de l'équation de Schrödinger qui devient lisse à la limite de la sphère.

I.7.14 Avantages et inconvénients de la méthode LMTO

Les avantages de définir les fonctions de base de la méthode LMTO comme des fonctions de Hankel augmentées ne sont pas évidentes. Cela mène à un formalisme compliqué et un grand effort de programmation. D'où l'avantage de la méthode LMTO.

- Les fonctions LMTO sont construites pour être semblable aux véritables fonctions d'onde du cristal. En fait, si le potentiel cristallin est approximé par la forme muffin-tin,

c'est-à-dire, sphérique à l'intérieur des sphères et constant à l'extérieur, la véritable fonction d'onde du cristal devient une somme finie des fonctions LMTO.

- Une conséquence la petite taille de base, les calculs devraient être rapides. Plus précisément, la réduction de la base par la moitié qui peut sauver un sept-huitième du temps machine.
- Une autre conséquence la petite taille de la base est la réduction de la mémoire demandée, qui peut être également importante en économisant le temps machine quand on calcule les grands systèmes.
- Les fonctions enveloppes de la méthode LMTO, c'est-à-dire, les fonctions de Hankel solide, sont plus simples analytiquement. Ceci aide à performer les différentes étapes qui doivent être faites. Finalement, beaucoup de propriétés utiles surviennent parce que ces fonctions sont des fonctions propres de l'opérateur de l'énergie cinétique $-\Delta H_L(r) = \varepsilon H_L(r)$ ou $\varepsilon = -k^2$ est une énergie qui caractérise la localisation de la fonction.
- En choisissant l'ensemble de base pour un système spécifique. L'intuition chimique peut être utilisée. La base peut être conçue en fonction du problème, elle peut être choisie pour chaque atome séparément, parfois les résultats peuvent être interprétés plus simplement dus aux fonctions de base atome-orienté.

Parmi les caractéristiques partagées par la méthode LAPW sont :

- Le premier avantage est la stabilité numérique dans le contexte de résoudre l'équation de Schrödinger. En plus, parce que chaque fonction séparée est déjà une solution de l'équation.
- L'ensemble de base de la méthode LMTO peut être également bien appliqué à tous les atomes, aucun effort n'est nécessaire pour construire et examiner un pseudo potentiel approprié.
- Comme dans d'autres méthodes de tout-électron, les données concernant les états du cœur sont valides qui ne peuvent être directement fourni dans une formulation pseudo potentielle. Les quantités relatives sont la densité au noyau et le gradient du champ électrique. En élevant un électron du cœur, les énergies du niveau liaison-cœur peuvent être directement calculées comme une différence de l'énergie totale.

En tant qu'inconvénient principal, la complexité de l'approche doit être soulignée. En plus du plus grand effort de l'exécution, deux conséquences principales sont comme suit :

- En appliquant une méthode utilisant un ensemble de base de la méthode LMTO, un nombre de paramètres considérable doit être choisi raisonnablement. Ceci commence par la division de l'espace quand les rayons de la sphère atomique sont définis et le choix de l'ensemble de base. Après cela, un des paramètres de convergence (tels que les moments angulaires de coupures) doivent être indiqués.
- Il est extrêmement difficile de faire des modifications. Par exemple, considérer l'évaluation des éléments de la matrice optique, c'est-à-dire, la valeur de l'opérateur du gradient $i\nabla$ entre deux fonctions d'onde.

Dans l'ensemble de base d'onde plane. Ceci peut être fait en quelques lignes. Dans l'ensemble de base de la méthode LMTO, cette tâche est un projet important de programmation.

I.8 Méthode pseudo-potentiel self consistent

A fin pouvoir comparer ns résultats nous avons utilisé une méthode pseudo-potentiel de M.Jaros [17.18]. Pour un cristal massif, l'hamiltonien du pseudo-potentiel d'un électron s'écrit comme suit :

$$H_0 = -\frac{1}{2}\nabla^2 + V_\rho(r) \quad (1.79)$$

Ou

$$V_\rho(r) = V(r) + V_R(r) \quad (1.80)$$

Et

$$V_R(r) = \sum_t (E - E_t) |b_t\rangle \langle b_t| \quad (1.81)$$

$\mathbf{V}(\mathbf{r})$ est le potentiel réel du cristal et $|b_t\rangle$ est un état du cœur avec l'énergie E_t . Le terme V_R impliquant les états du cœur est un potentiel effectif répulsif et les éléments de la matrice de V_ρ sont plus petits que ceux du \mathbf{V} . En ignorant les effets de la non-localité, le pseudo-potentiel V_ρ peut être considéré simplement comme une superposition des pseudo-potentiels atomiques locaux et sphériquement symétriques.

Pour un cristal zinc- blende, la transformée de Fourier du pseudo-potentiel peut être écrite comme une somme de Fourier sur le vecteur du réseau réciproque \mathbf{G} .

$$V_\rho(r) = \sum_G V_L(G) e^{iG \cdot r} \quad (1.82)$$

$$V_\rho(r) = \sum_G \sum_{es\text{-atomique}, \alpha} S_\alpha(G) V_L^\alpha(G) e^{iG \cdot r} \quad (1.83)$$

Ou $V_L^\alpha(G)$ représente la transformée de Fourier du pseudo-potentiel atomique au vecteur G . Le facteur de structure S donne des endroits des atomes dans la cellule d'unité :

$$S(G) = \sum_{R_j} e^{G \cdot R_j} \quad (1.84)$$

Ou R_j est un vecteur de base de chaque atome j . Les états du cristal Φ sont augmentés en termes d'ondes planes et les coefficients d'expansion sont déterminés en exigeant que ces états satisfassent l'équation de Schrödinger.

$$H_0 \Phi = \left(-\frac{1}{2} \nabla^2 + V_\rho \right) \Phi = E \Phi \quad (1.85)$$

Avec les valeurs propres E .

En ajustant les facteurs de forme pseudo-potentiel aux valeurs expérimentales des gaps, nous retenons seulement trois coefficients de Fourier symétrique et antisymétrique qui sont autorisés par la symétrie pour le cristal zinc-blende. D'autres coefficients de Fourier sont négligés parce que le pseudo-potentiel est lisse même dans les régions du cœur où les parties les plus répulsive et attractive du potentiel réel sont presque annulées (voir, par exemple, refs. 19 et 20) et ainsi nous plaçons $V(|G|) = 0$ pour $|G|^2 > 16$, avec G mesuré dans les unités de $2\pi/A$.

Les effets de spin-orbit couplés peuvent être introduits en utilisant une extension de la méthode [11] présentée par Weisz [12]. Les fonctions propres ϕ_{nks} et les valeurs propres E_{nks} de H_0 , tel que $H_0 \phi_{nks} = E_{nks} \phi_{nks}$ sont déterminés par diagonalisation de la matrice :

$$\left\| \left\{ \frac{1}{2} K^2 - E_{nks} \right\} \delta_{G,G'} \delta_{s,s'} + V_L(|G - G'|) \delta_{s,s'} + V_{SO}^{s,s'}(K, K') \right\| = 0 \quad (1.86)$$

Ou n est l'indice de bande, G est un vecteur réseau réciproque du massif, le vecteur d'onde $K = K + G$, s et s' sont des états de spin, et V_L et V_{SO} sont les termes du local et spin-orbit couplés.

Puisque chaque fonction de Bloch $\phi_{nks}(r)$ est réelle et positive à $r=0$, les fonctions $\phi_{nks}(r)$ sont augmentées en termes des ondes planes.

$$\phi_{nks}(r) = \sum_G a_{nk}(G, s) e^{i(k+G)r} |s\rangle \quad (1.87)$$

Sont normalisées de sorte que

$$\langle \phi_{n'k's'} | \phi_{nks} \rangle = \delta_{n',n} \delta(k' - k) \delta_{s',s} \quad (1.88)$$

Pour l'étude des supr-réseaux, ces derniers sont vus comme un cristal hôte de telle sorte que les monocouches sont périodiquement substituées avec un matériau différent. La fonction d'onde du supr-réseaux est augmentée sur un ensemble de fonctions propres du cristal hôte dans une représentation de zone réduite.

$$\psi = \frac{1}{\sqrt{\Omega}} \sum_{n,k,s} A_{nks} \Phi_{nks} \quad (1.89)$$

Et l'équation de Schrödinger s'écrit de la forme suivante :

$$(H_0 + V) = E\Psi \quad (1.90)$$

La dépendance de ψ sur k dans la zone de Brillouin du super-réseau est implicite. Le terme V représente la différence du potentiel à tous les sites appropriés entre les atomes du cristal hôte et les atomes qui sont substitués dans leur endroit. L'ensemble de points k inclus dans l'expansion de ψ est déterminé par la périodicité du super-réseau et elle est donc unique. En multipliant la partie gauche de l'équation 1.105 par $(\frac{1}{\sqrt{\Omega}})\phi_{n'k's'}$ et en intégrant sur le volume du cristal, nous aurons un ensemble d'équations linéaires

$$A_{n'k's'}(E_{n'k's'} - E) + \frac{1}{\Omega} \sum_{n,k,s} A_{nks} \langle \phi_{n'k's'} | V | \phi_{nks} \rangle = 0 \quad (1.91)$$

Les solutions sont donc obtenues par une diagonal--isation directe. Pour notre travail, pour la simplicité nous allons laisser tomber l'indice s qui exprime la variable du spin. Il convient de noter que c'est une résolution d'équation intégrale et ainsi il faut éviter la nécessité de la condition aux limites imposées pour un rassemblement des fonctions d'onde (voir, par exemple, refs 13-16).

Lorsqu'une description atomique complète du super-réseau est utilisée, l'espace du groupe total du super-réseau est automatiquement inclus et ainsi des résultats conformes au groupe sont obtenus.

I-9 La méthode des pseudo-potentiels

I.9.1 Introduction

La méthode du pseudo-potentiel est utilisée pour le calcul des propriétés électroniques et optiques des semi-conducteurs ainsi que les énergies $E_n(k)$. Son avantage, c'est de considérer seulement les électrons de valence. Les électrons du cœur sont supposés être bloqués dans une configuration atomique et les électrons de valence circulent sous un faible potentiel. Le pseudo-potentiel a été introduit par Fermi (1934) pour l'étude des niveaux atomiques observés.

Dans les années qui succédèrent, Hellman a proposé une approximation de pseudo-potentiel qui peut être utilisée pour obtenir les niveaux d'énergie des métaux alcalins. Plusieurs autres suggestions [17,18] sont apparues dans la littérature des états solides et d'autres domaines utilisant le potentiel effectif. Après que les activités et la théorie de la matière condensée se sont développées avec une évolution rapide, Philips-Kleinman [19] annoncent le théorème d'annulation qui dérive de la méthode OPW. Ce théorème décrit que la fonction d'onde Ψ est orthogonale aux états du cœur qui peuvent être groupés pour former un potentiel orthogonal. Cette fonction d'onde est prise comme une combinaison d'une onde plane et de fonctions d'onde du cœur. Ce potentiel est répulsif car sa fonction est de grader les électrons de valence en dehors du cœur qui est l'objectif de l'orthogonalisation. Si le potentiel répulsif est additionné au potentiel attractif du cœur ; ils s'annulent presque. Le potentiel restant est faible qui sera appelé le pseudo-potentiel. Ce dernier peut donc être utilisé pour traiter les NFEM (Nearly free electron model) [20] ou d'autres techniques standard pour la résolution de l'équation de Schrödinger. Si l'effet du cœur est négligé, la méthode est celle du pseudo-potentiel non local.

I.9.2 Notion du pseudo-potentiel

Les orbitales des électrons de conduction dans les métaux sont simples et varient lentement entre les cations, par contre au voisinage de ceux-ci, elles sont compliquées par une structure [21].

Dans l'espace intermédiaire, les orbitales de conduction ont approximativement la forme d'ondes planes. Leur énergie est donnée par la relation $\varepsilon_k = \frac{\hbar^2 k^2}{2m}$ (énergie des électrons libres), par contre au voisinage des cations, le potentiel est important et les orbitales ne sont

plus des ondes planes, leur énergie n'est pas reliée au vecteur d'onde par la relation ε_k des électrons libres. En fait nous pouvons remplacer l'énergie potentielle réelle par une énergie potentielle efficace ; le pseudo-potentiel.

Ce pseudo-potentiel est presque nul dans le voisinage du cation, ceci a été confirmé expérimentalement par le théorème d'annulation.

La fonction d'onde a été définie par la méthode OPW comme suit :

$$\psi_k(r) = \alpha_k(r) - \sum_t \langle \varphi_k^t | \alpha_k(k) \rangle \varphi_k^t(r) \quad (1.92)$$

Avec

$$\alpha_k(r) = \sum_G \beta_{k-G} e^{i(K-G)r} \quad (1.93)$$

Où les coefficients B_{K-G} sont déterminés par la méthode variationnelle de façon à rendre l'énergie ε_k minimale d l'état.

$\varphi_k^t(r)$: Fonction de Bloch ou t est un indice précisant la bande à laquelle appartient l'état. En portant l'expression 4.1 dans l'équation de Schrödinger on aura :

$$\hat{H} \alpha_k - \sum_t \langle \varphi_k^t | \alpha_k \rangle \hat{H} \varphi_k^t = \varepsilon_k - \varepsilon_k \sum_t \langle \varphi_k^t | \alpha_k \rangle \varphi_k^t \quad (1.94)$$

Mais les fonctions d'ondes $\varphi_k^t(r)$ sont des fonctions propres du même Hamiltonien \hat{H} pour une valeur propre ε_k connue, tel que $\hat{H} \varphi_k^t(r) = \varepsilon_k \varphi_k^t$. Ce qui permet de simplifier l'équation 5.3 qui devient,

$$\hat{H} \alpha_k + \sum_t (\varepsilon_k - \varepsilon_t) \langle \varphi_k^t(r) | \alpha_k \rangle \varphi_k^t = \varepsilon_k^t \alpha_k \quad (1.95)$$

Où nous pouvons identifier l'opérateur $\sum_t (\varepsilon_k - \varepsilon_t) \langle \varphi_k^t | \alpha_k \rangle \langle \alpha_k^t | = V_R$ est un opérateur répulsif et l'expression globale du potentiel devient alors :

$$V(r) = V_C(r) + V_R(r)$$

V représente un opérateur appelé pseudo-potentiel, comme V_C est un potentiel attractif, le potentiel V_R annule partiellement la forte potentielle attractif du cœur V_C , donnant naissance à un faible pseudo-potentiel V [30, 32,33].

L'équation de Schrödinger devient :

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V(r) \right) \alpha_k = \varepsilon_k \alpha_k \quad (1.96)$$

Les fonctions d'ondes α_k sont des pseudo-fonctions d'ondes. Elles sont les fonctions propres pour la bonne valeur d'énergie d'un Hamiltonien modifié. La détermination du pseudo-potentiel suppose la connaissance du potentiel du réseau d'une part et d'autre part les fonctions d'onde des électrons du cœur dans le réseau. Cette notation de pseudo-potentiel s'applique aux semi-conducteurs, aux métaux et avec un moindre succès aux métaux nobles [34,35]. Cette notation n'est pas applicable aux métaux de transition, dans lesquels les états d jouent un rôle prédominant.

I.9.3 Les modèles des pseudo-potentiels [36]

Le calcul de structure de bande d'un cristal ne faut intervenir que les valeurs $V(G)$ des coefficients de Fourier du potentiel pour les vecteurs du réseau réciproque. Pour décrire avec une bonne précision la structure de bande, le nombre de coefficients intervenant dans le développement doit être considérablement réduit. Ces coefficients sont parfois calculés à partir de modèles, qu'on en déduit à partir d'expériences optique.

I.9.4 Les méthode du pseudo-potentiel local (EPM) [27]

Dans le méthode empirique des pseudo-potentiels qui s'est révélée très fructueuse, la structure de bandes est calculée en utilisant quelques termes $V(G)$ que l'on obtient par des ajustements [33] théoriques sur la réflexion et l'absorption des cristaux [38]. Pour pouvoir résoudre l'équation de Schrödinger, nous devons connaître les facteurs de formes $V(G)$. Si on considère que le pseudo-potentiel est une simple fonction des positions on a :

$$V(r) = \sum_G V(G) e^{iGr} \quad (1.97)$$

$$V_\alpha(G) = \sum S_\alpha(G) V_\alpha(G) \quad (1.98)$$

Avec

$$S_\alpha(G) = \frac{1}{N_\alpha} \sum_{cellulej} e^{-iGR_j^\alpha} \quad \text{et} \quad V_\alpha(G) = \frac{1}{\Omega_\alpha} \int e^{-iGr} V^\alpha(r) d^3r$$

G est un vecteur du réseau réciproque et $V_\alpha(G)$ est le facteur de forme atomique. Dans cette approximation, le potentiel cristallin est pris comme une somme de pseudo-potentiels atomiques locaux $V^\alpha(r)$.

Ω_α est le volume atomique, N_α est le nombre d'atomes présents, R_j^α est le vecteur de position du $j^{\text{ème}}$ atome d'espèce, $S_\alpha(G)$ est le facteur de structure qui tient compte du nombre d'atomes par maille élémentaire.

Dans le cas des structures diamant ou des composés zinc-blende on obtient :

$$V(G) = S_A(G) + S_B(G)V_B(G) = \frac{1}{2}[V_A(G)e^{-iGR_A} + V_B(G)e^{-iGR_B}] \quad (1.99)$$

Si on prend l'origine des coordonnées au milieu entre les deux atomes A et B de la cellule unité des semi-conducteurs de type diamant ou zinc-blende, les positions des deux atomes A et B sont notées R_A et R_B .

Avec $R_A = a/8(1, 1, 1)$ et $R_B = -T$, ou a est le paramètre du réseau et on obtient donc :

$$V(G) = V^S(G) \cos(GT) + iV^A(G) \sin(GT) \quad (1.100)$$

Avec

$$V^S(G) = \frac{1}{2}[V_A(G) + V_B(G)] \text{ et } V^A(G) = \frac{1}{2}[V_A(G) - V_B(G)]$$

$V^S(G)$ et $V^A(G)$ sont respectivement les facteurs de formes symétriques. Ces facteurs de formes sont ensuite injectés dans l'équation de Schrödinger, qui est résolue pour la structure de bande $E(k)$. Enfin la valeur de $V(r)$ devient :

$$V(r)_{ctu} = \sum [s^S(G) V^S(G) + r \text{ la strui } S^A(G) V^A(G)] e^{-iGr} \quad (1.101)$$

Ou

$$s^S(G) = \cos(GT) \text{ et } S^A(G) = \sin(GT)$$

Puisque le pseudo-potential est faible, il peut être tronqué à partir d'une certaine valeur du vecteur d'onde. Pratiquement, seuls six valeurs sont nécessaires ($3V^S(G)$ et $3V^A(G)$).

