

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE
SCIENTIFIQUE
UNIVERSITE AMAR TELIDJI, LAGHOUAT



Faculté des Sciences
Département : Sciences de la Matière
Mémoire Master
Filière : Physique
Option : Physique Appliquée

Présenté Par
M^{elle} ABDELHAKEM Fatima zahra

**Etude théorique des propriétés structurales, électroniques
des composés anti-pérovskite Ca_3SbX**

Mr : KHENCHOUL Salah

MCA, Université de Laghouat

Président

Mr : LAGOUN Brahim

MCA, Université de Laghouat

Examineur

Mr : Cheriet Abderrahmane

MCB, Université de Laghouat

Encadreur

2020-2021

Dédicace

Je dédie ce travail.

À ma chère mère et mon cher père

À mes frères et mes sœurs

À toute ma famille

À ma deuxième sœur et meilleure amie de ma vie : Maroua

À tous mes amies

À tous qui m'ont aidé de près ou de loin

ABDELHAKEM Fatima .Z

Remerciement

Tout d'abord, nous remercions Dieu Tout-Puissant qui nous a donné la santé le courage, la patience et la force de volonté qui nous ont permis d'achever le travail en cours.

J'exprime mes profonds remerciements à mon encadreur monsieur Cheriet Abderrahmane (MCB) pour m'avoir encadrée durant la réalisation de ce mémoire de master. Je le remercie aussi pour ces précieux conseils, son suivi et son soutien.

Ma profonde gratitude s'adresse particulièrement à monsieur KHENCHOUL Salah (MCA) à l'université de laghouat qui a accepté d'être le président de jury de cette thèse ainsi pour ses précieux conseils et son soutien qui m'ont permis de mener à bien ce travail.

J'adresse mes sincères remerciements et mon profond respect à monsieur LAGOUN Brahim (MCA) d'avoir accepté d'examiner ce travail et me faire l'honneur de participer au jury.

À tous les professeurs du Département des sciences des matériaux, en particulier les professeurs de physique

En fin j'adresse un grand merci à KRIBA Iman pour m'avoir aidé à sa manière et même ma formation.

Merci à tous

Sommaire

Dédicace	I
Remerciement	II
Liste des figures	III
Liste des tableaux	IV
Introduction générale	1
Références	3
Chapitre I : Généralités sur les pérovskites	
I.1 Description de la structure pérovskite	5
I.2 Critères de stabilité de la structure pérovskite	6
I.2.1 Facteur de Tolérance	6
I.2.2 L'ionicité des liaisons anions-cations	7
I.2.3 Facteur octaédrique	7
I.2.4 L'électro neutralité	7
I.3 Les type des pérovskites	8
I.3.1 Pérovskite tétragonale	8
I.3.2 Pérovskite Rhomboédrique	9
I.3.3 Pérovskite Orthorhombique	10
I.4 Les anti-pérovskites	10
I.4.1 Description de la structure anti-pérovskite	10
I.5 Propriétés physico-chimiques des anti-pérovskites et leurs applications	11
I.6 Conclusion	12
Références	13
Chapitre II : La théorie de la fonctionnelle de la densité	
II.1 Un problème à N-corps	16
II.2. Approximation de résolution de l'équation de Schrödinger	17
II.2.1. Approximation de Born-Oppenheimer (adiabatique)	17
II.2.2 Approximation de Hartree-Fock	18
II.3 La théorie fonctionnelle de la densité DFT	20
II.3.1 Théorèmes de Hohenberg-Kohn	20
II.3.1.1 Premier théorème	20
II.3.1.2 Deuxième théorème	21
II.3.2 Equations de Kohn et Sham	21
II.4 La fonctionnelle d'échange-corrélation	22
II.4.1 L'approximation de la densité locale LDA	22
II.4.2 L'approximation du gradient généralisé GGA	23
II.5 La méthode des ondes planes linéairement augmentées FP-LAPW	23
III.5.1 Méthode des ondes planes augmentées APW	24
II.5.2 Méthode des ondes planes augmentées linéarisées (LAPW)	25
II.6 Le code WIEN2K	27

