

N° d'ordre :

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE

MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE



UNIVERSITE DJILLALI LIABES DE SIDI BEL ABBES

FACULTÉ DES SCIENCES EXACTES

DEPARTEMENT DE MATERIAUX ET DEVELOPPEMENTS DURABLE

# THÈSE DE Doctorat en Sciences

Présenté par : SERIR Nacera

Spécialité : Sciences Physique

Option : Sciences des Matériaux

Intitulé :

*Etude des propriétés structurales, électroniques et thermodynamiques du composé  $Li_6BeZrF_{12}$ .*

Devant le jury composé de :

Président : Mr. YAKOUBI Abdelkader Pr. (UDL.SBA)

Directeur de Thèse: Mr. KHACHAI Houari Pr. (UDL.SBA)

Co-Directeur de Thèse: Mr. KHENATA Rabah Pr. (UMS. Mascara)

Examineur :

Mr. BALTACH Hadj Pr. (UMS.Mascara)

Mr. SEDDIK Taïeb MCA (UMS.Mascara)

Mr. ROZALE Habib Pr. (UDL.SBA)

2020/2021

## Remerciements

*Je remercie avant tout ALLAH le tout puissant qui m'a donné la volonté, la patience et la santé me permettant de mener à bien ce présent travail.*

*Je souhaiterais dans un premier temps exprimer toute ma gratitude et ma profonde reconnaissance à mon directeur de thèse le Professeur **Khachei Houari** et mon co-encadreur le Professeur **Khenata Rabah**, qui m'ont dirigé et encadré durant mon travail ainsi que de m'avoir proposé un sujet aussi passionnant qu'intéressant. Leurs disponibilités permanentes, leurs aides et leurs compétences m'ont été d'un grand secours et soutien.*

*Je tiens tout d'abord à remercier l'ensemble des membres du jury. J'adresse toute ma reconnaissance à **Mr. Yakoubi Abdelkader**, Professeur à l'Université de Sidi Bel Abbes, pour m'avoir fait l'honneur de présider le jury de cette thèse. Je tiens à exprimer ma gratitude à **Mr. Baltach Hadj**, Professeur à l'Université de Mascara, **Mr. Seddik Taïeb**, Maître de Conférences Classe A à l'Université de Mascara et **Mr. Rozale Habib**, Professeur à l'Université de Sidi Bel Abbes, pour avoir accepté d'être rapporteurs de ce travail et également pour le profond intérêt qu'ils ont exprimé à l'égard de ces recherches.*

*Aussi, je remercie **Mr. Ouahrani tarik**, professeur à l'École Supérieure en Sciences Appliquées de Tlemcen et **M<sup>eme</sup> Bouhani Benziane hamida**, Maître de Conférences Classe B à l'Université de Chleff. Mes derniers remerciements vont à toutes les personnes qui ont contribué au bon déroulement de ce travail.*

*Je tiens à exprimer ma profonde reconnaissance à tous les membres du laboratoire de Physique Quantique de la Matière et de Modélisation Mathématique (LPQ3M).*

*A mon père et ma mère*

*A mon mari et mes enfants*

*A mes frères et sœurs*

*A tous mes amis*

## Résumé

Les propriétés structurales, électroniques, élastiques et thermodynamiques du quaternaire tétragonal  $Li_6BeZrF_{12}$  sont calculées en utilisant la méthode d'onde plane augmentée linéarisée à potentiel complet (FP-LAPW) implémentée dans le code WIEN2K basé sur la théorie de la fonctionnelle de densité (DFT) et l'approximation du gradient généralisée (GGA). Les constantes du réseau tétragonal ( $a$ ,  $c$ ) ont été estimées et comparées aux résultats expérimentaux. L'étude de la structure de bande électronique et de la densité d'état de ce composé révèle que  $Li_6BeZrF_{12}$  est un isolant. Les paramètres élastiques, tels les constants élastiques, le module de compressibilité, le module de cisaillement, le module d'Young et le coefficient de Poisson sont théoriquement calculés pour la première fois. Les propriétés thermiques, y compris le coefficient d'expansion thermique, la capacité calorifique et la température de Debye, ont été étudiées à l'aide du modèle quasi-harmonique de Debye. A notre connaissance, cela constitue la première prédiction théorique quantitative des propriétés physiques de ce composé quaternaire.

**Mots clés :** Matériaux hôtes, Théorie fonctionnelle de la densité, Propriétés électroniques, Propriétés thermo-élastiques

## Abstract

The structural, electronic, elastic and thermal properties of the tetragonal quaternary  $Li_6BeZrF_{12}$  are calculated using the full-potential linearized augmented plane wave method (FP-LAPW) as implemented in the WIEN2K code based on the density functional theory (DFT) and generated gradient approximation (GGA). The tetragonal lattice constants ( $a$  and  $c$ ) have been estimated and compared to the experimental results. The study of the electronic band structure and electronic energy density of states of this compound reveals that  $Li_6BeZrF_{12}$  is an insulator. The elastic parameters, e.g., the single crystal elastic constants, bulk, shear and Young's modulo and Poisson ratio are theoretically calculated for the first time. Thermal properties, including the thermal expansion coefficient, the heat capacity and Debye temperature, have been investigated using the quasi-harmonic Debye model. To the best of our knowledge this stands as the first quantitative theoretical prediction of the physical properties for this quaternary compound.

**Keywords :** Host materials, Density functional theory, Electronic properties, Thermo-elastic properties

## الملخص

يتم حساب الخصائص الهيكلية والإلكترونية والمرنة والديناميكية الحرارية للمركب الرباعي  $Li_6BeZrF_{12}$  باستخدام طريقة الموجة المستوية المعززة الكاملة المحتملة (FP-LAPW) المطبقة في رمز WIEN2K على أساس نظرية الكثافة الوظيفية (DFT) وتقريب التدرج المعمم (GGA). تم تقدير ثوابت الشبكة الرباعية ( $a$ ,  $c$ ) ومقارنتها بالنتائج التجريبية. تكشف دراسة بنية النطاق الإلكتروني وكثافة حالة هذا المركب أن  $Li_6BeZrF_{12}$  هو عازل. يتم حساب المعلمات المرنة، مثل الثوابت المرنة، ومعامل الانضغاط، ومعامل القص، ومعامل يونغ ونسبة بواسون نظريًا لأول مرة. تمت دراسة الخواص الحرارية متضمنة معامل التمدد الحراري والسعة الحرارية ودرجة حرارة ديبي باستخدام نموذج ديبي شبه التوافقي. على حد علمنا، يشكل هذا أول تنبؤ نظري كمي للخصائص الفيزيائية لهذا المركب الرباعي.

**الكلمات المفتاحية :** المواد المضيفة، نظرية الكثافة الوظيفية، الخصائص الإلكترونية، الخواص المرنة الحرارية.

# TABLE DES MATIERES

|                                    |   |
|------------------------------------|---|
| <i>Introduction générale</i> ..... | 1 |
|------------------------------------|---|

## *I Eléments de la Théorie de la fonctionnelle de densité*

|  |    |
|--|----|
| <i>I.1 Introduction</i> .....  | 10 |
| <i>I.2 L'équation de Schrödinger</i> .....   | 11 |
| <i>I.3 Approximations fondamentales (auto-cohérent)</i> .....                          | 12 |
| <i>I.3.1 Approximation de Born-Oppenheimer</i> .....                                   | 12 |
| <i>I.3.2 Approximation de Hartree</i> .....  | 13 |
| <i>I.3.3 Approximation de Hartree-Fock</i> .....                                       | 14 |
| <i>I.3.4 Approximation de Hartree-Fock-Slater (méthode <math>X\alpha</math>)</i> ..... | 15 |
| <i>I.4 La théorie de la fonctionnelle de densité (DFT)</i> .....                       | 16 |
| <i>I.4.1 Les théorèmes de Hohenberg et Kohn</i> .....                                  | 16 |
| <i>a) Premier théorème de Hohenberg et Kohn</i> .....                                  | 16 |
| <i>b) Deuxième théorème de Hohenberg et Kohn</i> .....                                 | 17 |
| <i>I.4.2. Méthode de Kohn et Sham</i> .....  | 18 |
| <i>I.4.3. Fonctionnelle d'échange et corrélation</i> .....                             | 21 |
| <i>a) Approximation de la densité locale (LDA)</i> .....                               | 21 |
| <i>b) Approximation du gradient généralisé (GGA)</i> .....                             | 22 |
| <i>c) Au-delà de l'approximation du gradient généralisé, l'échelle de Jacob</i> .....  | 22 |
| <i>I.5 Conclusion</i> .....  | 23 |
| <i>Bibliographie</i> .....   | 24 |

## *II Méthode des ondes planes augmentées linéarisées (FP-LAPW)*

|  |    |
|--|----|
| <i>II.1 Introduction</i> .....   | 27 |
| <i>II.2 Théorème de Bloch</i> .....  | 27 |
| <i>II.3 La méthode des ondes planes augmentées (APW)</i> .....                 | 28 |
| <i>II.4 La méthode des ondes planes augmentées linéarisées (FP-LAPW)</i> ..... | 30 |
| <i>II.4.1 Méthode des ondes planes augmentées linéarisées LAPW</i> .....       | 30 |

|  |    |
|--|----|
| II.4.2 Les rôles des énergies de linéarisation ( $E_f$ ).....                      | 31 |
| II.5 Développement en orbitales locales .....                                      | 32 |
| II.5.1 La méthode $\mathcal{L}\mathcal{APW}+l_0$ .....                             | 32 |
| II.5.2 La méthode $\mathcal{APW}+l_0$ .....  | 33 |
| II.6 Le concept de la méthode $\mathcal{FP}\text{-}\mathcal{L}\mathcal{APW}$ ..... | 33 |
| II.7 Le Code de calcul utilisé.....  | 34 |
| Bibliographie .....  | 37 |

### *III Résultats & discussions*

|   |    |
|---|----|
| III.1 Introduction .....  | 40 |
| III.2 Détail de calcul.....                                     | 40 |
| III.3 Propriétés structurales.....                              | 41 |
| III.4 Propriétés Élastiques.....                                | 44 |
| III.5 Propriétés électroniques.....                             | 51 |
| a) la structure de bande.....                                   | 51 |
| b) La densité d'états.....                                      | 54 |
| III.6 Propriétés optiques.....                                  | 55 |
| III.6.1 Introduction.....                                       | 55 |
| III.6.2 Rappel sur les propriétés optiques.....                 | 56 |
| III.6.3 Les propriétés optiques.....                            | 58 |
| a) partie réelle et imaginaire de la fonction diélectrique..... | 58 |
| b) Le spectre de réflectivité.....                              | 60 |
| c) Le coefficient d'absorption.....                             | 60 |
| d) $\mathcal{L}$ 'indice de réfraction.....                     | 60 |
| III.7 Propriétés thermodynamiques.....                          | 63 |
| III.7.1 Le modèle quasi harmonique.....                         | 63 |
| III.7.2 Effet de la température et de la pression.....          | 65 |
| a) Volume relatif $v/v_0$ .....                                 | 66 |
| b) Le module de compressibilité.....                            | 66 |
| c) La capacité calorifique.....                                 | 66 |

|   |    |
|---|----|
| ○ <i>La capacité calorifique à volume constant</i> .....    | 68 |
| ○ <i>La capacité calorifique à pression constante</i> ..... | 68 |
| d) <i>Coefficient d'expansion thermique</i> .....           | 68 |
| e) <i>La température de Debye</i> .....                     | 69 |
| <i>Bibliographie</i> .....                                  | 72 |
| <b><i>Conclusion générale</i></b> .....                     | 77 |

# LISTES DES FIGURES

|  |    |
|--|----|
| I.1 Différentes étapes de la résolution auto-cohérente des équations de Kohn -Sham.....                  | 20 |
| II.1 Répartition de la cellule unitaire, une région interstitielle et des régions sphériques:            |    |
| sphères $\alpha$ et $\beta$ des rayons muffin-tin $R_\alpha$ et $R_\beta$ , respectivement.....          | 28 |
| III.1 Structure de l'état fondamental de $Li_6BeZrF_{12}$ .....  | 42 |
| III.2 L'énergie totale en fonction de volume de $Li_6BeZrF_{12}$ .....                                   | 43 |
| III.3 L'énergie totale en fonction de $c/a$ de $Li_6BeZrF_{12}$ .....                                    | 43 |
| III.4 Les représentations tridimensionnelles (3D) des dépendances directionnelles de module              |    |
| Young ( $E$ ) et de compressibilité ( $B$ ).....   | 49 |
| III.5 Les sections transversales des surfaces 3D du module d'Young et de la compressibilité              |    |
| dans les plans $xy$ et $xz$ .....  | 49 |
| III.6 La zone de Brillouin correspondante à l'espace de groupe $141_I41/amd$ .....                       | 52 |
| III.7 La structure de bande de $Li_6BeZrF_{12}$ .....  | 53 |
| III.8 Les densités d'états totales et partielles de $Li_6BeZrF_{12}$ .....                               | 55 |
| III.9 Variation de la partie réelle et imaginaire de la fonction diélectrique en fonction de             |    |
| l'énergie pour le composé $Li_6BeZrF_{12}$ .....   | 61 |
| III.10 Spectre d'évolution de la réflectivité en fonction de l'énergie du composé $Li_6BeZrF_{12}$ . ... | 61 |
| III.11 La variation de coefficient d'absorption en fonction de l'énergie pour le composé                 |    |
| $Li_6BeZrF_{12}$ .....   | 62 |
| III.12 L'indice de réfraction du composé $Li_6BeZrF_{12}$ .....  | 62 |



|   |           |
|---|-----------|
| <i>III.13 Dépendance de la pression et de la température du volume relative <math>V/V_0</math> de composé <math>Li_6BeZrF_{12}</math>.....</i>  | <b>67</b> |
| <i>III.14 La Variation des modules de compressibilité <math>B_T</math> et <math>B_s</math> en fonction de la température à différente pression pour le matériau <math>Li_6BeZrF_{12}</math>.....</i>    | <b>67</b> |
| <i>III.15 Changement de la capacité calorifique à volume constante (<math>C_v</math>) et à pression constante (<math>C_p</math>) en température à différentes pressions 0, 2, 4,6, 8 et 10 GPa.....</i> | <b>70</b> |
| <i>III.16 Variation du coefficient d'expansion thermique en température à différentes pressions ; 0, 2, 4,6, 8 et 10 GPa.....</i>   | <b>70</b> |
| <i>III.17 Variation de la température de Debye de <math>Li_6BeZrF_{12}</math> avec la température pour les pressions 0,2, 4,6, 8 et 10 GPa.....</i>   | <b>71</b> |

# LISTES DES TABLEAUX

|              |  |           |
|--------------|--|-----------|
| <i>III-1</i> | <i>Le paramètre du réseau ((a,c), en Å), le module de compressibilité B (en GPa) et leur dérivée par rapport à la pression B' du Li<sub>6</sub>BeZrF<sub>12</sub>.....</i>   | <b>44</b> |
| <i>III-2</i> | <i>Les constants élastiques C<sub>11</sub>, C<sub>12</sub>, C<sub>13</sub>, C<sub>33</sub>, C<sub>44</sub> and C<sub>66</sub>, en GPa pour le composé Li<sub>6</sub>BeZrF<sub>12</sub>.</i>  | <b>47</b> |
| <i>III-3</i> | <i>module de compressibilité (B, en GPa), module de Young (E, en GPa), module de cisaillement (G, en GPa), coefficient de poisson ν, les deux facteurs d'anisotropie élastique en compression A<sub>B</sub>, et en cisaillement A<sub>G</sub> et le rapport B/G de composé Li<sub>6</sub>BeZrF<sub>12</sub>.....</i> | <b>49</b> |
| <i>III-4</i> | <i>Valeurs calculées de la masse volumique ρ (g/cm<sup>3</sup>), vitesses d'onde : longitudinale, transversale et moyenne (v<sub>l</sub>, v<sub>t</sub>, et v<sub>m</sub>, respectivement, en m/s) et la température de Debye (θ<sub>D</sub>, en K) pour le composé Li<sub>6</sub>BeZrF<sub>12</sub>.....</i>        | <b>53</b> |

# *Introduction générale*

Ce travail a été effectué au sein du Laboratoire de Physique Quantique de la Matière et de Modélisation Mathématique (LPQ3M). Il est consacré aux «Etude des propriétés structurales, électroniques et thermodynamiques du composé  $Li_6BeZrF_{12}$ »

Les progrès récents des dispositifs électroniques ont suscité un regain d'intérêt pour les semi-conducteurs à large bande interdite. Cette quête a émergé pour deux classes d'applications essentielles, à savoir les émetteurs à lumière bleue / verte et l'électronique à haute puissance / haute température. L'une des tâches principales est d'élaborer et de prédire les propriétés physiques et chimiques du nouveau matériau hôte (HM). Par exemple, le matériau hôte doit avoir des caractéristiques optiques, mécaniques et thermiques efficaces et appropriées pour résister aux conditions de fonctionnement sévères du LASER pratique [1]. Une variété d'interactions entre l'hôte et les ions additifs restreint l'ensemble des combinaisons de matériaux utiles. Ceci est attribué au fait qu'un tel HM est sensible aux dopants et aux impuretés. L'un des HM courants est le  $ZrGeO_4$  dans sa phase scheelite [2,3]. Ce matériau possède un site  $Zr^{4+}$  multiplié par huit, ce qui le rend sensible à la présence de métaux de transition ou de dopants lanthanides. Des études théoriques et expérimentales [2] montrent que ce composé présente une symétrie cristalline locale essentielle et la force nécessaire pour produire des propriétés d'hébergement, comme une durée de vie radiative élevée. En raison des niveaux d'énergie électroniques de  $Zr^{4+}$ , le  $ZrGeO_4$  présente une large luminescence bleue lorsqu'il est excité avec des rayons X [4]. Par exemple, le dopage de  $ZrGeO_4$  avec un élément lanthanide terbium produit des changements dans le spectre Raman en modifiant ses éléments tenseur vibrationnels agissant sur les unités  $GeO_4$ . Ces germanites ont été utilisés comme scintillateurs à l'état solide (sous la forme d'un écran fluorescent, permettant la visualisation à l'œil) [5], catalyseurs hétérogènes (concerne des domaines importants tels que la dépollution ou la production d'énergie) [6], et matériaux hôtes laser [7]. Comme  $ZrGeO_4$ , le  $Li_6BeZrF_{12}$  communément reformulé en  $Li_6BeF_4ZrF_8$ , possède un polyèdre  $ZrF_8$  isolé. Ce composé, mis en évidence par D. R. Sears et al, dans son travail de référence [8], comprend également des unités tétraédriques  $BeF_4$  qui sont positionnées au coin des dodécaèdres  $ZrF_8$  formant une structure en feuille selon la direction (001). Ce matériau a été isolé expérimentalement à partir d'une masse fondue de composition stœchiométrique trempée à  $471C^\circ$  [4]. La précession aux rayons X, ainsi que les photographies de Weissenberg [4] ont établi une cellule unitaire tétragonale de ce composé dans le groupe spatial  $141\_I41 / amd$ . Dans ce composé, les ions activateurs béryllium ( $Be^{2+}$ ) et zirconium ( $Zr^{4+}$ ) occupent des ions distordues ( $ZrF_8^{-4}$  et  $BeF_4^{-2}$ ) faisant de ce matériau un matériau hôte actif. Cet ordre devrait moduler la tendance

de luminescence du composé et aider a priori à l'identification de potentiels de dopage des éléments. La large bande interdite énergétique du matériau en titre le rend également prometteuse pour absorber des spectres d'émission du proche-UV, et ainsi de filtrer de vastes espaces de composition de structure avec la perspective de trouver un hôte idéal.

La topologie d'une structure hôte décrit la connectivité de ses atomes hôtes sans référence à la composition chimique ou à la symétrie observée (y compris les translations cristallographiques). La symétrie la plus élevée possible pour une structure hôte est sa symétrie topologique. Bien que la symétrie d'un matériau particulier puisse être aussi élevée que la symétrie topologique, il s'agit souvent d'un sous-groupe de celle-ci. Cependant, quelle que soit la symétrie observée, le nombre d'atomes du cadre dans la cellule unitaire sera un multiple entier du nombre dans la cellule unitaire topologique. Les distorsions de la structure hôte dues à la composition chimique de l'hôte et/ou à la présence d'espèces hôtes dans les pores sont courantes. En règle générale, les matériaux hôtes idéals sont nécessaires pour répondre à plusieurs exigences [9,10] tels :

- Le niveau d'énergie du triplet (ET) doit être supérieurs pour permettre un transfert d'énergie efficace vers le client.
- Des niveaux d'énergie appropriés alignés de manière appropriée avec ceux des couches actives voisines pour une injection efficace de porteurs de charge permettant d'atteindre une basse tension de fonctionnement.
- De bonnes propriétés de transport de porteurs de charges et équilibrées pour les processus de recombinaison trou-électron.
- Bonne stabilité thermique et morphologique pour la méthode de dépôt sous vide afin de prolonger la durée de vie opérationnelle du dispositif.

Nous pouvons citer d'autres composés possédant la faculté à présenter des propriétés comme bons hôtes : Par exemple, les verres constituent une classe importante de matériaux hôtes pour certaines terres rares, particulièrement le  $\text{Nd}^{3+}$ . L'avantage pratique exceptionnel par rapport aux matériaux cristallins est la grande capacité pour être utilisé dans des applications à haute énergie et cela du faite de leurs abondances dans des cristaux à grandes tailles. Ces verres sont aussi considérés comme de bons hôtes, car ils ont d'excellentes qualités optiques du faite de leur faible cout de fabrication. L'expérience aussi à démontrer que l'ion placé dans du verre présente généralement une largeur de raie fluorescente plus grande que dans les cristaux en raison de l'absence d'un champ cristallin unique et bien défini

entourant les atomes actifs individuels. Par conséquent, les seuils d'endommagement (mécanique et thermique) pour ces lasers à base de verre (amorphes) se sont avérés supérieurs à leurs homologues ayant une forme cristalline. De plus, le verre a une conductivité thermique bien inférieure à celle de la plupart des hôtes cristallins. Ce dernier facteur conduit à une forte biréfringence induite thermiquement et à une distorsion optique dans les barreaux de verre quand ils sont exploités à des puissances moyennes élevées. Pour les lasers à l'état solide en bulk, le verre dopé avec  $\text{Nd}^{3+}$  ou  $\text{Er}^{3+}$  sera active et fera un bon candidat pour des applications comme oscillateurs et amplificateurs à fibre optique. De même, le verre dopé avec l' $\text{Er}^{3+}$  et l' $\text{Yb}^{3+}$  constituera un excellent milieu actif.

Autre matériau hôte le composé ternaire  $\text{ThGeO}_4$  En fait, Les efforts visant à prévoir de nouveaux semi-conducteurs monocristallins ont récemment été renouvelés en raison de l'intérêt intrinsèque de son application en optoélectronique en tant que support de gain pour les lasers à l'état solide ou en tant que matrice potentielle pour les hautes fréquences. L'immobilisation des déchets nucléaires en raison de leur plus grande capacité de chargement des déchets [11]. Certains matériaux hôtes candidats [12] présentent des caractéristiques de tunnels parallèles à l'axe unique. Ces tunnels sont périodiquement rétrécis par quatre ions d'oxygène ( $\text{O}^{2-}$ ) qui forme un goulot étroit et empêchent les ions alcalins et alcalino-terreux mobiles qui résident sur le site de ces tunnels. Dans ces composés, les cations occupent des sites de tunnels formés par des sites de cations à coordonnés octaédriques [13]. En tant que matériau potentiellement utilisé comme laser hôte, le  $\text{ThGeO}_4$  présente un intérêt fascinant en raison de ses propriétés minéralogiques, ainsi qu'un outil comme matrices hôtes pour l'immobilisation de déchets radioactifs [11].

Le fluorures  $\text{Li}_6\text{BeZrF}_{12}$  pertinent pour plusieurs applications importantes, ces fluorures ont été utilisés comme scintillateurs à l'état solide [5], catalyseurs hétérogènes [6], et dans l'immobilisation des déchets, et plus important comme hôte pour les transmutations d'actinides mineurs dans l'industrie de l'énergie nucléaire [14], et aussi comme matériaux hôtes laser [3] et dans d'autres dispositifs optoélectroniques tels que les lasers Raman sécuritaires pour les yeux[5,6,7]. Ces type de matériaux, on va dire à structure hôtes, sont connus pour être regroupés de manière large dans les solides cristallins et les verres. L'hôte doit avoir de bonnes propriétés optiques telles que la transparence, une stabilité mécaniques et thermiques pour résister aux conditions de fonctionnement difficiles des lasers pratiques. Les propriétés souhaitables comprennent la dureté, l'absence de variation interne de la contrainte et de l'indice de réfraction.... Cependant, plusieurs interactions entre le cristal hôte et l'ion

additif limitent le nombre de combinaisons de matériaux utiles. Ceux-ci incluent la taille de la cellule et ces propriétés spectroscopiques. Idéalement, la taille et la valence de l'ion additif devraient correspondre à celles de l'ion hôte qu'il remplace.

L'objectif de cette thèse est d'aboutir à une meilleure compréhension du comportement du composé quaternaire  $\text{Li}_6\text{BeZrF}_{12}$ . L'étude et l'analyse de ce dernier est importante du point de vue fondamental car la compréhension du mécanisme de son polymorphisme est encore loin d'être satisfaisante.

Il est à noter que les calculs de la théorie fonctionnelle de la densité (DFT) se sont avérés être un outil efficace pour décrire les propriétés des matériaux [15-18]. Au meilleur de nos informations, il n'y a pas d'étude préalable basée sur la DFT sur le composé considéré. Cela nous motive à explorer diverses propriétés physiques de ce composé. Heureusement, les progrès des investigations ab-initio fournissent la base nécessaire pour identifier le potentiel du cristal hôte  $\text{Li}_6\text{BeZrF}_{12}$  et caractériser ses propriétés chimiques et physiques intéressantes. Dans cette contribution, nous utilisons des calculs de théorie fonctionnelle de densité ab-initio [19] pour déterminer des constantes élastiques et une structure optimisée, à partir des quelles nous calculons les propriétés thermodynamiques en utilisant le modèle quasi-harmonique de Debye. Des prédictions supplémentaires ont également été faites sur les propriétés électroniques et de liaison. Dans ce contexte, et afin de réaliser un calcul précis, la méthode des ondes planes augmentées linéarisées (FP-LAPW) [15] a été utilisée dans cette étude.

Les objectifs principaux du présent travail sont : Une contribution à l'étude des propriétés structurales (les paramètres du réseau cristallin, module de compressibilité et sa dérivé par rapport à la pression), électroniques (structure de bandes et la densité d'états), élastiques (constantes élastiques, module de cisaillement, module de Young, coefficient de Poisson...etc.), optiques (fonction diélectrique, indice de réfraction, réflectivité, coefficient d'absorption) et thermodynamiques (capacité calorifique, module de compressibilité, température de Debye..) pour le composé  $\text{Li}_6\text{BeZrF}_{12}$  à partir d'une étude théorique en utilisant la méthode d'ondes planes augmentées linéarisées à potentiel complet FP-LAPW dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de densité (DFT). Les différentes propriétés étudiées ont été calculées dans le cadre de l'approximation du gradient généralisé (GGA).

Après cette introduction, la thèse s'organise autour de trois chapitres : Dans le premier chapitre nous présentons les éléments de la théorie de la fonctionnelle de densité (DFT) : les deux théorèmes de Hohenberg et Kohn, les équations de Kohn-Sham et nous montrons les

deux approximations bien connues du potentiel d'échange-corrélation à savoir celle de la densité locale ou LDA et celle du gradient généralisé ou GGA.

Le deuxième chapitre présente les méthodes ab-initio (FP-LAPW) qui va nous permettre de faire l'étude des propriétés de composé  $\text{Li}_6\text{BeZrF}_{12}$ . Nous avons également décrit les différentes approximations utilisées dans cette partie, ainsi que le code Wien2k.

Le troisième chapitre est consacré à la présentation et à la discussion des résultats obtenus concernant les propriétés structurales, élastiques, électroniques, optiques et thermodynamiques de composé. Finalement, l'ensemble des résultats essentiels acquis est résumé dans la conclusion générale.



***Bibliographie***

- [1] Koechner, Walter. *Solid-state laser engineering*. Vol. 1. Springer, 2013.
- [2] Tuschel, David. "Effect of dopants or impurities on the Raman spectrum of the host crystal." *Spectroscopy* 32 (2017): 13-18.
- [3] Shwetha, G., et al. "High-pressure structural stability and optical properties of scheelite-type ZrGeO<sub>4</sub> and HfGeO<sub>4</sub> X-ray phosphor hosts." *The Journal of Physical Chemistry C* 118.8 (2014): 4325-4333.
- [4] Tuschel, David D., and Patrick M. Lambert. "Site occupancy of Ti<sup>4+</sup>-doped ZrGeO<sub>4</sub> and HfGeO<sub>4</sub> probed by Raman spectroscopy." *Chemistry of materials* 9.12 (1997): 2852-2860.
- [5] Annenkov, A. A., M. V. Korzhik, and P. Lecoq. "Lead tungstate scintillation material." *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment* 490.1-2 (2002): 30-50.
- [6] Paski, Edgar F., and M. W. Blades. "Analysis of inorganic powders by time-wavelength resolved luminescence spectroscopy." *Analytical Chemistry* 60.11 (1988): 1224-1230.
- [7] Faure, N., et al. "Optical properties and laser performance of neodymium doped scheelites CaWO<sub>4</sub> and NaGd(WO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>." *Applied Physics B* 63.6 (1996): 593-598.
- [8] D. R. Sears and J.H. Burns, *J. Chem. Phys.* 41, (1964):111.
- [9] Panchal, V., et al. "The electronic structure of zircon-type orthovanadates: Effects of high-pressure and cation substitution." *Journal of Applied Physics* 110.4 (2011): 043723.
- [10] Errandonea, D., et al. "High-pressure structural investigation of several zircon-type orthovanadates." *Physical Review B* 79.18 (2009): 184104.
- [11] Errandonea D. and Manjon F. J., «Pressure effects on the structural and electronic properties of ABX<sub>4</sub> scintillating crystals», *Progress in Materials Science*, 53, 711 (2008).
- [12] Nyman, May, et al. "Unique LaTaO<sub>4</sub> polymorph for multiple energy applications." *Chemistry of Materials* 21.19 (2009): 4731-4737.
- [13] Dou, Renqin, et al. "Growth, thermal, and spectroscopic properties of a 2.911 μm Yb, Ho: GdYTaO<sub>4</sub> laser crystal." *CrystEngComm* 16.48 (2014): 11007-11012.

- [14] Bose, Preyoshi P., et al. "Thermal Expansion In Zircon And Scheelite Phases Of ThGeO<sub>4</sub> By X-ray Diffraction And Lattice Dynamics." *AIP Conference Proceedings*. Vol. 1313. No. 1. American Institute of Physics, 2010.
- [15] Errandonea, Daniel, et al. "Theoretical and experimental study of the crystal structures, lattice vibrations, and band structures of monazite-type PbCrO<sub>4</sub>, PbSeO<sub>4</sub>, SrCrO<sub>4</sub>, and SrSeO<sub>4</sub>." *Inorganic chemistry* 54.15 (2015): 7524-7535.
- [16] Benmakhlouf, A., et al. "New pressure-induced polymorphic transitions of anhydrous magnesium sulfate." *Dalton Transactions* 46.15 (2017): 5058-5068.
- [17] Gracia, Lourdes, et al. "CaSO<sub>4</sub> and its pressure-induced phase transitions. A density functional theory study." *Inorganic Chemistry* 51.3 (2012): 1751-1759.
- [18] Sagotra, Arun K., Daniel Errandonea, and Claudio Cazorla. "Mechanocaloric effects in superionic thin films from atomistic simulations." *Nature communications* 8.1 (2017): 1-7.
- [19] Schwarz, Karlheinz, Peter Blaha, and Georg KH Madsen. "Electronic structure calculations of solids using the WIEN2k package for material sciences." *Computer physics communications* 147.1-2 (2002): 71-76.

*Éléments de La Théorie  
De la Fonctionnelle de Densité*

## 1.1 Introduction

La physique de la matière condensée et les sciences des matériaux sont intimement liées à la compréhension et à l'exploitation des systèmes d'électrons et de noyaux en interaction. La théorie quantique des solides, a pour objet l'étude de leurs propriétés physiques à partir de leurs constituants microscopiques. Il s'agit de décrire et de prédire les propriétés d'un solide à partir de sa structure microscopique, et des interactions entre particules qui le composent. Pour comprendre le lien entre ces interactions au sein d'un solide et les propriétés observées qui en découlent, des expériences sont nécessaires. Il est aussi important de recourir à une modélisation, c'est-à-dire à l'élaboration de théories qui permettent non seulement de mieux comprendre les propriétés de ces composés mais de les prédire.