- Les facteurs de formes symétriques V^S , s'obtiennent à partir de structures monoatomiques.
- D'après la méthode de Heine Abarenkov [30,38]. Tandis que les facteurs de formes antisymétriques se déterminent expérimentalement d'après Cohen et Bergestresser [37].

Après la résolution de l'équation de Schrödinger, la structure de bande obtenue peut être utilisée pour calculer la réflectivité optique $R(\omega)$ expérimentale et si la valeur théorique ne coïncide pas avec la

Valeur expérimentale, nous procédons alors à un ajustage des facteurs de formes $V(G)$. Une fois les facteurs de formes exacts sont déterminés, nous obtenons alors le vrai pseudo-potentiels [31].

I.9.5 La méthode du pseudo-potentiel non local

L'approche non locales est apparue pour donner des résultats plus corrects concernant la densité de charge de quelques composés que la technique du pseudo-potentiels local trouve des problèmes avec.

Ce non localité reflète en fait la différence d'énergie entre le cœur et l'électron de valence, elle est calculée pour chaque moment angulaire l [32,33]. Dans ce cas le pseudo-potentiel dépend du moment angulaire des fonctions d'onde qui entraîne que le pseudo-potentiel non local est la somme du pseudo-potentiel local et d'un terme de correction (dépendance énergétique avec chaque moment angulaire) [34]. Si nous voulons inclure l'effet du non localité (dépendance énergétique), nous devons inclure une dépendance de la forme :

$$V_{NI} = \sum_l A_l(E) F_l(r) P_l \quad (1.102)$$

Où

- $A_l(E)$ est un puits du potentiel à dépendance énergétique.
- $F_l(r)$ est une fonction simulant l'effet du cœur avec la symétrie l .
- P_l est l'opérateur de projection pour la $l^{\text{ième}}$ composante du moment angulaire (seules les composantes $l = 0, 1, 2$ sont prise en compte).

Le calcul des modèles de potentiels montre une faible dépendance d'énergie lorsque $l=1$ ou 2 [35]. Pour choisir la forme de $F_l(r)$, il faut utiliser un puits de forme carrée, cette forme à des avantages tels que la simplicité et une large application. Les modèles du pseudo-potentiel non local diffèrent selon la forme choisie de $F(r)$.

I.9.6 Les modèles du pseudo-potentiel

a- Modèle d'Ashcroft [36] :

Dans ce modèle $F(r) = 0$ dans la région du cœur, le potentiel s'exprime :

$V_{NI}(r) = ze^2/r$ Pour $r > R_I$ et $V_{NI}(r) = 0$ pour $r < R_I$, ces résultats montrent que le potentiel répulsif effectif dû à l'orthogonalisation de la fonction d'onde des électrons de conduction annule exactement le potentiel coulombien à l'intérieur du cœur ionique.

b- Modèle de Heine-Abarenkov [33] :

Afin d'éviter l'utilisation du potentiel exact du à l'ion, Heine et Abarenkov ont proposés une méthode pour obtenir un modèle de pseudo-potentiel pour les métaux. L'information sur l'ion est déduite des niveaux d'énergie atomiques tirés des données spectroscopiques plutôt que d'un calcul élaboré de mécanique quantique. La fonction est définie comme suit :

$$F_I(r) = \theta(R_I - r) \quad (1.103)$$

Avec

$$\theta(R_I - r) \begin{cases} 0 & \text{pour } r > R_I \\ 1 & \text{pour } r < R_I \end{cases}$$

Le potentiel ionique est approché par un pseudo-potentiel non local déduit de l'expérience. Dans ce modèle le puits est de la forme carrée. Il faut connaître le niveau de Fermi en valeur absolue pour déterminer le pseudo-potentiel aux énergies qui nous intéressent.

Le pseudo-potentiel s'écrit sous la forme suivante :

$$V_I(r) = A_I \theta(R_I - r) \quad (1.104)$$

Où R_I est le rayon effectif du cœur ionique.

Cette méthode n'exige qu'un minimum de calcul et donne de bons résultats pour les métaux normaux ; elle offre l'avantage de tenir compte automatiquement des corrélations intra-atomiques.

b- Modèle Gaussien [35,37] :

C'est le modèle le plus réaliste, ces résultats convergent vers les résultats trouvés expérimentalement. Dans ce modèle la fonction $F(r)$ s'écrit comme suit :

$$F(r)=\exp(-r/R_I)^2 \quad (1.105)$$

La forme du pseudo-potentiel est :

$$V_{NI}(r)=A_I \exp(-r/R_I)^2 \quad (1.106)$$

Avec

A_I : la profondeur du puits.

R_I : le rayon du cœur ionique.

I.9.7 La méthode du cristal virtuel (VCA) :

Dans l'approximation du cristal virtuel (VCA) [38,39], on considère que les distorsions sont suffisamment faibles (théorie de perturbation du premier ordre), ces distorsions sont dues à la différence entre les potentiels intrinsèques des constituants et les paramètres du matériau. Pour préserver la structure de bande du cristal parfait, ce qui permet de définir une nouvelle constante de réseau et un nouveau potentiel cristallin moyen. Ce modèle prévoit une variation linéaire des principaux paramètres dans l'alliage. En particulier, le potentiel cristallin est défini par interpolation linéaire entre ceux des composants qui constituent le cristal.

$$V_{alloy}(r) = V_{VCA}(r) + V_{dis}(r) \quad (1.107)$$

Où $V_{VCA}(r)$ est le potentiel du cristal virtuel et $V_{dis}(r)$ est le potentiel de désordre.

Référence

- [1]. P. Hohenberg and W.Kohn, Phys. Rsv. B 864, 136 (1964).
- [2]. W.KOHN and L.J.Sham, Phys.Rev. 140, A 1133 (1965).
- [3]. L.Hedin and B. I. Lundqvist, J . Phys. C 4, 2064 (1971).
- [4]. D.M. Ceperley and B .J. Alder, phys. Rev. Lett. 45,566 (1980).
- [5]. J. Perdew and A. Zunger, Phys. Rev. B 23, 5048 (1981).
- [6]. J. P. Perdew, in electronic structure of solids 91, edited by P. Zeiche and H. Eschri
- [7]. J. P. Perdew, J. P ? Chevary, S.H. Vosko, K. A. Jackson, M. R. Perderson, D. J. Sigh, and F.C.Fiolhais, phys.Rev.B 46,6671 (1992).
- [8]. S. H. Vosko and L. Wilk, phys. Rev ; B 22, 3812 (1980).
- [9]. L. Moruzzi ; J. F. Janak, and A. R. Williams, Calculated Electronic properties of Metals (Pergamon, New York, 1978).
- [10]. U. von Barth and L. Hedin, J. phys.C 5, 1629 (1972).
- [1]. C. G. Broyden. Math. Comp, 19,577 (1965).
- [2]. M. Weinert, J. Math. Phys. 22, 2433 (1981).
- [3]. M. Methfessel, Mark van Shilfgraade, and R. A. Casali, « A full – potential LMTO method based on smooth functions », lecture notes in physics, ed. H. Dreysse.
- [4]. M. Methfessel, PhD thesis , Katholiek Universiteit Nijmegen (1986).
- [5]. E. Bott, Diplomarbeit, Technical University Darmstadt (1997) ; E. Bott,M. Methfessel, W. Krabs, and P. C. Smidt, Phys. Rev. B 26, 4199 (1982).
- [16]. G. B. Bachelet, D. R. Haman, and M. Schlüter, phys. Rev. B 26, 4199 (1982).
- [7]. M. A. Gell, D. Ninno, M. Jaros, D. J. Wolford, T. F. Keuch, and J. A. Bradley, phys. Rev. B 35, 1196 (1987).

- [8]. K. B. Wong, M. Jaros, M. A. Gell, D. Ninno, J. Phys. C 19, 53 (1986).
- [9]. D. Brust and L. Liu, Phys. Rev. 154, 647 (1967).
- [10]. F. Bassani and M. Yoshimine, Phys. Rev. 130, 20 (1963).
- [11]. S. Bloom and T. K. Bergstresser, Solid State Commun. 6, 465 (1968).
- [12]. G. Weisz, Phys. Rev. 149, 504 (1966).
- [13]. G. Bastard, Phys. Rev. B 30, 5693 (1981).
- [14]. R. A. Morrow and K. R. Brownstein, Phys. Rev. B 30, 678 (1984).
- [15]. S. R. White, G. E. Margues, and L. J. Sham, J. Vac. Sci. Technol. 21, 544 (1982).
- [16]. Q. C. Zhu and H. Kroemer, Phys. Rev. B 27, 3519 (1983).
- [17]. J. M. Ziman « The band structure problem ».
- [18]. Volker Heine « The pseudo – potential concept » Cavendish Laboratory. Cambridge University, Cambridge, England.
- [19]. J. C. Phillips and L. Kleinman, Phys. Rev. 116, 287 (1959), J. C. Phillips, Phys. Rev. 112, 685 (1958)
- [20]. V. Heine, in « the physics of metals », vol. I, Electron (J. M. Ziman. Ed.). Chapter I. Cambridge Univ. Press and New York. (1968).
- [21]. E. Wigner and F. Seitz. Phys. Rev. 34, 804 (1933) .
- [22]. M. L. Cohen, Phys. Today, p 40-45, July (1971).
- [23]. M. L. Cohen, V. Heine. Solid. State. Phys. 24, 37 (1970).
- [24]. V. Heine, M. L. Cohen, and D. Weaire. Solid. State. Phys. 24, Academic Press (1966).
- [25]. W. A. Harrison, « Pseudopotential in the theory of metals ». Benjamin Inc. (1966).
- [26]. L. Marvin and V. Heine. « The fitting of Pseudopotentials to experimental data and their subsequent application » p76.

- [27]. M.L. Cohen and T. Bergstresser Phys.Rev. 141,789 (1966), Phys.Rev.164,1069 (1976).
- [28].D. Brust, Phys. Rev. 134 A, 1337 (1963), D. Brust, J.C. Philips. Phys.Rev. Lett. 9,94 (1962)
- [29].J.R. Chelikowsky, M.L. Cohen, Phys. Rev. Lett 32, 674 (1974), W.A. Harrison, Phys. Rev. B 14,702 (1976)
- [30].A.O.E Animalu V. Heine. Phil. Mag. 12, 1249 (1965), Irid. 11, 379 (1965).
- [31]. M.L. Cohen, V. Heine, Solid. State. Phys. 24, Eds, H. Enrenreich, F. Seitz and D. Turnbull (Academic press, New York) (1970).
- [32]. W.A. Harrison, Phys. Rev. 136 A,1107 (1964).
- [33]. V. Heine, and I.V Abarenkov. Phil.Mag, 12,529 (1965).
- [34]. J.R. Chelikowsky, and M.L. Cohen, Phys. Rev. B 14,556 (1976).
- [35]. H. Aourag, Mphil. Thesis (University of AES Anglia 1987 U.K).
- [36]. N.W. Aschoroft. Phys. Rev. Lett. 23, 48 (1966).
- [37]. M. Gell and all. Phys. Rev. B 35, 1196 (1987).
- [38]. C.Nordheim, Phys k 9, (607,641) (1931).
- [39]. R.Parmenter, Phys. Rev. 97,587 (1955).

Chapitre II

Généralités sur les Fluoro-pérovskites

II.1 Introduction :

Les fluorures qui cristallisent dans la structure pérovskite, appelés fluoro-pérovskites, possèdent des propriétés physiques remarquables en raison de la simplicité de leur structure. Ces matériaux sont caractérisés par un large gap énergétique et une transparence dans le domaine ultraviolet, ce qui leur offre une grande potentialité pour être employés dans diverses applications technologiques tel que : la lithographie optique, l'optoélectronique, la supraconductivité et même dans le domaine médical en radiothérapie.

II.2 Structure cristallographique :

Les matériaux possédant une structure pérovskite suscitent un grand intérêt en raison de leurs propriétés électriques, magnétiques et de leur comportement optique. Ces propriétés sont sensibles à la température, la pression et aux changements de phase.

II.2.1 Description de la structure pérovskite :

Le minéral CaTiO_3 a donné son nom à cette structure cristallographique. 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*.

Les pérovskites idéales ont la formule générale ABX_3 ; où A est un alcalino-terreux ou une terre rare, B est un métal de transition et X est généralement l'oxygène, le fluor ou un halogène. On peut également trouver l'anion X sous forme d'hydrure H. Cette description ($\text{A}^{\text{II}} \text{B}^{\text{IV}} \text{O}_3$) correspond à la composition de référence CaTiO_3 dont la structure orthorhombique. Cependant, des compositions $\text{A}^{\text{III}} \text{B}^{\text{III}} \text{O}_3$ et $\text{A}^{\text{I}} \text{B}^{\text{V}} \text{O}_3$ sont également connues depuis longtemps [8, 9].

La pérovskite idéale est cubique simple et appartient au groupe d'espace $Pm3m$. Elle possède un motif d'une molécule par maille ($Z = 1$). Le motif cristallographique de la pérovskite est ABX_3 contient 5 atomes (figure II.1).

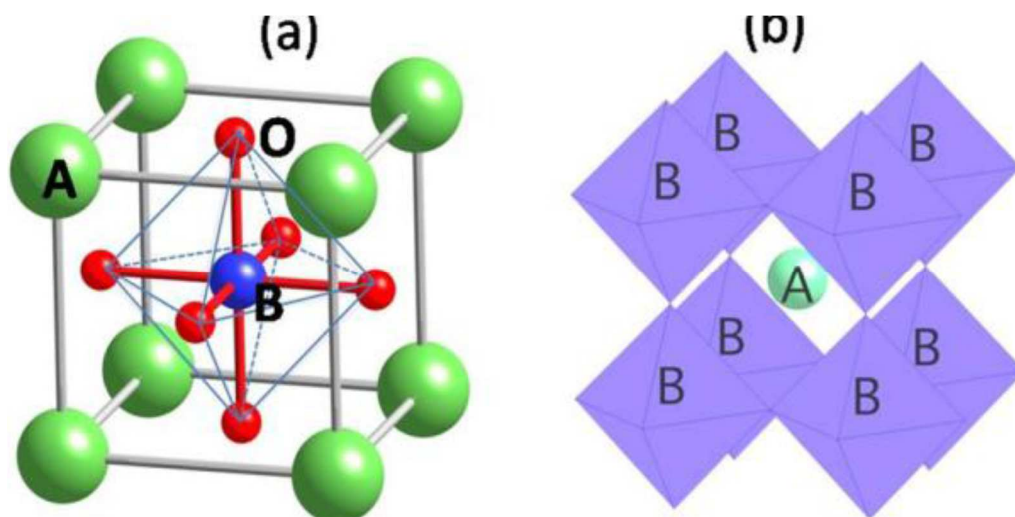


Figure II.1 : Modèle de structure d'une pérovskite idéale.

En fonction du choix de l'origine, il y a 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 II.2 (a)). Dans la deuxième façon, l'origine est 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 arête, dans la position 3c (0, 1/2, 1/2) (Figure II.2 (b)).

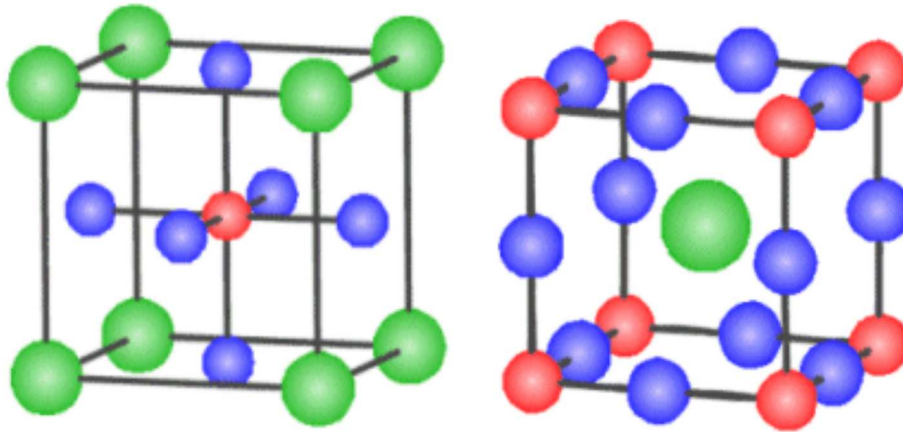


Figure II.2 : Maille élémentaire de la structure pérovskite ABX_3 .

Le cation A, généralement assez gros et peu chargé (mono ou divalent), a une coordinence de 12 dans ce réseau cristallin. Le cation B de coordinence 6 est un cation plus petit (di ou trivalent). La charpente iono-covalente est formée d'octaèdres BX_6 partageant leurs sommets dans les trois directions cristallographiques. L'association des octaèdres forme des cavités dans lesquelles se localisent les anions A, comme le montre la figure II.3.

Spécifiquement, un cation B donné est séparé de ses six proches voisins par une distance de seulement $a/2$ où a est le paramètre du cube. Cette liaison est beaucoup plus étroite que celle reliant chaque atome A à ses douze voisins X ($d_{A-X} = a/\sqrt{2}$) [3].

On distingue généralement deux types pérovskites suivant l'occupation des sites A et B :

- ❖ Les pérovskites simples dont les sites A et B sont occupés respectivement par un seul type de cation ($BaLiF_3$, $CaLiF_3$, $SrLiF_3$, $KMgF_3$, $BaTiO_3$, $KNbO_3$, $CaTiO_3$, ...)
- ❖ Les pérovskites complexes dont l'un / ou les deux sites A ou B sont occupés par différents types de cations ($PbMg_{1/3}Nb_{2/3}O_3$, $PbSc_{1/2}Ta_{1/2}O_3$, $Na_{1/2}Bi_{1/2}TiO_3$, ...)

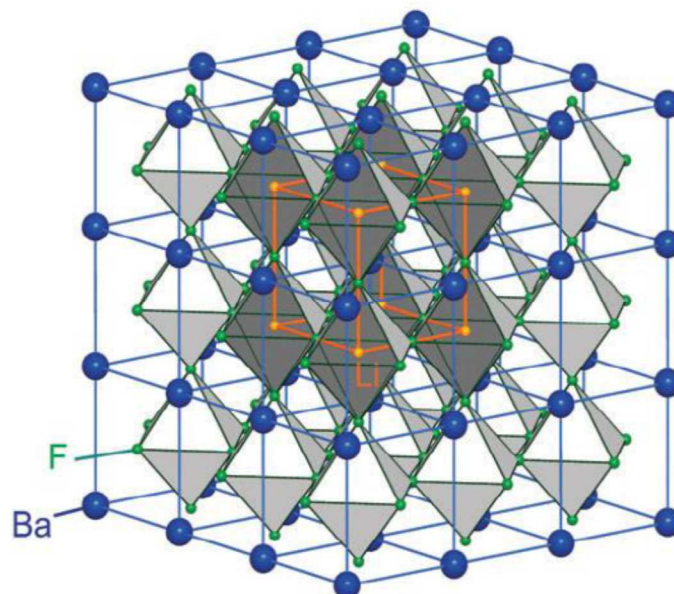


Figure II.3 : Arrangement des octaèdres dans la maille de la pérovskite idéale BaLiF_3 .