II.7 Conclusion	27
Références	28
Chapitre III : Résultats et discussions	
III.1 Structure des matériaux étudiés	31
III.2. Détails de calcul	32
III.2.1 Méthode de calculs	32
III.2.2.1 Etude de Convergence pour Ca ₃ SbAs	33
III.2.2.2 Etude de Convergence pour Ca ₃ SbP	35
III.3. Propriétés structurales	37
III.4. Propriétés électroniques	40
III.4.1. Structure des bandes	40
III.4.2. La densité d'états (DOS)	42
Références	45

LISTE DES FIGURES

Figure	Titre	Page
I.1	Structure pérovskite ABX_3	05
I.2	Phases quadratique et cubique dans le $BaTiO_3$	08
I.3	Exemple de la structure pérovskite rhomboédrique de $LaAlO_3$	09
I.4	Exemple de la structure pérovskite $GdMnO_3$ de type Orthorhombique	10
I.5	Cellule d'Anti-pérovskite cubique. Les atomes verts (B) au coin et atome bleu (X) au centre du corps sont des anions alors que les atomes rouges (A) au centre de faces sont des cations	11
II.1	La cellule unitaire	23
III.1	La structure cristalline des composés Ca_3SbAs et Ca_3SbP	31
III.2	Variation de l'énergie totale en fonction de RK_{max}	34
III.3	Variation de l'énergie totale en fonction de Nk_{pt}	35
III.4	Variation de l'énergie totale en fonction de RK_{max}	36
III.5	Variation de l'énergie totale en fonction de Nk_{pt}	37
III.6	Variation de l'énergie totale en fonction du volume du composé Ca_3SbAs obtenue par l'approximation ((a)GGA-PBE, (b)LDA et (c)GGA-WC).	38
III.7	Variation de l'énergie totale en fonction du volume du composé Ca_3SbP obtenue par l'approximation ((a)GGA-PBE, ((b) LDA et (c) GGA-WC)	39
III.8	La première zone de Brillouin d'un réseau cubique simple.	41
III.9	La structure des bandes du composé Ca_3SbAs en utilisant : (a) GGA-WC, (b) TBmBJ	41
III.10	La structure des bandes du composé Ca_3SbP en utilisant : (a) GGA-WC, (b)	42
III.11	DOS total et Partielle du composé Ca_3SbAs en utilisant TB-mBJ	42
III.12	DOS total et Partielle du composé Ca_3SbP en utilisant TB-mBJ	43

LISTE DES TABLEAUX

Tableau	Titre	Page
I.1	Evolution des structures cristallines en fonction de la valeur du facteur de Tolérance.	6
III.1	Paramètres des rayons RMT utilisés dans les calculs	33
III.2	Variation de l'énergie totale en fonction de RKmax (Nkpt = 84)	33
III.3	Variation de l'énergie totale en fonction de Nkpt (RKmax = 7.5)	34
III.4	Variation de l'énergie totale en fonction de RKmax (Nkpt = 84)	35
III.5	Variation de l'énergie totale en fonction de Nkpt (RKmax = 7.5)	36
III.6	Paramètre du réseau a, module de compressibilité B, en utilisant l'approximation GGA-PBE , GGA-WC et LDA pour les matériaux étudiés	40
III.7	Localisation des gammes énergétiques et contributions des états pour Ca ₃ SbAs	43
III.8	Localisation des gammes énergétiques et contributions des états pour Ca ₃ SbP.	44

INTRODUCTION GENERALE

Introduction générale

La physique des matériaux joue un rôle de plus en plus important dans les applications technologiques, ce rôle progressé dans beaucoup de domaines. La conception et la fabrication de matériaux nouveaux aux propriétés comme les alliages spéciaux, les matériaux composites très légers et très résistants, les cristaux liquides et les semi-conducteurs ...etc [1]. Cela en fait que constitue un domaine actif de la recherche et de la technologie moderne [2].