Donc pour comprendre les différentes propriétés, il est nécessaire d'étudier le milieu physique dans lequel se déplacent les électrons. Cette étude est reliée aux méthodes de calculs qui peuvent être subdivisées en trois groupes :

- **Les méthodes empiriques:** qui utilisent les données expérimentales de certains paramètres ou grandeurs pour déterminer les valeurs des autres grandeurs.
- **Les méthodes semi-empiriques:** qui nécessitent les paramètres atomiques et les résultats expérimentaux pour prédire d'autres propriétés qui ne sont pas encore déterminées.
- **Les méthodes *ab initio*:** permettent de décrire le comportement énergétique des matériaux à partir des premiers principes. Il suffit en effet de connaître la composition des matériaux pour pouvoir les simuler à partir de la résolution des équations de la mécanique quantique (elles utilisent seulement les constantes atomiques comme paramètre d'entrée pour la résolution de l'équation de Schrödinger).

Parmi les méthodes *ab initio*, la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT : Density Functional Theory) est une méthode appropriée à la modélisation des solides, de par la simplification drastique qu'elle apporte aux équations de la mécanique quantique.

Vu la complexité des solides, résultante de l'interaction d'un grand nombre de particules, il est indispensable de recourir à des approximations. Différentes approximations sont mises en œuvre en DFT dans son application numérique. Une approximation consiste à utiliser des pseudos potentiels : cette technique nécessite de séparer les électrons de cœur, qui sont traités dans l'approximation de cœur gelé, des électrons de valence qui sont traités explicitement.

Ce premier chapitre sert à la description des éléments de la théorie de la fonctionnelle de densité considérée dans notre travail pour résoudre l'équation de Schrödinger.

## 1.2 L'équation de Schrödinger

Les solides sont constitués par une association de particules élémentaires : les noyaux et les électrons. Le problème théorique fondamental de la physique des solides est de comprendre l'organisation intime de ces particules à l'origine de leurs propriétés. Mais dans ce cas, la mécanique classique s'avère être insuffisante et il faut faire appel à la mécanique quantique dont la base est la résolution de l'équation de Schrödinger [1].

$$\hat{H}\Psi(\vec{r} + \vec{R}) = E\Psi(\vec{r} + \vec{R}) \quad (I.1)$$

Où ;

- $\hat{H}$  représente l'opérateur hamiltonien de l'énergie totale d'un système à plusieurs corps,
- $\Psi(\vec{r} + \vec{R})$  est une fonction d'onde de toutes les coordonnées électroniques et nucléaires, indépendante du temps ;
- $E$  l'énergie propre du système.
- $\vec{r} = r_1, r_2, r_3, \dots, r_n$  : représente l'ensemble des coordonnées des électrons et  $\vec{R} = R_1, R_2, R_3, \dots, R_N$  l'ensemble des coordonnées des noyaux.

Le problème général peut être posé sous la forme d'une équation du mouvement de toutes les particules présentes dans le cristal. L'hamiltonien exact du cristal (non relativiste) résulte de la présence des forces électrostatiques d'interaction (répulsion ou attraction) suivant la charge des particules (noyau, électron) [2].

$$\hat{H}_{tot} = \hat{T}_n + \hat{V}_{e-n} + \hat{V}_{n-n} + \hat{V}_{e-e} + \hat{T}_e \quad (I.2)$$

Où :

$$\hat{T}_n(\vec{R}) = -\frac{\hbar^2}{2M} \sum_I \nabla_I^2 : \text{l'énergie cinétique des noyaux,}$$

$$\hat{V}_{e-n}(\vec{r}, \vec{R}) = -\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \sum_{i=1}^n \sum_{I=1}^N \frac{Z_I}{|\vec{r}_i - \vec{R}_I|} : \text{Opérateur énergie potentielle d'attraction noyaux-}$$

électrons,

$$\hat{V}_{n-n}(\vec{R}) = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \sum_{I=1}^N \sum_{J>I}^N \frac{Z_I Z_J}{|\vec{R}_I - \vec{R}_J|} : \text{Opérateur énergie potentielle de répulsion entre les}$$

noyaux,

$$\hat{V}_{e-e}(\vec{r}) = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \sum_{i=1}^n \sum_{j>i}^n \frac{1}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} : \text{Opérateur énergie potentielle de répulsion entre les}$$

électrons,

$$\hat{T}_e(\vec{r}) = -\frac{\hbar^2}{2m} \sum_i \nabla_i^2 : \text{l'énergie cinétique des électrons,}$$

La solution de l'équation (I.2) conduit à la résolution d'un problème à N corps.

Il y a plusieurs théories on cite : la théorie de la DFT et la théorie de Hartree- Fock comme exemples très utilisés) pour résoudre ce problème ; mais toutes ces théories sont basées sur deux approximations fondamentales, vu l'impossibilité de résoudre le problème de façon exacte. Ces approximations sont :

- Approximation des noyaux gelés (ou approximation de Born-Oppenheimer),
- Approximation des électrons indépendants (ou approximation de Hartree).

### ***1.3 Approximations fondamentales (auto-cohérent)***

#### ***1.3.1 Approximation de Born-Oppenheimer :***

Constitue la première étape dans la simplification de l'équation de Schrödinger, en s'appuyant sur l'importante différence de masse entre les deux types de particules. En effet, à cause de leur masse plus élevée d'un facteur environ 1836, le mouvement des noyaux est beaucoup plus lent que celui des électrons, cette approximation consiste à découpler le mouvement des noyaux de celui des électrons. Les noyaux sont donc lourds et par la suite sont fixes. On néglige ainsi l'énergie cinétique  $T_n$  des noyaux et l'énergie potentielle noyaux-noyaux  $V_{n-n}$  devient une constante qu'on peut choisir comme une nouvelle origine des énergies.

L'hamiltonien total devient :

$$\hat{H}_{tot} = \hat{V}_{n-e} + \hat{V}_{e-e} + \hat{T}_e \quad (I.3)$$

L'approximation de Born-Oppenheimer [3] est qualifiée d'adiabatique, car elle consiste à séparer le problème électronique de celui des vibrations du réseau. On pourra toujours introduire ultérieurement  $T_n$  et  $V_{n-n}$  pour aborder le problème des vibrations du réseau (phonons), mais en supposant qu'il n'y a pas d'échange d'énergie entre le système électronique d'une part et les modes de vibration d'autre part.

La fonction d'onde du système, solution de l'équation de *Schrödinger* dans l'approximation de Born-Oppenheimer, peut donc s'écrire sous forme d'un produit de deux fonctions d'onde, électronique et nucléaire :

$$\psi(\vec{R}, \vec{r}) = \psi_n(\vec{R})\psi_e(\vec{r}, \vec{R}) \quad (\text{I.4})$$

Où :

$\psi_n$ : la fonction d'onde nucléaire,

$\psi_e$ : la fonction d'onde électronique.

A ce niveau, il existe plusieurs méthodes de résolution de l'équation (I.3), dont les premières sont celles de Hartree [4] et Hartree-Fock [5] basées sur l'hypothèse des électrons libres. Ces méthodes sont les plus utilisées en chimie quantique pour l'étude des atomes et des molécules, et elles peuvent donner des très bons résultats, comparativement aux ceux-ci de l'expérience; mais pour les solides, elles sont moins précises. Cependant il existe une méthode moderne et certainement plus puissante qui est la *Théorie de la Fonctionnelle de la Densité (DFT)*.

### I.3.2 Approximation de Hartree :

Le traitement consiste à réduire le problème de  $N$  corps à celui d'une seule particule, dans cette approximation, on considère les électrons comme indépendants, chacun d'eux se mouvant dans le champ moyen créé par les autres électrons et par les noyaux.

L'équation de Schrödinger à une particule, appelée équation de Hartree, s'écrit sous la forme [6] :

$$h_i \varphi_i(\vec{r}) = \varepsilon_i \varphi_i(\vec{r}) \quad (\text{I.5})$$

Où: l'Hamiltonien  $h_i$  à un électron s'écrit

$$\hat{h}_i = -\frac{1}{2} \Delta_i + \hat{V}_{ext}(\vec{r}) + \hat{V}_i(\vec{r}) \quad (\text{I.6})$$

Où :  $\hat{V}_{ext}(\vec{r})$  représente à la fois le potentiel dû aux interactions noyaux-noyaux et celles des autres électrons-noyaux dans le système, et

$$\hat{V}_i(\vec{r}) = \int \frac{\rho_i(\vec{r}')}{|\vec{r}-\vec{r}'|} d^3 \vec{r}' \quad (\text{I.7})$$

est le potentiel de Hartree pour le  $i^{\text{ème}}$  électron qui remplace l'interaction électrostatique électrons-électrons avec tous les autres électrons.  $\hat{V}_i(\vec{r}) = \hat{V}_H(\vec{r})$

La densité d'électrons  $\rho_i(\vec{r}')$  dans l'équation (I.7) est donnée par [7] :

$$\rho_i(\vec{r}') = \sum_{\substack{j=1 \\ j \neq i}}^{N_e} |\varphi_j(\vec{r}')|^2 \quad (\text{I.8})$$

Où : la somme est faite sur les  $N_e$  états mono-électroniques occupés.

En substituant les équations (I.6), (I.7) et (I.8) dans (I.5), on trouve les équations de Hartree pour un système mono-électronique : [7]

$$\left( -\frac{1}{2}\Delta_i + \hat{V}_{ext}(\vec{r}) + \sum_{j=1, j \neq i}^{N_e} \int \frac{|\varphi_j(\vec{r}')|^2}{|\vec{r}-\vec{r}'|} d^3(\vec{r}') \right) \varphi_i(\vec{r}) = \epsilon_i \varphi_i(\vec{r}) \quad (I.9)$$

Le potentiel de Hartree  $\hat{V}_i(\vec{r})$  donné par l'équation (I.7), qui détermine les fonctions d'ondes mono-électroniques  $\varphi_i(\vec{r})$  est exprimé en terme de ces mêmes fonctions d'ondes selon l'équation (I.8). C'est la raison pour laquelle cette approche est appelée approximation du champ auto-cohérent. [7]. L'une des inconvénients de l'approximation de Hartree, c'est qu'elle ignore l'antisymétrie de la fonction d'onde. Les solutions cherchées sont donc données sous la forme suivante :

$$\Psi(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_{N_e}) = \prod_{i=1}^{N_e} \psi_i(\vec{r}_i) \quad (I.10)$$

L'équation de Hartree obtenue sera simple à résoudre, mais ne donnera pas de très bons résultats. Le défaut principal est que la fonction d'onde de Hartree ne satisfait pas le principe d'exclusion de Pauli. Et si on fait intervenir le principe de Pauli on aboutit à l'équation de Hartree-Fock.

### I.3.3 Approximation de Hartree-Fock :

En physique et chimie numérique, la méthode de Hartree-Fock est une méthode de résolution approchée de l'équation de Schrödinger d'un système quantique à plusieurs corps utilisant le principe variationnel pour approximer la fonction d'onde et l'énergie du niveau fondamental stationnaire. La méthode suppose habituellement que la fonction d'onde du système à plusieurs corps peut être approximativement écrite sous la forme d'un déterminant de Slater lorsque les particules sont des fermions, ou bien par un permanent pour le cas de bosons.

Afin de tenir compte du principe d'antisymétrie imposant à la fonction d'onde  $\varphi$  de changer de signe au cours de la permutation de deux électrons, Hartree et Fock 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 de Slater » [7].

$$\varphi(\vec{r}_1\vec{\sigma}_1, \dots, \vec{r}_{N_e}\vec{\sigma}_{N_e}) = \frac{1}{\sqrt{N_e!}} \begin{vmatrix} \varphi_1(\vec{r}_1\vec{\sigma}_1) & \varphi_1(\vec{r}_2\vec{\sigma}_2) & \dots & \varphi_1(\vec{r}_{N_e}\vec{\sigma}_{N_e}) \\ \vdots & \vdots & & \vdots \\ \varphi_{N_e}(\vec{r}_1\vec{\sigma}_1) & \varphi_{N_e}(\vec{r}_2\vec{\sigma}_2) & \dots & \varphi_{N_e}(\vec{r}_{N_e}\vec{\sigma}_{N_e}) \end{vmatrix} \quad (I.11)$$



Où :  $\vec{r}_1$  et  $\vec{\sigma}_1$  sont les variables d'espace et de spin.

La fonction  $\varphi$  donnée par l'équation (I.11) conduit aux équations de Hartree-Fock pour un système à une particule : [7]

$$\left( -\frac{1}{2}\Delta_i + \hat{V}_{ext}(\vec{r}) + \sum_{j \neq i}^{N_e} \int \frac{|\varphi_j(\vec{r}')|^2}{|\vec{r}-\vec{r}'|} d^3(\vec{r}') - \sum_{j \neq i}^{N_e} \delta_{\sigma_i \sigma_j} \int \frac{|\varphi_j^*(\vec{r}') \cdot \varphi_i(\vec{r}')|}{|\vec{r}-\vec{r}'|} d^3(\vec{r}') \right) \varphi_i(\vec{r}) = \epsilon_i \varphi_i(\vec{r}) \quad (I.12)$$

Avec :  $\delta_{\sigma_i \sigma_j}$  représente le symbole de Kronecker.

Les équations de Hartree-Fock sont difficiles à résoudre quand le système étudié comporte un grand nombre d'électrons. Ces équations constituent un système d'équations intégral-différentielles couplées et ne peuvent être résolues que de manière auto-cohérente. Cette méthode consiste à débiter avec un jeu de spin-orbitales d'essai  $\varphi_1, \varphi_2, \dots, \varphi_{N_e}$  dans les équations de Hartree-Fock (AHF). Ce qui nous donne un nouveau jeu de spin-orbitales, avec lesquelles nous répétons le même processus jusqu'à ce que le champ électrostatique ressenti par les électrons ne varie plus, à une précision près, fixé par l'opérateur.

### I.3.4 Approximation de Hartree-Fock-Slater (méthode $X\alpha$ )

Pour s'affranchir de l'obstacle inhérent au caractère non local du potentiel d'échange et résoudre les équations de Hartree-Fock, Slater [8] proposa d'écrire le potentiel d'échange  $V_x$  pour un gaz d'électron homogène de densité  $\rho(\vec{r})$ , sous la forme local suivant :

$$V_x(\vec{r}) = -6\alpha \left[ \frac{3\rho(\vec{r})}{4\pi} \right]^{1/3} \quad (I.13)$$

Où :  $\alpha$  est un paramètre ajustables sans dimension.

Dans ses calculs, Slater pose  $\alpha = 1$ , ce qui correspond à un gaz homogène sans interaction. Cette méthode  $X\alpha$  de Slater soulève deux points essentiels: premièrement la simplicité de ce potentiel par rapport à l'AHF (due au fait qu'il est local); deuxièmement, il donne une forme simple du terme d'échange-corrélation. Toutefois le choix de ce potentiel pratiquement intuitif conduit à des résultats pas toujours satisfaisants.

La méthode de Hartree-Fock est typiquement utilisée pour résoudre l'équation de Schrödinger pour des atomes, molécules, nanostructures et solides, mais elle est de nos jours utilisée comme point de départ de résolution. Effectivement, cette méthode prend en compte l'impact de la densité électronique dans le terme de Hartree ainsi que le principe de Pauli à

travers la forme d'un déterminant de Slater pour les fermions, mais elle oublie toutes les autres contributions de type corrélations associées aux systèmes à plusieurs corps interagissant. Pour inclure un minimum de corrélations, il faut passer à la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT).

#### ***1.4 Théorie de la fonctionnelle de densité (DFT)***

La théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT : *Density Functional Theory*) est une méthode de calcul quantique permettant l'étude de la structure électronique, en principe de manière exacte. Il s'agit de l'une des méthodes les plus utilisées dans les calculs quantiques aussi bien en physique de la matière condensée qu'en chimie quantique en raison de son application possible à des systèmes de tailles très variées, allant de quelques atomes à plusieurs centaines. Il constitue une autre alternative à la formulation de problème à N corps, son origine remonte aux travaux originaux de Thomas [9] et Fermi [10]. Ces derniers ont postulé que les propriétés électroniques d'un système d'électrons en interaction peuvent être décrites en terme d'une fonctionnelle de la densité électronique. Mais ce n'est qu'en 1964, que Hohenberg et Kohn [11] ont donné la première véritable formulation rigoureuse de la théorie de la fonctionnelle de la densité.

##### ***1.4.1 Théorèmes de Hohenberg et Kohn***

###### ***a) Premier théorème de Hohenberg et Kohn***

Si on considère un gaz d'électrons, le potentiel externe agissant sur ces particules détermine l'état fondamental de ce système et la densité de charge correspondante. Ainsi, toutes les quantités physiques concernant cet état (comme par exemple l'énergie totale du système) sont des fonctionnelles du potentiel externe. Comme cela a été démontré initialement par Hohenberg et Kohn [11], en raison de la correspondance biunivoque existant entre le potentiel externe  $V_{ext}(\vec{r})$  et la densité électronique de l'état fondamental  $\rho_0(\vec{r})$ . (c'est-à-dire:  $\rho_0(\vec{r}) \leftrightarrow V_{ext}(\vec{r})$ ), permettant d'exprimer le premier comme une fonctionnelle de la deuxième).

Ce premier théorème peut être énoncé comme suit :

*La densité comme une variable de base détermine de façon unique le potentiel extérieur  $V_{ext}$  et l'énergie totale du système à l'état fondamental est également une fonctionnelle unique et universelle de la densité électronique, soit :  $E_0 = E[\rho(\vec{r})]$ .*

### b) Deuxième théorème de Hohenberg et Kohn

Le deuxième théorème de Hohenberg et Kohn est un principe variationnel analogue à celui proposé dans l'approche Hartree-Fock pour une fonctionnelle de la fonction d'onde  $\frac{\partial E[\varphi]}{\partial \varphi} = 0$  mais appliqué cette fois à une fonctionnelle de la densité électronique :  $\frac{\partial E[\rho(\vec{r})]}{\partial [\rho(\vec{r})]} \Big|_{\rho_0(\vec{r})} = 0$

Où  $\rho_0(\vec{r})$  est la densité électronique exacte de l'état fondamental du système.

Ce deuxième théorème peut être énoncé comme suit :

*L'énergie, fonctionnelle de la densité électronique, obéit au principe variationnel et La densité de l'état fondamentale peut être calculée par le principe variationnel.*

$$E[\rho] = \langle \psi | H | \Psi \rangle \geq E_0$$

Il existe une fonctionnelle universelle  $E[\rho(\vec{r})]$  exprimant l'énergie en fonction de la densité électronique  $\rho(\vec{r})$ , valide pour tout potentiel externe. Pour un potentiel et un nombre d'électrons donnés, l'énergie de l'état fondamental du système est la valeur qui minimise cette fonctionnelle, et la densité qui lui est associée correspond à la densité exacte  $\rho_0(\vec{r})$  de l'état fondamental.

L'énergie totale du système peut alors s'écrire comme une fonctionnelle de la densité électronique,  $E = E[\rho(\vec{r})]$  et l'énergie de l'état fondamental est égale au minimum global de cette fonctionnelle pour lequel  $\rho(\vec{r}) = \rho_0(\vec{r})$

$$E[\rho_0(\vec{r})] = \min E[\rho(\vec{r})] \quad (I.14)$$

La fonctionnelle de l'énergie totale de l'état fondamental s'écrit comme suit :

$$E[\rho(\vec{r})] = F[\rho(\vec{r})] + \int \hat{V}_{ext}(\vec{r}) \rho(\vec{r}) d^3(\vec{r}) \quad (I.15)$$

Où :

$\hat{V}_{ext}(\vec{r})$ : représente le potentiel externe agissant sur les particules, et  $F[\rho(\vec{r})]$  représente la fonctionnelle universelle de Hohenberg et Kohn, avec [11] :

$$F[\rho(\vec{r})] = \langle \psi | \hat{T} + \hat{V} | \psi \rangle \quad (I.16)$$

La connaissance de cette fonctionnelle permet de déterminer l'énergie totale et la densité de charge de l'état fondamental pour un potentiel externe donné, en utilisant le principe variationnel. Malheureusement, le théorème de Hohenberg et Kohn ne donne aucune indication de la forme de la fonctionnelle universelle  $F[\rho(\vec{r})]$ .

### 1.4.2 Méthode de Kohn et Sham

La théorie de Kohn-Sham proposée en 1965 [12] est basée sur l'hypothèse qu'il est possible de remplacer le système réel de  $N$  électrons en interaction, difficile à étudier, par un système fictif de particules indépendantes (sans interaction) évoluant dans un potentiel effectif, qui peut être étudié facilement.

Le système réel constitué d'électrons en interaction est remplacé par un ensemble de particules fictives et indépendantes évoluant dans un potentiel effectif. Comme l'Hamiltonien du nouveau système est séparable, on obtient une équation de Schrödinger pour chacune des particules, ce qui constitue un problème soluble en pratique. Le potentiel effectif est une nouvelle fonctionnelle de la densité dont la forme est inconnue. Nous verrons qu'il sera nécessaire en pratique de poser une expression approchée de ce potentiel, mais la forme générale des équations que nous allons présenter dans cette section ne dépend pas de l'approximation choisie. Si les particules sont indépendantes, l'Hamiltonien peut s'écrire comme une somme d'opérateurs n'agissant que sur une particule, de sorte que nous obtenons une équation de Schrödinger pour chaque particule. Donc, l'approche proposée par Kohn et Sham peut être résumée comme suit :

Le gaz électronique peut être décrit par des particules fictives sans interactions, représentées par des fonctions d'ondes mono-particules,  $\varphi_j(\vec{r})$  telles que le gaz de particules fictives présente à l'état fondamental la même densité électronique, donc la même énergie  $E[\rho(\vec{r})]$  que le gaz électronique réel. Cette idée constitue la base des calculs ab-initio par la DFT. Pour ce système fictif, les théorèmes de Hohenberg et Kohn s'appliquent également. La fonctionnelle de la densité  $F[\rho(\vec{r})]$  pour le système interactif peut être exprimée par l'expression suivante :

$$F[\rho(\vec{r})] = T_0[\rho(\vec{r})] + E_H[\rho(\vec{r})] + E_{xc}[\rho(\vec{r})] \text{ avec } E_H[\rho(\vec{r})] = \frac{e^2}{2} \int \frac{\rho(\vec{r})\rho(\vec{r}')}{|\vec{r}-\vec{r}'|} d^3\vec{r} d^3\vec{r}' \quad (\text{I.17})$$

Où :

- $T_0[\rho(\vec{r})]$  : est l'énergie cinétique du gaz d'électrons non interagissant.

- $E_H[\rho(\vec{r})]$ : désigne le terme de Hartree (l'interaction de Coulomb classique entre les électrons décrite à travers leur densité de charge).
- $E_{xc}[\rho(\vec{r})]$ : est une fonctionnelle additionnelle qui décrit l'interaction inter-électronique appelée énergie d'échange-corrélation.

Il est le seul à ne pouvoir être traité exactement. Le terme «échange» provient de la nécessité pour un système contenant des fermions d'avoir des fonctions d'ondes antisymétriques vis-à-vis de l'échange de n'importe quelle paire de fermions de même nature (par exemple deux électrons). Cette antisymétrie à son tour aboutit à une séparation spatiale entre fonctions d'ondes des électrons de même spin qui contribue à l'énergie du système. De manière générale, les fonctions d'ondes des électrons sont spatialement séparées à cause des interactions coulombiennes entre les électrons. L'énergie associée est dite de corrélation électronique.

Le terme de Hartree et celui de l'énergie cinétique jouent un rôle important dans la description des états des électrons libres. Ces termes sont les plus importants dans le traitement de l'interaction des électrons. La différence entre l'énergie cinétique réelle et celle des électrons non interagissant ainsi que la différence entre l'énergie d'interaction réelle et celle de Hartree sont prises en compte dans l'énergie d'échange et corrélation  $E_{xc}[\rho(\vec{r})]$ . [12]

Pour un gaz de N électrons, représenté par N particules fictives, Les fonctions d'ondes  $\varphi_j(\vec{r})$  sont solutions des équations de Kohn-Sham [13] :

$$\forall j \in [1, N] \quad [\hat{T}_e(\vec{r}) + \hat{V}_{eff}(\vec{r})]\varphi_j(\vec{r}) = \varepsilon_j \varphi_j(\vec{r}) \quad (\text{I.18})$$

$\hat{T}_e(\vec{r})$ : Opérateur d'énergie cinétique des particules fictives sans interaction et  $\varepsilon_j$  l'énergie de l'état  $\varphi_j(\vec{r})$ .

Les particules fictives subissent un potentiel effectif  $\hat{V}_{eff}(\vec{r})$ , somme de trois potentiels :

$$\hat{V}_{eff}(\vec{r}) = \hat{V}_{ext}(\vec{r}) + \hat{V}_H(\vec{r}) + \hat{V}_{xc}(\vec{r}) \quad (\text{I.19})$$

Le premier terme  $\hat{V}_{ext}(\vec{r})$  est le potentiel externe créé par les noyaux, le deuxième  $\hat{V}_H(\vec{r})$  exprime l'interaction coulombien classique entre les particules de gaz électronique (et est également appelé potentiel Hartree). Le dernier terme  $\hat{V}_{xc}(\vec{r})$  est le potentiel d'échange corrélation.

Le potentiel Hartree et le potentiel d'échange corrélation s'expriment très simplement en fonction de la densité électronique [13, 14]

$$\hat{V}_H(\vec{r}) = \int \frac{\rho_i(\vec{r}')}{|\vec{r}-\vec{r}'|} d^3\vec{r}' \quad (\text{I.20})$$

$$\hat{V}_{xc}(\vec{r}) = \frac{\delta \varepsilon_{xc}[\rho(\vec{r})]}{\delta \rho(\vec{r})} \quad (\text{I.21})$$

et la densité est donnée par une somme sur l'ensemble des orbitales occupées [12] :

$$\rho(\vec{r}) = \sum_{i=1}^{N_e} |\varphi_i(\vec{r})|^2 \quad (\text{I.22})$$

A ce stade [13], la résolution des équations de Kohn-Sham est impossible puisque le potentiel  $\hat{V}_{xc}(\vec{r})$  ne présente pas de formulation explicite.

Dans les deux prochaines sections, nous allons préciser le sens physique de ce potentiel et présenter deux méthodes approximatives de calcul de cette grandeur.

La figure (I.1) décrivant le processus itératif pour la résolution des équations de Kohn-Sham.

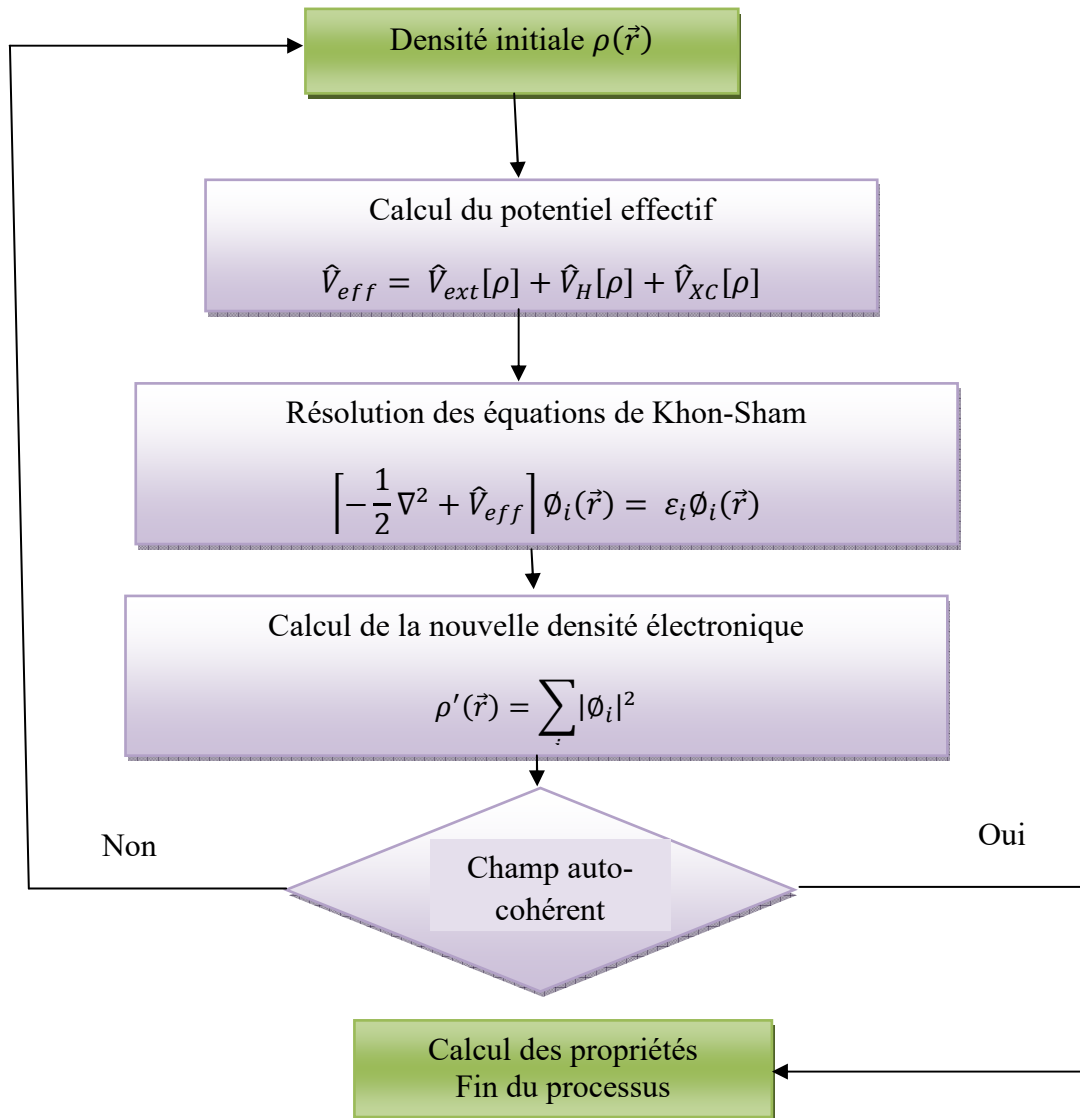


Fig. I.1: Différentes étapes de la résolution auto-cohérente des équations de Kohn – Sham.

Afin de résoudre  $H\Psi = E\Psi$  nous avons besoin de connaître le potentiel  $V(r)$ .

- Pour  $V(r)$  nous avons besoin de la densité électronique  $\rho(\mathbf{r})$ .
- La densité électronique  $\rho(\mathbf{r})$  peut être calculée à partir de  $\Psi(\mathbf{r})^* \Psi(\mathbf{r})$ .
- $\Psi(\mathbf{r})$  est inconnue avant que  $H\Psi = E\Psi$  est résolu ???
- La solution des équations de KS peut être obtenue en utilisant la procédure itérative.

### 1.4.3 Fonctionnelle d'échange et corrélation

Comme décrit plus haut la théorie DFT est, au stade des équations de Kohn-Sham, une théorie parfaitement exacte (mise à part l'approximation de Born-Oppenheimer et les approches numériques discutées précédemment) dans la mesure où la densité électronique qui minimise l'énergie totale est exactement la densité du système de N électrons en interaction. Cependant, la DFT reste inapplicable car le potentiel d'échange-corrélation (contenant également la correction à l'énergie cinétique) reste inconnu. Il est donc nécessaire d'approximer ce potentiel d'échange-corrélation. Deux types d'approximations existent : l'approximation de la densité locale ou LDA et l'approximation du gradient généralisé ou GGA ainsi que les méthodes dérivées qui se fondent sur une approche non locale.