II.2.2 Conditions de stabilité de la structure pérovskite :

Pour une structure pérovskite idéale, les ions sont tangents entre eux et les octaèdres BX_6 sont alors parfaitement alignés et forment un réseau tridimensionnel non déformé de symétrie cubique. La stabilité de cette structure idéale dépend de deux facteurs :

- 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.

II.2.3 Facteur de Goldschmidt :

La stabilité de la structure cubique dans les fluors pérovskites ABF_3 peut être estimée approximativement par le facteur de tolérance Goldschmidt [1],

$$t = \frac{1}{\sqrt{2}} \frac{d_{A-F}}{d_{B-F}}$$

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 [2,3], comme le montre le tableau II-1.

$t < 0,75$ Ilménite	$0,75 < t < 1,06$ Pérovskite			$t > 1,06$ Hexagonal
	$0,75 < t < 0,96$ distorsion orthorhombique	$0,96 < t < 0,99$ distorsion rhomboédrique	$0,99 < t < 1,06$ Cubique	

Tableau II-1 : Evolution des structures cristallines en fonction de la valeur du facteur de tolérance.

On remarque que les limites de stabilité de la phase pérovskite sont définies pour t compris entre 0.75 et 1.06.

Qui est défini comme suit :

$d_{A-X} = r_A + r_F$, $d_{B-F} = r_B + r_F$ et r_A , r_B , r_F Sont les rayons ioniques de A et B Les cations et le F anion, respectivement.

Si le cation A est petit, une structure dont les cations A et B sont tous les deux à six coordonnées devient compétitive. Le Cas ($0,8 \leq t \leq 1,1$) correspond à la symétrie cubique. On utilise les rayons ioniques [7],

Les fluorures de type pérovskite cubique n'existent que pour : $0,88 < t \leq 1$.

En effet, si le facteur de tolérance t est compris entre 0,76 et 0,88, la distorsion est orthorhombique et si $t > 1$, la structure est hexagonale.

A partir d'une structure idéale, on définit des structures dérivées obtenues par la suppression d'un ou de plusieurs éléments de symétrie du groupe d'espace $Pm\bar{3}m$. Ainsi des structures dérivées peuvent être obtenues par :

- Rotation ou inclinaison des octaèdres en raison de la taille du cation A, soit trop grande, soit trop petite pour l'emplacement.
- Déplacement des cations B du centre des octaèdres.
- Distorsion des octaèdres due aux effets Jahn-Teller [4].
- Augmentation de covalence des liaisons A-X et/ou B-X.

II.2.3 La structure anti pérovskite :

La formule générale d'une structure anti pérovskite est M_3AX ou la valence des cations A est comprise entre +1 et +3 et la valence des cations X entre +3 et +6. Dans le cas d'une symétrie cubique, les cations A sont situés aux sommets du cube, les cations X au milieu du cube et les atomes M au centre des faces. La structure anti pérovskite est ainsi constituée d'un réseau d'octaèdres XM_6 reliés entre eux par les sommets et entourés par les cations A.

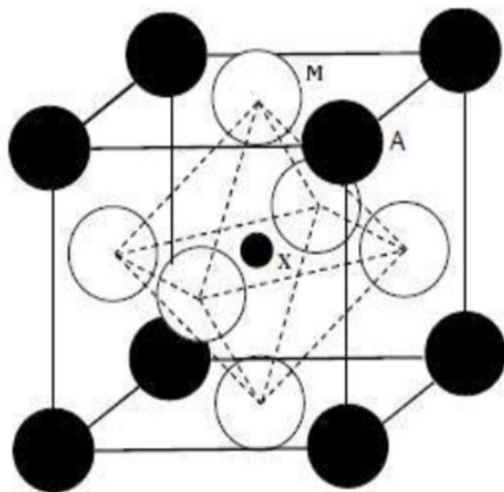


Figure III.4 : Structure cristalline de l'anti pérovskite M_3AX .

II.3 Synthèse des composés fluoro-pérovskites :

Les fluoro-pérovskites sont synthétisés par différentes méthodes, entre autres : la technique de croissance cristalline Czochralski ou par réaction à l'état solide. Cependant, la méthode Czochralski [5] reste la plus utilisée car elle nous permet d'obtenir des monocristaux de grande taille.

II.3.1 La méthode Czochralski :

Cette méthode consiste à amener un germe monocristallin (figure III.5), ou à défaut, une tige de platine, animé d'un mouvement de rotation à la surface du matériau fondu dans un creuset dont la température est proche de sa température de fusion. Par capillarité, le liquide monte de quelques millimètres et reste accroché, créant ainsi une interface triple : solide-liquide-vapeur. Le germe, toujours en rotation, est ensuite tiré lentement vers le haut, à des vitesses de recristallisation de l'ordre de 0.6 à 2.5 mm/h. L'interface triple est maintenue à proximité de la surface du bain, de sorte que le liquide extrait se solidifie et cristallise sur le germe. Dans de bonnes conditions, la totalité de la masse ainsi extraite du bain forme un monocristal [6,7] (figure II.6).

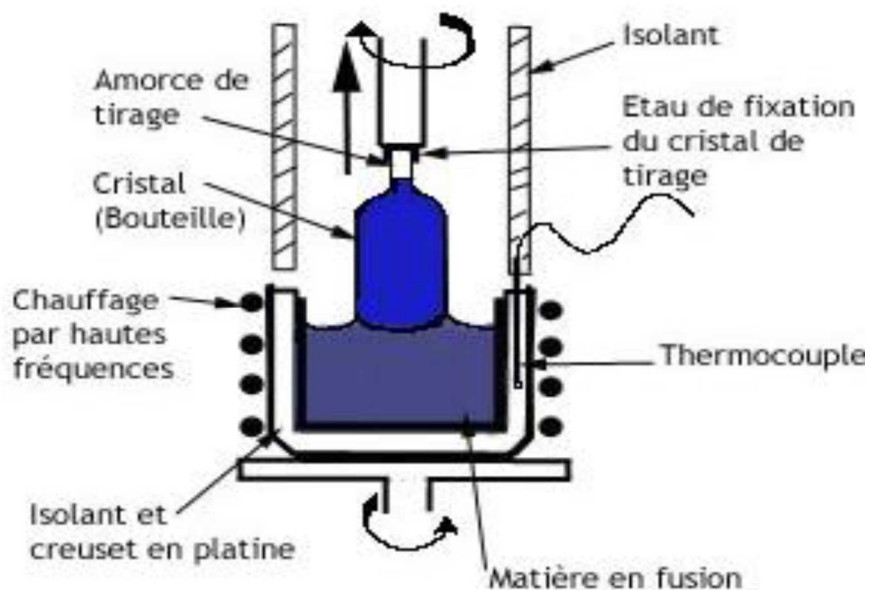


Figure III.5 : Schéma de principe de la méthode Czochralski.

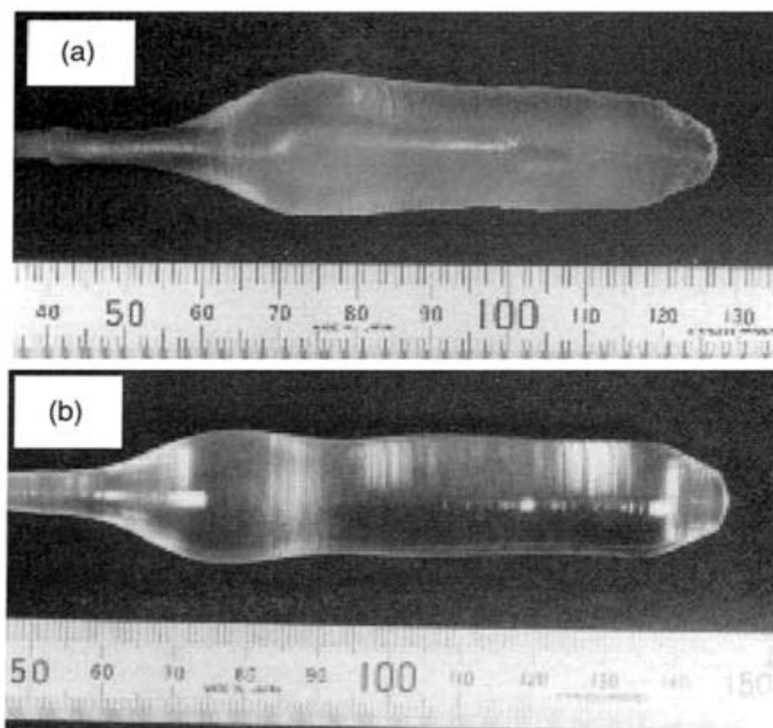


Figure III.6 : Monocristaux de KMgF_3 (a) et BaLiF_3 (b) élaborés par la méthode Czochralski.

III.3.2 La méthode par réaction à l'état solide :

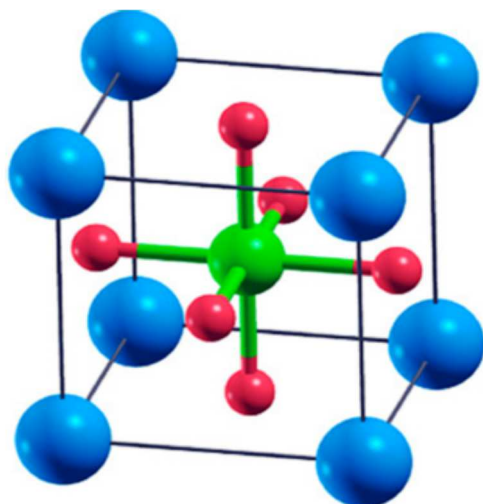
La synthèse d'un composé de la forme LiAF_3 , peut être réalisée par réaction à l'état solide à partir de poudres de grande pureté (99,9%). Le mélange stœchiométrique de départ, est préparé à partir des poudres LiF et AF_2 . Au début, les éléments constitutifs sont préalablement séchés à $150\text{ }^\circ\text{C}$ sous atmosphère contrôlée (O_2 , Ar,...). Les poudres de départ sont pesées puis mélangées intimement dans un mortier en agate afin d'homogénéiser le mélange réactionnel. Généralement, les réactions sont effectuées dans une nacelle d'or, de platine ou d'alumine (dégazée à $600\text{ }^\circ\text{C}$ pendant 30minutes). Le traitement thermique est mené dans des fours permettant de chauffer, sous atmosphère contrôlée (O_2 , Ar, N_2) ou sous vide, à haute température ($>800\text{ }^\circ\text{C}$) afin que la réaction entre solides s'effectue. Les produits obtenus se présentent sous la forme de cristallites de taille généralement proche de la dizaine de microns.

Références

- [1] V.M. Goldschmidt. Geochemische Verteilungsgesetze der Elemente. VII,VIII 1927/1928.
- [2] M. Marezio, J. P. Remeika, and P. D. Dernier, *Acta Crystallogr., Sect. B: Struct. Crystallogr. Cryst. Chem.* 26, 2008 (1970).
- [3] P. Coppens and V. Eibschutz, *Acta Crystallogr.* 19, 524 (1965).
- [4] H.A. Jahn and E. Teller. Geochemische verteilungsgesetze der elemente. *Proc. R. Soc. A*, 61, p. 220, (1937).
- [5] G.A. Sycheva, *Glass Physics and Chemistry* 24 (5) (1998) 406-410.
- [6] T.fukuda, K. shimamura, A Yoshikawa and E.G. Villora *OPTO-Electronics Review* (2), 109-116 (2001).
- [7] R. D. Shannon: *Acta Cryst.* A32 (1976) 751.
- [8] J. Livage , « Sol – Synthesis of Solide », *Encycloaedia of Inorganic chimistry*, R.Bruce King and John Wiley edition, New – York, (1994) 3836 – 3851.
- [9] G.Winter .*J.Oil and Color Chemist’s Association*, 34 (1953) 30.

CHAPITRE III

Résultats et discussions



III. Résultats et discussions :

III.1 Matériaux étudiés et détails de calcul :

III.1.1 Structure pérovskite et matériaux étudiés :

A l'origine, la pérovskite désigne un minéral composé d'oxyde de calcium et de titane de formule CaTiO_3 . Ce nom lui a été attribué par Gustav Rose en l'honneur du minéralogiste russe Lev Aleksevich von Perovski qui l'a découvert en 1839. Le terme pérovskite a ensuite été généralisé à la famille des composés présentant la même structure [1]. Deux formules générales sont distinguées :

- ABX_3 avec A représentant le cation le plus gros, B le plus petit et X étant l'anion.
- M^cXM^f_3 , X représentant alors l'atome interstitiel et M^c , M^f des atomes métal-

liques.

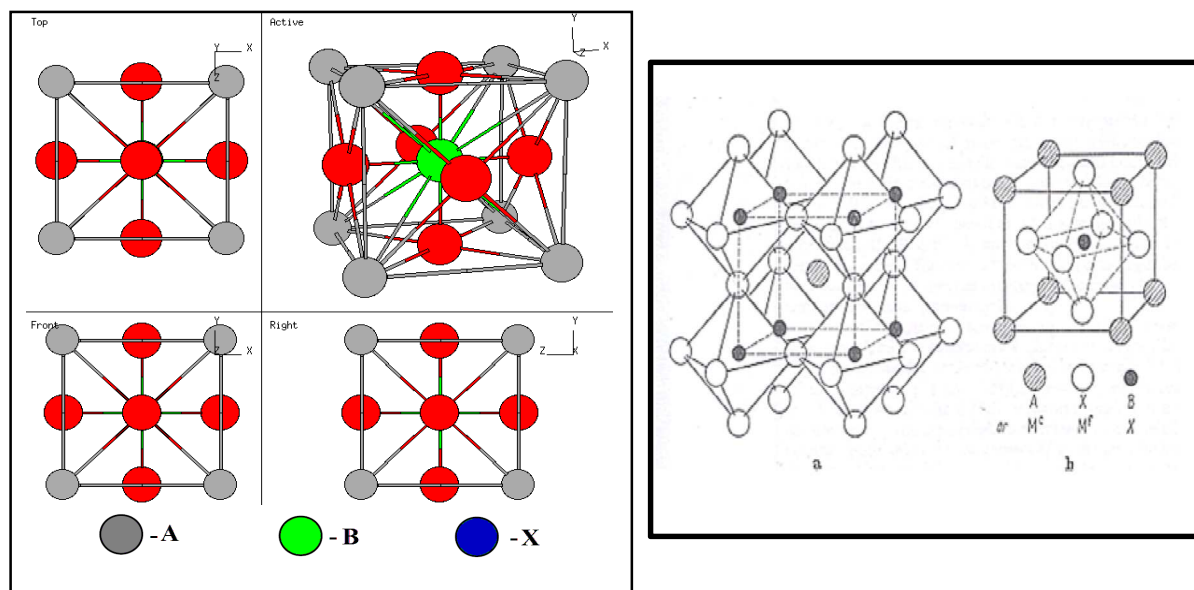
Des deux classes, le composé ABX_3 est le plus répandu et notre intérêt se portera plus spécifiquement sur les fluors pérovskite de formule ABF_3 .

La structure pérovskite idéale est cubique simple et appartient au groupe d'espace $\text{pm}\bar{3}\text{m}$ (N°221). Elle est décrite par un réseau formé d'un empilement tridimensionnel d'octaèdres BX_6 reliés entre eux par des atomes X comme le montre la figure III-1.

Le motif cristallographique de la pérovskite ABX_3 contient 5 atomes.

La figure (Fig.III-1) a et b, ci-après, montre l'arrangement des différents atomes. Une description simple est de considérer le cation B au centre d'octaèdres d'fluor et le cation A au centre de la cavité formée par les 8 octaèdres liés par leurs sommets suivant les 3 directions cristallographiques.

Bien que cubique à haute température, la plupart des composés ABF_3 présentent des distorsions cristallographiques résultant de déplacements atomiques. Les origines physiques sont la taille relative des ions et l'ordre électronique des électrons dit localisés ou des électrons délocalisés. Cela mène au polymorphisme de la structure pérovskite.



Deux représentations de la structure pérovskite
 a) le cation A (ou Mc) est au centre du cube et
 b) le cation A est à l'origine (0, 0, 0).

Figure III-1 : Réseau cristallin de la structure pérovskite idéale et ses projections selon différents axes.

Le réseau réciproque associé à la structure de type pérovskite idéale est cubique simple Sa maille élémentaire qui correspond à la première zone de Brillouin est représentée sur la figure III-2. Les points de haute symétrie sont :

Γ : π/a (0.0.0), X : π/a (1.0.0), M : π/a (1.1.0) et R : π/a (1.1.1).

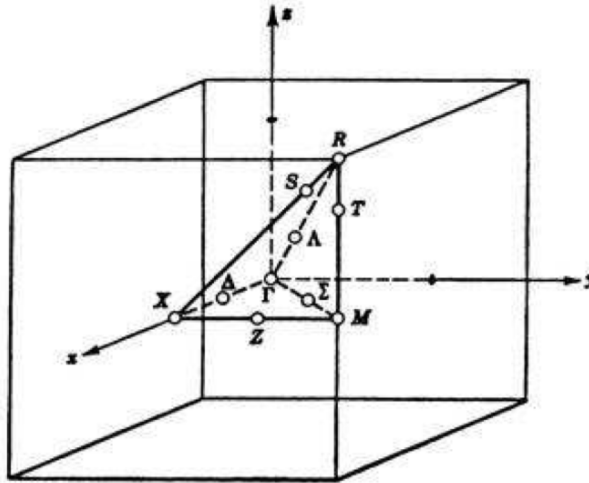


Figure III.2 : La première zone de Brillouin d'un réseau cubique simple.

Par suite aux différentes possibilités de combinaisons chimiques, les matériaux pérovskites présentent une variété de propriétés physico-chimiques : d'un isolant à grand gap à un ferroélectrique jusqu'au supraconducteur, comme ils présentent aussi une large gamme d'instabilité structurale et d'autres propriétés physiques intéressantes comme la conduction ionique, transition isolant→métal et métal→isolant, changement de structure sous pression et température, propriétés diélectrique et optique,... etc. Ces différentes propriétés, rendent les matériaux pérovskites très utiles dans différentes applications technologiques : dans l'électrooptique, les guides d'ondes, les fréquences laser et les cellules de mémoire de haute capacité [2,3], les cristaux laser (laser-host Crystal)... etc.

Dans ce travail nous avons étudié des composés fluor pérovskites de type ABF_3 ($A=Li$), et ($B =Be, Mg, Sr, Ca, Ba$) tel que les atomes de lithium (Li) occupent les sommets de cube, et le béryllium (Be), magnésium (Mg), calcium (Ca), (Sr) strontium, (Ba) baryum occupent le centre et les atomes du fluor (F) les centres des faces du cube, la figure représente la structure cristalline du composé $LiBeF_3$.

