

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE & POPULAIRE
MINISTRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR & DE LA RECHERCHE
SCIENTIFIQUE



UNIVERSITE DJILLALI LIABES
FACULTE DES SCIENCES EXACTES
SIDI BEL ABBES

THESE DE DOCTORAT

Présentée par

ARAR Rabie

Spécialité : SCIENCES PHYSIQUE

Option : SCIENCES DES MATÉRIAUX

Intitulé

***Etude des propriétés structurales, électroniques et
mécaniques des composés fluoro-pérovskites à base
de sodium NaXF_3 ($X=\text{Mg}, \text{Zn}$)
par la méthode FP-LAPW.***

Devant le jury composé de :

Président : M^r. KHACHAI Houari

Pr. UDL de Sidi Bel-Abbès.

Examineurs : M^r. BALTACHE Hadj

Pr. Université de Mascara.

Examineurs : M^r. ABDICHE Ahmed

Pr. Université de Tiaret.

Co-Encadreur : M^r. RACHED Djamel

Pr. UDL de Sidi Bel-Abbès.

Encadreur : M^r. KHENATA Rabah

Pr. Université de Mascara.

Année universitaire 2017-2018

DEDICACE

Je dédie ce modeste travail à :

Mon regretté père

Ma très chère mère que dieu nous la préserve

*Ma femme qui m'a toujours soutenu et
encourager*

Mes quatre enfants :

*Nour El Islem, Mohamed Immad Eddine, Ahmed
Takyeddine et ma petite fille Oumaima Arwa
Kahina*

REMERCIEMENT

Dans ces quelques lignes, je tiens à exprimer ma gratitude et profonde reconnaissance à mon directeur de thèse Pr. KHENATA Rabah et mon co-encadreur Pr. RACHED Djamel pour m'avoir proposé ce travail. Leurs disponibilités, leurs patiences, leurs compétences, la clarté des explications qu'ils m'ont proposées et surtout la liberté qu'ils m'ont accordées m'ont été un soutien efficace et de grand secours durant toute la réalisation de ce projet de thèse.

Je tiens aussi à remercier l'ensemble des membres du jury. J'exprime toute ma reconnaissance à Monsieur KHACHAI Houari, Professeur à l'université de Sidi Bel Abbes pour m'avoir fait l'honneur d'accepter de présider le jury de cette thèse. Je tiens aussi à exprimer ma gratitude à Messieurs BALTACHE Hadj Professeur à l'université de Mascara et ABDICHE Ahmed Professeur à l'université de Tiaret pour avoir accepté de faire partie du jury et contribué au jugement de ce travail.

Je remercie également OUAHRANI Tarek enseignant à l'université de Tlemcen pour l'aide apporté qu'il trouve ici ma reconnaissance.

Je tiens à remercier également toutes les personnes qui ont contribué à l'aboutissement de ce travail de près ou de loin.

Liste des figures :

Figure 1-1 : Modèle de structure d'une pérovskite idéale.	5
Figure 1-2 : Maille élémentaire de la structure pérovskite ABX ₃ .	4
Figure 1-3 : Arrangement des octaèdres dans la maille de la pérovskite idéale BaLiF ₃ .	6
Figure 1-4 : Structure cristalline de l'anti pérovskite M ₃ AX.	8
Figure 1-5 : Schéma de principe de la méthode Czochralski	9
Figure 1-6 : Monocristaux de KMgF ₃ (a) et BaLiF ₃ (b) élaborés par la méthode Czochralski.	10
Figure 3-1 : Répartition de la cellule unitaire, une région interstitielle et des régions sphériques.	28
Figure 3-2 : Flux du programme Wien2K	35
Figure 4-1 : Variation de l'énergie en fonction du volume pour les trois structure NaMgF ₃ .	41
Figure 4-2 : Variation de l'énergie en fonction du volume pour les trois structure NaZnF ₃ .	42
Figure 4-3 : Optimisation de la structure NaMgF ₃ .	44
Figure 4-4 : Optimisation de la structure NaZnF ₃ .	44
Figure 4-5 : La première zone de Brillouin du groupe d'espace 221.	46
Figure 4-6 : Structure des bandes à P=0 GPa par la EV-GGA de NaMgF ₃ .	47
Figure 4-7 : Structure des bandes à P=0 GPa par la EV-GGA de NaZnF ₃ .	48
Figure 4-8-a : variation du gap direct et indirect en fonction de la pression pour le NaMgF ₃ .	49

Figure 4-8-b : variation du gap direct et indirect en fonction de la pression pour le NaZnF_3 .	49
Figure 4-9-a : Densité des états totale (Total) et partielle (Partial) de NaMgF_3 .	50
Figure 4-9-b : Densité des états totale (Total) et partielle (Partial) de NaZnF_3 .	51
Figure 4-10 : Représentation 2D de la densité électronique dans le plan $[111]$: a- NaMgF_3 b- NaZnF_3 .	53
Figure 4-11 : Representation de la densité de charge a- NaMgF_3 b- NaZnF_3 .	56
Figure 5-1 : variation des C_{ij} et le module de compressibilité B en fonction de la pression pour NaMgF_3 .	64
Figure 5-2 : variation des C_{ij} et le module de compressibilité B en fonction de la pression pour NaZnF_3	64
Figure 5-3 : Paramètre du réseau en fonction de la température et la pression a- NaMgF_3 b- NaMgZnF_3 .	65
Figure 5-4 : Variation du volume relatif en fonction de la température et la pression.	67
Figure 5-5 : le coefficient de dilatation thermique α en fonction de la température et de la pression a- NaMgF_3 b- NaZnF_3 .	68
Figure 5-6 : la température de Debye en fonction de la température et de la pression.	69
Figure 5-7 : Paramètre de Grüneisen en fonction de la température et de la pression.	70

Liste des tableaux :

Tableau 2-1 : Evolution des structures cristallines en fonction de la valeur du facteur de tolérance.	7
Tableau 3-1 : Différentes fonctionnelles rencontrées dans la littérature.	27
Tableau 4-1 : Les constantes du réseau et les positions de Wyckoff des matériaux NaMgF ₃ et NaZnF ₃ dans les trois phases.	40
Tableau 4-2: Paramètres de convergences des deux composés.	43
Tableau 4-3 : paramètre du réseau a , le module de compressibilité B et sa dérivée B' pour NaMgF ₃ et NaZnF ₃ .	45
Tableau 4-4 : Les valeurs du gap (eV) par différentes approximations de NaMgF ₃ et NaZnF ₃ .	47
Tableau 4-5 : Propriétés atomiques de NaXF ₃ (X=Mg, Zn) par AIM correspondant à la multiplicité dans la cellule unitaire conventionnelle, la charge Q , le degré d'ionicté c et le transfert de charge CT le Laplacien de la densité électronique $\nabla^2\rho(r)$ et la densité des BCP ρ_b^{\max} .	55
Tableau 5-1: Les constantes d'élasticité C_{ij} (GPa).	60
Tableau 5-2 : le module de compressibilité B (GPa), le module de cisaillement G (GPa), le module de Young E (GPa) et le coefficient de Poisson σ .	63

Sommaire

Chapitre 1 :Introduction générale	1
Chapitre 2 : Présentation de la famille des pérovskites	4
2-1 Les pérovskites	4
2-2 Structure cristallographique	4
2-2-1 Description de la structure pérovskite	5
2-2-3 Conditions de stabilités de la structure pérovskite :	6
2-2-4 Facteur de Goldschmidt	7
2-2-5 La structure anti pérovskite	8
2-3 Synthèse des composés fluoro-pérovskites	9
2-4 Applications diverses	10
Références	11
Chapitre 3 : Théorie de la Fonctionnelle de densité DFT	12
3-1 Introduction	12
3-2 Approximation de Born-Oppenheimer	13
3-3 Principes de la théorie de la fonctionnelle de densité	15
3-3-1 Théorèmes de Hohenberg et Kohn	16
3-3-1-1 Premier théorème	16
3-3-1-2 Second théorème	16
3-3-2 Théorème de Kohn et Sham	18
3-3-2-1 Local Density Approximation (LDA)	21
3-3-2-2 Local Spin Density Approximation (LSDA)	22
3-3-2-3 General Gradient Approximation	23
3-3-2-4 EV-GGA	25
3-3-2-5 Fonctionnelle méta-GGA	25

3-3-2-6 Fonctionnelles hybrides	25
3-4 La méthode des ondes planes augmentées linéarisées (FP-LAPW)	28
3-4-1 La méthode des ondes planes augmentées (APW)	28
3-4-2 Méthode linéaire des ondes planes augmentées (LAPW)	30
3-5 Le code WIEN2k	32
Références	36
Chapitre 4 : Propriétés structurales et électroniques	38
4-1 Introduction	38
4-2 Propriétés structurales	38
4-2-1 Optimisation de la structure	38
4-2-2 Paramètres de convergences	42
4-3 Propriétés électroniques	45
4-3-1 Calcul de la structure de bandes	45
4-3-2 Calcul de la densité des états	50
4-4 Analyse de liaisons	51
Références	57
Chapitre 5 : Propriétés mécaniques et thermiques	
5-1 Introduction	58
5-2 Les constantes élastiques	58
5-3 Le module de compressibilité et le module de cisaillement	61
5-4 Module de Young et coefficient de Poisson	62
5-5 Propriétés thermiques	66
Références	72
Conclusion générale et perspectives	74

Chapitre 1 :
Introduction générale

Dans le but d'extraire les différentes propriétés physique et chimique des systèmes moléculaires, on applique les lois de la mécanique quantique. Le développement de cette dernière a commencé au début du vingtième siècle avec la découverte de la quantification du rayonnement du corps noir par le physicien allemand Max Planck (prix Nobel de physique en 1918), et par l'explication de l'effet photo-électrique par Albert Einstein (prix Nobel de physique en 1923). De cette dernière et de ces conséquences dont la vision duale de la nature de la lumière, vision qui s'avèrera ultérieurement étendue à toutes les composantes de la matière quantique, résulte la plus grande révolution scientifique du siècle dernier dont les implications autant physiques que philosophiques, ont durablement modifié la manière d'appréhender la physique.

Dans les années vingt, est apparue la formalisation mathématique par Erwin Schrödinger (prix Nobel de physique en 1933) du mouvement d'un ensemble d'électrons et d'atomes sous la forme d'une équation d'onde. Cette équation est la clef de voûte de la mécanique quantique. Malheureusement, elle n'est soluble exactement que pour des systèmes atomiques ou moléculaires ne comprenant qu'un seul électron. Pour des systèmes possédant un nombre d'électrons plus important, on doit se contenter d'une solution approchée. L'objectif est donc d'obtenir de l'équation de Schrödinger une solution qui soit la plus proche possible de la solution du système réel.

Une première approche en ce sens a été développée par Douglas Hartree en 1927. Il proposa une méthode permettant de calculer les fonctions d'onde et les énergies approchées d'ions et d'atomes. La méthode de champ auto-cohérent (self consistent field) était née. Par la suite, John Slater rendit la méthode de Hartree directement applicable en proposant la décomposition de la fonction d'onde en produit de fonctions mono-électroniques. En 1930, John Slater et Vladimir Fock introduisent le principe d'antisymétrie de la fonction d'onde (développé par Wolfgang Pauli) dans la méthode de Hartree. Le principe de Pauli est respecté en utilisant un déterminant de Slater dans le calcul auto-cohérent.

La méthode de Hartree-Fock n'est devenue réellement utilisée qu'à partir des années cinquante, avec l'invention de l'ordinateur, qui a permis d'élargir largement les possibilités d'applications. A partir de ce moment, des calculs de propriétés sur des molécules de plus en plus conséquentes ont pu être effectués.

Malheureusement, l'approximation de Hartree-Fock est insuffisante pour permettre un calcul précis des propriétés des molécules. La création de liaisons entre atomes afin de former des molécules est due à la mise en commun des électrons les plus externes des atomes. Ces électrons faiblement liés au noyau sont appelés électrons de valence. La description des liaisons interatomiques ne peut se faire correctement qu'en prenant en compte l'interaction simultanée de ces électrons. Ce phénomène est appelé corrélation électronique. La méthode de Hartree-Fock, qui est une méthode de champ moyen – on considère qu'un électron ne subit que l'influence moyenne des autres électrons – ne permet pas de traiter cette corrélation. Il a donc fallu aller au-delà de l'approximation de Hartree-Fock. Toutes les méthodes ab-initio (établies à partir des principes fondamentaux de la mécanique quantique) prenant en compte la corrélation électronique sont appelées méthodes post Hartree-Fock.

Parallèlement au développement des méthodes post Hartree-Fock a été créée dans les années soixante la Théorie de la Fonctionnelle de Densité (DFT). Elle repose sur la notion de densité, quantité dépendante de 3 variables, qui représente la probabilité de présence d'un électron en connaissance de la position de tous les autres. Ainsi le problème de la fonction d'onde électronique à $3N$ variables (avec N le nombre d'électrons considérés) est réduit à un problème à 3 variables. La DFT est basée sur les principes démontrés par Pierre Hohenberg et Walter Kohn, qui énoncent que seule la densité électronique de l'état fondamental du système détermine les valeurs moyennes des observables. La DFT a été popularisée par Walter Kohn et Lu Jeu Sham en 1965 grâce au formalisme de Kohn-Sham, qui utilise un jeu d'équations comparables à celles de Hartree-Fock, et surtout introduit les fonctionnelles d'échange et de corrélation modélisant la corrélation électronique. De nos jours, la DFT est la méthode la plus utilisée pour le calcul des propriétés des matériaux car elle permet de traiter la corrélation de système comprenant un nombre important d'électrons, quasiment au coût d'un calcul Hartree-Fock.

Ainsi, la DFT s'est imposée comme une alternative efficace aux méthodes post Hartree-Fock et le débat sur les fondements de la recherche de meilleures formes pour les fonctionnelles du potentiel d'échange et de corrélation, sur les extensions aux états excités est très ouvert et très actif. Parmi les améliorations importantes, la méthode des ondes planes linéarisées à potentiel total (en anglais Full-Potential Linearized Augmented Plane Waves FP-LAPW) implémentée dans le code Wien2k.

Notre travail rentre de ce cadre, l'application de la méthode FP-LAPW à l'étude de propriétés de deux matériaux NaMgF_3 et NaZnF_3 . Cette thèse est organisée comme suit, on a commencé par une introduction générale comme premier chapitre suivi par une présentation de la famille des pérovskites et leurs applications. Le troisième chapitre a été dédié à un rappel sur les fondements théorique de ce présent travail en commençant par les travaux de Born-Oppenheimer pour en arriver aux travaux de Kohn et Sham (DFT) et les différentes approximations utilisées pour le calcul des potentiels d'échange et de corrélation pour en terminer avec une brève présentation du code Wien2k. Dans les deux chapitres suivants, on présente l'essentiel de notre travail, c'est-à-dire, le calcul des différentes propriétés des deux matériaux cités ci-dessus pour en terminer avec une conclusion générale.

Chapitre 2 :
Présentation de la
famille des pérovskites

2-1 Les pérovskites :

Le terme pérovskite est utilisé pour désigner une catégorie de solides cristallins inorganiques ayant une formule ABX_3 , où les deux éléments A et B sont des cations et X (un oxyde ou un halogène) est un anion. La structure pérovskite occupe une place de premier choix pour tous les systèmes ternaires de composition chimique de type ABX_3 , et ceci n'est pas dû à leur large abondance mais aussi pour leurs utiles et intéressantes propriétés associées à cette structure. Le comportement cristallographique des pérovskites est d'un grand intérêt parce que la plupart des structures sont des cubes, cependant, ils sont fréquemment légèrement distordus ce qui donne des structures de symétrie inférieure tels le système orthorhombique, tétragonal, rhomboédrique et trigonal. Ces distorsions et ces changements dans la structure sont gouvernés par la température, la pression, la composition chimique, et dans quelques cas, le champ électrique. En général, lorsque la température augmente, les structures pérovskites subissent des séries de transitions allant progressivement vers des structures à symétrie supérieure jusqu'à atteindre la structure cubique qui est expérimentalement accessible. Ils sont largement étudiés, non pas seulement à cause de leurs structures, mais aussi parce qu'ils exhibent une variété de propriétés intéressantes : électroniques, électromécaniques et de conduction qui sont la base de plusieurs applications existantes et potentielles.

2-2 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.

2-2.1 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 (1792 - 1856). L'appellation pérovskite a été étendue par la suite aux composés cristallins de formule ABX_3 où A et B sont des cations et X est un anion

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. Cependant, des compositions $A_{III}B_{III}O_3$ et $A_{II}B_{IV}O_3$ sont également connues depuis longtemps.

La pérovskite idéale est cubique simple et appartient au groupe d'espace $Pm\bar{3}m$. Elle possède un motif d'une molécule par maille ($Z = 1$). Le motif cristallographique de la pérovskite est ABX_3 contient 5 atomes (Figure 1)

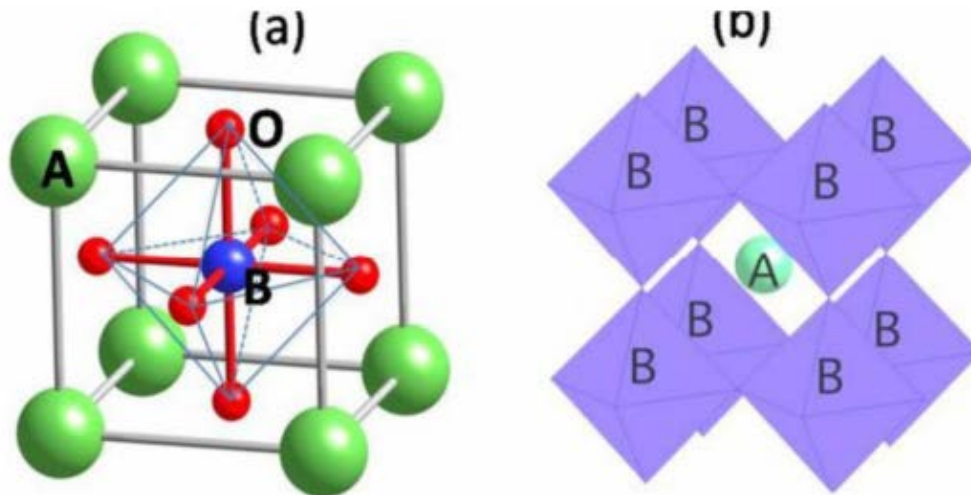


Figure 1 : Modèle de structure d'une pérovskite idéale.

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 2). 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 2).

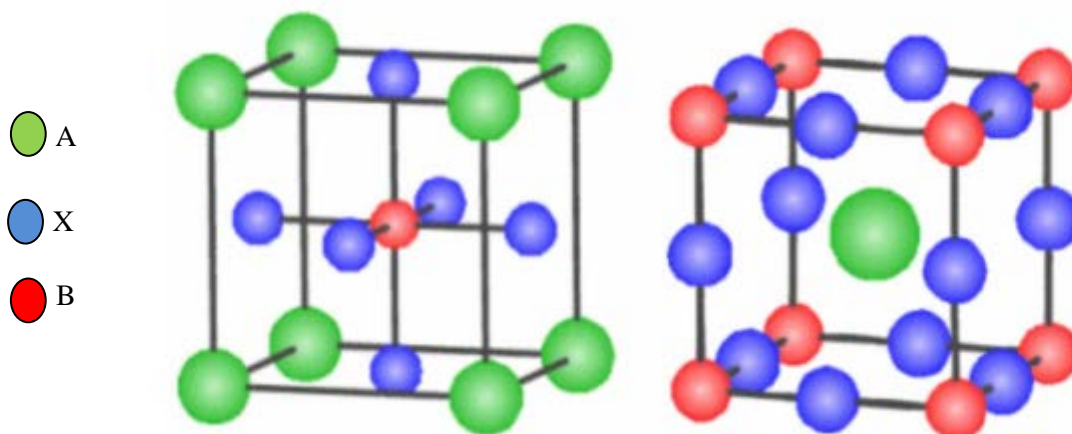


Figure 2 : Maille élémentaire de la structure pérovskite ABX₃.

Le cation A, généralement assez gros et peu chargé (mono ou divalent), a une coordination de 12 dans ce réseau cristallin. Le cation B de coordination 6 est un cation plus petit (di ou trivalent). La charpente iono-covalente est formée d'octaèdres BX₆ 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 III.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 ($d_{A-X} = a/\sqrt{2}$).

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 (BaLiF₃, CaLiF₃, SrLiF₃, KMgF₃, BaTiO₃, KNbO₃, CaTiO₃, ...)
- Les pérovskites complexes dont l'un/ ou les deux sites A ou B est /ou sont occupés par différents types de cations (PbMg_{1/3}Nb_{2/3}O₃, PbSc_{1/2}Ta_{1/2}O₃, Na_{1/2}Bi_{1/2}TiO₃,...)

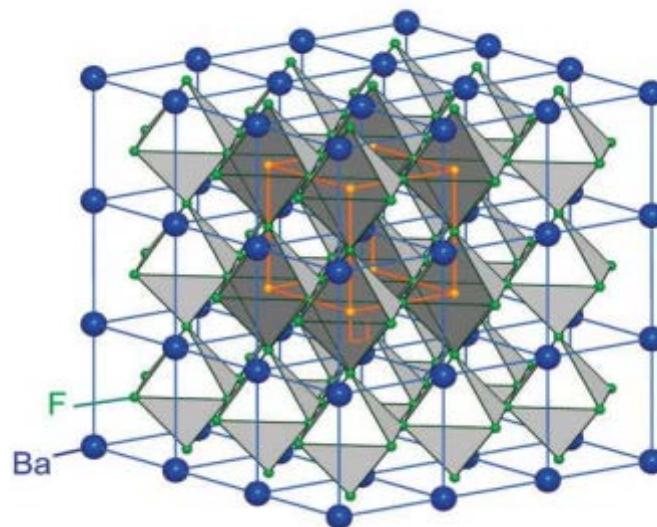


Figure 3 : Arrangement des octaèdres dans la maille de la pérovskite idéale BaLiF₃.

2-2.3 Conditions de stabilités de la structure pérovskite :

Pour une structure pérovskite idéale, les ions sont tangents entre eux et les octaèdres BX₆ 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.

A titre d'exemple, citons le cas de SrTiO₃ dont la structure est proche de la structure idéale décrite ci-dessus : $a_p = 3.905$ (Å), $V_A = 49.623$ (Å³), $V_B = 9.925$ (Å³), $t = 1.002$, $V_A/V_B = 4.9998$.

- Le facteur de tolérance : qui est égal à 1 et tout écart à cette égalité implique une déformation de la structure où R_A, R_B et R_X sont les rayons ioniques respectifs des cations A, B et de l'anion X.

2-2.4 Facteur de Goldschmidt :

La stabilité de la structure cubique dans les fluors pérovskites ABF₃ peut être estimée approximativement par le facteur de tolérance Goldschmidt [1], 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, comme le montre le tableau II-1.

<i>t</i> < 0.75 Ilménite	0.75 < <i>t</i> < 1.06 Pérovskite			<i>t</i> > 1.06 Hexagonal
	0.75 < <i>t</i> < 0.96 Distorsion orthorhombique	0.96 < <i>t</i> < 0.99 Distorsion rhomboédrique	0.99 < <i>t</i> < 1.06 cubique	

Tableau 2-1 : 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. Pour les fluoro pérovskites du type ABF₃, le facteur de Goldschmit peut être déterminé à partir des rayons ioniques des atomes qui forment la structure de ces composés.

$$t = \frac{(R_{F^-} + R_{A^+})}{\sqrt{2}(R_{F^-} + R_{B^{+2}})} \quad \text{(III.2)}$$

Les fluorures de type pérovskite cubique n'existent que pour : 0,88 < 1. ≤ t 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 Pm3m. 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 .
- Augmentation de covalence des liaisons A-X et/ou B-X.