#### a) Approximation de la densité locale (LDA)

L'approche de la densité locale est fondée sur le modèle du gaz uniforme d'électron et constitue l'approche la plus simple pour exprimer l'énergie d'échange-corrélation. Cette approximation fait l'hypothèse que la densité fluctue assez lentement. Elle remplace donc le potentiel d'échange et corrélation en chaque point de l'espace par celui d'un gaz uniforme d'électrons qui interagissent. Le gaz d'électrons est pris de la même densité que la densité au point calculé, ceci a été fait au début des années 80 [15]. La LDA est souvent une approximation efficace, même quand la densité fluctue de manière non négligeable ; mais elle a certains désavantages, comme une sous-estimation systématique de l'énergie de cohésion des solides et des paramètres de maille [16, 17]. Celle-ci est décrite comme :

$$E_{xc}^{LDA}[\rho(\vec{r})] = \int \rho(\vec{r}) \varepsilon_{xc}^{LDA}[\rho(\vec{r})] d^3\vec{r} \quad (I.23)$$

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

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

$$V_{xc}^{LDA}(\vec{r}) = \frac{\delta(\rho(\vec{r}) \varepsilon_{xc}^{LDA}[\rho(\vec{r})])}{\delta\rho(\vec{r})} \quad (I.24)$$

### ***b)- Approximation du gradient généralisé (GGA)***

L'approche LDA se fondait sur le modèle du gaz d'électrons et supposait donc une *densité électronique uniforme*. Cependant les systèmes atomiques ou moléculaires sont le plus souvent très différents d'un gaz d'électrons homogène et, de manière plus générale, on peut considérer que tous les systèmes réels sont inhomogènes c'est-à-dire que la densité électronique possède une variation spatiale. Les méthodes dites GGA (*Generalized gradient approximation*) [18], parfois aussi appelées méthodes non locales, ont été développées de manière à prendre en compte cette variation de la densité en exprimant les énergies d'échanges et de corrélation en fonction de la densité mais également de son gradient (c'est-à-dire sa dérivée première). La GGA permet d'introduire une combinaison entre les termes locaux et des termes dépendant du gradient. Elle donne de bons résultats et permet d'améliorer les énergies de cohésion et les paramètres de maille. Cependant, l'amélioration par rapport à la LDA n'est pas toujours systématique car la GGA sur corrige parfois la LDA. [19, 20] De manière générale, l'énergie d'échange-corrélation est définie dans l'approximation GGA comme :

$$E_{xc}^{GGA}[\rho(\vec{r})] = \int \rho(\vec{r}) \varepsilon_{xc}^{GGA}[\rho(\vec{r}), |\Delta\rho(\vec{r})|] d^3\vec{r} \quad (I.25)$$

$\varepsilon_{xc}^{GGA}[\rho(\vec{r}), |\Delta\rho(\vec{r})|]$  : représente l'énergie d'échange-corrélation par électron dans un système d'électrons en interaction mutuelle de densité non uniforme.

### ***c) Au-delà de l'approximation du gradient généralisé, l'échelle de Jacob***

Les méthodes GGA permettent d'obtenir une amélioration des résultats par rapport à une approche locale. Cependant, comme décrit plus haut, l'approche GGA n'est pas toujours suffisante pour une description correcte de diverses propriétés chimiques des composés. C'est pourquoi, à partir du milieu des années 1990, de nouveaux types de fonctionnelles ont été développées de manière à aller au-delà des résultats fournis par des méthodes GGA. Les fonctionnelles dites **meta-GGA** (ou m-GGA) font ainsi intervenir dans les équations le laplacien (c'est-à-dire la dérivée seconde) de la densité. Celles-ci permettent un gain de précision dans la détermination des propriétés moléculaires mais posent certains problèmes au niveau de la stabilité numérique. On peut citer comme exemple de fonctionnelle m-GGA, la fonctionnelle de corrélation B95 développée par Becke [21]. Un degré de précision supplémentaire est atteint en combinant l'échange et la corrélation obtenu par des méthodes GGA avec un certain pourcentage d'échange décrit par la théorie Hartree-Fock. Les fonctionnelles construites sur ce principe sont qualifiées de fonctionnelles hybrides, on parle



alors de fonctionnelles **H-GGA** (*hybrid-GGA functional*). La détermination du pourcentage d'échange Hartree-Fock à inclure dans la fonctionnelle est essentiellement déterminée de manière empirique. L'utilisation de ce type de fonctionnelle permet une amélioration significative des résultats et est devenue depuis plusieurs années le choix le plus populaire dans le domaine de la chimie quantique. La fonctionnelle d'échange-corrélation hybride B3LYP représentait ainsi 80 % d'utilisation sur la période 1990-2006[22]. Les fonctionnelles **HM-GGA** (*Hybrid-Meta GGA functional*) représentent une nouvelle classe de fonctionnelles et font actuellement l'objet de nombreux développements. Le concept est similaire à l'approche des fonctionnels hybrides, la différence est que l'on part de fonctionnelle m-GGA à la place de GGA. Ces fonctionnelles font donc intervenir l'échange Hartree-Fock, la densité électronique et son gradient ainsi que la densité électronique de l'énergie cinétique (c'est-à-dire le laplacien de la densité).

### ***1.5 Conclusion***

La théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT : *Density Functional Theory*) est une méthode de calcul quantique permettant l'étude de la structure électronique, en principe de manière exacte. Applicable à tous types de systèmes ioniques covalents et métalliques. Un des grands attraits des méthodes DFT est de résoudre l'équation de Schrödinger en ne faisant intervenir que la densité  $\rho$ . Elle est basée sur les deux théorèmes de Hohenberg et Kohn. Le seul problème c'est que la fonctionnelle universelle de Hohenberg et Kohn reste inconnu. La connaissance de cette fonctionnelle permet de déterminer l'énergie totale et la densité de charge de l'état fondamental pour un potentiel externe donné, en utilisant le principe variationnel. Malheureusement, le théorème de *Hohenberg et Kohn* ne donne aucune indication de la forme de la fonctionnelle universelle  $F$ . Pour cette raison, Kohn et Sham ont proposé une nouvelle équation appelée équation K-S. C'est une équation formellement exacte ressemblé à l'équation Schrödinger avec le potentiel externe remplacé par le potentiel effectif qui dépend de la densité. Cette densité elle-même dépend de l'état de particule unique. Toute la complexité de l'équation K-S est cachée dans  $V_{xc}$  qui est inconnu. Il existe deux possibilités pour traiter ce potentiel: le premier est l'approximation de densité locale LDA et le second est l'approximation du gradient généralisée GGA.

**Bibliographie**

- [1] Kiréev, P. "La physique des semiconducteurs. 2<sup>e</sup> édition, édition Mir." (1975).
- [2] Al Alam, Adel F. *Modélisation au sein de la DFT des propriétés des structures électronique et magnétique et de liaison chimique des Hydrures d'Intermétalliques*. Diss. Université Sciences et Technologies-Bordeaux I, 2009.
- [3] Born, Max, and Robert Oppenheimer. "Zur quantentheorie der molekeln." *Annalen der physik* 389.20 (1927): 457-484.
- [4] D. R. "proc. cambridge Philos." *Soc* 24 (1928): 89
- [5] V. A. Fock. *Z. phys.* 15(1930):126-148.
- [6] Demuth, J. E., and H. Ibach. "Observation of a methoxy species on Ni (111) by high-resolution electron energy-loss spectroscopy." *Chemical Physics Letters* 60.3 (1979): 395-399.
- [7] Moussounda, P. S. Thèse de doctorat Univ Louis Pasteur de Strasbourg I (2006).
- [8] Slater, John C. "The history of the X $\alpha$  method." *The World of Quantum Chemistry*. Springer, Dordrecht(1974) : 3-15.
- [9] Thomas, L. H. "Statistical Theory of atoms." *Reviews of Modern Physics* 35.3 (1963): 508.
- [10] Fermi, Enrico. "Eine statistische Methode zur Bestimmung einiger Eigenschaften des Atoms und ihre Anwendung auf die Theorie des periodischen Systems der Elemente." *Zeitschrift für Physik* 48.1-2 (1928): 73-79.
- [11] Hohenberg, P., and W. J. P. R. Kohn. "Density functional theory (DFT)." *Phys. Rev* 136 (1964): B864.
- [12] Kohn, Walter, and Lu Jeu Sham. "Self-consistent equations including exchange and correlation effects." *Physical review* 140.4A (1965): A1133.
- [13] Martin, Richard M. *Electronic structure: basic theory and practical methods*. Cambridge university press, 2020.
- [14] Payne, M. C., M. P. Teter, and D. C. Allan. "TA Arias and JD Joannopoulos." *Rev. Mod. Phys* 64.4 (1992): 1046-1077.
- [15] Ceperley, David M., and Berni J. Alder. "Ground state of the electron gas by a stochastic method." *Physical review letters* 45.7 (1980): 566.
- [16] Jones, Robert O., and Olle Gunnarsson. "The density functional formalism, its applications and prospects." *Reviews of Modern Physics* 61.3 (1989): 689.

- [17] J. Kubler and V. Evert: Electronic structure calculation dams, K. H. J. Buschow, VCH verlags gesells chaft, Weinheim (1992).
- [18] Perdew, John P., Kieron Burke, and Matthias Ernzerhof. "Generalized gradient approximation made simple." *Physical review letters* 77.18 (1996): 3865.
- [19] García, Alberto, et al. "Use of gradient-corrected functionals in total-energy calculations for solids." *Physical Review B* 46.15 (1992): 9829.
- [20] Zupan, Aleš, et al. "Pressure-induced phase transitions in solid Si, SiO<sub>2</sub>, and Fe: Performance of local-spin-density and generalized-gradient-approximation density functionals." *Physical Review B* 58.17 (1998): 11266.
- [21] Becke, Axel D. "Density-functional thermochemistry. IV. A new dynamical correlation functional and implications for exact-exchange mixing." *The Journal of chemical physics* 104.3 (1996): 1040-1046.
- [22] Sousa, Sérgio Filipe, Pedro Alexandrino Fernandes, and Maria Joao Ramos. "General performance of density functionals." *The Journal of Physical Chemistry A* 111.42 (2007): 10439-10452.

*Méthode des ondes planes augmentées  
linéarisées (FP-LAPW)*

## II.1 Introduction

Les bases d'ondes planes sont intensivement employées dans les calculs de la structure électronique depuis qu'elles offrent la possibilité d'améliorer la convergence sur les calculs en augmentant leurs dimensions. Ainsi, la base d'ondes planes est complètement indépendante des positions atomiques, et elle est particulièrement bien adoptée pour les systèmes périodiques. En effet, un des problèmes-majors du calcul numérique est celui de la dimension des systèmes étudiés. Dans la plus part des problèmes physiques, les systèmes étudiés possèdent une ou plusieurs dimensions qui peuvent être considérées comme infinies (fil, surface, solide). Le nombre d'électrons du système est lui aussi infini, problème intraitable numériquement. On doit alors revenir aux systèmes périodiques et donc au *théorème de Bloch*, qu'est fondamental pour la physique du solide, pour surmonter ce problème.

## II.2 Théorème de Bloch

La fonction d'onde a été proposée par Felix Bloch en 1928. On dit que la fonction d'onde d'un électron dans un réseau périodique est une onde de Bloch, si sa spécificité réside dans le fait que son amplitude a la même périodicité du réseau [1]. On peut alors exprimer la fonction d'onde du système grâce au théorème de Bloch qui s'énonce : dans tout matériau périodique, toute fonction propre de l'hamiltonien peut s'écrire sous forme du produit d'une fonction ayant la périodicité du réseau et d'une onde plane [2] :

$$\varphi_{n_B, \vec{k}}(\vec{r}) = e^{i(\vec{k} \cdot \vec{r})} u_{n_B, \vec{k}}(\vec{r}), \quad (\text{II.1})$$

avec

$k$  un vecteur de l'espace réciproque du cristal,

$\varphi_{n_B, \vec{k}}(\vec{r})$  est la fonction d'onde du système,

$u_{n_B, \vec{k}}(\vec{r})$  une fonction qui a la périodicité du réseau cristallin étudié, associé à une bande  $n_B$ .

L'emploi de ce théorème implique que le calcul se fasse dans une cellule étant elle-même une partie du réseau dans l'espace réel. Le réseau réciproque associé est également périodique et sa cellule élémentaire est appelée première zone de Brillouin (*PZB*). Et chaque reproduction de la *PZB* est une zone de Brillouin.

Pour déterminer  $\varphi$  qui est une fonction périodique, l'idée la plus simple est de la décomposer en ondes planes à l'aide de la série de Fourier :

$$u_{n_B, \vec{k}}(\vec{r}) = \sum_{\vec{g}} C_{n_B, \vec{k}}(\vec{g}) e^{i(\vec{g} \cdot \vec{r})} \quad n_B = 1 \dots N_e \quad (\text{II.2})$$

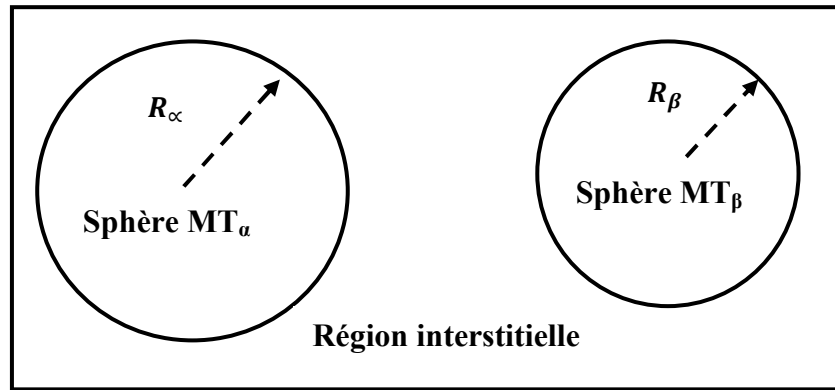
Où :

$\vec{g}$  : représente un vecteur du réseau réciproque et  $C_{n_B, \vec{k}}(\vec{g})$  : les coefficients de développement pour les orbitales occupées.

### II.3 Méthode des ondes planes augmentées (APW)

À la recherche d'une base qui emploie des fonctions autres que les ondes planes, Slater [10] a stipulé que la solution de l'équation de Schrödinger pour un potentiel constant est une onde plane, tandis que pour un potentiel sphérique c'est une fonction radiale. Cela fait introduire l'approximation de *Muffin tin* pour décrire le potentiel cristallin. Selon cette approximation le système se divise en deux régions, illustré sur la figure (II.1) :

- La première région décrit les sphères(MT) qui ne se chevauchent pas et qui sont centrées sur les sites atomiques dans lesquels *les solutions radiales* de l'équation de Schrödinger sont employées.
- La seconde décrit la région interstitielle délimitant l'espace résiduel non occupé par les sphères MT avec l'expansion de base *d'ondes planes*.



**Fig. II.1: Répartition de la cellule unitaire, une région interstitielle et des régions sphériques: sphères  $\alpha$  et  $\beta$  de rayons muffin-tin  $R_\alpha$  et  $R_\beta$ , respectivement.**

Les deux régions sphériques et interstitielles sont définies par la fonction d'onde  $\varphi$  comme suit:

$$\varphi(\vec{r}) = \begin{cases} \frac{1}{\sqrt{\Omega}} \sum_G C_G e^{i(\vec{G} + \vec{K})\vec{r}} & (r \in I) \\ \sum_{lm} A_{lm} u_l^\alpha(\vec{r}, E_l) Y_{lm}(\vec{r}) & (r \in MT) \end{cases} \quad (\text{II.3})$$

Où  $\Omega$  est le volume de la cellule,  $C_G$  et  $A_{lm}$  sont les coefficients du développement en harmoniques sphériques  $Y_{lm}$ ,  $r$  est la position en coordonnées polaires à l'intérieur de la sphère  $MT$ ,  $\vec{K}$  est le vecteur d'onde dans la zone de Brillouin irréductible (IBZ),  $G$  vecteur de l'espace réciproque, et  $u_l$  est la solution numérique de la partie radiale de l'équation de Schrödinger avec l'énergie  $E_l$  s'écrit sous la forme :

$$\left[ -\frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} + V(\vec{r}) - E_l \right] r u_l(\vec{r}) = 0 \quad (\text{II.4})$$

$V(\vec{r})$  représente le potentiel *Muffin-Tin* et  $E_l$  l'énergie de linéarisation. Les fonctions radiales définies par (II-4) sont orthogonales à tout état propre du cœur. Cette orthogonalité disparaît en limite de sphère [11] comme le montre l'équation de *Schrödinger* suivante :

$$(E_2 - E_1) r u_1 u_2 = u_2 \frac{d^2 u_1}{dr^2} - u_1 \frac{d^2 u_2}{dr^2} \quad (\text{II.5})$$

Où  $u_1$  et  $u_2$  sont des solutions radiales pour les énergies  $E_1$  et  $E_2$  respectivement.

**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. Cette approximation du potentiel, appelée l'approximation muffin-tin (*MT*). Quant aux fonctions radiales, elles sont des solutions dans le cas d'un potentiel sphérique lorsque  $E_l$  est une valeur propre.

Pour assurer la continuité de la fonction  $\varphi(\vec{r})$  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. Ces coefficients sont ainsi exprimés par l'expression suivante :

$$A_{lm} = \frac{4\pi i^l}{\Omega^{1/2} u_l(R_\alpha)} \sum_G C_G j_l(|\vec{K} + \vec{G}| R_\alpha) Y_{lm}^*(\vec{K} + \vec{G}) \quad (\text{II.6})$$

L'origine est prise au centre de la sphère (*MT*), 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* (*Augmented Plane Wave*). Les fonctions individuelles, étiquetées par  $G$  deviennent ainsi compatibles avec les fonctions radiales dans les sphères, et on obtient alors des ondes planes augmentées (*APW*). Les fonctions *APW* sont des solutions de l'équation de *Schrödinger* dans les sphères, mais seulement pour l'énergie  $E_l$ . En conséquence, l'énergie  $E_l$  doit être égale à celle de la bande d'indice  $G$ . Ceci signifie que les bandes d'énergie (pour un point  $k$ ) ne peuvent pas être obtenues par une simple diagonalisation, et qu'il est nécessaire de traiter le déterminant séculaire comme une fonction de l'énergie.

La méthode *APW*, ainsi construite, présente quelques difficultés liées à la fonction  $u_l(R_\alpha)$  qui apparaît au dénominateur de l'équation (II-6). En effet, suivant la valeur du paramètre  $E_l$ , la valeur de  $u_l(R_\alpha)$  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 *Andersen* [11] et par *Koelling* [12]. La modification consiste à représenter la fonction d'onde  $\varphi(\vec{r})$  à l'intérieur des sphères par une combinaison linéaire des fonctions radiales  $u_l(R_\alpha)$  et de leurs dérivées par rapport à l'énergie. Cela était le principal inconvénient de la méthode *APW* qui fonctionne au mieux pour les systèmes simples avec seulement peu de valeurs propres, donnant ainsi naissance à la méthode *FP-LAPW*.

## II.4 La méthode des ondes planes augmentées linéarisées (FP-LAPW)

Pour la résolution des équations de Kohn-Sham plusieurs méthodes sont utilisées, parmi ces méthodes est la méthode des ondes planes augmentées linéarisées (*FP-LAPW*), qui est utilisée dans notre travail. Cette méthode diffère de celle du pseudopotentiel précédemment décrite, elle est assez générale et bien adaptée à de nombreux problèmes

### II.4.1 Méthode des ondes planes augmentées linéarisées (LAPW)

La méthode des ondes planes augmentées et linéarisées [11, 12, 13] (*LAPW* : *Linearized Augmented Plane Wave*) représente une amélioration de la méthode *APW*. Cette méthode utilise une base mixte, plus efficace qu'une base d'ondes planes. Cependant, elle apporte des complications supplémentaires qui rendent plus difficile le calcul des éléments de la matrice des coefficients.



Cette méthode dans sa version potentiel complet va au-delà de l'approximation Muffintin : le potentiel n'est pas contraint à être sphérique dans les sphères et constant entre elles. Ces méthodes dites à potentiel complet sont d'une très grande précision pour le calcul de l'énergie totale. FP-LAPW est donc une méthode qui a le double avantage d'offrir une description complète du potentiel ainsi que des électrons. Dans cette méthode, les fonctions de base dans les sphères  $MT$  sont des combinaisons linéaires des fonctions radiales  $u_l(r)$  et de leurs dérivées  $\dot{u}_l(r) = \frac{\partial u_l}{\partial E_l}$  par rapport à l'énergie.

Dans le cas non relativiste, ces fonctions radiales  $u_l(r)$  et  $\dot{u}_l(r)$  assurent, à la surface de la sphère  $MT$ , la continuité avec les ondes planes de l'extérieur. Les fonctions d'onde ainsi augmentées deviennent les fonctions de base (LAPW) de la méthode FP-LAPW :

$$\varphi(\vec{r}) = \begin{cases} \frac{1}{\sqrt{\Omega}} \sum_G C_G e^{i(\vec{K}+\vec{G})\vec{r}} & (r \in I) \\ \sum_{lm} [A_{lm} u_l^\alpha(\vec{r}, E_l) + B_{lm} \dot{u}_l^\alpha(\vec{r}, E_l)] Y_{lm}(\vec{r}) & (r \in MT) \end{cases} \quad (\text{II.7})$$

Où les coefficients  $B_{lm}$  correspondent à la fonction  $\dot{u}_l(r)$  et sont de même nature que les coefficients  $A_{lm}$

La fonction  $u_l(r)$  définie de même manière et la fonction  $\dot{u}_l(r)$  doit satisfaire à la condition suivante :

$$\left[ -\frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} + V(r) - E_l \right] r \dot{u}_l(\vec{r}) = r u_l(\vec{r}) \quad (\text{II.8})$$

#### II.4.2 Les rôles des énergies de linéarisation ( $E_l$ )

Les fonctions  $u_l$  et  $\dot{u}_l$  sont orthogonales à n'importe quel état de cœur strictement limité à la sphère  $MT$ . Mais cette condition n'est satisfaite que dans le cas où il n'y a pas d'états de cœur avec le même  $l$ , et par conséquent, on prend le risque de confondre les états de semi-cœur avec les états de valence. Ce problème n'est pas traité par la méthode APW, alors que la non orthogonalité de quelques états de cœur dans la méthode FP-LAPW exige un choix délicat de  $E_l$ . Dans ce cas, on ne peut pas effectuer le calcul sans modifier  $E_l$ .

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

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

## II.5 Développement en orbitales locales

Le but de la méthode FP-LAPW est d'obtenir des énergies de bande précises au voisinage des énergies de linéarisation  $E_l$  [11]. Dans la plupart des matériaux, il suffit de choisir ces énergies au voisinage du centre des bandes. Ceci n'est pas toujours possible et il existe des matériaux pour lesquels le choix d'une seule valeur de  $E_l$  n'est pas suffisant pour calculer toutes les bandes d'énergie, c'est le cas pour les matériaux ayant des orbitales  $4f$  [14,15] et les métaux de transition [16,17]. C'est le problème fondamental de l'état de semi-cœur qui est intermédiaire entre l'état de valence et celui de cœur. Pour pouvoir remédier cette situation on a recours soit à l'usage des fenêtres d'énergies multiples, soit à l'utilisation d'un développement en orbitales locales.

### II.5.1 La méthode LAPW+lo

Le développement de la méthode LAPW en orbitales locales consiste à modifier les orbitales de sa base pour éviter l'utilisation de plusieurs fenêtres, en utilisant une troisième catégorie de fonctions de base. Le principe est de traiter l'ensemble des bandes à partir d'une seule fenêtre d'énergie. Singh [18] a donné ces orbitales, notées « lo » sous forme 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 fonctions.

$$\varphi(\vec{r}) = \begin{cases} 0 & (r \in I) \\ \sum_{lm} [A_{lm} u_l^\alpha(\vec{r}, E_{l,1}) + B_{lm} \dot{u}_l^\alpha(\vec{r}, E_{l,1}) + C_{lm} u_l^\alpha(\vec{r}, E_{l,2})] Y_{lm}(\vec{r}) & (r \in MT) \end{cases} \quad (\text{II.9})$$

où les coefficients  $C_{lm}$  sont de la même nature que les coefficients  $A_{lm}$  et  $B_{lm}$  définis précédemment.

Un orbitale locale est définie pour un  $l$  et un  $m$  donnés et également pour un atome donné (dans la cellule unitaire, tous les atomes étant considérés et non seulement les atomes inéquivalents). Ces orbitales locales peuvent également être utilisées au-delà du traitement des états de semi-cœur pour améliorer la base vis-à-vis des bandes de conduction. Cette amélioration de la méthode LAPW est à l'origine du succès de la méthode de linéarisation

basée sur la méthode *LAPW* dans la mesure où elle permet d'étendre cette méthode originelle à une catégorie de composés beaucoup plus large.

### II.5.2 La méthode *APW+lo*

Sjösted, Nordström et Singh [19] ont apporté une amélioration en réalisant une base qui combine les avantages de la méthode *APW* et ceux de la méthode *LAPW+lo*. Cette méthode est appelée « *APW+lo* » et correspond à une base indépendante de l'énergie (comme l'était la méthode *LAPW+lo*) et qui ne requiert qu'une énergie de coupure d'ondes planes très faiblement supérieure à celle nécessaire dans le cadre de la méthode *APW*. Elle consiste à utiliser une base *APW* standard mais en considérant  $u_l(r)$  pour une énergie  $E_l$  fixée de manière à conserver l'avantage apporté par la linéarisation du problème aux valeurs propres. Mais du fait qu'une base d'énergies fixes ne fournit pas une description satisfaisante des fonctions propres, on y ajoute également des orbitales locales qui permettent d'assurer une flexibilité variationnelle au niveau des fonctions de base radiales. Une base «*APW+lo*» est définie par l'association des deux types de fonctions d'onde suivants :

- Des ondes planes *APW* avec un ensemble d'énergies  $E_l$  fixées :

$$\varphi(\vec{r}) = \begin{cases} \frac{1}{\sqrt{\Omega}} \sum_G C_G e^{i(\vec{G}+\vec{K})\vec{r}} & (r \in I) \\ \sum_{lm} A_{lm} u_l^\alpha(\vec{r}, E_l) Y_{lm}(\vec{r}) & (r \in MT) \end{cases} \quad (\text{II.10})$$

- Des orbitales locales définies par :

$$\varphi(\vec{r}) = \begin{cases} 0 & (r \in I) \\ \sum_{lm} [A_{lm} u_l^\alpha(\vec{r}, E_l) + B_{lm} \dot{u}_l^\alpha(\vec{r}, E_l)] Y_{lm}(\vec{r}) & (r \in MT) \end{cases} \quad (\text{II.11})$$

Dans un calcul, une base mixte *LAPW* et *APW+lo* peut être employée pour des atomes différents et même pour des valeurs différentes du nombre  $l$ . En général, on décrit les orbitales qui convergent plus lentement avec le nombre des ondes planes (comme les états *3d* des métaux de transition), ou bien les atomes ayant une petite taille de sphère avec la base *APW+lo* et le reste avec une base *LAPW* [20].

## II.6 Le concept de la méthode *FP-LAPW*

Dans la méthode des ondes planes augmentées linéarisées à potentiel total (*Full Potential Linearized Augmented Plane Waves : (FP-LAPW)* [21]) aucune approximation n'est faite pour la forme du potentiel et de la densité de charge. Ils sont plutôt développés en des harmoniques du réseau à l'intérieur de chaque sphère atomique, et en des séries de *Fourier* dans les régions interstitielles. Ce qui est à l'origine du nom « *Full-Potential* ».

Cette méthode assure donc la continuité du potentiel à la surface de la sphère *MT* et le développe sous la forme suivante :

$$V(\vec{r}) = \begin{cases} \sum_K V_K e^{i\vec{K}\vec{r}} & (r \in I) \\ \sum_{lm} V_{lm}(\vec{r}) Y_{lm}(\vec{r}) & (r \in MT) \end{cases} \quad (\text{II.12})$$

De la même manière, la densité de charge est développée sous la forme :

$$\varphi(\vec{r}) = \begin{cases} \sum_K \rho_K e^{i\vec{K}\vec{r}} & (r \in I) \\ \sum_{lm} \rho_{lm}(\vec{r}) Y_{lm}(\vec{r}) & (r \in MT) \end{cases} \quad (\text{II.13})$$

## II.7 Le Code de calcul utilisé :

Le code utilisé pour les calculs est le logiciel Wien2k. Ce code émane des travaux de l'Institut viennois de chimie des matériaux, travaux coordonnés depuis près de 25 ans par Karlheinz Schwarz et Peter Blaha. [22]

Ce code permettant d'effectuer des calculs quantiques sur les solides périodiques. Il utilise un potentiel complet linéarisé et des ondes planes augmentées (*Full Potential Linearized Augmented Plane Waves* ou *(FP-LAPW)*) comme ensemble de base pour résoudre les équations de Kohn-Sham. Cette méthode est dite tout-électron, car tous les électrons sont considérés dans les calculs, ainsi il n'y a pas d'approximation sur le potentiel autour des noyaux. Dans cette technique, la maille élémentaire est divisée en deux régions, une région au voisinage du noyau atomique ou sphères atomiques dites sphères Muffin Tin (*RMT*) qui sont centrées autour des noyaux dans les quelles le potentiel et les fonctions d'ondes sont décrites par des fonctions atomiques sphériques. La deuxième région est la région interstitielle entre les atomes, elle est décrite par des ondes planes.

Le calcul est basé sur l'énergie de coupure (cut-off) qui sépare les états du cœur de ceux de valence et le produit sans dimension  $R_{\text{MT}}K_{\text{max}}$ , qui représente l'énergie de coupure des ondes planes de la zone interstitielle, où  $K_{\text{max}}$  représente la valeur maximale du vecteur

d'onde de la base utilisée dans la description de l'ensemble du système des électrons présents dans l'espace entre les sphères atomiques.

Le package Wien2k est écrit en FORTRAN90 et fonctionne sous un système d'exploitation LINUX. Il est constitué de plusieurs programmes indépendants basés sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT). Le terme d'échange-corrélation figure dans le code Wien sous la version LDA de Perdew et Wang [23] et GGA de Perdew, Burke et Ernzerhof [24].

Le déroulement et l'utilisation des différents programmes du WIEN2k sont illustrés suivant les étapes :

La première étape de calcul est l'initialisation qui consiste à exécuter une série de petits programmes auxiliaires qui vont produire des entrées pour les programmes principaux. On commence dans un sous-répertoire correspondant à notre cas (de matériau étudié) et on définit la structure dans cas.struct. On peut effectuer l'initialisation par la commande de ligne `init_lapw`, qui exécute la suite de sous-programmes suivants :

- NN : est un sous-programme qui énumère les distances entre plus proches voisins jusqu'à une limite spécifiée (définie par un facteur de distance D, d'habitude pris égal à 2) et qui donc aide à déterminer la valeur du rayon de la sphère atomique. En outre, il permet un contrôle additionnel très utile du fichier de structure cas.struct (équivalence des atomes). Le fichier de sortie de ce sous-programme est appelé cas.outputnn.
- SGROUP : détermine le groupe spatial (spacegroup) de la structure qui est définie dans le fichier cas.struct, et rend en sortie le fichier cas.struct-sgroup.
- SYMMETRY : est un programme qui énumère les opérations de symétrie du groupe spatial de notre structure à partir des informations contenues dans le fichier cas.struct (type de réseau, positions atomiques, etc.), et détermine le groupe ponctuel des différents emplacements atomiques, et les matrices des opérations de rotation correspondantes.
- LSTART : produit des densités électroniques des atomes libres et détermine comment les différentes orbitales seront traitées dans les calculs de structure de bande (c'est à dire on choisit la méthode 5 (LSDA, Perdew et Wang 92), 13,14 (deux GGA Perdew et al 96, et Perdew et al 92, respectivement)). De plus ce sous-programme demande

l'énergie de coupure (cut-off) qui sépare les états du cœur de ceux de valence, habituellement prise égale  $-6.0$  Ry [25].

- KGEN : génère une maille de points K dans la partie irréductible de la première zone de Brillouin (Z.B.). On spécifie le nombre des points K dans toute la 1ère Z.B.
- DSTART : produit une densité initiale pour le cycle SCF (cycle auto-cohérent ou 'self consistent') par une superposition de densités atomiques produites dans le sous programme LSTART.

L'initialisation du calcul ayant ainsi créé toutes les entrées pour le cycle SCF, le processus est alors lancé et réitéré jusqu'à la convergence de la solution. Ce cycle, qui peut être invoqué par la commande de ligne `run_lapw`, est constitué de cinq sous-programmes [25] :

- LAPW0 (POTENTIEL) : est un sous-programme qui calcule le potentiel comme la somme du potentiel de Coulomb  $V_C$  et du potentiel d'échange et corrélation  $V_{xc}$  ; il utilise la densité d'électrons totale comme input. LAPW<sub>0</sub> divise l'espace en une sphère MT (muffin-tin) et une région interstitielle, et calcule le potentiel d'échange et corrélation numériquement sur une grille (grid) [26].
- LAPW1 (BANDES) : est un sous-programme qui trouve l'hamiltonien, la matrice de chevauchement, les valeurs propres et les vecteurs propres (ces sorties sont enregistrées dans le fichier `cas.vector`) par une méthode de diagonalisation ; cette dernière consomme la plus grande partie du temps de calcul [25].
- LAPW2 : utilise le fichier `cas.vector` ; il calcule l'énergie de Fermi, l'expansion des densités d'électrons de valence constituées des densités d'électrons à l'intérieur de chaque sphère MT (exprimée par des harmoniques sphériques) et dans la région interstitielle (exprimée par une série de Fourier).
- LCORE : calcul les états du cœur de la partie sphérique du potentiel [25].
- MIXER : est un sous-programme dans lequel les densités d'électrons du cœur, des états de semi-cœur (l'essentiel de leur charge est confiné à l'intérieur de la sphère atomique mais quelques pourcents sont en dehors de cette sphère) et des états de valence sont ajoutés pour produire la nouvelle densité totale [25] qui sera utilisée à l'itération suivante.

Habituellement, le processeur dépense une petite partie seulement de son temps dans l'exécution des sous-programmes LAPW<sub>0</sub>, LCORE et MIXER ; la majorité du temps d'exécution est passé dans les sous-programmes LAPW1 et LAPW2 [25].