Les positions atomiques sont :

$Li : (0, 0, 0) a,$

$Be : (1/2, 1/2, 1/2) a$ et

$F : (1/2, 0, 0) a, (0, 0, 1/2) a$ et $(0, 1/2, 0) a.$

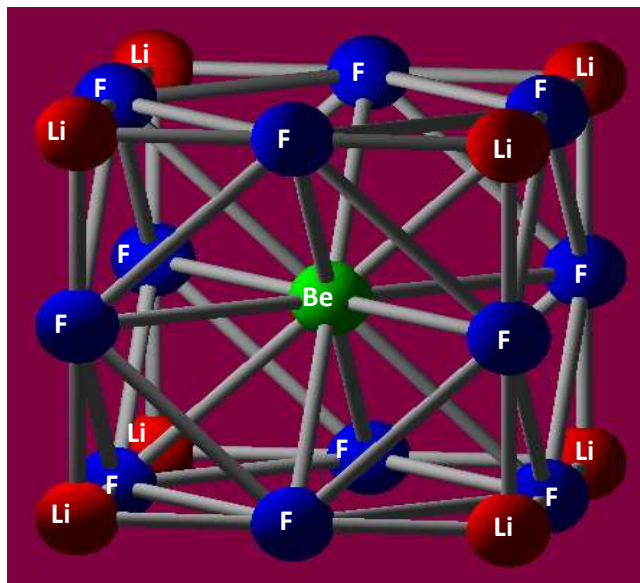


Figure III-3 : La structure cristalline du composé $LiBeF_3$.

III.2 Détails de calcul :

Ces dernières années, un intérêt croissant s'est manifesté pour les matériaux de structure pérovskite et plus spécialement pour les composées fluor pérovskite.

L'ensemble de ces études est basé sur l'approximation de la densité du gradient généralisé LDA associée à la DFT [1]. Dans ce contexte, notre étude a pour but de calculer par la méthode FP-LMTO [2]. Les propriétés structurales (paramètre du réseau, module de rigidité et sa dérivée première) à l'équilibre de chaque composé. Nous présentons dans ce qui suit application de la méthode FP-LMTO afin d'étudier le matériau LiBeF₃, LiBaF₃, LiMgF₃, LiCaF₃, LiSrF₃.

Les configurations électroniques pour les composés LiBeF₃, LiBaF₃, LiMgF₃, LiCaF₃, LiSrF₃ sont : Mg ([Ne] 3s²), Ga ([Ar] 4s²), Ca ([Ar] 4s²), Sr ([Kr] 5s²), Ba ([Xe] 6s²), Li (1s² 2s¹), et F (1s² 2s² 2p⁵).

III. 2.1. Etude des propriétés structurales :

Dans le but de déterminer les propriétés structurales à l'équilibre (tel que le paramètre du réseau a_0 ; le module de compressibilité B et sa dérivée par rapport à la pression B'), nous avons effectué un calcul auto-cohérent de l'énergie totale pour plusieurs paramètre du réseau « a » à l'aide de l'équation d'état de Monaghan [3].

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

Où 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 :

$$B' = \left(\frac{\partial B}{\partial P} \right)_T \quad (\text{III.2})$$

Le volume V_0 et l'énergie E_0 sont donnés par le minimum de la courbe $E_{tot}(V)$ et le module de compressibilité B est déterminé par la courbure à V_0 (équation III.3).

$$B_0 = \left(\frac{\partial^2 E}{\partial V^2} \right) \quad (\text{III.3})$$

La figure III.4, III.5, III.6, III.7, et III.8, montrent la variation de l'énergie totale en fonction du volume des composés LiBeF_3 , LiMgF_3 , LiCaF_3 , LiSrF_3 , LiBaF_3 respectivement.

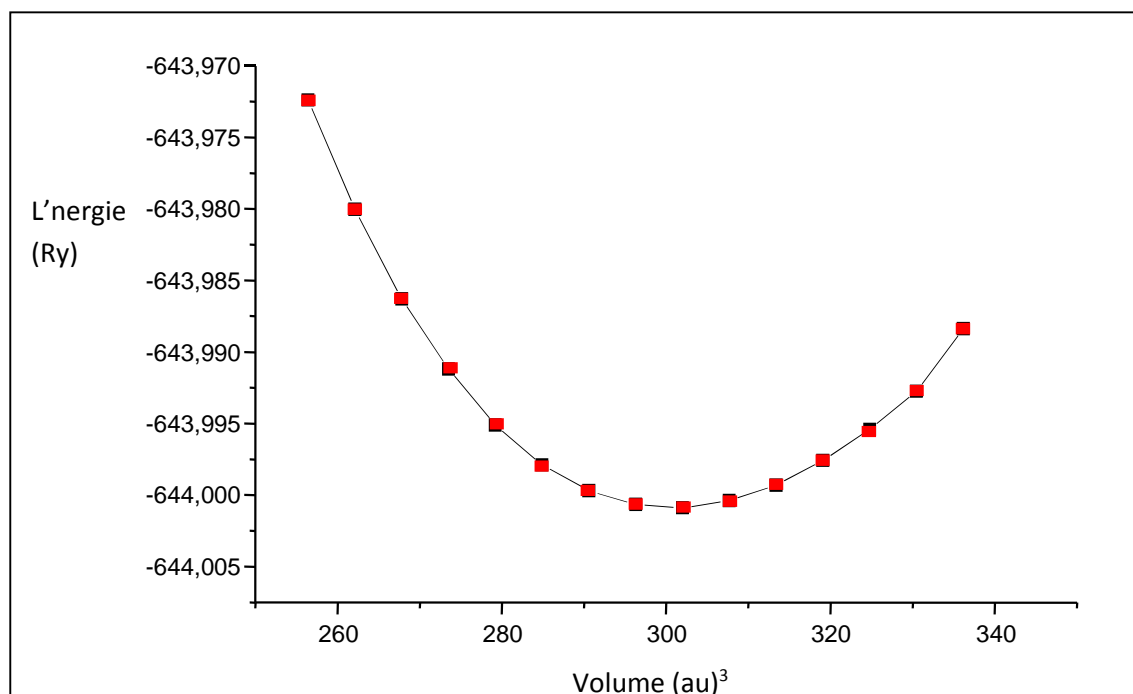


Figure III.4 : la variation de l'énergie totale en fonction du volume du composé LiBeF_3

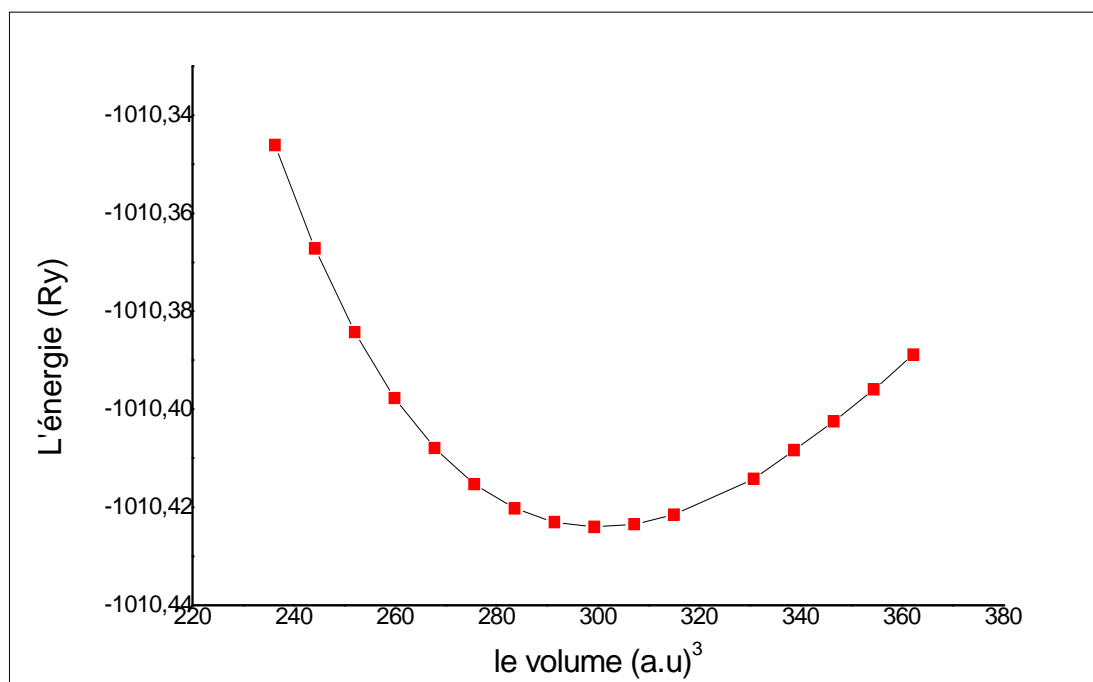


Figure III.5 : la variation de l'énergie totale en fonction du volume du composé LiMgF₃

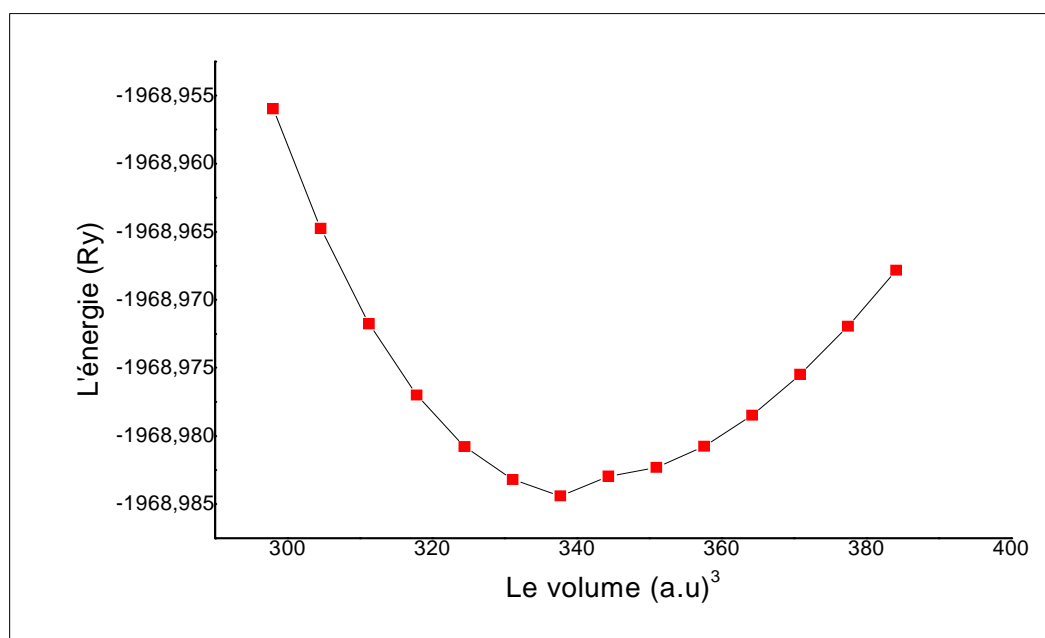


Figure III.6 : la variation de l'énergie totale en fonction du volume du composé LiCaF₃

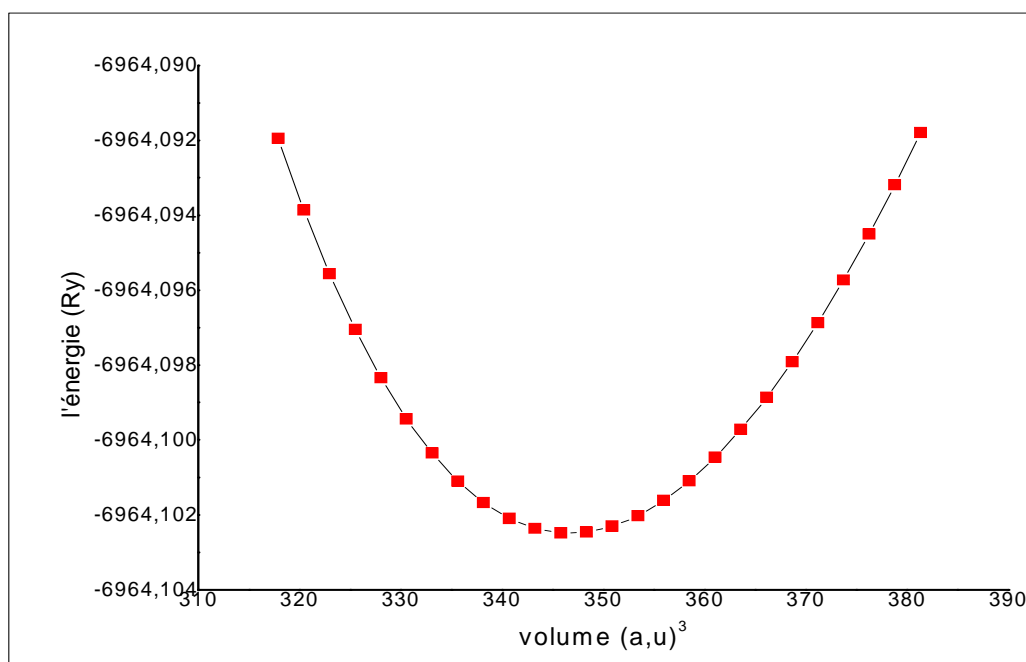


Figure III.7 : la variation de l'énergie totale en fonction du volume du composé $LiSrF_3$.

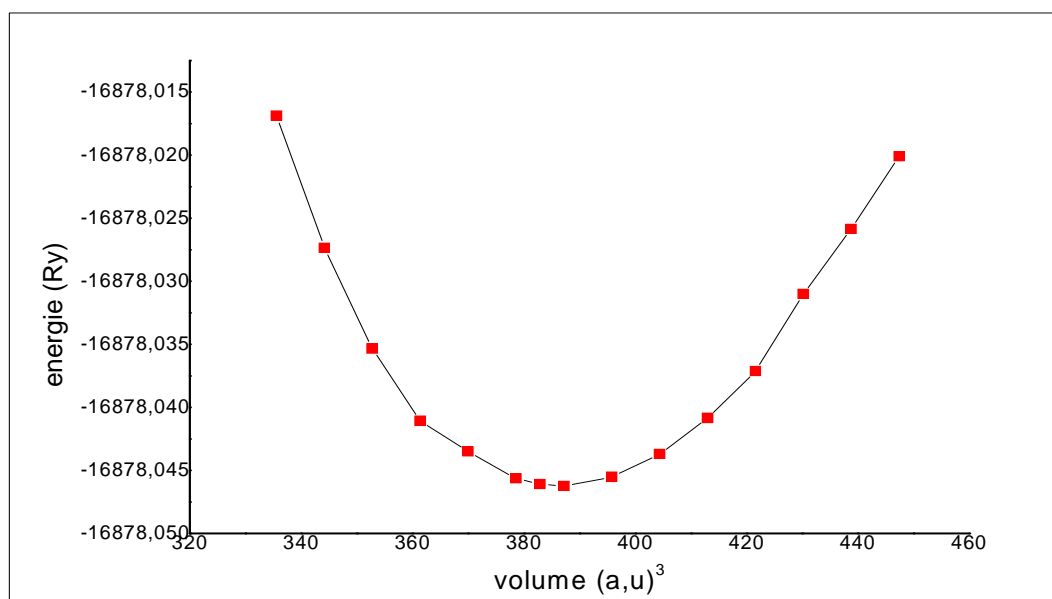


Figure III.8 : la variation de l'énergie totale en fonction du volume du composé $LiBaF_3$.

Les grandeurs structurales à l'équilibre à savoir le paramètre du réseau (a_0), le module de compressibilité B_0 et sa dérivée B'_0 calculées à l'aide de l'approximation LDA sont données dans les tableaux III.1, III.2, III.3, III.4, et III.5.

Afin de confronter nos résultats avec d'autres travaux, nous avons reporté dans les tableaux ci-dessous les résultats théoriques disponibles dans la littérature relatifs à nos composés étudiés.

LiBeF ₃	Paramètre du réseau a_0 (a.u)	B_0 (GPa)	B'_0	Références
Nos calculs	6.47	117.87	3.92	
Théories	6.58	-	-	

Tableau III.1 : Paramètres structuraux à l'équilibre (paramètre du réseau a_0 (a.u)), module de compressibilité B (GPa) et sa dérivée B' calculés par la LDA comparés avec d'autres calculs théoriques et données expérimentales pour les composés LiBeF₃.

LiCaF ₃	Paramètre du réseau a_0 (a.u)	B_0 (GPa)	B'_0	Références
Nos calculs	6.98	110.85	6.44	
Théories	6.96	-	-	
	6.92	-	-	[4]
	6.81	98.28	-	[5]
	7.11	77.5	4.3	[6]

Tableau III.2 : Paramètres structuraux à l'équilibre (paramètre du réseau a_0 (a.u)), module de compressibilité B (GPa) et sa dérivée B' calculés par la LDA comparés avec d'autres calculs théoriques et données expérimentales pour les composés LiCaF₃.

LiSrF ₃	Paramètre du réseau a_0 (a.u)	B_0 (Gpa)	B_0'	Références
Nos calculs	7.02	108.94	4.83	
Theories	7.33	-	-	
	7.10	-	-	[4]
	7.33	71.50	4.6	[6]
	7.33	72.87	4.30	[7]
Expériences	8.40	-	-	[28]
	-	72.07	-	[29]

Tableau III.3 : Paramètres structuraux à l'équilibre (paramètre du réseau a_0 (a.u)), module de compressibilité B (GPa) et sa dérivée B') calculés par la LDA comparés avec d'autres calculs théoriques et données expérimentales pour les composés LiSrF₃.

LiMgF ₃	Paramètre du réseau a_0 (a.u)	B_0 (Gpa)	B_0'	Références
Nos calculs	6.69	110.56	4.05	
Theories	7.33	-	-	
	7.22	88.80	-	[9]

Tableau III.4 : Paramètres structuraux à l'équilibre (paramètre du réseau a_0 (a.u)), module de compressibilité B (GPa) et sa dérivée B') calculés par la LDA comparés avec d'autres calculs théoriques et données expérimentales pour les composés LiMgF₃.

LiBaF ₃	Paramètre du réseau a_0 (a.u)	B_0 (Gpa)	B_0'	Références
Nos calculs	7.28	102.18	4.48	
Theories	7.33	-	-	
	7.36	93.36	-	[9]
	7.63	66.46	5.17	[8]
	7.54	-	-	[13]
Expériences	-	75.9±1.3	5.35±0.15	[15]

Tableau III.5 : Paramètres structuraux à l'équilibre (paramètre du réseau a_0 (a.u)), module de compressibilité B (GPa) et sa dérivée B') calculés par la LDA comparés avec d'autres calculs théoriques et données expérimentales pour les composés LiBaF₃.

A notre connaissance, il n'existe pas de travaux expérimentaux sur les propriétés physiques des composés LiBeF_3 , LiMgF_3 , LiCaF_3 , respectivement. Tandis que pour le composé LiBaF_3 , et LiSrF_3 d'après la référence [15] on observe une surestimation de l'ordre de 32.35% pour le module de compressibilité B et une sous-estimation de l'ordre de 13.34% pour la dérivée du module de compressibilité B' par rapport aux données expérimentales.