2-2.5 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.

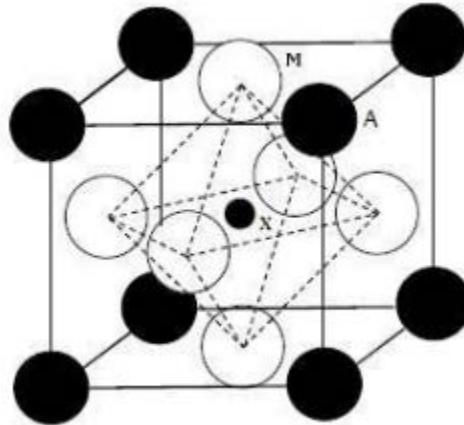


Figure 4 : Structure cristalline de l'anti pérovskite M_3AX .

Le concept d'analogie entre les composés à base d'oxyde ou halogène a été introduit par Goldschmidt [1], sur la base de considérations chimiques

- La similitude entre le rayon ionique de l'oxygène (O^{+2}) et le fluor (F^{-1}).
- L'applicabilité du modèle de l'ion rigide aux composés contenant les ions (O^{+2}) et (F^{-1}) qui ont des polarisabilités relativement faibles parce que leur rayon ionique étant indépendant du nombre de coordination.
- Dans les composés à base d'oxyde ou de halogène, les cations aussi ont des rayons ioniques comparables.

Comme exemples notables à cette analogie, on peut citer $LiF-MgO$ (structure rocksalt), CaF_2-ThO_2 (structure fluorite) et MgF_2-TiO_2 (structure rutile), Goldschmidt [1] a aussi suggéré qu'à cause de leur faible charge ioniques, les composés à base de fluor doivent être des modèles affaiblis de ceux à base d'oxygène et ainsi ils sont caractérisés par de température de fusion inférieure, de dureté inférieure et d'indice de réfraction inférieur.

On peut citer quelques matériaux adoptant cette structure : $BaPbO_3$, $SrSnO_3$, $KMgF_3$, $NaMgF_3$, $KMnCl_3$ etc. [2,3]. Outre les chalcogénures et les halogénures, il y a quelques exemples de pérovskites hydrures ($X = H$) où A serait un métal alcalin monovalent et B métal alcalino-terreux divalent, ces derniers sont d'un grand intérêt pour le stockage d'hydrogène à haute température [4,5,6].

Comme étant le composant le plus important dans la couche terrestre supérieure, ABO_3 (orthorhombique) a fait l'objet d'étude intensive [7-10], surtout concernant les mécanismes donnant la stabilité des différentes structures pérovskites (une description sur les mécanismes de changement de phases est donnée dans l'étude faite par Kuzmanovski et al. [11]).

D'autres études ont été faites pour la caractérisation des structures pérovskites basées sur les propriétés électroniques, optiques et thermiques [12-14].

Luana et al. [15] ont présenté une analyse systématique des propriétés de la topologie de la densité électronique de la famille des cristaux ioniques : les halogénures pérovskites AMX_3 .

2-3 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 reste la plus utilisée car elle nous permet d'obtenir des monocristaux de grande taille.

2-3.1 La méthode Czochralski :

Cette méthode consiste à amener un germe monocristallin (Figure 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).

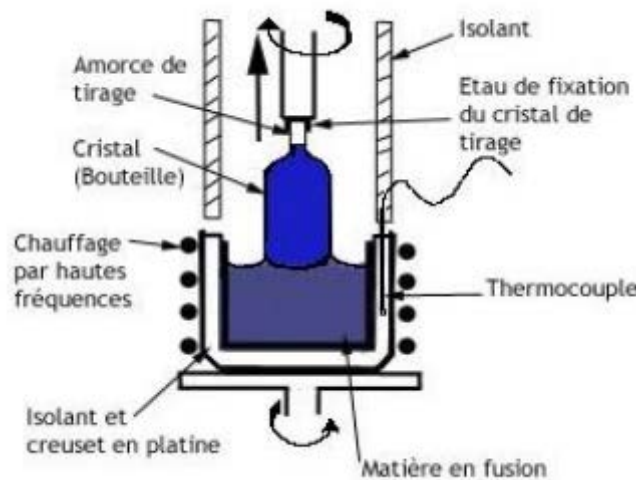


Figure 5 : Schéma de principe de la méthode Czochralski

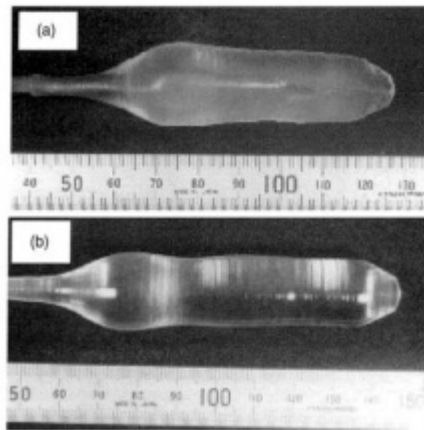


Figure 6 : Monocristaux de KMgF_3 (a) et BaLiF_3 (b) élaborés par la méthode Czochralski.

2-4 Applications diverses :

Comme on l'a déjà mentionnée ci-dessus, les pérovskites ABX_3 ont divers applications qui touchent pratiquement à plusieurs domaines. Ces dernières années, les cristaux ABF_3 , ont fait l'objet d'un immense intérêt dû à leurs utilisations comme des conducteurs de protons à haute température pour de possible application dans les piles à combustibles et détecteurs d'hydrogène [16-19] et surtout leurs utilisations dans les lasers et spécialement la demande croissante dans le domaine de la lithographie optique.

Références :

- [1] V. M. Goldschmidt, Skrifter Norske Videnskaps-Akad.Oslo I. mathemat.Naturwiss. Klasse N°8 (1926).
- [2] O. Fukunaga et T. Fujita, J. Sol. Stat. Chemistry 8, 331 (1973).
- [3] C. Li, X. Lu, W. Ding, L. Feng, Y. Gao et Z. Guo, Acta Crystal. B64, 702 (2008).
- [4] H. H. Park, M. Pezat, B. Darriet, Rev. Chim. Min. 23, 323 (1986), C. R. Acad. Sc. 306, 963 (2008).
- [5] R. Schuhmacher, A. Weiss, J. Less-Common Met. 163,179 (1990).
- [6] C. E. Messer, J. C. Eastman, R. G. Mers, A. J. Maeland, Inorg. Chem. 3, 776 (1964).
- [7] L. Chonghe, T. Yihao, Z. Yingzhi, W.Chunmei et W. Ping, J. Phys. Chem. Sol. 64, 2147 (2003).
- [8] R. Ubcet G. Subodh, J. Alloys and coump. (2009). doi: 10.1016/j.jallcom.2009.08.139.
- [9] A. S. Vermaet V. K. Jindal, J. Alloys and Coump. 485, 514 (2009).
- [10] A. kumaret A. S. Verma, J. Alloys and Coump.480, 650 (2009).
- [11]I. Kuzmanovski et A. Alcksovska, Chemometrics and intelligent laboratory Systems 67, 167 (2003).
- [12] R. I. Eglitis, E. A. Kotomin, G. Borstel, S. E. Kapphan and V. S. Vikhnin, Computational Materials Science 27, 81, (2003).
- [13] M. Akaogi, H. Kojitani, H. Yusa, R. Yamamoto, M. Kido and K. Koyama, Phys.Chem. Minerals, 32, 603, (2005).
- [14] T. Nakamura, J. Solid State Chemistry, 38, 229, (1981).
- [15] V. Luana, A. Costales and A. Martin Pendas, Phys. Rev. B, 55, 4285, (1997).
- [16] R. Terki, H. Feraoun, G. Bertrand, H. Aourag, Phys. Status Solidi B 242 (2005) 1054.
- [17] C.E. Runge, A. Kubo, B. Kiefer, Y. Meng, V.B. Prakapenka, G. Shen, R.J. Cava, T.S. Duffy, Phys. Chem. Miner. 33 (2006) 699.
- [18] S. Cabuk, H. Akkus, A.M. Mamedov, Physica B 394 (2007) 81.
- [19] H. Wang, B. Wang, R. Wang, Q. Li, Physica B 390 (2007) 96.

Chapitre 3 :
Rappel théorique :
Théorie de la
fonctionnelle de densité

3-1 Introduction :

La physique de la matière condensée a pour objectif de décrire et d'expliquer les propriétés électroniques des systèmes d'électrons en interaction et cela en se basant sur les lois de la mécanique quantique. Cependant à cause du nombre important des interactions, la résolution de l'équation de Schrödinger devient une tâche très difficile même impossible. Pour cela les techniques et les approximations ne cessent de se développer depuis la première approximation faite par Dirac en 1929 et dont le but est de simplifier la résolution de l'équation caractéristique du système à plusieurs particules (Many Body Problems).

Considérons un système composé de N_a atomes positionnées en $\{\vec{R}_j\}$ et N électrons en $\{\vec{r}_i\}$. Afin d'obtenir les quantités intéressantes comme l'énergie E ou la fonction d'onde Ψ , il faut résoudre l'équation de Schrödinger qui régit l'évolution de la fonction d'onde :

$$\hat{H}\Psi(\{\vec{r}_i\},\{\vec{R}_j\},t) = i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \Psi(\{\vec{r}_i\},\{\vec{R}_j\},t) \quad 3-1$$

Où \hat{H} est l'hamiltonien du système et $\Psi(\{\vec{r}_i\},\{\vec{R}_j\},t)$ est la fonction d'onde et est fonction de toutes les coordonnées atomiques, électroniques et du temps. Il existe des solutions analytiques de cette équation pour quelques systèmes très simple et des solutions numériques exactes pour un nombre extrêmement réduit d'atomes et de molécules. Cependant, dans la plupart des cas, le recours à un certain nombre d'approximations s'avère absolument indispensable. C'est pourquoi les nombreuses approches visant à obtenir des informations utiles sur tous ces systèmes sont en continuel développement.

La description précédente comporte un grand nombre de degrés de liberté et on peut les réduire en s'intéressant, dans un premier temps, à l'état fondamental du système, à partir duquel de nombreuses informations sont accessibles. Celui-ci est obtenu en résolvant l'équation de Schrödinger indépendante du temps :

$$\hat{H}\Psi(\{\vec{r}_i\},\{\vec{R}_j\}) = E\Psi(\{\vec{r}_i\},\{\vec{R}_j\}) \quad 3-2$$

Où \hat{H} est l'hamiltonien non relativiste, non magnétique défini de la manière suivante :

$$\hat{H} = -\sum_i^N \frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_i^2 - \sum_A^{N_a} \frac{\hbar^2}{2M_A} \nabla_A^2 - \sum_i^N \sum_A^{N_a} \frac{e^2 Z_A}{4\pi\epsilon_0 r_{iA}} + \sum_i^N \sum_{j>i}^N \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{ij}} + \sum_A^{N_a} \sum_{B>A}^{N_a} \frac{e^2 Z_A Z_B}{4\pi\epsilon_0 R_{AB}} \quad 3$$

Il contient les contributions suivantes : l'énergie cinétique des électrons $\left(-\sum_i^N \frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_i^2\right)$, l'énergie

cinétique des atomes $\left(-\sum_A^{N_a} \frac{\hbar^2}{2M_A} \nabla_A^2\right)$, le potentiel d'attraction électron-noyau $\left(-\sum_i^N \sum_A^{N_a} \frac{e^2 Z_A}{4\pi\epsilon_0 r_{iA}}\right)$,

le potentiel d'interaction électron-électron $\left(\sum_i^N \sum_{j>i}^N \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{ij}}\right)$ et enfin le potentiel d'interaction

noyau-noyau $\left(+\sum_A^{N_a} \sum_{B>A}^{N_a} \frac{e^2 Z_A Z_B}{4\pi\epsilon_0 R_{AB}}\right)$.

3-2 Approximation de Born-Oppenheimer :

L'hamiltonien défini dans l'équation précédente est très complexe. Afin de pouvoir travailler à la résolution de l'équation de Schrödinger (3-1), on considère que l'on peut séparer le mouvement des noyaux de celui des électrons. C'est l'approximation de Born-Oppenheimer. Dans ce cadre, on considère que les atomes sont beaucoup plus lents (car plus gros) que les électrons. Le mouvement électronique peut ainsi être séparé de celui des noyaux : les électrons se déplacent alors sur une surface d'énergie potentielle dans le champ des noyaux. Pour les électrons, l'énergie cinétique des noyaux est considérée comme négligeable et le terme de répulsion entre les noyaux est considéré comme constant.

L'hamiltonien électronique peut ainsi être défini comme :

$$\hat{H}_{el} = \sum_i^N h_i + \sum_i^N \sum_{j>i}^N \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{ij}} \quad 3-4$$

$$\text{Avec : } h_i = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 - \sum_A^{N_a} \frac{e^2 Z_A}{4\pi\epsilon_0 r_{iA}}$$

On écrit : $\hat{H}_{el} |\Psi_{el}\rangle = E_{el} |\Psi_{el}\rangle$

La valeur propre de l'hamiltonien électronique \hat{H}_{el} est l'énergie électronique. Elle dépend paramétriquement des coordonnées des noyaux : $E_{el} = E_{el}(\{R_A\})$. Quant à la fonction d'onde électronique, elle dépend explicitement des coordonnées électroniques, et paramétriquement des coordonnées atomiques : $\Psi_{el} = \Psi_{el}(\{r_i\}; \{R_A\})$.

L'énergie totale pour des noyaux fixes est ainsi donnée par :

$$E_{tot} = E_{el} + \sum_A \sum_{B>A} \frac{e^2 Z_A Z_B}{4\pi\epsilon_0 R_{AB}} \quad 3-5$$

Une fois les équations électroniques résolues, il est possible de résoudre le problème nucléaire. Comme les électrons bougent plus vite que les noyaux, les coordonnées électroniques sont remplacées par leur valeur moyenne. L'hamiltonien nucléaire pour le mouvement des noyaux dans le champ des électrons est donné par :

$$\hat{H}_{nucl} = -\sum_A \frac{\hbar^2}{2M_A} \nabla_A^2 + E_{tot}(\{R_A\}) \quad 3-6$$

Dont les solutions décrivent les vibrations, rotations et translations d'une molécule.

Malgré que l'approximation de Born-Oppenheimer réduit de manière significative le nombre de variables nécessaire pour décrire la fonction c'onde, elle ne suffit cependant pas de à elle seule de permettre la résolution de l'équation de Schrödinger à cause de la complexité des interactions électron-électron. Elle est très souvent couplée à l'approximation de Hartree, qui considère les électrons comme indépendants, chacun d'eux évolue dans le champ créé par tous les autres électrons. Pour chaque électron, on fait correspondre une orbitale et la fonction d'onde totale sera donnée comme un produit de la fonction d'onde à une particule orthogonales entre elles :

$$\Psi(\{r_i\}; \{R_A\}) = \psi_1(\vec{r}_1) \psi_2(\vec{r}_2) \dots \psi_N(\vec{r}_N)$$

En exprimant la fonction d'onde totale Ψ à l'aide d'un déterminant de Slater [1], l'approximation de Hartree-Fock [2-4] tient compte plus finement des interactions. Toute une catégorie de

méthodes, dites d'interaction de configuration (IC), s'est construite sur cette base. Elles expriment la fonction d'onde à l'aide d'une combinaison linéaire de déterminants, faisant apparaître les effets

de corrélation entre électrons, absent dans l'approximation de Hartree-Fock. Ces méthodes avaient pour objectif de donner une solution numérique exacte de l'équation de Schrödinger. Malheureusement, le nombre de configurations augmente très rapidement avec le nombre d'électrons mis en jeu, ce qui a limité la portée de ces calculs à de tous petits systèmes. Ces difficultés ont été contournées en partie par la théorie de la fonctionnelle de densité (DFT), où s'est à partir de la densité électronique, et non des fonctions d'onde, que l'équation de Schrödinger est résolue. En contrepartie, l'accès aux termes d'échange et de corrélation est perdu. Seule une réintroduction explicite permet de les prendre en compte, et la qualité de cette prise en compte constitue la pierre d'angle sur laquelle les succès de la DFT sont bâtis.

3-3 Principes de la théorie de la fonctionnelle de densité :

Une autre alternative au traitement est la Théorie de la Fonctionnelle de Densité (DFT). Elle énonce que l'énergie d'un système à plusieurs électrons peut être exprimée à l'aide de la densité électronique, ce qui permet d'utiliser cette dernière à la place de la fonction d'onde afin de calculer l'énergie. La densité électronique est le carré de la fonction d'onde, intégrée sur $N-1$ coordonnées électroniques. Alors que la fonction d'onde d'un système à N électrons dépend des $3N$ coordonnées d'espace mais aussi de N coordonnées de spin, entraînant une dépendance à $4N$ variables, la densité électronique dépend uniquement des 3 coordonnées d'espace et de la coordonnée de spin. Ainsi, alors que la complexité de la fonction d'onde augmente avec le nombre de variables, la densité électronique, elle, reste indépendante de la taille du système. Le but de la DFT est de trouver une fonctionnelle permettant de connecter la densité avec l'énergie [2]. Les premiers à avoir exprimé l'énergie en fonction de la densité furent L. H. Thomas (1927), E. Fermi (1927,1928) et P. A. Dirac (1930) sur le modèle du gaz non interagissant.

Les premières bases de la DFT ont été données en 1964 par Hohenberg et Kohn [5], qui ont démontré la possibilité de calculer les propriétés d'un système à l'aide de la densité électronique. Ensuite, Kohn et Sham [6] ont rendu possible les applications de la DFT. Dans leur formalisme, ils font intervenir une fonctionnelle dite d'échange – corrélation qui modélise le trou d'échange-corrélation, partie critique des calculs. Dans ce qui suit, nous rappellerons les théorèmes de Hohenberg et Kohn, le principe de la méthode de Kohn et Sham et nous parlerons des différentes méthodes d'approximation de la fonctionnelle d'échange-corrélation.

3-3-1 Théorèmes de Hohenberg et Kohn :

Ils ont été exprimés pour la première fois en 1964 par Hohenberg et Kohn [5], et se déclinent en deux théorèmes.

3-3-1-1 Premier théorème :

Le premier théorème de Hohenberg et Kohn énonce que toute observable d'un état fondamental stationnaire non-dégénéré peut être, exactement en théorie, par le biais de la densité électronique de cet état fondamental. En effet, l'hamiltonien d'un système ne dépend que du nombre d'électrons considéré et du potentiel extérieur v_{ext} , qui représente l'interaction entre les électrons et les noyaux.. Il est possible de démontrer qu'à une densité $\rho(r)$ donnée correspond un unique potentiel extérieur (à une constante près). La connaissance de la densité entraîne ainsi celle du potentiel, qui entraîne celle de l'hamiltonien et donc des moyennes associées. Ce théorème est valide pour les cas où la densité est N-représentable (c'est-à-dire quand l'intégration de la densité sur la coordonnée spatiale restante permet de retrouver le nombre d'électrons N et quand la densité est non-négative).

Dans les conditions de validité de ce théorème, la fonctionnelle énergie s'exprime :

$$E[\rho] = T[\rho] + v_{ee}[\rho] + v_{ext}[\rho] \quad 3-7$$

Avec $T[\rho]$ la fonctionnelle d'énergie cinétique, $v_{ee}[\rho]$ le potentiel d'interaction et $v_{ext}[\rho]$ le potentiel externe.

Les deux premières quantités sont rassemblées en une fonctionnelle universelle F_{HK} , indépendante du potentiel extérieur :

$$E[\rho] = \int \rho(r)v_{ext}(r)dr + F_{HK}[\rho] \quad 3-8$$

3-3-1-2 Second théorème :

Le second théorème de Hohenberg et Kohn énonce que l'énergie d'un état fondamental non dégénéré peut être déterminée, exactement en théorie, par la densité minimisant l'énergie de l'état fondamental. Ce théorème se base sur le principe variationnel analogue à celui proposé dans

l'approche de Hartree-Fock pour une fonctionnelle de la fonction d'onde, mais appliqué cette fois à une fonctionnelle de la densité électronique. C'est-à-dire que pour une densité ρ , N-représentable et v-représentable, on a :

$$E_0 \leq E[\rho] \quad 3-9$$

Ainsi, pour obtenir l'énergie de l'état fondamental, on va chercher à minimiser la fonctionnelle énergie :

$$\left[\frac{\delta E[\rho]}{\delta \rho} \right] = 0 \quad 3-10$$

La minimisation de l'énergie passe par l'intermédiaire de l'utilisation du formalisme de Lagrange, c'est-à-dire par l'établissement d'un lagrangien avec comme restriction la N-représentabilité de la densité :

$$L[\rho] = E[\rho] - \mu \left[\int \rho(r) dr - N \right] \quad 3-11$$

Où μ est le multiplicateur de Lagrange inconnu. La minimisation du lagrangien précédent implique :

$$\frac{\delta}{\delta \rho(r)} \left\{ E[\rho] - \mu \left[\int \rho(r) dr - N \right] \right\} = 0 \quad 3-12$$

Comme la différentielle d'une fonctionnelle s'exprime sous la forme :

$$\delta F = \int \frac{\delta F}{\delta f(x)} \delta f(x) dx \quad 3-13$$

On peut ainsi réécrire [12] comme

$$\int \left\{ \frac{\delta E[\rho]}{\delta \rho(r)} - \mu \right\} \delta \rho(r) dr = 0 \quad 3-14$$

Cette dernière formule nommée équation fondamentale de la DFT, implique que :

$$\mu = \frac{\delta E[\rho]}{\delta \rho(r)} \quad 3-15$$

$$= v_{ext}(r) + \frac{\delta F_{HK}[\rho]}{\delta \rho(r)} \quad 3-16$$

3-3-2 Théorème de Kohn et Sham :

L'équation [16] semble simple de prime abord, mais la fonctionnelle universelle F_{HK} est inconnue. Plus particulièrement, la fonctionnelle d'énergie cinétique $T[\rho]$ n'est pas connue avec assez de précision. D'un autre côté, $T[\rho]$ est très bien définie si la fonction d'onde est connue. En 1965, Kohn et Sham proposèrent un formalisme qui permet de calculer l'énergie cinétique $E[\rho]$ en se basant sur une fonction d'onde constituée de déterminants de Slater [6]. Le point de départ est un hamiltonien de référence dans lequel les électrons n'interagissent pas entre eux. Ils ne sont soumis qu'au potentiel extérieur $v_{ext}(r)$. Ce hamiltonien se comporte de telle sorte que la densité extraite de la résolution des équations associées à \mathbf{H} soit égale à la densité réelle du système. L'hamiltonien s'écrit dans cette approximation de la manière suivante :

$$H_{KS} = \sum_i^N h_i = \sum_i^N -\frac{1}{2} \nabla_i^2 + \sum_i^N v_{i,ext} \quad 3-17$$

Ce hamiltonien présente pour solution un déterminant de Slater Ψ_S . Les orbitales moléculaires de ce déterminant sont obtenues après la résolution de l'équation :

$$\left[-\frac{1}{2}\nabla^2 + v_{ext}(r) \right] \phi_i = \varepsilon_i \phi_i \quad 3-18$$