**Bibliographie**

- [1] Bloch, F. "Zum elektrischen Widerstandsgesetz bei tiefen Temperaturen." *Zeitschrift für Physik* 59.3-4 (1930): 208-214.
- [2] Ashcroft, Neil W., and N. David Mermin. *Solid state physics*. Vol. 2005. London: holt, rinehart and winston, new york, 1976.
- [3] Cohen, Marvin L., and Volker Heine. "The fitting of pseudopotentials to experimental data and their subsequent application." *Solid state physics*. Vol. 24. Academic Press, (1970) : 37-248
- [4] Shaw Jr, Robert W., and Walter A. Harrison. "Reformulation of the screened Heine-Abarenkov model potential." *Physical Review* 163.3 (1967): 604
- [5] Phillips, James C. "Energy-band interpolation scheme based on a pseudopotential." *Physical Review* 112.3 (1958): 685.
- [6] Vanderbilt, David. "Soft self-consistent pseudopotentials in a generalized eigenvalue formalism." *Physical review B* 41.11 (1990): 7892.
- [7] Vanderbilt, David. "Optimally smooth norm-conserving pseudopotentials." *Physical Review B* 32.12 (1985): 8412.
- [8] P. E. Blöch. *Phys. Rev.* 50 (1994):17953.
- [9] G. Kresse and D. Joubert. *Phys. Rev.*59 (1999):1758.
- [10] Slater, John C. "Wave functions in a periodic potential." *Physical Review* 51.10 (1937): 846.
- [11] Andersen, O. Krogh. "Linear methods in band theory." *Physical Review B* 12.8 (1975): 3060.
- [12] Koelling, D. D., and G. O. Arbman. "Use of energy derivative of the radial solution in an augmented plane wave method: application to copper." *Journal of Physics F: Metal Physics* 5.11 (1975): 2041.
- [13] Marcus, Paul M. "Variational methods in the computation of energy bands." *International Journal of Quantum Chemistry* 1.S1 (1967): 567-588.
- [14] Singh, D., and H. Krakauer. "H-point phonon in molybdenum: Superlinearized augmented-plane-wave calculations." *Physical Review B* 43.2 (1991): 1441.
- [15] Singh, D. J., K. Schwarz, and P. Blaha. "Electric-field gradients in  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ : Discrepancy between experimental and local-density-approximation charge distributions." *Physical Review B* 46.9 (1992): 5849.

- [16] Singh, D. J. "Adequacy of the local-spin-density approximation for Gd." *Physical Review B* 44.14 (1991): 7451.
- [17] Goedecker, S., and K. Maschke. "Alternative approach to separable first-principles pseudopotentials." *Physical Review B* 42.14 (1990): 8858.
- [18] Singh, David. "Ground-state properties of lanthanum: Treatment of extended-core states." *Physical Review B* 43.8 (1991): 6388.
- [19] Sjöstedt, Elisabeth, Lars Nordström, and D. J. Singh. "An alternative way of linearizing the augmented plane-wave method." *Solid state communications* 114.1 (2000): 15-20.
- [20] Madsen, Georg KH, et al. "Efficient linearization of the augmented plane-wave method." *Physical Review B* 64.19 (2001): 195134.
- [21] Hamann, D. R. "Semiconductor charge densities with hard-core and soft-core pseudopotentials." *Physical Review Letters* 42.10 (1979): 662.
- [22] Blaha, Peter, et al. "Full-potential, linearized augmented plane wave programs for crystalline systems." *Computer physics communications* 59.2 (1990): 399-415.
- [23] Perdew, J. P., and K. Burke. "unpublished; JP Perdew and Y. Wang." *Phys. Rev. B* 45 (1992): 13244.
- [24] Perdew, John P., Kieron Burke, and Matthias Ernzerhof. "Generalized gradient approximation made simple." *Physical review letters* 77.18 (1996): 3865.
- [25] Blaha, P., et al. *WIEN2K, Techn. Universitat, Wien, Austria*. ISBN 3-9501031-1-1-2, 2001.
- [26] Dohmen, Renate, et al. "Parallel FP-LAPW for Distributed-Memory Machines." *Computing in Science & Engineering* 3.4 (2001): 18-29.



# *Résultats & discussions*

### III.1 Introduction

Nous nous intéresserons dans ce chapitre à analyser les propriétés du composé  $Li_6BeZrF_{12}$ . Nous commencerons par optimiser les paramètres du réseau (paramètres de maille, le module de compressibilité  $B$  et sa dérivé  $B'$  par rapport à la pression). Dans la deuxième partie, nous avons calculé les propriétés élastiques (constantes élastiques, le module de Young, le module de compressibilité, la température de Debye...). Les propriétés électroniques telles que la structure de bande et la densité d'état sont également calculées en troisième partie. Ensuite nous avons calculé les propriétés optiques du matériau (fonction diélectrique, les coefficients de réfraction, réflexion et absorption). Et nous finalisons le chapitre par le calcul des propriétés thermodynamiques comme la température de Debye, la capacité calorifique à volume constant  $C_v$  et à pression constante  $C_p$ .

### III.2 Détails de calcul

A nos jours, avec le développement des méthodes ab initio dans le cadre de la simulation, il est possible d'étudier des différentes propriétés des nouveaux matériaux et de comprendre leur comportement dans différentes conditions dans le cas où les mesures expérimentales sont absentes. A cet effet nous avons essayé d'étudier les propriétés structurales, électroniques, élastiques, thermodynamiques et optiques de  $Li_6BeZrF_{12}$ , en utilisant la méthode des ondes planes augmentées linéarisées (FP-LAPW), dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de densité (DFT) [1,2], implémenté dans le code Wien2K [3]. Dans cette méthode, l'espace est divisé en une région interstitielle ( $IR$ ) délimitant l'espace résiduel non occupé par les sphères et les sphères ( $MT$ ) qui ne se chevauchent pas et qui sont centrées sur chaque noyau atomique [4]. Dans la sphère  $MT$ , les fonctions d'ondes électroniques et le potentiel cristallin sont développés dans un ensemble de base d'harmoniques sphériques. Pour la région interstitielle, les fonctions d'ondes électroniques sont développées sous forme de sommation d'ondes planes. Pour le traitement du potentiel d'échange et de corrélation, l'approximation du gradient généralisée (GGA) a été utilisée [5]. Les paramètres thermodynamiques sont explorés en utilisant le formalisme quasi-harmonique de Debye implémenté dans le code de Gibbs [6].

Nous avons choisis des rayons ( $R_{mt}$ ) de telle sorte qu'il n'y aura aucun recouvrement des sphères Muffin-Tin, les valeurs utilisées sont 1.43, 1.2, 1.88 et 1.5 pour les atomes  $Li$ ,  $Be$ ,  $Zr$  et  $F$  respectivement, après un test de convergence, le nombre des points «  $k$  » utilisés dans l'intégration de la première zone de Brillouin est 500 et le  $R_{mt}$ .  $K_{max}$  est pris égal à 7 (où

R<sub>mt</sub> représente le plus petit rayon Mufn-Tin et K<sub>max</sub> le cutt-off des ondes planes), ce produit varie entre 5 et 9 dans la base APW et entre 6 et 12 dans la base LAPW, à l'intérieur des sphères, les fonctions d'ondes de la région de valence s'étendent à  $l_{\max} = 10$

### III.3 Propriétés structurales

Cette partie constitue l'étape la plus importante pour développer les calculs qui suivent, car les autres propriétés dépendent du paramètre cristallin optimisé. Elle consiste à déterminer les paramètres du réseau à l'équilibre ( $a, c$ ), le module de compressibilité  $B$  et sa dérivée  $B'$  par rapport à la pression.

Le composé  $Li_6BeZrF_{12}$  cristallise dans la structure tétragonale avec le groupe spatial 141\_I41 / amd. Communément reformulé en  $Li_6BeF_4ZrF_8$ , possède un polyèdre  $ZrF_8$  isolé et des unités tétraédriques  $BeF_4$  qui sont positionnées au coin des dodécaèdres  $ZrF_8$  formant une structure en feuille selon la direction (001). L'atome  $Be$  occupe la position (0, 0.75, 0.125), l'atome  $Zr$  occupe (0.5, 0.25, 0.125), l'atome de  $Li$  a deux positions non équivalentes dans la cellule unitaire, où le  $Li_1$  occupe (0.2334, 0, 0) et  $Li_2$  occupe (0, 0.25, 0.1043). L'atome  $F$  a trois positions non équivalentes où les atomes  $F_1, F_2$  et  $F_3$  occupent respectivement (0, 0.5336, 0.4207), (0, 0.0242, 0.2904) et (0, 0.9410, 0.0749)[7]. La structure cristalline de  $Li_6BeZrF_{12}$  à l'état fondamental est représentée sur la figure (III.1).

Les propriétés structurales du composé  $Li_6BeZrF_{12}$  sont calculées en utilisant la procédure d'optimisation volume-énergie. Initialement, les paramètres expérimentaux du réseau [7] ont été utilisés comme paramètres de départ, l'énergie totale a été calculée à différentes valeurs de volume en maintenant le rapport  $\frac{c}{a}$  constant (Figure III.2). Ensuite, le rapport  $\frac{c}{a}$  est optimisé en calculant l'énergie en fonction de ce rapport tout en maintenant le volume fixé à sa valeur minimale (Figure III.3). Les énergies totales en fonction du volume de la cellule unitaire sont ajustées à l'équation d'état de Murnaghan (EOS) [8,9] donnée par:

$$E(V) = E_0 + \left[ \frac{B_0 V}{B'_0(B'_0 - 1)} \right] \left[ B'_0 \left( 1 - \frac{V_0}{V} \right) + \left( \frac{V_0}{V} \right)^{B'_0} - 1 \right] \quad (III.1)$$

Avec  $E_0, B_0$  et  $V_0$  sont respectivement: l'énergie totale, le module de compression et le volume à l'équilibre.

Le module de compressibilité est évalué au minimum de la courbe  $E(V)$  par la relation :

$$B = V \frac{\partial^2 E}{\partial V^2} \quad (\text{III.2})$$

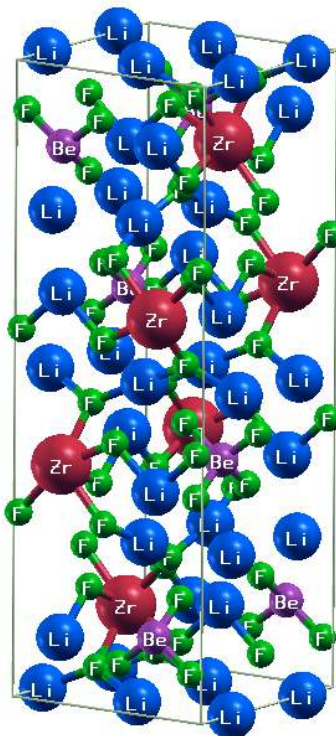


Fig. III.1 : La structure de l'état fondamental de  $\text{Li}_6\text{BeZrF}_{12}$

Les paramètres de maille, le module de compressibilité  $B$  et sa dérivé  $B'$  par rapport à la pression sont regroupés dans le tableau (III.1) avec les données expérimentales.

Les valeurs calculées des constantes de réseau  $a$  et  $c$  sont légèrement surestimées à 1,5% près par rapport à leurs valeurs expérimentales correspondantes. Ceci revient à l'utilisation de l'approximation de gradient généralisée (GGA), qui surestime la valeur de la constante de réseau par rapport à celles mesurées expérimentalement. À notre connaissance, il n'y a pas de données expérimentales ou théoriques pour le module de compressibilité et sa dérivée par rapport à la pression données dans la littérature. Par conséquent, aucune comparaison n'a pu être faite.

Tableau (III.1). paramètre de réseau ( $a$ ,  $c$ ), en Å, le module de compressibilité ( $B$ , en GPa) et sa dérivé par rapport à la pression  $B'$  pour le composé  $\text{Li}_6\text{BeZrF}_{12}$

|             | $a$  | $c$   | $B$    | $B'$   |
|-------------|------|-------|--------|--------|
| Nos calculs | 6.67 | 18.90 | 87.719 | 4.1992 |
| Expt [7]    | 6.57 | 18.62 | //     | //     |

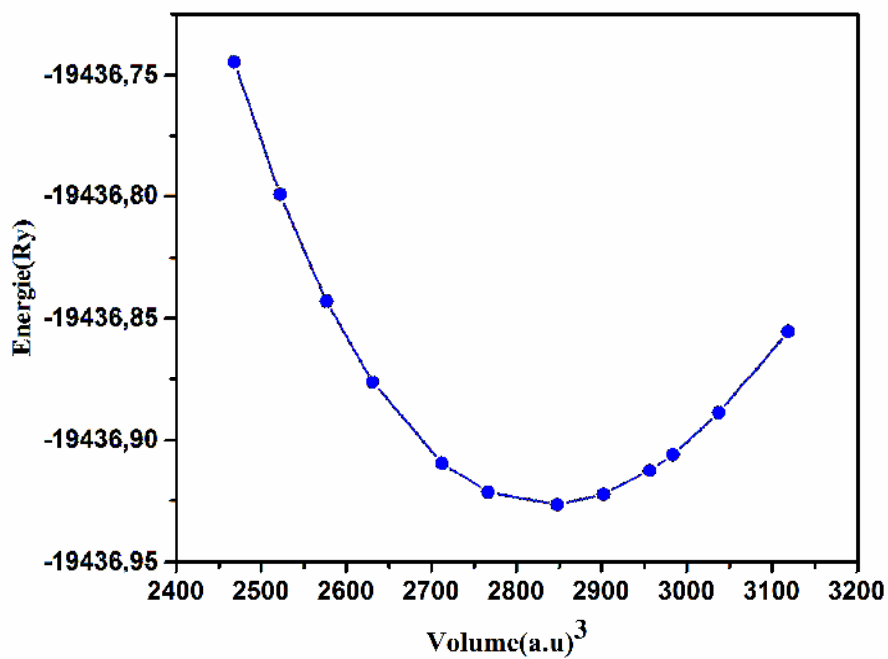


Fig. III.2 : l'énergie totale en fonction de volume de  $Li_6BeZrF_{12}$

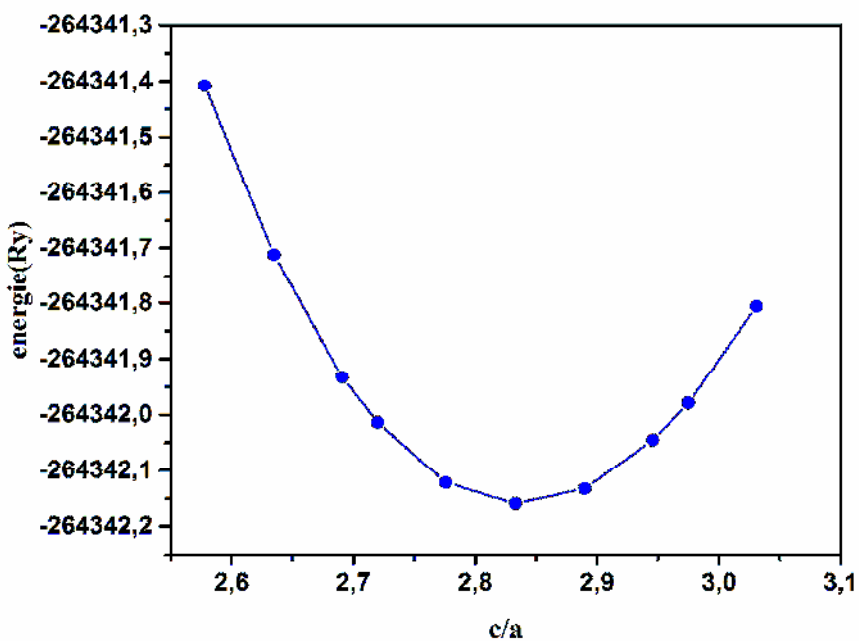


Fig.III.3 : l'énergie totale en fonction de  $\frac{c}{a}$  de  $Li_6BeZrF_{12}$

### III.4 Propriétés élastiques

Soumis à une contrainte, un cristal se déforme de manière linéaire par rapport à cette contrainte pourvu que la déformation engendrée soit faible. Lorsque la contrainte est supprimée, le matériau revient dans son état standard de manière réversible. Ce comportement observé pour tous les matériaux est dit élastique [10].

Si la déformation dépasse un certain seuil, deux comportements sont observés [11] :

- *matériaux fragiles* Le matériau rompt avant d'avoir quitté le régime élastique. La rupture dite *fragile* est caractérisée par l'absence de déformation plastique macroscopique, et donc par la propagation très rapide des fissures avec faible consommation d'énergie. La rupture est bien nette, elle suit des plans cristallographiques, on parle de rupture par clivage (par exemple à basse température les métaux cubiques centrés ou certains polymères).
- *matériaux ductiles* Au-delà du régime élastique apparaît le régime plastique. Le matériau commence à se déformer de manière irréversible. Ceci se produit par un glissement des plans atomiques les uns sur les autres. Ce glissement de plans atomiques se fait grâce au déplacement de défauts linéaires appelés *dislocations*. De la limite d'élasticité à la contrainte ultime (*ultimate strength*), on observe un régime de durcissement par déformation plastique aussi appelé écrouissage (*strength hardening*). Ce durcissement est dû aux mouvements des dislocations. Enfin au-delà de la contrainte ultime, une striction se forme (*necking*) puis le matériau rompt.

Les propriétés élastiques d'un solide dépendent de ses constantes élastiques. Qui établissent un lien entre le comportement mécanique et dynamique d'un cristal et donnent des informations importantes sur la nature des forces qui opèrent dans le solide. En particulier, elles fournissent des informations sur la stabilité, la rigidité et l'anisotropie des matériaux.

Les réponses d'un solide cristallin à des contraintes externes sont complètement déterminées par les constantes  $C_{ij}$ . Ces paramètres sont fondamentaux et sont intimement liés à la force de liaison et à la stabilité mécanique du composé. Les propriétés mécaniques des solides polycristallins peuvent également être prédites dans une large mesure à partir des tenseurs élastiques des monocristaux. Ces paramètres élastiques peuvent également être utilisés pour calculer la température de Debye ( $\theta_D$ ) et la température de fusion.

Le composé  $Li_6BeZrF_{12}$  a une structure tétragonale caractérisée par six constantes élastiques  $C_{ij}$  indépendantes ( $C_{11}$ ,  $C_{12}$ ,  $C_{13}$ ,  $C_{33}$ ,  $C_{44}$  et  $C_{66}$ ) [12] qu'on détermine à l'équilibre. Pour calculer ces constantes  $C_{ij}$ , nous avons utilisé la méthode développée par Reshak et Jamal Morteza intégrée dans le code Wien2K [13]. Dans cette section, nous avons calculé les constants élastiques monocristallin ( $C_{ij}$ ), le module d'Young, le module de cisaillement, le module de compressibilité et le coefficient de Poisson avec trois approximations différentes, dues à Voigt, Reuss et Hill en utilisant la procédure suivie dans la réf. [14]. Les critères de stabilité mécanique de Born pour la structure tétragonale sont exprimés comme [15-17]:

$$\begin{aligned} C_{11} - C_{12} > 0 ; C_{ii} > 0 (i = 1,3,4,6) ; C_{11} + C_{33} - 2C_{13} > 0 ; \\ 2(C_{11} + C_{12}) + C_{33} + 4C_{13} > 0 \end{aligned} \quad (III.3)$$

Les six constantes élastiques  $C_{11}$ ,  $C_{12}$ ,  $C_{13}$ ,  $C_{33}$ ,  $C_{44}$  et  $C_{66}$  du tétragonal  $Li_6BeZrF_{12}$  à l'état fondamental (0 GPa et 0 K) sont présentées dans le tableau (III. 2). Il n'existe actuellement aucune donnée expérimentale sur les constantes élastiques pour la comparaison. Les constants élastiques estimés satisfont aux critères de stabilité mécanique donnés dans l'équation(III.3), ce qui indique que  $Li_6BeZrF_{12}$  tétragonal est mécaniquement stable.

**Tableau (III.2) Les constantes élastiques  $C_{11}$ ,  $C_{12}$ ,  $C_{13}$ ,  $C_{33}$ ,  $C_{44}$  and  $C_{66}$ , en GPa pour le composé  $Li_6BeZrF_{12}$**

| $C_{11}$ | $C_{12}$ | $C_{13}$ | $C_{33}$ | $C_{44}$ | $C_{66}$ |
|----------|----------|----------|----------|----------|----------|
| 180.0488 | 84.1017  | 67.8123  | 157.3834 | 50.0525  | 68.1471  |

Le comportement élastique d'un système se décrit entièrement par :

- Le facteur d'anisotropie  $A$  qui est égal à 1 pour un cristal isotrope, tandis qu'une autre valeur supérieure ou inférieure à 1 signifie qu'il s'agit d'un cristal anisotrope.
- le module de cisaillement  $G$  qui mesure la résistance au mouvement du glissement des plans à l'intérieur du solide avec les plans parallèles à ces derniers.
- le module de Young  $E$  qui est défini comme le rapport entre la contrainte et la déformation lors d'une expérience de traction ou de compression uniaxiale, il est habituellement utilisé pour fournir une mesure de la rigidité du solide.
- le coefficient de Poisson  $\nu$  qui permet de caractériser la traction du solide perpendiculairement à la direction de l'effort appliqué.

La connaissance des constantes élastiques nous permet de calculer le module de compressibilité  $B$ , Les modules d'Young  $E$  et de cisaillement  $G$ , ainsi que le coefficient de Poisson  $\nu$  qui sont des paramètres importants dans les applications technologiques et fournissent une description fondamentale du comportement mécanique d'un matériau.

Pour la structure tétragonale, les expressions suivantes sont utilisées pour calculer le module de compressibilité  $B$  et de cisaillement  $G$  approximés dans les limites de Voigt et de Reuss [18-20]:

$$B_V = [2(C_{11} + C_{12}) + C_{33} + 4C_{13}]/9 \quad (III.4)$$

$$G_V = [(M + 3C_{11} - 3C_{12} + 12C_{44} + 6C_{66})]/30 \quad (III.5)$$

$$B_R = C^2/M \quad (III.6)$$

$$G_R = 15/\left[\frac{18B_V}{C^2} + \frac{6}{C_{11}-C_{12}} + \frac{6}{C_{44}} + \frac{3}{C_{66}}\right] \quad (III.7)$$

avec

$$C^2 = (C_{11} + C_{12})C_{33} - C_{13}^2 \quad (III.8)$$

$$M = C_{11} + C_{12} + 2C_{33} - 4C_{13} \quad (III.9)$$

Dans l'approximation de Voigt-Reuss-Hill, le module de compressibilité  $B$  et le module de cisaillement  $G$  sont représentés par:

$$B = \frac{B_V+B_R}{2}, G = \frac{G_V+G_R}{2} \quad (III.10)$$

Ensuite, le module de Young  $E$  et le coefficient de Poisson  $\nu$  peuvent être obtenus par :

$$E = \frac{9BG}{3B+G} \quad ; \quad \nu = \frac{3B-2G}{6B+2G} \quad (III.11)$$

Le module de compressibilité  $B$ , le module de cisaillement  $G$ , le module de Young  $E$  et le coefficient de poisson  $\nu$  de composé étudié sont reportés dans le Tableau(III.3)

**Tableau (III.3) module de compressibilité ( $B$ , en GPa), module de Young ( $E$ , en GPa), module de cisaillement ( $G$ , en GPa), coefficient de poisson  $\nu$ , les deux facteurs d'anisotropie élastique en compression  $A_B$ , et en cisaillement  $A_G$  et le rapport  $B/G$  de composé  $Li_6BeZrF_{12}$**

| $B$     | $B_\nu$ | $B_R$   | $E$     | $G$    | $G_V$  | $G_R$ | $\nu$ | $A_B$  | $A_G$  | $B/G$ |
|---------|---------|---------|---------|--------|--------|-------|-------|--------|--------|-------|
| 101.949 | 83.722  | 120.176 | 139.465 | 54.821 | 53.501 | 56.14 | 0.272 | 0.0016 | 0.0091 | 1.86  |



Les modules de compressibilité  $B$  et de cisaillement  $G$  donnent une indication sur la dureté d'un solide. Le module de Bulk détermine la résistance au changement de volume par une pression appliquée, tandis que le module de cisaillement détermine la résistance à la déformation réversible due à une contrainte tangentielle [21].

La valeur  $B/G$ , appelée rapport de Pugh [22] est un indice de ductilité / fragilité d'un solide. Lorsque  $B/G > 1.75$ , un comportement ductile est attendu, sinon, le matériau doit être de nature fragile. Le rapport de Pugh calculé pour  $Li_6BeZrF_{12}$  est supérieur à 1.75 (tableau (III.3)). Par conséquent, le composé est ductile. Le coefficient de Poisson, donne des informations sur la nature des liaisons. La valeur du coefficient de Poisson pour les matériaux covalents est d'environ 0.10, tandis que pour les composés ioniques, cette valeur est d'environ 0.25 [23]. Dans notre cas, il est de 0.27, par conséquent, la contribution ionique dans la liaison inter-atomique est prédite pour  $Li_6BeZrF_{12}$ .

Pour la plupart des métaux, la valeur du coefficient de Poisson varie entre 0.25 et 0.35 [24]. Un matériau pour lequel  $\nu = 0.50$  est appelé incompressible. Le coefficient de Poisson est également associé au changement de volume lors de la déformation uniaxiale.

Si  $\nu = 0.50$ , aucun changement de volume ne se produit pendant la déformation élastique. La valeur du coefficient de Poisson pour notre composé est égale à 0.27 ce qui signifie qu'il y a un changement de volume associé à sa déformation uniaxiale. De plus, le coefficient de Poisson renseigne sur la nature des forces de liaison [24]. Il a été montré que  $\nu = 0.25$  est la limite inférieure des solides à force centrale et 0.50 est la limite supérieure, ce qui correspond à une anisotropie élastique infinie [25].

L'indice d'anisotropie élastique est une caractéristique importante des solides cristallins [26-28]. Afin d'analyser l'anisotropie élastique du  $Li_6BeZrF_{12}$ , le pourcentage d'anisotropie élastique, les coefficients d'anisotropies élastiques en compression  $A_B$ , et en cisaillement  $A_G$  ont été calculés à partir des relations suivantes [29]:

$$A_B = \frac{B_V - B_R}{B_V + B_R} \quad A_G = \frac{G_V - G_R}{G_V + G_R} \quad (\text{III.12})$$

Les valeurs calculées des facteurs anisotropes (Tableau (III.3)) sont:  $A_B = 0.0016$  et  $A_G = 0.0091$ . Une valeur nulle de ces indices d'anisotropie correspond à une isotropie complète. De petites valeurs des deux facteurs d'anisotropie dans les modules de compressibilité et de cisaillement indiquent que  $Li_6BeZrF_{12}$  est assez isotrope élastiquement.

L'anisotropie élastique peut facilement induire des microfissures dans les matériaux [30] et influencer significativement les textures nanométriques des précurseurs des alliages [31]. Ainsi, il est nécessaire et important d'évaluer et de comprendre cette propriété afin de trouver d'éventuels mécanismes qui amélioreraient la durabilité des matériaux. On peut évaluer visuellement l'étendue de l'anisotropie élastique des cristaux grâce à la visualisation de la représentations tridimensionnelles (3D) des dépendances directionnelles des modules élastiques, comme le module de Young ( $E$ ) et la compressibilité ( $B$ ) (Figure III.4) ou par les sections transversales des surfaces 3D du module d'Young et de la compressibilité dans les plans  $xy$  et  $xz$  (Figure III.5). Les dépendances de la direction cristallographique du module de Young ( $E$ ) et de la compressibilité ( $B$ ) pour un cristal tétragonal sont données par les expressions suivantes [32]:

$$\frac{1}{E} = (l_1^4 + l_2^4)s_{11} + l_3^4s_{33} + l_1^2l_2^2(2s_{12} + s_{66}) + l_3^2(1 - l_3^2)(2s_{13} + s_{44}) \quad (\text{III.13})$$

$$B = (s_{11} + s_{12} + s_{13}) + l_3^2(s_{11} + s_{12} - s_{13} - s_{33})$$

où  $s_{ij}$  sont les constantes de conformité élastique et  $l_1$ ,  $l_2$  et  $l_3$  sont les cosinus directionnels par rapport aux axes  $x$ ,  $y$  et  $z$ , respectivement. Les surfaces 3D-fermées représentant les dépendances de la direction cristallographique des modules élastiques présenteraient une forme sphérique dans le cas de matériaux isotropes, et par conséquent le degré de déviation de la forme sphérique est une mesure de l'étendue de l'anisotropie élastique [33]. Les surfaces 3D-fermées obtenues pour le module de Young et la compressibilité sont représentées sur la figure (III.4). A partir de cette figure, on note les écarts évidents de ces formes par rapport à la sphérique, indiquant la présence d'une anisotropie élastique notable dans le composé considéré. Comme on peut le voir a partir des sections transversales des surfaces 3D du module d'Young et de la compressibilité dans les plans  $xy$  et  $xz$  représentées sur la figure(III.5) s'écartent sensiblement de la forme circulaire, confirmant la présence d'une certaine anisotropie élastique dans le cristal étudié.

Après avoir calculé le module  $B$  et le module de cisaillement  $G$ , on peut aisément calculer la température de Debye  $\theta_D$ . Qui est un paramètre fondamentalement et étroitement lié à de nombreuses propriétés physiques telles que les constantes élastiques, la chaleur spécifique et la température de fusion. En règle générale, une valeur élevée de  $\theta_D$  conduit à une conductivité thermique et une température de fusion associées élevées. A basse température, les excitations de vibrations découlent uniquement des vibrations acoustiques.

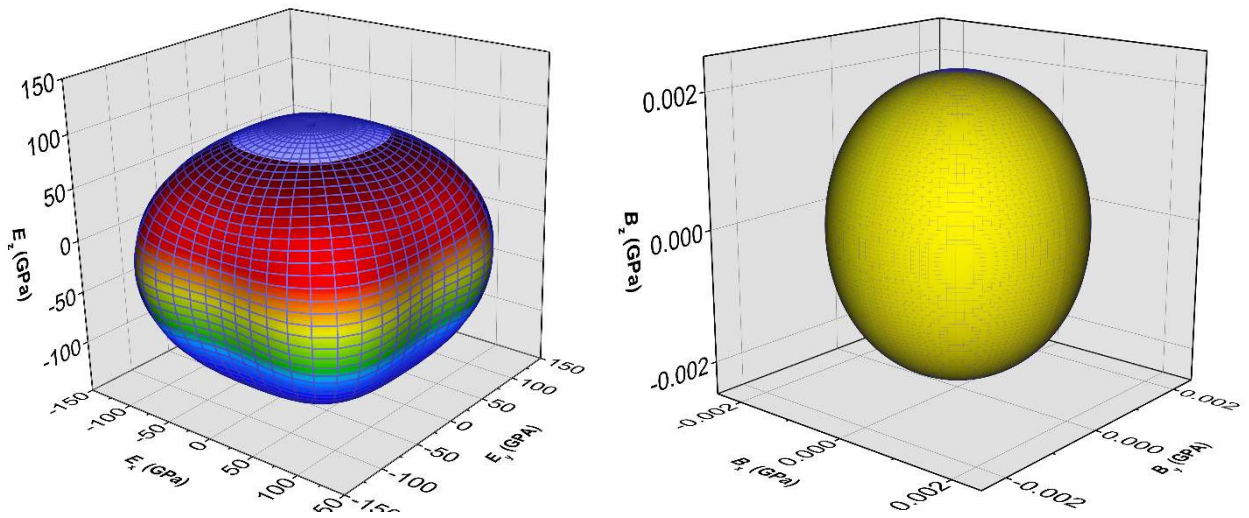


Fig. III.4: les représentations tridimensionnelles (3D) des dépendances directionnelles de module de Young ( $E$ ) et de compressibilité ( $B$ ).