Alors que le module de compressibilité B est supérieur de 33.84%, par rapport aux données expérimentales [29].

Par comparaison, nous remarquons que nos paramètres de réseau calculés à partir de l'approximation LDA sont inférieurs à ceux trouvés théoriquement. Cette sous-estimation est de l'ordre de 8.73%, 1.67%, 4.23%, 0.68 % pour LiMgF_3 , LiBeF_3 , SrLiF_3 , et LiBaF_3 respectivement, et une légère surestimation de l'ordre de 0.29% pour LiCaF_3 .

Notons que nos valeurs du module de compressibilité sont considérablement proches des données théoriques de Moussa et al [9] et référence [4] ; Nous remarquons aussi que les modules de compressibilité des composés LiBeF_3 , LiMgF_3 , LiCaF_3 , LiSrF_3 , LiBaF_3 sont assez similaires. Globalement, nos résultats sont en bonne concordance avec les résultats théoriques [6-7], pour les deux composés LiCaF_3 et LiSrF_3 et avec les résultats théoriques [8-9], pour les deux composés LiMgF_3 et LiBaF_3 .

III.2 .2. Etude des 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.

III.2 .2.1 Structure de bandes :

Nous avons calculé la structure de bandes des composés LiBeF_3 , LiMgF_3 , LiCaF_3 , LiSrF_3 , LiBaF_3 , le long des lignes de haute symétrie dans la première zone de Brillouin à l'aide de l'approximation LDA.

Les figures III.9 montre la structure de bandes en utilisant la LDA des matériaux LiCaF_3 , LiBeF_3 , LiMgF_3 , LiSrF_3 , LiBaF_3 ; respectivement. Nos résultats concernant les gaps d'énergie et la largeur de la bande de valence (VBW) sont regroupés dans les tableaux III.6, III7, III.8, III.9, et III.10, Comparés avec les calculs théoriques disponibles.

Nous constatons que LiCaF_3 présente un gap indirect : le maximum de la bande de valence se situe au point R ; et le minimum de la bande de conduction se situe au point Γ . Et la même pour les autres matériaux, LiBeF_3 , et LiMgF_3 , par conséquent ses composés possèdent un gap interdit (R- Γ) ; contrairement à LiSrF_3 et LiBaF_3 qui présente un gap direct (Γ - Γ), le maximum de la bande de valence et le minimum de la bande de conduction se situent au point de haute symétrie Γ .

On remarque que ces composés présentent un large gap énergétique qui une caractéristique commune des fluors pérovskites.

Le spectre de structure de bande du LiCaF_3 montre que la partie supérieure de la bande de valence entre -4.0 eV et le niveau de Fermi E_F , présente neuf bandes de valence qui sont réparties en trois niveaux triplement dégénérés au point Γ_{15} , Γ_{25} et Γ_{15} . La présence de cette dégénérescence est due principalement à l'interaction électrostatique entre les trois atomes de Fluor présents dans la maille unitaire et au champ cristallin. Cette partie de la bande de valence dérive des états F 2p.

- Au-dessus de la bande interdite, on observe les bandes de conduction qui présentent :
 - un niveau triplement dégénéré au point Γ_{25} (8.80eV).
 - un niveau doublement dégénéré au point Γ_{12} (6.77eV).
 - un niveau singulier au point Γ_1 (7.68eV) séparant les deux états précédents.

Pour le composé LiBeF_3 , la structure électronique indique qu'il présente deux zones de bande de valence distincte et une zone de bande de conduction la partie supérieure de la bande de valence entre -4.0 eV et le niveau de Fermi E_F , présente neuf bandes de valence.

- Au-dessus de la bande interdite, on observe les bandes de conduction qui présentent :
 - un niveau triplement dégénéré au point R, alors que les bandes de conduction sont composé principalement de la contribution des deux atomes Li-s et Be états p, simultanément. La largeur de bande interdite est 7.83 eV.

Pour le composé LiMgF_3 , la structure électronique indique la présence de neuf bandes de valence dans la partie supérieure de la bande de valence entre -4.0 eV et le niveau de Fermi E_F , qui représentent les états F 2p. La bande de valence regroupe trois niveaux triplement dégénérés aux points Γ_{15} , Γ_{25} et Γ_{15} . En ce qui concerne la région de conduction, on voit clairement la localisation au point de symétrie Γ ,

- D'un niveau doublement dégénéré au point Γ_{12} (12.66 eV), suivi par un niveau singulier point Γ_1 (10.66 eV) et au-dessus un niveau triplement dégénéré au point Γ_{25} (4.0 eV).

Pour le composé SrLiF_3 , la structure électronique indique la présence de neuf bandes de valence insérées entre -4.0 eV et E_F qui représentent les états F 2p. La bande de valence regroupe trois niveaux triplement dégénérés aux points Γ_{15} , Γ_{25} et Γ_{15} .

- En ce qui concerne la région de conduction, on voit clairement la localisation au point de symétrie Γ ,
 - D'un niveau doublement dégénéré au point Γ_{12} (7.20 eV),
 - suivi par un niveau singulier au point Γ_1 (8.0 eV).
 - au-dessus un niveau triplement dégénéré au point Γ_{25} (10.0 eV).
- Cette dernière partie de la bande de conduction est dominée principalement par les états Sr 3d.

Pour le composé LiBaF_3 , la structure électronique indique la présence des neuf bandes de valence au point Γ trois niveaux triplet dégénérés.

- Au-dessus de la bande interdite, on observe les bandes de conduction qui présentent :
- un niveau triplement dégénéré au point Γ_{25} (10.66eV).
 - un niveau doublement dégénéré au point Γ_{12} (6.66eV).
 - un niveau singulier au point Γ_1 (9.32eV) séparant les deux états précédents.

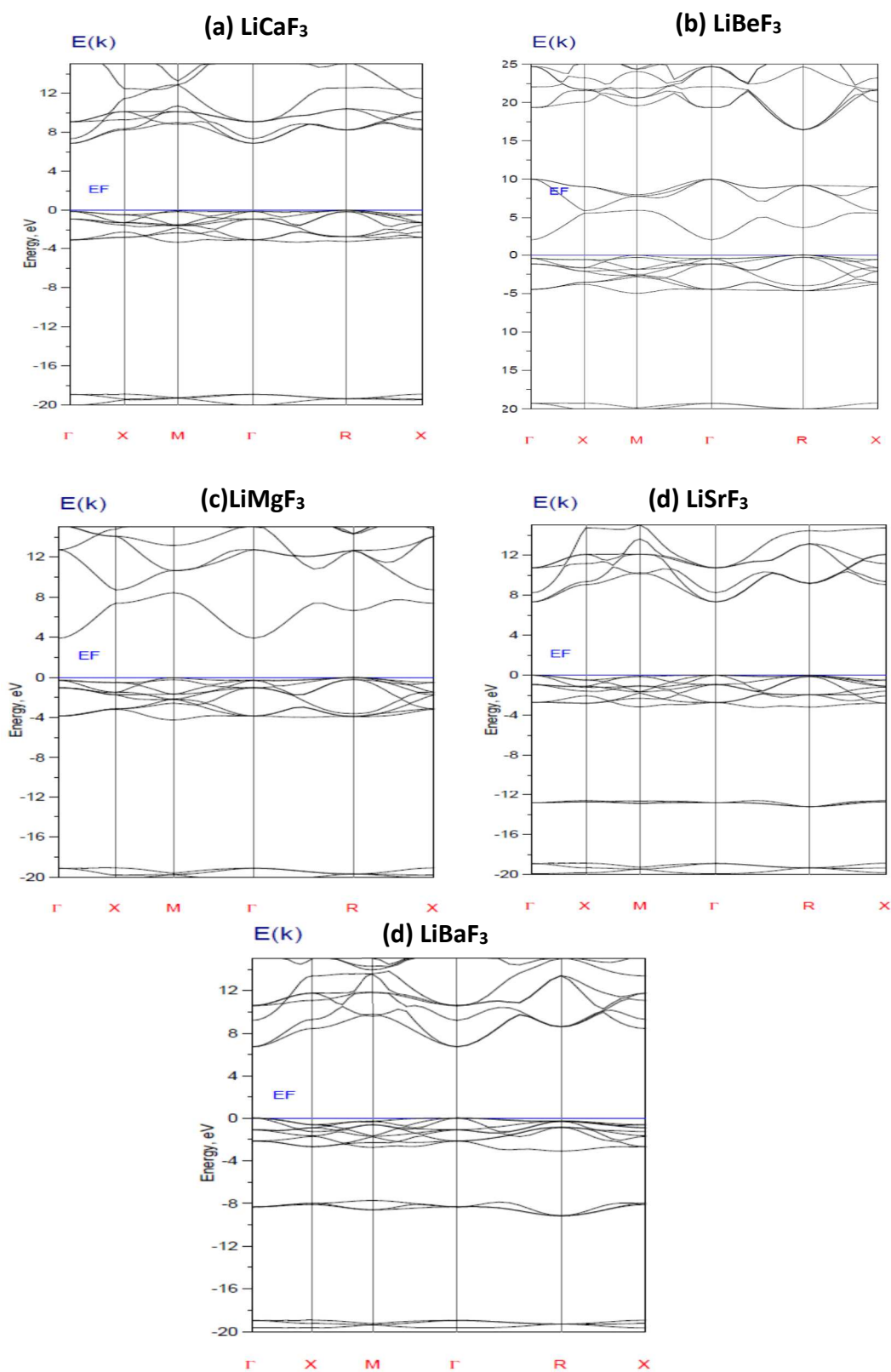


Figure III-9 : Les structures de bandes des composés LiBeF₃, LiMgF₃, LiCaF₃, LiSrF₃, LiBaF₃ respectivement en utilisant la LDA.

LiBeF ₃	Gaps énergétiques (eV)				Références
	R- Γ	R-X	R-M	R-R	
7.83	10.10	11.77	11.75	Nos calculs	
-	-	-	-		

Tableau III-6 : Les valeurs théoriques des différents gaps du composé LiBeF₃,

LiCaF ₃	Gaps énergétiques (eV)				Références
	R-R	R-X	R-M	R- Γ	
6.6594	7.3868	8.4312	-	Nos calculs	
6.63	8.00	8.51	-	[10] ^a	
6.49	7.55	7.91	-	[10] ^b	
6.60	-	-	-	[6]	
6.63	-	-	-	[11]	

Tableau III-7 : Les valeurs théoriques des différents gaps du composé LiCaF₃.

LiSrF ₃	Gaps énergétiques (eV)				Références
	$\Gamma-\Gamma$	R-R	X-X	M-M	
7.31	9.14	8.56	10.03	Nos calculs	
7.27	8.55	8.94	9.32	[10] ^a	
7.29	8.96	9.39	9.96	[10] ^b	
7.30	-	-	-	[6]	
7.21	-	-	-	[9]	
7.19	-	-	-	[11]	

Tableau III-8 : Les valeurs théoriques des différents gaps du composé LiSrF₃.

LiMgF ₃	Gaps énergétiques (eV)				Références
	R-R	R-X	R-M	R- Γ	
6.6507	7.3865	8.4307	3.9113	Nos calculs	
5.9790	6.4949	8.1657	-	[9]	
5.9700	-	-	-	[12]	

Tableau III-9 : Les valeurs théoriques des différents gaps du composé LiMgF₃.

LiBaF ₃	Gaps énergétiques (eV)			Références
	Γ - Γ	R- R	X- X	
6.76	8.89	9.09	9.92	Nos calculs
6.66	6.66	6.66	9.13	[9]
6.513	6.685	-	-	[12]
6.800	-	-	-	[8]
				Expériences
8.41	-	-	-	[17]

Tableau III-10 : Les valeurs théoriques des différents gaps du composé LiBaF₃.

III.2 .3.2.Densités d'états totaux et partiels (DOS) :

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.

Les Figures III.9, III.10, III.11 et III.12 illustrent les densités d'états totales et partielles des composés LiBeF_3 , LiCaF_3 , LiSrF_3 , LiMgF_3 , LiBaF_3 , respectivement obtenues par l'approximation LDA. Le niveau de Fermi est pris comme étant origine des énergies.

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

- Pour **LiBeF₃**, la plus basse bande de valence (la premier région) est située entre [-21.9eV, -19.7eV] et elle est originelle des états F2s, avec une faible contribution des états Be 2s, 2p et Li 2s, 2p.
- La seconde région comprise entre [-7eV, 1eV], et le niveau de Fermi est située par les états F-2p avec une contribution des états de Li-2s et 2p ; B-2p.
- En remarque qu'il a une hybridation avec les orbitales 2p de Be et les orbitales 2p de Li.

- Pour **LiCaF₃**, la première région est localisée à environ [-20.35eV,-19.10eV], elle est composée principalement des états F2s avec une faible contribution des états Ca 4p.
 - La seconde région comprise entre [-18.10 eV, -17.47eV] est dominée par les états Ca.4p.
 - La troisième bande comprise entre [-3.58 eV, 0 eV], est constituée par les états F 2p.
 - La dernière région [6.79eV, 9.91 eV], est une bande de conduction constituée principalement par des états Ca 3d.

- Pour **LiSrF₃** La plus basse bande de valence est située entre [-20.21eV,-18.83eV] et elle est originelle des états F2s.
 - La seconde région comprise entre [-13.08 eV, -12.12eV] est dominée par les états Sr 4p.
 - La principale bande de valence comprise entre -3.07 eV et le niveau de Fermi est constituée par les états F2p.
 - Finalement, la plus basse bande de conduction est située à [7.36eV, 15.79 eV] et elle est dominée principalement par des états Sr 3d.

- Pour **LiMgF₃**, la première région est localisée à environ [-3.5V, 00eV], elle est composée principalement des états F2s, avec une faible contribution des états Mg 4p.
 - La seconde région comprise entre [-16.81eV,-15.64eV], est dominée par les états Mg.4p.
 - La troisième bande comprise entre [11.96eV, 15.00eV], est constituée par les états F 2p.

- Pour **LiBaF₃**, la première région est localisée à environ [-15,02 -14,39eV], elle est composée principalement des états F2s, avec une faible contribution des états Ba 4p.
 - La seconde région comprise entre [-4.52 eV, -3.19eV] est dominée par les états Ba.4p.
 - La troisième bande comprise entre [1.58 eV, 4.57 eV], est constituée par les états F 2p.
 - La dernière région [11.42 eV, 15 eV], est une bande de conduction constituée principalement par des états Ba 3d.

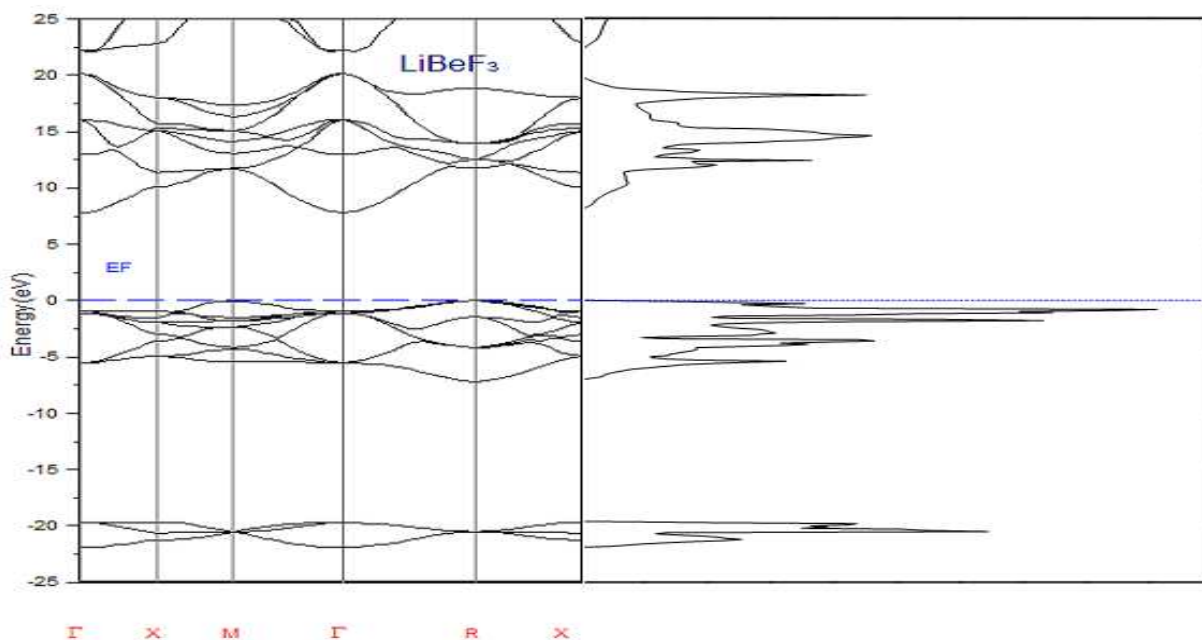


Figure III.10 : Structure de bande et densité d'états totale du composé LiBeF₃ en utilisant la LDA.

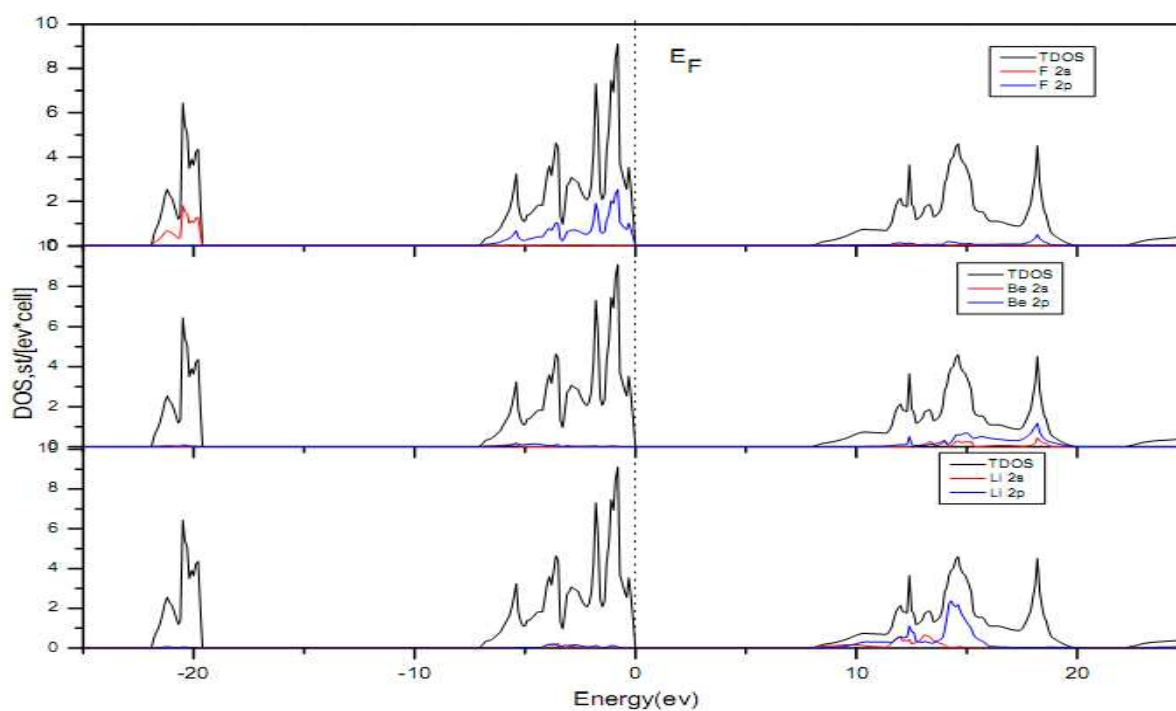


Figure III.11 : Densité d'états partielle du composé LiBeF₃ en utilisant la LDA.