La résolution de cette équation permet de déterminer la valeur de la fonctionnelle d'énergie cinétique sans interaction T_S :

$$T_S[\rho] = 2 \sum_i^{N_{occ}/2} \langle \phi_i | -\frac{1}{2}\nabla^2 | \phi_i \rangle \quad 3-19$$

Et la densité :

$$\rho = 2 \sum_i^{N_{occ}/2} |\phi_i(r)|^2 \quad 3-20$$

Pour ce système sans interaction, l'équation fondamentale de la DFT [16] devient :

$$\mu = \frac{\delta T_S(\rho)}{\delta \rho(r)} + v_{ext}(r) \quad 3-21$$

On a vu que l'expression de l'énergie d'un système contenant N électrons interagissant entre eux est donnée par :

$$E[\rho] = T[\rho] + \int \rho(r) v_{ext}(r) dr + v_{ee}[\rho] \quad 3-22$$

Avec $T[\rho]$ la fonctionnelle d'énergie cinétique du système en interaction, $v_{ext}(r)$ le potentiel extérieur et $v_{ee}[\rho]$ contenant à la fois la fonctionnelle d'échange-corrélation et le potentiel de Coulomb. La différence entre les deux énergies cinétiques est notée $\Delta T[\rho]$. L'objectif est maintenant d'exprimer la dernière équation en fonction de $T_S[\rho]$, qui à ce point du développement est connue, car calculée à l'aide des orbitales moléculaire. On peut montrer que l'on peut écrire [22] sous la forme :

$$E[\rho] = T_S[\rho] + \Delta T[\rho] + \int \rho(r)v_{ext}(r)dr + J[\rho] + (v_{ee}[\rho] - J[\rho]) \quad 3-23$$

$$= T_S[\rho] + \int v_{ext}(r)\rho(r)dr + J[\rho] + E_{XC}[\rho] \quad 3-24$$

Avec

$$E_{XC}[\rho] = \Delta T[\rho] + v_{ee}[\rho] - J[\rho] \quad 3-25$$

$$J[\rho] = \frac{1}{2} \int \frac{\rho(r_1)\rho(r_2)}{r_{12}} dr_1 dr_2 \quad 3-26$$

La fonctionnelle d'échange-corrélation $E_{XC}[\rho]$ contient tous les termes qui ne sont pas connus avec exactitude. Il est aussi à noter que le formalisme de Kohn-Sham n'est pas uniquement basé sur l'utilisation de la densité électronique au sens strict, car le calcul du terme $T_S[\rho]$ se fait à partir des orbitales moléculaire. Néanmoins, cette approximation est la manière la plus efficace d'appliquer la DFT. L'application du principe fondamental de la DFT permet d'obtenir l'expression de μ suivante :

$$\mu = \frac{\delta T_S[\rho]}{\delta \rho(r)} + v_{ext}(r) + \int \frac{\rho(r_2)}{r_{12}} dr_2 + \frac{\delta E_{XC}[\rho]}{\delta \rho(r)} \quad 3-27$$

Cette dernière équation peut être réécrite, après regroupement des trois derniers termes sous la forme :

$$\mu = \frac{\delta T_S[\rho]}{\delta \rho(r)} + v_{eff}(r) \quad 3-28$$

avec

$$v_{eff}(r) = v_{XC}(r) + v_{ext}(r) + \int \frac{\rho(r_2)}{r_{12}} dr_2 \quad 3-29$$

$$v_{xc}(r) = \frac{\delta E_{xc}[\rho]}{\delta \rho(r)} \quad 3-30$$

En comparant l'équation [21] avec [28], on constate que l'équation à résoudre pour un système avec interaction est semblable à celle sans interaction, la seule différence réside dans l'utilisation de potentiels différents. On doit résoudre :

$$h_{KS} \phi_i = \varepsilon_i \phi_i \quad 3-31$$

Avec l'hamiltonien de Kohn-Sham défini comme :

$$h_{KS} = -\frac{1}{2} \nabla^2 + v_{eff}(r) \quad 3-32$$

Cette équation étant de type Hartree-Fock, la résolution s'effectue de la manière suivante : tout d'abord, un ensemble d'orbitales moléculaires d'essai est utilisé afin de déterminer la densité. Cette dernière permet le calcul du potentiel effectif $v_{eff}(r)$, qui permet de déterminer les solutions de l'équation [31], nommément les valeurs propres ε_i et les vecteurs propres ϕ_i . Cette procédure doit être répétée jusqu'à la convergence.

Dans l'expression de l'hamiltonien de Kohn-Sham h_{KS} , la seule inconnue est le potentiel d'échange-corrélation $v_{xc}[\rho]$. Plus la connaissance de cette dernière sera précise, plus la densité sera connue avec précision, et donc plus l'énergie sera proche de l'énergie exacte. Cela implique qu'il est nécessaire de trouver une expression pour la fonctionnelle d'échange-corrélation qui se rapproche le plus de l'expression exacte. Pour cela, il existe plusieurs approximations. La plus simple est l'approche LDA (Local Density Approximation) qui consiste à considérer la densité comme celle d'un gaz d'électrons homogène, c'est-à-dire que la densité varie lentement en fonction de la position. Vient ensuite l'approche LSDA (Local Spin Density Approximation) qui est un modèle LDA prenant en compte le spin, puis les méthodes GGA (Generalised Gradient Approximation) où l'énergie d'échange-corrélation dépend non seulement de la densité mais aussi de ses dérivées, puis les méthodes meta-GGA et enfin les fonctionnelles hybrides.

3-3-2-1 Local Density Approximation (LDA) :

L'approximation LDA est la plus simple et consiste à considérer la densité comme étant équivalente à celle d'un gaz d'électrons homogènes. Elle varie donc lentement en fonction de la coordonnée r . Plusieurs valeurs pour l'énergie d'échange peuvent être utilisées. Par exemple, l'énergie d'échange formulée par Dirac est de la forme :

$$E_X^{LDA}[\rho] = -C_X \int \rho^{4/3}(r) dr \quad 3-33$$

$$\text{Avec } C_X = -\frac{3}{2} \left(\frac{3}{8\pi} \right)^{1/3}$$

La méthode X_α proposée par Slater [7] donne quant à elle :

$$E_X^{LDA}[\rho] = -\frac{3}{2} \alpha C_X \int \rho^{4/3}(r) dr \quad 3-34$$

Avec α une variable. La valeur $\alpha = 2/3$ permet de trouver l'expression de Dirac. La valeur $\alpha = 3/4$ permet d'obtenir de bons résultats pour les atomes et les molécules. L'énergie de corrélation $E_C[\rho]$ est nulle dans la méthode X_α .

Une fonctionnelle de corrélation E_C a été proposée par Vosko, Wilk et Nusair [8] et par Perdew et Wang [9]. Les paramètres contenus dans cette fonctionnelle ont été déterminés à partir de l'interpolation d'un ensemble de valeurs d'énergie de corrélation basées sur des calculs Monte Carlo. Cette fonctionnelle de corrélation est à utiliser en connexion avec E_X^{LDA} définie par Dirac.

3-3-2-2 Local Spin Density Approximation (LSDA):

La LSDA est l'introduction de la notion de spin dans l'approximation de la LDA. La densité électronique se divisant en deux populations $\rho(\uparrow)$ spin haut et $\rho(\downarrow)$ spin bas, l'énergie sera alors :

$$E_{XC}^{LDA}[\rho_\uparrow, \rho_\downarrow] = \int \varepsilon_{XC}(\rho_\uparrow(r), \rho_\downarrow(r)) \rho(r) d^3(r) \quad 3-35$$

L'avantage de cette approximation est qu'elle permet de décrire des systèmes placés dans un champ magnétique externe et d'accéder à la susceptibilité. La LSDA convient aussi bien aux systèmes dont la variation de la densité électronique est lente qu'aux systèmes dont la densité varie rapidement, ce qui la rend d'un usage plus fréquent que la LDA [10]. Cependant, elle aussi surévalue les énergies de liaisons et donne des gaps trop faibles pour les semi-conducteurs et les composés isolants.

3-3-2-3 General Gradient Approximation :

Afin d'améliorer l'approximation de la densité local et d'augmenter ces performances, on a introduit une dépendance du gradient de la densité, cette dernière est une manière pour modéliser le caractère non homogène et non local du système réel. L'expansion en gradient de l'énergie d'échange-corrélation s'écrit de la manière suivante :

$$E_{XC}^{GEA}[\rho] = \int \varepsilon_{XC}^{GEA}(\rho(r))\rho(r)dr + \int C_{XC}(\rho(r))\frac{|\nabla\rho(r)|}{\rho^{4/3}(r)} \quad 3-36$$

Le premier terme de cette expansion donne l'approximation LDA. L'incorporation du second terme a donné la fonctionnelle appelée GEA (Gradient Expansion Approximation). Cette approximation aurait dû améliorer les résultats obtenus par la LDA. Mais en réalité, la mise en œuvre de cette approximation a abouti à des résultats moins précis que ceux de la LDA. La fonctionnelle $E_{XC}^{GEA}[\rho]$ a été alors modifiée afin de respecter les conditions aux limites ($E_x \geq 0, E_c \geq 0$). L'approximation résultante est appelée GGA (Generalized Gradient Approximation) :

$$E_{XC}^{GGA}[\rho, \nabla\rho] = \int \varepsilon_{XC}^{GGA}(\rho(r), \nabla\rho(r))dr \quad 3-37$$

Il est possible de démontrer que l'échange exact présente, lorsque la distance entre deux électrons r est très grande, une valeur limite : $\lim_{r \rightarrow \infty} \varepsilon_x[\rho] = -\frac{1}{2r}$, alors que cette limite dans la cas de l'échange LDA tend exponentiellement vers zéro. Il a donc été développé des fonctionnelles qui permettent de retrouver les limites correctes, même si il est difficile de développer des potentiels GGA permettant de retrouver la bonne limite.

Par exemple, l'énergie d'échange-corrélation dans l'approche non-empirique de Perdew, Burke et Ernzerhof [11] est :

$$E_X^{PBE}[\rho] = \int \rho \varepsilon_X^{LDA}(\rho) F_X(s) dr \quad 3-38$$

$$F_X(s) = 1 + \kappa - \frac{\kappa}{1 + bs^2/\kappa} \quad 3-39$$

$$s = \frac{|\nabla\rho|}{2k_F\rho} \quad 3-40$$

avec $\kappa = 0.804, b = 0.21951, k_F = (3\pi^2\rho)^{\frac{1}{3}}$

La fonctionnelle de corrélation s'écrit :

$$E_C^{PBE} = \int dr \rho [\varepsilon_C^{LDA}(\rho) + H(t)] \quad 3-41$$

$$H(t) = \gamma \ln \left\{ 1 + \frac{\beta t^2}{\gamma} \left[\frac{1 + At^2}{1 + At^2 + A^2 t^4} \right] \right\} \quad 3-42$$

$$A = \frac{\beta}{\gamma (\exp(-\varepsilon_C^{LDA} / \gamma) - 1)} \quad 3-43$$

$$t = \frac{|\nabla\rho|}{2k_s\rho} \quad 3-44$$

avec $k_s = \sqrt{\frac{4k_F}{\pi}}$, $\beta = 0.066725$ et $\gamma = 0.031091$.

Les différents paramètres apparaissant dans les équations précédentes ne sont pas ajustés à partir de valeurs expérimentales, mais sont déterminés à partir de diverses considérations. Par exemple, lorsque la densité devient constante, le gaz d'électrons homogène doit être retrouvé. Aussi, les comportements asymptotiques des énergies et des potentiels doivent être respectés. Toutes les

conditions auxquelles doivent satisfaire les paramètres ont été données par Perdew et al. [11].

3-3-2-4 EV-GGA :

La lacune majeure dans les deux approximations (LDA et GGA) est l'estimation de la valeur du gap, qui est essentiellement due au terme de corrélation qui est jugé trop simple, et pour corriger cette lacune, Engel et Vosko [12] ont montré que la GGA ne s'améliorera pas sur l'expansion du second ordre du gradient généralisé due la plupart du temps à l'annulation des erreurs locales, d'où la correction apportée au terme de corrélation, en mixant le second ordre du gradient généralisé avec le terme de corrélation de Hartree-Fock. Cette nouvelle forme dite EV-GGA s'avère meilleur pour le calcul du gap. Mais malheureusement elle demeure pauvre si on s'intéresse aux calculs de l'énergie fondamentale.

3-3-2-5 Fonctionnelle méta-GGA :

Dans ce cas, les fonctionnelles d'échange-corrélation dépendent non seulement de la densité et de sa première dérivée, mais aussi des dérivés d'ordre supérieur. On introduit ainsi la densité d'énergie cinétique $\tau(r)$:

$$\tau(r) = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{N_{occ}} |\nabla \phi_i(r)|^2 \quad 3-45$$

Cette dernière dépend explicitement des orbitales occupées après un calcul Kohn-Sham. Ces orbitales sont des fonctionnelles de la densité, et ainsi, la fonctionnelle peut être réécrite comme une fonctionnelle de la densité mais aussi le laplacien de la densité $\Delta\rho(r)$. On a donc :

$$E_{XC}^{méta-GGA}[\rho] = \int f(\rho, \nabla\rho, \tau, \Delta\rho) dr \quad 3-46$$

3-3-2-6 Fonctionnelles hybrides :

En 1993, Becke a démontré que si une fraction d'énergie d'échange de Hartree-Fock (HF) exacte était réintroduite [13], il y avait une amélioration significative de la précision des résultats DFT, en particulier la prévision des énergies de dissociation était améliorée.

Becke a employé la théorie de la connection adiabatique pour appuyer son approche [14]. Dans ce cadre il a montré que la fonctionnelle d'échange-corrélation peut être corrigée par une combinaison linéaire d'un système de référence Kohn-Sham purement non interagissant avec un système réel totalement interagissant.

Becke a donc choisi d'utiliser différemment l'échange exact en incluant seulement une partie de celui-ci dans l'énergie d'échange-corrélation [15]. Il a proposé à cet effet une expression à trois paramètres qui sera désignée par B₃ [16] :

$$E_{XC} = E_{XC}^{LDA} + a_g (E_X^{exact} - E_X^{LDA}) + a_x \Delta E_X^{B88} + a_c \Delta E_C^{PW91} \quad 3-47$$

Où les coefficients a_g , a_x et a_c sont déterminés de manière semi-empirique par ajustement sur les données expérimentales.

E_X^{exact} représente ici l'énergie d'échange exacte obtenue à partir d'un calcul Hartree-Fock. Dans le premier terme correctif, la valeur du coefficient a_g peut être reliée au caractère « particules indépendantes » du système. Les deux termes suivants permettent d'optimiser des corrections du gradient, à la fois pour l'échange et pour la corrélation. A ce titre, l'équation ci-dessus représente la manière la plus simple de prendre en compte l'échange exact et de trouver la limite du gaz d'électrons uniforme.

Grace à cette approximation, la précision sur l'énergie est encore meilleure que lorsque l'on utilise les corrections de gradient généralisé.

La fonctionnelle hybride la plus connue et la plus utilisée est la B₃LYP qui contient des fractions de l'énergie d'échange LDA, HF et B (Becke 1988) ainsi que l'énergie de corrélation de la LDA et de la GGA (LYP), le tout modulé par trois paramètres empiriques :

$$E_{XC}^{B3LYP} = a_1 E_X^{LDA} + (1 - a_1) E_X^{exact} + a_2 E_X^{B88} + E_C^{LDA} + a_3 (E_C^{LYP} + E_C^{LDA}) \quad 3-48$$

où $a_1 = 0.80$, $a_2 = 0.72$ et $a_3 = 0.81$

Les paramètres ci-dessus sont obtenus par un ajustage sur des données énergétiques d'un ensemble d'atomes et de molécules [17]. Cette fonctionnelle donne des résultats remarquablement précis pour un grand nombre de systèmes [18]. Il a également été démontré qu'elle permet, contrairement à la GGA, de décrire correctement les propriétés magnétiques des composés moléculaires des métaux de transition. Cependant, elle est loin de mettre un point final aux problèmes liés à l'échange et à la corrélation en DFT [19-20].

D'autres fonctionnelles ont également été développées par Perdew, Burke et Ernzerhof (PBE) sur la base purement théorique. Leurs performances sont tout à fait comparables à celles des fonctionnelles semi-empiriques actuellement utilisées et semblent très prometteuses pour l'étude des propriétés magnétiques. Les développements actuels visent à corriger une bonne fois pour tout le problème de self-interaction [21] et considèrent des termes d'ordre plus élevé dans le développement du gradient de la densité électronique, constituant ainsi une nouvelle étape à la suite de la GGA. De leur côté, Hamprecht, Cohen, Tozer et Handu (HCTH) [22] ont mis au point une fonctionnelle n'utilisant pas une fraction de l'échange exact mais qui donne de meilleurs résultats que B₃LYP pour de nombreux systèmes, concernant aussi bien le calcul des énergies que l'optimisation de la géométrie. Elle se base sur la reparamétrisation d'une fonctionnelle proposée par Becke (B97) et continue d'être améliorée pour élargir son éventail d'application.

On résume les différentes fonctionnelles rencontrées dans la littérature [23] dans le tableau suivant :

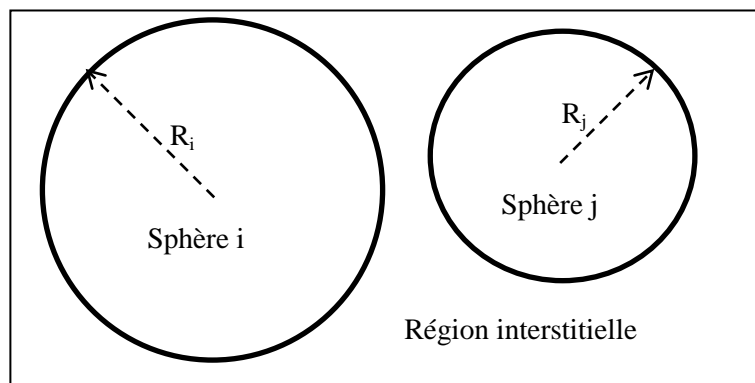
Fonctionnelles	Année	Echange			Corrélation	
		$\rho, \nabla\rho$	τ	% X_{HF}	$\rho, \nabla\rho$	τ
BLYP	1988	B88	Non	0	LYP	Non
B3LYP	1994	B88	Non	20	LYP	Non
PBE	1996	PBE	Non	0	PBE	Non
B98	1998	B98	Non	21.98	B98	Non
VSXC	1998	VSXC	Oui	0	VSXC	Oui
PBEO	1999	PBE	Non	25	PBE	Non
HFLYP	2002	Aucun	Non	100	LYP	Non
TPSSH	2003	TPSS	Oui	10	TPSS	Oui
BMK	2004	BMK	Oui	42	BMK	Non
B97-3	2005	B97-3	Non	26.93	B97-3	Non
Mo5	2005	Mo5	Oui	28	Mo5	Oui
Mo5-2X	2005	Mo5-2X	Oui	56	Mo5-2X	Oui
Mo6-L	2006	Mo6-L	Oui	0	Mo6-L	Oui
Mo6-HF	2006	Mo6-HF	Oui	100	Mo6-HF	Oui
Mo6	2007	Mo6	Oui	27	Mo6	Oui
Mo6-2X	2007	Mo6-2X	Oui	54	Mo6-2X	Oui

Tableau 3-1 : Différentes fonctionnelles rencontrées dans la littérature.**3-4 La méthode des ondes planes augmentées linéarisées (FP-LAPW) :****3-4-1 La méthode des ondes planes augmentées (APW) :**

A la recherche d'une base qui emploie des fonctions autres que les ondes planes, Slater a stipulé que la solution de l'équation Schrödinger pour un potentiel constant est une onde plane, tandis que pour un potentiel sphérique c'est une fonction radiale. Cela fait introduire l'approximation de *Muffin tin* pour décrire le potentiel cristallin. Selon cette approximation le système se divise en deux régions, illustré sur la figure (Figure 1). La première région décrit les sphères centrées sur les sites atomiques dans lesquels les solutions radiales de l'équation de Schrödinger sont employées. La seconde décrit la région interstitielle restante avec l'expansion de base d'ondes planes.

Les deux régions sphériques et interstitielles sont définies par les fonctions d'ondes φ_I et φ_S :

$$\begin{cases} \varphi_S(r) = \sum_{lm} A_{lm} u_l^\alpha(r, E_I) Y_{lm} \\ \varphi_I(r) = \frac{1}{\sqrt{\Omega}} \sum_G C_G e^{i(\vec{G}+\vec{k})r} \end{cases} \quad 3-49$$

**Figure 3-1** : Répartition de la cellule unitaire, une région interstitielle et des régions sphériques.

Où Ω est le volume de la cellule, C_G et A_{lm} sont des coefficients d'expansion, r est la position en coordonnées polaires à l'intérieur de la sphère, \vec{k} est le vecteur d'onde dans la zone de Brillouin irréductible (IBZ), G vecteur de l'espace réciproque, et u_l est la solution numérique de la partie radiale de l'équation de Schrödinger avec l'énergie E_l :

$$\left[-\frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} + V(r) - E_l \right] ru_l(r) = 0 \quad 3-50$$

Avec V est la composante sphérique du potentiel. Cette équation définit la fonction radiale orthogonale à n'importe quel état propre du même hamiltonien qui disparaît à la frontière des sphères. Le chevauchement de ces dernières est construit à partir de :

$$(E_2 - E_1) ru_1 u_2 = u_2 \frac{d^2 u_1}{dr^2} - u_1 \frac{d^2 u_2}{dr^2} \quad 3-51$$

avec u_1 et u_2 sont les solutions radiales aux différentes énergies E_1 et E_2 respectivement. Slater introduit une modification à ce choix particulier présentant les ondes planes comme solutions de l'équation de Schrödinger dans un potentiel constant. Cette approximation du potentiel, appelée de l'approximation muffin-tin (MT). Il est toujours nécessaire que les représentations définies dans les expressions (53) soient continues sur les limites des sphères. Ainsi, les A_{lm} doivent être définis en termes des C_G et complètement déterminé par les coefficients d'ondes planes.

$$A_{lm} = \frac{4\pi i^l}{\sqrt{\Omega u_l(R_\alpha)}} \sum_G C_G J_l(|k+g|R_\alpha) Y_{lm}^*(k+g) \quad 3-52$$

Les orbitales $\psi_l(r)$ de **KS** sont exprimés comme combinaison linéaire d'onde APW $\varphi(r)$. A l'intérieur de la sphère de MT, l'orbitale de **KS** peut être exactement décrite seulement si E dans les fonctions de base de APW est égal à l'énergie propre E_l . Par conséquent, l'ensemble des différentes énergie-dépendantes des fonctions de base de APW doit être trouvé pour chaque valeur propres. Cela mène à un problème non linéaire de valeur propre qui est exigé en programmation. On

doit donc changer l'énergie d'essai pour trouver numériquement les zéros du déterminant $|H - ES|$, un procédé compliqué par la présence d'asymptotes. Cela était le principal inconvénient de la APW qui fonctionne au mieux pour les systèmes simples avec seulement peu de valeurs propres.