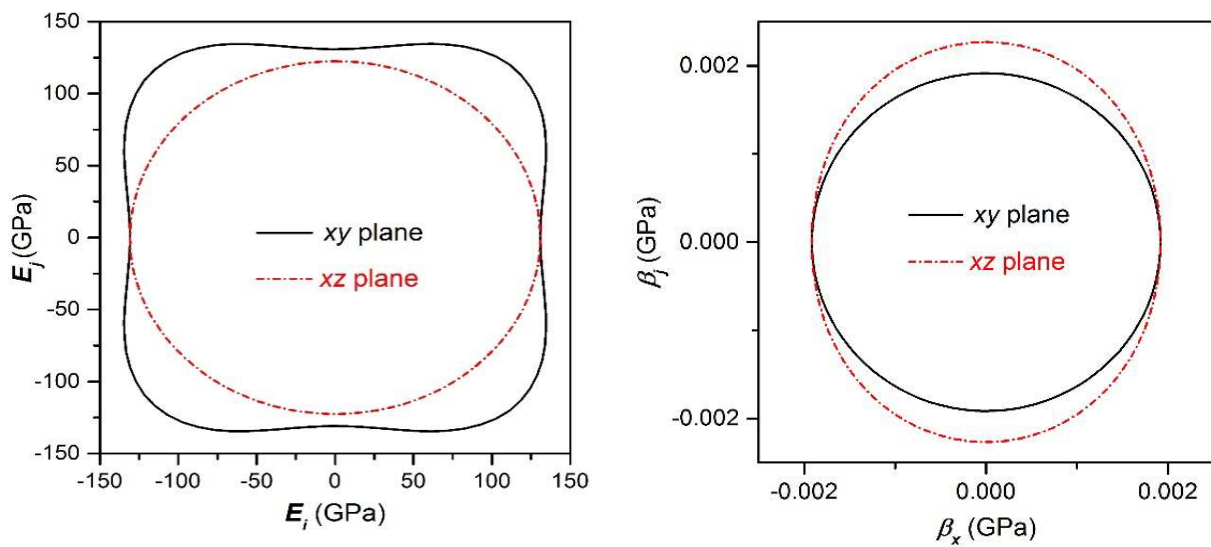


Fig.III.5 : les sections transversales des surfaces 3D du module d'Young et de la compressibilité dans les plans  $xy$  et  $xz$

Ainsi, la température de Debye calculée à partir des constantes élastiques est la même que celle déterminée à partir de mesures spécifiques. Une des méthodes standard pour déterminer la température de Debye est de la calculer à partir des vitesses d'ondes acoustiques isotropes qui sont reliées à leur tour aux modules d'élasticité isotropes [34] :

$$\theta_D = \frac{\hbar}{k_B} \left[ \frac{3n}{4\pi} \left( \frac{N_A \rho}{m} \right) \right]^{1/3} V_m \quad (\text{III.14})$$

Où  $\hbar = \frac{h}{2\pi}$ ,  $h$  est la constante de Planck,  $k_B$  la constante de Boltzmann,  $\rho$  est la masse volumique,  $n$  est le nombre d'atomes par unité de volume,  $m$  est la masse moléculaire et  $V_m$  la vitesse moyenne de propagation de l'onde acoustique est donnée par [35, 36]:

$$V_m = \left[ \frac{1}{3} \left( \frac{2}{V_t^3} + \frac{1}{V_l^3} \right) \right]^{-1/3} \quad (\text{III.15})$$

$V_t$  et  $V_l$  sont les vitesses de propagation des ondes acoustiques transversales et longitudinales d'un matériau poly-cristallin respectivement [35, 36], elles sont obtenues par les relations suivantes:

$$V_l = \sqrt{\frac{(3B+4G)}{3\rho}} \quad (\text{III.16})$$

$$V_t = \sqrt{G/\rho} \quad (\text{III.17})$$

Où  $B$  représente le module de compressibilité,  $G$  le module de cisaillement et  $\rho$  la masse volumique du matériau.

Les vitesses d'ondes élastiques isotropes ( $V_m$ ,  $V_l$  et  $V_t$ ) et la température de Debye  $\theta_D$  de  $Li_6BeZrF_{12}$  sont regroupés dans le tableau (III.4). Malheureusement, à notre connaissance, nous n'avons pas trouvé des données expérimentales ou des calculs théoriques pour faire la comparaison.

---

**Tableau (III.4): Valeurs calculées de la masse volumique  $\rho$  ( $\text{g/cm}^3$ ), vitesses d'onde : longitudinale, transversale et moyenne ( $v_l$ ,  $v_t$ , et  $v_m$ , respectivement, en  $\text{m/s}$ ) et la température de Debye ( $\theta_D$  en  $\text{k}$ ) pour le composé  $Li_6BeZrF_{12}$**

---

| $\rho$                | $V_m$   | $V_l$   | $V_t$   | $\theta_D$ |
|-----------------------|---------|---------|---------|------------|
| $3.056 \cdot 10^{-6}$ | 4643.22 | 7598.09 | 4164.63 | 640.656    |

Comme la montre le tableau (III.4), pour le système étudié, il apparaît que l'onde élastique isotrope longitudinale se propage plus rapidement que l'onde élastique isotrope transversale.

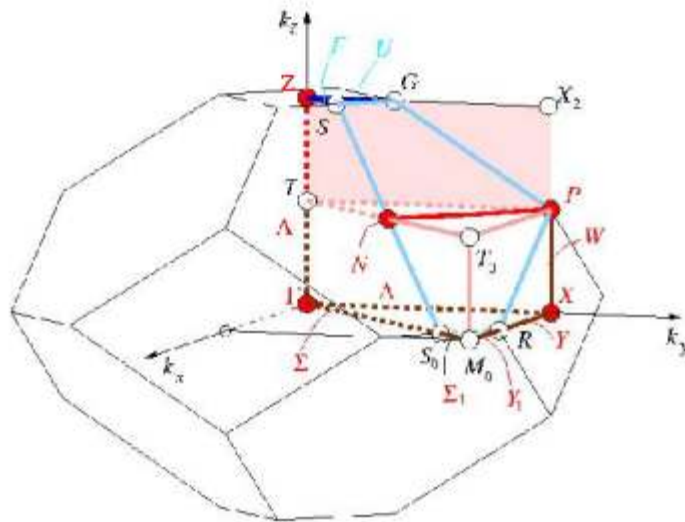
### III.5 Propriétés électroniques

L'importance des propriétés électroniques d'un matériau réside dans le fait qu'elles nous informent sur la conductivité électronique et thermique, elles permettent aussi d'analyser et de comprendre la nature des liaisons qui se forment entre les différents éléments de ce matériau, ces propriétés comprennent la structure de bande et les densités d'états.

Dans cette section, nous nous intéressons à l'étude des propriétés électroniques du composé  $Li_6BeZrF_{12}$  via le calcul de la structure de bande d'énergie et les densités d'états électroniques (DOS). En utilisant l'approximation GGA au moyen de la méthode FP-LAPW.

#### a. La structure de bande

La structure de bande (Figure III.7a) est calculée aux différents points de haute symétrie  $\Gamma$ , P, X, N et Z de la zone de Brillouin(BZ) associée à la structure tétragonal de composé. (Figure III.6).



**Fig.III.6 : la zone de Brillouin correspondante à l'espace de groupe 141\_I41/amd**

Pour visualiser clairement la nature de la bande interdite, nous avons réduit l'échelle de l'axe vertical (Figure III.7b). On voit clairement que le maximum de bande de valence (VBM) est situé au point N et le minimum de bande de conduction (CBM) se produit au point P, résultant en un matériau à bande interdite indirecte (N-P). On trouve que la valeur calculée de la largeur de la bande interdite est égale à 6.52 eV, confirmant l'état électronique fondamental isolant de composé  $Li_6BeZrF_{12}$ . Il est bien connu que la méthode DFT basée sur l'approximation GGA produit parfois une valeur sous-estimée de la bande interdite d'énergie par rapport à la valeur énergétique expérimentale [37,38]. Cela implique que ce composé peut avoir une bande interdite plus grande. De futurs travaux expérimentaux témoigneront de nos résultats calculés.

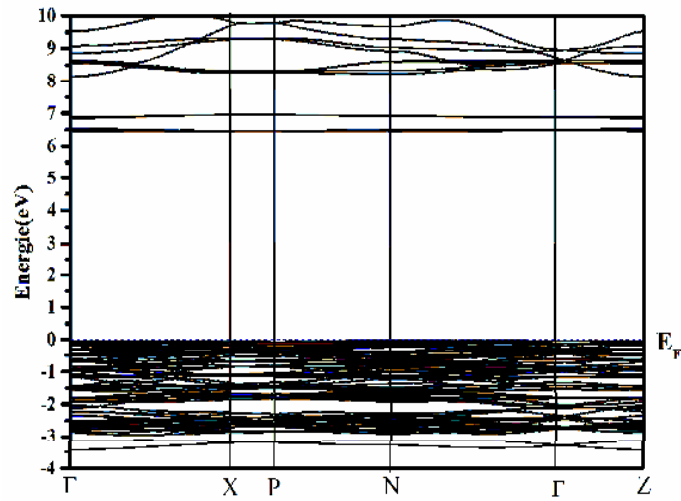


Fig.III.7a: la structure de bande de  $\text{Li}_6\text{BeZrF}_{12}$

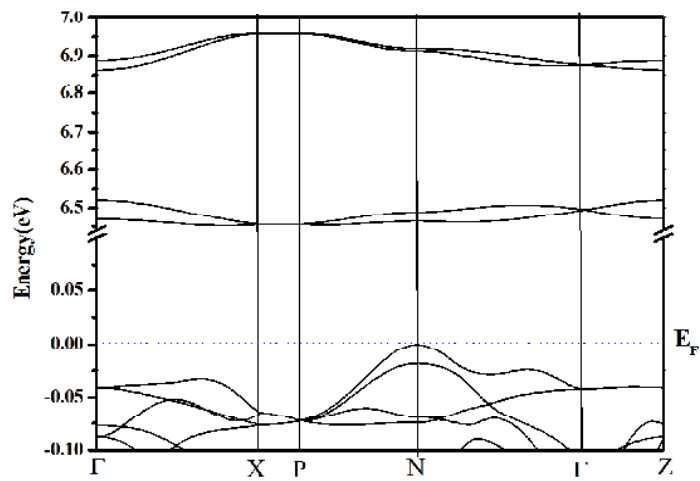


Fig.III.7b: la structure de bande de  $\text{Li}_6\text{BeZrF}_{12}$

**b. La densité d'états:**

En physique du solide, la densité d'états électroniques, (*Density of States*) ou D.O.S, quantifie le nombre d'états électroniques possédant une énergie donnée dans le matériau considéré. Elle est généralement notée par l'une des lettres  $g$ ,  $\rho$ ,  $n$  ou  $N$ . Plus précisément, on définit la densité d'états  $N(E)$  par le fait que  $N(E) dE$  est le nombre d'états électroniques d'énergie comprise entre  $E$  et  $E + dE$  par unité de volume du solide ou, plus fréquemment, par maille élémentaire du cristal étudié. La densité d'états est égale à l'intégrale de la fonction spectrale sur la première zone de Brillouin :

$$n(E) = \sum_n \int \frac{d^2}{4\pi^2} \delta(E - \epsilon_n(\mathbf{k})) \quad (\text{III.18})$$

Cette quantité est d'une grande utilité en physique expérimentale puisque directement mesurable, contrairement à la fonction d'onde qu'elle n'est pas mesurable ou calculable pour des structures de grosse taille. Pour obtenir des densités d'états totales et partielles, on projette l'équation la densité d'états totale (III.18) sur une certaine orbitale d'un atome donné. Pour mieux comprendre la structure de bande, il est intéressant de déterminer les spectres de densité d'états totale et partielle afin d'analyser et connaître le type d'hybridation et les états responsables de la liaison.

Pour mieux comprendre la contribution de chaque atome dans la structure électronique de composé nous avons tracés les densités d'états totale et partielle(DOS) en fonction de l'énergie en utilisant l'approximation GGA. Ceux-ci sont illustrés sur la figure (III.8). A partir de cette figure, il ressort clairement l'existence de trois régions distinctes pour le matériau. La première région située entre -3.5 eV jusqu'au le niveau d'énergie de Fermi, provient des états F-p avec une contribution modérée provenant des états Be-s, Be-p et Zr-d. Cette région comprend le haut de la bande de valence. La deuxième région d'énergie au-dessus du niveau de Fermi est la bande de conduction. La partie inférieure de cette bande d'énergie est principalement due aux contributions des états électroniques Zr-d et F-p. Dans la bande de conduction de 6.5 eV à 7 eV, la contribution major provient des états Zr-d. De 8 eV à 20 eV, les états Zr-d dominant avec une faible contribution des états Be-s, Be-p, Li-s, Li-p et F-p dans la bande de conduction.



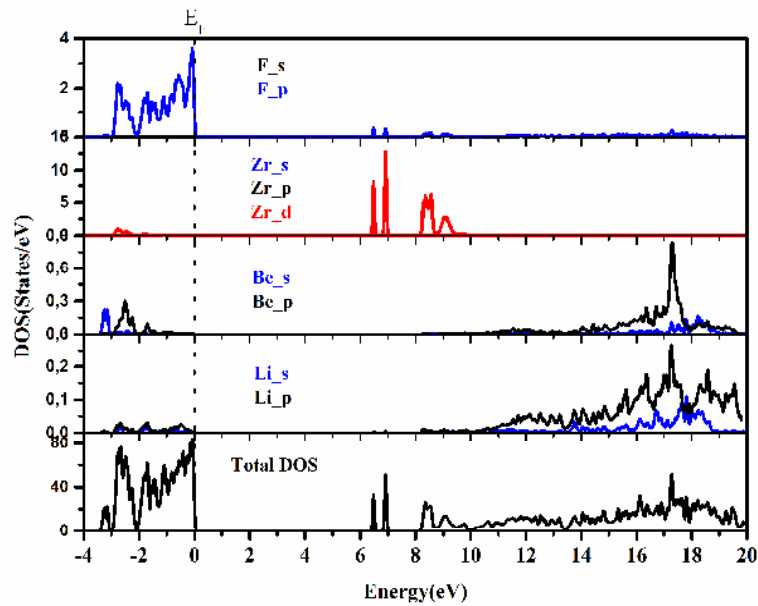


Fig. III.8 : les densités d'états totales et partielles de  $\text{Li}_6\text{BeZrF}_{12}$

### III.6 Propriétés optiques

#### III.6.1 Introduction

Les matériaux à structure hôtes sont connus pour être regroupés de manière large dans les solides cristallins et les verres. L'hôte doit avoir de bonnes propriétés optiques telles que la transparence, une stabilité mécaniques et thermiques pour résister aux conditions de fonctionnement difficiles des lasers pratiques. Les propriétés souhaitables comprennent la dureté, l'absence de variation interne de la contrainte et de l'indice de réfraction.... Cependant, plusieurs interactions entre le cristal hôte et l'ion additif limitent le nombre de combinaisons de matériaux utiles. Ceux-ci incluent la taille de la cellule et ces propriétés spectroscopiques. Idéalement, la taille et la valence de l'ion additif devraient correspondre à celles de l'ion hôte qu'il remplace. Donc il est d'un grand intérêt de connaître les différentes manières dont la lumière interagit avec le composé, tels que l'absorption, la transmission, la réflexion, la diffusion et l'émission. Le calcul direct des propriétés optiques basé sur les résultats de structure de bande en relié avec la compréhension plus profonde de la structure électronique. Toutefois, ce calcul exige une grille dense de points k. Dans des structures particulières, la dépendance énergétique de propriétés mentionnées ci-dessus à la structure de bande est très grande. Une information cruciale sur les valeurs propres et les fonctions propres est nécessaire pour calculer la fréquence (énergie) dépendante des propriétés optiques.

Dans cette partie, nous allons présenter les propriétés optiques du  $Li_6BeZrF_{12}$  à savoir la fonction diélectrique, les coefficients : d'absorption, réflexion, réfraction à l'aide des méthodes ab-initio implémenté dans le code Wien2k en utilisant l'approximation du gradient généralisée GGA.

### III.6.2 Rappel sur les propriétés optiques

La propriété de base la plus importante dans le calcul d'optique est la fonction diélectrique. Cette propriété traduit la réponse des électrons d'un solide à un rayonnement électromagnétique, et peut être décrite macroscopiquement une fonction complexe  $\varepsilon(\vec{k}, \omega)$ , qui relie le vecteur champ électrique  $\vec{E}$  et l'induction électrique dans le solide  $\vec{D}$ . Cette fonction a des conséquences importantes sur les propriétés physiques des solides. Les relations reliant la partie réelle et imaginaire de la constante diélectrique sont appelés relations de Kramers-Kronig. Le constant diélectrique complexe est donné par [39-42]:

$$\varepsilon = \varepsilon_1 + i\varepsilon_2 \quad (\text{III.19})$$

Elle relie le vecteur champ électrique  $\vec{E}$  au déplacement dans le solide  $\vec{D}$  par la relation.

$$\vec{D}(\vec{k}, \omega) = \varepsilon(\vec{k}, \omega)\vec{E}(\vec{k}, \omega) \quad (\text{III.20})$$

La partie imaginaire  $\varepsilon_2$  traduit l'absorption du matériau tandis que la partie réelle  $\varepsilon_1$  est liée à la polarisation du milieu.

La partie imaginaire  $\varepsilon_2$  pour une fréquence  $\omega$  est proportionnelle à la somme de toutes les transitions entre états occupés et états vides séparés en énergie par  $\hbar\omega$  [43-45]:

$$\varepsilon_2(\omega) = \left(\frac{4\pi^2 e^2}{m^2 \omega^2}\right) \sum_{ij} \int |\langle i|M|j\rangle|^2 f_i(1-f_j)\delta(E_f - E_i - \hbar\omega) d^3k \quad (\text{III.21})$$

où  $\langle i|M|j\rangle$  représentent les composantes de la matrice du moment dipolaire,  $i$  et  $j$  sont les états initial et final respectivement,  $f_i$  est la fonction de distribution de Fermi du  $i^{\text{ème}}$  état et  $E_i$  est l'énergie de l'électron du  $i^{\text{ème}}$  état. Le produit  $|\langle i|M|j\rangle|^2 f_i(1-f_j)$  est l'élément de matrice représentant la probabilité de transition entre les états  $i$  de la bande de valence et les états  $j$  de la bande de conduction. La conservation de l'énergie au cours des transitions est représentée par la fonction de Dirac  $\delta(E_f - E_i - \hbar\omega)$ .

Les parties réelle et imaginaire ne sont pas indépendantes, elles sont liées entre elles par les relations de Kramers-Kronig [46, 47]:

$$\varepsilon_1(\omega) = 1 + \frac{2}{\pi} \int_0^\infty \frac{\omega' \varepsilon_2(\omega')}{\omega'^2 - \omega} d\omega' \quad (\text{III.22})$$

$$\varepsilon_2(\omega) = \frac{2\omega}{\pi} \int_0^\infty \frac{\varepsilon_1(\omega') - 1}{\omega'^2 - \omega_{12}} d\omega' \quad (\text{III.23})$$

Dans ces équations, la dispersion dans l'espace (variation avec  $k$ ) est négligée, car pour la plupart des phénomènes optiques, la longueur d'onde de la lumière est grande comparée aux dimensions du système. Ces résultats ne sont valables également qu'en absence de champ magnétique. La réponse du système à une onde plane électromagnétique peut être décrite à l'aide d'un indice de réfraction scalaire complexe :

$$N(\omega) = n(\omega) + ik(\omega) \quad (\text{III.24})$$

Avec :

$$\varepsilon_1(\omega) = n^2 - k^2 \quad (\text{III.25})$$

$$\varepsilon_2(\omega) = 2nk \quad (\text{III.26})$$

Les grandeurs  $n(\omega)$  et  $k(\omega)$  sont appelées respectivement l'indice de réfraction et le coefficient d'extinction. Elles sont définies par les relations suivantes [48-50]:

$$n(\omega) = \left\{ \frac{\varepsilon_1(\omega)}{2} + \frac{\sqrt{\varepsilon_1^2(\omega) + \varepsilon_2^2(\omega)}}{2} \right\}^{1/2} \quad (\text{III.27})$$

$$k(\omega) = \left\{ \frac{\sqrt{\varepsilon_1^2(\omega) + \varepsilon_2^2(\omega)}}{2} - \frac{\varepsilon_1(\omega)}{2} \right\}^{1/2} \quad (\text{III.28})$$

L'absorption de la lumière par un milieu est caractérisée par le coefficient d'absorption  $\alpha$ , défini comme étant la fraction de la lumière absorbée dans une unité de longueur du milieu.

Dans de nombreux cristaux, la variation du coefficient d'absorption avec l'énergie de photon  $h\nu$  suit une loi de type :

$$\alpha(\omega) = \frac{2\omega k}{c} = \frac{4\pi k}{\lambda} \quad \text{et} \quad \alpha = A(h\nu - E_g)^r \quad (\text{III.29})$$

Où  $A$  est une constante,  $E_g$  l'énergie de gap dite « optique », et  $r$  un indice qui peut être égal à  $\frac{1}{2}$  (pour un gap direct) ou 2 (pour un gap indirect).

$\alpha$  est relié à  $\varepsilon_2$  par la relation:

$$\alpha(\omega) = \frac{\omega}{c n(\omega)} \varepsilon_2(\omega) \quad (\text{III.30})$$

où  $c$  est la vitesse de la lumière dans le vide.

Le coefficient de réflexion  $R(\omega)$  est un paramètre très important car il caractérise la puissance réfléchie à l'interface du solide. Il est en fonction de l'indice de réfraction  $n(\omega)$  et le coefficient d'extinction  $k(\omega)$ , il est donné par la relation suivante :

$$R(\omega) = \left| \frac{N-1}{N+1} \right|^2 = \frac{(n(\omega)-1)^2 + k(\omega)^2}{(n(\omega)+1)^2 + k(\omega)^2} \quad (\text{III.31})$$

### III.6.3 Les propriétés optiques

Les propriétés optiques des cristaux sont essentiellement déterminées par la fonction diélectrique complexe  $\varepsilon(\omega) = \varepsilon_1(\omega) + i\varepsilon_2(\omega)$ , qui caractérise la réponse linéaire du matériau à un rayonnement électromagnétique. La partie imaginaire  $\varepsilon_2(\omega)$  de la fonction diélectrique représente l'absorption optique dans le cristal. La contribution inter-bande à la partie imaginaire de  $\varepsilon(\omega)$  est calculée en additionnant les transitions d'états occupés à non occupés sur la zone de Brillouin, et la partie réelle de la fonction diélectrique  $\varepsilon_1(\omega)$  peut être extraite à partir de la partie imaginaire  $\varepsilon_2(\omega)$  en utilisant les relations de Kramers-Kronig [46-47]. Pour décrire le comportement de composé  $\text{Li}_6\text{BeZrF}_{12}$  soumis à l'effet d'une excitation extérieure (lumière), nous avons calculé la fonction diélectrique  $\varepsilon(\omega)$ . Pour caractériser toutes ces propriétés optiques, il suffit de calculer la partie imaginaire  $\varepsilon_2(\omega)$  de la fonction diélectrique. Afin de déceler toutes les transitions optiques possibles, nous avons utilisé un nombre 1000 de points  $k$  dans la zone de Brillouin. Avec les paramètres du réseau optimisé, les calculs ont été effectués en utilisant l'approximation GGA dans une gamme d'énergie allant de 0 à 14 eV.

#### a) partie réelle et imaginaire de la fonction diélectrique

La variation de la partie réelle  $\varepsilon_1(\omega)$  et la partie imaginaire  $\varepsilon_2(\omega)$  de la fonction diélectrique en fonction de l'énergie et pour une radiation inférieure à 14 eV pour le composé  $\text{Li}_6\text{BeZrF}_{12}$  est reportée sur la figure (III.9).

La partie imaginaire  $\varepsilon_2(\omega)$  traduit l'absorption du matériau et elle est directement liée à la structure de bande électronique du matériau. Les pics de la courbe de variation de  $\varepsilon_2(\omega)$  (figure III.9) correspondent aux transitions électroniques inter-bandes c'est-à-dire, entre la

bande de valence et la bande de conduction. On remarque que l'énergie de seuil qui correspond au premier point critique se trouve à environ 6,47eV, ce qui correspond à l'énergie de gap de  $Li_6BeZrF_{12}$ . Selon la figure les deux composantes parallèles et perpendiculaires de la fonction diélectrique  $\varepsilon_2(\omega)$  dépendante de la fréquence, montrent une légère anisotropie suivant les deux axes (xx) et (zz) en particulier dans la région des pics. Il convient de souligner que les deux composantes affichent des pics majeurs autour de 9.24 et 10.55 eV pour le composé. Nous constatons que l'absorption commence à l'énergie 6.57eV. Par identification avec la structure de bande, cette énergie correspond au gap optique. La courbe représentée sur la Figure (III.9) pour  $\varepsilon_2(\omega)$  est caractérisée par un pic d'absorption majeur le long de chaque axe cartésien (xx) et (zz), et le maximum de l'absorption pour le composé est situé à 10.3 eV sur la direction (zz).

La partie réelle de la fonction diélectrique  $\varepsilon_1(\omega)$  est obtenue à partir de la partie imaginaire  $\varepsilon_2(\omega)$  au moyen des transformations de Kramers-Kronig [46-47] comme le montre la Figure (III.9). La constante diélectrique statique  $\varepsilon_1(0)$  est très importante à la fréquence zéro. La valeur statique du constant diélectrique de fréquence zéro ( $\varepsilon_1(0)$ ) est de 1.60. On remarque que pratiquement 1.60 est une valeur identique pour les axes x et z. À partir de la limite de fréquence zéro, ils commencent à augmenter et atteignent la valeur maximale de 3.5 à 9.1 eV. La figure (III.9) montre qu'à partir des valeurs de  $\varepsilon_1(0)$ , la partie réelle augmente avec l'augmentation de l'énergie, atteint les pics majeurs à 7.90 et 8.2 eV sur les deux axes (zz) et (xx) respectivement. Le passage à zéro de spectre signifie l'inexistence de la diffusion. Nous avons remarqué que pour le composé la fonction  $\varepsilon_1(\omega)$  s'annule, où la dispersion à cette valeur énergétique est nulle et par conséquent l'absorption est maximale.

La Figure (III.9) montre qu'à partir de valeurs  $\varepsilon_1(0)$ , la partie réelle augmente avec l'augmentation de l'énergie, atteint les pics majeurs sur les deux directions (xx) et (zz) et devient nulle sur la direction (zz). Après avoir traversé un minimum, la partie dispersive  $\varepsilon_1(\omega)$  atteint de nouveau le zéro sur les deux directions (xx) et (zz). De la Figure (III.9), on peut voir une légère anisotropie dans la partie réelle  $\varepsilon_1(\omega)$  de la fonction diélectrique pour le composé à proximité du pic principal selon les deux directions.

$\varepsilon_1(0)$  est expliqué par le modèle de Penn [51] :

$$\varepsilon_1(0) \approx 1 + \left( \frac{\hbar\omega_p}{E_g} \right)^2 \quad (\text{III.32})$$

C'est-à-dire on constate qu'un faible gap énergétique donne une grande valeur de  $\varepsilon_1(0)$  et inversement.

**b) Le spectre de réflectivité**

En utilisant les parties imaginaires et réelles obtenues de la fonction diélectrique dépendante de fréquence on peut estimer d'autres propriétés optiques telles que et les spectres de réflectivité  $R(\omega)$  (Figure III.10) et le coefficient d'absorption  $\alpha(\omega)$  (Figure III.11). Selon la figure (III.10). On observe que, à basses énergies ce composé a une petite réflectivité sur les deux directions (zz) et (xx), La réflectivité de fréquence zéro est de 1.4. Elle commence à 1.4% puis une augmentation rapide de la réflexion se produit à des énergies intermédiaires et élevées. Le maximum de réflectivité forte se produit à des énergies plus élevées autour de 13.5 eV. Ce maximum de réflectivité résultent de transitions inter bandes.

**c) Le coefficient d'absorption**

Le coefficient d'absorption de  $Li_6BeZrF_{12}$  est présenté à la figure (III.11) Nous notons que, le coefficient d'absorption augmente considérablement pour atteindre sa valeur maximale à l'énergie 10.3 eV le long de l'axe zz. Le coefficient d'absorption dépendant de la fréquence des photons, qui est directement proportionnel à la partie imaginaire de la fonction diélectrique. Pour le composé, nous avons observé le spectre d'absorption principalement dans la région [6–14] eV, c'est-à-dire dans la région ultraviolette.

**d) L'indice de réfraction**

L'indice de réfraction qui décrit le comportement d'une onde électromagnétique dans un milieu a été calculé. Le spectre est représenté sur la Figure (III.12) où l'on peut observer que l'indice de réfraction suit généralement la forme de la partie réelle à laquelle il est lié par  $n(0) = \sqrt{\varepsilon_1(0)}$ . Par conséquent l'indice de réfraction suit la tendance opposée à celle de la bande interdite. D'après la figure la valeur statique de  $n(0)$  est égale à 1,26. À notre connaissance, aucune donnée expérimentale n'est disponible pour comparaison. Les résultats calculés montrent également que la partie réelle  $\varepsilon_1(\omega)$  et l'indice de réfraction  $n(\omega)$  sont anisotropes.

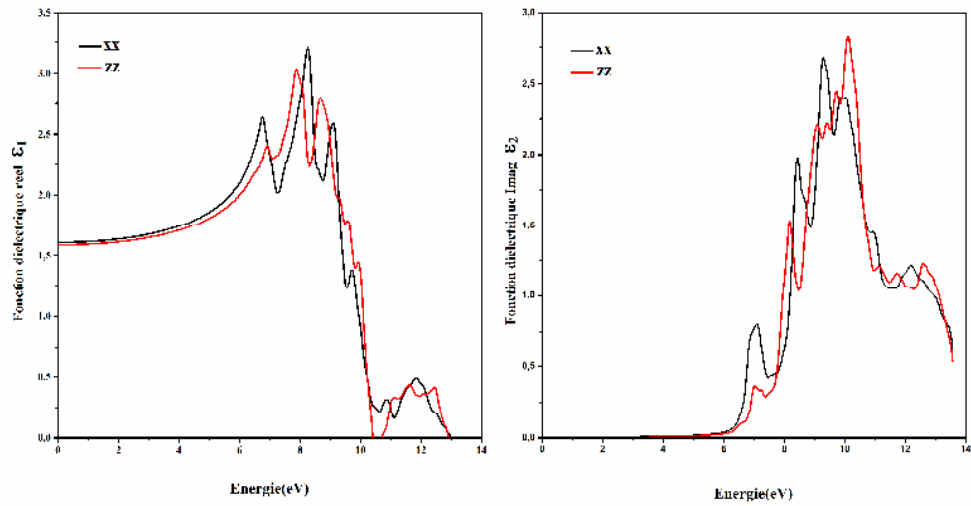


Fig.III.9 : Variation de la partie réelle et imaginaire de la fonction diélectrique en fonction de l'énergie pour le composé  $\text{Li}_6\text{BeZrF}_{12}$ .

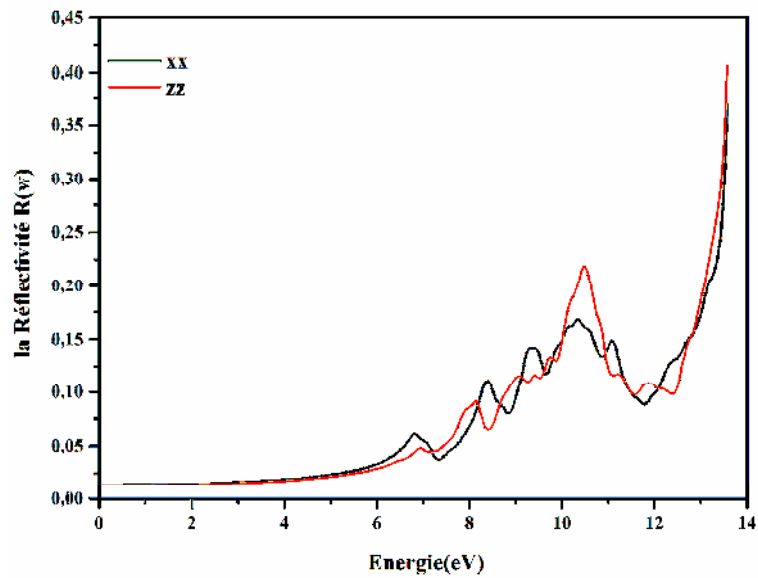


Fig.III.10: spectre d'évolution de la réflectivité en fonction de l'énergie du composé  $\text{Li}_6\text{BeZrF}_{12}$ .

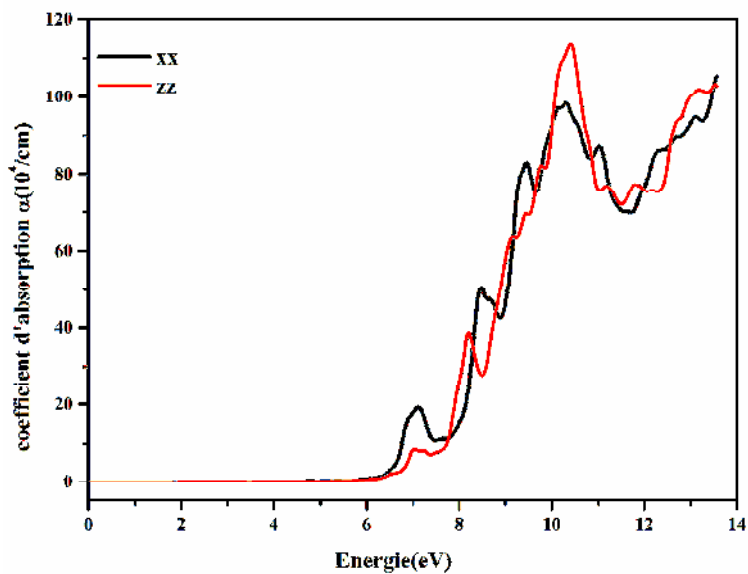


Fig.III.11: la variation de coefficient d'absorption en fonction de l'énergie pour le composé  $\text{Li}_6\text{BeZrF}_{12}$ .