Des nouvelles techniques de calcul sont basées en général sur les méthodes ab-initio sont devenues aujourd'hui un outil de base pour les calculs des propriétés structurales, électroniques, optiques et les autres propriétés physiques des systèmes les plus complexes [3]. Elles sont aussi un outil de choix pour la prédiction des propriétés des nouveaux matériaux, et sont parfois pu remplacer des expériences très coûteuses où même irréalisables en laboratoire.

Parmi les méthodes ab initio, Le formalisme de la théorie de la fonctionnelle de la densité DFT et la méthode des ondes planes augmentées linéarisées qui permettent de déterminer avec précision une large gamme de propriétés physicochimiques de la matière. Cette dernière est considérée comme l'une des plus précise actuellement, pour le calcul de la structure électronique des solides. Ainsi, la rapidité de calcul de la méthode FP-LAPW est impressionnante par rapport aux autres méthodes du premier principe [3]. Il suffit de connaître la composition des matériaux pour pouvoir simuler leurs propriétés avec une grande précision.

Les matériaux possédant une structure pérovskite, suscitent un grand intérêt en raison de leurs propriétés électriques, magnétiques et de leur comportement optique. Ces propriétés sont sensibles à la température, la pression et aux changements de phase [4]. La structure pérovskite est la structure adoptée par le minéral du même nom, CaTiO_3 [5]. Cette structure usuelle a donné son nom à un type structural adopté par de nombreux matériaux synthétiques de type ABX_3 .

Une structure identique à la structure pérovskite est également trouvée dans quelques matériaux et alliages de compositions A_3BX , où A et B sont habituellement des atomes métalliques et X est un anion ou un élément représentatif (C, N, B, O,...). Ces phases sont appelées les anti-pérovskites (ou pérovskites-inverses) . Ces composés sont devenus des sujets de recherches théorique et expérimental très importants en raison de leur propriétés physiques ce qui les rend utiles pour des plusieurs applications comme outils de coupe, les isolants topologiques et les revêtements durs. [6]

Parmi ces composées anti-pérovskites, notre choix s'est porté principalement sur deux composés Ca_3SbAs et Ca_3SbP . A notre connaissance, il n'existe que très peu de travaux théoriques sur ces matériaux.

L'objectif de ce travail est d'aboutir à une meilleure compréhension des propriétés structurales, électroniques des composés Ca_3SbAs et Ca_3SbP en utilisant la méthode des ondes planes augmentées et linéarisées (FP-LAPW) implémentée dans le code WIEN2k.

Ce manuscrit est divisé en trois chapitres :

- ✓ Dans le premier chapitre nous décrirons de manière générale les composées pérovskites, les Anti-pérovskites et leurs propriétés et applications.
- ✓ Dans le deuxième chapitre présente la méthode sur lesquelles repose certain nombre d'approximations, ainsi que la formulation de la théorie de la fonctionnelle de densité (DFT), Les Equations de kohn et les principaux de la méthode des ondes planes augmentées linéarisées (FP-LAPW).
- ✓ Dans le troisième chapitre est consacré aux résultats et discussions de nos calculs. les propriétés visées dans cette étude sont les structures électroniques (le gap, la densité d'états).
- ✓ Enfin, une conclusion générale résume l'essentiel des résultats et les perspectives envisagées pour clôturer ce travail.

