

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE & POPULAIRE

MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR
& DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE

UNIVERSITE DJILALLI LIABES SIDI BEL-ABBES

Faculté Des Sciences Exactes

Département Matériaux Et Développement Durable



THESE DE DOCTORAT

Présenté par : Benkabou Mohamed El Habib

POUR OBTENIR LE DIPLOME DE Doctorat

Domaine : Science De La Matière

Filière : Physique

Intitulé de la PG: Physique: Modélisation et simulation numérique

Intitulé du sujet

**Études ab-initio des propriétés structurales, électroniques,
et thermique et thermiques des composés $XNaF_3$ (X = Ca et Sr)**

Devant le jury composé de :

- | | | | |
|----------------------|------------|--------------------|------------|
| • YAKOUBI Abdelkader | Professeur | Président | UDL , SBA |
| • KHACHAI Houari | Professeur | Examineur | UDL , SBA |
| • KHENATA Rabah | Professeur | Examineur | U.mascarra |
| • HADDOU Abdelghani | MCA | Directeur de thèse | UDL , SBA |

Année universitaire : 2018-2019

Dédicaces

Je dédie cette thèse à mon très cher père en reconnaissance de son soutien, il a été le guide vigilant de mon enfance, le conseiller juste de mon adolescence, je lui souhaite une longue vie avec une bonne santé.

Ma très chère mère pour son amour et son soutien moral, elle a été et restera toujours pour moi le refuge où je pourrais éponger mes joies et peines.

Mon chère frère Mustapha Mes deux chères sœurs Aicha et fatima zohraa

Mon épouse qui a fait un énorme travaille que dieu la protège.

Mon ami Ziouche Merwan et Tous ceux avec qui j'ai passé des meilleurs moments et garder de très bons souvenirs.

Remerciements

Avant tout, je remercie Allah, Le tout Puissant de m'avoir donné la volonté et la force nécessaire pour mener à terme ce travail.

Je voudrais exprimer ma reconnaissance a Mr. HADDOU Abdelghani , Dr à l'Université Djilali Lyabès, pour son encadrement. Qu'il trouve ici l'expression de ma plus profonde gratitude.

J'exprime également ma plus profonde gratitude à Monsieur YAKOUBI Abdelkader, Professeur à l'Université Djilali Lyabès, d'avoir accepté la présidence du Jury chargé d'examiner cette thèse.

Je tiens également à exprimer ma plus profonde gratitude et ma reconnaissance à Monsieur KHACHAI Houari Professeur à l'Université Djilali Lyabès, , sa supervision, son soutien et sa disponibilité d'avoir accepté d'être chargé d'examiner cette thèse.

je tiens à remercier vivement Mr KHENATA Rabah Professeur à l'Université de Mascara d'avoir accepté d'être chargé d'examiner cette thèse.

Je tiens à remercier Azzaz Yahia, Dr Harmel Meriem et Dr Hadid Lamia qui ma beaucoup aidée a préparé ce travaille.

Je tiens à remercier également les membres de ma famille qui m'ont toujours encouragés et soutenus plus particulièrement mon père, ma mère et mes sœurs.

Enfin, mes remerciements à tous ceux qui ont contribué, de prés ou de loin à l'élaboration de cette thèse, qu'ils trouvent ici, l'expression de ma profonde gratitude.

Résumé / Abstract / الملخص

Nous présentons l'étude théorique ab initio des propriétés structurales, électroniques et optiques pour les composés de fluoroperovskite NaXF_3 ($X = \text{Ca}$ et Sr) en utilisant la méthode ondes planes augmentées linearisées (FP-LAPW) telle que mise en œuvre dans le code Wien2k. Nous avons utilisé l'approximation de gradient généralisée (GGA) et l'approximation de densité locale (LDA) comme potentiel de corrélation d'échange. Nous avons calculé les propriétés structurales (la constante du réseau d'équilibre, le module de compressibilité et sa dérivé de pression) et ils sont en bon accord avec les données disponibles. Les calculs des structures de bande électroniques montrent que NaCaF_3 a une bande interdite indirecte, alors que NaSrF_3 a une bande interdite directe. La contribution des différentes bandes a été analysée à partir des courbes de densité totale et partielle des états. Nous avons présenté l'affectation des différentes transitions optiques existant dans les composés NaCaF_3 et NaSrF_3 de la partie imaginaire des spectres de fonction diélectrique par rapport à leur correspondance dans la bande électronique. Les propriétés thermodynamiques sont prédites par le modèle quasi-harmonique de Debye, dans lequel les vibrations du réseau sont prises en compte. La variation du module de masse, de la constante de réseau, des capacités thermiques et de la température de Debye avec pression et température est obtenue avec succès.

Mots clés: Fluorure-Perovskites, calculs du premier principe, propriétés structurelles, propriétés électroniques et optiques.

We present ab initio theoretical study of the structural, electronic and optical properties for fluoroperovskite NaXF_3 ($X = \text{Ca}$ and Sr) compounds using full potential linearized augmented plane wave method (FP-LAPW) as implemented in Wien2k code. We employed the generalized gradient approximation (GGA) and the local density approximation (LDA) as exchange–correlation potential. We have calculated structural properties (the equilibrium lattice constant, the bulk modulus and its pressure derivative) and they are in good agreement with the available data. The calculations of the electronic band structures show that NaCaF_3 has an indirect bandgap, whereas NaSrF_3 has a direct bandgap. The contribution of the different bands was analyzed from total and partial density of states curves. We have presented the assignment of the different optical transitions existing in NaCaF_3 and NaSrF_3 compounds from the imaginary part of the dielectric function spectra with respect to their correspondence in the electronic band. The thermodynamic properties are predicted through the quasi-harmonic Debye model, in which the lattice vibrations are taken into account. The variation of bulk modulus, lattice constant, heat capacities and the Debye temperature with pressure and temperature are successfully obtained.

Keywords: Fluoride-Perovskites, first-principle calculations, structural properties, electronic and optical properties.

نقدم الدراسة النظرية للخصائص الهيكلية والإلكترونية والبصرية لمركبات: الفلوريد بيروفسكايت NaXF_3 ($X = \text{Ca}$ و Sr), باستخدام طريقة الأمواج المستوية المتزايدة خطيا بكل الالكترونات (FP-LAPW) استخدمنا تقريبا التدرج العام (GGA) وتقدير الكثافة المحلية (LDA).

قمنا بحساب الخواص الهيكلية (ثابت شبكة الاتزان ، معامل الكتلة ومشتق الضغط) وهم متوافقون بشكل جيد مع البيانات المتوفرة.

قدمنا التنازل عن التحولات البصرية المختلفة الموجودة في المركبات NaSrF_3 و NaCaF_3 للجزء التخلي من أطيف وظيفة العزل فيما يتعلق بمراسلاتها في النطاق الإلكتروني. يتم التنبؤ بالخصائص الديناميكية الحرارية بواسطة النموذج شبه التوافقي من Debye ، حيث تؤخذ اهتزازات الشبكة بعين الاعتبار. يتم الحصول على تغيير في معامل الكتلة وثابت الشبكة والقدرات الحرارية ودرجة الحرارة Debye مع الضغط ودرجة الحرارة بنجاح.

الكلمات المفتاحية: الفلوريد بيروفسكايت ، حسابات المبدأ الأول ، الخصائص الهيكلية ، الخصائص الإلكترونية والبصرية

Table des matières

Introduction générale.....	12
I) Chapitre I: Généralités sur les matériaux pérovskites	16
1) Structure pérovskites :.....	16
2) Influence de la taille des cations A et B :.....	16
3) Classification de Glazer.....	20
4) L'effet Jahn-Teller	22
Références.....	24
II) Chapitre II : Méthodes de calcul	27
1) Equation de Schrödinger	27
2) Approximation de Born-Oppenheimer :.....	28
3) Approximation de Hartee	30
4) Approximation de Hartee-Fock	32
5) La Théorie de la Fonctionnelle de la Densité(DFT).....	33
6) Théorèmes de Hohenberg et Kohn	34
7) Equations de Kohn-Sham :.....	36
8) Potentiel d'échange et corrélation LDA et GGA.....	38
8-1) Approximation de la densité locale (LDA).....	39
8-2) Approximations de gradient généralisé (GGA)	41
9) Résolution des équations de Kohn et Sham	42
10) La méthode des ondes planes augmentées linéarisées (FP-LAPW)	44
10-1) La méthode APW	45
10-2) La méthode des ondes planes augmentées linéarisées (FP-LAPW).....	47
10-2 -a) Principe de la méthode LAPW	47
10-2 -b) Les énergies de linéarisation (<i>EL</i>).....	49
10-2 -c) Détermination des fonctions de base	49
10-2 -d) Détermination des potentiels	55
• Le potentiel coulombien.....	55

• Le potentiel d'échange et de corrélation	57
10-2 -e) Les équations variationnelles (synthèse de l'hamiltonien et des matrices de chevauchement) :	59
10-2 -f) La contribution interstitielle	60
10-2 -g) Les termes sphériques.....	63
10-2 -h) Les éléments de matrice non-sphériques	64
10-2 -i) Les avantages de la méthode LAPW par rapport à la méthode APW	67
10-2 -j) Amélioration de la méthode FP-LAPW	68
• La méthode LAPW avec les orbitales locales (LAPW+LO)	68
• La méthode APW+lo	68
10-2 -k) Le code Wien2K	69
References:.....	72
III) Chapitre III : Résultats et discussion	78
1) Matériaux étudiés et détails de calcul.....	78
1-1) Structure pérovskite et matériaux étudiés	78
1-2) Détails de calcul.....	80
2) Propriétés structurales	84
3) Etude des propriétés électroniques	88
3-1) Structures de bandes	88
3-2) Les densités d'états	91
4) Propriétés optiques	94
5) Propriétés thermodynamiques.....	102
6) Conclusions.....	110
References.....	110
Conclusion Générale	114
Annexe des publications	116

La liste des figures

I.1 structure pérovskite. a) Atome A à l'origine de la maille ($\mathbf{a}_p \times \mathbf{a}_p \times \mathbf{a}_p$). b) atome B à l'origine (octaèdres \mathbf{BX}_6 représentés).....	17
I.2 : Maille de la pérovskite simple ABO ₃ cubique.....	18
I-3 : a) Structure orthorhombique du GdFeO ₃ ($t = 0.81$), b) Structure hexagonale du BaNiO ₃ ($t = 1.13$).....	20
I.4 : exemple de la représentation de la notation Glazer pour trois groupes d'espaces différents ($Pm\bar{3}m$, $Pnma$ et $14/m\bar{c}m$).....	21
I.5 : levé de dégénérescence dans un champ cristallin et par effet Jahn-Teller.....	22
I.6 : modes de vibrations Q_2 et Q_3 des octaèdres MnO_6	23
II.1. Mise en œuvre d'algorithmique de l'approximation de Born-Oppenheimer.....	30
II-2 : Schéma de cycle auto-cohérent (SCF) pour la résolution des équations de Kohn-Sham.....	44
II-3 : Potentiel ((Mufln-Tin».....	45
II-4 : La résolution de l'équation de poisson par la méthode de la pseudo-charge.....	57
II-5 : Calcul du potentiel d'échange et de corrélation.....	59
II-6 : Calcul de V_{PW}	63
II-7 : Calcul de la contribution non-sphérique à l'hamiltonien.....	67
II-8 : Schéma du code WIEN2k.....	71
III-1 : Réseau cristallin de la structure pérovskite idéale et ses projections selon différents axe.....	79
III-2 : La première zone de Brillouin d'un réseau cubique simple.....	82
III-3 : La structure cristalline du composé NaCaF ₃	85
III-4 : énergie totale par rapport au volume cellulaire unitaire de NaCaF ₃	87
III-5 : énergie totale par rapport au volume cellulaire unitaire de NaSrF ₃	88

La liste des figures

III-6: Structure de bande électronique calculée de NaCaF ₃	90
III-7: Structure de bande électronique calculée de NaSrF ₃	91
III-8: Densité totale et partielle des états de NaCaF ₃	92
III-9: Densité totale et partielle des états de NaSrF ₃	93
III-10: Partie imaginaire calculée de la fonction diélectrique $\epsilon_2(\omega)$ de NaCaF ₃ et NaSrF ₃ ...	96
III-11: Partie réelle calculée de la fonction diélectrique $\epsilon_1(\omega)$ de NaCaF ₃ et NaSrF ₃	97
III-12: L'indice de réfraction calculé $n(\omega)$ de NaCaF ₃ et NaSrF ₃	98
III-13: Le coefficient d'extinction calculé $k(\omega)$ de NaCaF ₃ et NaSrF ₃	98
III-14: Le coefficient d'absorption calculé $I(\omega)$ de NaCaF ₃ et NaSrF ₃	99
III-15: La perte d'énergie calculée $L(\omega)$ de NaCaF ₃ et NaSrF ₃	100
III-16: La réflectivité calculée $R(\omega)$ de NaCaF ₃ et NaSrF ₃	101
III-17: Dépendance de la température du volume V_0 à diverses pressions pour NaCaF ₃ et NaSrF ₃	103
III-18: Dépendance de la température du Bulk modulus B_0 à diverses pressions pour NaCaF ₃ et NaSrF ₃	104
III-19: Variation des capacités calorifiques C_v avec la température à différentes pressions pour NaCaF ₃ et NaSrF ₃	106
III-20: Variation de la température de Debye θ_D en fonction de la température à différentes pressions pour NaCaF ₃ et NaSrF ₃	108

La liste des tableaux

I.1 : exemples des variantes structurales adoptées suivant la valeur du facteur de tolérance t	19
I.2 : Évolution des structures cristallines en fonction de la valeur du facteur de tolérance.....	19
III-1 : Constante de réseau calculée (a), module de masse (B), et sa dérivée par rapport à la pression (B') pour les composés de fluoroperovskite NaCaF_3 et NaSrF_3 . Les résultats sont comparés avec les travaux théoriques précédents.....	87
III-2 Écarts d'énergie calculés aux points de symétrie élevés dans les composés NaCaF_3 et NaSrF_3 (les énergies sont en eV). Les résultats sont comparés avec les travaux théoriques précédents uniquement pour le composé NaCaF_3	90

Introduction
Générale

Introduction générale

La physique des matériaux joue un rôle de plus en plus important dans les applications technologiques, et ce rôle ne fera que progresser dans beaucoup de domaines. La conception et la fabrication de matériaux nouveaux, aux propriétés souvent étonnantes (alliages spéciaux, matériaux composites très légers et très résistants, cristaux liquides, semiconducteursetc.) constitue un domaine très actif de la recherche et de la technologie moderne [1].

Les méthodes de simulation ont joué un rôle très important pour la détermination des différentes propriétés; elles ont, en effet, donné une nouvelle dimension à l'investigation scientifique de nombreux phénomènes physiques et chimiques. Parmi ces méthodes les méthodes ab-initio qui sont devenues aujourd'hui un outil de base pour le calcul des différentes propriétés des systèmes les plus complexes , parfois elles ont pu remplacer des expériences très coûteuses ou même irréalisables en laboratoire ou très dangereuse.

Dans l'étude suivante, nous avons utilisé la méthode des ondes planes augmentées linéarisées (FP-LAPW) dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) implémentée dans le code WIEN2k [4]. Elle est considérée parmi les méthodes les plus précises et la plus employée dans ce genre d'investigation. Elle a fait ses preuves en donnant des résultats fiables et les plus proches des mesures expérimentales. Pour traiter le potentiel d'échange et de corrélation, nous avons employé deux approximations : l'approximation de la densité locale (LDA) et l'approximation du gradient généralisé (GGA) [2].

Cette thèse à pour but de contribuer à la détermination des propriétés structurales, électroniques et optiques pour les composés de fluoroperovskite NaXF_3 ($X = \text{Ca}$ et Sr).

Elle se compose de trois chapitres :

Dans le premier chapitre, nous présentons une généralité sur les matériaux pérovskites.

Le deuxième chapitre se divise en deux parties :

Dans la première partie nous représentons la théorie sur laquelle sont basés nos calculs de structures électroniques à savoir la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT). On présente : l'équation de Schrödinger, l'approximation de Born-Oppenheimer, les équations de Kohn et Sham, les approximations de la densité locale et du gradient généralisé et la méthode de la résolution des équations de Kohn et Sham.

Dans la deuxième partie nous rappelons le principe de la méthode des ondes planes augmentées linéarisées FP-LAPW[4].

Le troisième chapitre est dédié aux résultats et discussions : d'abord nous présentons les matériaux étudiés et les détails de calcul. Puis nous présentons nos résultats et leurs interprétations relatifs aux propriétés structurales, électroniques, optiques et thermiques des composés NaCaF_3 et NaSrF_3 [3].

Reference:

[1] C. G. Van de Walle (Ed.), Wide band-gap semiconductors, Physica. B 185 (1993) 118.

[2] Amel MEZIANI. Etude des propriétés structurales, électroniques, élastiques et optiques des composés fluoro-pérovskites CsCdF₃ et KZnF₃. Thèse doctorat. Université badji mokhtar-annaba

[3] P. Blaha, K. Schwarz, G.K.H. Madsen, D. Hvasnicka, J. Luitz, WIEN2k, an Augmented Plane Wave plus Local Orbitals Program for Calculating Crystal Properties, Vienna University of Technology, Austria, 2001.

[4] fouad el haj hassan. Contribution a l'étude des propriétés électroniques et structurales des composés a base de bore et de cuivre. Thèse doctorat. Université de metz

Chapitre I:
Généralités sur les
matériaux pérovskites

I) Chapitre I: Généralités sur les matériaux pérovskites

1) Structure pérovskites :

Le minérale CaTiO_3 a donné son nom à cette structure cristallographique. Les pérovskites ont pour formule générale ABX_3 . Où A est un alcalin, un alcalino-terreux ou une terre rare, B un métal de transition et X ($X = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) dans notre cas du fluorure. Dans la suite, A correspondra au sodium, B au calcium et Strontium et X au fluorure. La charpente iono-covalente est constituée d'octaèdres BX_6 partageant leurs sommets dans les trois directions cristallographiques. L'association des octaèdres forme des cavités dans lesquelles se localisent les cations A, adoptant une coordinance 12. La structure pérovskite est représentée figure I.1.

La structure pérovskite, lorsqu'elle n'est pas déformée, adopte une symétrie cubique de groupe d'espace $\text{Pm}\bar{3}\text{m}$. Un motif ABX_3 par maille suffit pour décrire l'arrangement structural. Le paramètre de maille, noté a_p , est proche de $4A$ et correspond à la distance A-X-B. Toutefois beaucoup de pérovskites présentent une symétrie moins élevée nécessitant le choix d'une maille plus grande pour décrire la structure. Plusieurs effets peuvent être à l'origine de ces déformations, entre autres celui dû à la différence des rayons ioniques des cations A et B (désaccord entre les deux sous réseaux AO et BO) ou encore celui dû aux déformations possible des octaèdres, tel que l'effet Jahn-Teller[01].

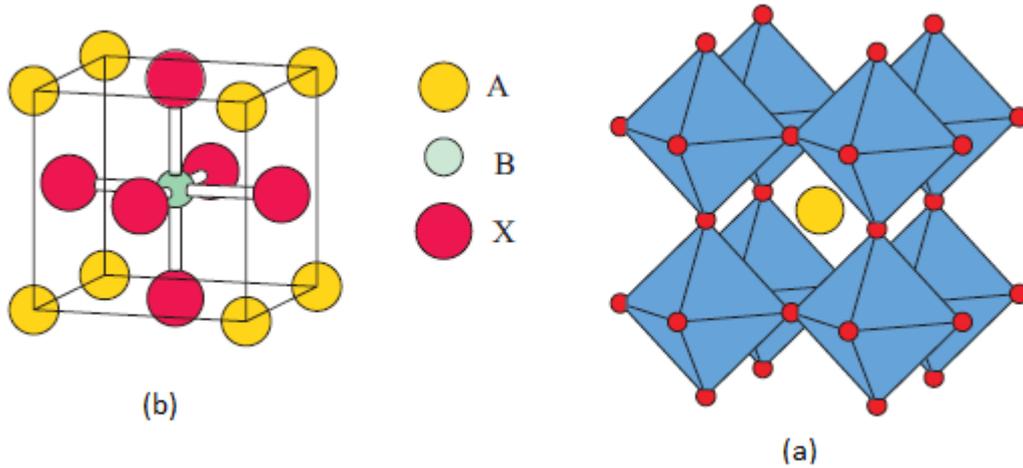


Figure I.1 structure pérovskite. a) Atome A à l'origine de la maille ($\mathbf{a}_p \times \mathbf{a}_p \times \mathbf{a}_p$). b) atome B à l'origine (octaèdres \mathbf{BX}_6 représentés).

En fait, en fonction du choix de l'origine, il y a deux façons de décrire la structure. Dans la première (Figure. 1.1(a)) A se trouve à l'origine, dans la position 1a (0, 0, 0), B se trouve au centre du cube, dans la position 1b ($\frac{1}{2}$, $\frac{1}{2}$, $\frac{1}{2}$), et les oxygène se trouvent au milieu de chaque arête, dans la position 3d (0, 0, $\frac{1}{2}$). Dans la deuxième façon (Figure. 1.1(b)), l'origine est déplacée d'un vecteur ($\frac{1}{2}$, $\frac{1}{2}$, $\frac{1}{2}$), ce qui amène A à occuper la position 1b ($\frac{1}{2}$, $\frac{1}{2}$, $\frac{1}{2}$), B la position 1a (0, 0, 0) les oxygènes se trouvant au milieu de chaque face, dans la position 3c (0, $\frac{1}{2}$, $\frac{1}{2}$)[02].

Il existe différents types de défauts dans les structures pérovskites. La non-stœchiométrie peut être définie comme un défaut ponctuel : lacunes cationiques sur les sites A, B ou anionique [03,04]. Lorsque la concentration en défauts augmente, une mise en ordre de ces défauts peut être observée dans tout le cristal afin de minimiser l'énergie de réseau. Si la mise en ordre des défauts s'établit à longue distance, un réarrangement structural peut être observé. Les structures en couches sont un exemple de l'extension périodique d'un défaut planaire à tout le cristal. Elles se distinguent par un plan selon lequel a lieu le cisaillement de la pérovskite tridimensionnelle, pour créer des feuillets, et par le vecteur de glissement entre deux feuillets adjacents.

Chapitre I: Généralités sur les matériaux pérovskites

La structure pérovskite, de symétrie cubique dans le cas idéal, présente souvent des déformations qui peuvent avoir un effet sur les propriétés physiques. Trois mécanismes peuvent être à l'origine de ces déformations :

- Déformation des octaèdres BX_6
- Déplacement des cations B dans les octaèdres
- Inclinaison des octaèdres

Les deux premiers sont la conséquence des instabilités électroniques (ex. Jahn-Teller). Le troisième peut être réalisé par inclinaison(ou tilting en anglais) des octaèdres BX_6 rigides, reliés par le sommet (classification de Glazer). Ce type de déformation est observé lorsque le rayon de cation A est faible.

2) Influence de la taille des cations A et B :

Goldschmidt [05] a défini un facteur de tolérance qui tient compte de la taille des cations pour caractériser les différentes structures dérivées de la structure perovskite:

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

où r_A , r_B et r_X sont respectivement les rayons ioniques des cations A, B et X, relevés dans les tables de Shanon et Prewitt [06].

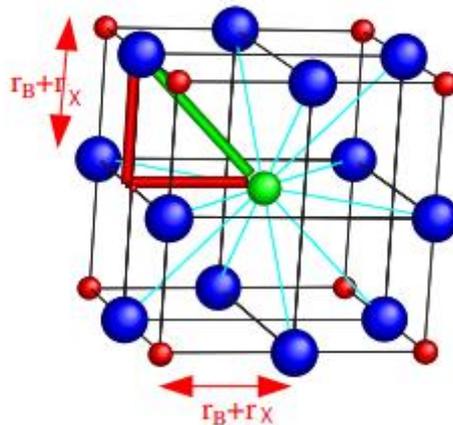


Figure. I.2 : Maille de la pérovskite simple ABO_3 cubique [07].

Chapitre I: Généralités sur les matériaux pérovskites

D'après ce critère, la structure cubique est observée pour t très proche de 1, les limites de stabilité de la phase pérovskite (plus ou moins distordue) étant définies par t compris entre 0.75 et 1.05 [08]. Lorsque la valeur de t diminue, la structure idéale subit des distorsions qui peuvent conduire à une symétrie rhomboédrique pour t plus petit mais proche de 1, et une symétrie orthorhombique pour t plus petit que 1.

Valeurs de t	Symétrie	Structure type
0.85 ...0.87	Quadratique	$KCdF_3$
0.88...1.0	Cubique	KNi_3
1.00...1.06	Hexagonale	$BaTiO_3$

Tableau I.1 : exemples des variantes structurales adoptées suivant la valeur du facteur de tolérance t [09]

(la valeur $t=1$ correspond au cas idéal où les ions A et X, B et X sont respectivement tangents entre eux)

$t < 0,75$ ilménite	0,75 < t < 1,06 pérovskite			$t > 1,06$ hexagonal
	0,75 < t < 0,96 <i>distorsion orthorhombique</i>	0,96 < t < 0,99 <i>distorsion rhomboédrique</i>	0,99 < t < 1,06 <i>cubique</i>	

Tableau I.2 : Évolution des structures cristallines en fonction de la valeur du facteur de tolérance [10]

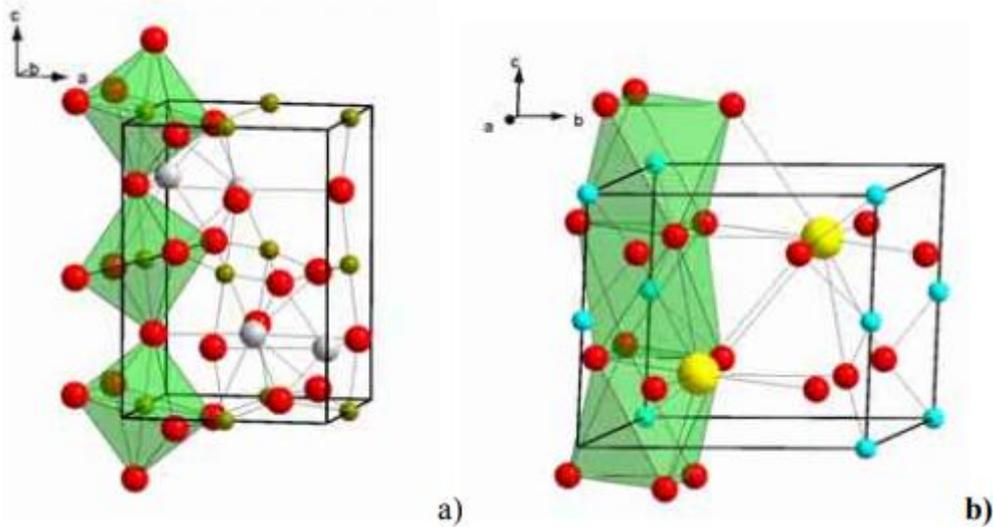


Figure I-3: a) Structure orthorhombique du GdFeO_3 ($t = 0.81$), b) Structure hexagonale du BaNiO_3 ($t = 1.13$) [11].

3) Classification de Glazer

Glazer [12], [13] a proposé une nomenclature pour visualiser la rotation des octaèdres en considérant la structure résultante comme une combinaison linéaire des rotations autour des axes des octaèdres. Ainsi pour les rotations autour des axes quaternaires [100], [010], [001] de la maille cubique, il utilise la notation "abc". Les rotations autour de deux axes différents avec le même angle sont décrites par la même lettre. En raison des contraintes de connectivité (connexion par les sommets), dans un même plan, la moitié des octaèdres tournent dans un sens et l'autre moitié tourne dans le sens opposé. Pour les octaèdres situés dans des plans parallèles, la rotation des octaèdres peut être en phase (notée +) ou en anti-phase (notée -). En combinant les différentes rotations et en se basant sur des considérations géométriques et de symétrie, Glazer a obtenu un ensemble de 23 groupes d'espace possibles. Ainsi, par exemple, pour t faiblement inférieur à 1 et une rotation $a^-a^-a^-$, il résulte le groupe d'espace $R-3c$, alors que t encore plus petit que 1 et une rotation $a^-b^+a^-$ conduisent au groupe d'espace $Pbnm$ avec une structure iso-structurale de GdFeO_3 .

Les trois systèmes les plus utilisés sont représentés sur la figure I.4

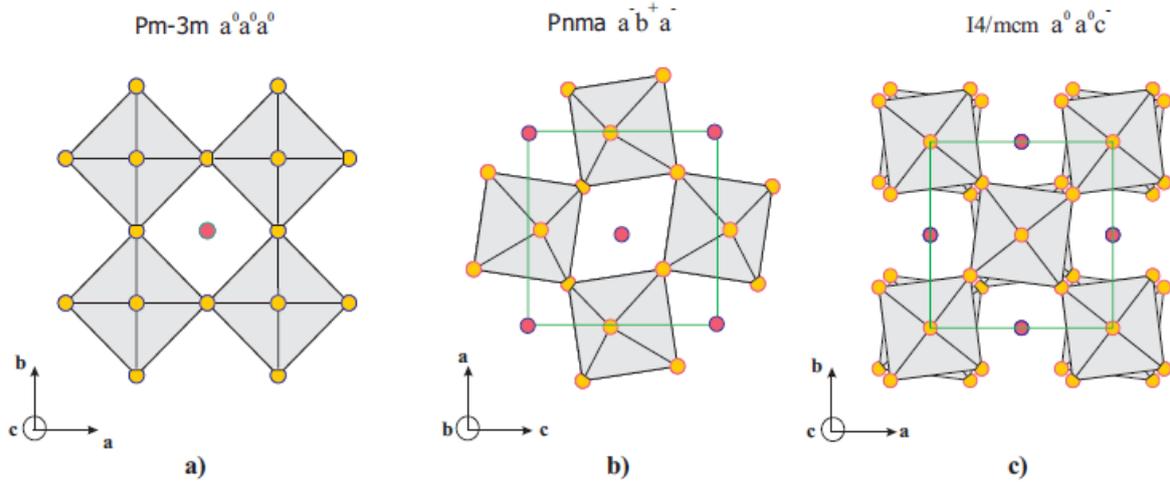


Figure I.4 : exemple de la représentation de la notation Glazer pour trois groupes d'espaces différents ($Pm\bar{3}m$, $Pnma$ et $I4/mcm$)

$a^0a^0a^0$: Décrit la pérovskite idéal cubique avec un groupe d'espace $Pm\bar{3}m$.