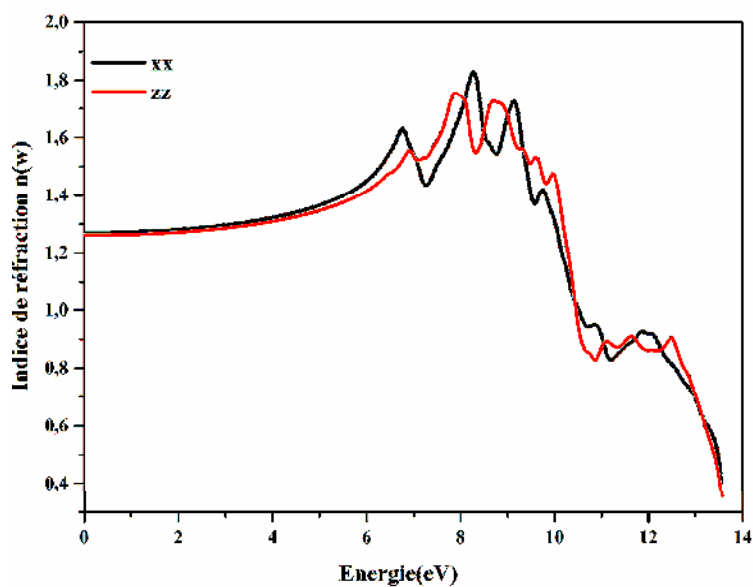


Fig.III.12: L'indice de réfraction du composé  $\text{Li}_6\text{BeZrF}_{12}$ .



### III.7 Propriétés thermodynamiques

Les propriétés thermiques d'un matériau expriment son comportement spécifique lorsqu'il subit de fortes contraintes de pression ou de température. Dans cette partie nous sommes intéressés à l'étude des propriétés thermodynamique de  $Li_6BeZrF_{12}$  en utilisant le modèle quasi harmonique de Debye [6], dans lequel les vibrations du cristal sont traitées comme un continuum isotopique, obtenus à partir des dérivées de l'énergie électronique totale par rapport au volume. Mis en œuvre dans le code Gibbs.

#### III.7.1 Le modèle quasi harmonique

Dans un premier temps, un jeu de calculs de l'énergie totale en fonction de volume ( $E-V$ ) à été performé, dans l'approximation statique. Les résultats sont ensuite ajustés par une équation d'état ( $EOS$ ) numérique afin de déterminer les propriétés macroscopiques à  $p=0$   $GPa$  et  $T=0K$  et dériver les propriétés macroscopiques en fonction de la pression  $P$  et de la température  $T$  à partir des relations thermodynamiques standards. Dans ce modèle quasi harmonique, la fonction de non-équilibre de Gibbs  $G^*(V; P, T)$  peut être écrite sous la forme :

$$G^*(V; P, T) = E(V) + PV + A_{vib}[\Theta(V); T] \quad (III.33)$$

Où  $E(V)$  est l'énergie totale par cellule unitaire,  $PV$  correspond à la constante de pression hydrostatique,  $\theta(V)$  est la température de Debye et  $A_{vib}$  est le terme vibratoire, qui peut être écrit en utilisant le modèle de Debye par la densité d'état des phonons comme suit [52,53] :

$$A_{vib}(\theta_D; T) = nkT \left[ \frac{9\theta_D}{8T} + 3 \ln \left( 1 - e^{-\frac{\theta_D}{T}} \right) - D\left(\frac{\theta_D}{T}\right) \right] \quad (III.34)$$

Avec  $n$  est le nombre d'atome par formule moléculaire,  $D\left(\frac{\theta_D}{T}\right)$  représente l'intégrale de Debye donné par :

$$D\left(\frac{\theta_D}{T}\right) = \frac{3}{\left(\frac{\theta_D}{T}\right)^3} \int_0^{\frac{\theta_D}{T}} \frac{x^3}{e^x - 1} dx \quad (III.35)$$

Pour un solide isotrope  $\theta_D$  est exprime par [54]:

$$\theta_D = \frac{\hbar}{k} [6\pi^2 V^{1/2} n]^{1/3} \sqrt{\frac{B_s}{M}} f(\sigma) \quad (\text{III.36})$$

ou  $M$  est la masse moléculaire par cellule unitaire ;  $B_s$  est le module de compressibilité adiabatique, mais il suffit généralement d'utiliser le module statique donné par la courbure de la fonction  $E(V)$

$$B_s \equiv B(V) = V \frac{d^2 E(V)}{dV^2} \quad (\text{III.37})$$

$f(\sigma)$  est une fonction donnée par [54,6] :

$$f(\sigma) = \left\{ 3 \left[ 2 \left( \frac{21+\sigma}{31-2\sigma} \right)^{\frac{3}{2}} + \left( \frac{11+\sigma}{31-\sigma} \right)^{\frac{3}{2}} \right]^{-1} \right\}^{\frac{1}{3}} \quad (\text{III.38})$$

Le coefficient de Poisson  $\sigma$  est pris égal à 0.25 [55]

Une minimisation de  $G^*$  permet d'obtenir l'équation d'état thermique (EOS) [56], le volume  $V(P, T)$  est le potentiel chimique correspond  $G(P, T)$ .

$$\left[ \frac{\partial G^*(V; P, T)}{\partial V} \right]_{P, T} = 0 \quad (\text{III.39})$$

En résolvant l'équation (III.39) nous obtenons l'équation d'état thermique EOS  $V(P, T)$ : le module de compression isotherme  $B_T$ , la capacité calorifique à volume  $C_V$ , la capacité calorifique à pression constant  $C_P$ , le coefficient de dilatation thermique  $\alpha$  qui sont donnés par:

$$B_T(P, T) = V \left( \frac{\partial^2 G^*(V; P, T)}{\partial V^2} \right)_{P, T} \quad (\text{III.40})$$

$$C_V = 3nk \left[ 4D \left( \frac{\theta}{T} \right) - \frac{3\theta/T}{e^{\frac{\theta}{T}} - 1} \right] \quad (\text{III.41})$$

$$C_p = C_V (1 + \alpha \gamma T) \quad (\text{III.42})$$

$$\alpha = \frac{\gamma C_V}{B_T V} \quad (\text{III.43})$$

Où  $\gamma$  est le paramètre de Gruneisen, définit par :

$$\gamma = - \frac{d \ln \theta_D(V)}{d \ln V} \quad (\text{III.44})$$

Le calcul des quantités thermiques de notre composé ont été déterminés en utilisant le modèle quasi-harmonique de Debye dans lequel la température de Debye ne dépend que du volume du cristal:  $\theta_D(V)$ . Cette méthode, a été implémentée dans le code GIBBS et elle utilise seulement un ensemble de points  $\{V, E(V)\}$  calculés à l'état équilibre pour  $T = 0 K$  et  $P = 0$  GPa

Il convient de mentionner ici, cette prise en compte des effets de température, principalement liés aux degrés de liberté vibrationnels à l'intérieur du cristal qui est plus délicate. Il existe essentiellement deux façons principales d'incorporer la température dans un calcul théorique: les simulations de dynamique moléculaire [57] et l'approximation quasi-harmonique (QHA) [58]. Le premier est parfaitement adapté aux situations proches de la limite classique, à des températures proches ou incluant la température de fusion. Ce dernier est basé sur l'approximation harmonique et, à ce titre, précis uniquement à des températures de l'ordre ou inférieures à la température de Debye.

Le QHA est facile car tout le monde utilise le QHA et à moins d'aller à des températures très élevées, les résultats sont très raisonnables. Quant aux effets anharmoniques, le QHA est correct dans la limite de la température nulle et très raisonnable tant que la température n'est pas trop élevée. Les effets anharmoniques dans la version récente du code Gibbs2 utilisé ici ne sont pas inclus sauf via la variation des fréquences caractéristiques avec le volume [59,60]. La question Debye est plus délicate car Debye est une approximation assez sérieuse. Cependant, pour les solides denses simples, cela fonctionne assez bien. Voir, par exemple [56,61]

### ***III.7.2 Effet de la température et de la pression***

Dans cette partie on doit calculer les propriétés thermiques dans l'intervalle de température de  $[0 - 1200]$  K, où le modèle quasi-harmonique reste entièrement valable [62-64]. L'effet de pression est étudié dans la gamme de  $[0 - 10]$  GPa.

Dans un premier temps, un jeu de calculs de l'énergie totale en fonction de volume ( $E-V$ ) à été performé, dans l'approximation statique. Les résultats sont ensuite ajustés par une équation d'état ( $EOS$ ) numérique afin de déterminer les propriétés macroscopiques à  $p=0$  GPa et  $T=0K$  et dériver les propriétés macroscopiques en fonction de la pression  $P$  et de la température  $T$  à partir des relations thermodynamiques standards.

**a) volume relative  $V/V_0$** 

L'effet de la température sur le volume de la cellule est illustré sur la Figure(III.13). Cette figure montre qu'à pression donnée le volume de la cellule augmente avec augmentation de la température mais le taux d'augmentation est très modéré. Le taux d'augmentation du volume décroît significativement quand la pression augmente.

**b) Le module de compressibilité**

La figure(III.14) illustre les variations des modules de compressibilité  $B_T$  et  $B_S$  en fonction de la température pour une pression donnée. On peut remarquer qu'ils ont presque constant de 0 à 100K, puis les courbes décroissent linéairement avec la température à partir de  $T \geq 100K$ . La décroissance des modules de compressibilité avec l'accroissement de la température s'explique par l'augmentation de volume qui accompagne l'augmentation de la température ( $B \propto V^{-1}$ ).

Nous remarquons aussi que les modules de compressibilité augmentent avec la pression pour une température donnée. Ce résultat est dû au fait que l'effet d'augmentation de la pression sur le matériau est identique à celui de diminution de la température. Nous notons que la valeur statique du module de compressibilité  $B$  ( $T=0K$  et  $P=0GPa$ ) calculée à partir du modèle quasi-harmonique de Debye (86.77GPa) est proche à la valeur calculée par les constants élastiques mentionnés dans le tableau (III.3).

**c) Capacité calorifique**

La capacité thermique d'un corps est une grandeur qui mesure la chaleur qu'il faut lui transférer pour augmenter sa température d'un kelvin. Inversement, elle permet de quantifier la possibilité qu'a ce corps d'absorber ou de restituer de la chaleur au cours d'une transformation pendant laquelle sa température varie. Elle s'exprime en joules par kelvin ( $J K^{-1}$ ). C'est une grandeur extensive : plus la quantité de matière est importante, plus la capacité thermique est grande. Il peut donc être défini une capacité thermique molaire (exprimée en joules par mole kelvin,  $J K^{-1} mol^{-1}$ ) et une capacité thermique massique (exprimée en joules par kilogramme kelvin,  $J K^{-1} kg^{-1}$ ).

La capacité calorifique peut être exprimée soit à pression constante  $C_P$ , ou à volume constant  $C_V$ . Pour un solide,  $C_P$  et  $C_V$  se définissent comme les dérivées de son énergie interne  $U$  par rapport à la température, respectivement à volume constante et à pression constante :

$$C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V, \quad C_P = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_P \quad (\text{III.45})$$

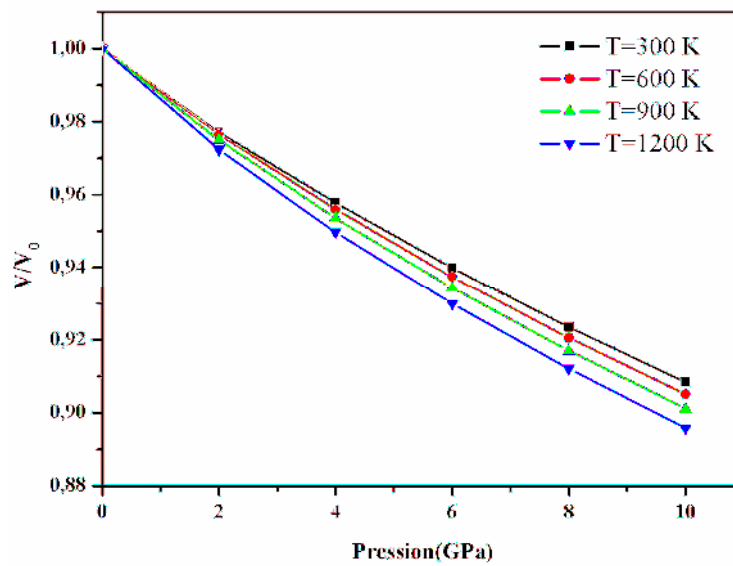


Fig.III.13 : dépendance de la pression et de la température du volume relative  $V/V_0$  de composé  $Li_6BeZrF_{12}$

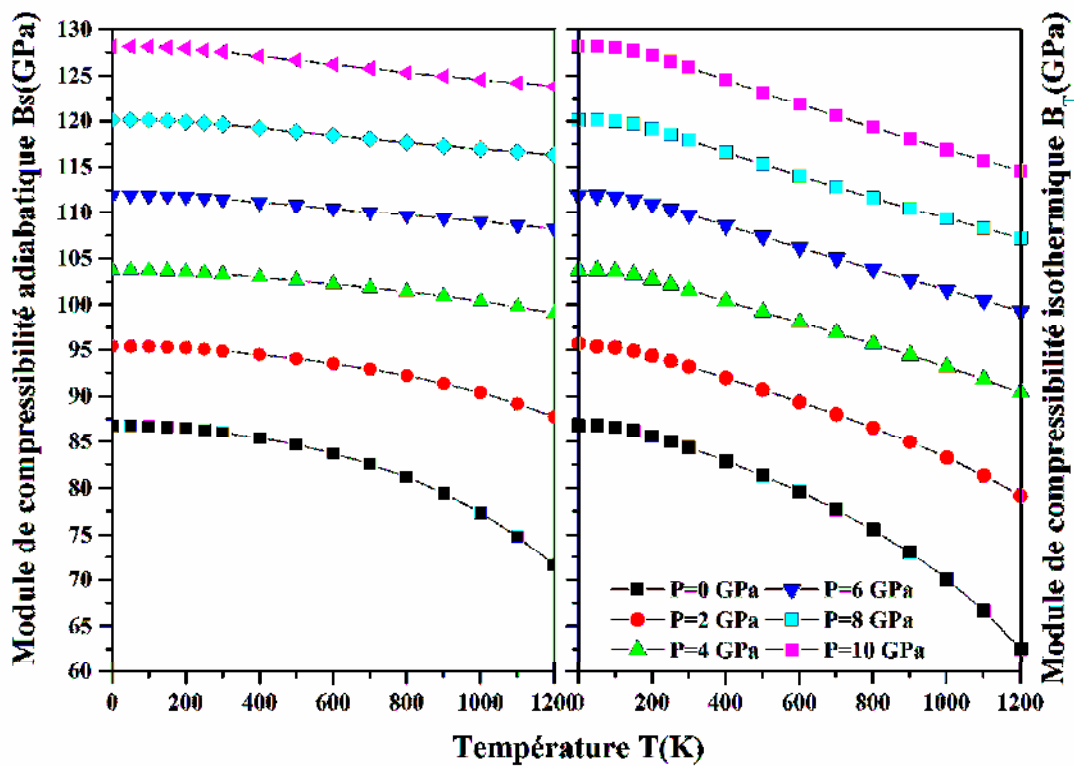


Fig.III.14: La Variation des modules de compressibilité  $B_T$  et  $B_s$  en fonction de la température à différente pression pour le matériau  $Li_6BeZrF_{12}$

- **La capacité calorifique à volume constant**

La figure (III.15) schématise l'évolution de la capacité calorifique  $C_V$  en température à différentes pressions. Pour le composé  $Li_6BeZrF_{12}$ , la courbe de la capacité calorifique  $C_V$  affiche deux comportements différents. A basse température,  $C_V$  augmente rapidement avec la température, vérifiant ainsi la loi en  $T^3$  trouvé expérimentalement pour les basses températures. Quand la température dépasse 600K, la capacité calorifique  $C_V$  pour les différentes pressions approche graduellement de la limite de Dulong-Petit ( $3nR$ ) [65] ( $R=8.31 \text{ J.mol}^{-1}\text{K}^{-1}$  et  $n$  le nombre d'atome). A 800 K et 0 GPA, On a trouvé la valeur  $481.8420 \text{ J mol}^{-1}\text{K}^{-1}$  ; ce comportement est commun à tout les solides à haute température.

- **La capacité calorifique à pression constante**

La variation de la capacité calorifique à pression constant  $C_p$  en fonction de la température, à différentes pressions est donnée par la figure (III.15), on peut constater clairement, qu'à basse température,  $C_p$  varié de la même manière que  $C_V$ , c'est-à-dire qu'elle est proportionnelle à  $T^3$ , tandis qu'à haute température, le comportement de  $C_p$  diffère de celui de  $C_V$  et  $C_p$  garde toujours cette allure croissante. Il faut remarquer que pour une température donnée  $C_p$  diminue quand la pression augmente.

#### d) Coefficient d'expansion thermique

Au sein de l'approximation quasi -harmonique, l'anharmonicité est limitée au coefficient d'expansion thermique  $\alpha$ . Dans cette étude, les valeurs estimées en fonction de la pression et la température de ce paramètre  $\alpha$  sont illustrés sur la figure (III.16) pour le matériau diélectrique choisi. On remarque que le coefficient d'expansion thermique augmente rapidement en fonction de la température à  $T < 400 \text{ K}$  sous des pressions différentes ; on peut dire que  $\alpha$  augmente en  $T^3$  à basse température. Cela indique que l'effet anharmonique est important à basse température et haute pression pour le composé étudié. Ensuite il se sature à une valeur presque constante au delà de 500 K, la variation de  $\alpha$  avec  $T$  s'approche graduellement de l'augmentation linéaire. A  $T=300 \text{ K}$  et sous la pression  $P=0 \text{ GPa}$  le coefficient de dilatation thermique  $\alpha$  est égal à  $3.4510^{-5} \text{ K}^{-1}$  pour le composé. En plus, cette valeur diminue rapidement avec l'augmentation de la pression.

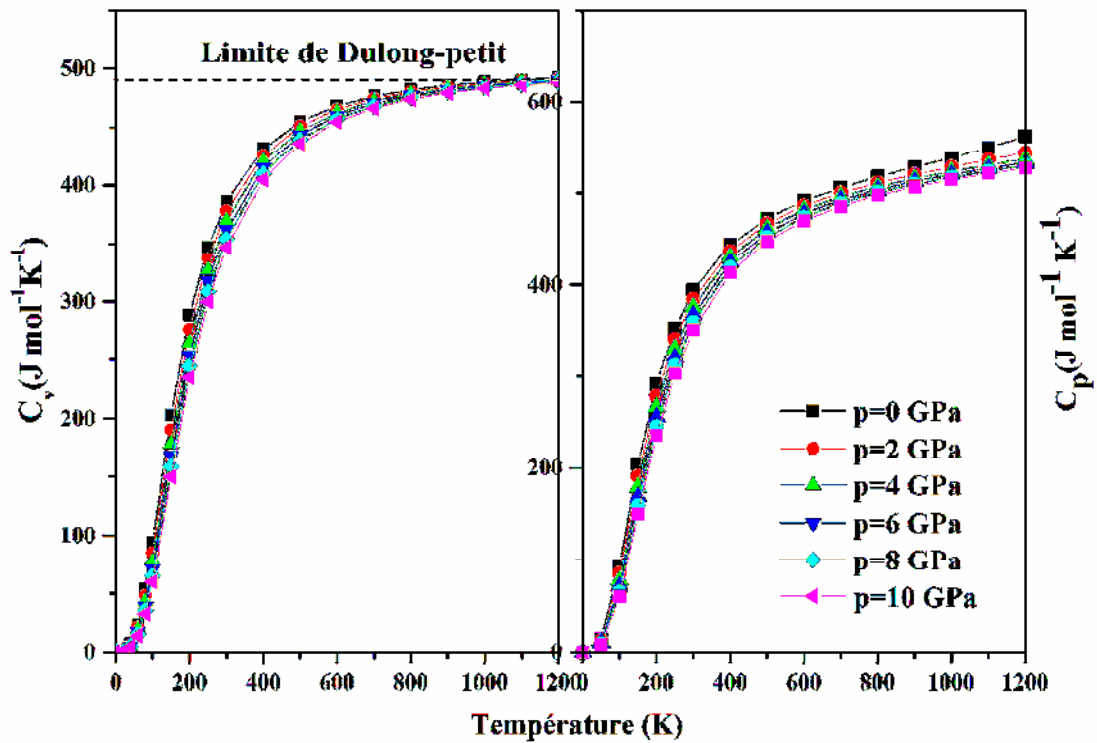


Fig. III.15 : Changement de la capacité calorifique à volume constant ( $C_v$ ) et à pression constante ( $C_p$ ) en température à différentes pressions 0, 2, 4, 6, 8 et 10 GPa.

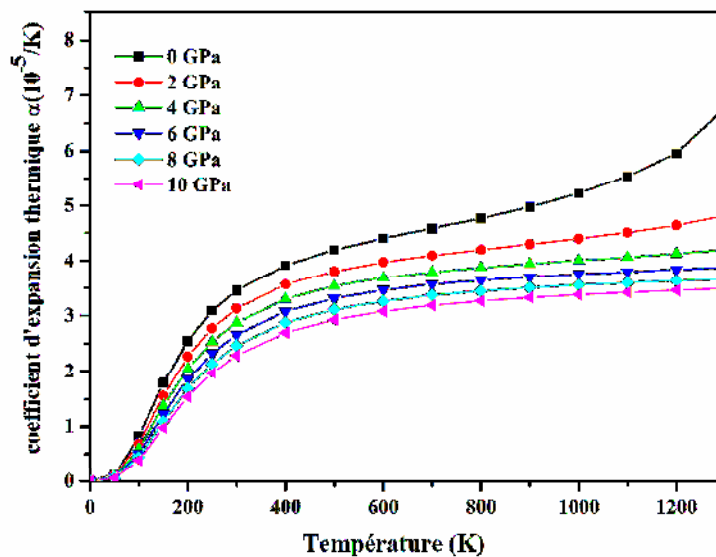
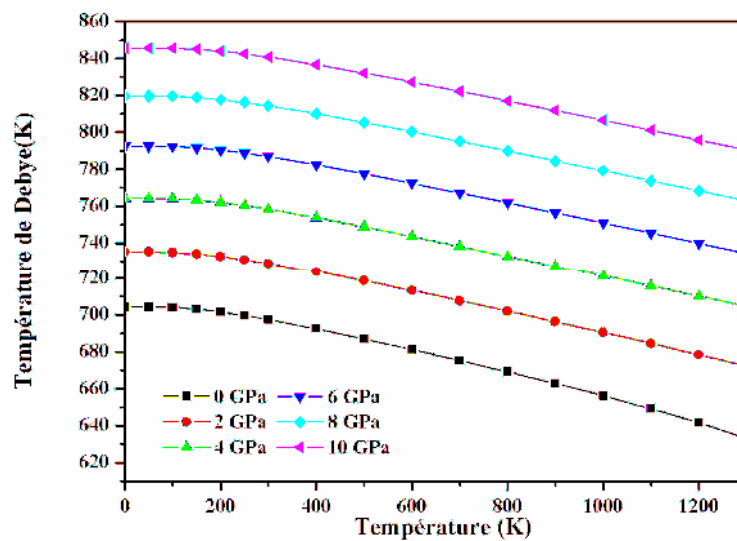


Fig. III.16 : Variation du coefficient d'expansion thermique en température à différentes pressions ; 0, 2, 4, 6, 8 et 10 GPa.

### e) La température de Debye

Lorsque la température s'élève au dessus du zéro absolu, tous les atomes d'un solide entrent progressivement en vibration avec une amplitude et une fréquence croissante jusqu'à une température seuil appelée température de Debye.

Nous avons représentés sur la figure(III.17), les résultats relatifs à la variation de la température de Debye  $\theta_D$  avec la température et pour les différentes pressions (0, 2, 4, 6, 8 et 10 GPa). Elle est presque constante pour  $T < 200K$ , puis elle décroît linéairement avec la température pour  $T > 200K$ . Alors que pour une température constante, la température de Debye augmente avec la pression. Il faut noter que la valeur statique de la température de Debye à  $T=0K$  et  $P=0GPa$  calculées à partir du modèle quasi-harmonique (704.38 K), est proche à la valeur calculée par les constantes élastique mentionnées dans le tableau(III.4).



**Fig.III.17 : Variation de la température de Debye de  $Li_6BeZrF_{12}$  avec la température pour les pressions 0,2, 4,6, 8 et 10 GPa.**



**Bibliographie**

- [1] Hohenberg, P., and W. J. P. R. Kohn. "Density functional theory (DFT)." *Phys. Rev* 136 (1964): B864.
- [2] Kohn, Walter, and Lu Jeu Sham. "Self-consistent equations including exchange and correlation effects." *Physical review* 140.4A (1965): A1133.
- [3] Blaha, Peter, et al. "wien2k." *An augmented plane wave+ local orbitals program for calculating crystal properties* (2001).
- [4] Slater, John C. "Wave functions in a periodic potential." *Physical Review* 51.10 (1937): 846.
- [5] Wang, Yue, and John P. Perdew. *Physical Review B* 43.11 (1991): 8911.
- [6] Blanco, M. A., E. Francisco, and V. Luana. "GIBBS: isothermal-isobaric thermodynamics of solids from energy curves using a quasi-harmonic Debye model." *Computer Physics Communications* 158.1 (2004): 57-72.
- [7] Morrison, Clyde A. *Crystal fields for transition-metal ions in laser host materials*. Springer Science & Business Media, 2012.
- [8] Murnaghan, F. D. "The compressibility of media under extreme pressures." *Proceedings of the national academy of sciences of the United States of America* 30.9 (1944): 244.
- [9] Tyuterev, V. G., and Nathalie Vast. "Murnaghan's equation of state for the electronic ground state energy." *Computational materials science* 38.2 (2006): 350-353.
- [10] N. Desbiens et all. «Calcul des constants élastiques de matériaux solides par simulations Monte Carlo». CEA-DAM, F-91297 ARPAJON (2009).
- [11] Lubliner, Jacob. *Plasticity theory*. Courier Corporation, 2008.
- [12] Mouhat, Félix, and François-Xavier Coudert. "Necessary and sufficient elastic stability conditions in various crystal systems." *Physical review B* 90.22 (2014): 224104.
- [13] Reshak, A. H., and Morteza Jamal. "DFT calculation for elastic constants of tetragonal structure of crystalline solids with WIEN2k code: A new package (Tetra-elastic)." *Int. J. Electrochem. Sci* 8.11 (2013): 12252-12263.
- [14] Priyanga, G. Sudha, et al. "Structural, electronic and elastic properties of alkali hydrides (MH: M= Li, Na, K, Rb, Cs): Ab initio study." *Computational materials science* 84 (2014): 206-216.

- [15] Wang, J. J., et al. "Lattice, elastic, polarization, and electrostrictive properties of BaTiO<sub>3</sub> from first-principles." *Journal of Applied Physics* 108.3 (2010): 034107.
- [16] Gomis, O., et al. "High-pressure structural, elastic, and thermodynamic properties of zircon-type HoPO<sub>4</sub> and TmPO<sub>4</sub>." *Journal of Physics: Condensed Matter* 29.9 (2017): 095401.
- [17] Najafvandezadeh, N., et al. "First-principles study of elastic and thermal properties of scheelite-type molybdates and tungstates." *Materials Today Communications* 24 (2020): 101089.
- [18] Voigt, W. "Lehrbuch der Kristallphysik: Teubner-Verlag." (1910).
- [19] Hill, Richard. "The elastic behaviour of a crystalline aggregate." *Proceedings of the Physical Society. Section A* 65.5 (1952): 349.
- [20] Reuss, A. "Account of the liquid limit of mixed crystals on the basis of the plasticity condition for single crystal." *Z. Angew. Math. Mech* 9 (1929): 49-58.
- [21] Shein, Igor R., and Alexander L. Ivanovskii. "Elastic properties of mono-and polycrystalline hexagonal AlB<sub>2</sub>-like diborides of s, p and d metals from first-principles calculations." *Journal of Physics: Condensed Matter* 20.41 (2008): 415218.
- [22] Pugh, S. F. "XCII. Relations between the elastic moduli and the plastic properties of polycrystalline pure metals." *The London, Edinburgh, and Dublin Philosophical Magazine and Journal of Science* 45.367 (1954): 823-843.
- [23] Bouhemadou, A., et al. "FP-APW+ lo calculations of the elastic properties in zinc-blende III-P compounds under pressure effects." *Computational materials science* 45.2 (2009): 474-479.
- [24] Köster, Werner, and H. Franz. "Poisson's ratio for metals and alloys." *Metallurgical reviews* 6.1 (1961): 1-56.
- [25] Ledbetter, M. H. "Materials at Low Temperatures, edited by RP Reed and AF Clark American Society for Metals." *Metals Park, OH* (1983): 1.
- [26] Parvin, F., and S. H. Naqib. "Structural, elastic, electronic, thermodynamic, and optical properties of layered BaPd<sub>2</sub>As<sub>2</sub> pnictide superconductor: A first principles investigation." *Journal of Alloys and Compounds* 780 (2019): 452-460.
- [27] Barua, P., et al. "Effects of transition metals on physical properties of M<sub>2</sub>BC (M= V, Nb, Mo and Ta): a DFT calculation." *Journal of Alloys and Compounds* 770 (2019): 523-534.

- [28] Ali, M. A., et al. "Recently synthesized  $(Zr_{1-x}Ti_x)$   $2AlC$  ( $0 \leq x \leq 1$ ) solid solutions: Theoretical study of the effects of M mixing on physical properties." *Journal of Alloys and Compounds* 743 (2018): 146-154
- [29] Katz, J. Lawrence, et al. "On the anisotropic elastic properties of woods." *Journal of materials science* 43.1 (2008): 139-145.
- [30] Lloveras, Pol, et al. "Influence of elastic anisotropy on structural nanoscale textures." *Physical review letters* 100.16 (2008): 165707.
- [31] Ranganathan, Shivakumar I., and Martin Ostoja-Starzewski. "Universal elastic anisotropy index." *Physical Review Letters* 101.5 (2008): 055504.
- [32] Benmakhlouf, A., et al. "Structural, elastic, electronic and optical properties of  $KAlQ_2$  (Q= Se, Te): A DFT study." *Solid State Sciences* 48 (2015): 72-81.
- [33] Nye, John Frederick. *Physical properties of crystals: their representation by tensors and matrices*. Oxford university press, 1985.
- [34] Anderson, Orson L. "A simplified method for calculating the Debye temperature from elastic constants." *Journal of Physics and Chemistry of Solids* 24.7 (1963): 909-917.
- [35] Hao, Xianfeng, et al. "Low-compressibility and hard materials  $ReB_2$  and  $WB_2$ : Prediction from first-principles study." *Physical Review B* 74.22 (2006): 224112.
- [36] Kanoun, M. B., Souraya Goumri-Said, and Ali H. Reshak. "Theoretical study of mechanical, electronic, chemical bonding and optical properties of  $Ti_2SnC$ ,  $Zr_2SnC$ ,  $Hf_2SnC$  and  $Nb_2SnC$ ." *Computational Materials Science* 47.2 (2009): 491-500.
- [37] Botella, Pablo, et al. "High-pressure characterization of the optical and electronic properties of  $InVO_4$ ,  $InNbO_4$ , and  $InTaO_4$ ." *SN Applied Sciences* 1.5 (2019): 389.
- [38] Monteseuro, V., et al. "High pressure theoretical and experimental analysis of the bandgap of  $BaMoO_4$ ,  $PbMoO_4$ , and  $CdMoO_4$ ." *Applied Physics Letters* 115.1 (2019): 012102.
- [39] Toll, John S. "Causality and the dispersion relation: logical foundations." *Physical review* 104.6 (1956): 1760.
- [40] Landau, L. D., E. M. Lifshitz, and L. P. Pitaevski. "Electrodynamics of continuous media Pergamon." *New York* (1960): 224-233.
- [41] Kramers, Hendrik Anthony. *Collected scientific papers*. North-Holland Publishing Company, 1956.
- [42] Kronig, R. de L. "On the theory of dispersion of x-rays." *Josa* 12.6 (1926): 547-557.
- [43] Bassani, Franco, et al. "Electronic states and optical transitions in solids." *Physics Today* 29.3 (1976): 58.