3-4-2 Méthode linéaire des ondes planes augmentées (LAPW) :

En 1975, Anderson [24] a proposé la méthode linéaire des ondes planes augmentées (LAPW), dans laquelle les fonctions de base et leurs dérivées sont continues par adaptation à la fonction radiale et sa dérivée, avec la fixation du paramètre E_l . Ce choix résous les problèmes rencontrés dans la méthode APW. Car le problème était que les $u_l^\alpha(r', E)$ doivent être construits à l'énergie propre $E = \varepsilon_n^k$ de l'état propre recherché. Il serait utile de récupérer u_l^α parmi les quantités connues. C'est exactement ce que la méthode d'onde plane linéarisée augmentée permet de faire. En effet, si on calcule le u_l^α pour une certaine énergie E_l alors on peut faire un développement de Taylor [25] :

$$u_l(\varepsilon_k^n, r) = u_l(E_l, r) + (\varepsilon_k^n - E_l) \frac{\partial u_l(r, E)}{\partial E} + \mathcal{O}\left[(\varepsilon_k^n - E_l)^2\right] \quad 3-52$$

$$u_l(\varepsilon_k^n, r) = u_l(E_l, r) + (\varepsilon_k^n - E_l) \dot{u}_l(E_l, r) + \mathcal{O}\left[(\varepsilon_k^n - E_l)^2\right] \quad 3-53$$

Substituer les deux premiers termes du développement et les remplacer dans la méthode APW pour l'énergie E_0 fixe, donne la définition à LAPW. Mais il reste à déterminer la différence d'énergie $(\varepsilon_k^n - E_l)$ et le coefficient B_{lm} qu'on va introduire :

$$\varphi(r) = \begin{cases} \sum_{lm} [A_{lm} u_l(r, E_l) + B_{lm} \dot{u}_l(r, E_l)] Y_{lm} & \text{pour } r \in S \\ \frac{1}{\sqrt{\Omega}} \sum_G C_G e^{i(\vec{G} + \vec{k})r} & \text{pour } r \in I \end{cases} \quad 3-54$$

Les coefficients A_{lm} et B_{lm} sont déterminer de telle sorte à satisfaire les conditions de continuité entre les zones des sphères (S) et les zones interstitielles (I).

La définition finale de LAPW est la suivante :

$$\varphi(r) = \begin{cases} \sum_{lm} [A_{lm}u_l(r) + B_{lm}\dot{u}_l(r_i)] Y_{lm} & \text{pour } r \in S \\ \frac{1}{\sqrt{\Omega}} \sum_G C_G e^{i(\bar{G}+\bar{k})r} & \text{pour } r \in I \end{cases} \quad 3-55$$

On constate bien vite que si le paramètre E_i est égal à la valeur ε_k^n nous nous trouvons dans la méthode des ondes planes augmentées. La condition d'orthogonalité des fonctions $A_{lm}u_l(r)$ et $B_{lm}\dot{u}_l(r)$ aux états du cœur est satisfaite iniquement si ces états du cœur ont le même paramètre d'énergie, donc la méthode des ondes planes augmentées linéarisées (LAPW) est très liée au choix de E_i . Ainsi, la synthèse des fonctions de base LAPW consiste à :

- 1- La détermination des fonctions radiales et leurs dérivées
- 2- La détermination des coefficients A_{lm} et B_{lm} qui satisfont les conditions aux limites

Cette dernière permet la détermination des moments angulaires de coupure (*cutoff*) l_{\max} et le *cutoff* des ondes planes utilisées G_{\max} . La méthode LAPW fournit une base suffisamment flexible pour décrire correctement les fonctions propres avec énergies propres près de l'énergie de linéarisation, qui peut être gardé fixe. Ce schéma nous permettra d'obtenir toutes les énergies propres à travers une seule diagonalisation contrairement à la méthode des ondes planes augmentées (APW).

La méthode FP-LAPW assure ainsi la continuité de la fonction d'onde à la surface de la sphère MT. Mais, avec cette procédure, les calculs perdent en précision, par rapport à la méthode APW qui reproduit, elle, les fonctions d'ondes de très correctement, tandis que la méthode FP-LAPW entraîne une erreur sur les fonctions d'ondes de l'ordre de $(E - E_i)^2$ et une autre sur les énergies de bandes de l'ordre de $(E - E_i)^4$. Malgré cet ordre d'erreur, les fonctions LAPW forment une bonne base qui permet, avec un seul E_i , d'obtenir toutes les bandes de valence dans un grand intervalle d'énergie. Lorsque cela n'est pas possible, on peut généralement diviser en deux parties la fenêtre énergétique, ce qui est une grande simplification par rapport à la méthode APW. En général, si u_i

est égale à zéro à la surface de la sphère, sa dérivée \dot{u}_l sera différente de zéro. Par conséquent, le problème de la continuité à la surface de la sphère MT ne se posera pas dans la méthode FP-LAPW.

3-5 Le code WIEN2k :

Les calculs effectués lors de ce travail ont été faits à l'aide du logiciel connu sous le nom de "WIEN2k", il représente une application réussie de la méthode de premier principe FP-LAPW, il a été développé par P. Blaha et K.H. Schwarz et leurs collaborateurs [26-28]. Il a été appliqué avec succès à de grands problèmes tels que le gradient du champ électrique [29,30], les systèmes supraconducteurs à la haute température [31], les minéraux [32], les surfaces des métaux de transition [33], les oxydes non ferromagnétiques [34], et même les molécules [35].

Le code WIEN2K est constitué de différents programmes indépendants reliés entre eux par le SHELL SCRIPT, selon le schéma représenté dans la figure (**Figure 3-2**), qui seront brièvement décrits dans ce qui va suivre [28]. On peut dire que ce code est constitué de deux parties majeures ; l'initialisation et le cycle SCF (en anglais Self-Consistent Field cycle)

Initialisation : Définit la cellule unitaire et génère la densité initiale

Dans ce sous-programme, les densités atomiques sont générées et superposées pour obtenir une densité initiale du cristal et commencer les calculs SCF. De plus, les potentiels atomiques et, optionnellement, les densités atomiques de valence sont créés. Les informations sur les valeurs de (l, m) des harmoniques représentatives du réseau et des coefficients de Fourier de la densité de charge interstitielle sont injectées comme des fichiers d'entrée de cette partie.

De manière plus précise, L'initialisation consiste à faire fonctionner une série de petits programmes auxiliaires qui génèrent:

NN : Un programme qui donne les distances entre plus proches voisins, qui aide à déterminer le rayon atomique de la sphère.

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

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

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

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

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

LAPW0 : Construction du potentiel effectif :

L'équation de Poisson est résolue et le potentiel total est calculé comme la somme du potentiel de coulomb et celui de l'échange-corrélation dans le programme LAPW0. La densité (de spin) électronique est utilisée comme une donnée d'entrée et les parties sphériques ($l=0$) et non-sphériques du potentiel sont générées. Le potentiel de coulomb est calculé à l'aide d'un développement de Fourier multipolaire introduit par Weinert [36]. Le potentiel d'échange-corrélation est calculé numériquement sur une grille. De plus, la contribution de la force de Hellmann-Feynman à la force est aussi déterminée.

LAPW1 : Résolution des équations de Kohn-Scham pour les électrons de valence.

Le Hamiltonien et la matrice de recouvrement sont injectés dans LAPW1. Leur diagonalisation donne les valeurs propres et les vecteurs propres. Les deux méthodes ; LAPW et APW+lo sont disponibles. Pour un maximum d'efficacité, le mélange des deux est recommandé c'est à dire les bases des fonctions APW+lo sont utilisées pour les valeurs de l physiquement significatives, alors que les bases de fonctions LAPW sont employées pour décrire les fonctions de plus grandes valeurs de l .

LAPW2 : Construction de la nouvelle densité d'électron.

L'énergie de Fermi est calculée. Les densités de charges électroniques sont développées pour chaque état occupé et chaque vecteur k . Par la suite, les charges (partielles) correspondantes à l'intérieur des sphères atomiques sont obtenues par intégration.

LCORE : Le traitement des électrons du cœur.

Le potentiel et la densité de charges des électrons du cœur sont calculés

MIXER : Génération de la densité d'entrée de la prochaine itération. .

Les densités électroniques du cœur, du semi-cœur et des états de valence sont combinées pour donner la nouvelle densité totale. L'utilisation des nouvelles densités seulement conduit cependant à

des instabilités dans le processus itératif SCF. Pour avoir un cycle SCF stable, nouvelle et ancienne densités doivent être mélangées pour obtenir une nouvelle densité.

$$n_{new}^{m+1} = (1 - \alpha)n_{new}^m + \alpha n_{old}^m$$

Ici α est le paramètre de mélange (mixage). Dans le code WIEN2k, ceci est fait (essentiellement) en choisissant le schéma de Broyden. L'énergie totale et les forces atomiques sont calculées par MIXER.

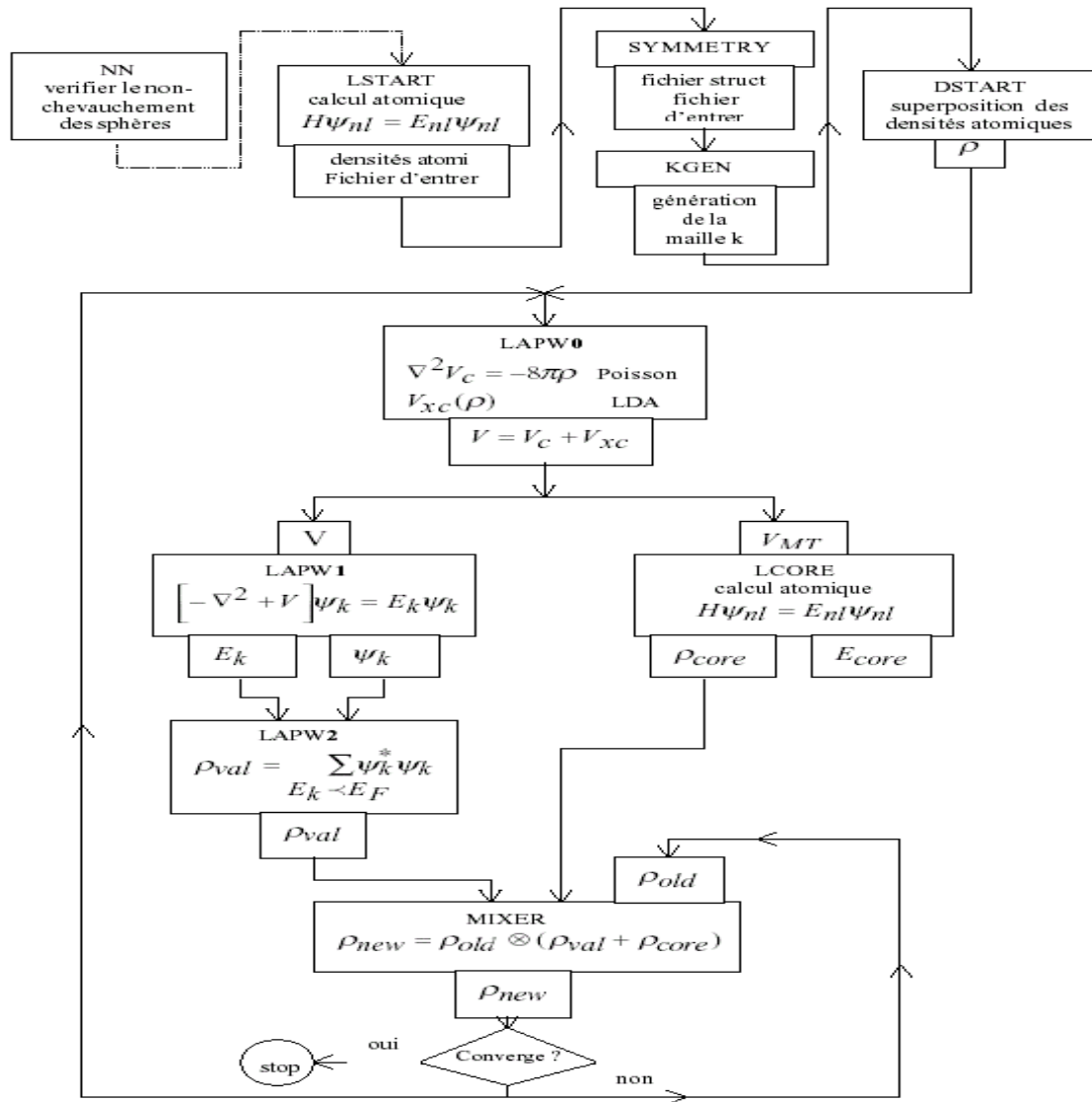


Figure 3-2 : Flux du programme Wien2K

REFERENCES :

- [1] J. C. SLATER “ Note on Hartree’s Method “ Phys. Rev. 35, 210 (1930).
- [2] D. R. Hartree “The wave mechanics of an atom with a non-coulomb central field” Proc. Cambridge Philos. Soc. 24, 89 (1928).
- [3] V. A. Fock “Näherungsmethod zur Lösung des quantenmechanischen Mehrkörperproblems” Z. Phys. Vol. 61, Issue 1-2 126 (1930).
- [4] V. A. Fock “selfconsistent field mit Austausch für Natrium” Z. Phys. Vol.62, Issue 11 795 (1930).
- [5] P. Hohenberg and W. Kohn Phys. Rev. B 136, 864 (1964).
- [6] W. Kohn and L. J. Sham Phys. Rev. A 140, 1133 (1965).
- [7] J. C. Slater Phys. Rev. 81, 385 (1951).
- [8] S. J. Vosko L. Wilk and M. Nusair, Can. J. Phys. 58, 1200 (1980).
- [9] J. P. Perdew and Y. Wang Phys. Rev. B 45, 13244 (1992).
- [10] Betranhandy, thèse de Doctorat, Université de Bordeaux 1, (2005).
- [11] J. P. Perdew, K. Burke, and M. Ernzerhof, Phys. Rev. Lett. 77, 3865 (1996).
- [12] E. Engel, S.H. Vosko, Phys. Rev. B 47, 13164 (1993).
- [13] A. D. Becke, J. Chem. Phys. 98, 1372 (1993).
- [14] A. D. Becke, Journal of Chemical Physics, 98,, 5648-5652 (1993).
- [15] A. D. Becke, Journal of Chemical Physics, 98, 1372-1377 (1993).
- [16] A. D. Becke, J. Chem. Phys. 98, 5648 (1993).
- [17] C. Cramer « Essentials of Computational Chemistry»; seconde ed.; Chichester (2004).
- [18] V. Barone Chem. Phys. Lett. 226, 392 (1994).
- [19] M. D. Wodrich, C. Corminboeuf et von Ragué Schleyer P. Org. Lett. 8, 3631 (2006).
- [20] E. M. Sproviero, J. A. Gascon, J. P. McEvoy, G. W. Brudvig et V. S. Batista, J. Inorg. Biochem. 100, 786 (2006).
- [21] E. Ruiz et S. Alvarez, J. Chem. Phys. 123, 164110 (2005).
- [22] F. A. Hamprecht, A. J. Cohen, D. J. Tozer et N. C. Handy, J. Chem. Phys. 109, 6264 (1998).
- [23] Y. Zhao, D. G. Truhlar «The M06 suite of density functionals.....of four M06-class functionals and 12 other functionals ». Chem Accound 120: 215-241 (2008).
- [24] O. K. Anderson, Phys. Rev. B 12, 3060 (1975).

- [25] S. Cottenier, Density Functional Theory and the Family of (L)APW-method: a step by step Introduction, (2004).
- [26] G. K. H. Madsen, P. Blaha, K. Schwarz, E. Sjöstedt, L. Nordström, Phys. Rev. B 64, 195134 (2001).
- [27] P. Blaha, K. Schwarz, J. Luits 1997 Wien97, Vienna university of technology (Improved and Updated Unix Version of the original copyrighted WIEN-code.
- [28] P. Blaha, K. Schwarz, G. K. H. Madsen, D. Kvasnicka, J. Luitz, WIEN2k, An augmented plane wave plus local orbitals program for calculating crystal properties, Vienna University of Technology, Austria (2009).
- [29] P. Blaha , K. Schwarz, Hyperf.Interact. 52, 153 (1989).
- [30] P. Dufek, P. Blaha, K. Schwarz, Phys. Rev. Lett. 3545 (1995).
- [31] K. Schwarz, C. Ambrosch- Draxl, P. Blaha, Phys. Rev. B 42, 2051(1990).
- [32] B. Winkler, P. Blaha, K. Schwarz, A. Mineralogist 81, 545 (1996).
- [33] B. Kohler, P. Ruggerone, S. Wilke, M. Scheffler, Phys. Rev. Lett. 74, 1387 (1995).
- [34] X. G. Wang, W. Weiss, S. K. Shaikhutdinov, M. Ritter, M. Petersen, F. Wagner, R.Schlgl, Phys. Rev. Lett. 81, 1038 (1998).
- [35] B. Kohler, S. Wilke, M. Scheffler, R. Kouba, C. Ambrosch- Draxl, Compt. Phys. Commun. 94, 31(1996).
- [36] M. Weinert, J. Math. Phys. 22, 2433 (1981).

Chapitre 4 :
Propriétés structurales et
électroniques

4-1 Introduction :

La détermination de la structure et sa stabilité de n'importe quel matériau représente le point de départ pour avoir plus d'informations sur les propriétés du matériau à étudier du point de vue microscopique et ceci dans le but d'arriver à une caractérisation détaillée (propriétés élastiques, électroniques, optiques, etc ...). Pour un cristal réel, des informations structurales très précises peuvent être obtenues par l'intermédiaire des expériences de diffraction de rayons X ou des neutrons. Plusieurs calculs ab-initio ont montré que l'énergie totale d'un solide dans différentes structures peut être calculée avec précision par la méthode GGA. Il est possible de déterminer l'énergie de l'état fondamental (ou la structure la plus stable) par le calcul de l'énergie totale pour différentes structures possibles. Aussi la compréhension du comportement des solides à hautes pression exige la rationalisation comment et pourquoi la matière se comprime sous contrainte extérieure. Il est clair que la compressibilité macroscopique d'un cristal est déterminée par ces liaisons chimiques et ces électrons de valence, et ainsi il a été prouvé qu'il existe une corrélation systématique et quantitative, en terme de chimie quantique, entre le calcul des propriétés électroniques, thermiques et optiques [1].

Ces dernières années, il est devenu possible de calculer, avec une grande précision, l'énergie totale d'un solide en utilisant l'approximation du gradient généralisé GGA et ceci va nous permettre de déterminer la structure ou bien la phase la plus stable ainsi que de trouver les transitions de phases possibles. Dans le but de déterminer la structure cristalline, la première tâche consiste à déterminer les propriétés d'équilibre, par exemple : la constante du réseau, le module de compressibilité.

4-2 Propriétés structurales :

Dans ce qui suit, nous allons étudier la structure cristalline et la structure électronique de deux matériaux à savoir NaMgF_3 et NaZnF_3 . Nous allons exposer l'étude théorique qui comporte plusieurs étapes, à commencer par la détermination des paramètres de calcul permettant la convergence de grandeurs recherchées, on passera par l'optimisation des paramètres de la cellule unitaire et on finira par le calcul de la structure de bande électronique et la densité des états. Les calculs qui seront exposés dans la suite de ce manuscrit sont élaborés avec la méthode FP-LAPW (Full Potential linear Augmented Plane Waves) [2] basée

sur la théorie de la fonctionnelle de densité DFT [3,4] implémentée dans le code Wien2k [5]. Cette dernière décrit les orbitales de Kohn-Sham par deux formes distinctes suivant la zone

considérée ; une forme proche des orbitales atomiques à l'intérieur des sphères atomiques et par des ondes planes dans la région interstitielle. Le potentiel d'échange et de corrélation est calculé par la méthode des approximations du gradient généralisé de Perdew-Burke-Ernzerhof (GGA-PBE) [6]. On a aussi utilisé l'approximation proposée par Engel-Vosko plus connue sous le nom EV-GGA [7] et la méthode de Becke-Johnson modifiée (m-BJ) [8] pour déterminer la structure de bandes et avoir une meilleure valeur pour le gap

4-2-1 Optimisation de la structure :

Les deux matériaux NaMgF_3 et NaZnF_3 peuvent subir des transitions de phase à haute pression, comme pour le cas des pérovskites où une partie des matériaux cristallisant dans cette structure préfère subir une transition de phase de type CaIrO_3 post-pérovskite (Pbnm ou Pnma) à une autre structure AXF_3 avant de se dissocier. Une autre phase métastable, Cmcn peut être observée, à basse température si l'énergie de dissociation est grande ou si ces résultats (AX et BX_2) ont une stabilité limitée [9]. Récemment, deux structure candidates potentielles pour le composé NaMgF_3 à très haute pression ($> 50\text{GPa}$) ont été mentionnées ayant les symétries Pmcn et $P6_3/mmc$ [9]. Cependant, l'étude théorique et expérimentale de Zhao et al. [10] n'a pas exclu la possibilité de l'existence d'une phase cubique $Pm\bar{3}m$. En utilisant la diffraction des rayons X et la loi de Bragg, les auteurs ont fourni une analyse critique liée à la distorsion centro-symétrique de ces pérovskites, ils ont démontré qu'il existe deux mécanisme découplés pour la dilatation thermique et la compression, i-e, la dilatation thermique est reliée à l'inclinaison des sites octaédriques tandis que la compression est dominée par le changement de la longueur de la liaison dans les sites octaédriques. Dans la même pensée Chen et al [11] ont démontré l'existence d'une transition de la phase orthorhombique Pbnm à la phase cubique $Pm\bar{3}m$ quand la température augmente de 900° à 1000°C .

Cmcm		NaMgF₃			NaZnF₃	
(a,b,c)	3.07	10.39	7.48	3.13	10.46	7.62
	2.773	8.682	6.876			
	x	Y	z	x	y	z
Na (4c)	0.0	0.2610	3/4	0.0	0.258	3/4
Mn/Zn (4a)	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
F1 (4c)	0.0	0.9283	3/4	0.0	0.92	3/4
F2 (8f)	0.0	0.3762	0.056	0.0	0.3737	0.0586
Pnma		NaMgF₃			NaZnF₃	
(a,b,c)	5.59	7.79	5.44	5.57	8.00	5.55
	x	Y	z	x	y	z
Na (4c)	0.5459	¼	0.4876	0.5536	1/4	0.4862
Mn/Zn (4a)	0.0	0.0	1/2	0.0	0.0	1/2
F1 (4c)	0.0312	¾	0.4053	0.0427	3/4	0.3924
F2 (8f)	0.7926	0.4509	0.2056	0.6997	0.9442	0.6978
Pm$\bar{3}m$	3.84			3.88		

Tableau 4-1 : Les constantes du réseau et les positions de Wyckoff des matériaux NaMgF₃ et NaZnF₃ dans les trois phases.

Pour en savoir laquelle de ces structures est la plus stable, on a fait le calcul de l'énergie totale pour les trois phases à savoir Cmcm, Pnma et $Pm\bar{3}m$, et par la suite on a trouvé que la structure la plus stable (à température et pression normale) était la structure cubique $Pm\bar{3}m$ du groupe d'espace 221. Les figures suivantes montrent la variation de l'énergie totale en fonction du volume pour les deux matériaux, NaMgF₃ et NaZnF₃.