$a^-b^+a^-$: L'amplitude de rotation autour de a et c est la même, mais différente selon b.

La rotation des octaèdres voisins selon a et c est dans une direction opposée, et identique selon b. ce système de « tilt » est typique du groupe d'espace $Pnma$.

$a^0a^0a^0$: L'amplitude de rotation est nulle le long de l'axe a et b (c'est-à-dire dans le plan de base), mais il existe une rotation le long du grand axe avec une direction opposée entre chaque couche. Cette représentation correspond au groupe d'espace $I4/mcm$.

Plus tard, Stokes et Hatch [14] ont développé une méthode basée sur l'analyse des représentations des groupes d'espace pour déduire les sous-groupes qui peuvent résulter par l'application des différentes rotations sur les octaèdres. En appliquant cette méthode, ils n'ont trouvé que 15 sous-groupes, expliquant que la différence entre 15 et 23 était due à l'équivalence de certains des groupes trouvés par Glazer.

La stabilité de la structure perovskite peut aussi être exprimée en termes de coordinence des cations A et B. Ainsi, le cation B doit avoir un rayon ionique supérieur à 0.51 \AA pour pouvoir garder la coordinence 6 et le rayon ionique de A doit être supérieur à 0.9 \AA [15] pour une coordinence de 12.

Lorsque t prend une valeur extérieure aux limites de stabilité de la structure perovskite, c'est à dire $t < 0.75$, comme dans le cas du composé $YMnO_3$ [16] ($\langle r_A \rangle$ beaucoup plus petit

que 0.9 Å) ou $t > 1.05$, comme dans le cas du composé BaMnO₃ [17] ($\langle r_A \rangle$ beaucoup plus grand que 0.9 Å), on obtient des structures de symétrie hexagonale.

4) L'effet Jahn-Teller

La déformation structurale peut être due à l'élongation ou la compression des octaèdres BX_6 . Cette effet, appelé effet Jahn-Teller [18,19], peut être défini par le théorème suivant: « pour toute molécule non linéaire, il ne peut y avoir dégénérescence de l'état électronique dans un état stable ». Ainsi une structure polyatomique, dont les noyaux atomique ne sont pas tous alignés sur une même droite, va évoluer vers une configuration stable dans laquelle l'état électronique ne va plus dégénéré. Pour cela une déformation se produit, entraînent une augmentation de l'énergie élastique et une variation de champ cristallin.

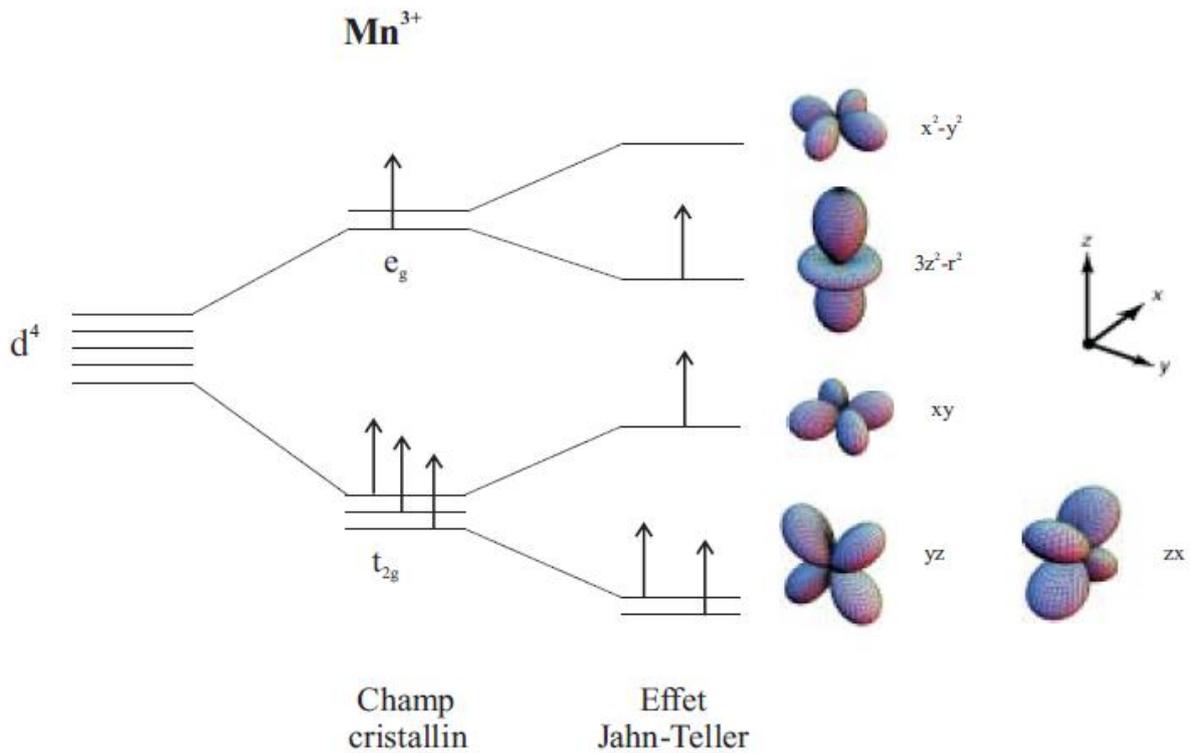


Figure I.5 : levé de dégénérescence dans un champ cristallin et par effet Jahn-Teller.

Ainsi la déformation structurale tend à abaisser la symétrie locale de chaque atome afin de minimiser l'énergie du système.

Chapitre I: Généralités sur les matériaux pérovskites

Dans le cas des manganites, seul l'ion Mn^{3+} présente un tel effet, en raison de son état électronique $3d^4$. Dans le cas de l'ion libre, les orbitales d sont dégénérées. Si cet ion est placé dans un champ cristallin de symétrie cubique, les 5 orbitales se décomposent en un niveau e_g (3 fois dégénéré) et un niveau t_{2g} (2 fois dégénéré). Dans un champ octaédrique, l'énergie des orbitales $3d^4$ est abaissée par rapport à l'énergie des orbitales e_g . Ces dernières pointent directement selon l'axe des liaisons Mn-O. d'après le théorème de Jahn-Teller, la structure va être stabilisée par une levée de dégénérescence du niveau e_g . Entraînant une déformation spontanée des octaèdres MnO_6 . La levée de dégénérescence, dans le cas d'un champ cristallin et de l'effet Jahn-Teller, est présentée figure I.5.

Cette déformation se fait par l'intermédiaire d'une variation anisotrope des différentes liaisons [20]. Elle est présentée par la superposition des deux modes de vibrations Q_2 et Q_3 présentés figure I.6 [21,22]. La structure se stabilise en différenciant les 3 longueurs de liaison de l'octaèdre (Mn-O) : les liaisons longues (l), les liaisons courtes (s) dans le plan (xy0) et selon l'axe z les liaisons de longueur intermédiaire m.

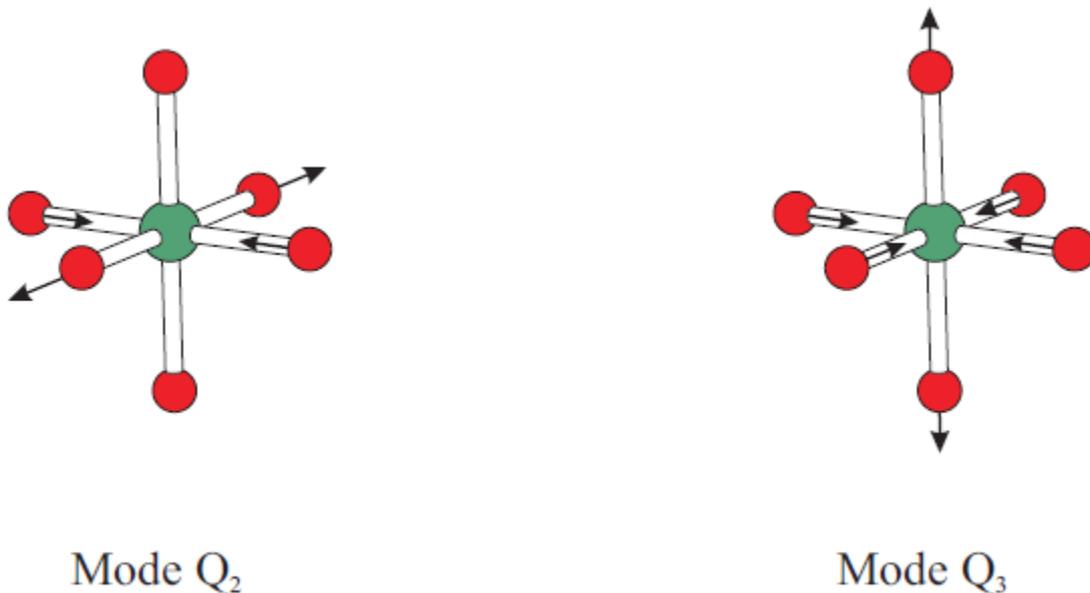


Figure I.6 : modes de vibrations Q_2 et Q_3 des octaèdres MnO_6 [23]

Références

- [01] Autret, C. (2002). Etudes de pérovskites de manganèse (et structures dérivées) à propriétés de magnétorésistance colossale (Doctoral dissertation, Caen).
- [02] Perca, C. (2005). Structure cristalline et magnétique de perovskites $\text{RBaMn}_2\text{O}_{6-d}$ (où $d=0$ et 0.5) (Doctoral dissertation, Université Paris Sud-Paris XI).
- [03] J. Frenkel. On pre-breakdown phenomena in insulators and electronic semi-conductors. *Physical-Review*. 54 :647, 1938.
- [04] W. Schottky and C. Wagner. *Z. Physik. Chem. B*. 11 :163, 1930.
- [05] V.M. Goldschmidt, *Geochemische Verteilungsgesetze der Element VII, VIII* (1927/1928)
- [06] R. D. Shanon et C. T. Prewitt, *Acta Crystallogr. A: Found. Crystallogr.* **32**, 751 (1976).
- [07] Jurca, C. B. (2004). Synthèse et caractérisation de pérovskites doubles magnétorésistives dérivées de $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$ (Doctoral dissertation, Université Paris Sud-Paris XI).
- [08] Landolt-Bornstein, *Magnetic oxides and related compounds III/4a*, Springer Verlag (1970).
- [09] Le critère géométrique, <http://ressources.univ-lemans.fr/AccesLibre/UM/Pedago/chimie/06/deug/CHIM210B/criteres.html>, 9/11/04
- [10] J. B. Philipp, P. Majewski, L. Alff, A. Erb et R. Gross, *Phys. Rev. B*, **68**, 144431 (2003)
- [11] Johansson, M., & Lemmens, P. (2007). Crystallography and chemistry of perovskites. *Handbook of magnetism and advanced magnetic materials*.
- [12] A.M. Glazer, *Acta Cryst.* B28, 3384 (1972)
- [13] A.M. Glazer, *Acta Cryst.* **A31**, 756 (1975)
- [14] Stokes and Hatch D. M., *Phys. Rev. B*. **30**, 4962 (1984).
- [15] J.B. Goodenough and J. Longo, ‘‘Crystallographic and Magnetic Properties of Perovskite and Perovskite-Related compounds’’, Landolt-Börnstein Tabellen Neue Serie III/4a, Springer Verlag, Berlin (1970)

Chapitre I: Généralités sur les matériaux pérovskites

- [16] B. B. Van Aken, A. Meetsma and T. T. M. Palstra, *Acta Crystallogr., Sect. C: Cryst. Struct. Commun.* **57**, 230 (2001)
- [17] M. Parras, J. Alonso, and J. M. González-Calbet et M. Vallet-Regí *Solid State Ionics*, **63-65**, 614 (1993)
- [18] H.A.Jahn and E. Teller. Stability of polyatomic molecules in degenerate electronic states. I-Orbital Degenerancy. *Proc. Roy. Soc. London.* A161 :220, 1937.
- [19] H.A. Jahn and E. Teller. Stability of polyatomic molecules in degenerate electronic states. I-Spin Degenerancy. *Proc. Roy. Soc. London.* A164 :117, 1938.
- [20] J.H.Van Vleck. The Jahn-Teller effect and crystalline stark splitting for clusters of the form XY. *Journal of Chemical Physics*, 7 :72, 1939
- [21] John B. Goodenough. Theory of the role of covalence in the perovskite-type manganites [La,M(11)]MnO₃. *Physical-Review*, 100(2) :564, 1955.
- [22] J.Kanamori. Superexchange interaction and symmetry properties of electron orbitals. *Journal of Physics and Chemistry of Solids.* 10 :87 98, 1959
- [23] J.Rodriguez-Carvajel and Roisnel T. Fullprof 98 and Winplotr new windows 95/NT applications for diffraction. Comission for powder diffraction, International Union of Crystallography, Newsletter 20, 1998.

Chapitre II :
Méthodes de calcul

II) Chapitre II : Méthodes de calcul

1) Equation de Schrödinger

D'une manière générale, on cherche à modéliser un système quantique formé de N_n noyaux (situés en R_n , de charge Z_n et de masse m_n), et de N_e électrons (situés en r_i)

On détermine l'état fondamental d'un système quantique en résolvant l'équation de Schrödinger sous la forme suivante :

$$H\psi(\{\rho_i\}, \{\mathcal{R}_i\}) = i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \psi(\{\rho_i\}, \{\mathcal{R}_i\}) \quad (\text{II-1})$$

Où la fonction d'onde est associée au niveau d'énergie E_n , H est l'opérateur Hamiltonien du système $\{N_n \text{ noyaux} + N_e \text{ électrons}\}$, sa forme est :

$$H = T + V \quad (\text{II-2})$$

Avec T et V sont les opérateurs associés respectivement à l'énergie cinétique et l'énergie potentielle.

Le problème à N corps

La fonction d'onde de N électrons dépend de $3N$ coordonnées spatiales et de N coordonnées de spins. Où N est le nombre d'électrons. Par exemple, nous prenons l'atome d'oxygène qui possède $Z=8$ électrons.

$$\left(\Psi X_1, X_2, \dots, X_7, X_8 \right) \quad (\text{II-3})$$

Donc, sa fonction d'onde contient $4 \times 8 = 32$ variables. Pour stocker cette fonction sur un tableau de 10 valeurs par coordonnées des 8 électrons, il faut $10^{1 \times 4 \times 8} = 10^{32}$ octets soit 10^{20} To! (si l'on admet que chaque valeur est stockée sur 1 octet). En postulant un moyen de stockage futuriste ayant un débit de 1 To/s, il faudra tout de même 3 169 milliards d'années pour écrire la fonction d'onde (sachant que l'univers est vieux d'environ 13,7 milliards d'années !) [1].

Plusieurs questions sont apparues autour de ce problème : Comment résoudre le problème à N corps ? Autrement dit, comment obtenir l'état fondamental du système à partir de l'équation de Schrödinger ?, sachant qu'à partir de trois corps en interaction, il est impossible de répondre à cette question exactement.

Pour répondre à toutes ces questions des nombreuses approches ont été développées pour affranchir cette difficulté. Premièrement, on trouve l'approximation de Born- Oppenheimer suivi par approximation de Hartree et aussi l'approximation de Hartree-Fock. En suite la Théorie de la Fonctionnelle de la Densité qui repose sur la notion de la densité comme une quantité dépendante de 3 variables seulement.

2) Approximation de Born-Oppenheimer :

Selon *Born-Oppenheimer* (Max Born (1882-1970) et *Robert Oppenheimer* (1904-1967)), le traitement des électrons et des noyaux d'une façon séparée est la seule possibilité qui permet la simplification de ce problème et la résolution de l'équation de Schrödinger, c-à-d une partie nucléaire et une partie électronique. Cette approximation est basée sur l'approximation adiabatique connue sous le nom « approximation adiabatique de BO » [2] qui repose sur la grande différence de masse entre les électrons et noyaux [3].

Chapitre II : Méthodes de calcul

Les noyaux sont très lourds par rapport aux électrons (environ 2000 fois) ainsi les électrons peuvent de se déplacer dans le solide beaucoup plus rapide que les noyaux. Donc, le mouvement de noyaux est négligeable alors leur énergie cinétique est nul et l'énergie potentielle d'interaction entre les noyaux devient constante [4]. Cette approche conduit à un Hamiltonien pour lequel les électrons se déplacent dans un champ créé par une configuration statique des noyaux [5].

$$H = T_e + V_e + V_{e-n} \quad (\text{II-4})$$

Avec

^

T_e : L'énergie cinétique des électrons.

^

V_e : L'énergie de répulsion entre des électrons.

^

V_{e-n} : L'énergie d'attraction noyaux – électrons.

La résolution par Born-Oppenheimer peut se traduire par l'organigramme suivant :

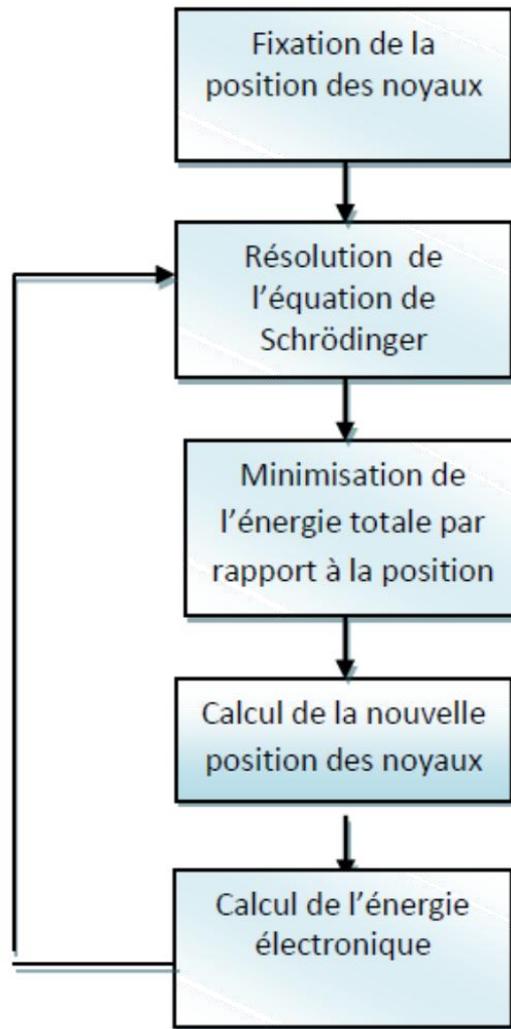


Figure II.1. Mise en œuvre d'algorithme de l'approximation de Born-Oppenheimer.

Cette approximation réduit d'une façon significative le degré de complexité mais aussi la nouvelle fonction d'onde du système dépend de N corps alors que d'autres approximations supplémentaires sont requises pour pouvoir résoudre effectivement cette équation.

3) Approximation de Hartree

Malgré que l'approximation de Born-Oppenheimer a traité la partie électronique seulement, nous sommes devant un problème à N corps à cause du terme d'interaction électron-électron. Elle ne peut pas être résolue exactement pour d'un seul électron. **Douglas Hartree**(1927) [6] proposa une méthode permettant de calculer les fonctions d'onde et les énergies approchées d'ions et d'atomes. Pour cela, l'idée de base de cette approximation

consiste à considérer que les électrons se déplacent indépendamment les uns des autres, leur mouvement est décorrélé. Ainsi, si on considère deux électrons 1 et 2, la probabilité de présence de l'électron de coordonnées r_1 dans l'orbitale 1 est indépendante de celle de l'électron de coordonnées r_2 . L'Hamiltonien d'un tel système s'écrit :

$$H = \sum_{i=1}^N h(i) \quad (\text{II-5})$$

Où h est le Hamiltonien mono-électronique.

La fonction d'onde électronique qui permet de résoudre ce Hamiltonien est constituée d'un produit mono-électronique. Elle est appelée produit de Hartree [7] (Hartree Product (HP)) :

$$\Psi^{\text{HP}} = (x_1; x_2; \dots; x_N) = |\varphi_i(x_1)\varphi_j(x_2) \dots \varphi_k(x_N)| \quad (\text{II-6})$$

Cette approximation est basée sur l'hypothèse d'électrons libres ce qui ne prend pas en considération les interactions entre les électrons et des états de spin. Un grand mérite de cette approche est d'avoir proposé une solution auto-cohérente au problème du système électronique. Elle a quatre conséquences importantes :

- ✓ La répulsion coulombienne totale V_{e-e} du système électronique est surestimée.
- ✓ Simple à résoudre, mais ne donne pas de très bons résultats.
- ✓ Chaque électron ressent sa propre charge.
- ✓ Le principe d'exclusion de Pauli n'est pas pris en compte.

Une fonction d'onde plus raisonnable doit être antisymétrique lorsqu'on fait un échange de deux électrons [8]. Cette dernière conséquence étant plus grave, l'approximation de «Hartree-Fock» [9] prend en compte le spin pour la résolution de l'équation de Schrödinger.

4) Approximation de Hartree-Fock

L'approximation de Hartree ne présente pas encore une solution de l'équation de Schrödinger. En effet, pour que le système décrit soit physiquement acceptable, les électrons doivent obéir au principe d'exclusion de Pauli (antisymétrique) c-à-d que l'échange de deux électrons dans la fonction d'onde doit entraîner l'apparition d'un signe négatif :

$$\Psi(x_1; x_2) = -\Psi(x_2; x_1) \quad (\text{II-7})$$

D'abord, on cherche une solution approximative pour l'équation de Schrödinger électronique [10].

En 1930, Fock [11] a montré que la fonction d'onde de Hartree viole le principe d'exclusion de Pauli qui requiert que le signe de Ψ change lorsque deux de ses arguments sont interchangés:

$$\Psi(p_1, p_2, \dots, p_i, \dots, p_j, \dots, p_{Ne}) = -\Psi(p_1, p_2, \dots, p_j, \dots, p_i, \dots, p_{Ne}) \quad (\text{II-8})$$

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

Hartree et Fock [12] ont généralisé ce concept en montrant que le principe de Pauli est respecté si l'on écrit la fonction d'onde sous la forme d'un déterminant, appelée <<déterminant de Slater>> [13].

$$\psi(\mathbf{r}_1^{\rho\rho}, \mathbf{r}_2^{\rho\rho}, \dots, \mathbf{r}_{N_e}^{\rho\rho}) = \frac{1}{\sqrt{N_e!}} \begin{vmatrix} \psi_1(\mathbf{r}_1^{\rho\rho}) & \psi_1(\mathbf{r}_2^{\rho\rho}) & \dots & \psi_1(\mathbf{r}_{N_e}^{\rho\rho}) \\ \psi_2(\mathbf{r}_1^{\rho\rho}) & \psi_2(\mathbf{r}_2^{\rho\rho}) & \dots & \psi_2(\mathbf{r}_{N_e}^{\rho\rho}) \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ \psi_{N_e}(\mathbf{r}_1^{\rho\rho}) & \psi_{N_e}(\mathbf{r}_2^{\rho\rho}) & \dots & \psi_{N_e}(\mathbf{r}_{N_e}^{\rho\rho}) \end{vmatrix} \quad (\text{II-9})$$

où \mathbf{r}^{ρ} représente le spin.

La fonction ψ donnée par l'équation (II-9) conduit aux équations de Hartree-Fock pour un système à une particule [14].

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla^2 + V_{ext} + \frac{e^2}{8\pi\epsilon_0} \sum_{\substack{j=1 \\ j \neq i}}^{N_e} \int d^3\mathbf{r}' \frac{|\psi_j(\mathbf{r}')|^2}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} \right) \psi_i(\mathbf{r}) - \frac{e^2}{8\pi\epsilon_0} \sum_{\substack{j=1 \\ j \neq i}}^{N_e} \int d^3\mathbf{r}' \frac{\psi_j^*(\mathbf{r}') \psi_i(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} \psi_j(\mathbf{r}) \delta_{s_i s_j} = E_i \psi_i(\mathbf{r}) \quad (\text{II-10})$$

Ces équations diffèrent des équations de Hartree (II-15) par un terme supplémentaire dans le membre de gauche, appelé terme d'échange. La complication introduite par le terme d'échange est considérable. Dans cette méthode, l'énergie totale du système est définie comme une fonctionnelle de la fonction d'onde. Cette méthode prend en compte l'échange électronique, mais ignore la corrélation existant entre le mouvement d'un électron et les mouvements des autres électrons, car l'électron est placé dans un champ moyen. Les méthodes avec interaction de configuration sont alors apparues, mais toutes ces méthodes dérivées de Hartree-Fock ne tiennent compte que d'une partie de l'énergie de corrélation et s'adressent à des petits systèmes car elles sont très coûteuses en temps de calculs. Pour les molécules de taille plus importante ou pour les solides, les méthodes utilisant la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT : Density Functional Theory) s'avèrent bien plus adaptées.

5) La Théorie de la Fonctionnelle de la Densité(DFT)

La Théorie de la Fonctionnelle de la Densité [15,1,2] est devenue, au fil des dernières décennies, un outil théorique qui a pris une place très importante parmi les méthodes utilisées pour la description et l'analyse des propriétés physiques et chimiques pour les systèmes complexes, particulièrement pour les systèmes contenant un grand nombre d'électrons [1].

La DFT est une reformulation du problème quantique à N corps et comme son nom l'indique, c'est une théorie qui utilise uniquement la densité électronique en tant que la fonction fondamentale au lieu de la fonction d'onde comme le cas dans la méthode de Hartree et Hartree-Fock.

6) Théorèmes de Hohenberg et Kohn

La DFT repose sur le double théorème de Hohenberg et Kohn (1964), qui s'applique à tout système de N_e électrons interagissant dans un potentiel externe V_{ext} et dont l'état fondamental (appelé GS pour ground-state) est non dégénéré.

Théorème 1 : la densité électronique $\rho(\mathbf{r})$ du système dans son état fondamental non dégénéré,

$$\rho(\mathbf{r}) = Ne \int \psi_{GS}^*(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \mathbf{r}_3, \dots, \mathbf{r}_{N_e}) \psi_{GS}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \mathbf{r}_3, \dots, \mathbf{r}_{N_e}) d^3r_2 d^3r_3 \dots d^3r_{N_e}, \quad (\text{II-11})$$

détermine de manière unique le potentiel externe V_{ext} .

Dans le terme "unique" nous devons comprendre "unique à une constante additive près". En effet, la fonction d'onde GS du système (la fonction d'onde GS du système doit être normalisée dans (II-11), et par conséquent la densité de charge, ne sont pas modifiées si une constante est ajoutée au potentiel externe [17].

D'après ce théorème, la variable de base du problème n'est plus nécessairement la fonction d'onde ; la variable de base est désormais la densité électronique. Ceci conduit à la formulation du second théorème de Hohenberg et Kohn.

Théorème 2 : il existe une fonctionnelle universelle de la densité, $F[\rho]$ indépendante du potentiel externe V_{ext} , qui s'écrit :

$$F[\rho] = \langle \psi_{GS}^{[\rho]} | T + U_{ee} | \psi_{GS}^{[\rho]} \rangle = T[\rho] + U_{ee}[\rho] \quad (\text{II-12})$$

où $T[\rho]$ et $U_{ee}[\rho]$ sont respectivement les fonctionnelles de la densité relatives à l'énergie cinétique et à l'interaction électron-électron.

L'énergie totale du système est donc une fonctionnelle de la densité, qui s'écrit :

$$E = E[\rho] = F[\rho] + \int V_{ext}(\mathbf{r}) \rho(\mathbf{r}) d^3\mathbf{r} \quad (\text{II-13})$$

Et dont les propriétés sont :

- a) La valeur minimale de $F[\rho]$, où $\rho(\mathbf{r})$ est normalisée par $\int \rho(\mathbf{r}) d^3\mathbf{r} = Ne$, est obtenue pour la densité électronique de l'état fondamental (II-11). En d'autres termes, la vraie densité électronique de l'état fondamental est celle qui minimise $F[\rho]$.

b) La valeur minimale de la fonctionnelle ainsi obtenue est l'énergie totale de l'état fondamental du système.

Par ces théorèmes, Hohenberg et Kohn déplacent le problème de la résolution de l'équation de Schrödinger multiélectronique. La DFT dit que, si l'on connaît la forme de la fonctionnelle, il est relativement facile de déterminer l'énergie de l'état fondamental dans un potentiel externe donné. Tout le problème réside donc maintenant dans la formulation de cette fonctionnelle $F[\rho]$. En particulier, il n'y a pas d'expression analytique pour $T[\rho]$, la fonctionnelle de la densité de l'énergie cinétique du système des Ne électrons en interaction.

7) Equations de Kohn-Sham :

Les deux théorèmes de Hohenberg et Kohn offrent donc un cadre théorique permettant d'envisager la résolution de l'équation de Schrödinger via la densité électronique comme variable principale. L'énergie d'un système de N électrons interagissant est donc une fonctionnelle de la densité et la recherche de l'énergie de l'état fondamental peut-être réalisée de manière itérative en se basant sur une loi variationnelle. Au cours de ces différents traitements de l'énergie totale du système, nous avons donc introduit une nouvelle fonctionnelle, dite universelle du fait qu'elle ne dépend pas du système électronique, F_{HK} la fonctionnelle de Hohenberg et Kohn. Comme nous l'avons vu précédemment, cette fonctionnelle regroupe deux termes (T_{el} et V_{el-el}) eux-mêmes fonctionnelles de la densité. Seulement, leur expression analytique pour le système de N électrons interagissant est inconnue.