Références

- [1] Benyettou, Samia. Calcul de premier principe de quelques propriétés physiques de quelques alliages semi-conducteurs. Diss. Université Mohamed Khider-Biskra, 2016.
- [2] Arnaud, P. "Chimie physique (premier cycle) 5e édition Paris Dunod." (2001).
- [3] Nassima, Chouit. Etude ab-intio des différentes propriétés structurales, électroniques, optiques et thermiques des composés ternaires (CaLiF₃ et SrLiF₃) par la méthode FP-LAPW. Diss. Université Badji Mokhtar, 2015.
- [4] Berastegui, P., S. Hull, and S. G. Eriksson. "A low-temperature structural phase transition in CsPbF₃." *Journal of Physics: Condensed Matter* 13.22 (2001): 5077.
- [5] Wells, Alexander Frank. *Structural inorganic chemistry*. Oxford university press, 2012.
- [6] Benamra, Somia, and Hassina Chebabhi. Etude des propriétés optoélectroniques du ternaire anti-pérovskites Ca₃PN: application photovoltaïque. Diss. Université Mohamed Boudiaf-M'sila, 2020.

CHAPITRE I

Généralités sur la structure pérovskite

Dans ce chapitre nous présentons une généralité sur les pérovskites, une description de la structure pérovskite, les principaux critères de stabilité de cette structure, types des pérovskites et des propriétés physiques des anti-pérovskites.

I.1 Description de la structure pérovskite

Les pérovskites forment une des principales familles d'oxydes cristallins. Leur nom provient du minéral CaTiO_3 qui présente une structure cristalline cubique décrite par $a=b=c$, et $\alpha=\beta=\gamma=90$. Ce minéral fut décrit pour la première fois en 1839 par le géologue Gustav Rose qui l'a nommé en l'honneur d'un grand minéralogiste russe, le comte Lev Aleksevich von Perovski [1].

Actuellement le nom pérovskite est employé communément pour nommer un groupe spécifique de matériaux ternaire de formule générale ABX_3 , où A dénote un cation de taille relativement grande et de charge basse comme les terres rares, les alcalinoterreux ou les métaux alcalins, B est un cation de petite taille, généralement un métal de transition, et X est plus souvent un anion simple comme l'oxygène, l'halogène et l'hydrogène [2].

La pérovskite idéale est cubique simple et appartient au groupe d'espace Pm-3m . Le motif cristallographique de la pérovskite ABX_3 contient 5 atomes. L'atome A se trouve à l'origine dans la position $(0, 0, 0)$ l'atome B occupe le centre du cube $(1/2, 1/2, 1/2)$ et les atomes X au milieu de chaque face $[(0, 1/2, 1/2), (1/2, 0, 1/2), (1/2, 1/2, 0)]$ (Figure I.1).

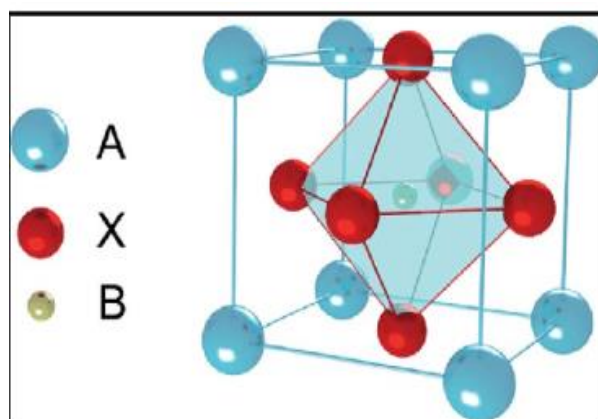


Figure [I.1] : Structure pérovskite ABX_3

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

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

I.2 Critères de stabilité de la structure pérovskite

I.2.1 Facteur de Tolérance

Goldschmidt en 1926 a défini un facteur géométrique quantitatif, appelé facteur de tolérance ou facteur de Goldschmidt [4] qui est quantifie l'écart à la structure idéale des pérovskites cubique.

$$t = \frac{r_A + r_X}{\sqrt{2}(r_B + r_X)} \tag{I.1}$$

Où: **r_A**, **r_B** et **r_X** sont les rayons ioniques constitutifs.

Ainsi chaque distorsion de la structure cubique implique un écart de t par rapport à la valeur idéale. On peut donc distinguer plusieurs situations en fonction de la valeur du facteur de tolérance [5], comme le montre le tableau I.1.