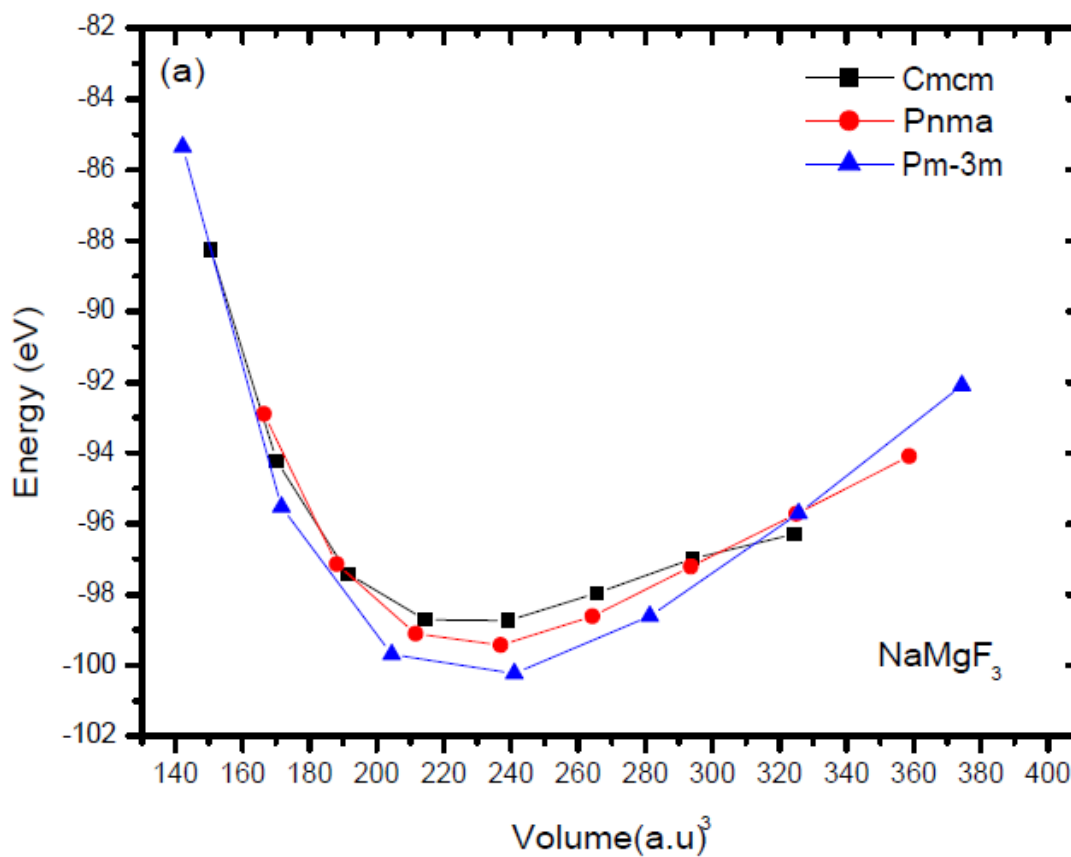


Figure 4-1 : Variation de l'énergie en fonction du volume pour les trois structure NaMgF₃.

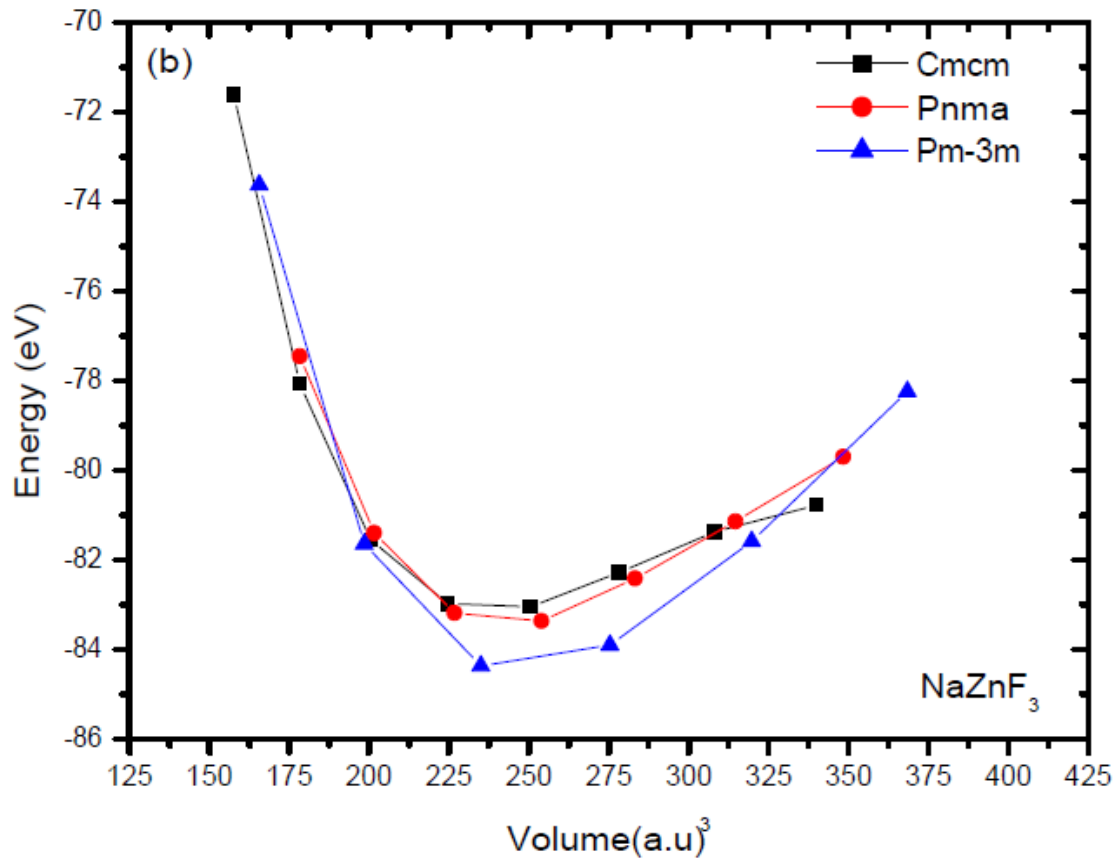


Figure 4-2 : Variation de l'énergie en fonction du volume pour les trois structure NaZnF₃.

Maintenant que la phase la plus stable est déterminée on va procéder à son optimisation.

4-2-2 Paramètres de convergences :

En premier lieu, on a commencé par déterminer les rayons de sphères optimums R_{mt} pour chaque atome. Ensuite, on s'est intéressé aux autres paramètres nécessaires pour faire nos calculs à savoir la détermination du nombre des points k nécessaires pour l'échantillonnage dans la zone de Brillouin et le paramètre R_{mtKmax} (représentant le plus grand vecteur dans l'extension des ondes planes décrivant la région interstitielle, le I_{max} et le G_{max}). Tous ces paramètres sont utilisés par la suite dans nos calculs, et les tableaux suivants résument les résultats obtenus pour nos deux matériaux.

	$R_{mt}K_{max}$	Grille des vecteurs \vec{k}	Nombre de points \vec{k}	G_{max}	I_{max}
NaMgF₃	8	17×17×17	156	12	10
NaZnF₃	8.5	17×17×17	156	12	10

Tableau 4-2: Paramètres de convergences des deux composés.

Après avoir déterminé les paramètres de convergences cités ci-dessus, on est passé à l'étape suivante qui est la détermination des paramètres d'équilibre statique, par exemple : le paramètre du réseau et le module de compressibilité

On a effectué un calcul self-consistant de l'énergie totale pour plusieurs paramètres du réseau correspondant à plusieurs volumes pour nos deux matériaux NaMgF₃ et NaZnF₃ donnés sur les **Figures 4-3** et **4-4** respectivement. Le module de compressibilité et sa dérivée sont déterminés par ajustement de l'énergie totale obtenue en utilisant l'équation d'état de Murnaghan [12] donnée par la formule suivante :

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

$$\text{Avec } V = V_0 \left(1 + \frac{B'P}{B} \right)^{\frac{1}{B'}}$$

Où B désigne le module de compressibilité et B' sa dérivée, V₀ est le volume de l'état fondamental correspondant au paramètre a₀ du réseau à l'état fondamental et E₀ représente l'énergie correspondante au volume V₀ qui est donnée par le minimum de la courbe E(V) de l'équation précédente.

Le module de compressibilité B est déterminé par la courbure de la courbe et ceci selon l'expression :

$$B = \left(V \frac{\partial^2 E}{\partial V^2} \right)_{V_0}$$

Et sa dérivée $B' = \frac{\partial B}{\partial P}$.

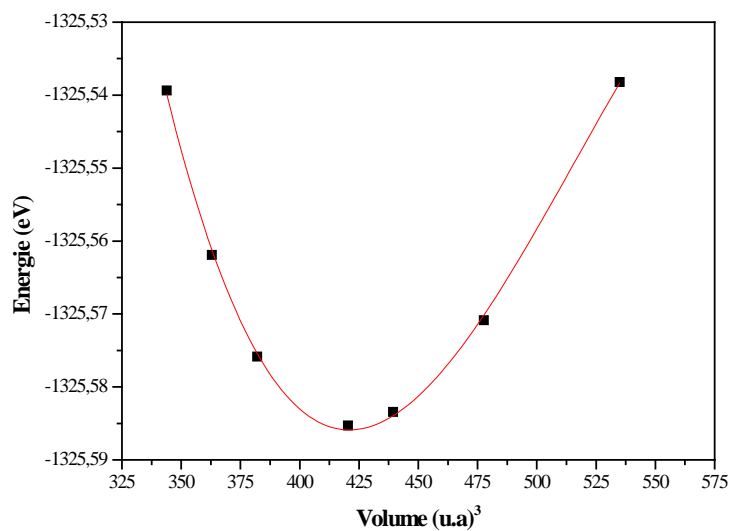


Figure 4-3 : Optimisation de la structure NaMgF₃.

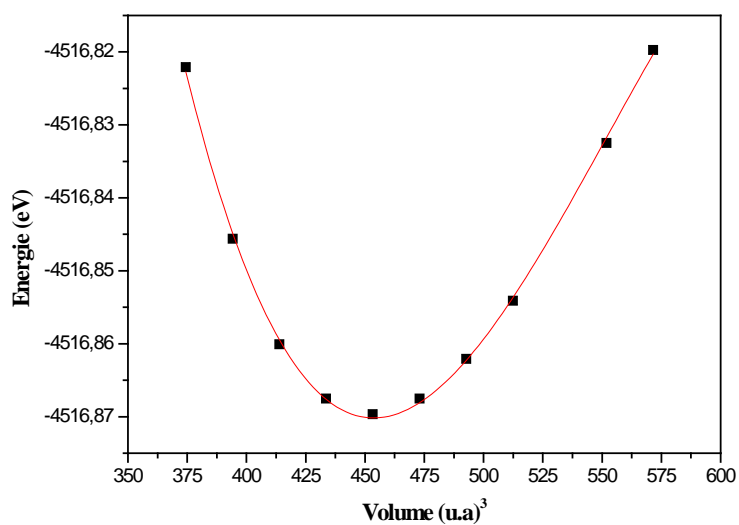


Figure 4-4 : Optimisation de la structure NaZnF₃.

Les résultats obtenus sont récapitulés dans le tableau suivant :

	a	B	B'
NaMgF ₃	3.96	66.8676	4.4013
NaZnF ₃	3.88	71.4526	4.6517

Tableau 4-3 : paramètre du réseau a , le module de compressibilité B et sa dérivée B' pour NaMgF₃ et NaZnF₃.

4-3 PROPRIETES ELECTRONIQUES :

4-3-1 Calcul de la structure de bandes :

Dans la structure cristalline, la théorie des états électroniques permet toujours de bien comprendre les propriétés physico-chimiques des matériaux. L'étude des matériaux dépend principalement du comportement des électrons et de leurs distributions (répartitions) sur les différents niveaux d'énergie, i-e, la densité électronique qui représente un paramètre fondamental pour caractériser le matériau. Les propriétés électroniques des matériaux sont liées à leurs structures électroniques, c'est-à-dire à la distribution des électrons dans les sous-couches s , p , d et f selon le matériau étudié, de part et d'autre du niveau de Fermi E_F .

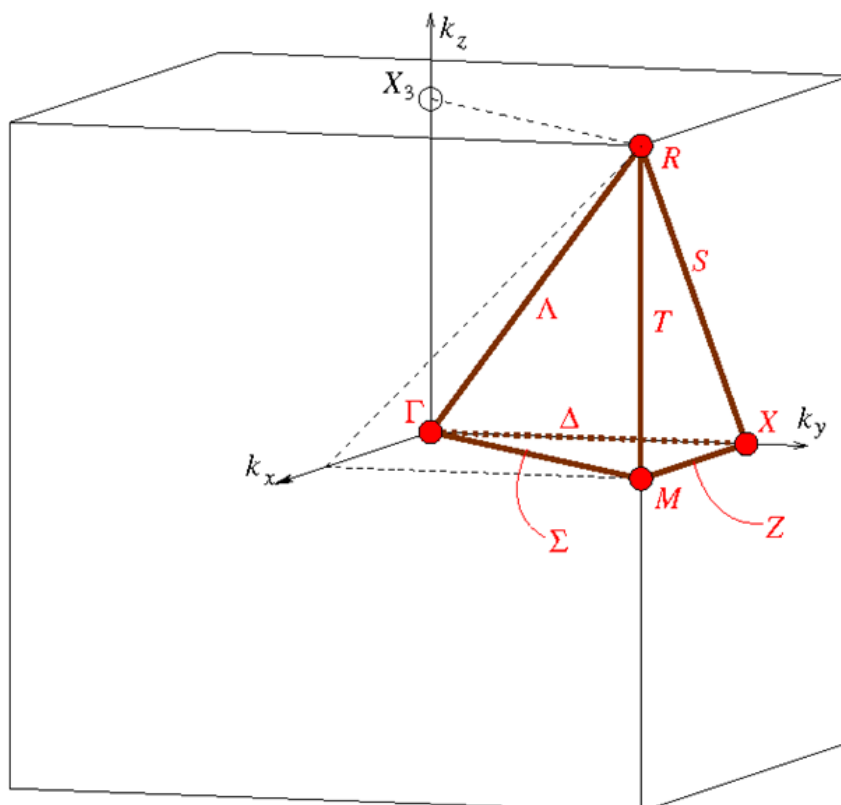


Figure 4-5 : La première zone de Brillouin du groupe d'espace 221

La prédiction de la largeur de la zone interdite (band gap energy) des solides a un intérêt majeur dans la simulation des solides. Récemment, Mori-Sanchez et al. [13] ont lié l'erreur dans la prédiction du gap avec différentes fonctionnelles au comportement des matériaux ayant des états localisés. Ils ont trouvé que la dureté est la moitié de l'énergie du gap.

Les structures de bandes des deux matériaux NaMgF_3 et NaZnF_3 calculés le long des axes de symétrie dans la zone de Brillouin (**Figure 4-5**) à la pression zéro sont représentées sur les figures suivantes (**Figure 4-6** et **4-7**). On remarque pour nos deux matériaux que le maximum de la bande de valence (VBM) est au point **M** de la zone de Brillouin tandis que le minimum de la bande de conduction (CBM) se trouve au point gamma Γ indiquant un gap indirect $M - \Gamma$. Les valeurs pour ce gap avec différentes approximations sont données dans le tableau suivant :

	GGA	EV-GGA	m-BJ
NaMgF ₃	5.99	6.74	10.6
NaZnF ₃	3.35	4.11	6.6

Tableau 4-4 : Les valeurs du gap (eV) par différentes approximations de NaMgF₃ et NaZnF₃.

Il est connu que la GGA et la EV-GGA sous-estiment la valeur du gap et que la m-BJ donne de meilleur valeur pour le gap. Les valeurs calculées indiquent que nos deux matériaux sont des isolants.

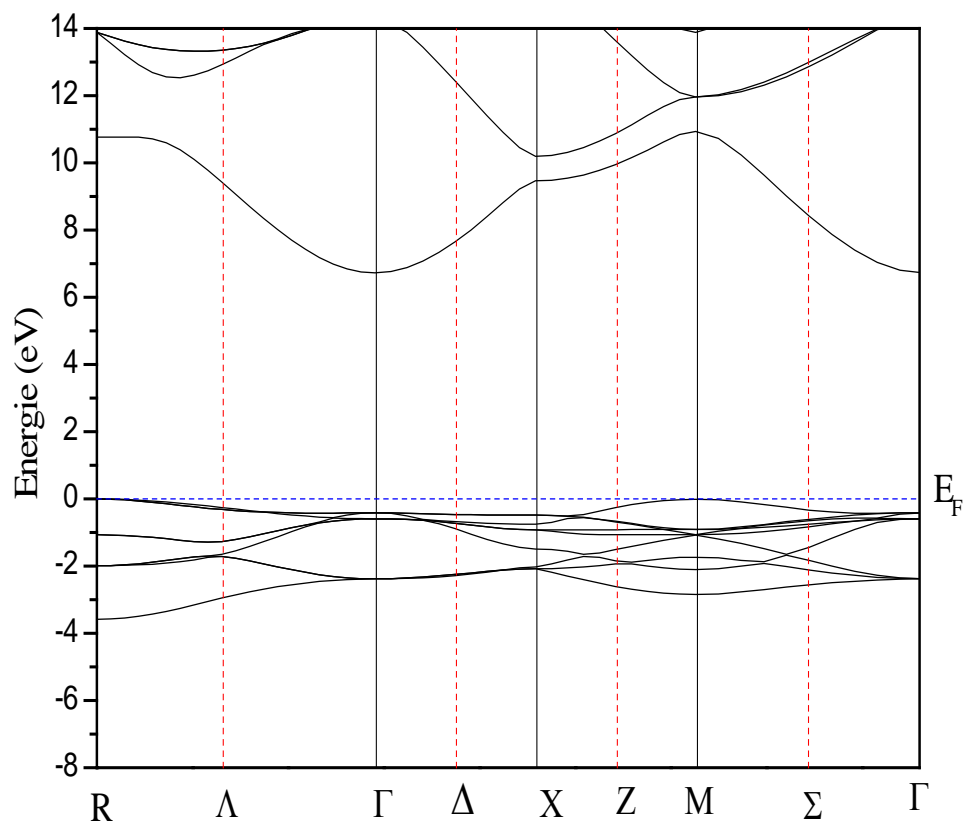


Figure 4-6 : Structure des bandes à P=0 GPa par la EV-GGA de NaMgF₃.

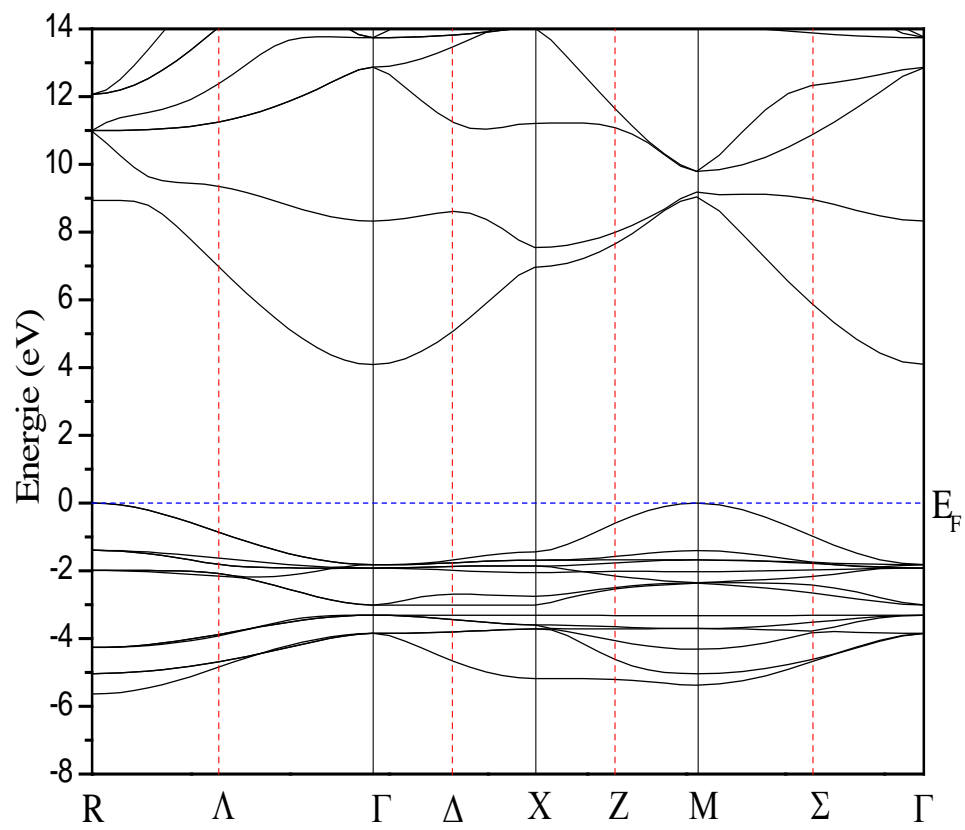


Figure 4-7 : Structure des bandes à P=0 GPa par la EV-GGA de NaZnF₃.

La variation du gap en fonction de la pression est représentée sur les figures suivantes :

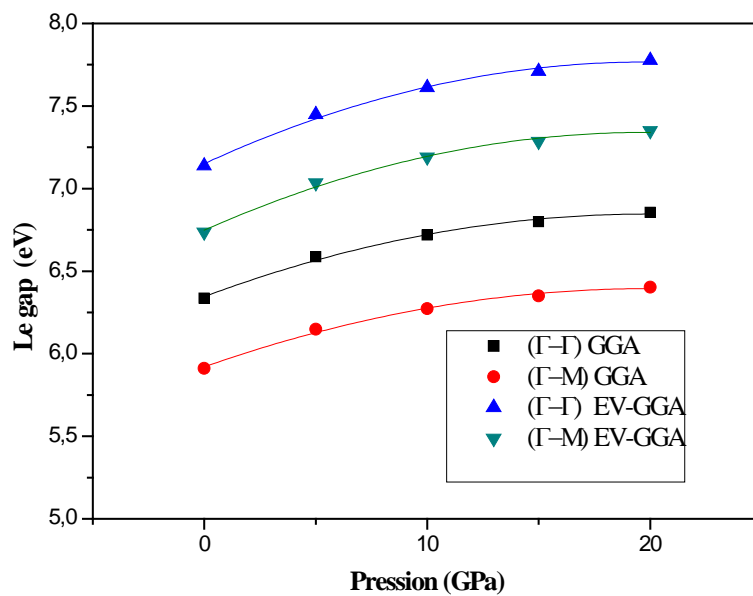


Figure 4-8-a : variation du gap direct et indirect en fonction de la pression pour le NaMgF₃.

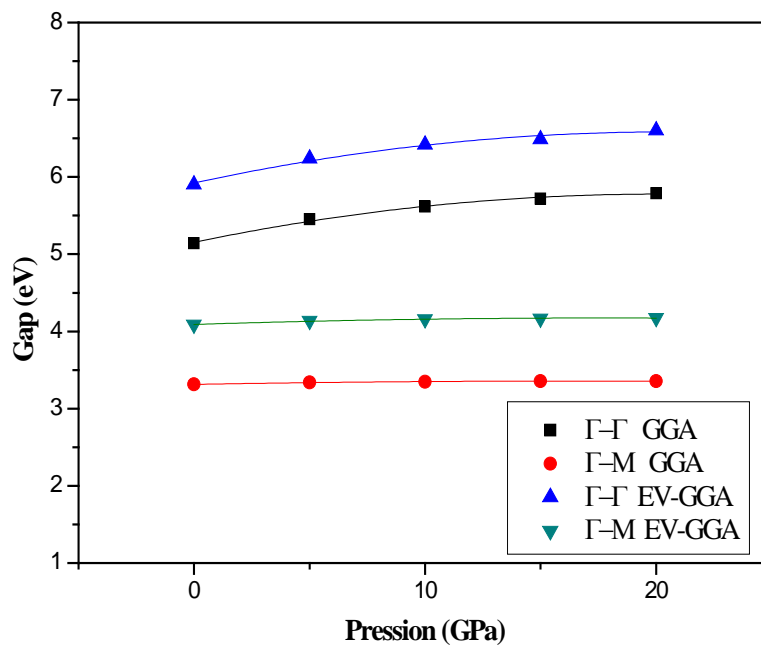


Figure 4-8-b : variation du gap direct et indirect en fonction de la pression pour le NaZnF₃.