- [44] Puschnig, Peter, and Claudia Ambrosch-Draxl. "Optical absorption spectra of semiconductors and insulators including electron-hole correlations: An ab initio study within the LAPW method." *Physical Review B* 66.16 (2002): 165105.
- [45] Ambrosch-Draxl, C., and R. Abt. "The Calculation of Optical Properties within WIEN97, ICTP Lecture Notes, 1998, unpublished.; S. Sharma, C. Ambrosch-Draxl, MA Khan, P. Blaha, S. Auluck." *Phys. Rev. B* 60 (1999): 8610.
- [46] Draxl, C. A., and R. Abt. "ICTP lecture notes." *unpublished Google Scholar*(<https://scholar.google.com/scholar> (1998).
- [47] P. Y. Yu and M. Cardona, *Fundamentals of Semiconductors, Physics and Materials Properties*. Berlin: Springer-Verlag, (1999):233.
- [48] Delin, Anna, et al. "Optical properties of the group-IVB refractory metal compounds." *Physical Review B* 54.3 (1996): 1673.
- [49] Fox, M. "Optical Properties of Solids (New York: Oxford Univer." (2001).
- [50] Dressel, Martin, and George Grüner. "Electrodynamics of solids: optical properties of electrons in matter." (2002): 1269-1270.
- [51] Penn, David R. "Wave-number-dependent dielectric function of semiconductors." *Physical Review* 128.5 (1962): 2093.
- [52] Blanco, M. A. "A. Mart'inPend'as, E. Francisco, JM Recio, R. Franco." *J. Molec. Struct. Theochem* 368 (1996): 245.
- [53] Flórez, M., et al. "First-principles study of the rocksalt–cesium chloride relative phase stability in alkali halides." *Physical Review B* 66.14 (2002): 144112.
- [54] Poirier, Jean-Paul. *Introduction to the Physics of the Earth's Interior*. Cambridge University Press, 2000.
- [55] Francisco, E., et al. "Quantum-mechanical study of thermodynamic and bonding properties of MgF<sub>2</sub>." *The Journal of Physical Chemistry A* 102.9 (1998): 1595-1601.
- [56] Francisco, E., M. A. Blanco, and G. Sanjurjo. "Atomistic simulation of SrF<sub>2</sub> polymorphs." *Physical Review B* 63.9 (2001): 094107.
- [57] Marx, Dominik, and Jürg Hutter. *Ab initio molecular dynamics: basic theory and advanced methods*. Cambridge University Press, 2009.
- [58] Born, Max, and Kun Huang. *Dynamical theory of crystal lattices*. Clarendon press, 1954.
- [59] Karki, Bijaya B., and Renata M. Wentzcovitch. "Vibrational and quasiharmonic thermal properties of CaO under pressure." *Physical Review B* 68.22 (2003): 224304.

- [60] Otero-de-la-Roza, Alberto, David Abbasi-Pérez, and Víctor Luaña. "Gibbs2: A new version of the quasiharmonic model code. II. Models for solid-state thermodynamics, features and implementation." *Computer Physics Communications* 182.10 (2011): 2232-2248.
- [61] Costales, Aurora, et al. "Theoretical characterization of the high-pressure phases of  $\text{PbF}_2$ ." *Physical Review B* 61.17 (2000): 11359.
- [62] Parvin, F., and S. H. Naqib. "Elastic, thermodynamic, electronic, and optical properties of recently discovered superconducting transition metal boride NbRuB: An ab-initio investigation." *Chinese Physics B* 26.10 (2017): 106201.
- [63] Hadi, M. A., et al. "Elastic and thermodynamic properties of new  $(\text{Zr}_{3-x}\text{Ti}_x)\text{AlC}_2$  MAX-phase solid solutions." *Computational Materials Science* 137 (2017): 318-326.
- [64] Ali, M. A., et al. "An ab initio investigation of vibrational, thermodynamic, and optical properties of  $\text{Sc}_2\text{AlC}$  MAX compound." *Chinese Physics B* 25.10 (2016): 103102.
- [65] Petit, A. T., and P. L. Dulong. "Research on some important points of the theory of heat." *Ann Chem Phys* 10 (1981): 395.

# *Conclusion générale*

Dans ce travail, nous avons présenté une étude ab-initio des propriétés structurales, élastiques, électroniques, optiques et thermodynamiques du composé  $Li_6BeZrF_{12}$ , basée sur la DFT implémenté dans le code Wien2k. Les différentes propriétés étudiées ont été calculées dans le cadre de l'approximation du gradient généralisé (GGA).

L'investigation des propriétés structurales de composé a montré que les valeurs calculées des constantes de réseau (a,c) sont légèrement surestimées à 1,5% près par rapport à leurs valeurs expérimentales correspondantes. Ceci est revient à l'utilisation de l'approximation de gradient généralisée (GGA), qui est connue pour surestimer la valeur de la constante de réseau par rapport à celles mesurées expérimentalement. À notre connaissance, il n'y a pas de données expérimentales ou théoriques pour le module de compressibilité et sa dérivée par rapport à la pression données dans la littérature. Par conséquent, aucune comparaison n'a pu être faite.

L'étude de la structure électronique a révélé que ce matériau à bande interdite indirecte (N-P) et la valeur calculée de la largeur de la bande interdite est égale à 6,52 eV, confirmant l'état électronique fondamental isolant de composé  $Li_6BeZrF_{12}$ . Il est bien connu que la méthode DFT basée sur l'approximation GGA produit parfois une valeur sous-estimée de la bande interdite d'énergie par rapport à la valeur énergétique expérimentale cela implique que ce composé peut avoir une bande interdite plus grande. De futurs travaux expérimentaux témoigneront de nos résultats calculés.

Pour les propriétés élastiques, les valeurs calculées des facteurs d'anisotropie élastique en compression et en cisaillement indiquent que  $Li_6BeZrF_{12}$  possède une anisotropie élastique et par la représentation tridimensionnelle (3D) des dépendances directionnelles des deux modules de Young ( $E$ ) et de compressibilité ( $B$ ), on note les écarts évidents de ces formes par rapport à la forme sphérique, indiquant la présence d'une anisotropie élastique notable dans le composé considéré. D'autre part le rapport de Pugh ( $B/G$ ) calculé pour  $Li_6BeZrF_{12}$  est supérieur à 1,75 par conséquent, le composé est de nature ductile. Et par l'analyse de coefficient de Poisson, on constate que les forces interatomiques dans le composé  $Li_6BeZrF_{12}$  sont largement centrales.

Les propriétés thermodynamiques sont prédites par le modèle quasi harmonique de Debye dans la gamme de pression de [0 – 10] GPa et de température de [0 – 1200] K. Cette

étude nous a permis d'avoir une idée globale sur l'effet de la température et de la pression sur certains paramètres macroscopiques comme le paramètre cristallin, le module de compressibilité, les capacités calorifiques  $C_v$  et  $C_p$ , le coefficient de dilatation thermique  $\alpha$  et la température de Debye. Le composé considéré présente une température de Debye élevée.

Pour les propriétés optiques, On note une anisotropie dans la partie réelle  $\varepsilon_1(\omega)$  et la partie imaginaire  $\varepsilon_2(\omega)$  de la fonction diélectrique pour le composé proches du pic principal. Le gap optique obtenu à partir de la partie imaginaire de la fonction diélectrique est de 6,47eV proche de l'écart obtenu dans les propriétés électroniques. Nous avons également déterminé d'autres grandeurs optiques telles que la réflectivité, le coefficient d'absorption, l'indice de réfraction. Les résultats obtenus sont prédictifs et servent de bonnes références pour de futurs travaux expérimentaux.

A ce jour et à notre connaissance, il n'existe pas de données expérimentales ou théoriques dans la littérature concernant les propriétés de ce matériau. Ainsi, nos résultats peuvent être considérés comme des prédictions et peuvent conduire à d'autres investigations théoriques et expérimentales.

Comme perspective, le composé  $Li_6BeZrF_{12}$  est un hôte, donc pour avoir des propriétés intéressantes, il serait nécessaire de moduler les propriétés électroniques du composé étudié on le dopant par des cations lourds +3 ou +4 pour changer le gap et le domaine d'application optique. De cette manière, on pourra élargir le domaine d'application de ce composé à d'autre fenêtre d'utilisation industrielles. Le composé étudié est aussi intéressant si il est surfacer a d'autre absorbant, cela devrait susciter un autre genre d'étude basé sur le calcul du transport électronique.





## Review

# Electronic, elastic, thermodynamic and vibrational properties of $\text{Li}_6\text{BeZrF}_{12}$ : Insights from DFT-based computer simulation



N. Serir <sup>a,b</sup>, F. Ckiker <sup>b</sup>, H. Khachai <sup>b,\*</sup>, A. Bouhemadou <sup>c</sup>, Saleem Ayaz Khan <sup>d</sup>,  
T. Ouahrani <sup>e</sup>, Sikander Azam <sup>f</sup>, S.H. Naqib <sup>g</sup>, Ajaya K. Singh <sup>h</sup>, R. Khenata <sup>a,\*\*</sup>

<sup>a</sup> Laboratoire de Physique Quantique de la Matière et de Modélisation Mathématique (LPQ3M), Université de Mascara, 29000, Algeria

<sup>b</sup> Laboratoire d'Etude des Matériaux et Instrumentations Optiques (LEMIO), Université Djillali Liabès de Sidi- Bel- Abbès, Algeria

<sup>c</sup> Laboratory for Developing New Materials and Their Characterizations, University Ferhat Abbas Setif 1, 19000, Setif, Algeria

<sup>d</sup> New Technologies e Research Center, University of West Bohemia, Univerzity 8, 306 14, Pilsen, Czech Republic

<sup>e</sup> École Supérieure en Sciences Appliquées, B.P. 165, Tlemcen, 13000, Algeria

<sup>f</sup> Faculty of Engineering and Applied Sciences, Department of Physics, RIPHAH International University, I-14 Campus, Islamabad, Pakistan

<sup>g</sup> Department of Physics, University of Rajshahi, Rajshahi, 6205, Bangladesh

<sup>h</sup> Department of Chemistry, Government V.Y.T.PG Autonomous College Durg, Chhattisgarh, India

## ARTICLE INFO

## Article history:

Received 7 July 2020

Received in revised form

25 August 2020

Accepted 29 August 2020

## Keywords:

Host materials

Density functional theory

Electronic properties

Thermo-elastic properties

## ABSTRACT

The structural, electronic, elastic and thermal properties of the tetragonal quaternary  $\text{Li}_6\text{BeZrF}_{12}$  are calculated using the full-potential linearized augmented plane wave method (FP-LAPW) as implemented in the WIEN2K code based on the density functional theory (DFT) and generated gradient approximation (GGA). The tetragonal lattice constants ( $a$  and  $c$ ) have been estimated and compared to the experimental results. The study of the electronic band structure and electronic energy density of states of this compound reveals that  $\text{Li}_6\text{BeZrF}_{12}$  is an insulator. The elastic parameters, e.g., the single crystal elastic constants, bulk, shear and Young's moduli and Poisson ratio are theoretically calculated for the first time. Thermal properties, including the thermal expansion coefficient, the heat capacity and Debye temperature, have been investigated using the quasi-harmonic Debye model. To the best of our knowledge this stands as the first quantitative theoretical prediction of the physical properties for this quaternary compound.

© 2020 Elsevier B.V. All rights reserved.

## Contents

|  |   |
|--|---|
| 1. Introduction                                      | 1 |
| 2. Computational details                             | 2 |
| 3. Results and discussions                           | 2 |
| 3.1. Structural properties                           | 2 |
| 3.2. Electronic band structure and density of states | 2 |
| 3.3. Elastic properties                              | 3 |
| 3.4. Thermodynamic properties                        | 5 |
| 4. Conclusions                                       | 8 |
| Declaration of competing interest                    | 8 |
| Acknowledgment                                       | 8 |
| References   | 8 |

\* Corresponding author.

\*\* Corresponding author.

E-mail addresses: [h\\_khachai@yahoo.fr](mailto:h_khachai@yahoo.fr) (H. Khachai), [khenata\\_rabah@yahoo.fr](mailto:khenata_rabah@yahoo.fr) (R. Khenata).

## 1. Introduction

Recent advances in the electronic devices have sparked a

resurgence of interest in the wide band gap semiconductors. This quest has emerged for two essential classes of applications, namely, blue/green light emitters and high power/high-temperature electronics. One of the prime tasks is to elaborate and predict the physical and chemical properties of the new host material (HM). For example, the host material must have efficient and appropriate optical, mechanical and thermal characteristics to withstand the severe operating conditions of practical LASER [1]. Variety of interactions between the host and the additive ions restrict the set of useful materials combinations. This is attributed to the fact that such HM is sensitive to the dopants and impurities. One of the common HM is the  $\text{ZrGeO}_4$  in its scheelite phase [2,3]. This material possesses an eightfold  $\text{Zr}^{4+}$  site, which makes it sensitive to the presence of transition metal or lanthanide dopants. Theoretical, as well as experimental studies [2], show that this compound has essential local crystal symmetry and strength needed to produce hosting properties, like a high radiative lifetime. Because of the electronic energy levels of  $\text{Zr}^{4+}$ ,  $\text{ZrGeO}_4$  exhibits a broad blue luminescence when excited with X-rays [4]. For example, doping  $\text{ZrGeO}_4$  with lanthanide terbium element produces changes in the Raman spectrum by changing its vibrational tensor elements acting on the  $\text{GeO}_4$  unites. Like  $\text{ZrGeO}_4$ , the  $\text{Li}_6\text{BeZrF}_{12}$  commonly reformulated as  $\text{Li}_6\text{BeF}_4\text{ZrF}_8$ , possesses isolated  $\text{ZrF}_8$  polyhedron. This compound, highlighted by D. R. Sears et al., in the benchmarked work [5], includes also  $\text{BeF}_4$  tetrahedral units which are positioned at the corner of the  $\text{ZrF}_8$  dodecahedra forming a sheet structure along the (001) direction. This material was experimentally isolated from a melt of stoichiometric composition quenched at 471 °C [4]. X-ray precession, as well as Weissenberg photographs [4] established a tetragonal unit cell of this compound in the  $I4_1/amd$  space group. In this compound, the beryllium ( $\text{Be}^{2+}$ ) and zirconium ( $\text{Zr}^{4+}$ ) activator ions occupy distorted ( $\text{ZrF}_8^{-4}$  and  $\text{BeF}_4^{-2}$ ) polyhedron making this material as an active host material. This order should modulate the trend of luminescence of the compound and assist a priori to the identification of potential doping elements. The wide band gap energy of the titled material makes it also promising to absorb near-UV emission, and thereby screen vast structure composition spaces with the prospect of finding an ideal host.

It is worth mentioning that the density functional theory (DFT) calculations have been shown to be an efficient tool to describe the properties of materials [6–9]. To the best of our information, there is no previous DFT based study on the compound under consideration. This motivates us to explore various physical properties of this compound. Fortunately, advances in ab-initio investigation provide the necessary basis to identify the potential of the  $\text{Li}_6\text{BeZrF}_{12}$  host crystal and characterize its interesting chemical and physical properties. In this contribution, we employ ab-initio density functional theory calculations [10] to determine elastic constants and optimized structure, from which we calculate thermodynamic properties using the quasi-harmonic Debye model. Additional predictions have been also made on the electronic and bonding properties. In this context, and in order to conduct an accurate calculation, the linearized augmented plane wave (FP-LAPW) [6] method has been used in this study. This study will allow one to discuss the mechanical stability and potential application of the titled crystal.

The rest of the paper has been organized as follows. Section 2 describes the computational methodology. The results are presented and discussed in Section 3. Finally, concluding remarks can be found in Section 4.

## 2. Computational details

The present calculations were performed by employing the FP-LAPW method in the DFT as implemented in the Wien2K code [11].

In this method the space is divided into an interstitial region (IR) and non overlapping muffin tin (MT) spheres centered at the atomic sites [12]. Within the MT sphere centered at each atomic nucleus, the electronic wave functions and crystal potential are expanded in a basis set of spherical harmonics. For the interstitial parts the electronic wave functions are expanded as a summation of plane waves. The exchange–correlations contribution is incorporated using the generalized gradient approximation (GGA) [13]. The thermal parameters are explored by using the quasi-harmonic Debye formalism as implemented in the Gibbs code [14]. A high level of computational convergence has been achieved by considering  $R_{\text{MT}}K_{\text{max}} = 7$ , where  $R_{\text{MT}}$  is the average radius of the MT spheres and  $K_{\text{max}}$  is the maximum value of the wave vector in the reciprocal lattice space.

## 3. Results and discussions

### 3.1. Structural properties

The  $\text{Li}_6\text{BeZrF}_{12}$  compound crystallizes in the tetragonal structure with space group the  $I4_1/amd$  (#141). The Be atom occupies (0, 0.75, 0.125) position, the Zr atom occupies (0.5, 0.25, 0.125), the Li atom has two nonequivalent positions in the unit cell, where the  $\text{Li}_1$  occupies (0.2334, 0, 0) and  $\text{Li}_2$  occupies (0, 0.25, 0.1043). The F atom has three nonequivalent positions where  $\text{F}_1$ ,  $\text{F}_2$  and  $\text{F}_3$  atoms occupy (0, 0.5336, 0.4207), (0, 0.0242, 0.2904) and (0, 0.9410, 0.0749) positions, respectively. The crystal structure of  $\text{Li}_6\text{BeZrF}_{12}$  is shown in Fig. 1.

The structural properties of the  $\text{Li}_6\text{BeZrF}_{12}$  compound are calculated using the volume–energy optimization procedure (Fig. 2). Initially, the experimental lattice parameters [15] were used as the starting parameters, the total energy was calculated at different values of volume with keeping  $c/a$  ratio constant. Next, the  $c/a$  ratio is optimized by calculating  $c/a$  ratio versus energy with keeping the volume fixed at its minimal value. The total energies versus unit cell volume is fitted to the Murnaghan's equation of state (EOS) [16,17] to determine the ground state properties such as the equilibrium lattice constant  $a$ , the bulk modulus  $B$  and the bulk modulus pressure derivative  $B'$ . The computed structural constants together with the available experimental data are summarized in Table 1. The computed values of the lattice constants  $a$  and  $c$  are slightly overestimated within 1.5% to their corresponding experimental values. This is attributed to the use of the generalized gradient approximation (GGA), which is known to overestimate the lattice constant value compared to the experimentally measured ones. As far as we know, there are no experimental or theoretical data for the bulk modulus and its pressure derivative given in the literature. Therefore, no comparison could be made.

### 3.2. Electronic band structure and density of states

In this section we turn our attention to study the electronic properties of  $\text{Li}_6\text{BeZrF}_{12}$  compound via calculating the energy band structure and electronic densities of states (DOS). The calculated band structure of the compound under consideration is shown in Fig. 3a along some selected high-symmetry directions in the Brillouin zone (BZ). The zero energy is chosen to match the top of the valence band. To clearly visualize the nature of the band gap we have reduced the scale of the vertical axis. It is clearly seen that the valence band maximum (VBM) is located at the N-point and the conduction band minimum (CBM) occurs at the P-point, resulting in an indirect band gap material (N–P). The computed value of the band gap is found to be equal to 6.52 eV, confirming the insulating electronic ground state of  $\text{Li}_6\text{BeZrF}_{12}$ . It is well known that the conventional DFT method based on GGA sometimes produces

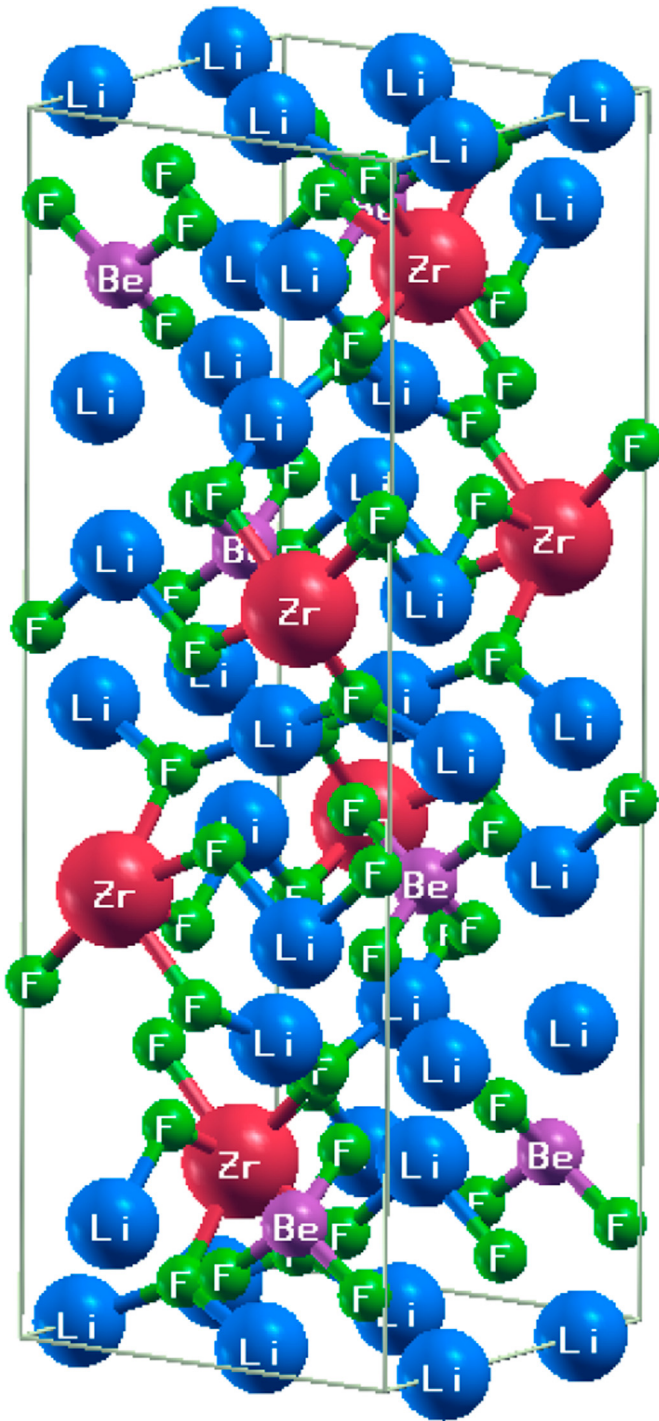


Fig. 1. The crystal structure  $\text{Li}_6\text{BeZrF}_{12}$ .

underestimated value of energy band gap compared to the experimental energy gap value [18,19]. This implies that this compound may have a larger band gap. Future experimental work will testify our calculated results.

To further elucidate the nature of the electronic band structure, we have also calculated the total and the partial density of states (DOS) of this compound. These are displayed in Fig. 3b. Following Fig. 3b, we should emphasize that there are three distinct structures in the electronic density of states separated by gaps. The first region (structure) situated between  $-3.5$  eV up to the Fermi energy

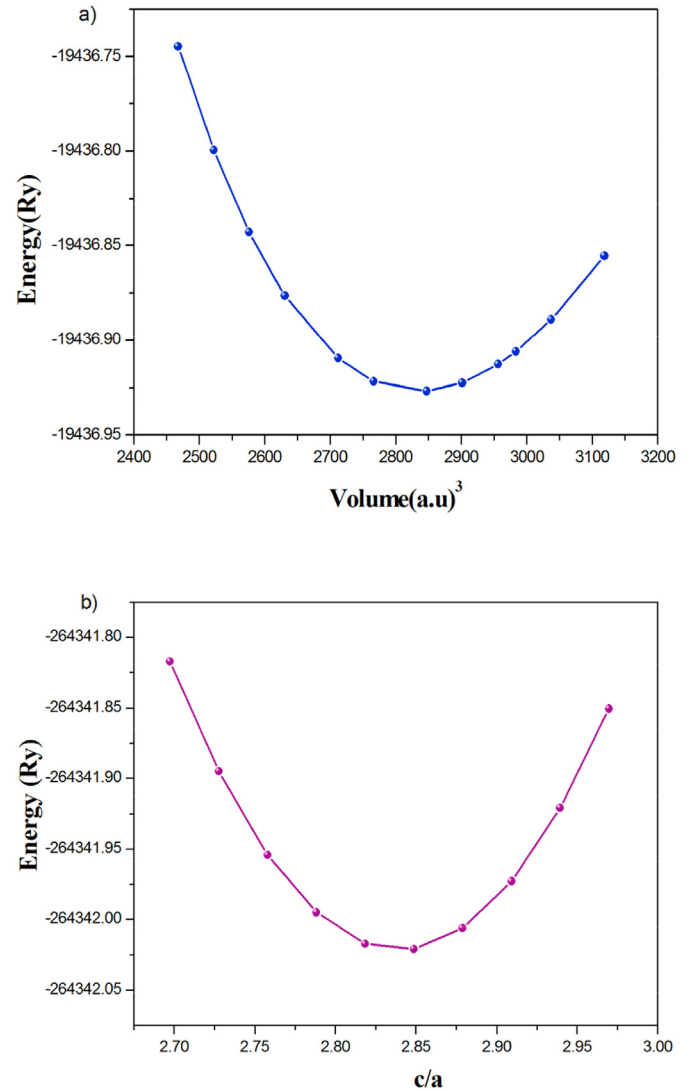


Fig. 2. Total energy optimization for  $\text{Li}_6\text{BeZrF}_{12}$ .

level, originates from the F-p states with some moderate contribution coming from the Be-s, Be-p and Zr-d states. This region comprises the top of the valence band. The second energy region above the Fermi level is the conduction band. The lower part of this energy band is mainly due to the contributions from Zr-d and F-p electronic states. In the conduction band from 6.5 eV to 7 eV, primary contribution arises from Zr-d states. From 8 eV to 20 eV, Zr-d states dominate with small contribution from the Be-s, Be-p, Li-s, and Li-p states in the conduction band.

### 3.3. Elastic properties

The responses of a crystalline solid to external stress of various natures are completely determined by the elastic constants and

Table 1

Calculated lattice constant ((a, c) in Å), bulk modulus (B in GPa), the pressure derivative ( $B'$ ) and elastic constants for  $\text{Li}_6\text{BeZrF}_{12}$  (in GPa).

|              | a    | c     | B      | $B'$  |
|--------------|------|-------|--------|-------|
| Present work | 6.67 | 18.90 | 87.719 | 4.199 |
| Expt [15]    | 6.57 | 18.62 | //     | //    |

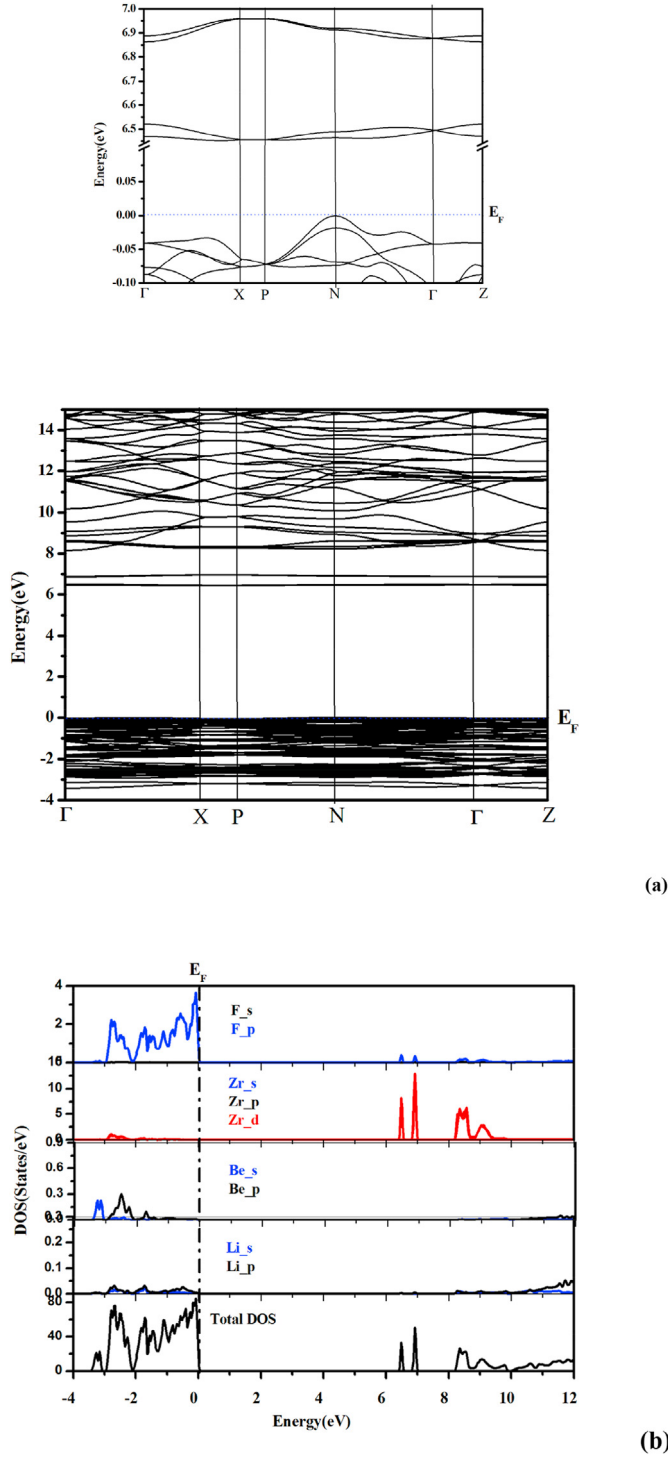


Fig. 3. Band structure (a) and density of state (total and partial) (b) for  $\text{Li}_6\text{BeZrF}_{12}$ .

moduli. These parameters are fundamental and are intimately related to the bonding strength and mechanical stability of the compound. The mechanical properties of polycrystalline solids, too, can to a great extent be predicted from the elastic tensors of single crystals. These elastic parameters can also be used to calculate the Debye temperature ( $\theta_D$ ) and the melting temperature.

To explore and calculate the elastic constants of  $\text{Li}_6\text{BeZrF}_{12}$ , we have used the method developed by Reshak and Jamal integrated in the Wien2K code [20]. In this section, we have calculated the single

crystal elastic constants ( $C_{ij}$ ), polycrystalline Young modulus, shear modulus, bulk modulus, and Poisson ratio with three different approximations, due to Voigt, Reuss and Hill using the procedure followed in Refs. [21]. The calculated elastic constants of  $\text{Li}_6\text{BeZrF}_{12}$  are listed in Table 2. The Born mechanical stability criteria for tetragonal structure are expressed as [22–24]:

$$C_{11} - C_{12} > 0$$

$$C_{ii} > 0 \quad (i = 1, 3, 4, 6)$$

$$C_{11} + C_{33} - 2C_{13} > 0 \quad (1)$$

$$2(C_{11} + C_{12}) + C_{33} + 4C_{13} > 0$$

The six elastic constants  $C_{11}$ ,  $C_{33}$ ,  $C_{44}$ ,  $C_{66}$ ,  $C_{12}$  and  $C_{13}$  of tetragonal  $\text{Li}_6\text{BeZrF}_{12}$  in the ground state (0 GPa and 0 K) are shown in Table 2. There is currently no experimental data on elastic constants for comparison. The estimated elastic constants satisfy the mechanical stability criteria given in Eq. (1), which indicates that tetragonal  $\text{Li}_6\text{BeZrF}_{12}$  is mechanically stable.

Within the Voigt–Reuss–Hill approximations, the bulk modulus  $B$  and the shear modulus  $G$  are given by:

$$B = \frac{B_V + B_R}{2}, G = \frac{G_V + G_R}{2} \quad (2)$$

For tetragonal structure the following expressions are used to calculate the bulk and shear moduli approximated within Voigt and Reuss limits [25–27]:

$$B_V = [2(C_{11} + C_{12}) + C_{33} + 4C_{13}] / 9 \quad (3)$$

$$G_V = [(M + 3C_{11} - 3C_{12} + 12C_{44} + 6C_{66})] / 30 \quad (4)$$

$$B_R = C^2 / M \quad (5)$$

$$G_R = 15 \left/ \left[ \frac{18B_V}{C^2} + \frac{6}{C_{11} - C_{12}} + \frac{6}{C_{44}} + \frac{3}{C_{66}} \right] \right. \quad (6)$$

with

$$C^2 = (C_{11} + C_{12})C_{33} - C_{13}^2$$

$$M = C_{11} + C_{12} + 2C_{33} - 4C_{13}$$

The Young's modulus  $E$  and Poisson ratio  $\nu$  can then be obtained via the relations-

$$E = \frac{9BG}{3B + G}, \nu = \frac{3B - 2G}{6B + 2G} \quad (7)$$

The calculated bulk modulus, Poisson ratio, Young's modulus, and shear modulus for  $\text{Li}_6\text{BeZrF}_{12}$  compound are presented in Table 3.