Tableau [I.1]: Evolution des structures cristallines en fonction de la valeur du facteur de tolérance.

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

Dans le cas idéal où t = 1, la structure est cubique. Dès que l'on s'éloigne de cette valeur, la maille subit les distorsions suivantes:

- t > 1,06 : distorsion hexagonale (ex : BaTiO₃, NaNbO₃)
- 0.99 <t< 1,06 : structure cubique (ex : BaZrO₃)
- 0.96 <t< 0.99 : distorsion rhomboédrique (ex : RbTaO₃, KNbO₃)

• $0.75 < t < 0.96$: distorsion orthorhombique (ex : PbTiO_3 , GdFeO_3 , LaMnO_3).

I.2.2 L'ionicité des liaisons anions-cations

Le second paramètre qui définit un critère de stabilité est l'ionicité de la liaison anion-cation. Le caractère ionique d'une structure pérovskite de type ABX_3 est quantifié d'après l'échelle de Pauling [6] à partir de la différence d'électronégativité qui est donnée par :

$$\bar{\chi} = \frac{\chi_{A-X} + \chi_{B-X}}{2} \quad (\text{I.2})$$

Où χ_{A-X} et χ_{B-X} sont respectivement les différences d'électronégativité entre A, B et l'anion X. La structure pérovskite est d'autant plus stable quand les liaisons mises en jeu présentent un fort caractère ionique. Ainsi que les pérovskites à base de plomb du type covalent sont moins stables que les pérovskites plus ioniques comme BaTiO_3 et SrTiO_3 [7].

I.2.3 Facteur octaédrique

Le facteur d'octaèdre est un autre paramètre pour prédire la stabilité de la structure. Il combine le rayon ionique de site B et le rayon ionique de site X au sein d'un octaèdre dans l'équation suivante :

$$\mu = \frac{r_B}{r_X} \quad (\text{I.3})$$

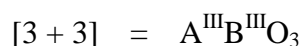
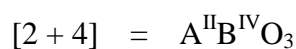
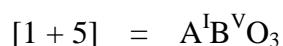
Selon les observations empiriques, un composé de formule chimique ABX_3 peut former une structure de pérovskite si le facteur de tolérance se situe entre 0,75 et 1,06 et si le facteur d'octaèdre est supérieur à 0,4 [8].

I.2.4 L'électro neutralité

Naturellement, la structure ionique globale doit être électriquement neutre. La somme des nombres d'oxydation des (cations et anion) doit être nulle. Si les charges sur les ions sont écrites comme Q_A , Q_B et Q_X , alors :

$$Q_A + Q_B = 3Q_X \quad (\text{I.4})$$

Pour les systèmes simples d'oxyde ABO_3 , la classification suivante peut être faite, sur la base des valences cationiques :