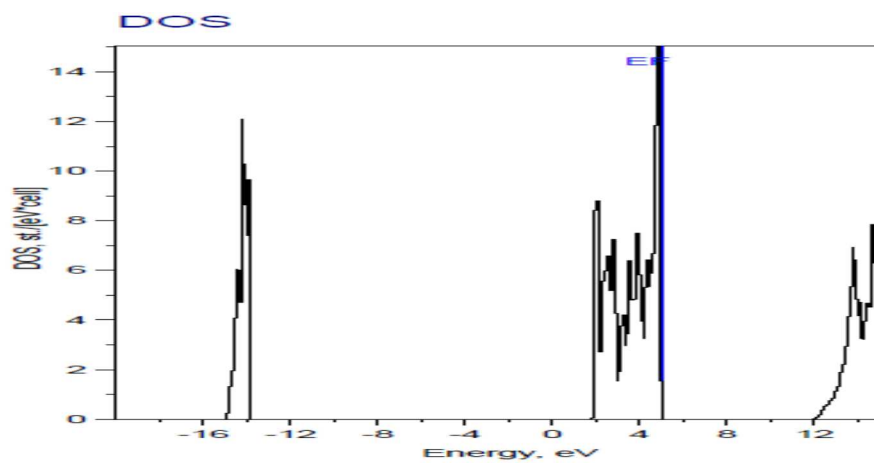


Figure III.12 : Structure de bande et densité d'états totale du composé LiCaF_3 , en utilisant la

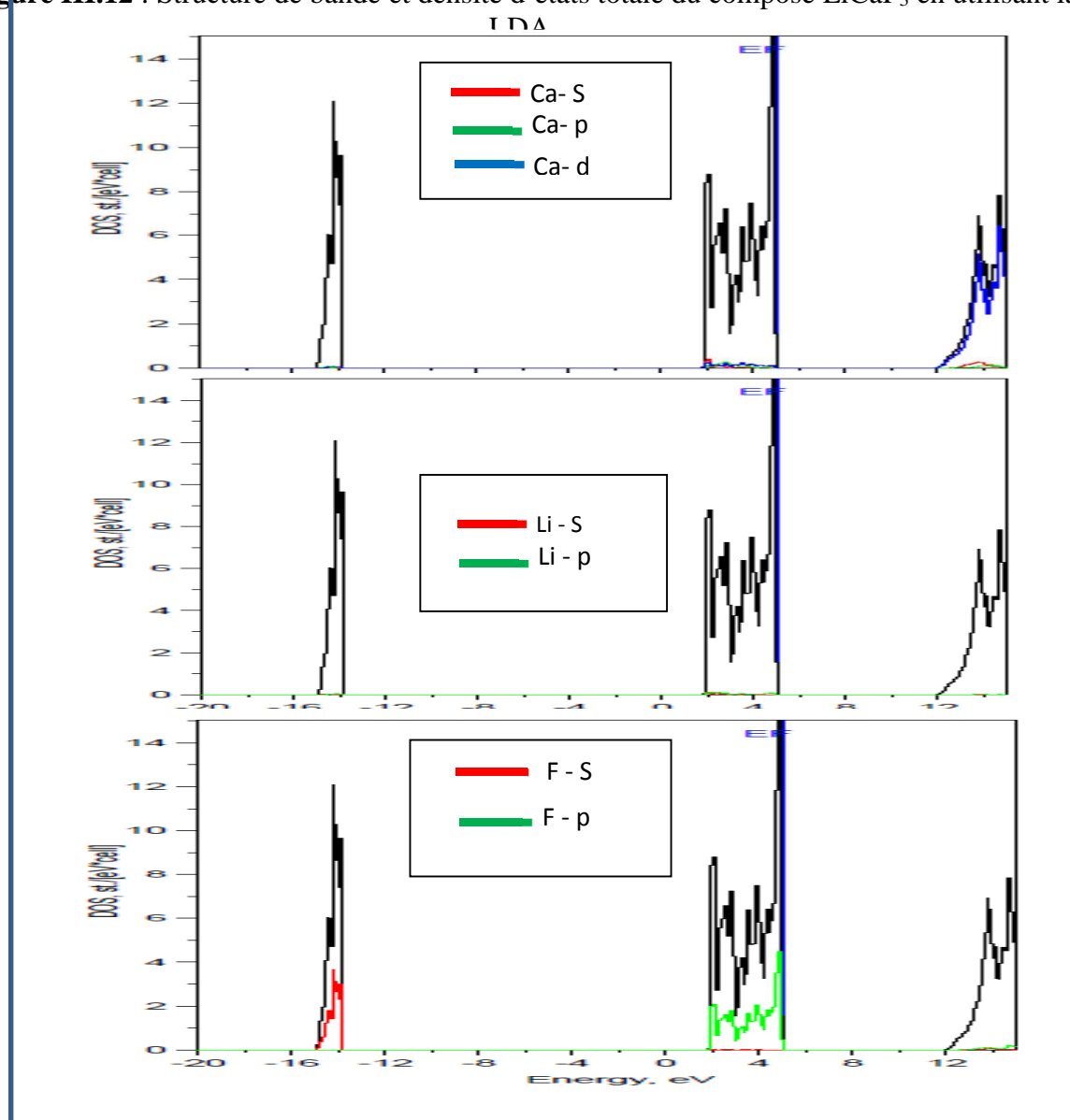


Figure III.13 : Densité d'états partielle du composé LiCaF_3 en utilisant la LDA.

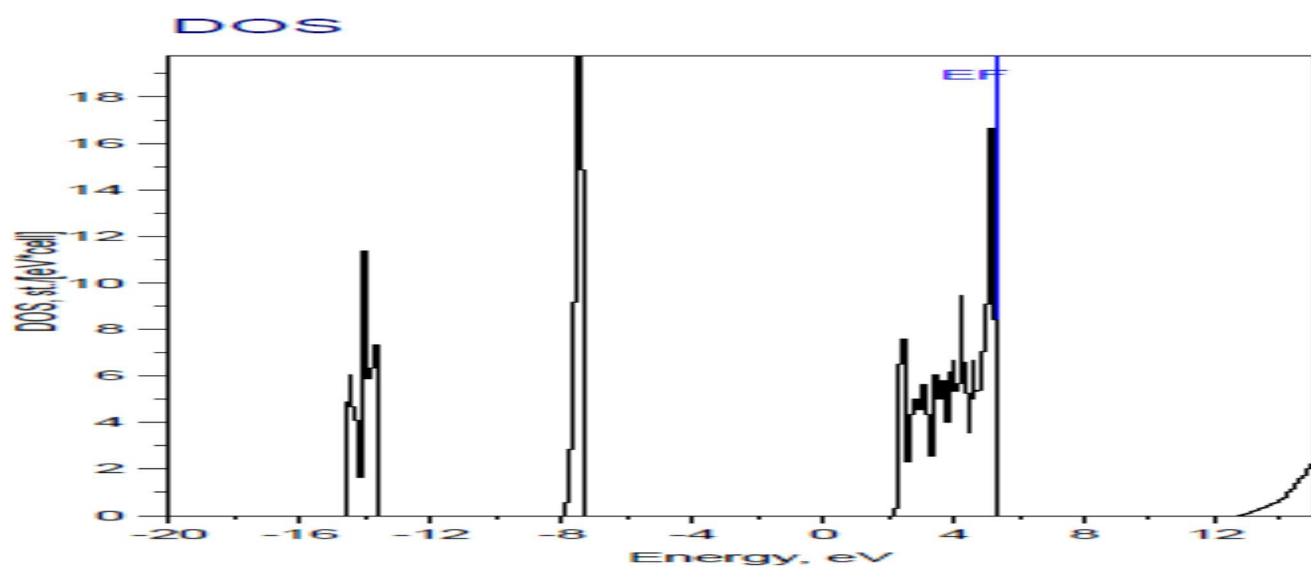


Figure III.14 : densité d'états totale du composé LiSrF_3 en utilisant la LDA.

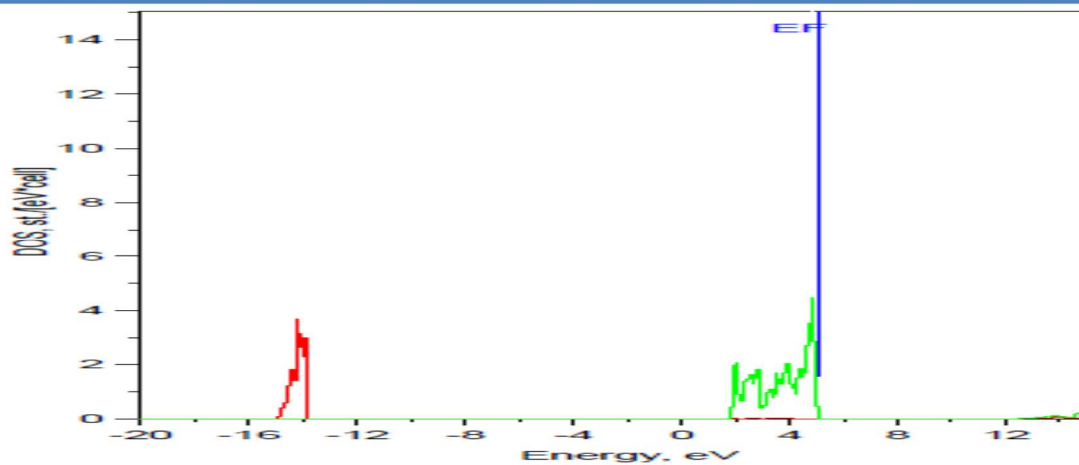


Figure III.15 : Densité d'états partielle du composé LiSrF₃ en utilisant la LDA.

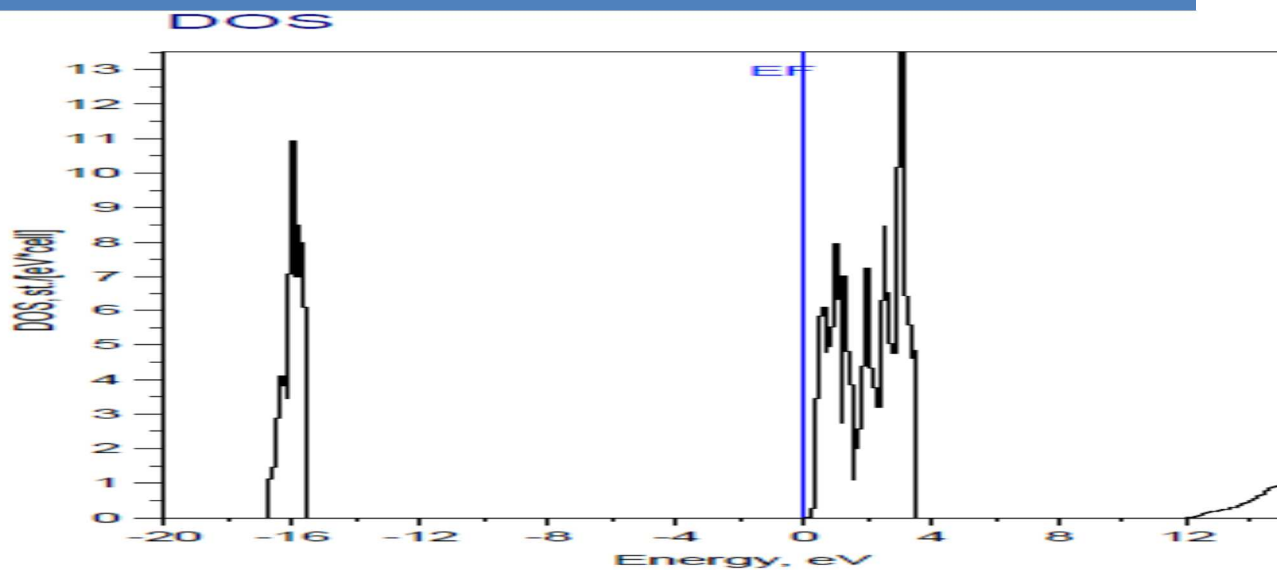


Figure III.16 : densité d'états totale du composé LiMgF_3 en utilisant la LDA.

Figure III.17 : Densité d'états partielle du composé LiMgF_3 en utilisant la LDA

Figure III.18 : densité d'états totale du composé LiBaF_3 en utilisant la LDA.

Figure III.19 : Densité d'états partielle du composé LiBaF_3 en utilisant la LDA.

III.2 .3.3 Effet de la pression sur les propriétés électroniques :

Il est admis que les propriétés électroniques changent d'une manière sensible lorsque le matériau est soumis à une pression hydrostatique. La pression engendre une modification du volume de la maille élémentaire et par conséquent un décalage des bandes d'énergie est induit. Ce dernier provoque une variation des gaps énergétiques et de la largeur de la bande de valence.

D'après l'équation de Murnaghan [14], la variation du volume de la maille élémentaire en fonction de la pression est donnée par l'expression suivante :

$$p = \frac{B_0}{B_0'} \left[\left(\frac{V_0}{V} \right)^{B_0'} - 1 \right] \quad (\text{III.4})$$

Où V_0 est le volume à l'équilibre et P la pression pour un volume V .

Nous avons étudié l'effet de la pression sur les propriétés électroniques des composés LiBeF_3 , LiMgF_3 , LiCaF_3 , LiSrF_3 et LiBaF_3 en utilisant l'approximation LDA

Les figures III.12, III.13, III.14, III.15, et III.16 montrent la variation des gaps énergétique les plus importants en fonction du volume pour les composés LiBeF_3 , LiCaF_3 , LiSrF_3 , LiMgF_3 et LiBaF_3 , respectivement.

On constate que tous les gaps énergétiques augmentent avec l'augmentation de la pression hydrostatique puisqu'elles augmentent avec la diminution du volume et cela pour tous les matériaux étudiés et que le maximum de la bande de valence et le minimum de la bande de conduction sont toujours situés sur les points de haute symétrie R et Γ (gap indirect) pour les composés LiCaF_3 , LiBeF_3 et LiMgF_3 , et sur le point de haute symétrie Γ pour le LiSrF_3 , LiBaF_3 (gap direct).

Les coefficients de dérivation de pression sont obtenus en utilisant l'équation suivante :

$$\left(\frac{dE_g}{dP}\right)_T = \left(\frac{dE_g}{dV}\right)_T \left(\frac{dV}{dP}\right)_T = - \left(\frac{V_0}{B_0}\right) \left(\frac{dE_g}{dV}\right)_T \quad (\text{III.5})$$

Les coefficients de pression linéaires sont déterminés par l'ajustement des courbes obtenues. Les résultats numériques pour tous les composés sont représentés dans les tableaux III-11, III-12, III-13, III-14 et III-15.

LiBeF ₃	R- Γ	R-X	R-M	R- R
E _i (0)	7.83	10.10	11.77	11.75
dE _g /dV (meV/Å ³)	-26.43	-18.59	-16.16	-28.07
dE _g /dP (meV/GPa)	11.46	8.06	7.07	12.17

Tableau III-11 : Les valeurs des coefficients quadratiques de la pression pour les plus importants gaps énergétiques dans le LiBeF₃.

LiCaF ₃	R- Γ	R-X	R-M	R- R
E _i (0)	3.9114	7.3868	8.4312	6.6594
dE _g /dV (meV/Å ³)	-13,57	-13,7	-15,55	-11,14
dE _g /dP (meV/GPa)	10.57	10.50	11.93	8.54

Tableau III-12 : Les valeurs des coefficients quadratiques de la pression pour les plus importants gaps énergétiques dans le LiCaF₃.

LiSrF ₃	$\Gamma - \Gamma$	X -X	M -M	R- R
E _i (0)	7.31	8.56	10.03	9.14
dE _g /dV (meV/Å ³)	-13,95	-13,38	-16,66	-14,63
dE _g /dp (meV/GPa)	10.88	10.43	12.99	11.41

Tableau III-13 : Les valeurs des coefficients quadratiques de la pression pour les plus importants gaps énergétiques dans le LiSrF₃.

LiMgF ₃	R- Γ	R-X	R-M	R- R
E _i (0)	3.9113	7.3865	8.4307	6.6507
dE _g /dV (meV/Å ³)	-38,04	-44,24	-51,52	-26,7
dE _g /dP (meV/GPa)	25.75	29.95	34.88	18.07

Tableau III-14 : Les valeurs des coefficients quadratiques de la pression pour les plus importants gaps énergétiques dans le LiMgF₃.

LiBaF ₃	$\Gamma - \Gamma$	X -X	M -M	R- R
E _i (0)	6.76	9.09	9.92	8.89
dE _g /dV (meV/Å ³)	-3,83	-12,36	-14,01	-11,44
dE _g /dP (meV/GPa)	7.64	24.68	27.97	22.84

Tableau III-15 : Les valeurs des coefficients quadratiques de la pression pour les plus importants gaps énergétiques dans le LiBaF₃.