Kohn et Sham [18] ont envisagé ce problème sous un autre angle. De la même manière que l'expression exacte de l'énergie potentielle classique est connue (énergie de Hartree), ils ont pensé qu'il était primordial d'avoir une expression aussi précise que possible pour le terme d'énergie cinétique. Pour ce faire, ils ont introduit la notion de système fictif d'électrons sans interaction de même densité $\rho(r)$ que le système d'électrons en interaction. En se basant sur ce système de référence, il est alors possible de donner une expression exacte à l'énergie cinétique d'un système de N électrons non interagissant comme une fonctionnelle de la densité $\rho(r)$. Cette correspondance entre systèmes d'électrons en interaction et sans interaction a, en réalité, de nombreuses conséquences :

- Passage d'une description basée sur la fonction d'onde à N électrons (ψ) à N fonctions d'ondes à un électron (φ_i) ;
- Détermination de la densité électronique à travers la sommation de $2 \varphi_i$ sur tous les états occupés au lieu de considérer l'intégrale de 2ψ sur toutes les variables de l'espace à l'exception d'une seule, définie par r ;
- L'énergie cinétique (T_{el}) et l'énergie potentielle (V_{el-el}) des N électrons en interaction sont toutes deux scindées en deux parties que nous pouvons dénommer classique et non-classique.

L'énergie cinétique classique ($T_{\text{él}}^{\text{ind}}$) provient du système de référence d'électrons indépendants et l'énergie coulombienne classique ($V_{\text{él-él}}^{\text{cla}}$) n'est autre que l'énergie de Hartree. Le reste - énergies cinétique et potentielle non-classiques - a été regroupé dans une quantité appelée énergie d'échange-corrélation, E_{xc} [19-20]. Une manière de définir cette nouvelle fonctionnelle est de dire qu'elle contient tout ce qui n'est pas connu de manière exacte :

$$E_{\text{xc}} = (T_{\text{él}} - T_{\text{él}}^{\text{ind}}) + (V_{\text{él-él}} - V_{\text{él-él}}^{\text{cla}}) = T_{\text{él}}^{\text{dep}} + V_{\text{él-él}}^{\text{ncla}} \quad (\text{II-14})$$

- Ce terme d'échange-corrélation se retrouve au niveau de l'expression de la fonctionnelle universelle de Hohenberg et Kohn (F_{HK}). Nous passons donc d'une expression pour laquelle nous ne connaissons pas la forme mathématique des deux fonctionnelles $T_{\text{él}}[\rho]$ et $V_{\text{él-él}}[\rho]$ à une expression où les fonctionnelles $T_{\text{él}}^{\text{ind}}[\rho]$ et $V_{\text{él-él}}^{\text{cla}}[\rho]$ sont connues et où le terme E_{xc} représente ce qui n'est pas connu, c'est-à-dire l'énergie d'échange-corrélation.

Ce terme correspond précisément à ce qui nécessitera des approximations. A travers cette approche, Kohn et Sham ont donc transféré ce qui n'est pas connu dans le terme le plus petit, E_{xc} . De ce fait, l'erreur commise sera faite sur une petite contribution à l'énergie totale du système.

- L'énergie totale du système passe alors de contributions indépendantes (F_{HK}) et dépendantes du potentiel (v_{ext}), à la somme de l'énergie cinétique des particules indépendantes ($T_{\text{él}}^{\text{ind}}$) avec un terme dépendant du potentiel effectif ;
- Ce potentiel effectif (v_{eff}) contient le potentiel externe (v_{ext}), la contribution classique à l'énergie potentielle des particules sans interaction et le potentiel d'échange-corrélation (v_{xc}) défini comme :

$$v_{\text{xc}} = \frac{\delta E_{\text{xc}}[\rho]}{\delta \rho(\mathbf{r})} \quad (\text{II-15})$$

Le choix de Kohn et Sham de se référer à un système fictif de N électrons sans interaction implique la résolution de N équations de Schrödinger "monoélectroniques". Cela nous amène

à réécrire le problème sous la forme de trois équations indépendantes, les équations de KohnSham :

- La première donne la définition du potentiel effectif dans lequel baignent les électrons :

$$\rho(\mathbf{r}) \rightarrow v_{\text{eff}}[\rho(\mathbf{r})] = v_{\text{ext}}(\mathbf{r}) + \int \frac{\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} d\mathbf{r}' + v_{\text{xc}}[\rho(\mathbf{r})] \quad (\text{II-16})$$

- La seconde utilise ce potentiel effectif dans les N équations de Schrödinger monoélectroniques dans le but d'obtenir les φ_i :

$$v_{\text{eff}}(\mathbf{r}) \rightarrow \left(\frac{-1}{2} \nabla^2 + v_{\text{eff}}(\mathbf{r}) \right) \varphi_i(\mathbf{r}) = \varepsilon_i \varphi_i(\mathbf{r}) \quad (\text{II-17})$$

- La troisième indique comment accéder à la densité à partir des N fonctions d'onde monoélectroniques :

$$\varphi_i(\mathbf{r}) \rightarrow \rho(\mathbf{r}) = \sum_{i=1}^N |\varphi_i(\mathbf{r})|^2 \quad (\text{II-18})$$

Ces trois équations du fait de leur interdépendance doivent être résolues de manière autocohérente.

8) Potentiel d'échange et corrélation LDA et GGA

En principe la DFT nous donne une bonne description des propriétés d'état fondamental, ces applications pratiques sont basées sur des approximations pour le potentiel d'échange corrélation qui décrit les effets du principe de Pauli et du potentiel de coulomb au-delà d'une interaction électrostatique pure entre électrons.

La connaissance exacte du potentiel d'échange corrélation signifie que nous avons résolu exactement le problème de multi-corps.

Parmi les approximations les plus utilisées actuellement est l'approximation locale de densité (LDA) qui substitue localement la densité d'énergie ϵ_{XC} d'échange corrélation d'un système non homogène par celle d'un gaz d'électrons de même densité [21].

8-1) Approximation de la densité locale (LDA)

L'approximation la plus répandue pour calculer le terme d'échange et de corrélation est l'approximation de Densité Local (LDA, Local Density Approximation, ou LSDA, Local Spin-Density Approximation). Cette approximation fait l'hypothèse de la densité électronique fluctue assez lentement. Elle remplace donc le potentiel d'échange-corrélation en chaque point de l'espace par celui d'un gaz uniforme d'électrons interagit. Le gaz d'électrons est pris avec la même densité que la densité au point calculé permettant d'en donner une expression exacte. Ceci a été fait au début des années 80 [22] et l'énergie d'échanger-corrélation est donnée par :

$$E_{XC}^{LDA}[\rho(\mathbf{r})] = \int \rho(\mathbf{r}) \epsilon_{XC}^{LDA}[\rho(\mathbf{r})] d^3\mathbf{r} \quad (\text{II-19})$$

La LDA est souvent une approximation efficace, même quand la densité fluctue de manière non négligeable. Elle est basée sur le fait dans le cas d'un gaz homogène d'électrons la densité de charge change lentement sur une échelle atomique (c.-à-d. chaque région d'une molécule ressemble réellement à un gaz homogène d'électrons) [23]. L'énergie d'échanger-corrélation est donnée par :

$$E_{XC}^{LDA}[\rho(\mathbf{r})] = \int \rho(\mathbf{r}) \epsilon_{XC}^{LDA}[\rho(\mathbf{r})] d^3\mathbf{r} \quad (\text{II20})$$

Dans le cas des spins polarisés l'énergie d'échange et de corrélation s'exprime sous la forme suivante :

$$E_{XC}^{LDA}[\rho] = \int \rho(\mathbf{r}) \epsilon_{XC}[\rho \uparrow, \rho \downarrow] d\mathbf{r} \quad (\text{II-21})$$

$\epsilon_{XC}[\rho \uparrow, \rho \downarrow]$ est la densité d'énergie d'un gaz homogène d'électrons de la densité $\rho(\mathbf{r})$. En d'autres termes, on postule qu'autour de chaque point \mathbf{r} , on peut remplacer le système réel par un gaz homogène d'électrons de densité de charge $\rho(\mathbf{r}) = \rho \uparrow + \rho \downarrow$. Le terme d'échange-

corrélation d'un tel gaz a été déterminé exactement par des techniques Monte-Carlo par Ceperley et autres [23]. Cette représentation locale du potentiel d'échange-corrélation est considérée comme une des descriptions disponibles les plus précises [24]. C'est une approximation assez radicale, elle consiste à utiliser directement la densité d'énergie dans le cas général, ce qui revient à négliger la variation et les effets de variation de la densité. End'autres termes, elle repose sur l'hypothèse que les termes d'échange-corrélation dépendent uniquement de la valeur locale de $\rho(r)$. Le terme d'échange-corrélation $\epsilon_{XC}[\rho(r)]$ est une fonction de rayon de Wigner-Seitz

$$r_s = \left[\frac{3}{4\pi} \rho(r) \right]^{1/3}$$

Il existe de nombreux travaux de paramétrisation de $\epsilon_{XC}[\rho(r)]$ comme par exemple ceux de Vosko, Wilk et Nusair [24], ou encore de Perdew, Zunger et autres [25, 26]. Toutes ces fonctionnelles conduisent généralement à des résultats très similaires.

On pourrait s'attendre à ce qu'une telle approximation, qui ne repose pas sur des critères physiques, ne donne pas des résultats corrects que dans des cas assez particuliers, où la densité de charge ρ varie peu. La LDA est souvent une approximation efficace, même quand la densité fluctue de manière non négligeable [34]. Cependant, elle a certains inconvénients, comme exemple une sous-estimation systématique de l'énergie de cohésion des solides et des paramètres de maille [27, 28]. L'erreur sur les paramètres structuraux est souvent faible (de l'ordre de 1 à 2%), mais peut devenir importante quand les liaisons de types Van der Waals sont mises en jeu.

En effet, il est connu que la LDA commet une erreur sur les états localisés [25] ainsi les états pour un semi-cœur. Cette erreur est principalement due aux effets d'auto-interaction électronique : à cause de l'approximation de la fonctionnelle d'échange-corrélation, un électron interagit avec lui-même, ce qui n'est pas physique.

C'est pour cela que dans nos calculs, pour les hautes pressions l'approximation (LDA) a des estimations moins bonnes que celle de (GGA).

8-2) Approximations de gradient généralisé (GGA)

La manière la plus normale d'améliorer LDA est de tenir compte de l'inhomogénéité de la densité, en introduisant dans l'énergie d'échange-corrélation des termes dépendants du gradient de la densité.

Les fonctionnels non locaux, où dépend le gradient de la densité $\frac{d\rho(r)}{dr}$ fournissent une augmentation considérable de l'exactitude des énergies et des structures prévues, mais avec un coût plus. Les fonctionnels non locaux disponibles sont : PW91 (Perdew-Wang Generalized Gradient approximation) [29], PBE (Perdew-Burke-Ernzerhof Functional) [25] et RPBE (Revised Perdew-Burke-Ernzerhof functional) [30].

La plupart des corrections de LDA utilisées aujourd'hui sont nées de l'idée consistant à tenir compte des variations locales de la densité $\rho(r)$, à travers son gradient $\nabla\rho(r)$.

La GGA permet dans de nombreux cas de mieux d'écrire la liaison et donc de donner de meilleurs résultats sur les énergies totales et de meilleures géométries pour les liaisons faibles. Elle a aussi tendance à mieux prendre en compte l'inhomogénéité de la densité que la (LDA) [31].

L'énergie d'échange-corrélation par particule E_{xc} en (GGA) est une fonctionnelle des densités de charge locales et de leurs gradients s'écrivent de la manière suivante :

$$E_{xc}^{LDA}[\rho(r)] = \int f[\rho(r), |\nabla\rho(r)|] dr^3 \quad (\text{II-22})$$

Où f est une fonctionnelle de la densité locale et son gradient.

Comme $\epsilon_{xc}[\rho(r)]$ en LDA, en GGA, f doit être paramétrée sous forme analytique afin de faciliter les calculs. De même qu'il existe différentes formes de $\epsilon_{xc}[\rho(r)]$ en LDA, il existe différentes paramétrisations de la fonction f en GGA.

Cependant, l'amélioration par rapport à la LDA n'est pas toujours systématique car la GGA surcorrigé parfois la LDA [32, 33]. C'est pourquoi dans le chapitre IV nous avons

systématiquement comparé les stabilités relatives des phases ainsi les constantes élastiques obtenues en GGA et en LDA.

9) Résolution des équations de Kohn et Sham

Les méthodes basées sur la DFT sont classées suivant les représentations qui sont utilisées pour la densité, le potentiel et particulièrement les orbitales de Kohn et Sham. Le choix de la représentation est fait pour minimiser le coût de calcul en maintenant une précision suffisante.

Les orbitales de Kohn et Sham sont données par:

$$\varphi_i(r) = \sum C_{ia} \phi_a(r) \quad (\text{II-23})$$

où $\phi_a(r)$ sont les fonctions de base et les C_{ia} sont les coefficients de l'expansion.

La résolution des équations de Kohn et Sham revient à déterminer les coefficients C_{ia} pour les orbitales occupées qui minimisent l'énergie totale. Son application aux points de haute symétrie dans la première zone de Brillouin simplifie énormément le calcul. Elle se fait d'une manière itérative en utilisant un cycle d'itérations auto-cohérent (figure I-1). Ceci est réalisé en injectant la densité de charge initiale ρ_{in} pour diagonaliser l'équation séculaire :

$$(H - \varepsilon_i S)C_i = 0 \quad (\text{II-24})$$

où H représente la matrice hamiltonienne et S la matrice de recouvrement.

Ensuite, la nouvelle densité de charge ρ_{out} est construite avec les vecteurs propres de cette équation séculaire en utilisant la densité de charge totale qui peut être obtenue par une sommation sur toutes les orbitales occupées.

Si l'on n'obtient pas la convergence des calculs, on mélange les deux densités ρ_{in} et ρ_{out} de la manière suivante :

$$\rho_{in}^{i+1} = (1 - \alpha)\rho_{in}^i + \alpha\rho_{out}^i \quad (\text{II-25})$$

i représente la $i^{\text{ème}}$ itération et α un paramètre de mixage. Ainsi la procédure itérative peut être poursuivie jusqu'à ce que la convergence soit réalisée.

Pour la résolution des équations de Kohn-Sham plusieurs méthodes basées sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) sont utilisées :

- Les méthodes basées sur une combinaison linéaire d'orbitales atomiques (LCAO) [35,36] utilisables, par exemple, pour les bandes «d» des métaux de transition.
- Les méthodes dérivées des ondes planes orthogonalisées (OPW) [36,37] mieux adaptées, aux bandes de conduction de caractère « s-p » des métaux simples.
- Les méthodes cellulaires du type d'ondes planes augmentées (APW) [38] et la méthode de la fonction de Green de Korringa, Kohn et Rostoker (KKR) [39,40] applicables à une plus grande variété de matériaux.
- Les méthodes linéarisées mises au point par Andersen [41] : Ondes planes augmentées linéarisées (LAPW) et orbitales «Muffin-Tin» linéarisées (LMTO), permettent de gagner plusieurs ordres de grandeur dans les temps de calcul.

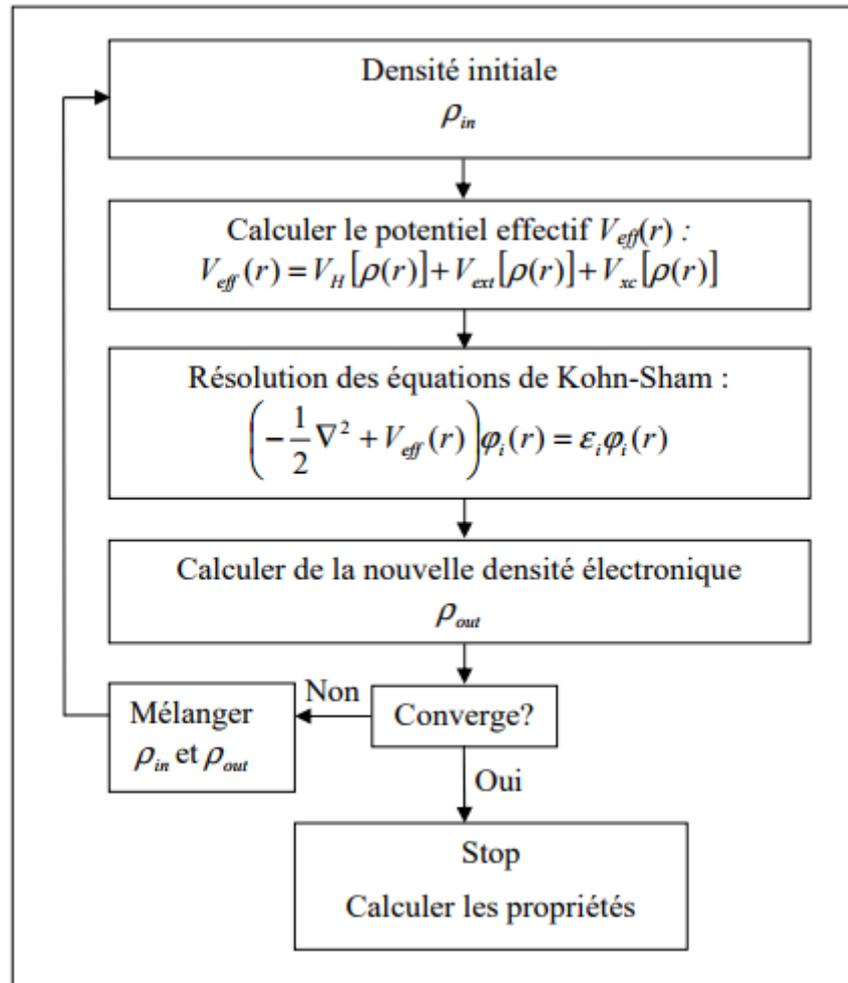


Figure II-2 : Schéma de cycle auto-cohérent (SCF) pour la résolution des équations de Kohn-Sham.

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

Il existe différentes méthodes de calculs de structures électroniques pour la résolution des équations de la DFT. Ces méthodes diffèrent par la forme utilisée du potentiel et par les fonctions d'onde prises comme base.

La méthode des ondes planes augmentées linearisées (FP-LAPW) est l'une des méthodes les plus précises. Dans cette méthode aucune hypothèse de forme particulière n'est faite au niveau du potentiel. La méthode des ondes planes augmentées linéarisées (LAPW: linearized augmented plane wave), développée par Andersen, est fondamentalement une modification de la méthode des ondes planes augmentées (APW) développée par Slater, donc avant d'exposer le principe de LAPW, nous allons revoir les différents aspects de la méthode APW.

10-1) La méthode APW

Slater expose la méthode APW (augmented plane wave) dans son article [42]. Au voisinage d'un noyau atomique, le potentiel et les fonctions d'onde sont de la forme « MufJinTin » (MT) présentant une symétrie sphérique à l'intérieur de la sphère MT de rayon R_α . Entre les atomes le potentiel et les fonctions d'onde peuvent être considérés comme étant lisses. En conséquence, les fonctions d'onde du cristal sont développées dans des bases différentes selon la région considérée : Solutions radiales de l'équation de Schrodinger à l'intérieur de la sphère MT et ondes planes dans la région interstitielle (Figure II-3).

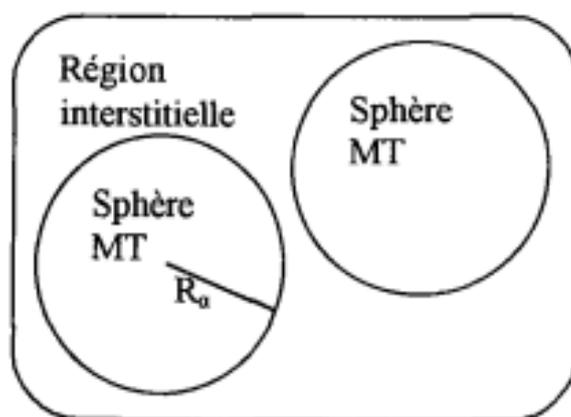


Figure II-3 : Potentiel ((MufJin-Tin»

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

$$\phi(r) = \begin{cases} \frac{1}{\Omega^{1/2}} \sum_G C_G e^{i(G+K)r} & \text{Pour } r > R_\alpha \\ \sum_{lm} A_{lm} U_l(r) Y_{lm}(r) & \text{Pour } r < R_\alpha \end{cases} \quad (\text{II-26})$$

Chapitre II : Méthodes de calcul

où R_α représente le rayon de la sphère MT, Ω le volume de la cellule, C_G et A_{lm} les coefficients du développement en harmoniques sphériques et $U_l(r)$ la fonction radiale.

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

$$\left\{ -\frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} + V(r) - E_l \right\} rU_l(r) = 0 \quad (\text{II-27})$$

$V(r)$ représente le potentiel Muffin-Tin et E_l l'énergie de linéarisation. Les fonctions radiales définies par (II-27) sont orthogonales à tout état propre du cœur. Cette orthogonalité disparaît en limite de sphère [43] comme le montre l'équation de Schrödinger suivante :

$$(E_1 - E_2)rU_1U_2 = U_2 \frac{d^2 rU_1}{dr^2} - U_1 \frac{d^2 rU_2}{dr^2} \quad (\text{II-28})$$

où U_1 et U_2 sont des solutions radiales pour les énergies E_1 et E_2 . Le recouvrement étant construit en utilisant l'équation (II-28) et en l'intégrant par parties.

Slater justifie le choix particulier de ces fonctions en notant que les ondes planes sont des solutions de l'équation de Schrödinger lorsque le potentiel est constant. Quant aux fonctions radiales, elles sont des solutions dans le cas d'un potentiel sphérique, lorsque E_l est une valeur propre.

Cette approximation est très bonne pour les matériaux à structure cubique à faces centrées, et de moins en moins satisfaisante avec la diminution de symétrie du matériau.

Pour assurer la continuité de la fonction $\phi(r)$ à la surface de la sphère MT, les coefficients A_{lm} , doivent être développés en fonction des coefficients C_G des ondes planes existantes dans les régions interstitielles. Ainsi, après quelques calculs algébriques, nous trouvons que :

$$A_{lm} = \frac{4\pi i^l}{\Omega^{1/2} U_l(R_\alpha)} \sum_G C_G J_l(|K+G|R_\alpha) Y_{lm}^*(K+G) \quad (\text{II-29})$$

L'origine est prise au centre de la sphère, et les coefficients A_{lm} , sont déterminés à partir de ceux des ondes planes C_G . Les paramètres d'énergie E_l sont appelés les coefficients variationnels de la méthode APW. Les fonctions individuelles, étiquetées par G deviennent ainsi compatibles avec les fonctions radiales dans les sphères, et on obtient alors des ondes planes augmentées (APWs).

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

La méthode APW, ainsi construite, présente quelques difficultés liées à la fonction $U_l R_\alpha$ qui apparaît au dénominateur de l'équation (II-29). En effet, suivant la valeur du paramètre E_l , la valeur de $U_\alpha R_\alpha$ peut devenir nulle à la surface de la sphère MT, entraînant une séparation des fonctions radiales par rapport aux fonctions d'onde plane. Afin de surmonter ce problème plusieurs modifications à la méthode APW ont été apportées, notamment celles proposées par Koelling [44] et par Andersen [43]. La modification consiste à représenter la fonction d'onde $\phi(r)$ à l'intérieur des sphères par une combinaison linéaire des fonctions radiales $U_l(R)$ et de leurs dérivées par rapport à l'énergie $\dot{U}(r)$, donnant ainsi naissance à la méthode FP-LAPW.

10-2) La méthode des ondes planes augmentées linéarisées (FP-LAPW)

10-2 -a) Principe de la méthode LAPW

Dans la méthode des ondes planes augmentées linéarisées (LAPW: Linearized Augmented Plane Wave), les fonctions de base à l'intérieur de la sphère Muffin-Tin (MT) sont une combinaison linéaire des fonctions radiales et leurs dérivées par rapport à l'énergie. Les fonctions sont définies comme dans la méthode APW (II-26), mais l'énergie E_l est fixe et les fonctions doivent satisfaire la condition suivante :

$$\phi(r) = \begin{cases} \frac{1}{\Omega^{1/2}} \sum_G C_G e^{i(G+K)r} & \text{Pour } r > R_\alpha \\ \sum_{lm} \left[A_{lm} U_l(r) + B_{lm} \dot{U}_l(r) \right] Y_{lm}(r) & \text{Pour } r < R_\alpha \end{cases} \quad (\text{II-30})$$

Les fonctions radiales satisfont l'équation :

$$\frac{1}{r^2} \frac{d}{dr} \left[r^2 \frac{dU_l}{dr} \right] + \left[\varepsilon - \frac{l(l+1)}{r^2} - V(r) \right] U_l(\varepsilon, r) = 0 \quad (\text{II-31})$$

Tandis que leurs dérivées satisfont l'équation suivante :

$$\left\{ -\frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} + V(r) - E_l \right\} r \dot{U}_l(r) = r U_l(r) \quad (\text{II-32})$$

Les coefficients B_{lm} correspondent à la fonction $\dot{U}_l(r)$, ils sont de la même nature que A_{lm} .

Les fonctions LAPW sont des ondes planes uniquement dans les zones interstitielles comme dans la méthode APW. A l'intérieur des sphères, les fonctions LAPW sont mieux adaptées que les fonctions APW. En effet, si E_l diffère un peu de l'énergie de bande E , une combinaison linéaire reproduira mieux la fonction radiale que les fonctions APW constituées d'une seule fonction radiale. Par conséquent, la fonction U_l peut être développée en fonction de sa dérivée $\dot{U}_l(r)$ et de l'énergie E_l .

$$U(r) = U_l(\varepsilon_l, r) + (\varepsilon - E_l) \dot{U}_l(r) + O((\varepsilon - E_l)^2) \quad (\text{II-33})$$

Où : $O((\varepsilon - E_l)^2)$ représente l'erreur quadratique énergétique.

Avec cette procédure la précision est moins bonne que celle de la méthode APW. Les erreurs introduites dans le calcul de la fonction d'onde et de l'énergie, sont de l'ordre $(\varepsilon - E_l)^2$, $(\varepsilon - E_l)^4$ respectivement.

Les fonctions LAPW forment une bonne base qui permet, avec un seul E_l , d'obtenir toutes les bandes de valence dans une grande région d'énergie. Lorsque cela n'est pas possible, on peut généralement diviser en deux parties la fenêtre énergétique, ce qui est une grande simplification par rapport à la méthode APW. En général, si U_l est égale à zéro à la surface de

la sphère, sa dérivée \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 LAPW.

Takeda et Kubler [45] ont proposé une généralisation de la méthode LAPW dans laquelle N fonctions radiales et leurs (N-1) dérivées sont utilisées. Chaque fonction radiale possédant son propre paramètre E_{li} de sorte que l'erreur liée à la linéarisation soit évitée. On retrouve la méthode FP-LAPW standard pour N=2 et E_{l1} , proche de E_{l2} , tandis que pour N>2 les erreurs peuvent être diminuées. Malheureusement, l'utilisation de dérivées d'ordre élevé pour assurer la convergence nécessite un temps de calcul beaucoup plus grand que dans la méthode FP-LAPW standard. Singh [46] a modifié cette approche en ajoutant des orbitales locales à la base sans augmenter l'énergie de cutoff des ondes planes.

10-2 -b) Les énergies de linéarisation (E_l)

Pour de meilleurs résultats, il faut que le choix du paramètre d'énergie E_l soit au centre de la bande du spectre d'énergie, car comme on a déjà vu, les erreurs trouvées dans la fonction d'onde ainsi dans les bandes d'énergie sont de l'ordre de $(\varepsilon - E_l)^2$, $(\varepsilon - E_l)^4$ respectivement. On constate rapidement que si le paramètre E_l est égal à la valeur ε nous nous trouvons dans la méthode des ondes planes augmentées (APW).

Le calcul de l'énergie totale d'un système pour plusieurs valeurs du paramètre d'énergie E_l , et le classement de ces valeurs en ordre décroissant permettent d'optimiser le choix de notre paramètre E_l , en choisissant la valeur de l'énergie la plus basse.

La condition d'orthogonalité des fonctions augmentées $U_l(r)Y_{lm}(r)$ et $\dot{U}_l(r)Y_{lm}(r)$ aux états du cœur n'est pas satisfaite lorsque ces états n'ont pas le même moment angulaire l, donc la méthode des ondes planes augmentées linéarisées (LAPW) est très liée au choix de E_l .

Le chevauchement entre les états du cœur et les bases LAPW engendre la naissance des faux états du cœur, c'est ce qu'on appelle les bandes fantômes. Si le paramètre d'énergie est égal à l'énergie de l'état du cœur, ce problème sera résolu.

10-2 -c) Détermination des fonctions de base

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

1. La détermination des fonctions radiales $U_{lm}(r)$ et $\dot{U}_{lm}(r)$.
2. La détermination des coefficients B_{lm} et A_{lm} .