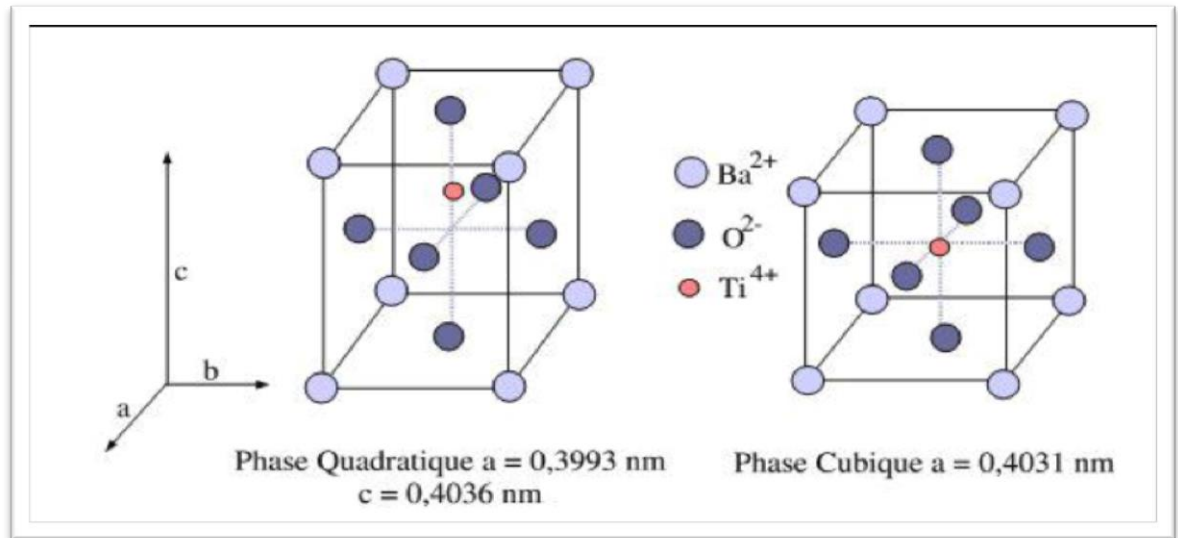


I.3 Les type des pérovskites

Il existe plusieurs façons de classifier les pérovskites par exemple On peut décrire le type de cette famille selon l'anion X, comme le fluoro pérovskite (RbCdF_3) [9], oxid-pérovskite (LaCrO_3) [10]. Ils sont également classée selon la structure.

I.3.1 Pérovskite tétragonale

Une déformation en structure tétragonale comme la pérovskite BaTiO_3 Le titanate de baryum est un matériau ferroélectrique dont la structure à température ambiante [11] est quadratique de groupe d'espace $P4mm$ avec les paramètres de maille : $a = 3,986 \text{ \AA}$ et $c = 4,026 \text{ \AA}$. Cette structure dérive de la phase cubique par de légères déformations au niveau des octaèdres TiO_6 . Ces déformations sont dues aux déplacements des atomes Ti [12].



Figure[I.2]: Phases quadratique et cubique dans le BaTiO_3 [13].

I.3.2 Pérovskite Rhomboédrique

En plusieurs matériaux, la maille cubique peut avoir une petite déformation à la symétrie rhomboédrique. Si cette déformation n'élargit pas la maille unitaire, il est possible de l'indexer à la maille unitaire contenant une ou deux formules unitaires respectivement avec les angles rhomboédriques $\alpha \sim 90^\circ$ où $\alpha \sim 60^\circ$. Cependant, les anions sont généralement déplacés comme l'exige la maille de plus grande unité avec $\alpha \sim 60^\circ$. Les exemples des pérovskites rhomboédriques sont LaAlO_3 , PrAlO_3 , LaNiO_3 et LaCoO_3 [14].