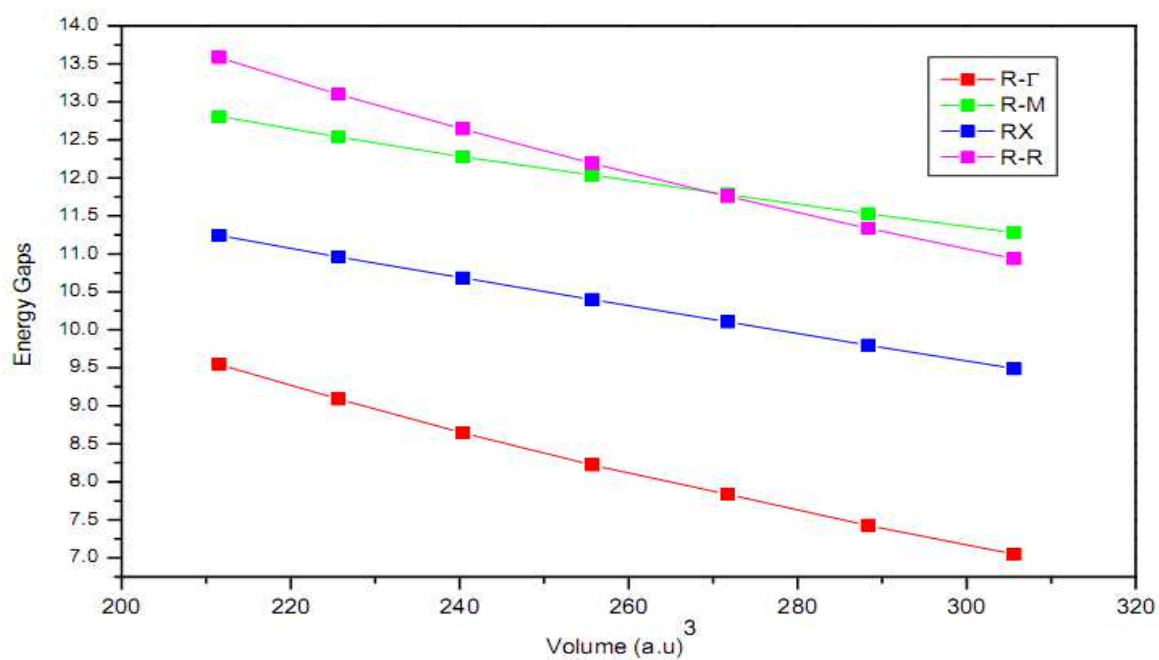


Figure III.20 : variation des gaps énergétiques (R-X, R-M, R- Γ and R-R) en fonction du volume pour LiBeF₃.

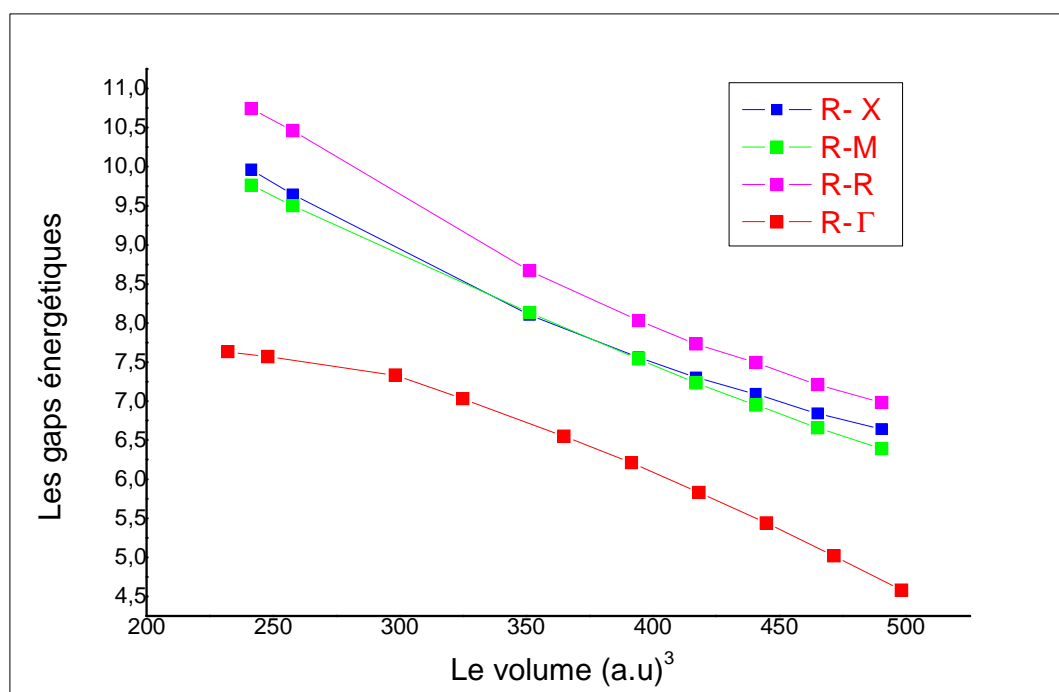


Figure III.21 : variation des gaps énergétiques (R-X, R-M, R- Γ and R-R) en fonction du volume pour CaLiF₃.

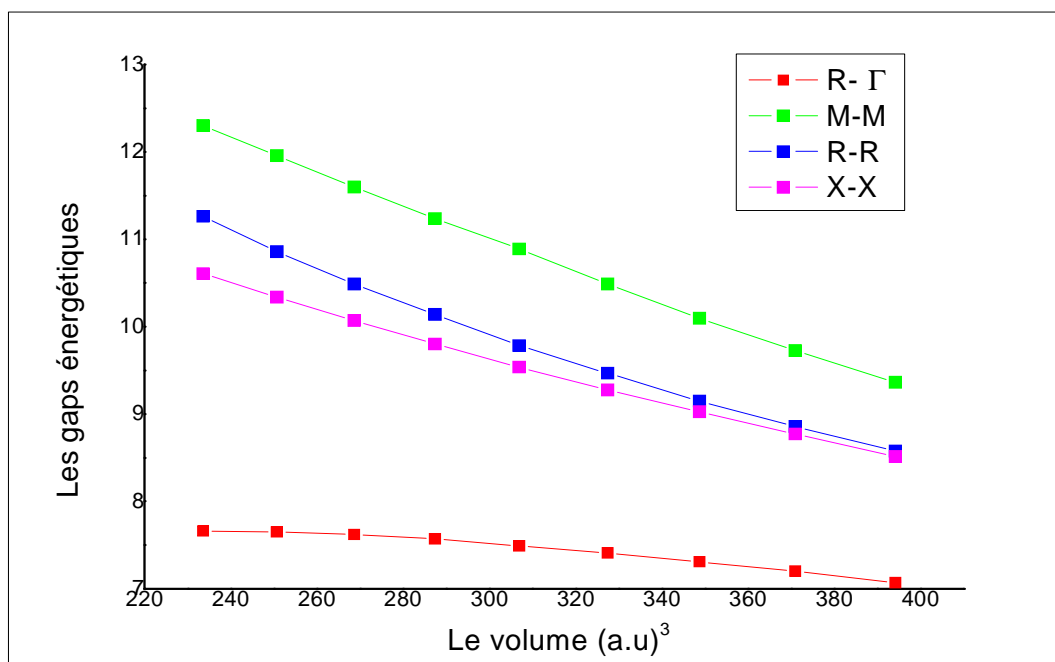


Figure III.22 : variation des gaps énergétiques (R-X, R-M, R- Γ and R-R) en fonction du volume pour LiSrF₃.

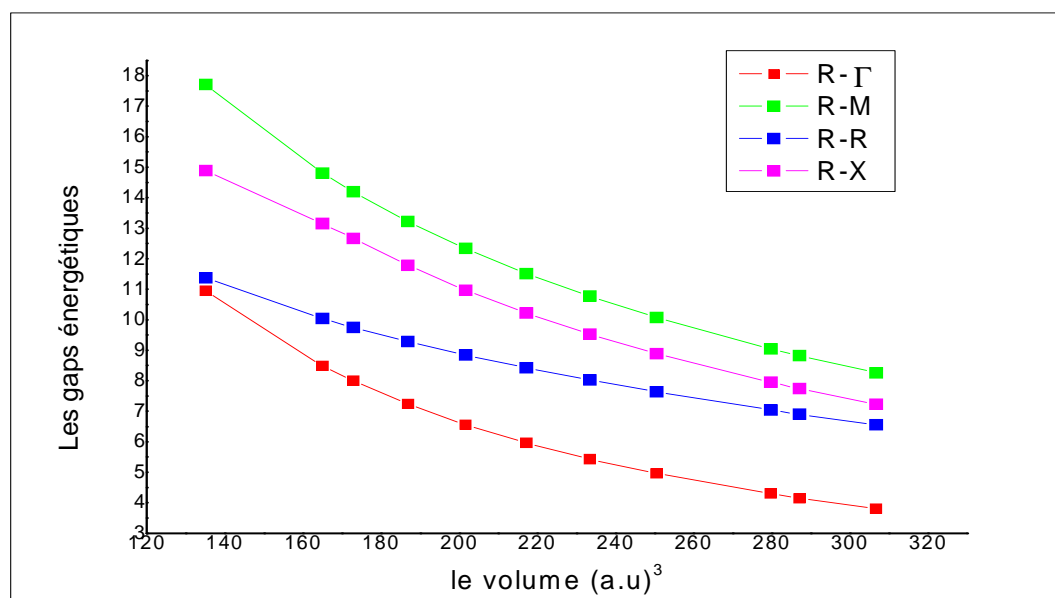


Figure III.23 : variation des gaps énergétiques (R-X, R-M, R- Γ and R-R) en fonction du volume pour LiMgF₃.

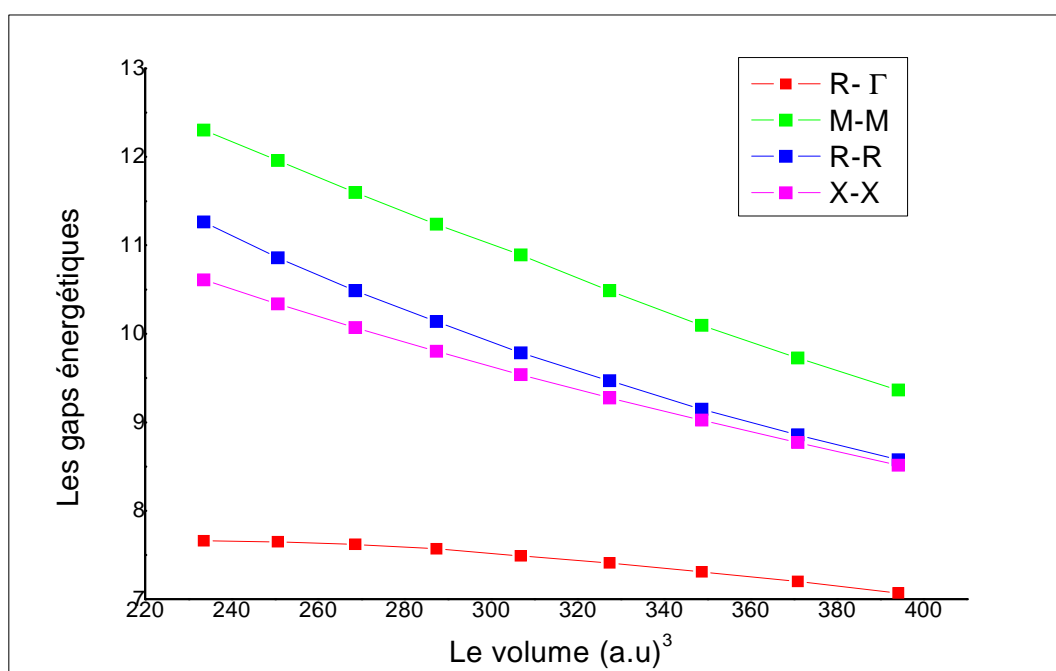


Figure III.24 : variation des gaps énergétiques (R-X, R-M, R- Γ and R-R) en fonction du volume pour LiBaF₃.

D'après les grandeurs des coefficients de pression, on remarque que la variation des différents gaps énergétiques est linéaire.

Pour nos cinq composés, il est clair que tous les intervalles de bande présentent le même type de réponse augmentant linéairement lorsque le volume est comprimé ; Ou la pression est augmentée, suggérant une décroissance du caractère ionique et l'apparition du caractère covalent.

III.2.2 Etude des propriétés élastiques :

L'élasticité d'un corps solide est sa réponse sous forme de légères déformations, lorsqu'il est soumis à des contraintes mécaniques externes. Les contraintes sont décrites par des tenseurs qui déterminent la direction des forces et le plan sur lequel elles s'appliquent.

Les propriétés élastiques des solides sont étroitement liées à plusieurs propriétés fondamentales de l'état solide, telle que l'équation d'état, la chaleur spécifique, dilatation thermique, la température de Debye, point de fusion et ainsi de suite. A partir des constantes élastiques, on peut obtenir des informations sur les caractéristiques des liaisons entre les plans atomiques adjacents, et sur le caractère anisotrope de la liaison et de la stabilité structural

Les propriétés élastiques des solides sont de prés liées à plusieurs propriétés fondamentales de l'état solide, telles que l'équation d'état (eos), la chaleur spécifique, la dilatation thermique, la température de Debye et le point de fusion. À partir des constantes élastiques, on peut obtenir des informations sur les caractéristiques des liaisons entre les plans atomiques adjacents, et sur le caractère anisotrope de la liaison et de la stabilité structurale.

III.2.2 -1 Les constantes et les modules élastiques :

Dans un solide homogène, les constantes élastiques sont des grandeurs macroscopiques reliant les contraintes aux déformations.

Nous avons déterminé les constantes élastiques à partir de l'énergie totale.

Les constantes élastiques exigent la connaissance de la courbe de l'énergie en fonction de la déformation de la maille élémentaire. Les matériaux à structure cristalline cubique possèdent trois constants élastiques indépendants : C_{11} , C_{12} et C_{14} . Donc, un ensemble de trois équations est nécessaire pour les calculer.

La première équation implique le calcul du module de compressibilité B, qui est relié aux constantes élastiques par la formule suivante [16] :

$$B = 1/3 (C_{11} + 2C_{12}) \quad (\text{III.6})$$

La seconde implique l'application d'un tenseur de contraintes orthorhombique à volume conservé pour calculer $C_{11} - C_{12}$ données par l'expression suivante :

$$\vec{\varepsilon} = \begin{pmatrix} \delta & 0 & 0 \\ 0 & -\delta & 0 \\ 0 & 0 & \frac{\delta^2}{1+\delta^2} \end{pmatrix} \quad (\text{III.7})$$

Où δ est la contrainte appliquée.

L'application de cette contrainte a un effet sur l'énergie totale à partir de sa valeur sans contrainte comme suit :

$$E(\delta) = E(0) + 3(C_{11} - C_{12}) V_0 \delta^2 + O(\delta^3) \quad (\text{III.8})$$

Avec $E(0)$ l'énergie du cristal sans contrainte et V_0 le volume de la maille élémentaire non déformée.

Finalement, on utilise un tenseur de contraintes monoclinique à volume conservé pour calculer C_{44} donné par l'expression suivante :

$$\vec{\varepsilon} = \begin{pmatrix} \frac{1}{2}\delta & 1 & 1 \\ 1 & -\frac{1}{2}\delta & 1 \\ 1 & 1 & \frac{\delta^2}{4-\delta^2} \end{pmatrix} \quad (\text{III.9})$$

Ceci change l'énergie totale à :

$$E(\delta) = E(0) + \frac{1}{6}(C_{11} + 2C_{12} + 4C_{44})V_0\delta^2 + O(\delta^3) \quad (\text{III.10})$$

Les valeurs calculées des constantes élastiques C_{ij} et le module de compressibilité obtenu à partir des constantes élastiques des composés LiBeF_3 , LiMgF_3 , LiCaF_3 , LiSrF_3 , LiBaF_3 , en utilisant la GGA, est illustrés dans le tableau III.16.

	Ce travail	Autre cal- culs	Expériences	Références d'expé- riences	Références d'autres cal- culs
LiBeF₃					
C₁₁	176.26	//	//	//	//
C₁₂	88.67	//	//	//	//
C₄₄	74.52	//	//	//	//
B	117.86	//	//	//	//
LiMgF₃					
C₁₁	271.4	159.42	//	//	[9]
C₁₂	58.2	53.49	//	//	[9]
C₄₄	55.0	33.79	//	//	[9]
B	129.29	88.80	//	//	[9]
LiCaF₃					
C₁₁	243.1	214.17	//	//	[10]
C₁₂	49.7	50.72	//	//	[10]
C₄₄	66.8	51.34	//	//	[10]
B	114.16	104.25	//	//	[10]
LiSrF₃					
C₁₁	204.1	185.97	//	//	[10]
C₁₂	49.5	56.50	//	//	[10]
C₄₄	61.3	56.91	//	//	[10]
B	101.06	99.42	72.07	[29]	[10]
LiBaF₃					
C₁₁	191.7	147.74	130±1	[13]	[9]
C₁₂	47.5	66.17	46.5±0.5	[13]	[9]
C₄₄	67.7	26.05	48.7±0.5	[13]	[9]
B	95.59	93.36	79	[13]	[9]

Tableau III.16 : les valeurs calculées des constantes élastiques C_{11} , C_{12} , C_{14} (en GPa) et module de Compressibilité, $B = (1/3) (C_{11}+2C_{12})$ (en GPa) comparées aux valeurs calculées disponibles.

D'après ces résultats, nous constatons que :

- Les constantes élastiques sont positives et satisfont les critères de stabilité mécanique des cristaux cubiques [19] :

$$(C_{11} - C_{12}) > 0 ; (C_{11} + 2C_{12}) > 0 ; C_{11} > 0 ; C_{44} > 0.$$

- Le module de compressibilité satisfait aussi la condition $C_{12} < B < C_{11}$, et par conséquent nos composés sont considérés stables.
- D'après les résultats, nous observons que la valeur C_{11} , qui est liée à la compression unidirectionnelle le long de la direction principale cristallographique, est beaucoup plus grande que celle de C_{44} , ce qui indique la résistance au cisaillement d'affaiblir la déformation par rapport à la résistance à la compression unidirectionnelle et cela pour les composées LiBeF_3 , LiBaF_3 , LiMgF_3 , LiSrF_3 et LiCaF_3 .
- Malheureusement, les données expérimentales pour les fluors pérovskites sont plus limitées. En outre, il est nécessaire de noter qu'une phase cubique de pérovskite est tout à fait instable, et donc des constants élastiques mesurés dépendent fortement de la température.
- Le module de compressibilité calculé avec LDA à partir des constantes élastiques concorde bien avec celui obtenu par la minimisation de l'énergie totale (tableau III.16) avec une surestimation de l'ordre de 2.98% pour le composé LiCaF_3 et de l'ordre de 16.94 pour LiMgF_3 , et une sous-estimation de l'ordre de 0.008%, 7.29%, 6.44%, pour les composés LiBeF_3 , LiSrF_3 et LiBaF_3 respectivement.
- Ceci nous donne une bonne estimation de la précision et de l'exactitude des constantes élastiques des composés LiBeF_3 , LiMgF_3 , LiCaF_3 , LiSrF_3 , et LiBaF_3 .

- Donnons maintenant quelques détails sur notre tableau :

Comme on peut le voir, la série de matériaux composée par LiBeF_3 , et LiBaF_3 , sont définies dans la même catégorie du module C_{11} ayant une valeur de 120 à 200 GPa.

La deuxième catégorie, relatif à ce module d'élasticité pour tous les composés suivants, LiMgF_3 , LiSrF_3 et LiCaF_3 ont les valeurs supérieures à 200 GPa.

- Néanmoins, le module d'élasticité en C_{12} peut être défini en termes de deux groupes de matériaux, la première étant dans la plage de 20 à 50 GPa et la seconde à l'intérieur de 50 à 80 GPa.

Le premier groupe est composé de LiBeF_3 .