D'après l'étude faite, on a remarqué que les gaps ont une variation quadratique en fonction de la pression, pour les deux matériaux.

4-3-2 Calcul de la densité des états :

On a par la suite calculé les densités des états pour nos deux composés, elles sont représentées sur les figures suivantes.

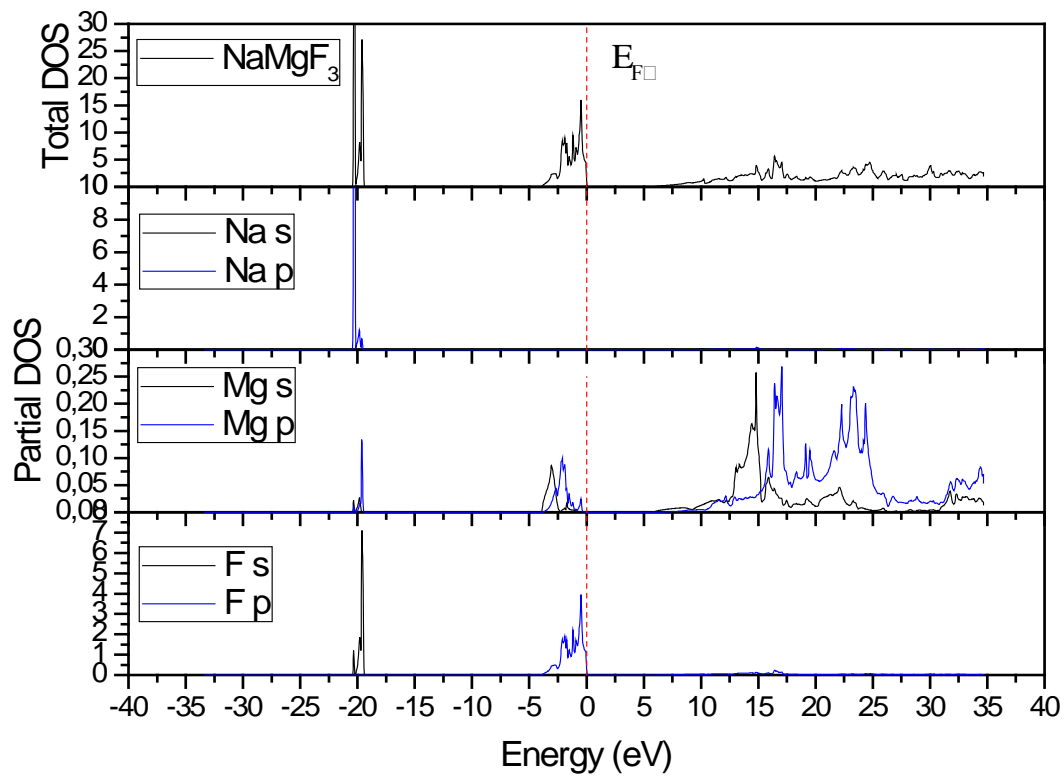


Figure 4-9-a : Densité des états totale (Total) et partielle (Partial) de NaMgF_3 .

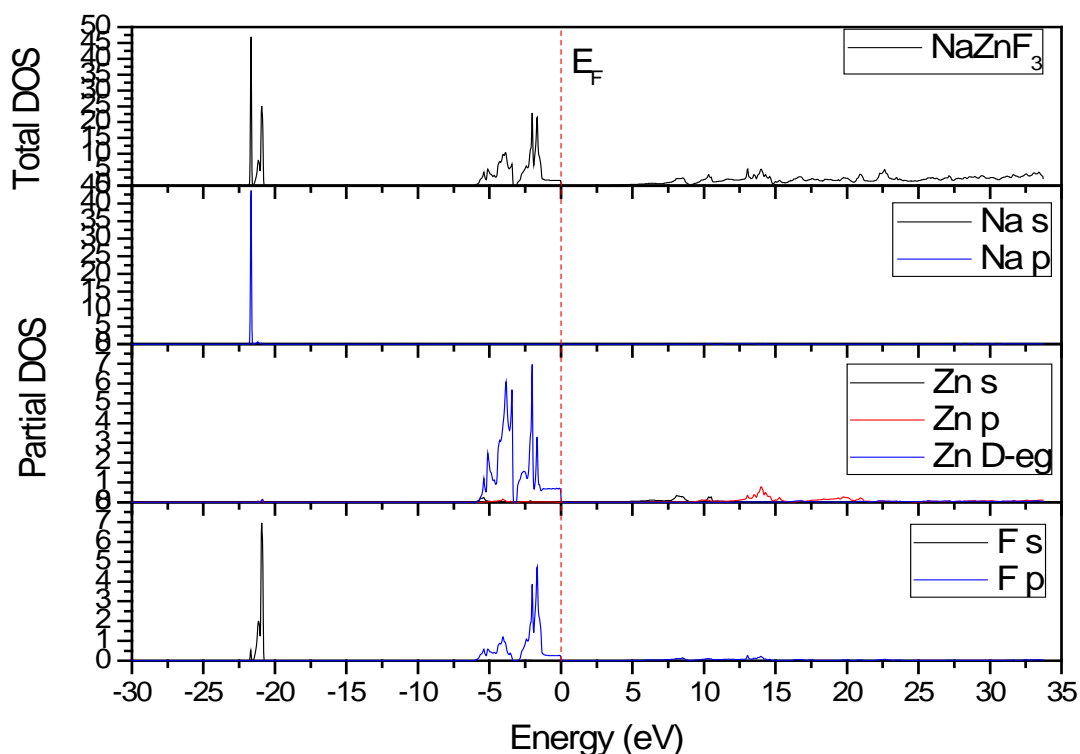


Figure 4-9-b : Densité des états totale (Total) et partielle (Partial) de NaZnF₃.

Pour le matériau NaMgF₃, la bande de valence est composée principalement des états F-p tandis que la bande de conduction est une mixture composée des états de sodium Na et de fluor F. Pour le NaZnF₃, la bande de valence est composée d'une mixture des états F-p et Zn-3d, alors que la bande de conduction est composée des états des trois éléments de la composition du matériau : le sodium Na, le zinc Zn et le fluor F.

4-4 Analyse de liaisons :

Comme une analyse numérique, qui a prouvé son efficacité, la méthode basée sur la théorie des atomes dans les molécules (AIM) de Bader [14]. De l'avènement de l'analyse AIM visuelle donnée sur la **Figure 4-11**, il est reconnu que les composés ioniques sont identifiés par l'interaction électrostatique entre les ions, où il a été montré un manque de bassins de liaison et de la sphéricité des ions. L'énorme concentration de points critiques a entravé la caractérisation topologique complète de ces solides. Au moyen du formalisme des atomes dans les molécules (AIM) où la densité des électrons ρ est la propriété centrale comme une

procédure alternative, on peut disposer de plus d'informations explicites sur les propriétés de liaison lorsque l'on considère l'ensemble de la cellule unitaire. Via la topologie de la densité électronique, le concept des atomes et des liaisons peut être introduit. Les points critiques (CP) de la densité électronique ρ , i.e., les points où le gradient de la densité est égal à zéro, $\vec{\nabla}\rho=0$ marquent les positions particulières dans l'espace, qui peuvent être minimum, maximum, ou point de **flexion** de la densité d'électrons. Cela signifie trouver les solutions de l'équation $\vec{\nabla}\rho \cdot \vec{n} = 0$. Les points critiques (CP) sont classées selon le Hessian ou la matrice de courbure en: maxima ou de CP nuclear (NCP ou n); point de flexion de premier ordre ou lien (bond) de CP (BCP ou b); point de flexion de deuxième ordre ou anneau (ring) du CP (RCP ou r); et minima ou cage du CP (CCP ou c). Le nombre de CP de est réglementée par les invariants topologiques. Dans le cas des solides le relation de de Morse assure que $n - b + r - c = 0$, $n, c \geq 1$, $b, r \geq 3$. En utilisant la distribution des points critiques dans le plan $\{111\}$ de la densité de charge de la **Figure 4-10**, et selon la structure satisfaisant la relation d'Euler (face - bords+ sommets = 2), de cette manière nous pouvons construire un polyèdre qui contient tous les bassins d'attraction atomiques (voir les lignes rouges dans la **Figure 4-11**). Par le biais du code CRITIC [15], les propriétés atomiques (P) sont calculées en intégrant leurs densités de propriété ($p(r)$) à l'intérieur des bassins (Ω): $P_{\Omega} = \int_{\Omega} p(r) dr$, les

champs scalaires pour des volumes atomiques ($p = 1$, $P = V$) et les charges ($p = \rho$, $P = N$) sont disponibles. Les bassins d'attraction des ions dans les cristaux NaXF_3 ($X=\text{Mg, Zn}$), dans une représentation en 3D, ont une topologie \mathcal{R}^3 [16], qui peut fournir l'information requise sur le caractère de la liaison par l'utilisation de relations semi-empiriques proposées par Mori-Sánchez et al. [17], l'index d'ionicité est défini comme une moyenne pour tous les bassins du rapport entre la charge topologique locale et l'état d'oxydation nominal :

$c = \frac{1}{N} \sum_{\Omega=1}^N \frac{Q(\Omega)}{OS(\Omega)}$ et l'index de transfert de charge d'un atome dans le cristal

$$CT(\Omega) = 1 - \frac{(OS(\Omega) - Q(\Omega))}{OS(\Omega)}.$$

Tous ces indices sont rassemblés dans le **tableau 4-5** selon Luaña et al.[16]. Ici, $Q(\Omega)$ et $OS(\Omega)$ représentent la charge topologique [18] et les états d'oxydation nominales,

respectivement. Ces pérovskites se comportent clairement comme des composés ioniques, comme indiqué par les charges topologiques (voir **Tableau 4-5**). La charge des ions de sodium est très proche de la valeur nominale 1, le fluor a une charge moyenne $Q(X) = -0.8$ à -0.9 , et les ions alcalino-terreux ont les charges $Q(Mg) = 1.76$ et $Q(Zn) = 1.44$. Selon la **Figure 4-10** (topologie 2D), les composés étudiés correspondent à la famille dominante $\mathcal{R}9$ [19], dans laquelle la topologie du bassin de magnésium est équivalente à un cube. Le résultat de calcul de c donnant le degré d'ionicté, a prédit que nos composés sont dominés de près de plus de 50% par le caractère ionique. La charge transférée \mathcal{CT} entre atome est considérable. Cependant, il est clair qu'il y a dominance du caractère ionique sur le caractère covalent.

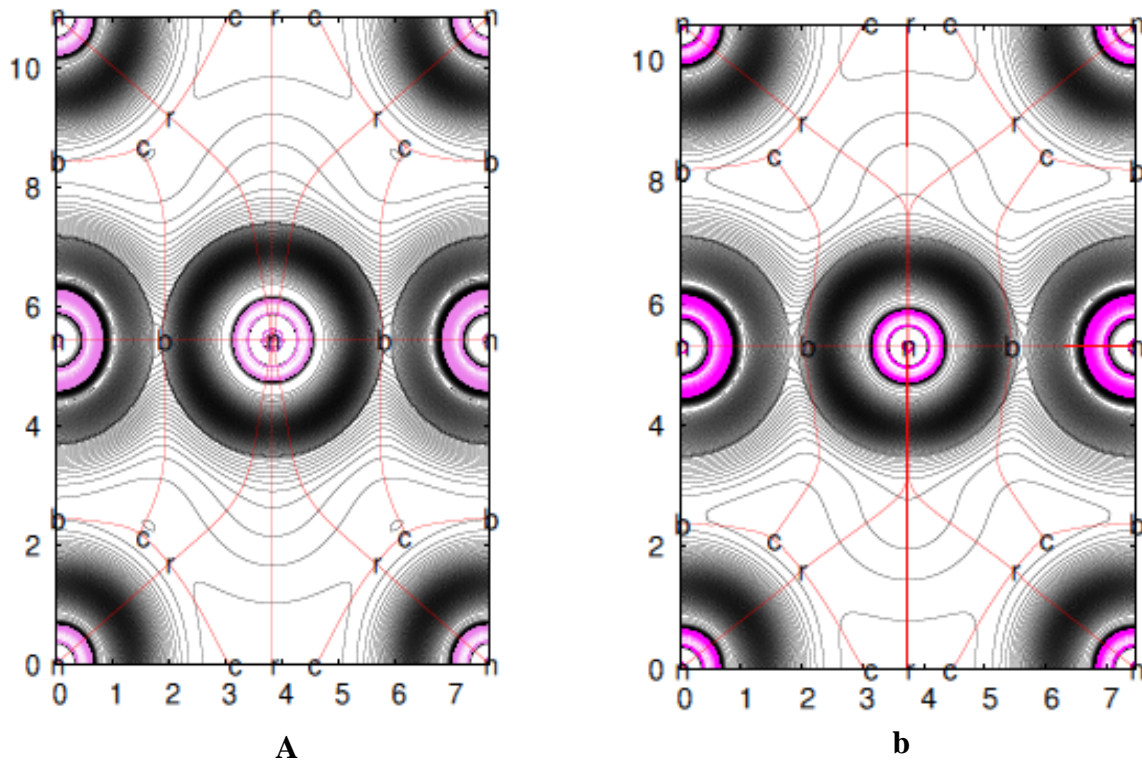


Figure 4-10 : Représentation 2D de la densité électronique dans le plan [111] : a- NaMgF_3
b- NaZnF_3 .

L'analyse topologique est particulièrement bien adaptée pour fournir des informations sur la nature de la liaison chimique dans les cristaux parce que la représentation graphique de champs scalaires appropriées sur les surfaces des bassins donneraient plus d'informations sur les liaisons. Ainsi, représentant directement la densité de charge électronique, nous pouvons

observer les zones d'accumulation et de déplétion de charges les points critiques CP. Sur la **Figure 4-10**, on montre à partir de la projection 2D de la densité de charge, l'accumulation de charge le long de la liaison F-Zn est plus grande que celle le long des liaisons F-Na et Mg-F.

Suivant la formulation de Bader [20], chaque point critique BCP peut être décrit par sa position, la densité de charge en ce point, les valeurs propres du Hessien λ_1 , λ_2 et λ_3 ainsi que le Laplacien $\nabla^2\rho(r)$. Les valeurs négatives du Laplacien $\nabla^2\rho(r) < 0$ sont caractéristiques de la liaison covalente (la charge est concentrée entre les atomes liés), tandis que la déplétion dans la région de la liaison est associée aux valeurs positives du Laplacien $\nabla^2\rho(r) > 0$ est une caractéristique de la liaison ionique. Presque toutes les valeurs du Laplacien de nos composés sont positives indiquant une déplétion de charge dans la zone de liaison et des densités de charges très faibles ρ_b^{\max} , ce qui signifie que ces liaisons sont très faibles (liaisons partiellement ionique partiellement covalente à caractère ionique dominant).

Atom	Wyck.	Q (electron)	CT	c			
NaMgF₃				59.47%			
Na	1a	+9.1978502391E-01	0.9599				
Mg	1b	+1.7565966449E+00	0.8783				
F	3c	-8.9171939090E- 01	0.9459				
	Atome1	Atome2	r1(bohr)	r2 (bohr)	r1/r2	r1-B-r2 (degree)	
	F	Na	2.9088	2.3880	1.2181	180.0000	
	F	Mg	2.0687	1.6768	1.2337	180.0000	
Na – F	$\rho_b^{\max} = 0.544829731E - 02$		$\nabla^2 \rho(r) = 0.841E - 13$				
Mg – F	$\rho_b^{\max} = 0.414938856E - 01$		$\nabla^2 \rho(r) = 0.421E - 14$				
NaZnF₃				52.50%			
Na	1a	+9.2711928354E-01	0.9636				
Zn	1b	+1.4355558499E+00	0.7178				
F	3c	-7.8707395641E- 01	0.893				
	Atome1	Atome2	r1(bohr)	r2 (bohr)	r1/r2	r1-B-r2 (degree)	
	F	Na	2.9875	2.4443	1.2222	180.0000	
	F	Zn	1.9041	1.9368	0.9831	180.0000	
Na – F	$\rho_b^{\max} = 0.447950275E - 02$		$\nabla^2 \rho(r) = 0.203E - 13$				
Zn – F	$\rho_b^{\max} = 0.629958050E - 01$		$\nabla^2 \rho(r) = 0.602E - 12$				

Tableau 4-5 : Propriétés atomiques de NaXF₃ (X=Mg, Zn) par AIM correspondant à la multiplicité dans la cellule unitaire conventionnelle, la charge Q , le degré d'ionicté c et le transfert de charge CT le Laplacien de la densité électronique $\nabla^2 \rho(r)$ et la densité des BCP

ρ_b^{\max} .

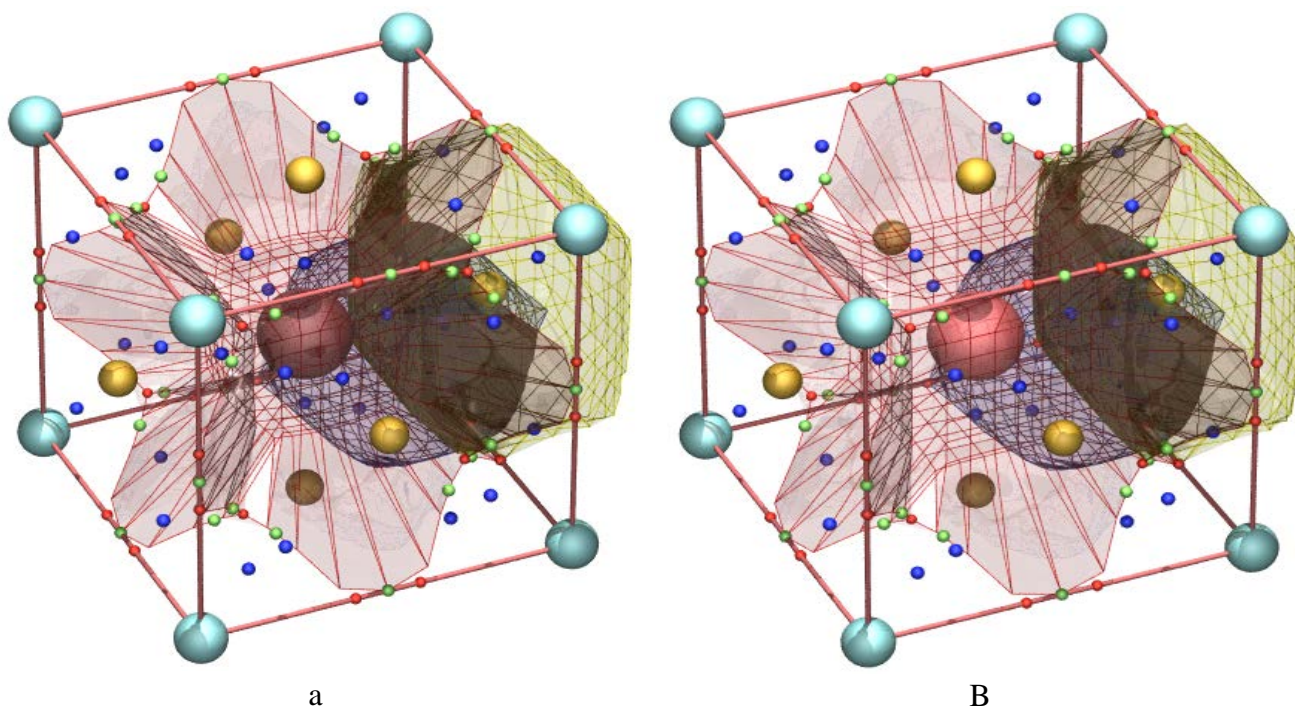


Figure 4-11 : Representation de la densité de charge a- NaMgF₃ b- NaZnF₃.

Références :

- [1] T.Ouahrani, I.Merad-Boudia, H.Baltache, R.Khenata, Z.Bentalha, Phys.Scr.84(2011)025704.
- [2] E. Sjöstedt, L.Nordstrom, D.J.Singh, SolidStateCommun.114(2000) 15.
- [3] P.Hohenberg, W.Kohn, Phys.Rev.B136(1964)864.
- [4] W.Kohn, L.J.Sham, Phys.Rev.A140(1965)1133.
- [5] P.Blaha, K.Schwarz, G.K.H.Madsen, D.Kvasnicka, J.Luitz, Technis Universtat, Wien, Austria, ISBN3-9501031-1-2, 2001.
- [6] J.P.Perdew, K.Burke, M.Ernzerhof, Phys.Rev.Lett.77(1996)3865.
- [7] E. Engel, S.H.Vosko, Phys.Rev.B47(1993)13164.
- [8] F.Tran, P.Blaha, Phys.Rev.Lett.102(2009)226401.
- [9] K. Umemoto, R.M.Wentzcovitch, D.J.Weidner, J.B.Parise, Geophys. Res. Lett. 33 (2006) L15304.
- [10] Y.Zhao, D.J.Weidner, J.B.Parise, D.E.Cox, Phys.EarthPlanet.Inter.76 (1993)17–34.
- [11] J. Chen, H.Liu, C.D.Martin, J.B.Parise, D.J.Weidner, Am.Mineral.90 (2005)1534.
- [12] F.D. Murnaghan, Proc. Natl. Acad. Sci. USA 30 (1947) 244. (b) J.R. Macdonald, D.R. Powell, J. Res. Nat. Bur. Stand. A 75 (1971) 441.
- [13] P.Mori-Sánchez, A.J.Cohen, Y.W.Yang, Phys.Rev.Lett.100(2008) 146401.
- [14] R.F.W.Bader, Phys.Rev.B49(1994)13348.
- [15] A.Otero-de-la-Roza, M.A.Blanco, A.MartinPendás, V.Luaña, Comput. Phys. Commun. 180 (2009) 157.
- [16] V. Luaña, A.Costales, A.M.Pendás, L.Pueyo, J.Phys.:Condens.Matter 11(1999)6329.
- [17] P.Mori-Sánchez, A.MartinPendás, V.Luaña, J.Am.Chem.Soc.124 (2002)14721.
- [18] R.F.W.Bader, T.S.Lee, D.Cremer, E.Kraka, J.Am.Chem.Soc.105 (1983)5061.
- [19] V. Luaña, A.Costales, A.M.Pendás, Phys.Rev.B55(1997)4285.
- [20] T.Ouahrani, A.Otero-de-la-Roza, A.H.Reshak, R.Khenata, H.I.Faraoun, B. Amrani, M. Mebrouki, V.Luaña, Physica B 405 (2010) 3658.

Chapitre 5 :
Propriétés mécaniques et
thermiques

5-1 Introduction :

Le comportement élastique des solides est lié à la rigidité de la liaison atomique ; si le type de liaison est connu on peut prédire quelques aspects de son comportement élastiques. De même on peut utiliser les informations concernant les propriétés élastiques pour comprendre le type de liaison. Les modules d'élasticité peuvent être aussi utilisés pour prédire les forces théoriques en absence des imperfections.