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

1) Les fonctions radiales non relativistes

Les fonctions radiales non relativistes sont les solutions de l'équation radiale de Schrödinger avec un potentiel sphérique à l'énergie linéaire E_l . On a :

$$\left\{ -\frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} + V(r) - E_l \right\} rU_l(r) = 0 \quad (\text{II-34})$$

où $V(r)$ est la partie radiale du potentiel dans la sphère muffin-tin pour $l = 0$. En appliquant la condition aux limites $rU_l(0) = 0$, la dérivée de l'équation (II-34) par rapport à l'énergie E_l est:

$$\left\{ -\frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} + V(r) - E_l \right\} r\dot{U}_l(r) = rU_l(r) \quad (\text{II-35})$$

Il est nécessaire que les solutions radiales soient normalisées à l'intérieur des sphères muffin-tin :

$$\int_0^{Ra} [rU_l(r)]^2 dr = 1 \quad (\text{II-36})$$

U_l est une solution de l'équation inhomogène (II-35) de la forme :

$$h_l \dot{U}_l - E_l U_l = U_l \quad (\text{II-37})$$

L'orthogonalisation de $U_l(r)$ et de $\dot{U}_l(r)$ nous donne :

$$\int_0^{Ra} r^2 U_l(r) \dot{U}_l(r) dr = 0 \quad (\text{II-38})$$

La fonction $\dot{U}_l(r)$ est normalisée :

$$N_1 = \int_0^{R_a} [r \dot{U}_l(r)]^2 dr = 1 \quad (\text{II-39})$$

Cette condition de normalisation peut être remplacée par l'équation suivante :

$$R_a^2 [U_l'(R_a) \dot{U}_l(R_a) - U_l(R_a) \ddot{U}_l(R_a)] = 1 \quad (\text{II-40})$$

Avec :

$$U_l'(E, r) = \left(\frac{\partial U_l(E, r)}{\partial r} \right)$$

$$\dot{U}_l(E, r) = \left(\frac{\partial U_l(E, r)}{\partial E} \right)$$

Cette équation sert à déterminer les fonctions $U_l(r)$ et $\dot{U}_l(r)$ numériquement et la fonction U_l peut être développée sous la forme :

$$U_l(E + \delta) = U_l(E) + \delta \dot{U}_l(E) \dots \quad (\text{II-41})$$

avec ce choix, la norme de \dot{U}_l qui est $\|\dot{U}_l\|$, permet une indication sur l'intervalle où la linéarisation de l'énergie sera une bonne et raisonnable approximation. Les erreurs de linéarisation sont acceptables pour la plupart des grandeurs lorsque la condition $\|\dot{U}_l\| |E_l - \varepsilon| \leq 1$ est vérifiée, où E_l est le paramètre d'énergie et ε l'énergie des bandes.

Dans le cas contraire, on adopte d'autres options à savoir :

- a) Diviser l'intervalle d'énergie en fenêtres, et on les traite séparément.
- b) Utiliser un développement des orbitales locales (la méthode quadratique).
- c) Réduire la taille de la sphère, c'est à dire, réduire la norme $\dot{U}_l(r)$.

2) Les fonctions radiales relativistes

Dans la méthode FP-LAPW les effets relativistes sont pris en compte à l'intérieur de la sphère muffin-tin et sont négligés dans la région interstitielle [47], puisque les corrections relativistes sont importantes uniquement lorsque la vitesse de l'électron est du même ordre de grandeur que la vitesse de la lumière, et dans la région interstitielle la vitesse de l'électron est limitée par le cut-off dans l'espace k. Donc les modifications sont introduites seulement dans les sphères muffin-tin, et par conséquent les fonctions radiales sont les composantes de l'Hamiltonien correspondant.

La modification relativiste consiste à remplacer les équations (II-35) et (II-36) par les équations de Dirac et leurs dérivées par rapport à l'énergie. La solution de l'équation de Dirac est écrite comme suit:

$$\Phi_{k\mu} = \begin{bmatrix} g_k x_{k\mu} \\ -if_k \sigma_r x_{k\mu} \end{bmatrix} \quad (\text{II-41})$$

où k est le nombre quantique relativiste, $x_{k\mu}$ représente les deux composantes spin-orbite. Les fonctions g_k et f_k doivent satisfaire les équations radiales suivantes :

$$\frac{df_k}{dr} \equiv f'_k = \frac{1}{c}(V - E)g_k + \left(\frac{k-1}{r}\right)f_k \quad (\text{II-42})$$

$$\frac{dg_k}{dr} \equiv g'_k = -\frac{(k-1)}{r}g_k + 2Mc f_k \quad (\text{II-43})$$

où c est la vitesse de la lumière et :

$$M = m + \frac{1}{2c^2}(E - V) \quad (\text{II-44})$$

Koelling et Harmon [48] ont utilisé une nouvelle fonction :

$$\Phi_k = \frac{1}{2Mc} g'_k \quad (\text{II-45})$$

A l'énergie E , en négligeant le terme spin-orbite, la solution est réécrite avec les nombres quantiques habituels l et m comme:

$$\Phi_{lms} = \begin{bmatrix} g_l Y_{lm} X_s \\ \frac{i}{2Mc} \sigma_r \left(-g'_l + \frac{1}{r} g_l \sigma \cdot L\right) Y_{lm} X_s \end{bmatrix} \quad (\text{II-46})$$

Où X_s est la composante spin-orbite non relativiste. En posant $P_l = rg_l$ et $Q_l = rc\Phi_l$, les équations scalaires relativistes deviennent:

$$P'_l = 2MQ_l + \frac{1}{r}P_l \quad (\text{II-47})$$

et

$$Q'_l = \frac{1}{r} Q_l + \left[\frac{l(l+1)}{2Mr^2} + (V - E_l) \right] P_l \quad (\text{II-48})$$

Celle-ci peut être résolue numériquement de la même façon que l'équation de Schrödinger non-relativiste, avec la condition aux limites:

$$\lim_{r \rightarrow 0} \frac{Q}{P} = c \frac{[l(l+1)+1(2Z/c)^2]^{1/2}-1}{(2Z/c)} \quad (\text{II-49})$$

Le terme de l'interaction spin-orbite $-\left(\frac{V'}{4M^2c^2}\right)(k+1)P$ doit être ajouté à l'équation (II-48). La dérivée par rapport à l'énergie donne des équations semblables à celles du cas non relativiste :

$$P'_l = 2(MQ_l + MQ_l) + \frac{1}{r}P_l \quad (\text{II-50})$$

$$Q'_l = \frac{1}{r}Q_l + \left[\frac{l(l+1)}{2Mr^2} + (V - E_l) \right] P_l - \left[\frac{l(l+1)M}{2M^2r^2} \right] P_l \quad (\text{II-51})$$

Les composantes g_l et f_l peuvent être déterminées en utilisant les définitions de P_l , Q_l , et Φ_l . Ces deux composantes sont utilisées dans la construction de la densité de charge ou dans l'évaluation des éléments de matrice. Donc la quantité qui remplace U 2 dans l'équation (II-36), est g^2+f^2 .

3) Détermination des coefficients B_{lm} et A_{lm} :

Les fonctions de base de la méthode LAPW sont construites de façon qu'elles soient continues aux limites des sphères muffin-tin ainsi que leurs dérivées premières. Ceci permet de déterminer les coefficients B_{lm} et A_{lm} pour chaque onde plane et atome. Pour atteindre ce but, on utilise :

- La valeur et la dérivée radiale de la décomposition du moment angulaire des ondes planes.
- La valeur et la dérivée radiale des fonctions U_l et \dot{U}_l à la limite de la sphère ($r=R_a$).

Les fonctions de base s'écrivent sous la forme :

- Dans la région interstitielle :

$$\phi(k_n) = \Omega^{-1/2} \exp i k_n \cdot r \quad (\text{II-52})$$

Où Ω est le volume de la cellule élémentaire, k est le vecteur d'onde et K_n est un vecteur du réseau réciproque. avec : $K_n = k + K_n$.

- Dans la région sphérique :

$$\phi(k_n) = \sum \left[A_{lm} U_l(E_l) + B_{lm} \dot{U}_l(E_l) \right] Y_{lm}(r) \quad (\text{II-53})$$

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

$$\phi(k_n, R_\alpha) = 4\pi \Omega^{-1/2} \sum_{lm} i^l j_l(k_n, R_\alpha) Y_{lm}^*(k_n) Y_{lm}(R_\alpha) \quad (\text{II-54})$$

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

$$A_{lm}(k_n) = 4\pi R_\alpha^2 \Omega^{-1/2} i^l Y_{lm}^*(k_n) a_l(k_n) \quad (\text{II-55})$$

Où

$$a_l(k_n) = \frac{\dot{U}_l(d/dr) j_l(k_n R_\alpha) - \left(d\dot{U}_l/dr \right) j_l(k_n R_\alpha)}{R_\alpha^2 \left[\left(dU_l/dr \right) \dot{U}_l - U_l \left(d\dot{U}_l/dr \right) \right]} \quad (\text{II-56})$$

Et

$$B_{lm}(k_n) = 4\pi R_\alpha^2 \Omega^{-1/2} i^l Y_{lm}(k_n) b_l(k_n) \quad (\text{II-57})$$

Où

$$b_l(k_n) = \frac{\left(dU_l/dr \right) j_l(k_n R_\alpha) - U_l \left(d/dr \right) j_l(k_n R_\alpha)}{R_\alpha^2 \left[\left(dU_l/dr \right) \dot{U}_l - U_l \left(d\dot{U}_l/dr \right) \right]} \quad (\text{II-58})$$

et compte tenu de l'équation (II-40), les équations (II-55, II-56, II-57 et II-58) deviennent :

$$A_{lm}(k_n) = 4\pi R_\alpha^2 \Omega^{-1/2} i^l Y_{lm}^*(k_n) a_l(k_n) \quad (\text{II-59})$$

$$a_l(k_n) = \left[\dot{U}_l j_l'(n) - U_l \dot{j}_l(n) \right] \quad (\text{II-60})$$

$$B_{lm}(k_n) = 4\pi R_\alpha^2 \Omega^{-1/2} i^l Y_{lm}(k_n) b_l(k_n) \quad (\text{II-61})$$

$$b_l(k_n) = \left[U_l j_l(n) - U_l \dot{j}_l(n) \right] \quad (\text{II-62})$$

où $j_l(k_n R_\alpha)$ est remplacé par $i_l(n)$.

Contrairement au formalisme de la méthode APW standard, où l'énergie E_l est constante, la méthode LAPW a permis de choisir des valeurs différentes du paramètre E_l suivant la valeur du moment angulaire, elle a ainsi éliminé le problème de l'asymptote qui apparaît dans la méthode APW.

10-2 -d) Détermination des potentiels

Kohn et Sham ont utilisé un potentiel composé d'un terme d'échange et de corrélation, et un autre coulombien $V_c(r)$.

- **Le potentiel coulombien**

Le potentiel coulombien $V_c(r)$ est la somme du potentiel de Hartree et du potentiel nucléaire. Ce potentiel est déterminé par l'équation de poisson à partir de la densité de charge comme suit :

$$\nabla^2 V_c(r) = 4\pi\rho(r) \quad (\text{II-63})$$

La résolution de cette équation se fait avec la méthode dite de la Pseudo-charge proposée par Hamann [49] et Weinert [50] (la procédure est illustrée sur la figure (II-4), basée sur deux observations :

- La densité de charge est continue, elle varie lentement dans la région interstitielle par contre sa variation est rapide dans la région sphérique.
- Le potentiel coulombien dans la région interstitielle dépend à la fois de la charge interstitielle et du multi-pôle de la charge à l'intérieur de la sphère.

L'intégration de l'équation de Poisson se fait dans l'espace réciproque et la densité de charge dans la région interstitielle est développée en série de Fourier.

$$\rho(r) = \sum_G \rho(G) e^{iG \cdot r} \quad (\text{II-64})$$

Les ondes planes $e^{iG \cdot r}$ sont exprimées en termes de fonctions de Bessel j_l

$$\int_0^R r^{l+2} j_l(Gr) dr = \begin{cases} \frac{R^{l+3} j_l(Gr)}{Gr} & G \neq 0 \\ \frac{R^3}{3} \delta_{l,0} & G = 0 \end{cases} \quad (\text{II-65})$$

$$e^{iG \cdot r} = 4\pi e^{iG \cdot r_\alpha} \sum_{lm} i^l j_l(|G||r - r_\alpha|) Y_{lm}^*(G) Y_{lm}(r - r_\alpha) \quad (\text{II-66})$$

où r est la coordonnée radiale, r_α la position de la sphère α de rayon R_α .

$$V_c(G) = \frac{4\pi\rho(G)}{G^2} \quad (\text{II-67})$$

Le potentiel interstitiel V_{PW} est donné par :

$$V_{PW} = \sum_{lm} V_{lm}^{PW}(r) Y_{lm}(r) = \sum_v V_v^{PW}(r) K_v(r) \quad (\text{II-68})$$

Soit :

$$K_v(r) = \sum_m C_{vm} Y_{lm}(r) \quad (\text{II-69})$$

Donc

$$V_v^{PW}(r) = \sum_{lm} C_{v,m} V_{lm}^{PW}(r) \quad (\text{II-70})$$

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

$$V_v(r) = V_{lm}^{PW}(r) \left[\frac{r}{R} \right]^l + \frac{4\pi}{2l+1} \left\{ \frac{1}{r^{l+1}} \int_0^r dr' r'^{l+2} \rho_v(r') + r^l \int_r^R dr' r'^{l-1} \rho_v(r') - \frac{r^l}{R^{2l+1}} \int_0^{Rr} dr' r'^{l+2} \rho_v(r') \right\} \quad (\text{II-71})$$

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

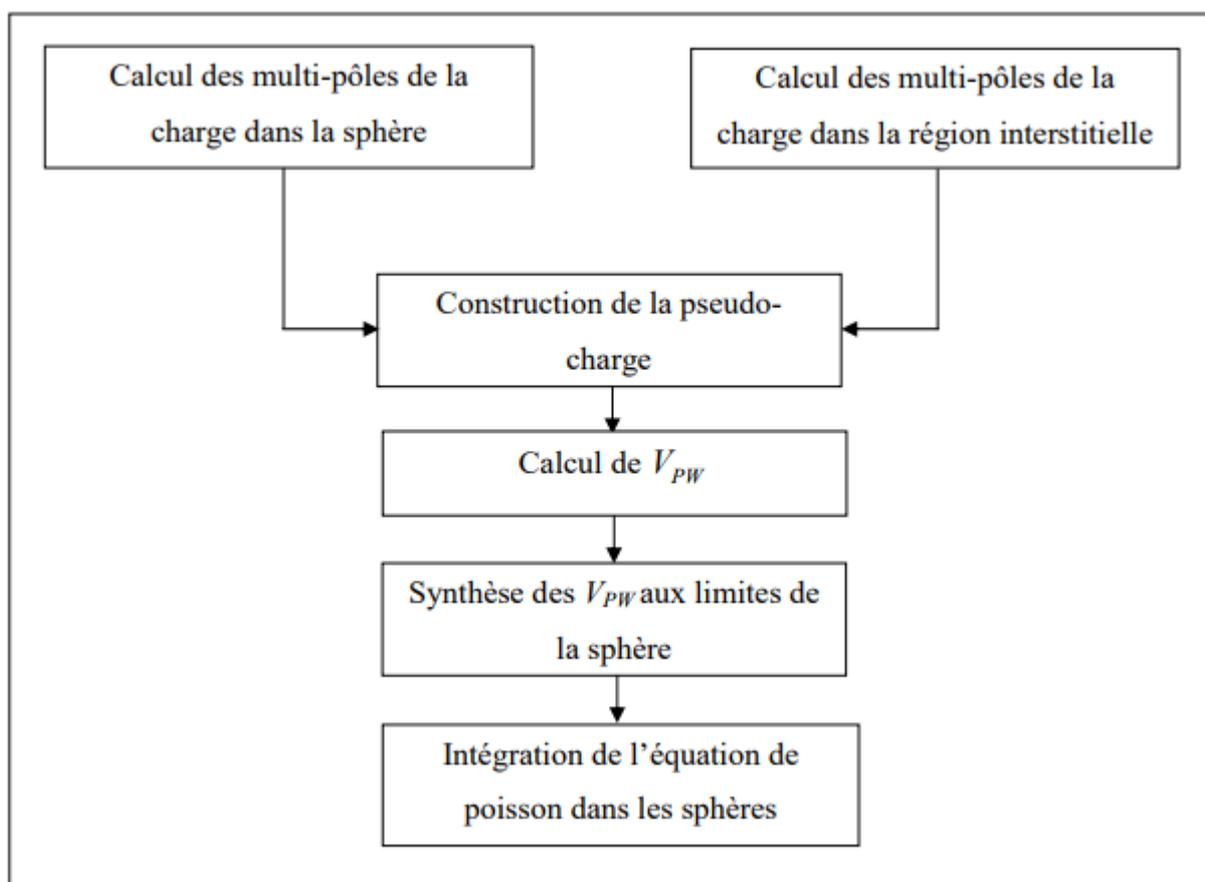


Figure II-4 : La résolution de l'équation de poisson par la méthode de la pseudo-charge.

- **Le potentiel d'échange et de corrélation**

Le potentiel d'échange et de corrélation traité par l'approximation de la densité locale (LDA) ou l'approximation du gradient généralisé (GGA) est non linéaire, de ce fait, il doit être

Chapitre II : Méthodes de calcul

calculé dans l'espace réel ou il est linéaire et diagonal. Le problème donc consiste à transformer la densité de charge dans l'espace réel, ce qui permet le calcul de V_{eff} qui contient le potentiel d'échange et de corrélation V_{xc} , puis on le transforme à nouveau dans la représentation LAPW (la procédure est illustrée sur la figure (II-5)).

La procédure qui doit être appliquée dans la région interstitielle consiste à utiliser la transformée de Fourier [51,52] pour obtenir directement la charge interstitielle dans l'espace réel.

Les coefficients des ondes planes sont construits à partir de la représentation en étoile de la charge interstitielle. Ensuite une transformation de Fourier rapide FFT est utilisée pour transformer ces valeurs dans la grille de l'espace réel. Le potentiel d'échange et de corrélation V_{xc} est calculé à chaque point de la maille. La transformée de Fourier rapide est utilisée par la suite pour transformer V_{xc} en une représentation d'ondes planes, pour laquelle les coefficients des étoiles sont obtenus.

Une procédure similaire est utilisée à l'intérieur de la sphère, sauf que les transformations sont différentes à cause des différentes représentations de ρ . Puisque la variation radiale est déjà sur la maille de l'espace réel et les transformations ne sont pas nécessaires pour ces coordonnées, alors le potentiel d'échange et de corrélation V_{xc} peut être calculé séparément pour chaque valeur de la grille radiale. Ainsi, les transformations sont intervenues entre la représentation en harmoniques du réseau et la maille de l'espace réel.

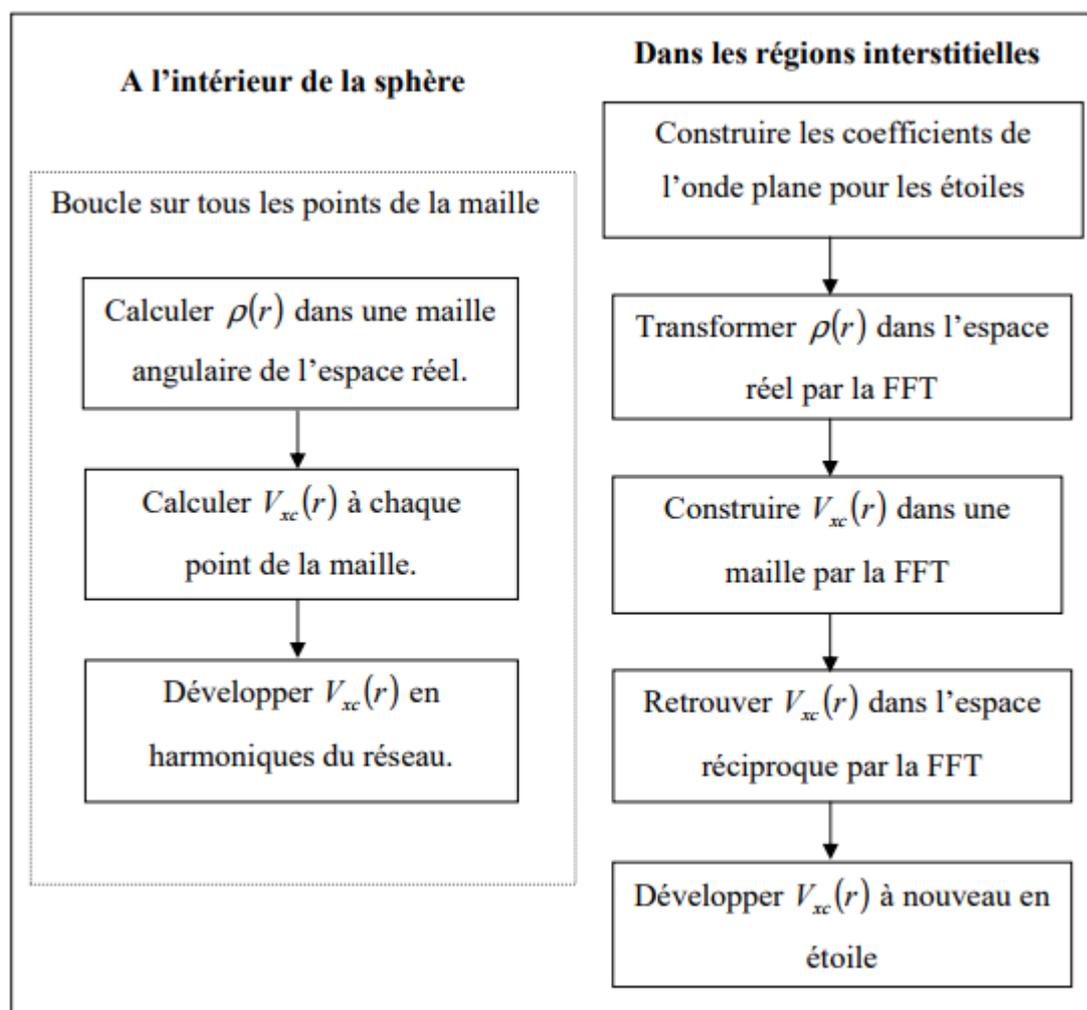


Figure II-5 : Calcul du potentiel d'échange et de corrélation.

10-2 -e) Les équations variationnelles (synthèse de l'hamiltonien et des matrices de chevauchement) :

Dans la méthode LAPW la résolution des équations de Khon-Sham se fait par la méthode variationnelle en utilisant la solution générale :

$$\psi = \sum_G C_G \phi_G(k_G) \quad (\text{II-72})$$

Les éléments de matrices $S_{GG'}$ et $H_{GG'}$ de l'équation séculaire :

$$H_{GG'} = ES_{GG'} \quad (\text{II-73})$$

sont donné par :

$$S_{GG'} = \langle \phi_G | \phi_{G'} \rangle \quad (\text{II-74})$$

$$H_{GG'} = \langle \phi_G | H | \phi_{G'} \rangle \quad (\text{II-75})$$

Ils sont décomposés en composés interstitiels et sphériques, le dernier est en plus décomposé en termes sphériques, énergie cinétique plus la partie $l = 0$ du potentiel, et non sphériques dans le cas de l'Hamiltonien.

$$S_{GG'} = \frac{1}{\Omega} \int_{\Omega} d^3r e^{i(G'-G)r} \Theta(r) + \sum_{\alpha} S_{\alpha}(G, G') \quad (\text{II-76})$$

Et

$$H_{GG'} = \frac{1}{\Omega} \int_{\Omega} d^3r \Theta(r) e^{-i(G+k)r} [T + V_{PW}] e^{i(G'+k)r} + \sum_{\alpha} [H_{\alpha}(G, G') + V_{\alpha}^{NS}(G, G')] \quad (\text{II-77})$$

T est l'énergie cinétique.

Les $S_{\alpha}(G, G')$ sont les contributions au chevauchement de la sphère α .

$H_{\alpha}(G, G')$ sont les contributions à l'Hamiltonien.

$V_{\alpha}^{NS}(G, G')$ sont les contributions pour le potentiel $l \neq 0$.

et $\Theta(r)$ est une fonction de pas définie comme étant nulle à l'intérieur de n'importe quelle sphère et égale à l'unité dans l'interstitiel.

10-2 -f) La contribution interstitielle

Le recouvrement dans l'espace interstitiel est représenté par $\delta_{GG'}$. V_{PW} est un potentiel local (diagonal dans l'espace réel), alors que la matrice T est diagonale dans l'espace des moments.

Chapitre II : Méthodes de calcul

En l'absence de la fonction échelon, $\Theta(r)$, le calcul de la contribution interstitielle serait immédiat. Ainsi l'opérateur $\Theta(r)$ joue un rôle essentiel dans le calcul de la composante interstitielle.

Initialement, puisque $\Theta(r)$ est diagonal dans l'espace réel, cet opérateur peut être multiplié par une autre fonction constante $f(r) = \Omega^{-1}$. L'élément de matrice résulte, dans ce cas, d'une intégration sur une partie du volume interstitiel. Cependant, cette multiplication pose le problème de la convergence en raison du grand nombre de points dans chaque maille. Ainsi, il est indispensable de multiplier $\Theta(r)$ par une fonction adéquate $f(r)$ définie par un développement en séries de Fourier avec $G = G_{\max}$:

$$\frac{1}{\Omega} \int_{\Omega} d^3r f(r) \Theta(r) = \sum_{G \leq G_{\max}} f(G) \Theta(-G) = \frac{1}{\Omega} \int_{\Omega} d^3r f(r) \tilde{\Theta}(r) \quad (\text{II-78})$$

tel que $\tilde{\Theta}(r = \Theta(r))$ pour tout $G \leq G_{\max}$.

Alors, un choix satisfaisant de la fonction $\tilde{\Theta}$ sera utilisé systématiquement à la place de Θ , consiste à construire $\tilde{\Theta}$ de façon à ce qu'elle soit analytique à G

$$\tilde{\Theta}(G) = \begin{cases} \delta_{G,0} - \sum_{\alpha} \frac{4\pi R_{\delta}^3}{\Omega} \frac{j_1(GR_{\alpha})}{GR_{\alpha}} e^{-G.r} & G \leq G_{\max} \\ 0 & G \geq G_{\max} \end{cases} \quad (\text{II-79})$$

La valeur de G_{\max} est deux fois la valeur du cutoff utilisée pour le calcul des fonctions de base. Ainsi, le recouvrement s'exprime par :

$$\frac{1}{\Omega} \int_{\Omega} d^3 r e^{i(G'-G)r} \Theta(r) = \tilde{\Theta}(G-G') \quad (\text{II-80})$$

On peut également utiliser une procédure analogue pour le calcul de l'hamiltonien.

$$\frac{1}{\Omega} \int_{\Omega} d^3 r e^{i(G'-G)r} V_{PW} \Theta(r) = \tilde{V}_{PW}(G-G') \quad (\text{II-81})$$

où \tilde{V}_{PW} est évalué dans l'espace des moments :

$$\tilde{V}_{PW}(G) = \sum_{G'} V_{PW}(G') \Theta(G-G') \quad (\text{II-82})$$

Puisque \tilde{V}_{PW} doit être calculé avec la même valeur du cutoff (G_{\max}) que celle prise pour $\tilde{\Theta}$. V_{PW} peut être évalué directement à partir des équations (II-79) et (II-82) à $2G_{\max}$.

La procédure pour calculer V_{PW} dans l'espace réel consiste, en pratique, à choisir une fonction $\tilde{\Theta}$ définie de la même façon que pour Θ , mais avec un cutoff plus grand ($2G_{\max}$) figure (II-6).

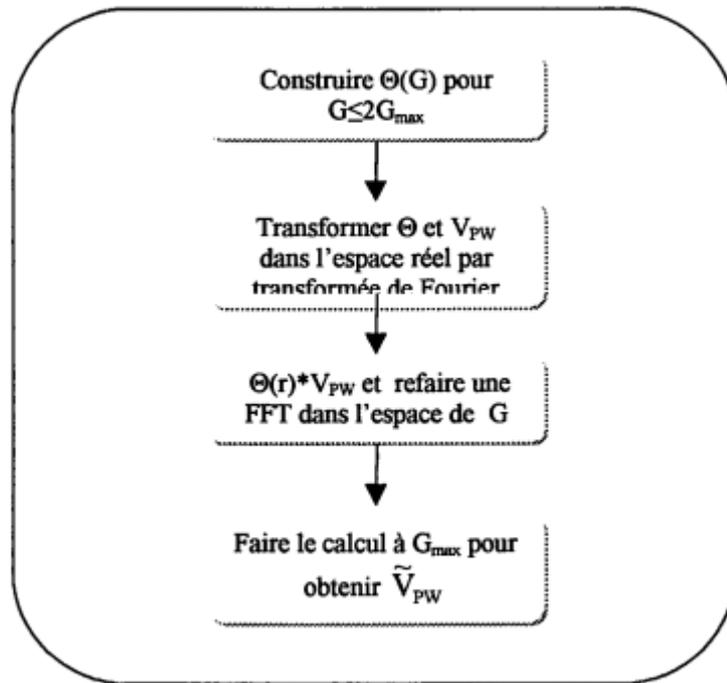


Figure II-6 : Calcul de V_{PW}

Le terme interstitiel restant représente la contribution de l'énergie cinétique à $H_{G,G'}$ qui est donnée en fonction de $\tilde{\Theta}$ par les relations :

$$\frac{1}{\Omega} \int_{\Omega} d^3r \Theta(r) e^{-i(G+k).r} (-\nabla^2) e^{i(G'+k).r} = (k+G')^2 \Theta(G-G') = (k+G')^2 \tilde{\Theta}(G-G') \quad (\text{II-83})$$

La dernière égalité provient de $G, G' \leq G_{\max}$ dans $H_{G,G'}$. En pratique, il est plus commode de remplacer $(k+G')(k+G)$ par $(k+G')^2$ pour avoir une forme hermitienne équivalente.