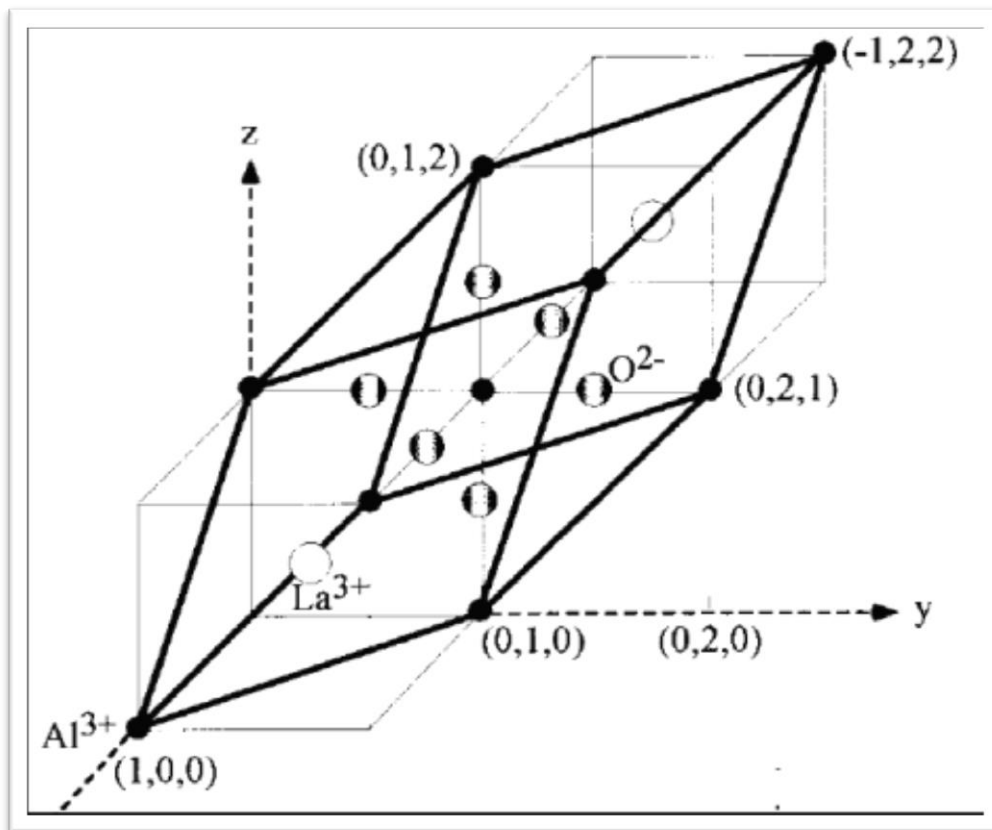


Figure [I.3] : Exemple de la structure pérovskite rhomboédrique de LaAlO_3 [15].

I.3.3 Pérovskite Orthorhombique

La structure GdFeO_3 est probablement la plus illustrative de toutes les pérovskites orthorhombiques distordues. Son groupe d'espace est $Pbnm$ et les paramètres de mailles sont : $a = 5.346 \text{ \AA}$, $b = 5.616 \text{ \AA}$ et $c = 7.666 \text{ \AA}$. Dans cette structure les octaèdres de FeO_6 sont distordus et inclinés. En outre le polyèdre GdO_{12} est sévèrement distordu.

D'autres matériaux adoptant cette structure orthorhombique-distordue sont NaUO_3 , NaMgF_3 , LaYbO_3 et un grand nombre de composés de lanthanide de type LnCrO_3 , LnGaO_3 , LnFeO_3 , LnMnO_3 , LnRhO_3 ... etc [16].

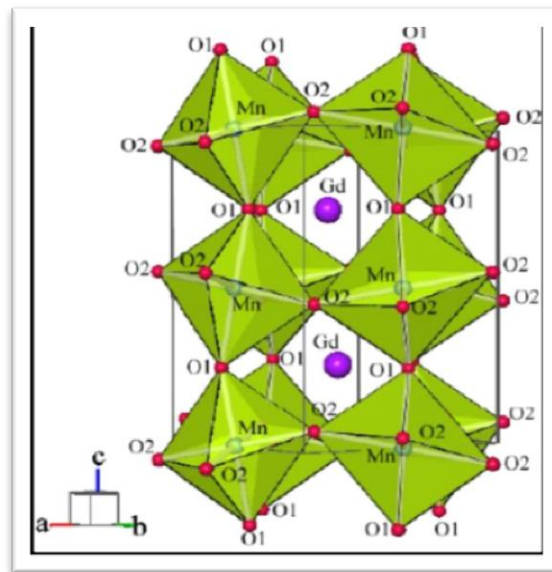


Figure [I.4]: Exemple de la structure pérovskite GdMnO_3 de type Orthorhombique [17].

I.4 Les anti-pérovskites

Historiquement, l'étude des anti-pérovskites a traversé plusieurs phases. La découverte, en 2001 de la supraconductivité à une température $T_C = 8 \text{ K}$ dans le composé intermétallique MgCNi_3 [18].