5-2 Les constantes élastiques :

La réponse linéaire d'un cristal de symétrie arbitraire à une déformation infiniment petite est déterminée par les constantes élastiques [1-3]. Ces derniers forment un tenseur de rang quatre, qui peut être réduit à une matrice 6×6 . En tenant compte de la symétrie des directions de la déformation ainsi qu'en utilisant la notation de Voigt [1,2], et, selon le principe de Neumann, la symétrie particulière d'une cellule cristalline peut imposer des restrictions supplémentaires sur les éléments de la matrice élastique. Nos matériaux cristallisent dans une structure cubique du groupe d'espace de symétrie de type $Pm\bar{3}m$, le tenseur des constantes d'élasticité à la forme suivante :

$$C = \begin{bmatrix} C_{11} & C_{12} & C_{12} & 0 & 0 & 0 \\ C_{12} & C_{11} & C_{12} & 0 & 0 & 0 \\ C_{12} & C_{12} & C_{11} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & C_{44} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & C_{44} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & C_{44} \end{bmatrix} \quad 1$$

Un certain nombre de méthodes a été proposé dans la littérature pour le calcul *ab-initio* des modules élastiques [4-13]. Il y a deux approches très utilisés l'approche de Catti [10] et celle de Mehl [6,7] où nous avons adopté la deuxième approche avec la méthode FP-LAPW basée sur l'approximation du gradient généralisé GGA. Il est possible de choisir la contrainte pour que le volume reste constant et l'énergie soit en fonction de cette contrainte. Comme il a été signalé plus haut nos matériaux possèdent une structure cubique et ceci réduit le nombre des

constantes d'élasticité à trois constantes C_{11} , C_{12} et C_{44} . Pour calculer les constantes C_{11} et C_{12} , on applique un tenseur de contrainte orthorhombique donné par l'expression suivante :

$$\vec{\varepsilon} = \begin{bmatrix} \delta & 0 & 0 \\ 0 & -\delta & 0 \\ 0 & 0 & \delta^2 / (1 - \delta^2) \end{bmatrix} \quad 2$$

Où δ est la contrainte appliquée.

L'application de cette contrainte a une influence sur l'énergie totale qui peut se mettre sous la forme suivante :

$$E(\delta) = E(-\delta) = E(0) + (C_{11} - C_{12})V\delta^2 + O(\delta^4) \quad 3$$

Avec $E(0)$ est l'énergie du système à l'état initial (sans déformation).

Pour la constante C_{44} , on utilise un tenseur de contrainte monoclinique donné par l'expression suivante :

$$\vec{\varepsilon} = \begin{bmatrix} 0 & \delta/2 & 0 \\ \delta/2 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & \delta^2 / (4 - \delta^2) \end{bmatrix} \quad 4$$

Après diagonalisation ce dernier devient :

$$\vec{\varepsilon} = \begin{bmatrix} \delta/2 & 0 & 0 \\ 0 & -\delta/2 & 0 \\ 0 & 0 & \delta^2 / (4 - \delta^2) \end{bmatrix} \quad 5$$

Et l'expression de l'énergie devient après un développement comme suit :

$$E(\delta) = E(-\delta) = E(0) + \frac{1}{2}C_{44}V\delta^2 + O(\delta^4) \quad 6$$

Les deux constantes C_{11} et C_{12} sont relié au module de compressibilité B , pour une structure cubique, par l'expression suivante :

$$B = \frac{1}{3}(C_{11} + 2C_{12}) \quad 7$$

En combinant les équations (3) et (7) on peut facilement déterminer les deux constantes C_{11} et C_{12} , tandis que la troisième constante C_{44} est déduite directement de l'équation (6).

Le tableau suivant donne les valeurs des constantes d'élasticité pour nos deux matériaux

	C_{11} (GPa)	C_{12} (GPa)	C_{44} (GPa)
NaMgF₃	136.9082	31.8473	51.0104
NaZnF₃	135.0395	39.6591	71.4526

Tableau 5-1: Les constantes d'élasticité C_{ij} (GPa).

Les valeurs calculées des constantes d'élasticité vérifient les conditions de stabilité mécanique connues sous le nom de conditions de stabilité de Born [13,14] données par :

$$\begin{aligned} C_{11} &> |C_{12}| \\ (C_{11} + 2C_{12}) &> 0 \\ C_{44} &> 0 \end{aligned} \quad 8$$

Ce qui indique que nos matériaux sont stables.

On remarque que la constante élastique unidirectionnelle C_{11} , qui est liée à la compression unidirectionnelle le long des directions cristallographiques principaux est d'environ 77% plus élevé que C_{44} pour le NaMgF₃ et 71% dans le cas du NaZnF₃ indiquant

que ces matériaux présentent une faible résistance au cisaillement par rapport à la résistance à la compression unidirectionnelle.

5-3 Le module de compressibilité et le module de cisaillement :

Le module de compressibilité ou module d'élasticité isostatique **B** et le module de cisaillement **G** ne sont pas calculés directement en général à partir des constantes d'élasticité, mais nous pouvons utiliser nos valeurs pour donner les limites de ces modules, la limite inférieure donnée par Reuss [15] et la limite supérieure donnée par Voigt [16]. Pour le cas spécifique des structures cubiques, Hashin et Shtrikman [17] ont donné des limites strictes.

Le module de compressibilité **B** est donné par la formule

$$B_{V,R} = \frac{1}{3}(C_{11} + 2C_{12}) \quad 9$$

Les limites de Reuss et de Voigt pour le module de cisaillement sont données par les équations suivantes :

$$G_R = \frac{5C_{44}(C_{11} - C_{12})}{[4C_{44} + 3(C_{11} - C_{12})]} \quad 10$$

$$G_V = \frac{C_{11} - C_{12} + 3C_{44}}{5}$$

Alors que Hill [18] recommande d'utiliser les moyennes arithmétiques des valeurs calculées par Reuss et Voigt :

$$G = \frac{G_V + G_R}{2} \quad 11$$

La ductilité/fragilité des matériaux est déterminée par le biais du rapport (**B/G**), introduit durant les années cinquante du siècle dernier par Pugh [19], où une valeur élevée (basse) de ce rapport devient associée à la nature ductile (fragile) du matériau. La valeur critique séparant les matériaux ductiles et fragiles a été fixée à 1.75, pour nos deux matériaux

on a trouvé des valeurs inférieures à cette valeur critique ce qui les classe comme des matériaux fragiles.

5-4 Module de Young et coefficient de Poisson :

Dans le but de déterminer la nature fragile/ductile de nos matériaux, On a aussi calculé le module de Young pour nos matériaux étudiés. Ce dernier est donné par l'expression suivante :

$$E = \frac{9BG}{3B + G} \quad 12$$

Les valeurs calculées indiquent que NaMgF₃ est plus rigide que NaZnF₃.

On peut aussi se référer à Frantsevich et al. [20] qui sépare les matériaux ductiles et fragiles en utilisant le coefficient de Poisson σ donné par l'expression suivante :

$$\sigma = \frac{3B - E}{6B} \quad 13$$

Ce coefficient prend ces valeurs entre -1 et 0.5 où 0.5 est la valeur limite pour un corps chauffé devenant liquide (incompressible). La valeur la plus faible du coefficient de Poisson indique une déformation de volume importante. Il nous donne aussi plus d'information sur les forces de liaisons. Pour des matériaux covalents, il est petit ($\sigma \approx 0.1$), tandis que pour les matériaux ioniques σ a une valeur typique de 0.25 [21]. Dans notre cas σ varie de 0.193 (pour NaMgF₃) à 0.243 (pour NaZnF₃) ce qui indique une grande contribution ionique dans la liaison pour nos deux matériaux pérovskites à savoir NaMgF₃ et NaZnF₃.

Les propriétés mécaniques telles que la fragilité, la ductilité et la dureté des matériaux peuvent être comprises en utilisant les constantes d'élasticité. La pression de Cauchy est donnée par $C_{12} - C_{44}$ sert d'indication de ductilité. La pression de Cauchy décrit les caractéristiques angulaires des liaisons atomiques dans les métaux les matériaux composés. Une pression de Cauchy positive indique la nature métallique de la liaison et une pression négative indique une liaison angulaire (directionnelle). Si la pression est positive (négative), le matériau est ductile (fragile). Dans notre cas les valeurs de la pression de Cauchy sont -19.17 GPa pour NaMgF₃ et -2.3 pour NaZnF₃ signifiant clairement la nature fragile des deux matériaux.

D'après Frantsevich, la valeur critique pour un matériau est 0.26, une valeur du coefficient de Poisson inférieure à la valeur critique indique que le matériau est fragile sinon il est ductile, comme il a été récemment démontré dans une étude de la transition fragile-ductile basée sur les premiers principes pour quelques composés pérovskites [22,23] [35,36 artile]. Nos résultats pour le coefficient de Poisson pour les deux matériaux sont inférieurs à 0.26 indiquant clairement qu'ils sont tous deux fragiles.

Le tableau suivant résume nos résultats de calcul pour le module de compressibilité **B**, le module de cisaillement **G**, le module de Young **E** et le coefficient de Poisson

	<i>B(GPa)</i>	<i>G(GPa)</i>	<i>B / G</i>	<i>E(GPa)</i>	σ
NaMgF₃	66.8676	51.613	1.296	123.1532	0.193
NaZnF₃	71.4526	44.164	1.62	109.8589	0.243

Tableau 5-2 : le module de compressibilité B (GPa), le module de cisaillement G (GPa), le module de Young E (GPa) et le coefficient de Poisson σ .

L'étude de la variation des constantes d'élasticité et le module de compressibilité en fonction de la pression est illustrée sur la **Figure 5-1** et **Figure 5-2**. On a observé que toutes les constantes d'élasticité ainsi que le module de compressibilité varient linéairement en fonction de la pression. Et ce qui nous a surpris tout au début, c'était la variation de la constante du réseau, qui varie suivant une relation quadratique en fonction de la pression (**Figure 5-3**). Ce comportement reflète le fait que la dépendance de la pression est plus compliquée et pourrai faire l'objet de plusieurs études pour être appliquée [24,25].

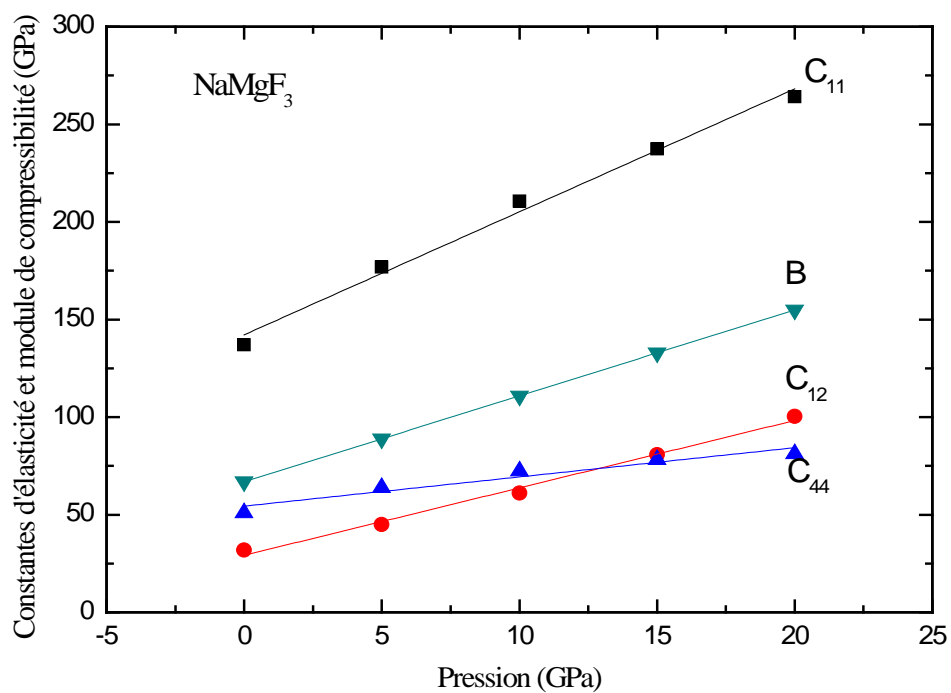


Figure 5-1 : variation des C_{ij} et le module de compressibilité B en fonction de la pression pour NaMgF_3 .

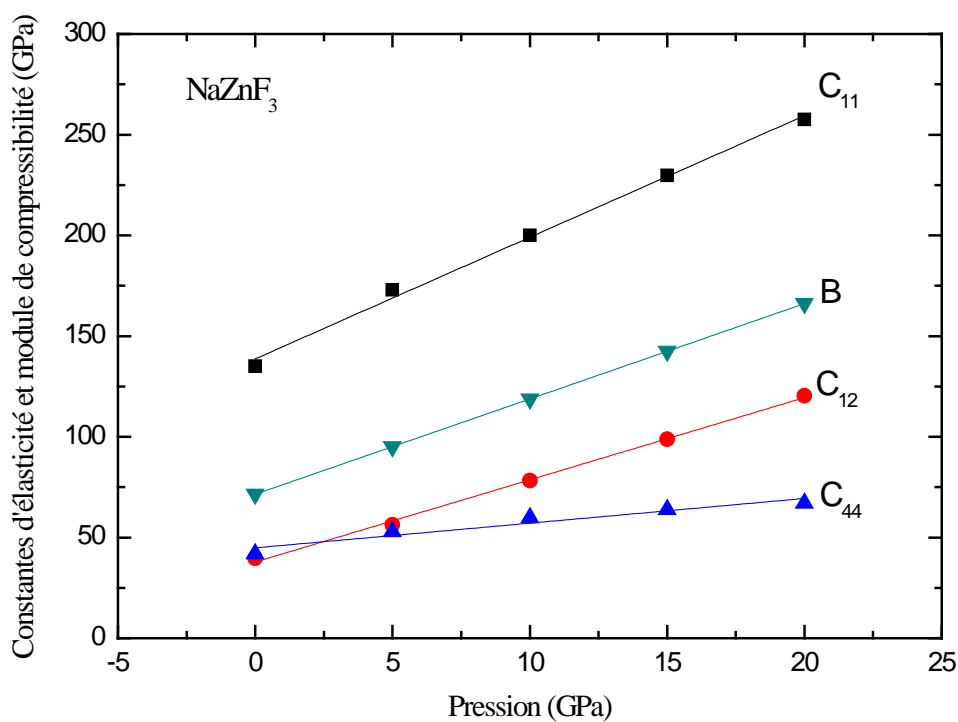
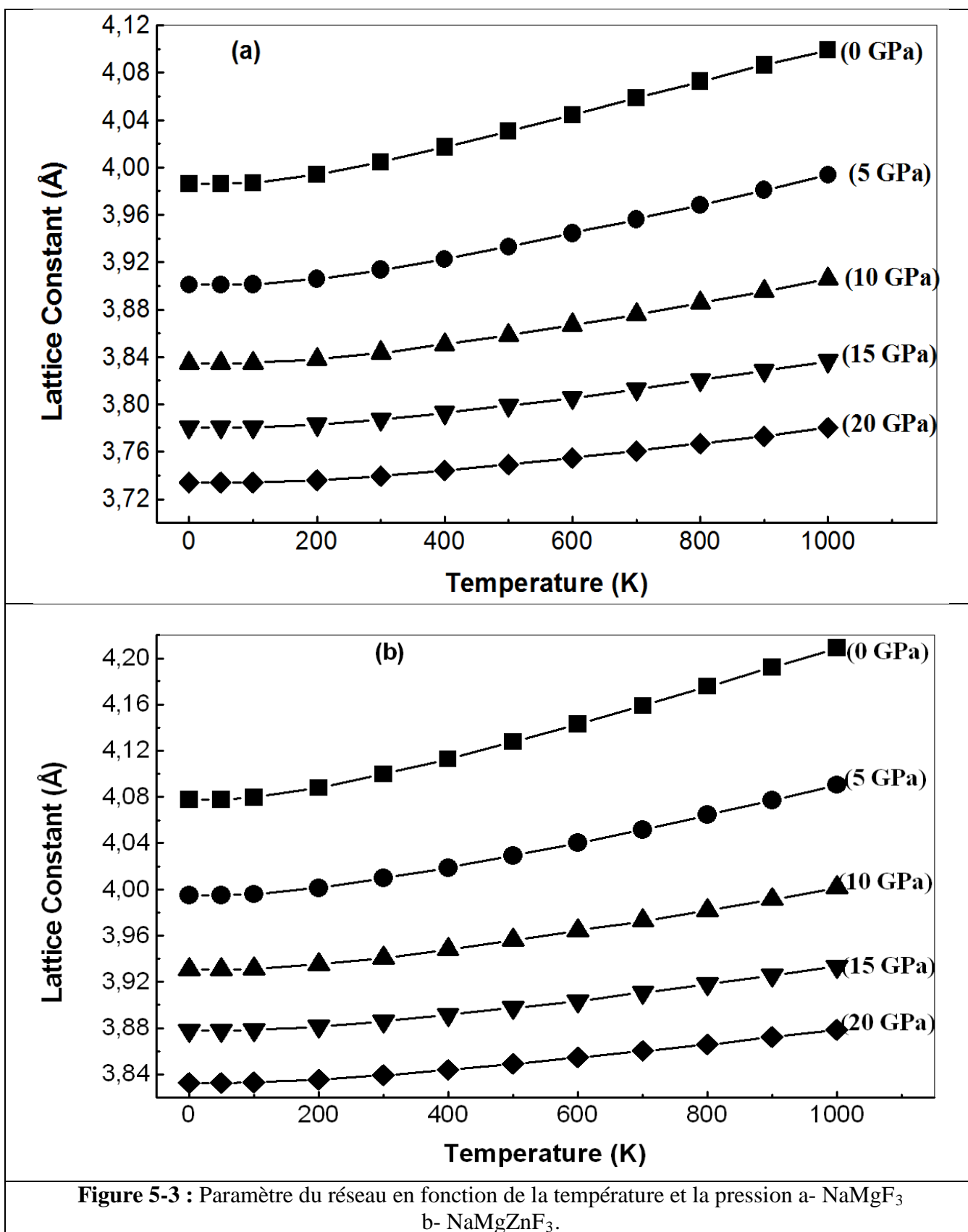


Figure 5-2 : variation des C_{ij} et le module de compressibilité B en fonction de la pression pour NaZnF_3 .



5-5 PROPRIETES THERMIQUES :

Pour accéder aux propriétés des solides à des températures relativement basses, l'approche couramment utilisée consiste en supposant que les atomes de la structure considérée sont soumis à un potentiel harmonique, plus connu sous le nom de l'Approximation Quasi-Harmonique (Quasi-Harmonic Approximation QHA). Dans le présent travail, la méthode utilisée était de suivre la procédure donnée par Blanco et al. [26]. Dans un premier temps, un calcul de l'énergie totale en fonction du volume de la cellule primitive $E = f(V)$ est fait, dans l'approximation statique, et ensuite fitté à l'équation des états (EOS) dans le but de déterminer les paramètres de la structure à la température et à la pression zéro et par la suite dériver les propriétés macroscopiques en fonction de la température et de la pression à partir des relations standards de la thermodynamique. Les propriétés thermiques ciblées sont déterminées dans la plage de températures entre 0.0 et 1000°K où le modèle quasi-harmonique reste entièrement valable et quant à la variation en fonction de la pression, elle a été étudiée entre 0.0 et 20 GPa.

La variation du volume relatif V/V_0 en fonction de la température et de la pression est illustrée sur la **Figure 5-4** pour les deux composés NaMgF_3 et NaZnF_3 . On y voit que le volume relatif V/V_0 diminue aux températures données lorsque la pression augmente. Par conséquent, l'effet de la température sur le composé NaZnF_3 est plus apparent. On s'est penché attentivement au comportement des deux grandeurs les plus critiques à savoir le coefficient de dilatation thermique α et la température de Debye θ_D dont la variation en fonction de la température est donnée sur les **Figure 5-5** et **Figure 5-6** respectivement. D'après ces figures, le coefficient de dilatation thermique varie à basse température en fonction de T^3 et à haute température s'approche graduellement à une variation linéaire. Ce dernier varie plus rapidement pour le composé NaZnF_3 et a plutôt une valeur plus grande que celle de NaMgF_3 . La température de Debye est aussi une quantité clé dans le modèle quasi-harmonique. La **Figure 5-6** montre les variations de la température de Debye θ_D en fonction de la température pour différentes pressions $P = 0.0, 5.0, 10.0, 15.0$ et 20.0 GPa où il paraît clairement qu'à basse pression, la température de Debye diminue de manière significative lorsque la température passe de 0.0 à 1000°K.

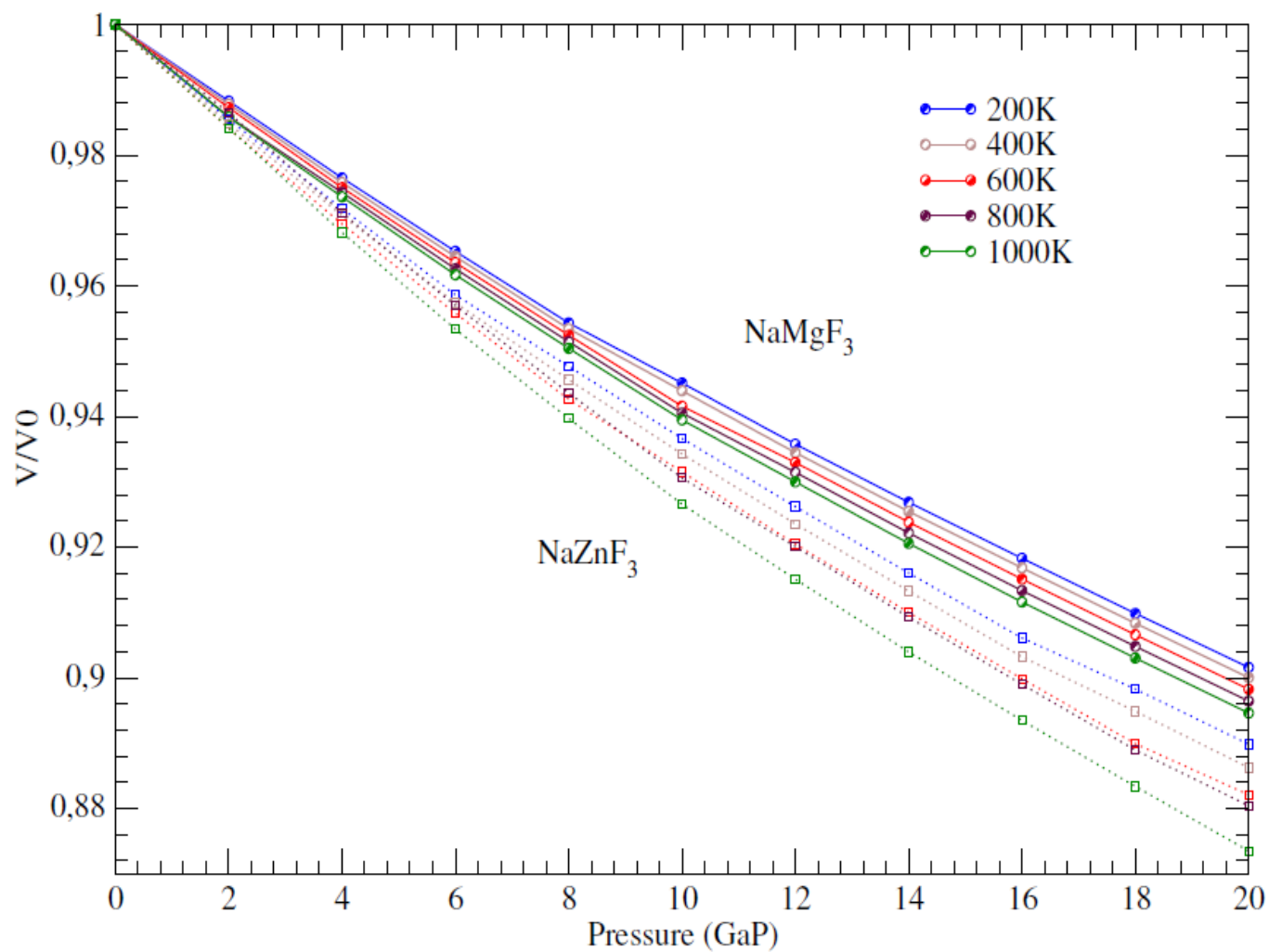


Figure 5-4 : Variation du volume relatif en fonction de la température et la pression.