10-2 -g) Les termes sphériques

Les termes sphériques, $S_\alpha(G, G')$ et $H_\alpha(G, G')$ peuvent être évalués directement en utilisant les coefficients $a_{lm}(G)$ et $b_{lm}(G)$ avec les définitions de U_l et \dot{U}_l vues précédemment. De cette façon, l'intégration des termes cinétique et potentiel a été évitée. On utilise les conditions de normalisation et d'orthogonalité (a) et (b):

$$\int_0^{R_\alpha} r^2 U_l^2(r) dr = 1 \quad (\text{a})$$

$$\int_0^{R_\alpha} r^2 U_l(r) \dot{U}_l(r) dr = 0 \quad (\text{b})$$

$$S_\alpha(G, G') = \sum_{lm} \left[a_{lm}^{\alpha*}(G) a_{lm}^\alpha(G') + b_{lm}^{\alpha*}(G) b_{lm}^\alpha(G') \left\| \dot{U}_l^\alpha \right\|^2 \right] \quad (\text{II-84})$$

De même, on utilise (II-34) et (II-35),

$$H_\alpha(G, G') = \sum_{lm} \left\{ \left[a_{lm}^{\alpha*}(G) a_{lm}^\alpha(G') + b_{lm}^{\alpha*}(G) b_{lm}^\alpha(G') \left\| \dot{U}_l^\alpha \right\|^2 \right] E_l^\alpha + \left(\frac{1}{2} \right) \left[a_{lm}^{\alpha*}(G) b_{lm}^\alpha(G') + b_{lm}^{\alpha*}(G) a_{lm}^\alpha(G') \right] \right\} \quad (\text{II-85})$$

10-2 -h) Les éléments de matrice non-sphériques

Les composantes non-sphériques sont écrites sous la forme de trois intégrales relatives à des fonctions radiales :

$$I_{ll',v\alpha}^{UU} = \int_0^{R_\alpha} dr r^2 U_l(r) V_v(r) U_l(r) \quad (\text{II-86})$$

$$I_{ll',v\alpha}^{U\dot{U}} = \int_0^{R_\alpha} dr r^2 U_l(r) V_v(r) \dot{U}_{l'}(r) \quad (\text{II-87})$$

$$I_{ll',v\alpha}^{\dot{U}\dot{U}} = \int_0^{R_\alpha} dr r^2 \dot{U}_l(r) V_v(r) \dot{U}_{l'}(r) \quad (\text{II-88})$$

où le calcul pour les termes symétriques [(II-54) (II-55) (II-56) (II-57) et (II-58)] est effectué uniquement pour $l' \leq l$. La forme séculaire relativiste de l'intégrale se présente sous la même forme, mais elle exige l'utilisation des deux composantes des fonctions radiales g_l et f_l .

Par exemple,

$$I_{ll',v\alpha}^{U\dot{U}} = \int_0^{R_\alpha} dr r^2 [g_l(r)g_{l'}(r) + f_l(r)f_{l'}(r)] V_v(r) \quad (\text{II-89})$$

Dans ce cas, les éléments de matrice sont,

$$V_\alpha^{NS}(G, G') = \sum_{lm'l'm'} \sum_v \left[\begin{array}{l} a_{lm}^*(G) a_{l'm'}(G') I_{ll',v\alpha}^{U\dot{U}} + a_{lm}^*(G) b_{l'm'}(G') I_{ll',v\alpha}^{U\dot{U}} + \\ b_{lm}^*(G) a_{l'm'}(G') I_{ll',v\alpha}^{U\dot{U}} + b_{lm}^*(G) b_{l'm'}(G') I_{ll',v\alpha}^{\dot{U}\dot{U}} \end{array} \right] \int d^2\omega Y_{lm}^*(r) Y_{l'm'}(r) K_{v\alpha}(r) \quad (\text{II-90})$$

avec les coefficients $K_{v,\alpha}(r)$ donnés par :

$$K_{v,\alpha}(r - R_\alpha) = \sum_m C_{v,m}^\alpha Y_{lm}(r - R_\alpha) \quad (\text{II-91})$$

soit

$$\int d^2\omega Y_{lm}^*(r) Y_{l'm'}(r) = C_{v,m-m'}^\alpha G_{ll'l''mm'(m-m')} \quad (\text{II-92})$$

où les coefficients $G_{ll'l''mm'm''}$ ont pour expression :

$$G_{ll'l''mm'm''} = \int d^2r Y_{lm}^*(r) Y_{l'm'}(r) Y_{l''m''}(r) \quad (\text{II-93})$$

Ces coefficients sont différents de zéro, seulement si $m = m' + m''$ et si l, l' et l'' vérifient l'inégalité $l' - l'' \leq l \leq l' + l''$.

En outre, il est important de choisir soigneusement le cutoff du moment angulaire pour les fonctions augmentées. La meilleure solution pour le développement du potentiel est de choisir la plus petite valeur possible du cutoff de l'énergie cinétique figure (II-7).

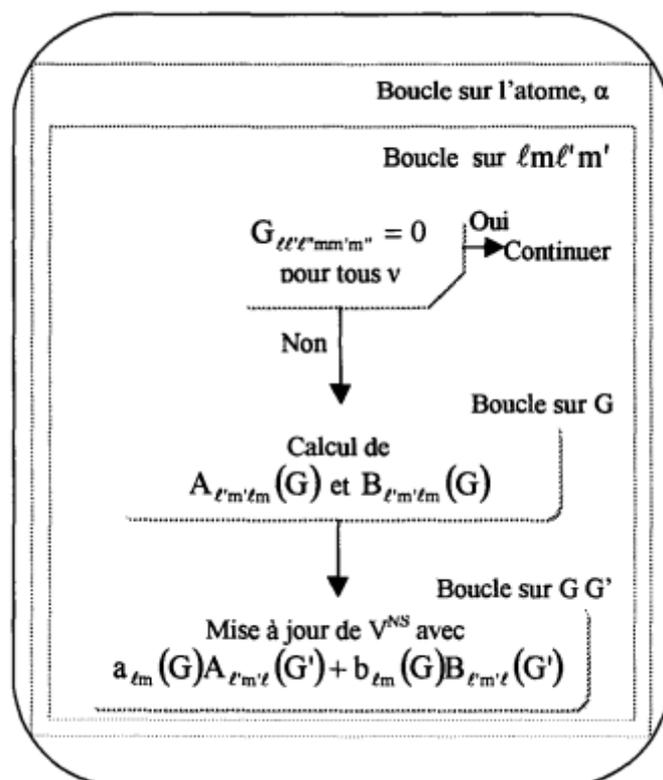


Figure II-7 : Calcul de la contribution non-sphérique à l'hamiltonien

10-2 -i) Les avantages de la méthode LAPW par rapport à la méthode APW

On peut les résumer en quelques points

- Dans la méthode LAPW, les énergies des bandes (au K-point donné) sont obtenues avec précision grâce à une seule diagonalisation. Alors que dans l'APW, il est nécessaire de calculer l'énergie pour chaque bande.
- Le problème d'asymptote (à la frontière de la sphère) ne se pose pas dans LAPW c.-à-d suite à l'introduction de la dérivée de la fonction radiale (la continuité) assure le non découplage des ondes planes et les orbitales locales ;
- Les fonctions de base de LAPW ont une grande flexibilité à l'intérieur des sphères, ce qui présente une conséquence de la liberté variationnelle au contraire de l'APW où le paramètre d'énergie est prié fixe au lieu d'être variationnel.
- Dans la méthode LAPW, le temps de calcul est considérablement réduit et la convergence rapidement atteinte.

10-2 -j) Amélioration de la méthode FP-LAPW

- **La méthode LAPW avec les orbitales locales (LAPW+LO)**

Les états de valence sont situés à l'extérieur de la sphère muffin-tin et participent à la liaison chimique. Par contre, les états de cœur sont complètement enfermés à l'intérieur de la sphère muffin-tin. Ils sont caractérisés par le fait qu'ils ne participent pas directement dans la liaison chimique. Mais à cause des hybridations électroniques, certains états appelés « semicœur » sont des états intermédiaires entre l'état de valence et l'état de cœur participent à la liaison mais avec une faible contribution.

La méthode FP-LAPW donne généralement des énergies de bande précises au voisinage des énergies de linéarisation E_l [46] et dans la plupart des matériaux, il suffit de choisir ces énergies au voisinage du centre des bandes. Afin d'améliorer la linéarisation et rendre possible le traitement des états de valence et de semi-cœur dans une seule fenêtre d'énergie, des orbitales dites locales (LO) sont ajoutées dans la base LAPW [53], et se composent d'une combinaison linéaire de deux fonctions radiales correspondant à deux énergies différentes et de la dérivée par rapport à l'énergie de l'une de ces deux fonctions. Une orbitale locale (LO) est définie par :

$$\phi_{lm}^{l,o}(r) = \begin{cases} \left(A_{lm}^{l,o} U_l(r, E_{1,l}) + B_{lm}^{l,o} U_l(r, E_{1,l}) + C_{lm}^{l,o} U_l(r, E_{2,l}) \right) Y_{lm}(r) & r \in I \\ 0 & r \in I \end{cases} \quad (\text{II-94})$$

où : $C_{lm}^{l,o}$: sont des coefficients possédant la même nature des coefficients $A_{lm}^{l,o}$ et $B_{lm}^{l,o}$.

Une orbitale locale est définie pour un atome donné pour chaque l et m . Elle est appelée locale car elle est nulle partout sauf dans la sphère muffin-tin à laquelle se rapporte. Ces orbitales locales sont alors ajoutées à la base LAPW. Donc l'addition des orbitales locales augmente la taille de la base LAPW.

- **La méthode APW+lo**

Le problème de la méthode APW est la dépendance en énergie des fonctions de base. Cette dépendance est écartée dans la méthode LAPW+LO, mais au prix de l'utilisation d'une base légèrement plus grande, ceci impose des limitations aux méthodes APW et LAPW+LO.

Récemment, une méthode proposée par Sjöstedt et al. [54], appelée la méthode APW+lo, et correspond à une base indépendante de l'énergie et a toujours la même taille que celui de la méthode APW. Cette méthode combine les avantages de la méthode APW et ceux de la méthode LAPW+LO. La base APW+lo contient des deux types de fonctions d'ondes. Le premier étant les ondes planes augmentées APW, avec un ensemble d'énergie E_l fixées :

$$\phi(r) = \begin{cases} \sum_{lm} A_{lm} U_l(r, E_{1,l}) Y_{lm}(r) & r \in I \\ \frac{1}{\Omega^{1/2}} \sum_G C_G e^{i(G+K)r} & r \in II \end{cases} \quad (\text{II-95})$$

L'utilisation d'une base d'énergies fixées ne permet pas une bonne description des fonctions propres, on y ajoute alors un deuxième type de fonctions, appelé : orbitales locales « lo », qui permettent d'assurer une flexibilité variationnelle au niveau des fonctions de base radiales.

Le deuxième type de fonctions (lo) sont différentes de celles de la méthode LAPW+LO, définie par :

$$\phi(r) = \begin{cases} (A_{lm}^{lo} U_l(r, E_{1,l}) + B_{lm}^{lo} U(r, E_{1,l})) Y_{lm}(r) & r \in I \\ 0 & r \in II \end{cases} \quad (\text{II-96})$$

Les coefficients A_{lm}^{lo} et B_{lm}^{lo} sont déterminés par normalisations, et en considérant que l'orbitale locale ait une valeur zéro à la limite de la sphère muffin-tin (mais sa dérivée est non nulle).

Cette base donne des résultats aussi satisfaisants que ceux de la méthode LAPW+LO, tout en permettant de réduire le produit $R_{min} \times K_{max}$.

10-2 -k) Le code Wien2K

La méthode FP-LAPW a été implémentée dans le code WIEN, un ensemble de programmes élaborés par Blaha, Schwarz et leurs collaborateurs [55]. Ce code a permis de traiter avec succès les systèmes supraconducteurs à hautes températures [56], les minéraux [57], les surfaces des métaux de transition [58], les oxydes non ferromagnétiques [59], les molécules ainsi que le gradient du champ électrique [60].

Il existe plusieurs versions du code WIEN dont le WIEN97 [61], qui a été par la suite amélioré pour donner le WIEN2k [62]. L'organigramme de celui ci est représenté schématiquement dans la figure (4). Les différents programmes indépendants que comprend

le code WIEN sont liés par le C-SHELL SCRIPT. Ils peuvent être exécutés en utilisant soit une architecture séquentielle ou parallèle. La procédure de calcul passe par trois étapes :

1. L'initialisation : elle consiste à construire la configuration spatiale (géométrie), les opérations de symétrie, les densités de départ, le nombre de points spéciaux nécessaires à l'intégration dans la zone irréductible de Brillouin...etc. Toutes ces opérations sont effectuées grâce à une série de programmes auxiliaires qui génèrent :

NN : un sous-programme permettant de vérifier les distance entre plus proches voisins et les positions équivalentes (le non chevauchement des sphères) ainsi que de déterminer le rayon atomique de la sphère.

LSTART : il permet de générer les densités atomiques ; il détermine aussi comment les différentes orbitales atomiques sont traitées dans le calcul de la structure de bande.

SYMMETRY : il permet de générer les opérations de symétrie du groupe spatial et de déterminer le groupe ponctuel des sites atomiques individuels.

KGEN : il génère le nombre de points k dans la zone de Brillouin.

DSART : il génère une densité de départ pour le cycle auto-cohérent (le cycle SCF) par la superposition des densités atomiques générées dans LSTART.

2. Calcul auto-cohérent (ou self-consistant) : dans cette étape, les énergies et la densité électronique de l'état fondamental sont calculées selon un critère de convergence (énergie, densité de charge, force). Les sous programmes utilisés sont :

LAPW0 : il génère le potentiel de Poisson pour le calcul de la densité.

LAPW1 : il permet de calculer les bandes de valence, les valeurs propres et les vecteurs propres.

LAPW2 : il calcule les densités de valence pour les vecteurs propres.

LCORE : il calcule les états et les densités de cœur.

MIXER : il effectue le mélange des densités d'entrée et de sortie (de départ, de valence et de cœur).

3. - Détermination des propriétés : une fois le calcul auto-cohérent achevé, les propriétés de l'état fondamental (densité de charges, structure de bandes, propriétés optiques... etc.) sont alors déterminées.

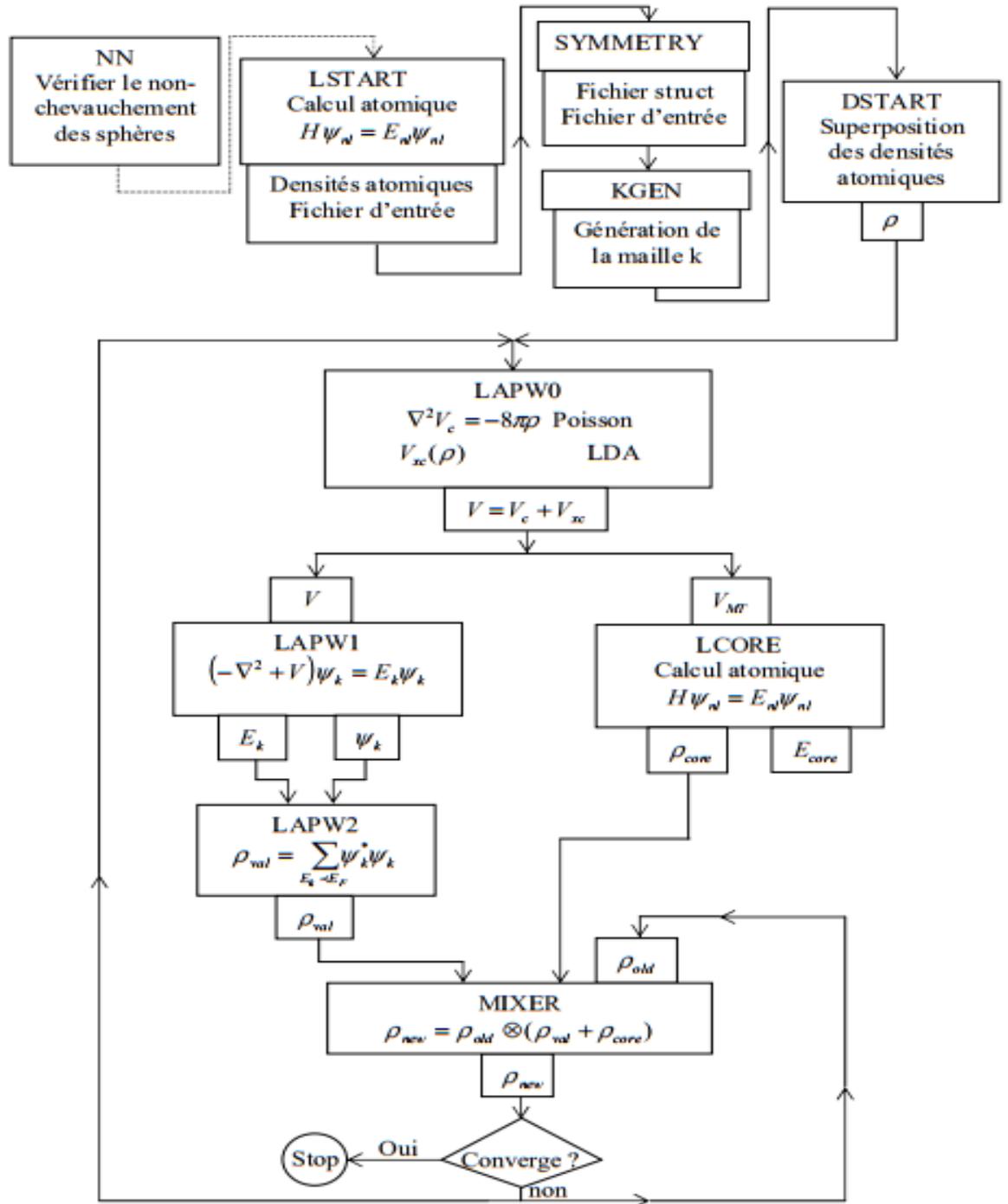


Figure II-8: Schéma du code WIEN2k.

References:

- [1]. Density functional theory: an approach to the quantum many-body problem EKV Gross, RM Dreizler - 1990 - Springer, Berlin
- [2]. R. G. Parr, W. Yang, Density-Functional Theory of Atoms and Molecules, Oxford University Press, Oxford, 1989.
- [3]. W. Kohn, Rev. Mod. Phys. 71 (1999) 12531266.
- [4]. Frank Jensen, Introduction to Computational Chemistry 2nd ed, Wiley (2007).
- [5]. J.M. Thijssen, Delft University of Technology, Computational Physics, Cambridge University press (1999).
- [6] . C.J.Cramer, "Essentials of Computational Chemistry Theories and Models (England: John Wiley & Sons Ltd, 2004).
- [7]. D. R. Hartree, Proc. Cambridge Philos. Soc. 24: 89 (1928).
- [8] . M. MA, 1984. G. Silk : Ultrasonic transducers for nondestructive testing. Adam Hilger Ltd., Accord,
- [9] . V. Fock, Z. Phys. 61, 126(1930); 62, 795 (1930)..
- [10].Charlotte Froese Fischer, « General Hartree-Fock program », Computer Physics Communications, vol. 43, no 3, 1er février 1987, p. 355–365
- [10] . Walter Kohn, Electronic Structure of Matter, Wave functions and Density Functionals, Nobel Lecture (January 28, 1999).
- [11] V.A. Fock, Z. Phys. 15, 126 (1930).
- [12] V. Fock, Z. Phys. 61, 126(1930); 62, 795 (1930).
- [13] J.C Slater, Phys. Rev, 34, 1293 (1929); 38, 38, (1931).
- [14] J.C Slater, Phys. Rev, 51, 846 (1937).
- [15].P. Hohenberg and W. Kohn, Physical Review B, Vol. 136, 1964, pp. 864-871. doi:10.1103/PhysRev.136.B864.

- [16] W. Kohn, Rev. Mod. Phys. 71 (1999) 12531266
- [17] J. Callaway and N. H. March. Density functional methods: theory and applications. Solid State Physics, 38:135-221, (1984).
- [18]. W. Kohn et L. J. Sham, Phys. Rev. A 137, 1697 (1965).
- [19]. J. Harris et R. O. Jones, J. Phys. F 4, 1170 (1974).
- [20]. O. Gunnarson et B. I. Lundqvist, Phys. Rev. B 13, 4274 (1976).
- [21] J. P. Perdew, K. Burke, and M. Ernzerhof, Phys. Rev. Lett. 77 (1996) 3865.
- [23] D. M. Ceperley, B. J. Alder, "Ground state of the electron gas by a stochastic method", Phys Rev. Lett., 45, 566-569 (1980).
- [24] S. J. Vosko, L. Wilk, M. Nusair, "Accurate spin-dependent electron liquid correlation energies for local spin density calculations: A critical analysis", Can. J. Phys. 58, 1200- 1211 (1980).
- [25] J. P. Perdew, A. Zunger, "Self-interaction correction to density-functional approximations for many-electron systems", Phys. Rev. B 23, 5048-5079 (1981).
- [26] J. P. Perdew, J. A. Chevary, S. H. Vosko, K. A. Jackson, M. R. Pederson, D. J. Singh, C. Fiolhais, "Atoms, molecules, solids, and surfaces: Applications of the generalized gradient approximation for exchange and correlation", Phys. Rev. B 46, 6671-6687 (1992).
- [27] R. O. Jones and O. Gunnarsson, Reviews of Modern Physics 61, 689 (1989).
- [28] J. Kübler and V. Eyert, Electronic structure calculations dans: Electronic and Magnetic Properties of Metals and Ceramics (K. H. J. Buschow (VCH Verlagsgesellschaft), Weinheim, 1992).
- [29] J. P. Perdew, Y. Wang, "Accurate and simple analytic representation of the electron-gas correlation energy", Phys. Rev. B 45, 13244-13249 (1992).
- [30] B. Hammer, L. B. Hansen, J. K. Norskov, "Improved adsorption energetics within density-functional theory using revised Perdew-Burke-Ernzerhof functionals", Phys. Rev. B 59, 7413-7421 (1999).

- [31] J. P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof, "Generalized Gradient Approximation Made Simple", *Phys. Rev. Lett.* 77, 3865-3868 (1996).
- [32] G. Garcia, C. Elsässer, S. Louie, and M. Cohen, *Phys. Rev. B* 46, 9829 (1992).
- [33] A. Zupan, P. Blaha, K. Schwartz, and J. P. Perdew, *Phys. Rev. B* 58, 11266 (1998).
- [34] L. H. Thomas, *Proc. Cambridge Philos. Soc.*, 23:542 (1928).
- [35] F. Bloch, *Z. Phys.* 52, 555 (1928).
- [36] J.C. Slater, « *Quantum Theory of Molecules and Solids* », V2, Ch. 8 (1965).
- [37] C. Herring, *Phys. Rev.* 57, 1169 (1940).
- [38] J.C. Slater, *Phys. Rev.* 51, 846 (1937).
- [39] J. Koringa, *Physica* 13, 392 (1947).
- [40] F.S. Ham, B. Segall, *Phys. Rev.* 124, 1786 (1961).
- [41] O.K. Andersen, *Phys. Rev. B* 12, 3060 (1975).
- [42] J.C. Slater, *Phys. Rev.* 51, 846 (1937).
- [43] O.K. Andersen, *Phys. Rev. B* 12, 3060 (1975).
- [44] D.D. Koelling and G.O. Arbman, *J. Phys. F* 5,2041 (1975).
- [45] T. Takeda and J. Kubler, *J. Phys. F* 5, 661 (1979).
- [46] D. Singh, *Phys. Rev. B* 43,6388 (1991).
- [47] P. Novak, "Calculation of spin-orbit coupling". Institute of Physics, Cukrovarnick 10, 16253 Praha 6, Czech Republic.
- [48] D.D. Koelling and B. Harmon, *J. Phys. C* 10, 3107 (1977).
- [49] D.R. Hamann, *Phys. Rev. Lett.* 42, 662 (1979).
- [50] M. Weinert, *J. Math. Phys.* 22, 2433 (1981).
- [51] R.C. Singleton, *IEEE Trans, Audio Electroacoust.* AU. 17, AU. 17, (1969).

- [52] A.D. McLaren, *Math. Comp.* 17, 361 (1963).
- [53] D.J. Singh Krakauer, *Phys. Rev. B* 43, 1441 (1991).
- [54] E. Sjöstedt, L. Nordström et D.J. Singh, *Solid State Commun.* 114, 15 (2000).
- [55] P. Blaha, K. Schwarz and R. Augustyn, *Computer Code WIEN93*, Technical University
- [56] K. Schwarz, C. Ambrosch-Draxl and P. Blaha, “Charge distribution and electric-field gradients in YBaCuO”, *Phys. Rev. B*, 42, 2051 (1990).
- [57] B. Winkler, P. Blaha and K. Schwarz, “Ab initio calculation of electric-field-gradient tensors of forsterite“, *Am. Mineralogist*, 81, 545 (1996).
- [58] B. Kohler, P. Ruggerone, S. Wilke and M. Scheffler, “Frustrated H-induced instability of Mo (110)”, *Phys. Rev. Lett.*, 74, 1387 (1995).
- [59] X. G. Wang, W. Weiss, Sh. K. Shaikhutdinov, M. Ritter, M. Petersen, F. Wagner, R. Schlögl and M. Scheffler, “The hematite (α -Fe₂O₃) (0001) surface: Evidence for domains of Distinct chemistry”, *Phys. Rev. Lett.*, 81, 1038 (1998).
- [60] P. Dufek, P. Blaha and K. Schwarz, “Determination of the nuclear quadrupole moment of ⁵⁷Fe“, *Phys. Rev. Lett.*, 75, 3545 (1995).
- [61] P. Blaha, K. Schwarz, P. Dufek and J. Luitz, *WIEN97*, Technical University, Vienna, (1997).
- [62] P. Blaha, K. Schwarz, G.K.H. Madsen, D. Kvasnicka and J. Luitz, *WIEN2k*, an Augmented Plane Wave + Local Orbitals Program for Calculating Crystal Properties, Karlheinz Schwarz, Techn. University at Wien, Austria, ISBN 3 - 9501031-1-2 (2001).

Chapitre III :
Résultats et discussion

III) Chapitre III : Résultats et discussion

1) Matériaux étudiés et détails de calcul

1-1) Structure pérovskite et matériaux étudiés

Les structures cristallines de type pérovskite sont extrêmement importantes dans de nombreux domaines de la physique: on pense que les pérovskites sont le type minéral le plus abondant de la terre; c'est la forme dominante de matériaux ferroélectriques importants sur le plan scientifique et technologique; et c'est une caractéristique commune des oxydes supraconducteurs à haute température récemment découverts.

la structure cristalline de la pérovskite cubique simple ABX_3 est constituée d'octaédre BX_6 avec des atomes X qui sont considérés comme étant les atomes de liaison entre les octaédres et le cation A qui occupe le site de coordination. la figure III-1 représente cette structure et ses différentes projections

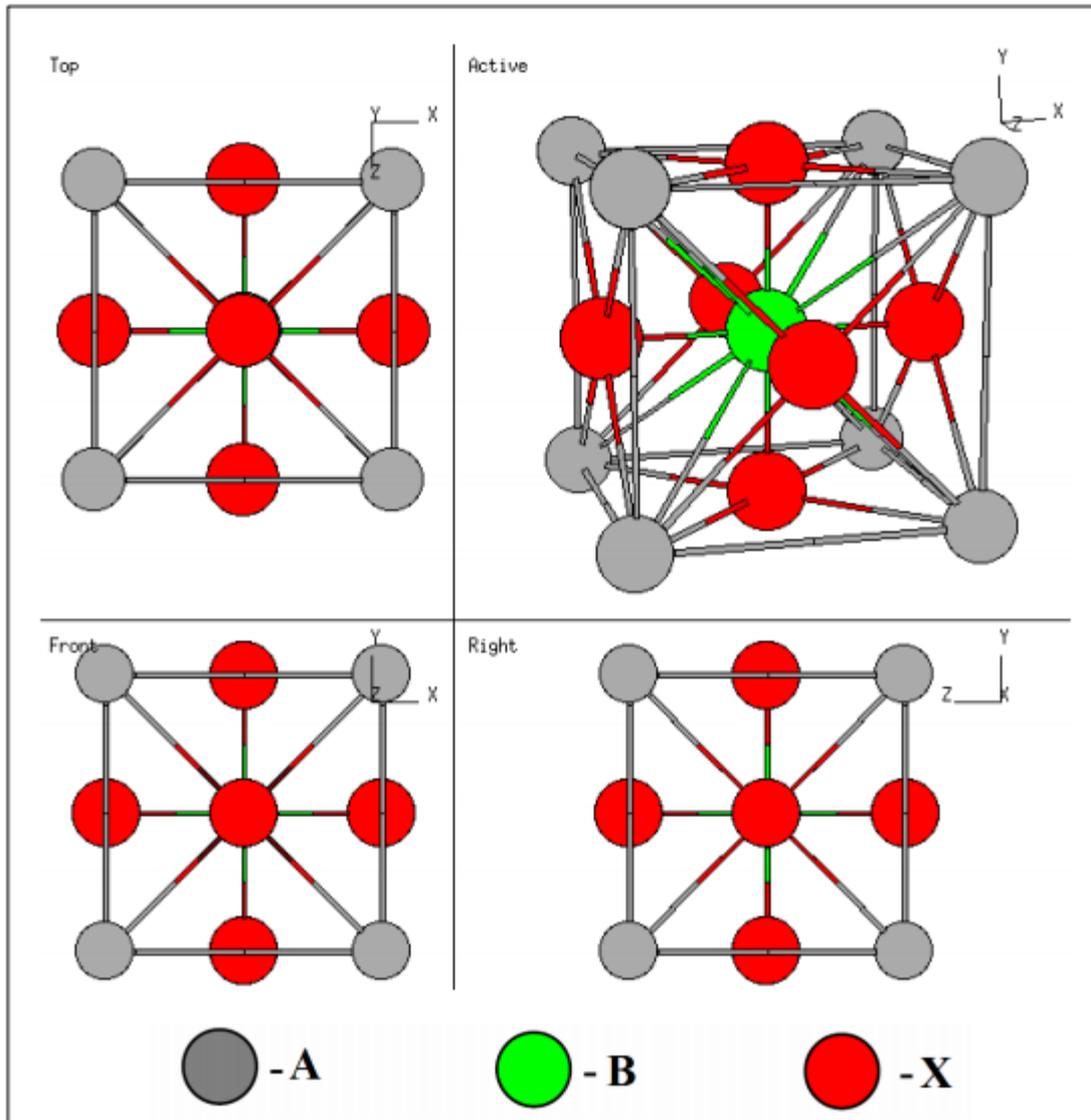


Figure III-1 : Réseau cristallin de la structure pérovskite idéale et ses projections selon différents axes.