Le deuxième groupe, cependant, se compose de LiMgF_3 , LiCaF_3 , LiSrF_3 , et LiBaF_3 .

- C_{44} module d'élasticité a une signification différente de celle de C_{11} et C_{12} en ce qui concerne de la nature de la déformation du matériau. En ce qui concerne notre famille des fluors pérovskites, ce module peut être évalué en trois groupes distincts de plages de valeurs. Comme on peut le voir à partir Tableau III.16, entre 50 et 60 GPa, nous trouvons le groupe de LiMgF_3 , Et dans l'intervalle de 60 à 70 GPa, sont définies la série de matériels LiSrF_3 , LiCaF_3 , et LiBaF_3 . Le dernier groupe, cependant, qui a les valeurs de C_{44} supérieure à 60 GPa, se compose de composés LiBeF_3 .
- Il faut noter que nous ne disposons pas de valeurs expérimentales des C_{ij} pour une éventuelle comparaison dans la littérature. par contre on a comparé nos résultats avec d'autres calculs effectués, et ils sont compatibles entre eux.

Appart le composé LiBaF_3 nous avons trouvé dans la littérature des résultats expérimentales [13] pour la comparaison, tel que la valeur de C_{11} est surestimé de l'ordre de 46.33% par rapport à l'expérience et pour la constante C_{12} et C_{44} on a constaté une légère surestimation de l'ordre de 0.46%, et 9.25% respectivement.

A partir des constantes élastiques on peut déterminer des propriétés élastiques très importantes tels que :

- La compressibilité ($\beta=1/B$), l'anisotropie A, le module de cisaillement G, le module de Young E et le coefficient de Poisson ν , qui sont des propriétés élastiques très intéressantes ont été calculés à partir des constantes élastiques en utilisant les équations suivantes [20-23] :

$$A = 2C_{44} / (C_{11} - C_{12}) \quad (\text{III.11})$$

$$E = \frac{9BG}{3B+G} \quad (\text{III.12})$$

Et

$$\nu = \frac{3B-2G}{2(3B+G)} \quad (\text{III.13})$$

Ou

$$G = \frac{G_V + G_R}{2} \quad (\text{III.14})$$

Sachant que G_V est le module de cisaillement de Voigt [24] correspondant à la limite supérieur de G donné par la relation :

$$B_V = B_R = \frac{C_{11} + 2C_{12}}{3} \quad (\text{III.15})$$

$$G_V = \frac{C_{11} - C_{12} + 3C_{44}}{5} \quad (\text{III.16})$$

Et G_R est le module de cisaillement de Reuss [25] correspondant à la limite inférieure de G donné par la relation :

$$G_R = \frac{5(C_{11}-C_{12}) C_{44}}{[4C_{44}+3(C_{11}-C_{12})]} \quad (\text{III.17})$$

Nos résultats concernant la compressibilité ($\beta=1/B$), le facteur d'anisotropie (A), le module de cisaillement (G), le module de Young (E), et le coefficient de Poisson (ν) des composés LiBeF_3 , LiMgF_3 , LiCaF_3 , LiSrF_3 , LiBaF_3 sont donnée dans le tableau III.17.

	Ce travail	Autres cal- culs	Expériences	Références d'expé- riences	Références d'autres cal- culs
LiBeF₃					
β	0.0084	//	//	//	//
A	1.70	//	//	//	//
G _v	62.23	//	//	//	//
G _R	58.19	//	//	//	//
G	60.21	//	//	//	//
E	154.34	//	//	//	//
ν	0,28	//	//	//	//
B/ G	1,95	//	//	//	//
LiMgF₃					
β	0.00904	//	//	//	//
A	0.51	//	//	//	//
G _v	98.92	//	//	//	//
G _R	68.20	//	//	//	//
G	83.56	//	//	//	//
E	200.23	//	//	//	//
ν	0.198	//	//	//	//
B/ G	1.32	//	//	//	//
LiCaF₃					
β	0.00902	0.0095	//	//	[10]
A	0.69	0.628	//	//	[10]
G _v	98.64	//	//	//	//
G _R	76.22	//	//	//	//
G	87.43	61.904	//	//	[10]
E	207.68	155.25	//	//	[10]
ν	0.187	0.254	//	//	[10]
B/ G	1.26	1.69	//	//	[10]
LiSrF₃					
β	0.00917	0.010	//	//	[10]
A	0.79	0.879	//	//	[10]
G _v	87.54	//	//	//	//
G _R	66.83	//	//	//	//
G	77.18	59.92	//	//	[10]
E	187.30	149.74	//	//	[10]
ν	0.213	0.249	//	//	[10]
B/G	1.41	1.66	//	//	[10]
LiBaF₃					
β	0.00978	//	//	//	//
A	0.93	1.116	//	//	[18]
G _v	88.46	//	//	//	//
G _R	69.39	//	//	//	//
G	78.92	65.5	45.9	[13]	[30]
E	188.28	//	//	//	//
ν	0.192	0.248	//	//	[18]
B/G	1.29	1.632	//	//	[18]

Tableau III. 17 : Valeurs de la compressibilité $\beta = 1/B$ (en GPa^{-1}), l'anisotropie A, module de cisaillement G (en GPa), module de Young E (en GPa) et le coefficient de Poisson ν calculées par la LDA comparées avec d'autres calculs et données expérimentales disponibles.

En utilisant les valeurs de B et G on trouve le rapport B/G, on sait que la valeur de rapport est utilisée comme critère qui permet la séparation entre la ductilité et la fragilité des matériaux (fragile $<1.75 <$ ductile). Lorsque $B/G \geq 1.75$ on peut considérer le matériau comme ductile.

Dans notre travail le composé LiBeF_3 le rapport B / G est supérieur à 1,75 (1,95), ce qui indique la ductilité de ce composé par contre pour les matériaux LiMgF_3 , LiCaF_3 , LiSrF_3 , LiBaF_3 , le rapport B / G est inférieur à 1,75, ce qui indique la fragilité de ces composés.

Nos résultats montrent que le module de Young de LiCaF_3 (207.68GPa) est plus grand que celui de LiMgF_3 (200.23GPa) et ce dernier est plus grand que celui de LiBaF_3 (188.28GPa) et celle de LiSrF_3 (187.30GPa) et celle de LiBeF_3 (154.34GPa) et donc LiCaF_3 est plus dur que LiMgF_3 , et ce dernier est plus dur que LiSrF_3 et à la fois à LiBaF_3 et LiBeF_3 .

Si la valeur de A est inférieure ou supérieure à l'unité, il indique le degré d'anisotropie élastique. L'anisotropie Zener calculé pour notre composé LiBeF_3 est supérieure à 1 qui indique que ce composé est un matériau anisotrope de même pour les autres matériaux LiMgF_3 , LiCaF_3 , LiSrF_3 , LiBaF_3 la valeur de A est inférieure à l'unité donc ils sont anisotropes.

III.2.2 -2 La température de Debye θ_D :

La température de Debye θ_D est un paramètre d'une importance fondamentale, il est étroitement lié à plusieurs propriétés physiques, tel que la chaleur calorifique et la température de fusion. À basse température, les excitations vibrationnelles résultent seulement des vibrations acoustiques. Ainsi, la température de Debye calculée à partir des constantes élastiques est la même que celle déterminée à partir de mesures spécifiques. La méthode standard pour calculer cette température à partir des constantes élastiques, est d'utiliser la relation III.18 qui traduit le lien qui existe entre la vitesse d'onde élastique moyenne v_m [26] et θ_D .

$$\theta_D = \frac{h}{k_B} \left(\frac{3n}{4\pi V_a} \right)^{-\frac{1}{3}} v_m \quad (\text{III.18})$$

Où h est la constant de Planck, k_B est la constant de Boltzmann et V_a le volume atomique.

La vitesse moyenne du son [27] dans le matériau est donnée par :

$$v_m = \left[\frac{1}{3} \left(\frac{2}{v_t^2} + \frac{1}{v_l^2} \right) \right]^{-\frac{1}{3}} \quad (\text{III.19})$$

Où v_l et v_t sont les vitesses longitudinale et transversale du son obtenues en utilisant le module de cisaillement G et le module de compressibilité B à partir des équations de Navier.

En utilisant le G module de cisaillement et le module de Compressibilité B de l'équation de Navier [34] :

$$v_t = \left(\frac{3B+4G}{3\rho} \right)^{1/2} \quad (\text{III.20})$$

$$v_1 = \left(\frac{G}{\rho}\right)^{1/2} \quad (\text{III.21})$$

Où ρ est la densité des composés obtenue à partir des constantes du réseau et des masses moléculaires du cristal.

- La vitesse du son calculée et les valeurs de la température de Debye θ_D des composés LiBeF_3 , LiMgF_3 , LiCaF_3 , LiSrF_3 , LiBaF_3 calculées par l'utilisation de la LDA sont illustrées dans le **Tableau III-18**.

	ρ	v_t	v_l	v_m	Θ_D	Références
LiBeF₃						
Ce travail	2.87	4461.85	8094.20	4972.43	926.25	
Autre calculs	//	//	//	//	//	//
LiCaF₃						
Ce travail	3.43	5048.742	8142.726	5566.607	742.778	
Autre calculs	3.640	4123.905	7181.682	5343.946	694.72	[10]
LiSrF₃						
Ce travail	4.93	3956.66	6555.219	3033.088	423.868	
Autre calculs	4.844	3517.092	6088.280	4550.418	591.5	[10]
LiMgF₃						
Ce travail	3.30	5032.01	8201.316	3851.508	513.570	
Autre calculs	//	//	//	//	//	//
LiBaF₃						
Ce travail	5.85	3672.95	5954.32	2809.425	407.425	
Autre calculs	5.088	2822.932	4873.800	3133.104	290.722	[18]
Expériences	5.2376					[17]

Tableau III-18 : Valeurs calculées de densités (ρ en g/cm^3), vitesses d'ondes (v_t , v_l et v_m en m/s) et la température de Debye (Θ_D en K) comparées avec d'autres calculs disponibles, pour les composés LiBeF₃, LiMgF₃, LiCaF₃, LiSrF₃, LiBaF₃.

La température de Debye est une température caractéristique du comportement de la capacité thermique et de la dureté des solides. Elle intervient dans le modèle de Debye. Lorsque la température s'élève au-dessus du zéro absolu, les atomes du solide entrent progressivement en vibration jusqu'à la température de Debye. Celle-ci représente la température à laquelle les vibrations atteignent leur maximum de modes possibles. Elle est une bonne approximation de la dureté des solides.

A ce jour, et à notre connaissance il n'existe pas de données expérimentales en littérature pour pouvoir les comparer avec nos résultats. Donc, on a comparé nos résultats des températures de Debye avec d'autres qui sont disponibles pour ces composés.

La masse volumique calculée, les vitesses longitudinales, transversales, et la température de Debye sont énumérées dans le tableau III-18, Les résultats obtenus se comparent bien aux valeurs théoriques antérieures [10, 17, 18].

On remarque que la masse volumique du matériau LiBaF_3 est surestimé de l'ordre de 13.02% par rapport aux résultats expérimental.

On peut clairement Observer que les températures de Debye des matériaux étudiés se trouvent dans l'ordre suivant ; $\text{LiBeF}_3 > \text{LiCaF}_3 > \text{LiMgF}_3 > \text{LiSrF}_3 > \text{BaLiF}_3$. Ce comportement est lié à la liaison atomique de ces matériaux.

Référence

- [1] Eduardo Caetano Camilo de Souza, Reginaldo Muccillo, *Materials Research*. 13 (3) (2010) 385.
- [2] V.E. Henrick, P.A. Cox, *The Surface Science of Metal Oxides*, Cambridge University Press, New York, 1994.
- [3] O. Auciello, J.F. Scott, R. Ramesh, *Phys. Today* 51 (7) (1998) 22.
- [4] R. El Ouenzerfi, S. Ono, A. Quema, M. Goto, N. Sarukura, T. Nishimatsu, N. Terakubo, H. Mizuseki, Y. Kawazoe, A. Yoshikawa, T. Fukuda, *Jpn. J. Appl. Phys.*43 (2004) L1140.
- [5] A. Costales Castro in: *La stabilité structurale et chimique des halogénures binaires et ternaires*. Oviedo University. (1996).
- [6] A. A. Mousa , Nada T. Mahmoud , Jamil M. Khalifeh . *Comp. Mater. Sci.* 79 (2013) 202.
- [7] A.A. Mubarak, *Comput. Mater. Sci.* (2013)
- [8] A.A. Mubarak a, A.A. Mousa b *The electronic and optical properties of the fluoroperovskite BaXF₃* *Computational Materials Science* 59 (2012) 6–13.
- [9] Density functional study of Perovskite-Like Fluorides SAHNOUN Mohammed 2005.
- [10] Nassima CHOUIT *Etude ab-initio des différentes propriétés des composés ternaires par la méthode FP-LAPW* UNIVERSITE BADJI MOKHTAR2014.
- [11] T. Nishimatsu, N. Terakubo, H. Mizuseki, Y. Kawazoe, DA. Pawlak, K. Shimamuri, T. Fukuda, *Jpn. J. Appl. Phys.* 41(2002) 365
- [12] Design of wide-gap fluoride heterostructures for deep ultraviolet optical devices
ARTICLE in JOURNAL OF APPLIED PHYSICS · JANUARY 2005
- [13] A. Boumriche, J. Y. Gesland, A. Bulou, M. Rousseau, J. L. Fourquet and B. Hennion, *Solid State Commun.* 91, 125 (1994).
- [14] F. D. Murnaghan, *Proc. Natl. Acad. Sci USA* **30** (1944) 244.
- [15] A. K. Mishra, N. Garg, K. V. Shanavas, S. N. Achary, A. K. Tyagi and S. M. Sharma, *J. Appl. Phys.* 110 123505 (2011).
- [16] E. Schreiber, O.L. Anderson and N. Soga, *Elastic Constants and their Measurement*, McGraw-Hill, New York, (1973).

- [17] Haussühl S, Leckebusch R and Recker K 1972 *Z. Naturforsch. A* 27 1022–4
- [18] Investigation of structural, mechanical, electronic, optical, and dynamical properties of cubic BaLiF₃, BaLiH₃, and SrLiH₃ Article in *Materials Research Express* · March 2016 .
- [19] G. Grimvall, *Thermophysical Properties of Materials*, Elsevier/North-Holland, Amsterdam, 1999, enlarged and revised edition.
- [20] J.R. Christman, *Fundamentals of Solid State Physics*, John Wiley & Sons, New York, 1988.
- [23] E. Schreiber, O.L. Anderson, N. Soga, *Elastic Constants and their Measurement*, McGraw-Hill, New York, 1973.
- [24] W. Voigt, *Lehrbuch der Kristallphysik*, édité par Taubner, Leipzig (1929)
- [25] A. Reuss, *Z. Angew. Math. Mech.*, 9, 49 (1929).
- [26] I. Johnston, G. Keeler, R. Rollins, S. Spickelemire, *Solid State Physics Simulations*, The Consortium for Upper- Level Physics Software, John Wiley, New York, 1996.
- [27] G.D. Garbulsky, G. Ceder, *Phys. Rev. B* 53 (1996) 8993
- [28] M.A.C. Castro, PhD. Thesis, *Estabilidad Estructural y Química de Halurocompuestos Binarios y Ternarios*, University of Oviedo, Asturias (2002).
- [29] A.K. Mishra, N. Garg, K.V. Shanavas, S.N. Achary and A.K. Tyagi, *J. Appl. Phys.* **110** (2011) 123505.
- [30] Calculated high-pressure structural properties, lattice dynamics and quasi particle band structures of perovskite fluorides Department of Physics and Astronomy, Aarhus University, DK-8000, Aarhus C, Denmark (Dated: September 5, 2016)



Conclusion Générale

Conclusion générales


Notre travail constitue une contribution à la caractérisation des composés ternaires de la famille des fluoro-pérovskites à savoir : le LiBeF_3 , LiBaF_3 , LiMgF_3 , LiCaF_3 , LiSrF_3 .

Dans ce travail, nous avons étudié les propriétés structurales, électroniques, élastiques et thermiques des matériaux fluorures à structure pérovskite, LiBeF_3 , LiBaF_3 , LiMgF_3 , LiCaF_3 , LiSrF_3 , en utilisant la méthode dite (FP-LMTO) (Full potential – Linearized Muffintin Orbitals), dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT), a été traité dans le cadre d'approximations : de la densité locale (LDA).

Dans un premier temps, nous nous sommes intéressés à l'étude des propriétés structurales à l'équilibre en déterminant le paramètre du réseau et le module de compressibilité et sa dérivée. Les résultats obtenus pour tous les composés sont en bon accord avec ceux déterminés théoriquement.

Nos calculs de structures de bandes électroniques pour les deux composés, révèlent la présence d'un large gap énergétique, direct au point Γ pour les composés LiSrF_3 et LiBaF_3 et indirect ($R \rightarrow \Gamma$) pour les composés LiCaF_3 , LiBeF_3 , et LiMgF_3 . Il faut remarquer que les valeurs des gaps énergétiques déterminées à partir des approximations LDA sont assez faibles, ceci est une limitation bien connue de la (DFT).

La variation des gaps énergétiques sous l'effet de la pression hydrostatique est presque linéaire et la largeur de la bande de valence augmente avec l'augmentation de la pression, ceci indique que nos composés deviennent covalents sous l'effet de la pression.



Nous avons calculé les coefficients de pression linéaires et quadratiques du gap fondamental et des gaps directs.

Parmi les grandeurs déterminées figurent la densité d'états totale et partielle des composés CaLiF_3 , LiSrF_3 , LiBeF_3 , LiBaF_3 , et LiMgF_3 . Ces courbes ont donné une explication détaillée de la contribution des différentes orbitales.

Les constantes élastiques des composés LiBeF_3 , LiBaF_3 , LiMgF_3 , LiCaF_3 , LiSrF_3 , obéissent aux critères de stabilité. Nous avons évalué aussi les modules élastiques, la température de Debye et le rapport B/G qui a indiqué que les composés sont fragiles.

Finalement, les résultats de notre travail semblent très satisfaisants et nous ne pouvons témoigner de la fiabilité et la puissance de la méthode (FP-LMTO). Les résultats obtenus sont encourageants et nous ont permis la prédiction de certaines caractéristiques de ces matériaux. Ainsi, nous espérons que notre étude théorique motivera les chercheurs pour étudier ces propriétés expérimentalement.

Les perspectives à la suite de ce travail sont nombreuses. Il semblerait intéressant d'étudier d'autres propriétés de ces composés et d'étendre la recherche aux alliages formés de matériaux appartenant à la famille des fluoro-pérovskites.

Un prolongement naturel de ce travail serait d'étudier les différentes propriétés physiques des composés fluoro-pérovskites de type ABF_3 (A est un métal alcalin et B est un alcalin terreux ou bien métal de transition) afin d'en maîtriser au mieux les potentialités qui peuvent être offertes par cette famille de matériaux.