The bulk and shear moduli give indication about the hardness of a solid. The bulk modulus determines the resistance to the volume change by an applied pressure, whereas the shear modulus determines the resistance to reversible deformation due to tangential

Table 2  
The elastic constants  $C_{ij}$  in GPa of  $\text{Li}_6\text{BeZrF}_{12}$ .

| $C_{11}$ | $C_{12}$ | $C_{13}$ | $C_{33}$ | $C_{44}$ | $C_{66}$ |
|----------|----------|----------|----------|----------|----------|
| 180.048  | 84.102   | 67.812   | 157.383  | 50.053   | 68.147   |

**Table 3**

Calculated bulk modulus (B, in GPa), Young modulus (E, in GPa), shear modulus (G, in GPa), Poisson's ratio ( $\nu$ , dimensionless); elastic anisotropy for the bulk modulus  $A_{comp}$ , shear modulus  $A_{shear}$  and B/G ratio for  $\text{Li}_6\text{BeZrF}_{12}$ .

| B       | $B_V$  | $B_R$   | E       | G      | $G_V$  | $G_R$ | $\nu$ | $A_{comp}$ | $A_{shear}$ | B/G   |
|---------|--------|---------|---------|--------|--------|-------|-------|------------|-------------|-------|
| 101.949 | 83.722 | 120.176 | 139.465 | 54.821 | 53.501 | 56.14 | 0.272 | 0.0016     | 0.0091      | 1.860 |

stress [28]. In general the isotropic shear modulus is a better predictor of hardness of a solid than the bulk modulus. The isotropic shear modulus quantifies the resistance to reversible shape change.

The B/G value, termed as the Pugh ratio [29] is an index of ductility/brittleness of a solid. When  $B/G > 1.75$ , a ductile behavior is expected, otherwise, the material should be brittle in nature. The calculated Pugh ratio for  $\text{Li}_6\text{BeZrF}_{12}$  is found to be greater than 1.75 (Table 3). Therefore, the compound is ductile. The Poisson ratio, gives information regarding the bonding of the materials. The value of the Poisson ratio for covalent materials is around 0.10, whereas for ionic compounds this value is about 0.25 [30]. In our case, it is 0.28, therefore, ionic contribution in inter-atomic bonding is predicted for  $\text{Li}_6\text{BeZrF}_{12}$ .

For most of metals the value of the Poisson's ratio varies between 0.25 and 0.35 [31]. A material for which  $\nu = 0.50$  is called incompressible. Poisson ratio is also associated with the volume change during uniaxial deformation. If  $\nu = 0.50$ , no volume change occurs during elastic deformation. The value of the Poisson ratio for our compound equals to 0.28 which means that there is a change in volume associated with its uniaxial deformation. Moreover, the Poisson ratio provides one with information about the nature of the bonding forces [31]. It has been shown that  $\nu = 0.25$  is the lower limit for central-force solids and 0.50 is the upper limit, which corresponds to infinite elastic anisotropy [32]. The value of 0.28 for  $\text{Li}_6\text{BeZrF}_{12}$  indicates that the inter-atomic forces in the compound are largely central.

Elastic anisotropy index is an important characteristic of crystalline solids. The mechanical failure modes and defect dynamics depend on this parameter [33–35]. In order to analyze the elastic anisotropy of the  $\text{Li}_6\text{BeZrF}_{12}$ , the percentage of elastic anisotropy in the bulk modulus  $A_{comp}$  and shear modulus  $A_{shear}$  in polycrystalline form have been calculated from the following relations [36]:

$$A_{comp} = \frac{B_V - B_R}{B_V + B_R}; A_{shear} = \frac{G_V - G_R}{G_V + G_R}$$

The calculated values of the anisotropic factors are:  $A_{comp} = 0.00158$  and  $A_{shear} = 0.00914$ . A zero value of these anisotropy indices correspond to complete isotropy. Small values of both anisotropy factors in bulk and shear moduli indicate that  $\text{Li}_6\text{BeZrF}_{12}$  is fairly isotropic elastically.

Elastic anisotropy can easily induce microcracks in materials [37] and significantly influence the nanoscale precursor textures in alloys [38]. Thus, it is necessary and important to evaluate and understand this property in order to find eventual mechanisms that would improve the durability of materials. One can visually evaluate the extent of the elastic anisotropy of crystals through the visualization of three-dimensional (3D) representations of directional dependences of the elastic moduli, such as Young's modulus (E) and compressibility ( $\beta$ ). Crystallographic direction dependences of the Young's modulus (E) and compressibility ( $\beta$ ) for a tetragonal crystal are given by the following expressions [39]:

$$\frac{1}{E} = \left( l_1^4 + l_2^4 \right) s_{11} + l_3^4 s_{33} + l_1^2 l_2^2 (2s_{12} + s_{66}) + l_3^2 \left( 1 - l_3^2 \right) (2s_{13} + s_{44})$$

$$\beta = (s_{11} + s_{12} + s_{13}) + l_3^2 (s_{11} + s_{12} - s_{13} - s_{33})$$

where  $s_{ij}$  are the elastic compliance constants and  $l_1, l_2$  and  $l_3$  are the directional cosines with respect to the  $x$ -,  $y$ - and  $z$ -axes, respectively. 3D-closed surfaces representing crystallographic direction dependences of the elastic moduli would exhibit a spherical shape in case of isotropic materials, and consequently the degree of deviation from the spherical shape is a measure of the extent of the elastic anisotropy [40]. The obtained 3D-closed surfaces for the Young's modulus and compressibility are depicted in Fig. 4. From this figure, one notes the obvious deviations of these shapes from the spherical one, indicating the presence of a noticeable elastic anisotropy in the considered compound. As it can be seen from Fig. 4, the cross-sections of the 3D-surfaces of the Young's modulus and compressibility in the  $xy$  and  $xz$  planes deviate noticeably from the circular form, confirming the presence of a certain elastic anisotropy in the studied crystal.

Finally, the Debye temperature  $\theta_D$  can be obtained from the following relation [41],

$$\theta_D = \frac{\hbar}{k_B} \left[ \frac{3n}{4\pi} \left( \frac{N_A \rho}{m} \right) \right]^{1/3} V_a \quad (8)$$

where ( $\hbar = \frac{h}{2\pi}$ ),  $h$  is the Planck constant,  $k_B$  is the Boltzmann constant,  $n$  is the number of atoms in the formula unit,  $N_A$  is the Avogadro number,  $\rho$  is the density of the crystal,  $m$  is the molecular weight, and  $V_a$  is the average sound velocity given by Refs. [42,43]:

$$V_a = \left[ \frac{1}{3} \left( \frac{2}{V_t^3} + \frac{1}{V_l^3} \right) \right]^{-1/3} \quad (9)$$

with

$$V_l = \sqrt{(3B + 4G)/3\rho}$$

$$V_t = \sqrt{G/\rho}$$

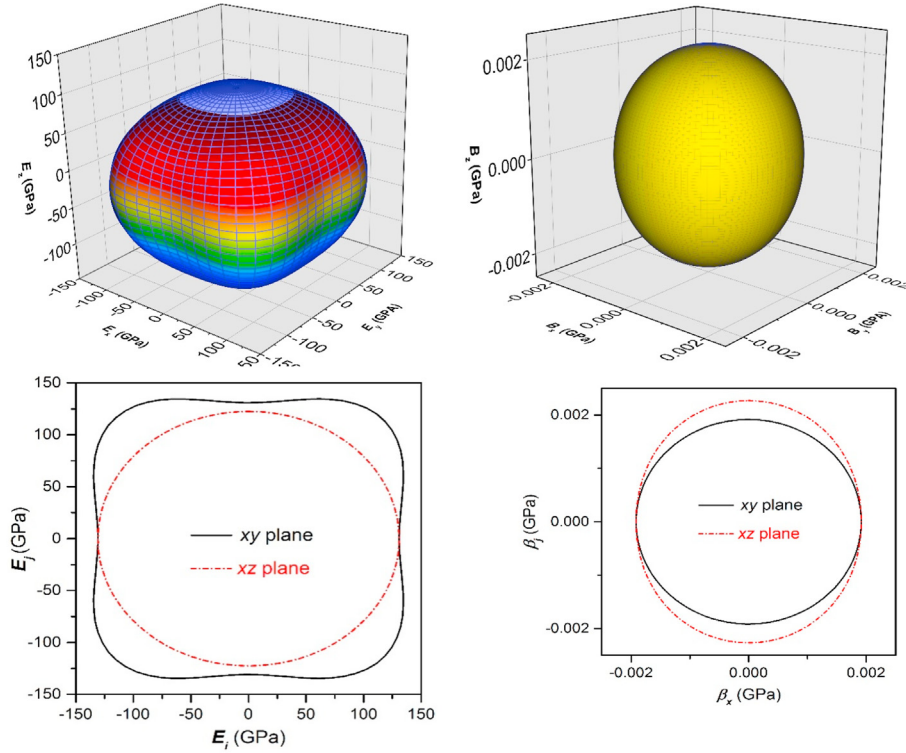
$V_t$  and  $V_l$  are the velocities of transverse and longitudinal acoustic waves, respectively [42,43].

The calculated sound velocities and Debye temperature as well as the crystal density of  $\text{Li}_6\text{BeZrF}_{12}$  compound are given in Table 4.

As shown in Table 4, for the studied system, it appears that the longitudinal isotropic elastic wave propagates more rapidly than the transverse isotropic elastic wave.

### 3.4. Thermodynamic properties

The thermodynamic properties of  $\text{Li}_6\text{BeZrF}_{12}$  have been investigated by using the quasi-harmonic Debye model in which the Debye temperature depends only on the volume of the crystal:  $\theta_D(V)$ . This method is implemented within the GIBBS code and has been described in detail in Ref. [14]. The procedure is as follows. At first a set of calculations of total energy versus volume ( $E$ - $V$ ) is performed in the static approximation. The values are then adjusted by a numerical equation of state (EOS) to determine the macroscopic properties at  $P = 0$  GPa and  $T = 0$  K. Finally, we derive



**Fig. 4.** 3D-representation of the crystallographic direction dependences of the Young's modulus ( $E$ ) and compressibility ( $\beta$ ) and their cross-sections in the  $xy$  and  $xz$  planes for  $\text{Li}_6\text{BeZrF}_{12}$ .

**Table 4**

Calculated density  $\rho$  (in  $\text{g/cm}^3$ ), longitudinal, transversal and average sound velocities ( $v_l, v_t$  and  $v_m$ , respectively, in m/s), calculated from polycrystalline elastic moduli, and the Debye temperatures ( $\theta_D$  in K), calculated from the average sound velocity, for  $\text{Li}_6\text{BeZrF}_{12}$ .

| $\rho$ | $v_l$   | $v_t$   | $v_m$   | $\theta_D$ |
|--------|---------|---------|---------|------------|
| 3.056  | 7598.09 | 4164.63 | 4643.22 | 640.656    |

different thermodynamic parameters as a function of pressure  $P$  and temperature from standard thermodynamic relations. The curvature of the  $E(V)$  function varies sharply as the crystal volume decreases, but decreases to a lesser amount as the crystal expands. This asymmetry between the curvature at the left and at the right of the equilibrium volume is the origin of the volume dependence of  $\theta_D(V)$  and it is the main factor behind the capability of the quasi-harmonic Debye approximation to predict the low temperature behavior of the crystals, including the  $V(T)$  dependency.

Within quasi-harmonic approximation,  $\theta_D$  can be expressed as [44],

$$\theta_D = \frac{\hbar}{k} \left[ 6\pi^2 V^{1/2} n \right]^{1/3} \sqrt{\frac{B_s}{M}} f(\sigma) \quad (10)$$

where  $M$  is the molecular mass,  $n$  the number of atoms per molecular unit,  $\sigma$  is the Poisson ratio calculated earlier, and the explicit expression for the  $f(\sigma)$  function can be found in Ref. [34]. In principle,  $\theta_D$  depends on the adiabatic bulk modulus  $B_s(V, T)$ , but it usually good enough to use the static bulk modulus obtained from the curvature of the  $E(V)$  function-

$$B_s \approx B(V) = V \frac{d^2 E(V)}{dV^2} \quad (11)$$

The thermodynamic properties of  $\text{Li}_6\text{BeZrF}_{12}$  are explored in the temperature range from 0 to 1200 K, where the quasi-harmonic approximations remain largely valid [45–47]. The pressure dependent thermodynamic parameters are studied within the pressure range 0–10 GPa. We worth mentioning here, that inclusion of temperature effects, primarily related to the vibrational degrees of freedom inside the crystal which is more delicate. There are essentially two mainstream ways of incorporating temperature in a theoretical calculation: molecular dynamics simulations [48] and the quasiharmonic approximation (QHA) [49]. The former is ideally suited for situations close to the classical limit, at temperatures close or including the melting temperature. The latter is based on the harmonic approximation and, as such, accurate only at temperatures of the order or below the Debye constant. The QHA is easy because everyone uses QHA and unless you go to very high temperatures the results are very reasonable. As for anharmonic effects, QHA is correct in the limit of zero temperature and very reasonable as long as the temperature is not too high. The anharmonic effects in recent version of Gibb2 code use here are not included except via the variation of the characteristic frequencies with volume [50,51]. The Debye question is more tricky because Debye is a pretty serious approximation. However, for simple dense solids it works reasonably well. See, for instance Refs. [52,53].

Fig. 5 displays the effect of temperature on the cell volume. It is seen that the volume decreases with increasing pressures. At a fixed pressures the cell volume increases with increasing temperature but the rate of increment is moderate. The effect of temperature on  $B$  and  $B_s$  are shown in Fig. 6 for a given pressures. It is worth noticing that it is almost constant from 0 to 100 K, and then it decreases linearly with the temperature from  $T \geq 100$  K. The decrease in the compressibility with the increase in temperature can be explained by the increase in volume which accompanies the increase in temperature ( $B \propto V^{-1}$ ). We also notice that the modulus of compressibility increases with the pressure at a given

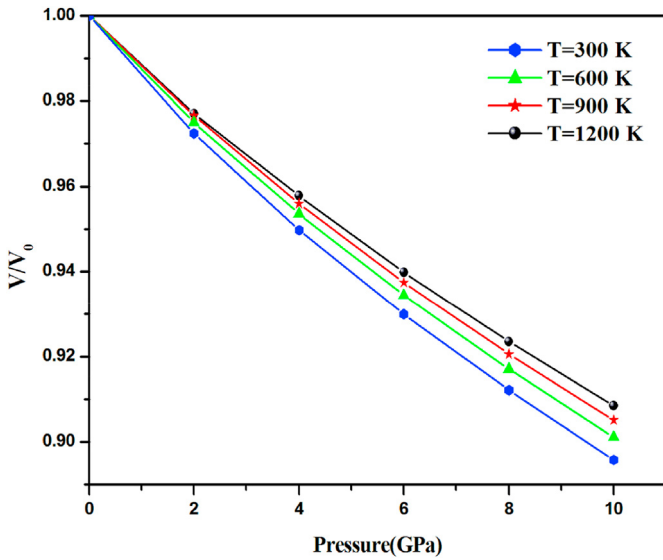


Fig. 5. Pressure and temperature dependence of the relative volume  $V/V_0$  for  $\text{Li}_6\text{BeZrF}_{12}$ .

temperature. This result is due to the fact that the effect of increasing pressure on the material is somewhat identical to that of decreasing the temperature (as far as cell volume is considered).

The variation of the heat capacities  $C_v$  and  $C_p$  versus temperature at 0, 2, 4, 6, 8 and 10 GPa for the  $\text{Li}_6\text{BeZrF}_{12}$  compound are shown in Fig. 7. It is seen from this figure that with increasing temperature,  $C_v$  rapidly increases at low temperature, then increases slowly in the high temperature and tends to the classical Petit and Dulong limit ( $3R$ ) [54], which is a common feature to all solids at high temperature. In view of Fig. 7, it is clear that when  $T < 400$  K, the heat capacity  $C_v$  depends on both pressure and temperature. The variation of the heat capacity exhibits a similar feature over wide

range of temperature and pressure. At low temperature the variation of  $C_p$  with pressure and temperature shows very similar behavior to that shown by  $C_v$ . However in the high-temperature range, the behavior of  $C_p$  is different from that of  $C_v$ .  $C_p$  values decrease with increasing pressure and don't converge to a constant value. The heat capacity  $C_p$  also increases relatively rapidly at high temperature.

In Fig. 8 we have shown the effect of the temperature on the thermal expansion  $\alpha$ . The effect of the pressure on  $\alpha$  is very low at lowest temperatures, whereas it becomes more and more remarkable at higher temperatures. For  $T > 400$  K it becomes gradual once again. In the intermediate temperatures, thermal expansion increases rapidly; we can say that  $\alpha$  increases as  $T^3$  in this region. On the other hand, for high temperatures ( $T > 400$  K), the variation of  $\alpha$  with  $T$  gradually approaches the linear behavior.

The thermal expansion coefficient decreases systematically with increasing pressure. This behavior is expected because as applied compressive pressure increases, it becomes harder for the crystal lattice to expand.

When the temperature rises above the absolute zero, all the atoms of a solid enter progressively into vibration with increasing amplitude and increasing frequency up to a threshold frequency equivalent to a temperature called the Debye temperature. We have shown the variation of the Debye temperature with temperature in Fig. 9 for different pressures (0, 2, 4, 6, 8 and 10 GPa). It is almost constant for  $T < 100$  K, and then decreases linearly with the temperature for  $T > 200$  K. Whereas, for a constant temperature, the Debye temperature increases with the pressure. The temperature and pressure dependences of the Debye temperature are in complete accord to that for the thermal expansion coefficient. It should be noted that the static value of the Debye temperature (at  $T = 0$  and  $P = 0$ ) calculated from the quasi-harmonic model is 704.38 K, which is quite close to the value calculated from the elastic constants given in Table 4.

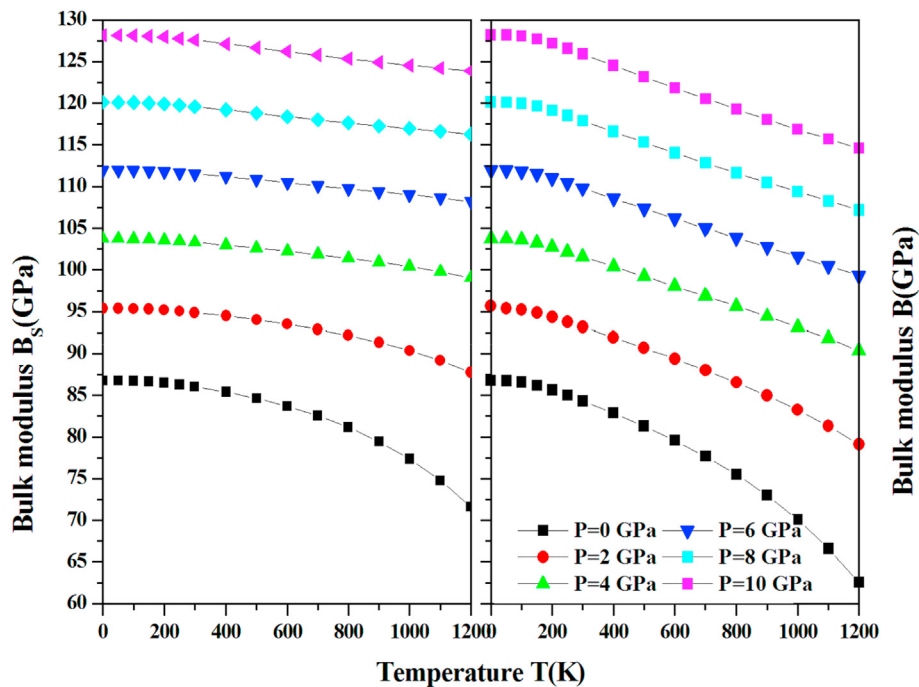


Fig. 6. The variation of bulk modulus  $B$  and adiabatic bulk modulus  $B_s$  versus temperature for  $\text{Li}_6\text{BeZrF}_{12}$ .

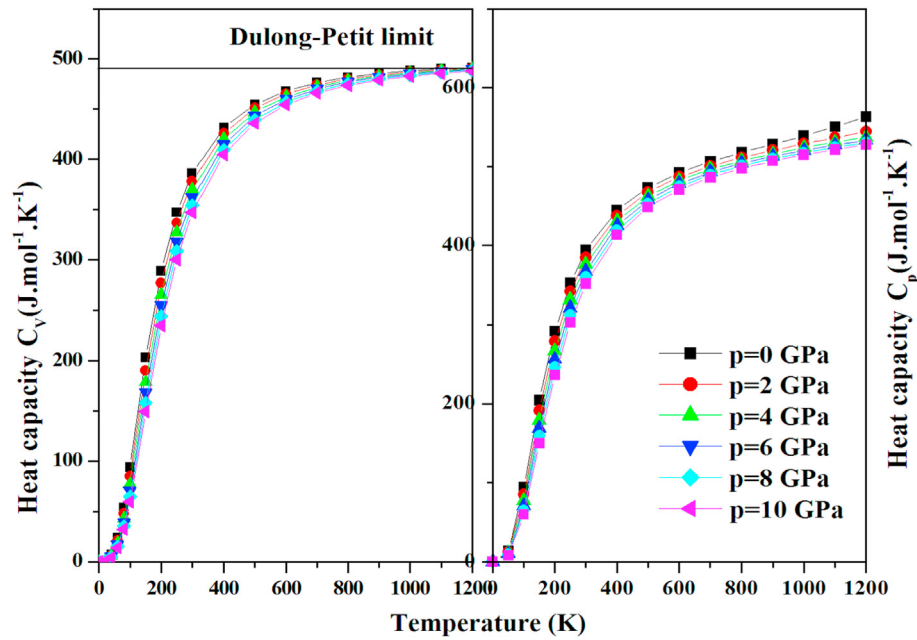


Fig. 7. The variation of the heat capacity ( $C_v$  and  $C_p$ ) with temperature for  $\text{Li}_6\text{BeZrF}_{12}$ .

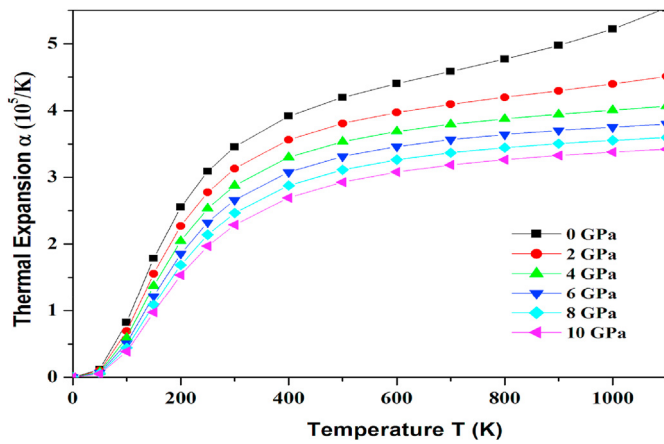


Fig. 8. Variation of thermal expansion coefficient with temperature for  $\text{Li}_6\text{BeZrF}_{12}$ .

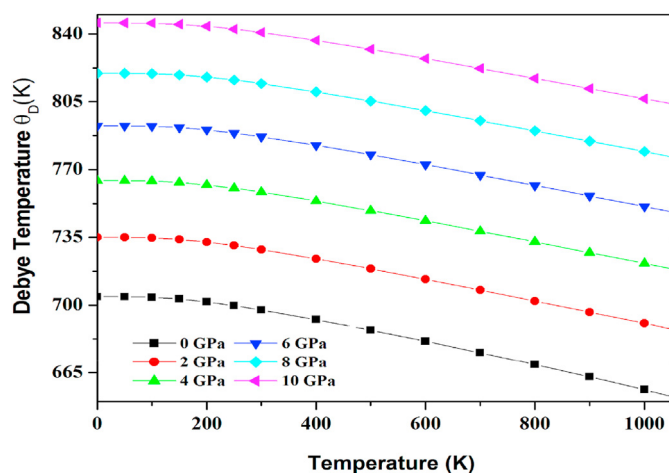


Fig. 9. Variation of the Debye Temperature with temperature for  $\text{Li}_6\text{BeZrF}_{12}$ .

#### 4. Conclusions

To summarize, we have presented an ab-initio study of the structural, thermodynamic, electronic and elastic properties of  $\text{Li}_6\text{BeZrF}_{12}$  compound, based on the DFT. The various properties studied were calculated within the framework of the (GGA) approximation. The results of the present study show that the material is an insulator with the non-dispersive valence band lying close to the Fermi level. The compound possesses weak elastic anisotropy and it is ductile in nature. From the analysis of the elastic properties, it is found that central force dominates in atomic bondings and ionic bonding is prevalent in  $\text{Li}_6\text{BeZrF}_{12}$ . The compound under consideration exhibits a high Debye temperature. The temperature and pressure dependent thermodynamic parameters show canonical behaviors. To date and to the best of our knowledge, there are no experimental or theoretical data in the literature concerning the properties of this material. So our results can be considered as predictions and can lead to further theoretical and experimental investigations.

#### Declaration of competing interest

The authors declare that they have no known competing financial interests or personal relationships that could have appeared to influence the work reported in this paper.

#### Acknowledgment

Authors acknowledge the financial Support of the General Direction of Scientific Research and Technological Development (DGRSDT). Saleem Ayaz Khan is grateful for support from CEDAMNF; grant CZ.02.1.01/0.0/0.0/15\_003/0000358 of the Ministry of Education, Youth and Sports (Czech Republic).

#### References

- [1] W. Koehler, *Solid-State Laser Engineering*, Springer-Verlag New York Inc, 1996.
- [2] D. Tuschel, *Effect of Dopants or Impurities on the Raman Spectrum of the Host*



- Crystal 32, 2017 pages 13–18 and 24.
- [3] G. Shwetha, V. Kanchana, K. Ramesh Babu, G. Vaitheeswaran, M.C. Valsakumar, *J. Phys. Chem. C* 118 (8) (2014) 4325–4333.
- [4] D.D. Tuschel, P.M. Lambert, *Chem. Mater.* 9 (1997) 2852–2860.
- [5] D.R. Sears, J.H. Burns, *J. Chem. Phys.* 41 (1964) 111.
- [6] Daniel Errandonea, Alfonso Muñoz, Plácida Rodríguez-Hernández, John E. Proctor, Fernando sapiña and marco bettinelli, *Inorg. Chem.* 54 (15) (2015) 7524–7535.
- [7] A. Benmakhlof, D. Errandonea, M. Bouchenafa, S. Maabed, A. Bouhemadou, A. Bentabet, *Dalton Trans.* 46 (2017) 5058–5068.
- [8] Lourdes Gracia, Armando Beltrán, Daniel Errandonea, Juan Andrés, *Inorg. Chem.* 51 (3) (2012) 1751–1759.
- [9] A.K. Sagotra, D. Errandonea, C. Cazorla, *Nat. Commun.* 8 (1) (2017) 963.
- [10] K. Schwarz, P. Blaha, G.K.H. Madsen, *Comput. Phys. Commun.* 147 (2002) 71.
- [11] P. Blaha, K. Schwarz, G.K.H. Madsen, D. Kvasnicka, J. Luitz, WIEN2k, an Augmented Plane Wave Plus Local Orbitals Program for Calculating Crystal Properties, Vienna University of Technology, Austria, 2001.
- [12] J.C. Slater, Wave functions in a periodic potential, *Phys. Rev.* 51 (1937) 846.
- [13] J.P. Perdew, Wang, *Phys. Rev. B* 45 (1992) 13244.
- [14] M.A. Blanco, E. Francisco, V. Luana, *Comput. Phys. Commun.* 158 (2004) 57–72.
- [15] Clyde Arthur Morrison, *Crystal Fields for Transition-Metal Ions in Laser Host Materials* Page 183.
- [16] F.D. Murnaghan, *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.* 30 (1944) 244.
- [17] V.G. Tyuterev, N. Vast, *Comput. Mater. Sci.* 38 (2006) 350.
- [18] P. Botella, D. Errandonea, A.B. Garg, P. Rodríguez-Hernandez, A. Muñoz, S.N. Achary, A. Vomiero, *SN Appl. Sci.* 1 (2019) 389.
- [19] V. Monteseuro, J. Ruiz-Fuertes, J. Contreras-García, P. Rodríguez-Hernández, A. Muñoz, D. Errandonea, *Appl. Phys. Lett.* 115 (2019), 012102.
- [20] A.H. Reshak, M. Jamal, *Int. J. Electrochem. Sci.* 8 (2013) 12252–12263.
- [21] G. Sudha Priyanga, A.T. Asvini Meenaatci, R. Rajeswara Palanichamy, K. Iyakutti, *Comput. Mater. Sci.* 84 (2014) 206.
- [22] J.J. Wang, F.Y. Meng, X.Q. Ma, M.X. Xu, L.Q. Chen, *J. Appl. Phys.* 108 (2010), 034107.
- [23] O. Gomis, B. Lavina, P. Rodríguez-Hernández, A. Muñoz, R. Errandonea, D. Errandonea, M. Bettinelli, *J. Phys. Condens. Matter.* 29 (2017), 095401.
- [24] N. Najafvandzadeh, S. López-Moreno, D. Errandonea, P. Pavone, C. Draxl, *Mater. Today Commun.* 24 (2020) 101089.
- [25] W. Voigt, *Lehrburch der Kristallphys.*, Teubner Press, Leipzig, 1928.
- [26] R. Hill, *Proc. Phys. Soc. Lond.* 65 (1952) 349.
- [27] A. Reuss, *Z. Angew. Math. Mech.* 9 (1929) 58.
- [28] I.R. Shein, A.L. Ivanovskii, *J. Phys. Condens. Matter.* 20 (2008) 415218.1–415218.9.
- [29] S.F. Pugh, *Philos. Mag. A* 45 (1954) 823.
- [30] A. Bouhemadou, R. Khenata, M. Kharoubi, T. Seddik, A.H. Reshak, Y.A. Douri, *Comput. Mater. Sci.* 45 (2009) 474.
- [31] W. Koster, H. Franz, *Metall. Rev.* 6 (1961) 1.
- [32] M.H. Ledbetter, in: R.P. Reed, A.F. Clark (Eds.), *Materials at Low Temperatures*, American Society for Metals, Metals Park, OH, 1983, p. 1.
- [33] F. Parvin, S.H. Naqib, *J. Alloys Compd.* 780 (2019) 452.
- [34] P. Barua, M.M. Hossain, M.A. Ali, M.M. Uddin, S.H. Naqib, A.K.M.A. Islam, *J. Alloys Compd.* 770 (2019) 523.
- [35] M.A. Ali, M.M. Hossain, M.A. Hossain, M.T. Nasir, M.M. Uddin, M.Z. Hasan, A.K.M.A. Islam, S.H. Naqib, *J. Alloys Compd.* 743 (2018) 146.
- [36] D.H. Chung, W.R. Buessem, in: F.W. Vahldiek, S.A. Mersol (Eds.), *Anisotropy in Single Crystal Refractory Compound*, vol. 2, Plenum, New York, 1968, p. 217.
- [37] P. Lloveras, T. Castán, M. Porta, A. Planes, A. Saxena, *Phys. Rev. Lett.* 100 (2008) 165707.
- [38] S.I. Ranganathan, M. Ostojja-Starzewski, *Phys. Rev. Lett.* 101 (2008), 055504.
- [39] A. Benmakhlof, A. Bentabet, A. Bouhemadou, S. Maabed, R. Khenata, S. Bin-Omran, *Solid State Sci.* 48 (2015) 72.
- [40] J.F. Nye, *Properties of Crystals*, Oxford University Press, 1985.
- [41] O.L. Anderson, *J. Phys. Chem. Solid.* 24 (1963) 909.
- [42] X. Hao, Y. Xu, Z. Wu, D. Zhou, X. Liu, X. Cao, J. Meng, *Phys. Rev. B* 74 (2006) 224112.
- [43] M.B. Kanoun, S. Goumri-Said, A.H. Reshak, *Comput. Mater. Sci.* 47 (2009) 491.
- [44] M.A. Blanco, E. Francisco, V. Luana, *Comput. Phys. Commun.* 158 (2004) 57–72.
- [45] F.P. Parvin, S.H. Naqib, *Chin. Phys. B* 26 (2017) 106201.
- [46] M.A. Hadi, M. Roknuzzaman, A. Chronos, S.H. Naqib, A.K.M.A. Islam, R.V. Vovk, K. Ostrikov, *Comput. Mater. Sci.* 137 (2017) 318.
- [47] M.A. Ali, M.T. Nasir, M.R. Khatun, A.K.M.A. Islam, S.H. Naqib, *Chin. Phys. B* 25 (2016) 103100.
- [48] D. Marx, J. Hutter, *Ab Initio Molecular Dynamics: Basic Theory and Advanced Methods*, Cambridge University Press, 2009.
- [49] M. Born, K. Huang, *Dynamical Theory of Crystal Lattices*, Oxford University Press, USA, 1988.
- [50] B.B. Karki, R.M. Wentzcovitch, *Phys. Rev. B* 68 (2003) 224304.
- [51] A. Otero-de-la-Roza, David Abbasi-Pérez, Víctor Luaña, *Comput. Phys. Commun.* 182 (2011) 2232–2248.
- [52] E. Francisco, M.A. Blanco, G. Sanjurjo, *Phys. Rev. B* 63 (2001), 094107.
- [53] Aurora Costales, M.A. Blanco, Ravindra Pandey, J.M. Recio, *Phys. Rev. B* 61 (2000) 11359.
- [54] A.T. Petit, P.L. Dulong, *Ann. Chem. Phys.* 10 (1819) 395.