La structure fluoropérovskite de formule ABF_3 est l'une des structures communes de la pérovskite. Les éléments A et B sont des métaux alcalins et des métaux alcalino-terreux, respectivement. Le fluor a l'électronégativité la plus élevée de tous les éléments, et peut se combiner avec des métaux pour former des fluorures avec une stabilité chimique élevée, en particulier pour les métaux alcalins à faible électronégativité et les métaux alcalino-terreux. Au cours des dernières années, on a accordé beaucoup d'attention aux fluorures métalliques complexes en raison de leurs propriétés physiques particulières, telles que les propriétés

Chapitre III : Résultats et discussion

ferromagnétiques, [1] comportement isolant non magnétique, [2] caractéristiques piézoélectriques, [3] et propriétés de photoluminescence [4]. Parmi ces fluorures métalliques complexes importants, les fluorures de métaux alcalins et alcalino-terreux sont particulièrement intéressants en raison de leurs applications dans les cristaux optiques UV-Deep UV, tels que KMgF_3 , [5] NaSrF_3 , NaBaF_3 , LiBaF_3 , [6] et ainsi de suite, qui peut être fait dans des fenêtres optiques, des prismes et des lentilles à haute transparence et à faible perte. Alors que les cristaux existants ne peuvent pas répondre à tous les besoins d'application dans les bandes UV-Deep UV. Par conséquent, il est important de rechercher de nouveaux fluorures utilisés pour les matériaux optiques UV-Deep UV.

Alors que les perovskites à base d'halogénures forment une classe intéressante de matériaux, avec de nombreuses instabilités structurales, jusqu'à présent, il a été prédit que seul un NaCaF_3 aurait un état fondamental ferroélectrique [7]. Les résultats des calculs ultérieurs [8] et le manque de succès dans la formation expérimentale de ce composé, indiquent que les composants NaF et CaF_2 ont une énergie suffisamment faible pour interdire la formation de composés par des méthodes standard. La fabrication de nouveaux ferroélectriques à base d'halogénure est d'un intérêt scientifique général car ils sont rares et peuvent être souhaitables pour certaines applications technologiques. L'intérêt pour les composés appartenant à cette famille de structures cristallines provient de la grande variété, toujours surprenante, de propriétés exposées et de la possibilité de loger la quasi-totalité des éléments du système périodique. Les différents degrés de distorsion dans ABX_3 [9] peuvent modifier la symétrie perovskite de cubique idéal à rhomboédrique et hexagonale [10]. Sous la forme idéale ABX_3 , le cation A est divalent, le cation B est tétravalent et X est souvent l'oxygène mais aussi d'autres ions importants tels que F^- et Cl^- sont possibles.

Le but de ce document est de fournir une contribution aux propriétés structurales, électroniques et thermiques de NaCaF_3 et NaSrF_3 principalement réalisées en utilisant la méthode des ondes planes augmentées linéarisées (FP-LAPW).

1-2) Détails de calcul

Tous les calculs présentés ici ont été réalisés en utilisant la méthode d'onde plane augmentée linéarisée (FP-LAPW) [11] basée sur la théorie fonctionnelle de la densité DFT [12,13] et implémentée dans le code du paquet wien2K [14].

Le potentiel d'échange-corrélation électronique a été calculé en utilisant l'approximation de gradient général (GGA) dans Perdew-Burke-Ernzerhof [15], et l'approximation de densité locale (LDA) de Perdew Wang [16]. Dans cette méthode, l'espace est divisé en sphères muffin-tin (MT) non chevauchantes séparées par une région interstitielle. La région des sphères atomiques non chevauchantes (centrées sur les sites atomiques) est traitée comme une combinaison linéaire de fonctions radiales par rapport aux harmoniques sphériques, tandis que dans la région interstitielle une expansion d'onde plane est utilisée. Pour cela, un degré satisfaisant de convergence a été atteint en considérant un nombre de fonctions de base FP-LAPW jusqu'à $RMTK_{max}$ égal à 8 (où RMT est le rayon minimum des sphères muffin-tin et K_{max} donne la magnitude du plus grand vecteur k dans l'expansion d'onde plane). Le potentiel et la densité de charge ont été étendus à Fourier jusqu'à $G_{max} = 12$ (a.u.)⁻¹. Les harmoniques sphériques à l'intérieur des sphères muffin-tin sont étendues jusqu'à $l_{max} = 10$ dans leur coin réductible de la première zone Brillouin (IBZ) en utilisant la méthode du tétraèdre et la taille du maillage a été fixée à $17 \times 17 \times 17$ points [17].

Les calculs auto-cohérents sont considérés comme convergés lorsque l'énergie totale est stable à moins de 0,1 mRy.

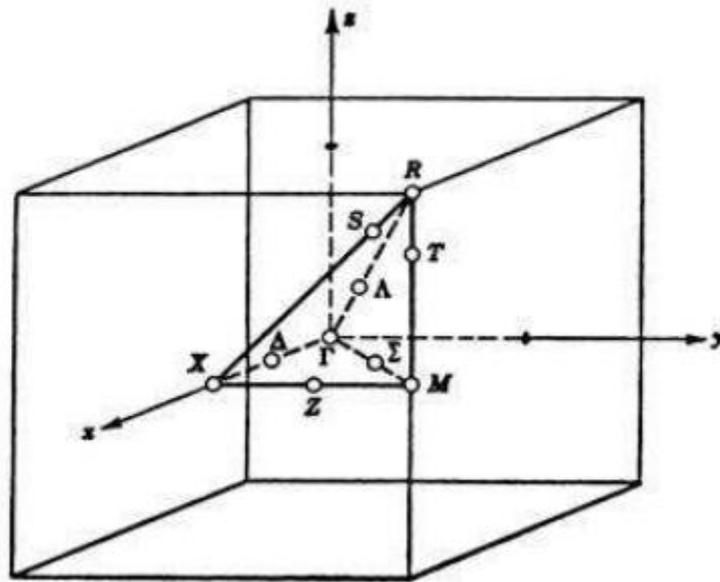


Figure III-2 : La première zone de Brillouin d'un réseau cubique simple.

Le modèle de Debye quasi-harmonique est utilisé pour calculer l'EOS et les propriétés thermodynamiques qui sont construites à partir de l'énergie libre de Helmholtz à la température inférieure au point de fusion dans l'approximation quasi-harmonique. Cette méthode est bien établie et de nombreux articles ont été publiés ces dernières années [18-19]. Le module de masse B peut être étudié sous différentes pressions et températures en utilisant le modèle quasi-harmonique de Debye. La fonction de Gibbs hors équilibre de la phase cristalline peut s'écrire [20].

$$G^*(V; P, T) = E(V) + pV + Vib(V; T) \quad (\text{III-1})$$

Le deuxième terme pV correspond à la condition de pression hydrostatique constante. Le troisième terme A_{vib} est l'énergie libre vibratoire de Helmholtz, qui peut être écrite comme [21-22].

$$A_{vib}(\theta_D; T) = nkT \left[\frac{9}{8} \frac{\theta_D}{T} 3 \ln(1 - e^{-\theta_D/T}) - D(\theta_D/T) \right] \quad (\text{III-2})$$

où θ_D est la température de Debye, $D(\theta_D/T)$ représente l'intégrale de Debye, n est le nombre d'atomes par unité de formule. En résolvant l'équation

$$\left(\frac{\theta G^*(V; p, T)}{\theta V} \right)_{p, T} = 0 \quad (\text{III-3})$$

on pourrait obtenir le module de masse isotherme B

$$B_T(P, T) = -V \left(\frac{\theta p}{\theta V} \right)_T = V \left(\frac{\theta^2 G^*(V; p, T)}{\theta V^2} \right)_{p, T} \quad (\text{III-4})$$

Selon le modèle de Debye quasi-harmonique, la capacité calorifique C_v et la dilatation thermique α peuvent être obtenues par

$$C_v = 3nk \left[4D(\theta_D/T) - \frac{3\theta_D/T}{e^{\theta_D/T} - 1} \right] \quad (\text{III-5})$$

$$\alpha = \frac{\gamma C_v}{B_T V} \quad (\text{III-6})$$

Où γ est le paramètre Grüneisen. Pour plus de détails voir les références. [23-24]. En

utilisant la méthode ci-dessus, nous pouvons obtenir avec succès les propriétés thermodynamiques de NaCaF_3 et NaSrF_3 .

2) Propriétés structurales

l'étape première et Essentiel dans nos calcul est La détermination des propriétés structurales de l'équilibre statique, tel que le paramètre de réseau a , le module de compressibilité B , et sa dérivée par rapport à la pression B' , nous avons réalisé un calcul de l'énergie totale pour plusieurs paramètres du réseau " a " au voisinage du paramètre expérimental a_{exp} pour trouver ces propriétés.

le minimum de la courbe d'énergie totale E_{tot} en fonction du volume donne Le paramètre du réseau d'équilibre a .

Le module de compressibilité B et sa dérivée B' sont définis en utilisant l'équation d'état de Murnaghan[25].

$$E(V) = E_0 + \frac{B_0}{B'(B' - 1)} \left[V \left(\frac{V_0}{V} \right)^{B'} - V_0 \right] + \frac{B_0}{B'} (V - V_0) \quad (\text{III-7})$$

Ou

E_0 représente l'énergie d'équilibre

V_0 le volume d'équilibre

B le module de compressibilité

B' la dérivée du module de compressibilité par rapport à la pression.

$$B = V \frac{\partial^2 E_{tot}}{\partial V^2} \quad (\text{III-8})$$

Les composés fluoro-pérovskites NaCaF_3 et NaSrF_3 ont une structure cristalline cubique simple avec les positions atomiques suivantes :

les atomes de sodium (Na) occupent les sommets de cube $(0, 0, 0)a$, le calcium (Ca) et le Strontium (Sr) le centre $(1/2, 1/2, 1/2)a$ et les atomes du fluor (F) les centres des faces du cube $(0, 1/2, 1/2)a$, $(1/2, 0, 1/2)a$ et $(1/2, 1/2, 0)a$. La figure III-3 ci-dessous représente la structure cristalline du composé NaCaF_3 .

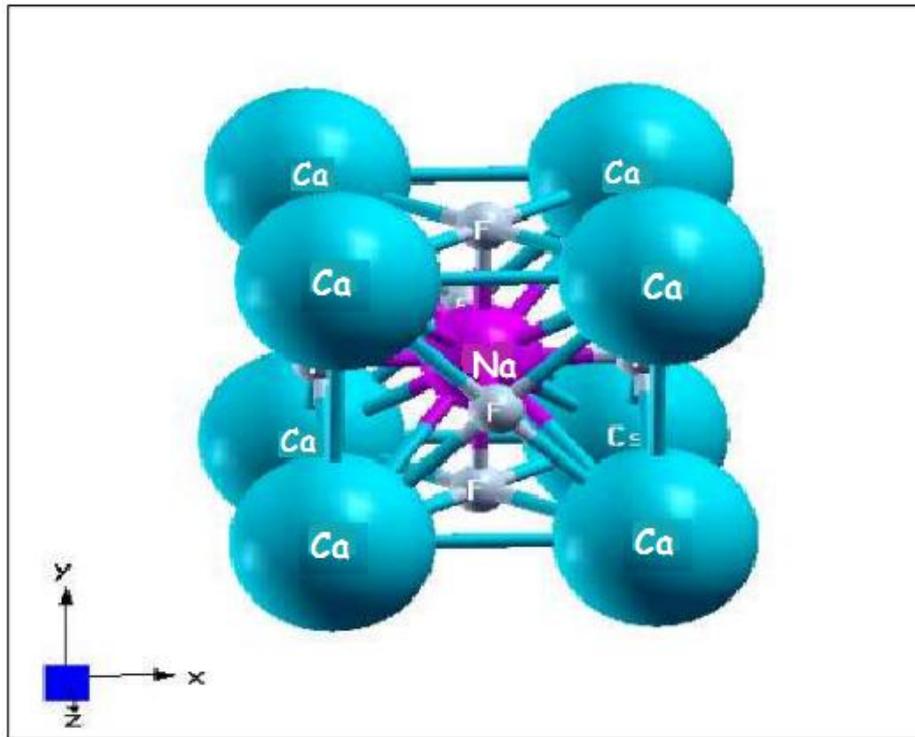


Figure III-3 : La structure cristalline du composé NaCaF_3 .

Chapitre III : Résultats et discussion

Les figures III-4 et III-5 montrent la variation de l'énergie totale en fonction du volume des composés NaXF_3 ($X=\text{Ca}, \text{Sr}$).

Le paramètre du réseau d'équilibre a , le module de compressibilité B et sa dérivée par rapport à la pression B' ont été calculés par LDA et GGA pour ces deux matériaux et sont indiqués dans le tableau III-1 ou nous avons réunis d'autres calculs théoriques.

Par l'ajustement des courbes des énergies en fonction du volume nous avons obtenus Les constantes de réseau à l'équilibre à l'aide de l'équation de Murnaghan qui sont de 4,35 et 4,64 Å pour NaCaF_3 et NaSrF_3 respectivement.

Nous avons aussi obtenus les valeurs du module de compressibilité qui sont 59.37 et 47,50 GPa pour NaCaF_3 et NaSrF_3 respectivement et leurs dérivés par rapport à la pression B' qui sont 4.66 et 4.32.

Comme nous pouvons le voir les constantes de réseau calculées concordent bien avec les observations. Les écarts sont inférieurs à 10%. Nous pouvons également voir que les résultats calculés de NaCaF_3 ont des valeurs de constantes de réseau plus petites que celles de NaSrF_3 . Le module de masse est une mesure de la rigidité du cristal (où la rigidité d'un matériau est une mesure de sa résistance à tout changement de sa forme permanente).

Ainsi, nous pouvons dire que NaCaF_3 est plus rigide que NaSrF_3 en raison du fait que le module de masse de NaCaF_3 est plus élevé que NaSrF_3 .

Tableau III-1: Constante de réseau calculée (a), module de masse (B), et sa dérivée par rapport à la pression (B') pour les composés de fluoroperovskite NaCaF_3 et NaSrF_3 . Les résultats sont comparés avec les travaux théoriques précédents.

Chapitre III : Résultats et discussion

		Travail présent		autres travaux théoriques	
		LDA	GGA		
<i>NaCaF₃</i>	a(Å)	4.30	4.35	4.46 ^a	4.438 ^b 4.378 ^c 4.316 ^{c'}
	B (Gpa)	63.24	59.37	43.98 ^{a'}	47.363 ^{b'} 51.884 ^{b''}
	B'	4.48	4.66	4.381 ^{b'''}	4.465 ^{b''''}
<i>NaSrF₃</i>	a(Å)	4.60	4.64	4.44 ^a	
	B (Gpa)	49.31	47.50	27.57 ^{a'}	
	B'	4.40	4.32		

^a Ref. [26]

^b Ref. [27]

^{b',b''} Ref. [28]

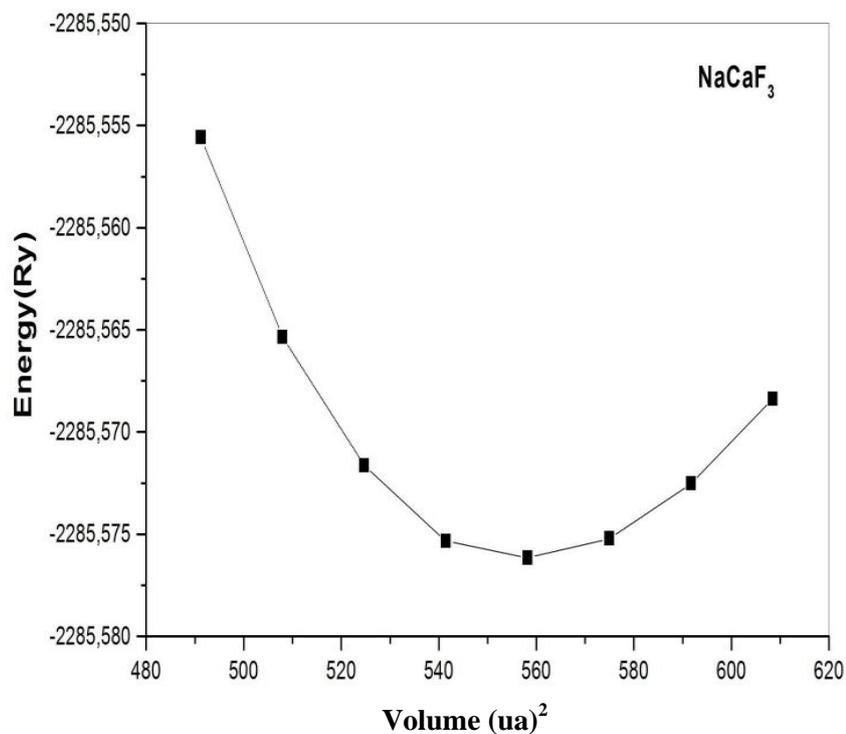


Figure III-4: énergie totale par rapport au volume cellulaire unitaire de NaCaF₃

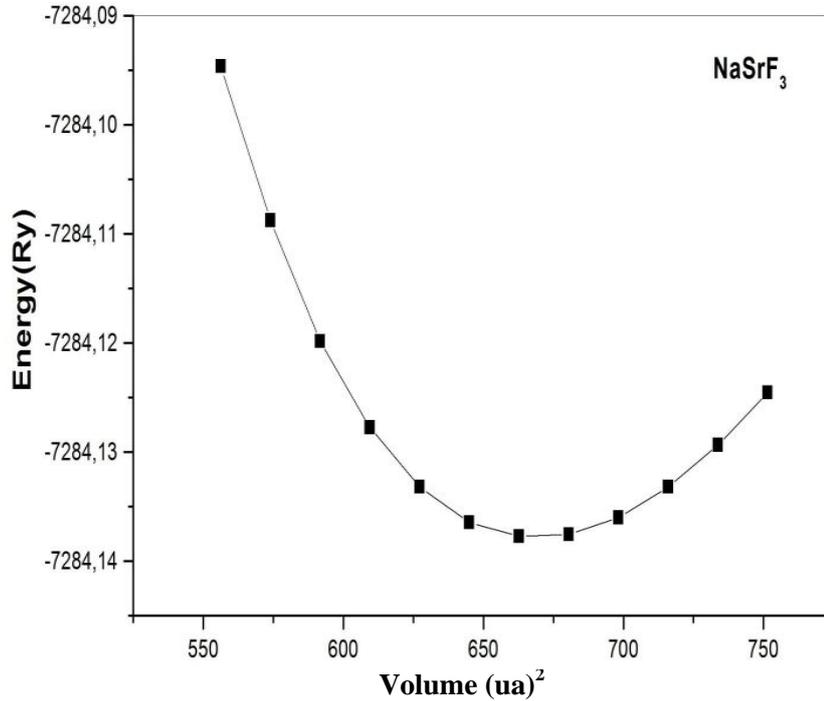


Figure III-5: énergie totale par rapport au volume cellulaire unitaire de NaSrF₃

3) Etude des propriétés électroniques

3-1) Structures de bandes

Les bandes d'énergie déterminent les énergies possibles des électrons et permet la compréhension du concept de conductivité électrique. Les points de symétries élevés dans la première zone de Brillouin sont uniquement traités.

Le profil des bandes d'énergie électroniques calculées de NaCaF₃ et NaSrF₃ ainsi que les points de symétrie élevés X, R, M et Γ à l'intérieur de la première zone de Brillouin à pression nulle, à l'intérieur du GGA sont illustrés sur les figures III-6, III-7 respectivement.

Chapitre III : Résultats et discussion

En analysant ces figures, nous constatons que Les profils de bande globaux s'avèrent être les mêmes pour les deux composés.

A partir de la structure de bande, il est clair que le maximum de bande de valence (VBM) du composé NaCaF_3 est situé au point R, et au point Γ dans le cas de NaSrF_3 . Cependant, leur bande de conduction minimale (CBM) se trouve au même point pour les deux composés, soit au point Γ , résultant ainsi en une bande interdite indirecte (R- Γ) pour NaCaF_3 et dans une bande interdite directe (Γ - Γ) pour NaSrF_3 , similaire à d'autres perovskites fluorés rapportés dans la littérature [29-31].

La bande interdite isolante calculée est égale à 5,16 (4,88) eV et 4,50 (4,26) eV, respectivement pour NaCaF_3 et NaSrF_3 . Les résultats sont donnés dans le tableau III-2 la où les valeurs calculées des principaux bandes interdites directs et indirects des deux composés en utilisant LDA et GGA et des travaux théoriques précédents pour le composé NaCaF_3 ont été noté. À notre connaissance, il n'existe pas de données théoriques ou expérimentales sur les bandes passantes d'énergie disponibles dans la littérature pour effectuer une comparaison significative.

Il convient de mentionner ici que dans les calculs de structure de bande auto-cohérente dans le formalisme fonctionnel de densité, à la fois LDA et GGA sous-estiment généralement la bande interdite d'énergie [32-33]. Ceci est principalement dû au fait qu'ils sont basés sur des hypothèses de modèles simples et ne tiennent pas correctement compte de l'énergie propre des quasi-particules, ce qui les rend peu flexibles pour reproduire correctement l'énergie d'échange et de corrélation et sa dérivée de charge. Les composés peuvent avoir des bandgaps plus grands que ceux prévus dans cette étude.

Tableau III-2 Écarts d'énergie calculés aux points de symétrie élevés dans les composés NaCaF_3 et NaSrF_3 (les énergies sont en eV). Les résultats sont comparés avec les travaux théoriques précédents uniquement pour le composé NaCaF_3 .

	R-R	Γ - Γ	X-X	M-M	R- Γ	VBW
<i>NaCaF₃</i>						
LDA	8.67	5.27	7.23	8.32	5.13	1.50
GGA	8.42	5.11	7.01	8.17	4.94	1.41
Autres					5.005 ^b 5.115 ^b	1.71 ^b
<i>NaSrF₃</i>						
LDA	7.46	4.48	6.36	7.13	4.65	0.66
GGA	7.28	4.32	6.19	7.04	4.50	0.68

^b Ref. [27]

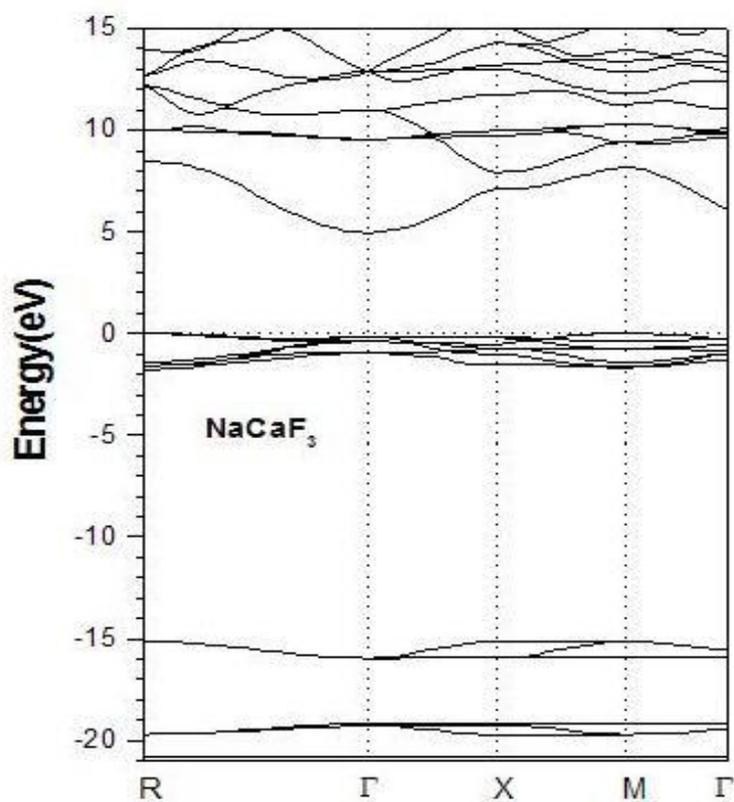


Figure III-6: Structure de bande électronique calculée de NaCaF₃

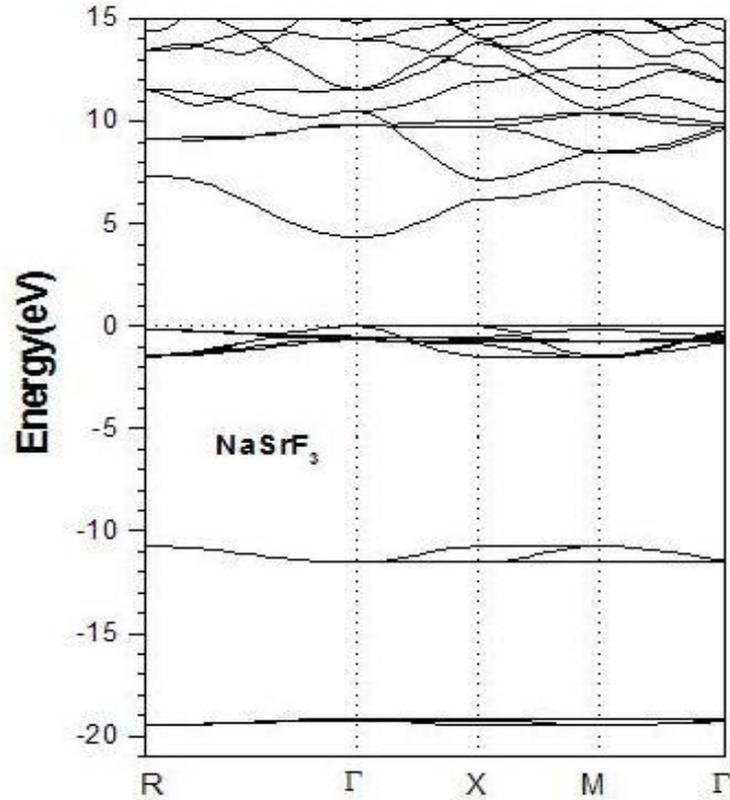


Figure III-7: Structure de bande électronique calculée de NaSrF₃

3-2) Les densités d'états

Cherchant à avoir une image plus complète de la structure électronique, nous avons également déterminé la densité atomique totale et partielle des états (TDOS et PDOS) pour connaître le type d'hybridation et les états responsables des liaisons.

Les figures III-8 et III-9 représentent la densité atomique totale (TDOS) et partielle (PDOS) en utilisant l'approximation GGA, pour la gamme d'énergie de - 20 eV à 15 eV.

Nous pouvons voir que la bande de valence proche du niveau de Fermi est principalement formée par des états F-2p avec une très petite contribution des états Na-s et p. Alors que dans

Chapitre III : Résultats et discussion

la bande de valence de basse énergie, les états électroniques profonds localisés au voisinage de -20eV , en dessous de l'énergie de Fermi pour les deux composés NaCaF_3 et NaSrF_3 sont peuplés par les états F-2. La structure située à environ -15 eV pour NaCaF_3 et -12 eV pour NaSrF_3 est constituée des états Ca-p et Sr-p, respectivement. D'autre part, dans la bande de conduction des deux composés, les états Na-s et p sont principalement présentés, avec une partie notable des états Ca-p et Sr-p.