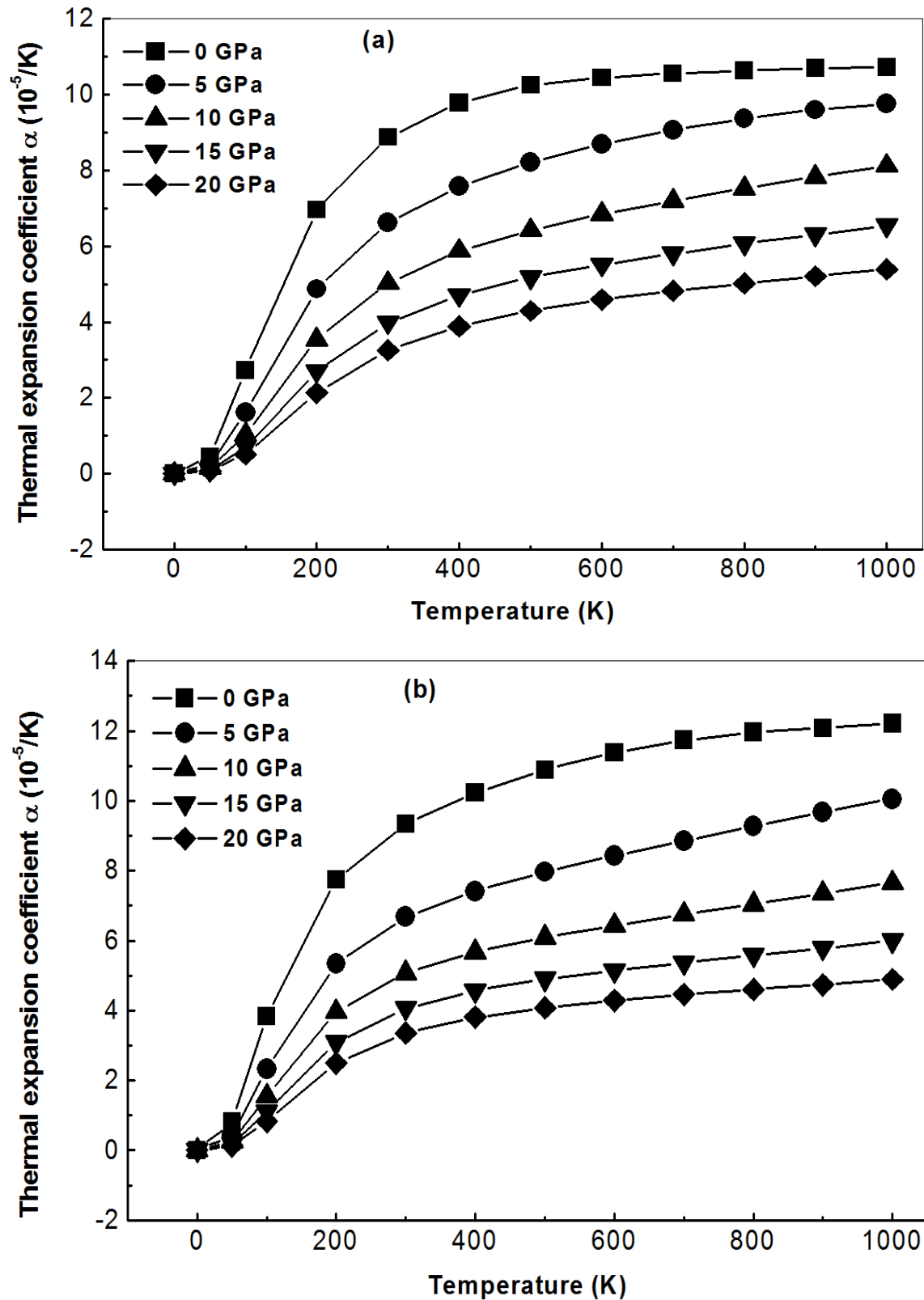


Figure 5-5 : le coefficient de dilatation thermique α en fonction de la température et de la pression a- NaMgF_3 b- NaZnF_3 .

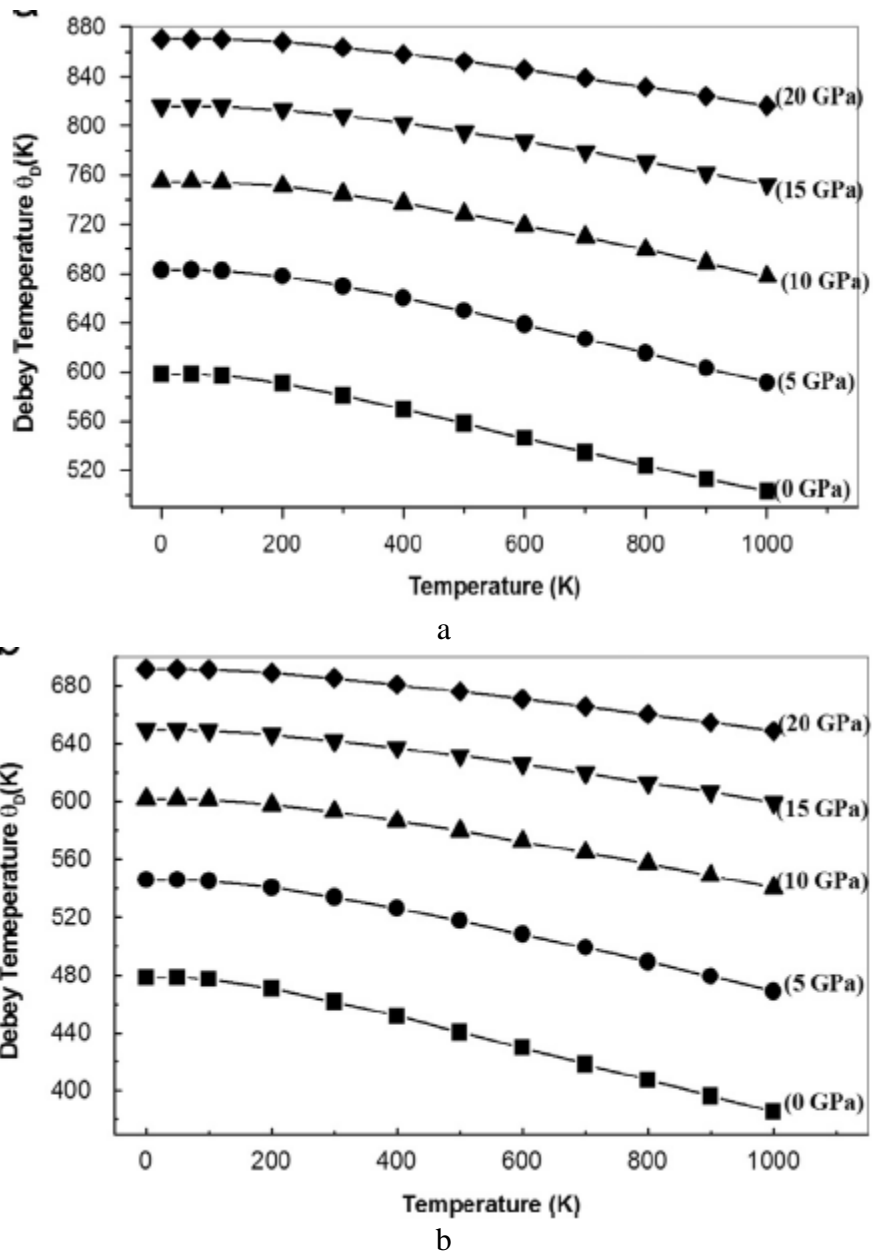


Figure 5-6 : la température de Debye en fonction de la température et de la pression.

On peut en conclure que l'effet de la température n'est pas aussi important que celui de la pression sur la température de Debye θ . Les pressions élevées ont de faibles effets sur la température de Debye. D'après la **Figure 5-6**, lorsque la température est constante, la température de Debye augmente de façon non linéaire en fonction de la pression indiquant un

changement de fréquence de vibration des particules. La courbe donnant la variation de la température de Debye en fonction de la température pour les deux matériaux indique une tendance à la baisse quand la température augmente. Comme conséquence une fragilisation thermique de la structure due à la dilatation des liaisons (devenant faible) à cause du stress thermique.

Le paramètre de Grüneisen γ quant à lui, il décrit l'anharmonicité dans les vibrations du réseau et il a été largement utilisé pour caractériser et extrapoler les propriétés thermodynamiques d'un matériau à des pressions et des températures élevées tels que le coefficient de dilatation thermique et la dépendance de la fréquence de phonons en température. Il est aussi directement lié à l'équation des états (EOS). La variation en fonction de la température du paramètre de Grüneisen est donnée sur la **Figure 5-7**.

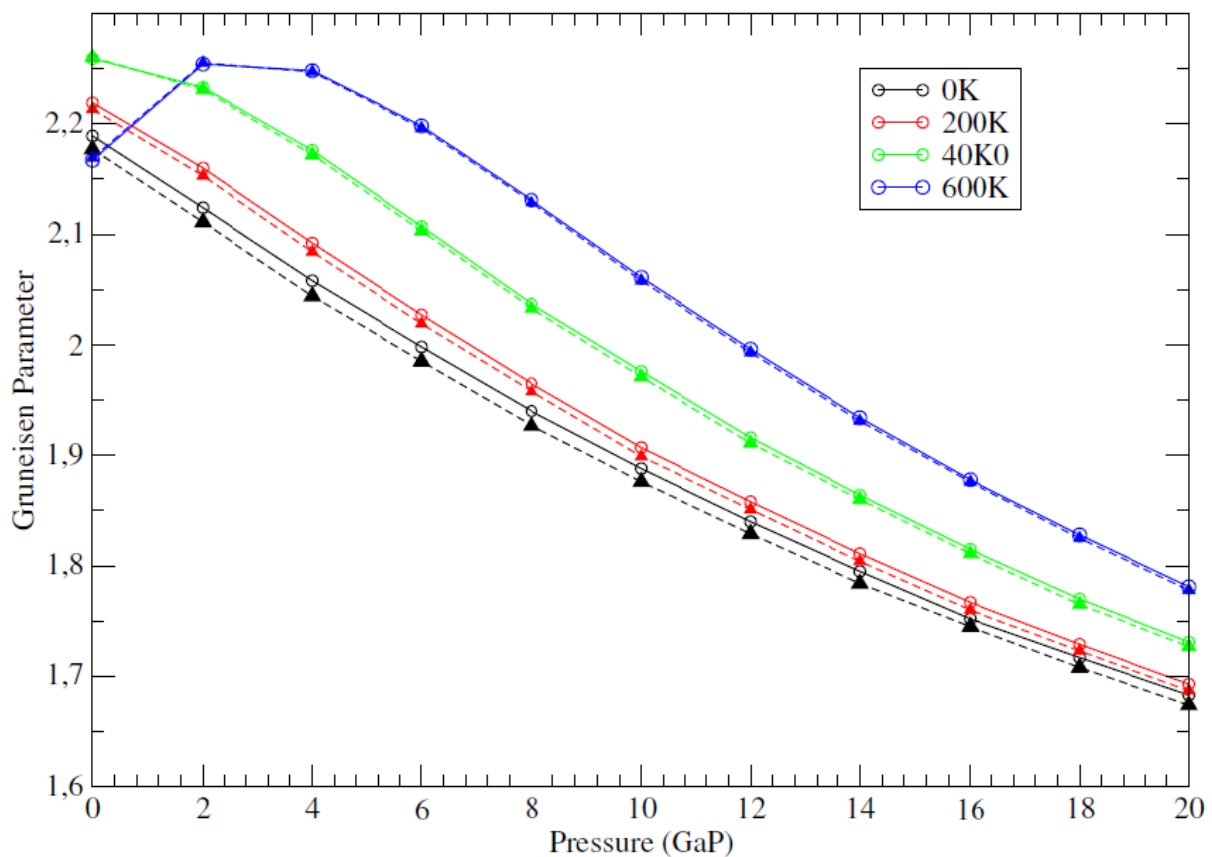


Figure 5-7 : Paramètre de Grüneisen en fonction de la température et de la pression.

On peut observer que, à une pression donnée, le paramètre γ des deux composés augmente considérablement avec la température et surtout $T > 200^\circ\text{K}$, tandis qu'à une température donnée, il diminue considérablement en fonction de la pression, et que, lorsque la température augmente encore plus (hautes températures $> 200^\circ\text{K}$) γ décroît plus rapidement avec l'augmentation de pression. Ces résultats sont attribués au fait que l'effet de la température n'est pas aussi significatif que celui de la pression et qu'il y aurait une dilatation thermique à basse pression.

REFERENCES :

- [1] J. F. Nye, Physical Properties of crystals, Their Representation by Tensors and Matrices (Oxford Univ. Press, Oxford, USA 1985).
- [2] S. Bhagavantam, Crystal Symmetry and Physical Properties (Academic Press, London, New York, 1996).
- [3] M. Born and K. Huang, Dynamical Theory of Crystal Lattices (Oxford:Clarendon, Oxford, UK, 1954).
- [4] Y. Le Page and P. Saxe, Phys. Rev. B 63, 174103 (2001).
- [5] Y. Le Page and P. Saxe, Phys. Rev. B 65, 104104 (2002).
- [6] M. J. Mehl, Phys. Rev. B 47, 2493 (1993).
- [7] M. J. Mehl, J. E. Osburn, D. A. Papaconstantopoulos et al. Phys. Rev. B 41, 10311 (1990).
- [8] F. Jona and P. M. Marcus, Phys. Rev. B 63, 094113 (2001).
- [9] L. Fast and J. M. Wills, Phys. Rev B51, 17431 (1995).
- [10] M. Catti, Acta Crystal. A 41, 494 (1985).
- [11] M. Catti, Acta Crystal. A 45, 20 (1989).
- [12] M. Catti, A. Pavese, R. Dovesi, C. Roetti and M. Causà, Phys. Rev. B 44, 3509 (1991).
- [13] M. Born, Proc. Cambridge Philos. Soc. 36, 160 (1940).
- [14] M. Born, K. Hung, Dynamical Theory of Crystals (John Wiley, New York) (1972).
- [15] A. Reuss, A. Angew, Mater. Phys. 9 (1929) 49.
- [16] W.Voigt,Teubner,Leipzig,1928.
- [17] Z. Hashin,S.Shtrikman,J.Mech.Phys.Solids10(1962)335.
- [18] B. M. Caruta, Ceramics and composite materials: New research, Nova science publishers, (2006), pp:46-54.
- [19] S.F.Pugh,Philos.Mag.45(1954)823.
- [20] I.N. Frantsevich,F.F.Voronov,S.A.Bokuta,in:I.N.Frantsevich(Ed.), Handbook, NaukuvaDumka,Kiev,1983,pp.60–180.
- [21] J. Haines,J.M.Leger,G.Bocquillon,Annu.Rev.Mater.Res.31(2001)1.
- [22] G. Vaitheeswaran,V.Kanchana,R.S.Kumar,A.L.Cornelius,M.F.Nicol, A. Svane,A.Delin,B.Johansson,Phys.Rev.B76(2007)014107.

- [23] T.Seddik,R.Khenata,O.Merabiha,A.Bouhemadou,S.Bin-Omran, D. Rached,Appl.Phys.A106(2012)645.
- [24] G. Vaitheeswaran,V.Kanchana,R.S.Kumar,A.L.Cornelius,M.F.Nicol, A.Svane,A.Delin,B.Johansson,Phys.Rev.B76(2007)014107.
- [25] T.Ouahrani,J.M.Menendez,M.Marque´s, J.Contreras-Garci´a V.G. Baonza,J.M.Recio,EPL98(2012)56002.
- [26] M.A. Blanco, E. Francisco, V. Luaña, Comput. Phys. Commun. 158 (2004) 57.

Conclusion générale et perspectives

Conclusion générale et perspective :

L'idée de départ de ce modeste travail était tout au début l'étude des propriétés structurales et électroniques de quelques composés binaires AF_2 ou A est un alcalino-terreux par la méthode FP-LAPW implémentée dans le code Wien2k. Après une recherche bibliographique importante, on a décidé d'aller vers des alliages ternaires de type ABF_3 pour en choisir au bout du compte deux matériaux qui sont $NaMgF_3$ et $NaZnF_3$ qui représentent pour nous des candidats idéaux pour leurs applications dans le domaine de la lithographie optique. On s'était fixé des objectifs principaux pour mener à bien ce travail :

- Faire une recherche bibliographique portant sur nos matériaux.
- Approfondir nos connaissances fondamentales aussi bien sur le plan théorique et pratique.

Ce travail nous a permis de clarifier la position et le rôle des calculs théoriques en utilisant la Théorie de la Fonctionnelle de Densité (DFT) en combinaison avec la méthode des ondes planes linéarisées (FP-LAPW). Comme on le sait la simulation ne cesse de gagner du terrain surtout avec les avancées technologiques actuelles. De nos jours, il est devenu possible de calculer les différentes propriétés des matériaux en démarrant même d'une structure hypothétique et les calculs sont d'une fiabilité et d'une précision, sur le plan structurel et énergétique, qu'on peut les utiliser tels quels.

Dans notre travail, on a essayé d'apporter une petite contribution en étudiant les propriétés des deux composés fluoro-pérovskite à base de sodium cristallisant d'une structure cubique plus précisément $NaMgF_3$ et $NaZnF_3$. On a commencé par déterminer la structure la plus stable pour calculer par la suite les propriétés électroniques, mécaniques et thermiques qu'on résume comme suit :

- 1- Les deux matériaux sont des isolants avec un gap indirects M- Γ de valeurs 6.74 eV et 4.11 eV pour $NaMgF_3$ et $NaZnF_3$ respectivement (approximation EV-GGA).
- 2- L'utilisation de l'analyse AIM a révélé le caractère ionique de la liaison pour les deux composés.
- 3- En ce qui concerne les propriétés mécaniques, on a calculé les constantes d'élasticité des deux composés, à notre connaissance et après plusieurs recherches on peut dire que ce calcul est le premier pour les deux composés, et on les a utilisées pour vérifier

la stabilité des deux structures ainsi que leurs natures : Les deux composés sont fragiles.

- 4- L'étude de l'effet de la pression sur nos deux composés a aussi été faite dans le but de prédire leur comportement où on a été surpris par le comportement de la constante du réseau qui varie suivant une relation quadratique en fonction de la pression. Ce comportement reflète le fait que la dépendance de la pression est plus compliquée et pourra faire l'objet de plusieurs études pour être appliquée.
- 5- Pour les propriétés thermiques, on a pu étudié le comportement de la température de Debye, le coefficient de dilatation thermique et le paramètre de Grüneisen, qui un facteur important décrivant l'anharmonicité dans les vibrations du réseau, en fonction de la température et de la pression. On est arrivé à la conclusion suivante : une fragilisation thermique de la structure due à la dilatation des liaisons (devenant faible) à cause du stress thermique.

Abstract :

The structural stability, mechanical, electronic and thermodynamic properties of the cubic sodium based fluoro-perovskite NaXF_3 ($X=\text{Mg}, \text{Zn}$) have been studied using density functional theory (DFT). The generalized gradient approximation of Perdew–Burke and Ernzerhof (GGA-PBE) is used for modeling exchange–correlation effects. In addition, the alternative form of the GGA proposed by Engel and Vosko (GGA-EV) is also used to improve the electronic band structure calculations. The results show that both compounds are stable in the cubic $\text{Pm}\bar{3}\text{m}$ structure. From Poisson's ratio, it is inferred that cubic anti-perovskite NaXF_3 are ductile in nature and that bonding is predominantly of ionic in nature. The electronic band structure calculations and bonding properties show that anti-perovskites have an indirect energy band gap ($\text{M}-\Gamma$) with a dominated ionic character. The thermal effects on thermal expansion coefficient, Debye temperature and Grüneisen parameter were predicted using the quasi-harmonic Debye model, in which the lattice vibrations are taken into account. The calculations are found to be in good agreement with other results.

Key words: DFT, perovskites, elastic constants, electronic properties, thermal properties.

Résumé:

Dans ce travail, on a étudié la stabilité de la structure, les propriétés électroniques, mécaniques et thermodynamique du composé fluoro-pérovskite cubique à base du sodium NaXF_3 ($X=\text{Mg}, \text{Zn}$) par la théorie de la fonctionnelle de densité (DFT). Plusieurs approximations ont été utilisées pour modéliser le potentiel d'échange et de corrélation à citer Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE-GGA), Engel-Vosko (EV-GGA) et aussi l'approximation de Becke-Johnson modifié (m-BJ) dans le but d'avoir une bonne estimation du gap, dont les calculs ont montré que c'est un gap indirect ($\text{M}-\Gamma$). Nos résultats de calculs montrent que la structure la plus stable pour ces composés est la structure cubique du groupe spatiale $221 \text{Pm}\bar{3}\text{m}$, ils sont ductile avec des liaisons dominantes ioniques. Pour les propriétés thermiques à savoir le coefficient de dilatation, la température de Debye et le paramètre de Grüneisen ont été calculés en utilisant l'approximation quasi harmonique de Debye. Nos résultats sont en bon accord avec d'autres travaux.

Mots clés : DFT, pérovskites, constantes d'élasticité, propriétés électroniques, Propriétés thermique.

الملخص:

من خلال هذه العمل تمت دراسة استقرار البنية، الخصائص الإلكترونية، الميكانيكية و الديناميكية الحرارية للمركب المكعب NaXF_3 ($X=\text{Mg}, \text{Zn}$) باستخدام نظرية دالية الكثافة (DFT) مع استعمال تقريب التدرج المعمم (PBE-GGA). تم أيضا استخدام التقريب المصحح (EV-GGA) و التقريب (m-BJ) لأجل التقدير الجيد للمنطقة الممنوعة (gap) و التي أظهرتها الحسابات على أنها غير مباشرة ($\text{M}-\Gamma$). النتائج المحصل عليها بينت أن البنية الأكثر استقرار بالنسبة لهذه المركبات هي البنية البلورية المكعبة لمجموعة الفضاء $221 \text{Pm}\bar{3}\text{m}$ تمتاز بكونها لدنة ذات رابطة مهيمنة أيونية. فيما يتعلق بالخصائص الحرارية: معامل التمدد، درجة ديبي و كذا معامل Grüneisen فقد تمت دراستها باستخدام التقريب شبه التوافقي لديبي و النتائج المتحصل عليها على اتفاق جيد مع عديد الأعمال الأخرى.

المفاتيح: DFT، بيروفسكيت، ثوابت المرونة، الخصائص الإلكترونية، الخصائص الحرارية.