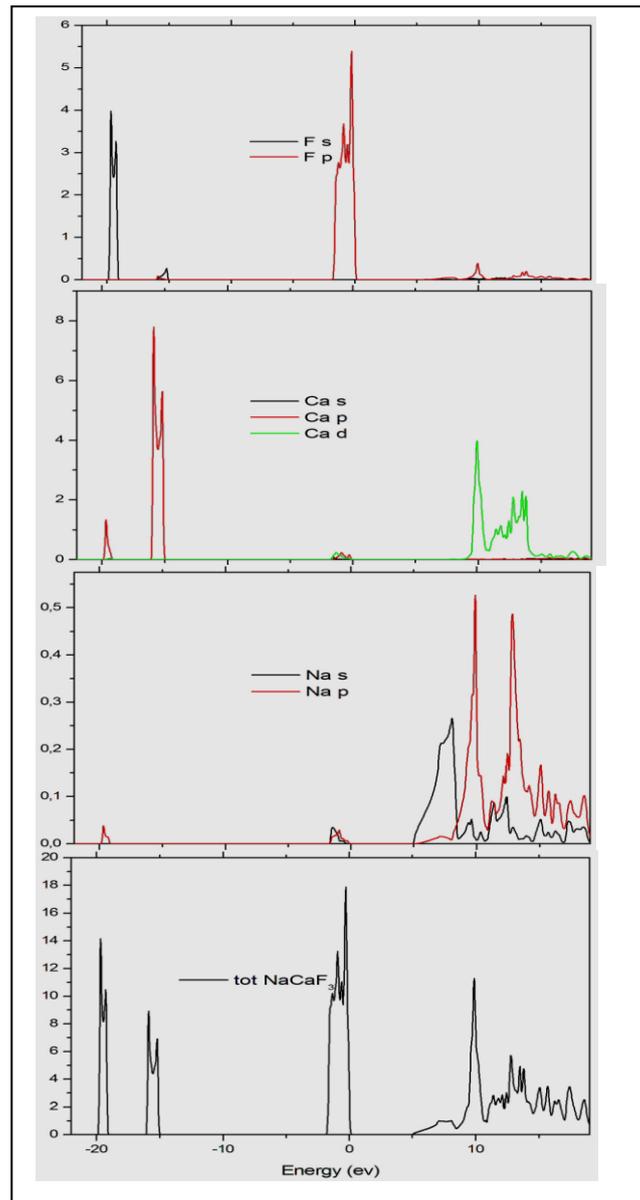


Figure III-8: Densité totale et partielle des états de NaCaF_3

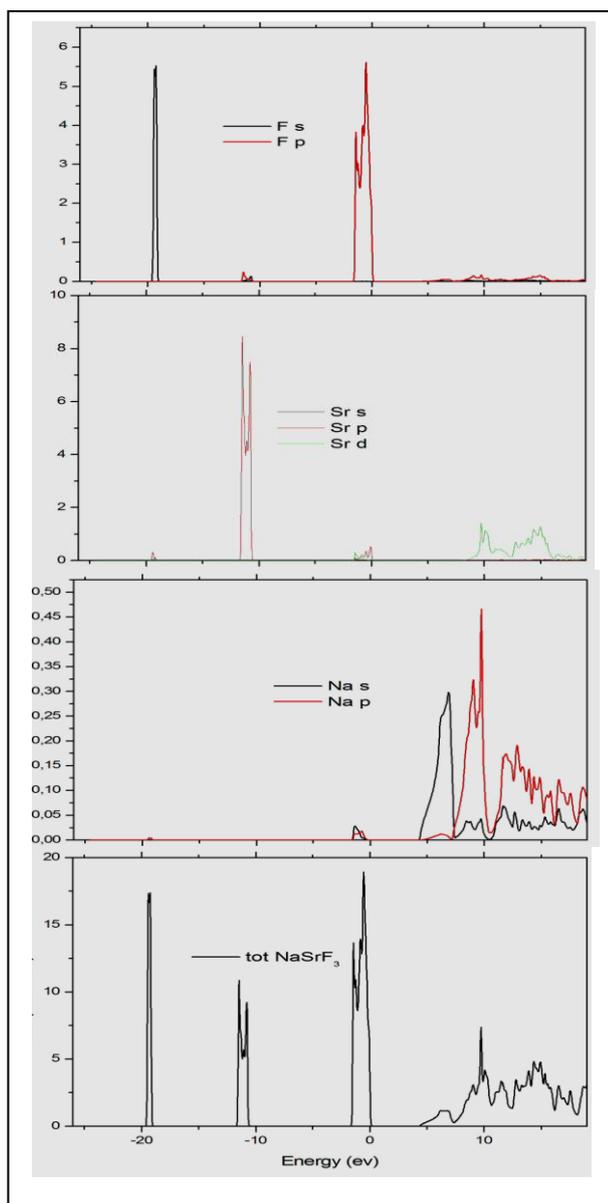


Figure III-9: Densité totale et partielle des états de NaSrF_3

4) Propriétés optiques

Chapitre III : Résultats et discussion

Les propriétés optiques peuvent être décrites par la fonction diélectrique, qui est exprimée comme [34-35]:

$$\varepsilon(\omega) = \varepsilon_1(\omega) + i\varepsilon_2(\omega) \quad (\text{III-9})$$

$\varepsilon_1(\omega)$ est la partie réelle et $\varepsilon_2(\omega)$ est la partie imaginaire de la fonction diélectrique.

La partie imaginaire de la fonction diélectrique a été calculée à partir de la structure de bande électronique d'un solide [36]:

$$\varepsilon_2(\omega) = \left(\frac{\hbar^2 e^2}{\pi m^2 \omega^2} \right) \sum_{c,v} \int d^3k \langle c_k | P^\alpha | v_k \rangle \langle v_k | P^\beta | c_k \rangle \delta(\varepsilon_{ck} - \varepsilon_{vk} - \omega) \quad (\text{III-10})$$

où P est l'élément matriciel de quantité de mouvement entre les états des bandes α et β avec l'impulsion cristalline k. c_k et v_k sont les fonctions d'onde de cristal correspondant à la conduction et aux bandes de valence avec le vecteur d'onde de cristal k.

La partie réelle $\varepsilon_1(\omega)$ de la fonction diélectrique peut être extraite de la partie imaginaire en utilisant la relation de Kramers-Kroning:

$$\varepsilon_1(\omega) = 1 + \frac{2}{\pi} P \int_0^\infty \frac{\omega' \varepsilon_2(\omega')}{\omega'^2 - \omega^2} d\omega' \quad (\text{III-11})$$

P est la valeur principale de l'intégrale. une fois que les parties réelle et imaginaire de la fonction diélectrique sont connues, les constantes optiques tel que L'indice de réfraction $n(\omega)$, le coefficient d'extinction $k(\omega)$, le coefficient d'absorption I (ω) et la réflectivité R (ω) dans le cristal peuvent être calculés en appliquant les relations suivantes [36]:

$$n(\omega) = \left[\frac{\varepsilon_1(\omega)}{2} + \frac{\sqrt{\varepsilon_1^2(\omega) + \varepsilon_2^2(\omega)}}{2} \right]^{1/2} \quad (\text{III-12})$$

$$k(\omega) = \left[-\frac{\varepsilon_1(\omega)}{2} + \frac{\sqrt{\varepsilon_1^2(\omega) + \varepsilon_2^2(\omega)}}{2} \right]^{1/2} \quad (\text{III-13})$$

$$I(\omega) = \sqrt{2}\omega \left[\sqrt{\varepsilon_1^2(\omega) + \varepsilon_2^2(\omega)} - \varepsilon_1(\omega) \right]^{1/2} \quad (\text{III-14})$$

$$R(\omega) = \frac{n + ik - 1}{n + ik + 1}$$

Toutes les propriétés optiques sont calculées à la constante du réseau d'équilibre théorique en utilisant l'approximation du gradient généralisé (GGA) pour l'énergie jusqu'à 40 eV.

Les parties réelle et imaginaire de la fonction diélectrique de la fluoroperovskite NaXF₃ (X = Ca et Sr) sont présentées aux Figures III-10 et III-11.

Les parties imaginaires de la fonction diélectrique $\varepsilon_2(\omega)$ sont la somme de toutes les transitions des bandes de valence aux bandes de conduction. Sur la figure III-10, les structures dans la réponse optique se sont décalées vers des énergies plus basses lorsque nous sommes passés de Ca à Sr, en accord avec la bande structurée.

Notre analyse du spectre $\varepsilon_2(\omega)$ montre que les premiers points critiques (énergie de seuil) de la fonction diélectrique apparaissent à environ 4,96 eV et 4,20 eV pour NaCaF₃ et NaSrF₃, respectivement. Ce point représente les transitions optiques directes et indirectes entre la bande de valence la plus élevée et la bande de conduction la plus basse aux points ($R_{-}\Gamma$) et

Chapitre III : Résultats et discussion

($\Gamma - \Gamma$) dans NaCaF_3 et NaSrF_3 , respectivement. Ceci est connu comme le bord d'absorption fondamentale. Au-delà de ce point, la courbe augmente rapidement en raison de l'augmentation brusque du nombre de points contribuant vers $\varepsilon_2(\omega)$.

Selon la relation de dispersion de Kramers-Kronig, la partie réelle $\varepsilon_1(\omega)$ de la fonction diélectrique dépendante de la fréquence est affichée sur la figure III-11. Le pic principal est d'environ 9,75 eV et 10,13 eV pour NaCaF_3 et NaSrF_3 , respectivement.

La courbe montre des diminutions suivies d'augmentations puis diminue pour atteindre $\varepsilon_1(\omega) = 0$; suivi d'une lente augmentation vers zéro à haute énergie.

La constante diélectrique statique calculée $\varepsilon_1(0)$ est d'environ 1,95 pour les deux composés. Nous notons que la valeur du zéro de $\varepsilon_1(\omega)$ ($\varepsilon_1 = 0$), qui reflète l'absence de la dispersion, coïncide parfaitement avec le maximum du coefficient d'absorption $I(\omega)$ (figure 8), qui est situé à 13,56 eV.

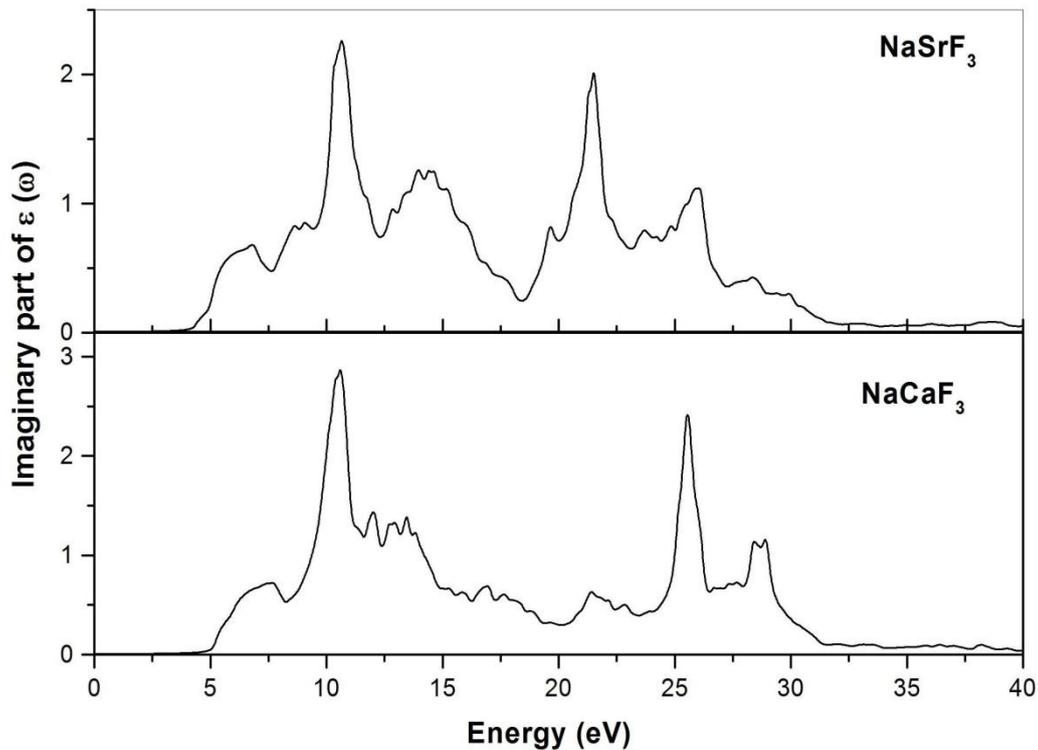


Figure III-10: Partie imaginaire calculée de la fonction diélectrique $\varepsilon_2(\omega)$ de NaCaF_3 et NaSrF_3

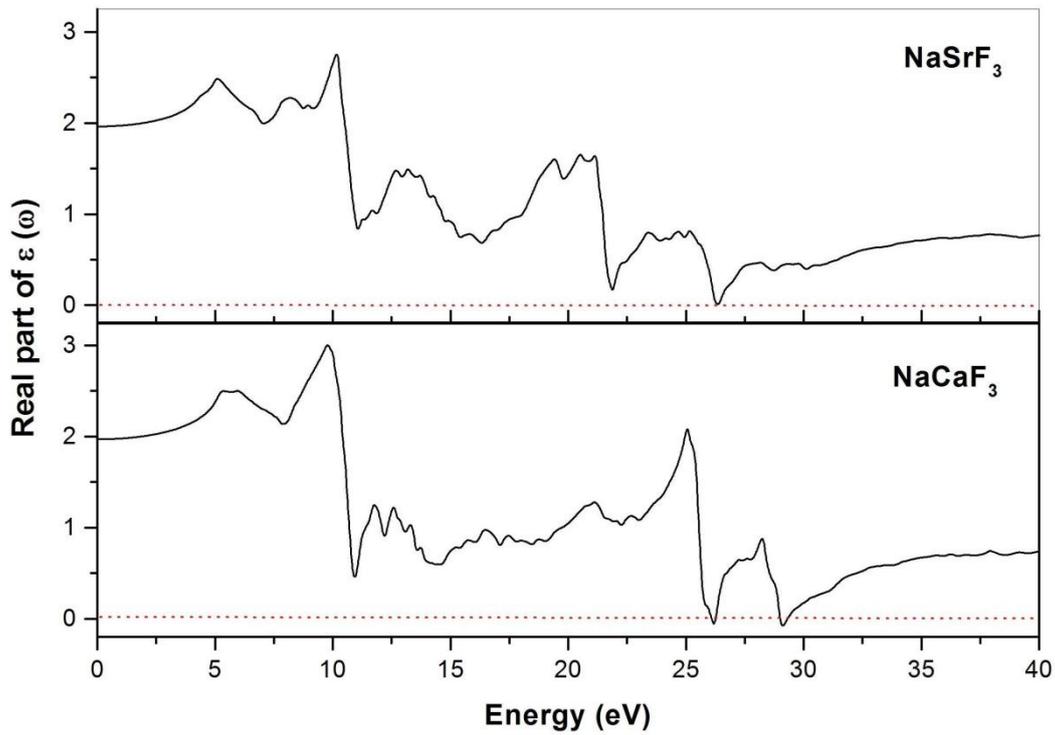


Figure III-11: Partie réelle calculée de la fonction diélectrique $\varepsilon_1(\omega)$ de NaCaF_3 et NaSrF_3

La connaissance de $\varepsilon_1(\omega)$ et $\varepsilon_2(\omega)$ permet de calculer l'indice de réfraction $n(\omega)$, le coefficient d'extinction $k(\omega)$, le coefficient d'absorption $I(\omega)$, la perte d'énergie $L(\omega)$ et la réflectivité $R(\omega)$. L'indice de réfraction calculé $n(\omega)$ et le coefficient d'extinction $k(\omega)$ sont indiqués sur les figures III-12 et III-13, respectivement. Le spectre de l'indice de réfraction indique que l'indice de réfraction statique $n(0)$ a une valeur de 1,40 pour NaCaF_3 et NaSrF_3 . Tous les pics de l'indice de réfraction et du coefficient d'extinction coïncident avec un léger décalage.

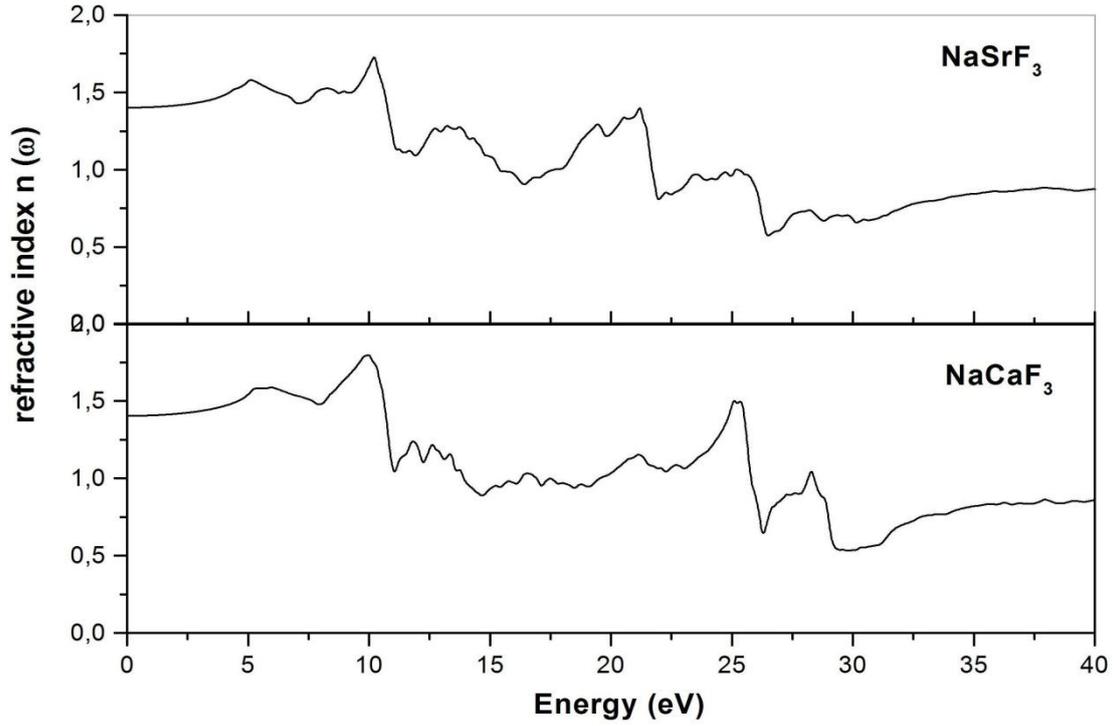


Figure III-12: L'indice de réfraction calculé $n(\omega)$ de NaCaF_3 et NaSrF_3 .

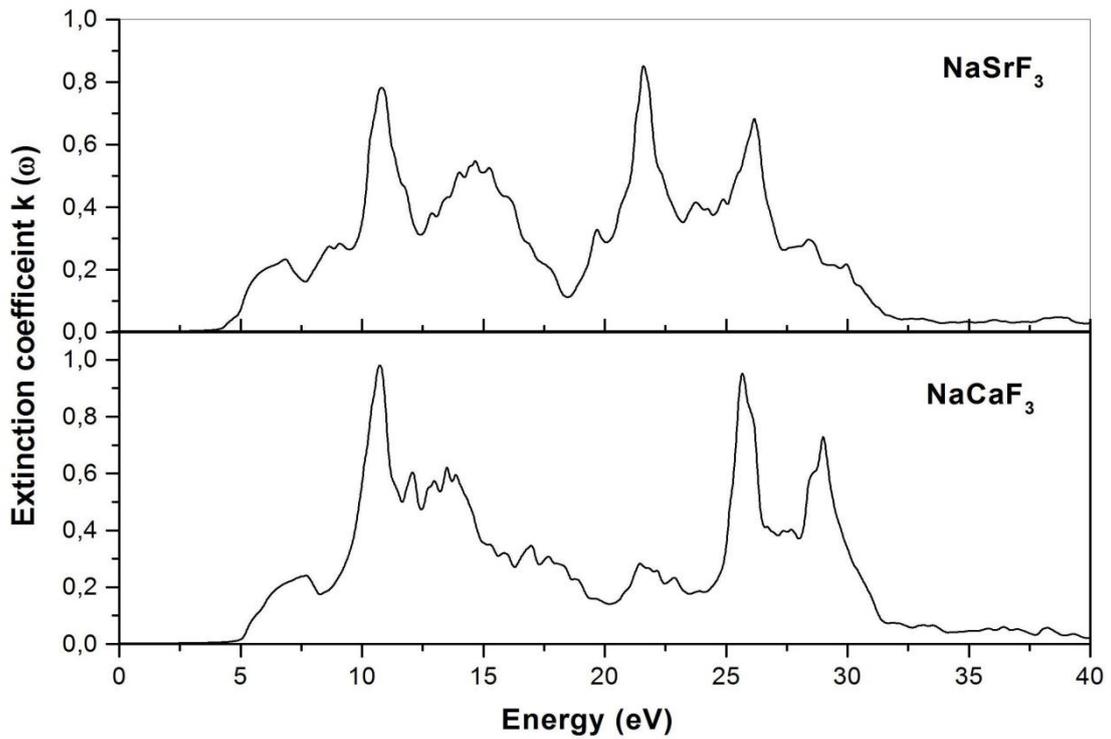


Figure III-13: Le coefficient d'extinction calculé $k(\omega)$ de NaCaF_3 et NaSrF_3 .

Le coefficient d'absorption $I(\omega)$ est étudié à la figure III-14. Les pics d'absorption élevés aux énergies élevées sont indiqués. Le coefficient d'absorption maximal se situe autour de 25,67 et 21,62 eV pour NaCaF_3 et NaSrF_3 , respectivement. Ce matériau possède une absorption considérable.

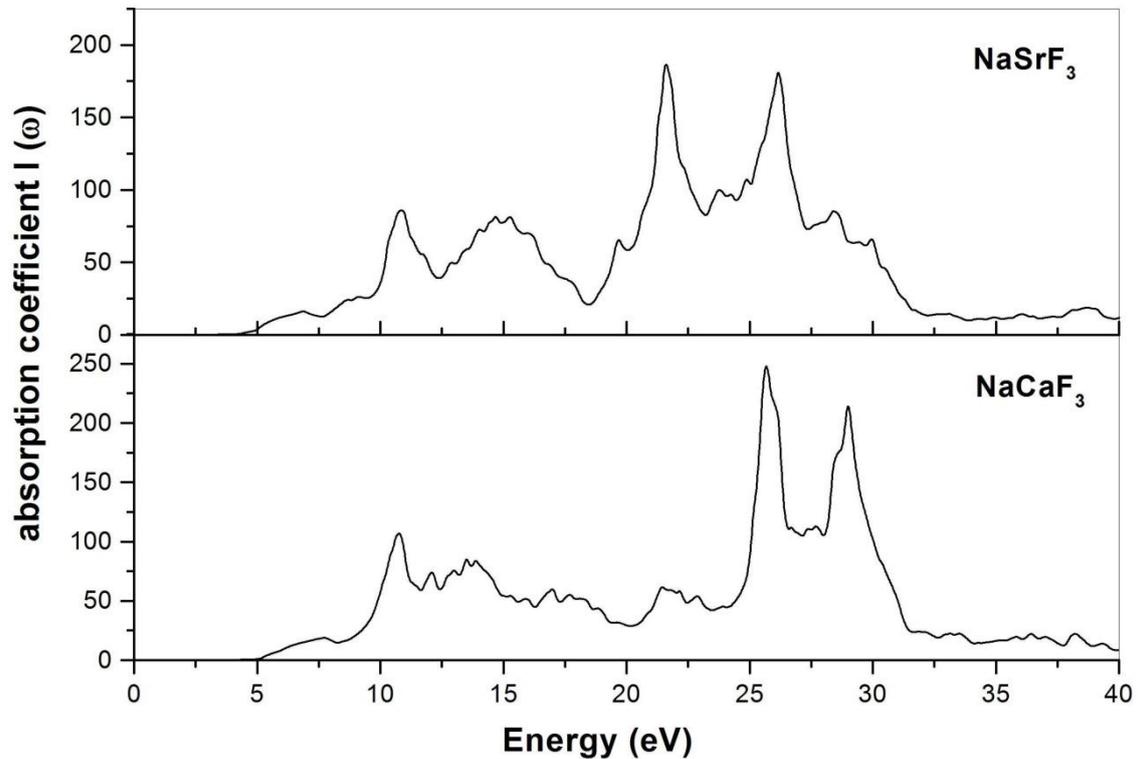


Figure III-14: Le coefficient d'absorption calculé $I(\omega)$ de NaCaF_3 et NaSrF_3 .

Chapitre III : Résultats et discussion

La fréquence correspondant à la résonance du plasma peut être calculée à partir des spectres de perte d'énergie, représentés sur la figure III-15. La perte d'énergie de résonance maximale est de 30,08 et 26,68 eV pour NaCaF_3 et NaSrF_3 , respectivement.

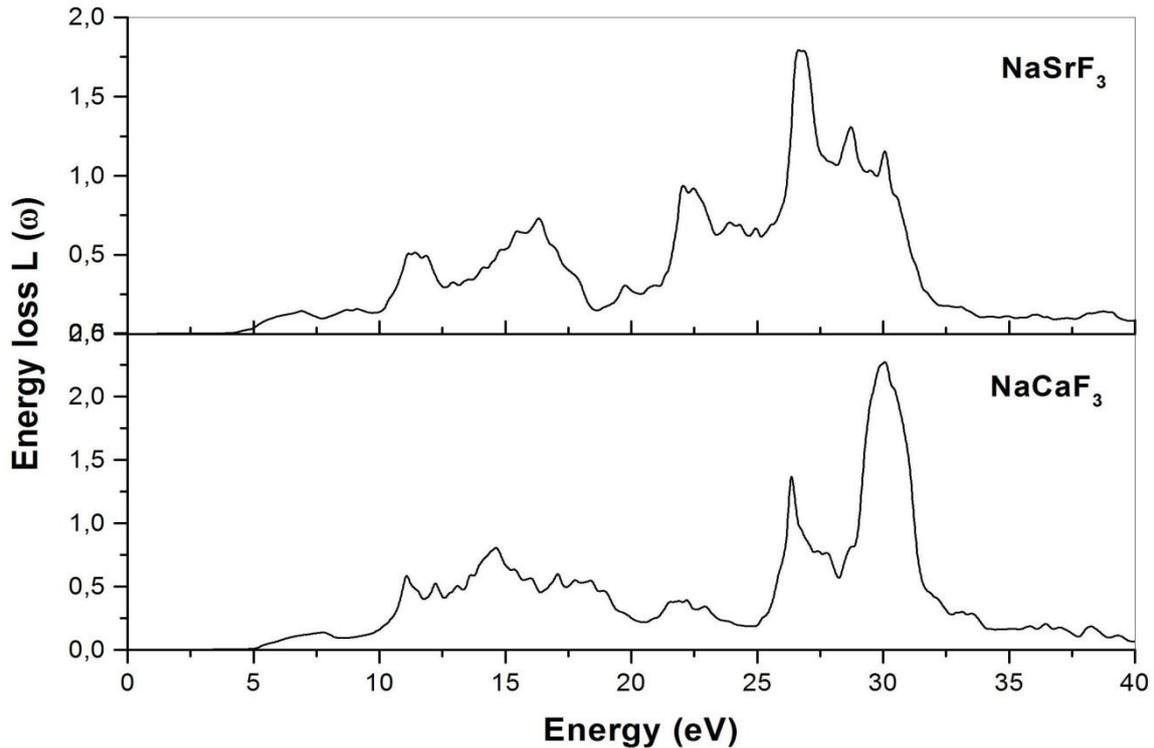


Figure III-15: La perte d'énergie calculée $L(\omega)$ de NaCaF_3 et NaSrF_3 .

La figure III-16 montre la réflectivité calculée $R(\omega)$. A partir de cette courbe, la limite de fréquence zéro de la réflectivité pour NaCaF_3 et NaSrF_3 est respectivement de 0,028 et 0,027. Il y a des pics de réflexion élevés aux énergies 10,78 eV, 25,02 eV, 28,94 eV pour les deux composés.

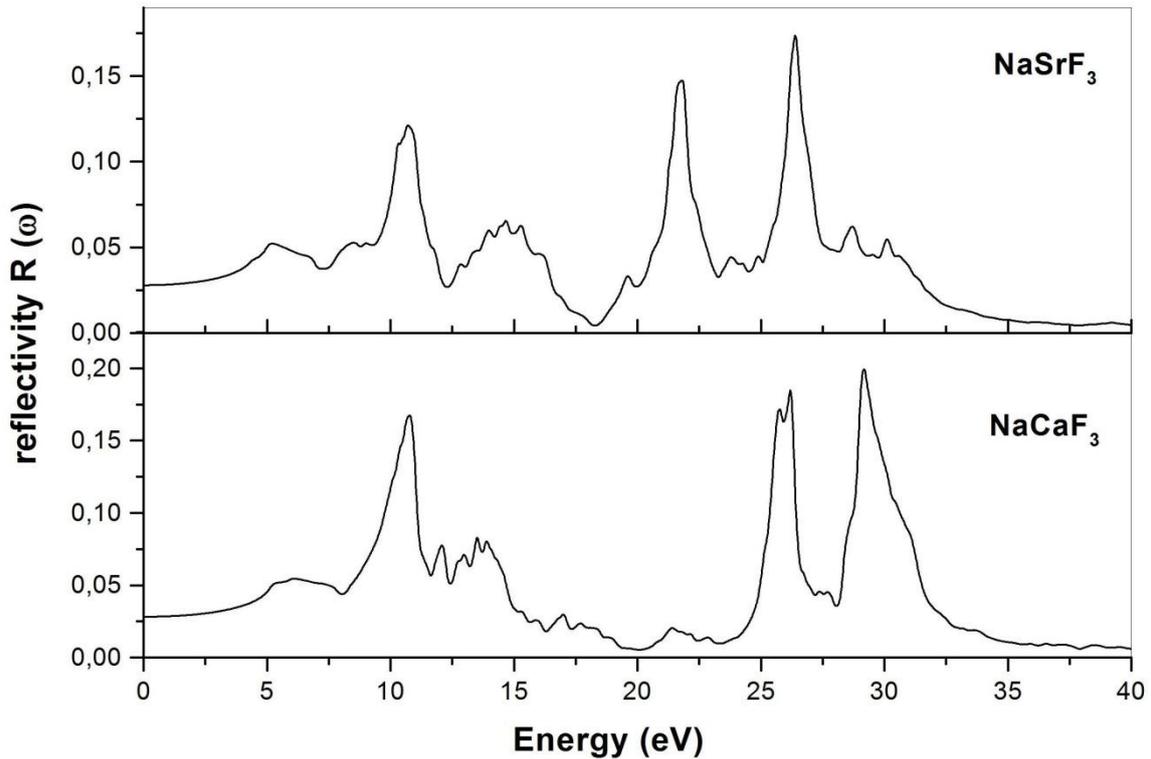


Figure III-16: La réflectivité calculée $R(\omega)$ de NaCaF_3 et NaSrF_3 .

5) Propriétés thermodynamiques

Les propriétés thermiques des composés NaCaF_3 et NaSrF_3 à haute température et pression ont été étudiées dans le modèle de Debye quasi-harmonique. Dans un premier temps, nous avons obtenu l'énergie totale numérique en fonction du volume cellulaire unitaire, c'est-à-dire $E(V)$, dans l'approche d'approximation statique.

Dans un deuxième temps, l'équation d'état (EOS) a été dérivée par des raccords numériques. Ensuite, en utilisant l'EOS, les paramètres structuraux (à température et pression nulles) et les propriétés macroscopiques correspondantes en fonction de la pression et de la température ont été dérivés.

Ici, l'étude des propriétés thermiques est réalisée dans une gamme de température de 0 à 1000K, en supposant la validité du modèle quasi-harmonique, et la pression est considérée comme une plage de 0-40GPa.

Le volume de cellule unitaire à l'équilibre V_0 par rapport à la température, pour NaCaF_3 et NaSrF_3 , à différentes pressions, est présenté sur la figure III-17.

Nous pouvons voir que le volume V_0 (a , constante de réseau) augmente de façon monotone quand la température augmente, et d'un autre côté, il diminue, à une température donnée, avec la pression P . Les constantes de réseau, obtenues pour NaCaF_3 et NaSrF_3 , sont 4,46 et 4,76 Å, respectivement, à pression nulle et à température ambiante.

Comme noté sur la figure III-18, le bulk modulus est presque constant à une pression donnée, dans la gamme de température allant de 0 à 120K, puis il commence à diminuer linéairement pour une température supérieure à 120K à une pression donnée. Cependant, à une température donnée, il augmente avec la pression. Les valeurs calculées du bulk modulus, à 300K et à pression nulle, pour NaCaF_3 et NaSrF_3 sont respectivement de 98GPa et 77,7GPa.

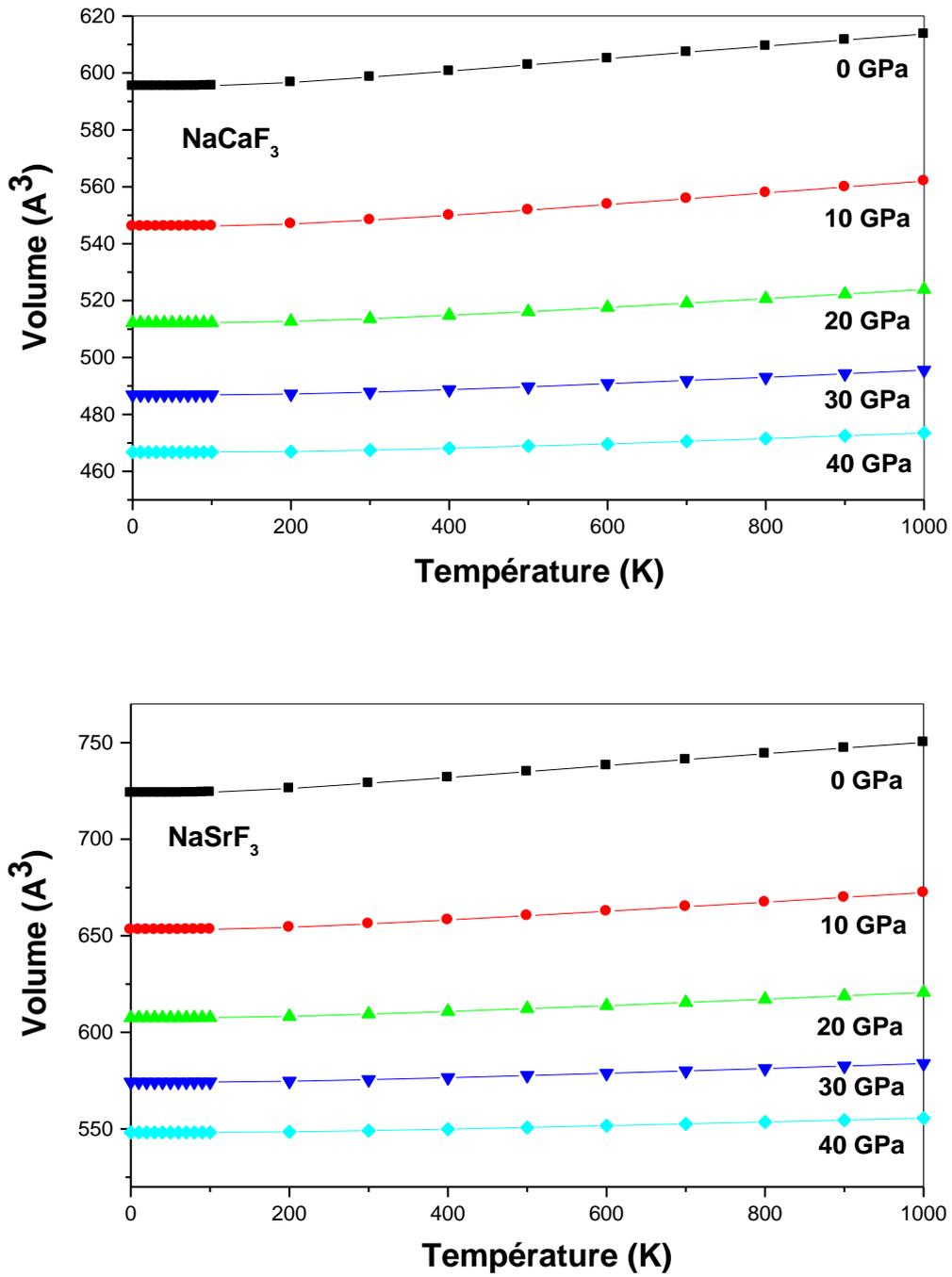


Figure III-17: Dépendance de la température du volume V_0 à diverses pressions pour NaCaF_3 et NaSrF_3 .

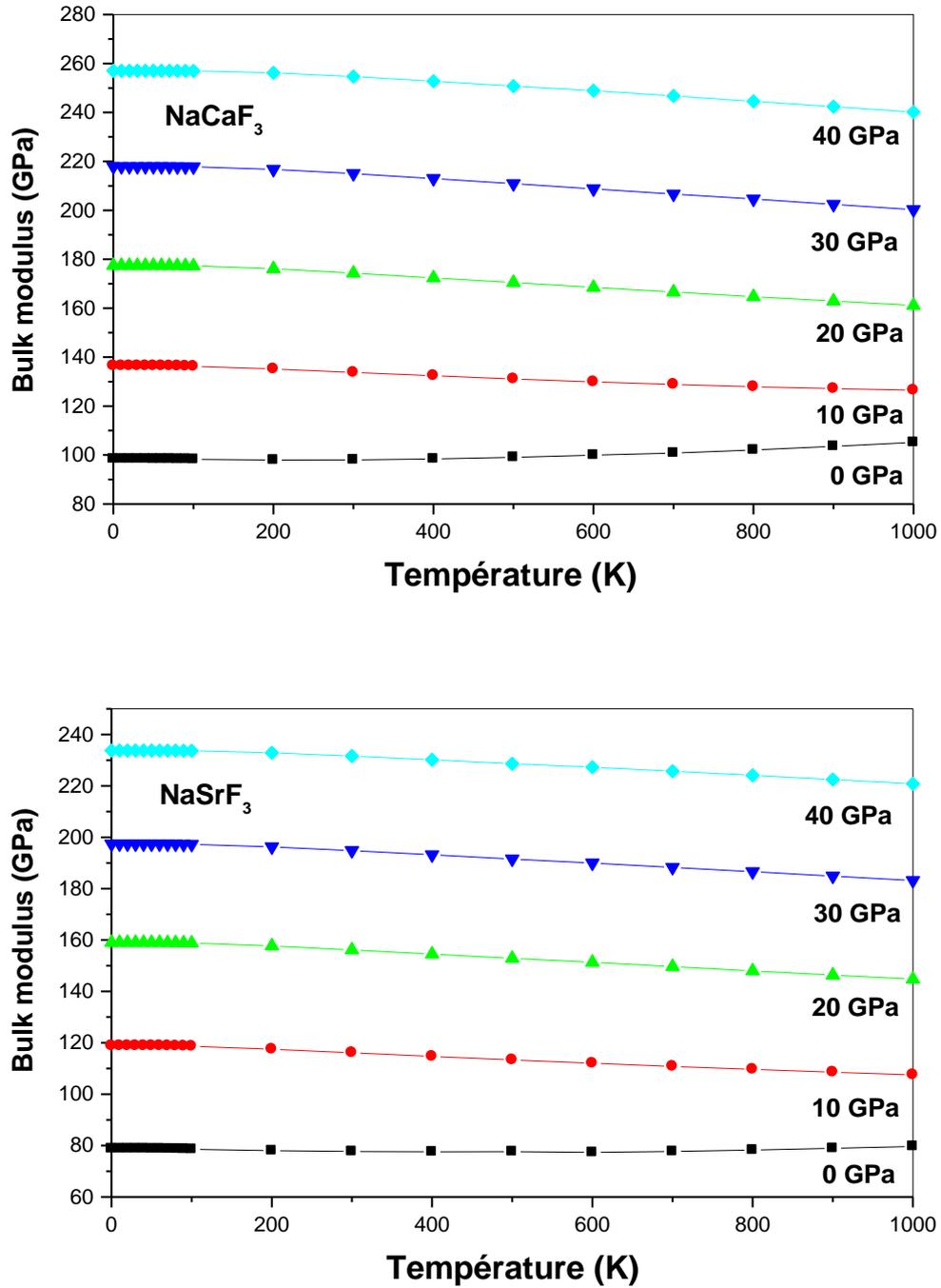


Figure III-18: Dépendance de la température du Bulk modulus B_0 à diverses pressions pour NaCaF₃ et NaSrF₃.

Les propriétés de vibration peuvent être accessibles à travers la capacité calorifique. Par conséquent, la capacité calorifique à volume constant, CV, a été calculée en fonction de la température, à une pression donnée (0, 10, 20, 30 et 40GPa).

Les résultats obtenus pour NaCaF₃ et NaSrF₃ sont montrés sur la figure 13. Comme on peut le voir sur le diagramme présenté, initialement la courbe CV est fortement augmentée jusqu'à 300K, mais à côté, elle augmente très lentement. A d'autres températures élevées, le CV tend à s'approcher de la valeur limite 3R, en accord avec la loi de Dulong-Petit [37].

Les diagrammes de la figure III-19 indiquent clairement qu'à $T < 500$ K, la capacité calorifique CV dépend à la fois de la température et de la pression (CV est proportionnel à T^3 [38]).

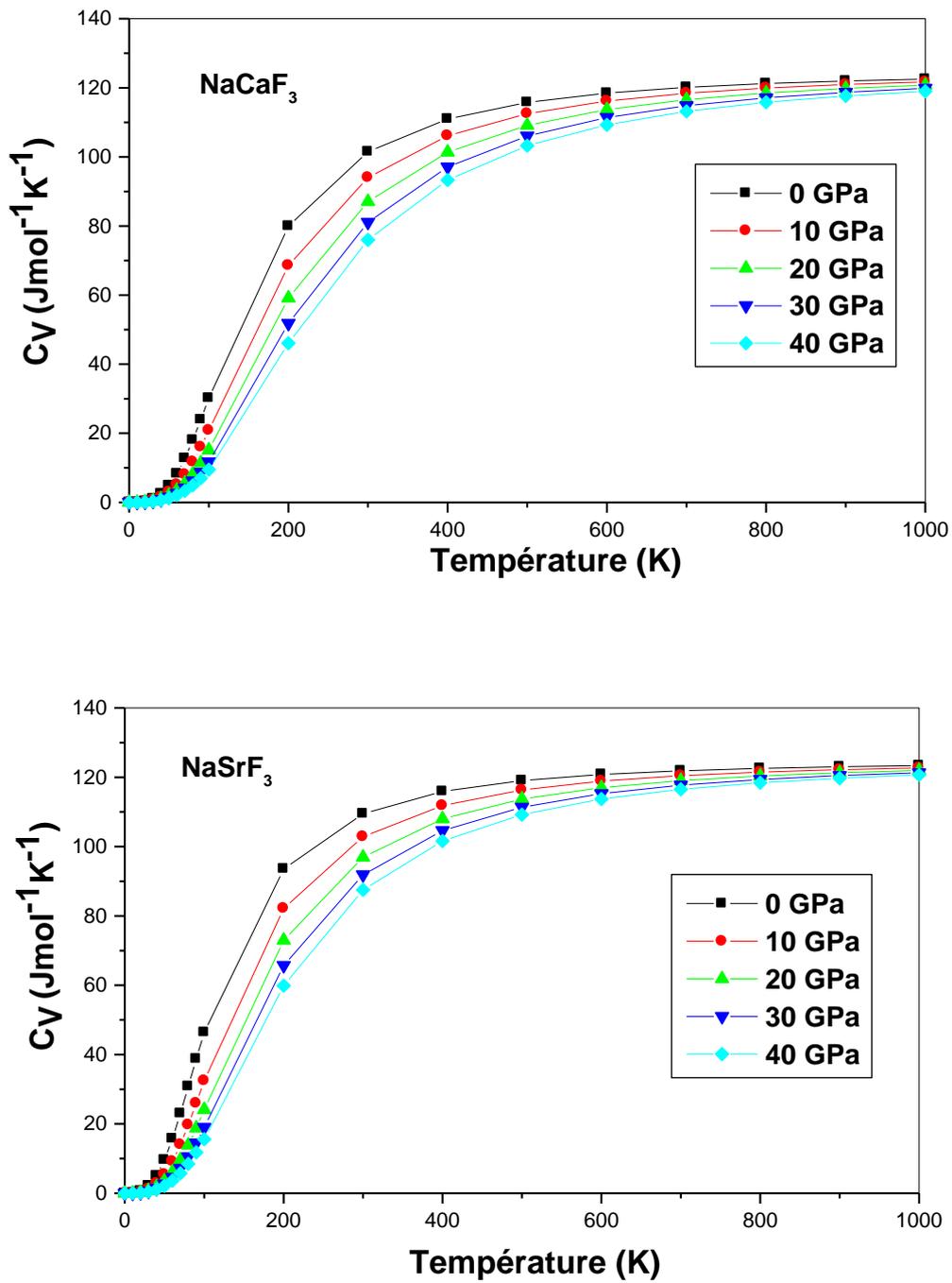


Figure III-19: Variation des capacités calorifiques C_v avec la température à différentes pressions pour NaCaF_3 et NaSrF_3 .

La température de Debye (θ_D) peut également être obtenue à partir des mesures de capacité thermique à basse température. θ_D est également accessible pour l'évaluation au moyen de constantes élastiques. C'est une température caractéristique qui peut être évaluée à partir du spectre de phonons du cristal.

La figure III-20 illustre la dépendance en température de θ_D , sur la plage de pression 0-40GPa, à la fois pour les composés NaCaF₃ et NaSrF₃. Comme on peut l'observer sur la figure III-20, θ_D est presque constant de 0 à 200 K et diminue linéairement avec la température. Nos θ_D calculés à la pression nulle et à la température ambiante sont 622,57 K et 491,36 K pour NaCaF₃ et NaSrF₃, respectivement.

Probablement, ceci indique que le modèle de Debye quasi-harmonique assure le compte efficace des contributions des vibrations thermiques dans les fonctions thermodynamiques de cristal.

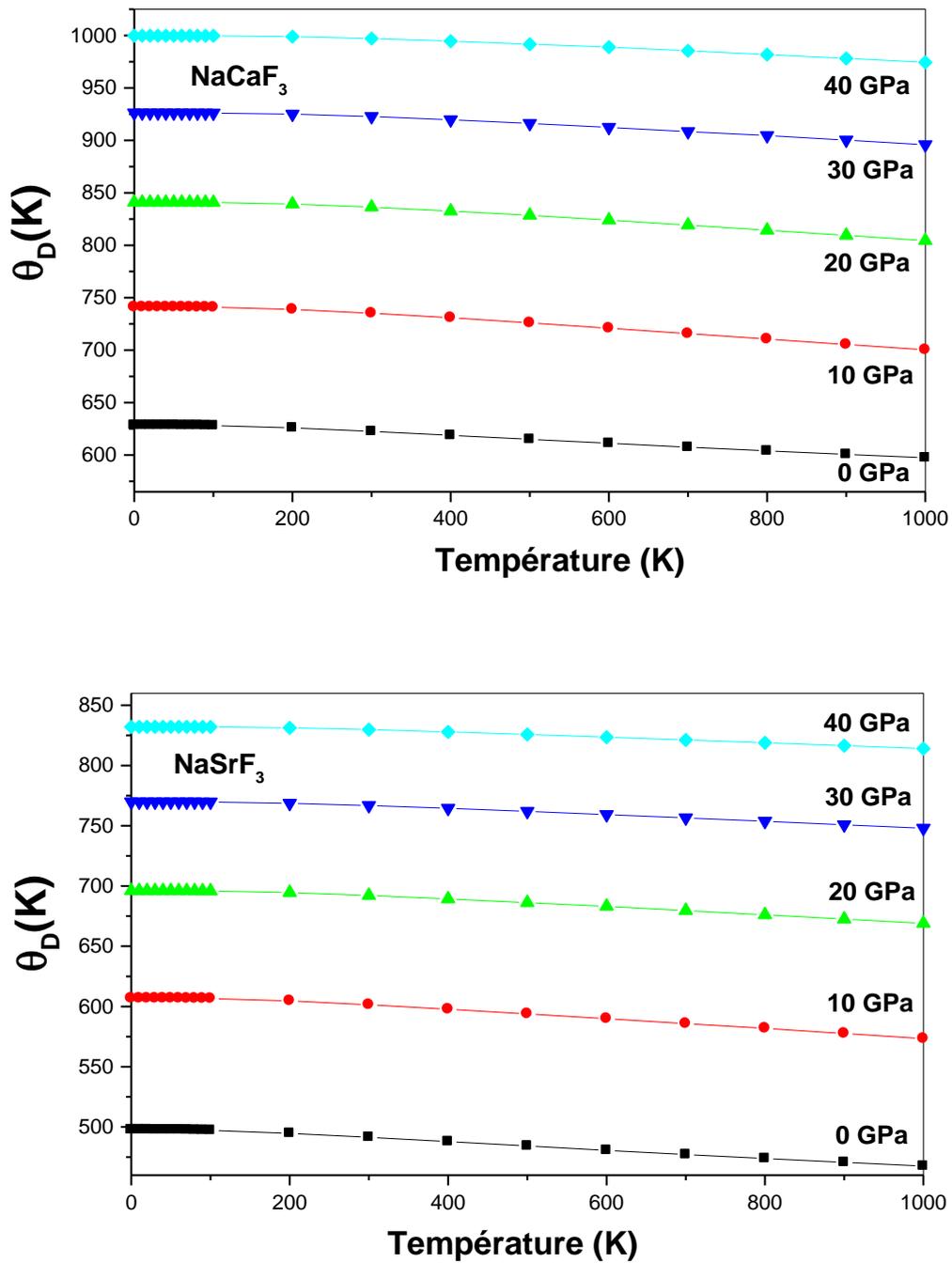


Figure III-20: Variation de la température de Debye θ_D en fonction de la température à différentes pressions pour NaCaF₃ et NaSrF₃.

6) Conclusions

Dans ce travail, nous avons effectué des calculs ab-initio sur les propriétés structurales, électroniques, optiques et thermodynamiques de NaXF_3 ($X = \text{Ca}$ et Sr) en utilisant la méthode FP-LAPW avec LDA et GGA. Les résultats les plus pertinents sont résumés comme suit:

- Les propriétés calculées de l'état fondamental telles que la constante de réseau et le module de masse concordent bien avec d'autres travaux théoriques. Nous avons trouvé que l'approximation GGA donne de plus grandes constantes de réseau et un plus petit module de masse par rapport à LDA.
- Les calculs de structure électronique ont montré que les deux composés suivent une tendance similaire, avec une large bande interdite indirecte (R- Γ) pour NaCaF_3 et une bande interdite directe (Γ - Γ) pour NaSrF_3 .
- Les densités d'états totaux et partiels correspondants sont présentées et les principales structures sont identifiées.
- Sur la base de l'écart de bande large et des spectres de la partie imaginaire de la fonction diélectrique, on peut conclure que ces matériaux seront utiles pour les dispositifs optoélectroniques dans la région UV du spectre.
- Grâce au modèle quasi-harmonique de Debye, les dépendances du volume, du module de masse, des capacités thermiques et de la température de Debye sur la température et la pression ont été obtenues avec succès.

References

- [1] A. H. Cooke, D. A. Jones, J. F. A. Silva and M. R. Weil's, *J. Phys. C: Solid State Phys*, **8**, 4083 (1975),.
- [2] R. A. Heaton and C. Lin, *Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys*, **25**, 3538 (1982),.
- [3] M. Eibschutz and H. J. Guggenheim, *Solid State Commun*, **6**, 737 (1968),.
- [4] D. K. Sardar, W. A. Sibley and R. Aicala, *J. Lumin*, **27**, 401 (1982) ; (b) A. Gektin, I. Krasovitskaya and N. Shiran, *J. Lumin*, **664**, 72 (1997),.
- [5] M. Sahnoun, M. Zbiri, C. Daul, R. Khenata, H. Baltache and M. Driz, *Mater. Chem. Phys*, **91**, 185 (2005); (b) M. Yanagihara, M. Zamri Yusop, M. Tanemura, S. Ono, T. Nagami, K. Fukuda, T. Suyama, Y. Yokota, T. Yanagida and A. Yoshikawa, *APL Mater*, **2**, 046110 . (2014),
- [6] Y. Oyama, Optical member for vacuum ultraviolet, and aligner and device manufacture method using same, US Pat., 6813070 (2004).
- [7] P.J. Edwardson, L.L. Boyer, R.L. Newman, D.H. Fox, J.R. Hardy, J.W. Flocken, R.A. Guenther, and W.N. Mei, *Phys. Rev. B* **39**, 9738 (1989).
- [8] L.L. Boyer, M.J. Mehl, W.N. Mei, C.G. Duan, J.W. Flocken, R. Guenther, J.R. Hardy, H.T. Stokes, and P.J. Edwardson, *AIP Conf. Proc.* **535**, 364 (2000).
- [9] F.A. Kassan-Ogly and V.E. Naish, *Acta Crystallogr., Sect. B: Struct. Sci.* **B42**, 307 (1986).
- [10] A. S. Bhalla, R. Guo and R. Roy, *Mater. Res. Innovations*, 2000, **4**, 3; (b) M. R. Levy, *Crystal Structure and Defect Property Predictions in Ceramic Materials*, Imperial College, ch. 3, pp. 79–144 (2005),.
- [11] E. Sjöstedt, L. Nordstrom, D.J. Singh, *Solid State Commun.* **114**, 15 (2000).
- [12] P. Hohenberg, W. Kohn, *Phys. Rev. B* **136** 864 (1964).
- [13] W. Kohn, L.J. Sham, *Phys. Rev. A* **140** 1133 (1965).
- [14] P. Blaha, K. Schwarz, G.K.H. Madsen, D. Kvasnicka, J. Luitz, *Technisch Universitat, Wien, Austria*, ISBN 3-9501031-1-2 (2001)
- [15] J.P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.* **77**, 3865 (1996)
- [16] J.P. Perdew, Y. Wang, *Phys. Rev. B* **45**, 13244 (1992)
- [17] P. Blochl, O. Jepsen, O.K. Andersen, *Phys. Rev. B* **49** 16223 (1994).
- [18] R.A. Robie, J.L. Edwards, *J. Appl. Phys.* **37**, 2659 (1966)

- [19] Wang H Y, Chen X R, Zhu W J and Cheng Y, *Phys. Rev. B* 72 172502 (2005)
- [20] Maradudin A A, Montroll E W, Weiss G H and Ipatova I P *Theory of Lattice Dynamics in the Harmonic Approximation* (1971)
- [21] Francisco E, Recio J M and Blanco M A, *Phys. Rev. B* 63 094107 (2001)
- [22] 25. M. Flórez, J.M. Recio, E. Francisco, M.A. Blanco, A. Martín Pendás, *Phys. Rev. B* **66**, 144112 (2002)
- [23] M.A. Blanco, E. Francisco, V. Luana, *Comput. Phys. Commun.* **158**, 57 (2004)
- [24] E. Francisco, J.M. Recio, M.A. Blanco, A. Martín Pendás, *J. Phys. Chem.* **102**, 1595 (1998)
- [25] F. D. Murnaghan, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* 3, 244 (1944).
- [26] azufre.quimica.uniovi.es/acc/seminario.pdf.
- [27] H. Bouafia, B. Sahli, S. Hiadsi, B. Abidri, D. Rached, A. Akriche, M.N. Mesli, *Superlattices and Microstructures* 82, 525–537 (2015)
- [28] M.J. Mehl, *Phys. Rev. B* 47, 2493 (1993).
- [29] M.Harmel, H. Khachai, M. Ameri, R. Khenata, N. Baki, A. Haddou, B. Abbar, S. Ugur, S. Bin Omran and F. Soyalp, *Modern Physics B* (word scientific). Vol. **26**, No. 32, 1250199 (2012)
- [30] M. Harmel, H. Khachai, A. Ameri, N. Baki, A. Haddou, M. Khalfa, B. Abbar, S. Bin Omran, G. Ugur, S. Ugur, R. Khenata, *Thermophysics* (springer). Volume **33**, Number 7, July (2012).
- [31] M. Harmel, H. Khachai, A. Haddou, R. Khenata, G. Murtaza, B. Abbar, S. Bin Omran and M. Khalfa, *ACTA PHYSICA POLONICA A*, Volume **128**, No. 1 (2015).
- [32] G. Onida, L. Reining, A. Rubio, *Rev. Mod. Phys.* **74**, 601 (2002)
- [33] P. Dufek, P. Blaha, K. Schwarz, *Phys. Rev. B* **50**, 7279 (1994)
- [34] J.S. Tell, *Phys. Rev.* 10, 1760 (1956).
- [35] Abt P., Ambrosh-Draxl C. and knoll P., *Physica B*, 194-196 (1994).
- [36] M. Dressel, G. Gruner, *Electrodynamics of Solids: Optical Properties of Electrons in Matter*, Cambridge University Press, UK, (2002).
- [37] A.T. Petit, P.L. Dulong, *Ann. Chim. Phys.* 10, 395 (1819)
- [38] P. Debye, *Ann. Phys.* 39, 789 (1912)

Conclusion

Générale

Conclusion Générale

Le but de ce travail est l'étude des propriétés structurales, électroniques et les propriétés optiques des deux composés fluoroperovskite NaXF_3 ($X = \text{Ca}$ et Sr).

Le dispositif employé pour réaliser cette étude est la méthode des ondes planes augmentées linéarisées (FP-LAPW) telle que mise en œuvre dans le code Wien2k dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT). Nous avons utilisé l'approximation de gradient généralisée (GGA) et l'approximation de densité locale (LDA) comme potentiel de corrélation d'échange.

Nous avons calculé les propriétés structurales telles que la constante du réseau d'équilibre, le module de masse et sa dérivée de pression et ils sont en bon accord avec les données disponibles.

La nature du gap fondamental est indirecte ($R-\Gamma$) pour le composé NaCaF_3 alors que NaSrF_3 a une bande interdite directe. Nous avons analysés La contribution des différentes bandes à partir des courbes de densité totale et partielle des états.

Les parties réelle et imaginaire de la fonction diélectrique de la fluoroperovskite NaXF_3 ($X = \text{Ca}$ et Sr) ont été représenté.

Nous avons calculés les différentes constantes optiques comme l'indice de réfraction $n(\omega)$, le coefficient d'extinction $k(\omega)$, le coefficient d'absorption $I(\omega)$, la perte d'énergie $L(\omega)$ et la réflectivité $R(\omega)$.

Nous avons utilisés le modèle quasi-harmonique de Debye pour analysé le volume V de la cellule élémentaire et le module de compressibilité B en fonction de la pression, la capacité calorifique à volume constant C_V et à pression constante C_p et la température de Debye (θ_D) en fonction de la température des deux composés. Pour conclure les calculs que nous avons présenté dans ce mémoire ont l'originalité d'être exécuté avec la FP-LAPW.

Annexe des publications

Structural, electronic, optical and thermodynamic investigations of NaXF_3 ($X = \text{Ca}$ and Sr): First-principles calculations

M.H. Benkabou^a, M. Harmel^a, A. Haddou^a, A. Yakoubi^a, N. Baki^a, R. Ahmed^b, Y. Al-Douri^{c, d, e, f, g}, S.V. Syrotyuk^h, H. Khachai^a, R. Khenata^f, C.H. Voon^a, Mohd Rafie Johan^c

[Show more](#)

<https://doi.org/10.1016/j.cjph.2017.12.008>

[Get rights and content](#)

Highlights

- The optical and thermal properties of NaXF_3 ($X = \text{Ca}, \text{Sr}$) have been investigated.
- The band structure has indirect band gap ($R-\Gamma$) for NaCaF_3 and direct one ($\Gamma-\Gamma$) for NaSrF_3 .
- The optical results revealed important using in optoelectronics.

Abstract

The structural, electronic and optical properties for fluoro-perovskite NaXF_3 ($X = \text{Ca}$ and Sr) compounds have calculated by WIEN2k code based on full potential linearized augmented plane wave (FP-LAPW) approach within density functional theory (DFT). To perform the total energy calculations, exchange-correlation energy/potential functional has been utilized into generalized gradient approximation (GGA) and local density approximation (LDA). Our evaluated results like equilibrium lattice constants, bulk moduli, and their pressure derivatives are in agreement with the available data. The electronic band structure calculation has revealed an indirect band-gap nature of NaCaF_3 , while NaSrF_3 has direct band gap. Total and partial densities of states confirm the degree of localized electrons in different bands. The optical transitions in NaCaF_3 and NaSrF_3 compounds were identified by assigning corresponding peaks obtained from the dispersion relation for the imaginary part of the dielectric function. The thermodynamic properties were calculated using quasi-harmonic Debye model to account lattice vibrations. In addition, the influence of temperature and pressure effects was analyzed on bulk modulus, lattice constant, heat capacities and Debye temperature.

Keywords

DFT; Perovskites; Electronic properties; Thermal properties; Optical properties