I.4.1 Description de la structure anti-pérovskite

Les matériaux anti-pérovskites sont des composés inorganiques, La structure cristalline d'anti-pérovskite (groupe d'espace $Pm\bar{3}m N^0 221$) est similaire à la structure pérovskite qui est commune dans la nature. La principale différence est que les positions des constituants cationiques et anioniques sont inversées dans la structure cellulaire unitaire. Contrairement à

la pérovskite, les composés anti-pérovskites sont constitués de deux types d'anions coordonnés avec un type de cation. Dans cette structure, l'atome métallique A occupé la position de l'anion de la structure idéale de pérovskite, alors que les atomes X occupent les positions octaédriques XA_6 et les atomes B occupent les sommets du cube [19]. Cette situation se présente si les cations A et B sont de tailles relativement proches et le cation A est suffisamment petit.

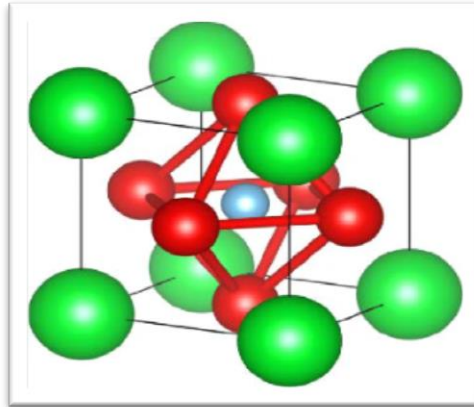


Figure [I.5] : Cellule d'Anti-pérovskite cubique. Les atomes verts (B) au coin et atome bleu (X) au centre du corps sont des anions alors que les atomes rouges (A) au centre de faces sont des cations [19].

I.5 Propriétés physico-chimiques des anti-pérovskites et leurs applications

Les matériaux pérovskites jouent un rôle très important dans la technologie de l'industrie, la variété de leurs propriétés physico-chimiques et en raison de différentes possibilités de combinaisons chimiques ; allant de l'isolant à grand gap jusqu'au supraconducteur en passant par le ferroélectrique [20]. Ils présentent aussi une large gamme d'instabilité structurale et d'autres propriétés physiques intéressantes comme la conduction ionique [21], la transition isolant \rightarrow métal et métal \rightarrow isolant, le changement de structure sous pression et température, les propriétés vibratoires, diélectrique et optique, ...etc. [22]

Ces dernières années, les pérovskites trouvent une large application dans la technologie et l'industrie. Elles sont utilisées dans les mémoires, les condensateurs, les appareils à micro-ondes, les manomètres et l'électronique ultrarapide [23]. Elles sont supraconductrices à des températures relativement élevées, elles transforment la pression mécanique ou la chaleur en électricité (piézoélectricité), accélèrent les réactions chimiques (catalyseurs), et changent

soudainement leur résistance électrique lorsqu'elles sont placées dans un champ magnétique (magnétorésistance) [24-25].

Les pérovskites avec les ions de métaux de transition occupants le site B, montrent une variété énorme de propriétés électroniques ou magnétiques intrigantes. Cette variété est non seulement liée à leur flexibilité chimique, mais également au plus grand degré relié au caractère complexe que les ions de métaux de transition jouent dans certaines coordinations avec l'oxygène ou les halogénures. Tandis que le magnétisme et les corrélations électroniques sont habituellement liés aux couches d'électrons 3d non remplies, des propriétés diélectriques prononcées sont reliées aux couches d'électrons 3d remplies. Ces matériaux très prometteurs trouvent de plus en plus des applications dans les céramiques transparentes, les colorants non polluants, les cellules photovoltaïques ou les piles à combustibles. [26-27].

I.6 Conclusion

Dans ce chapitre on a commencé par définir les pérovskites, leurs critères de stabilité de ce dernier et leurs types. Nous avons aussi présenté les propriétés physiques des anti-pérovskites et leur application. Dans le chapitre suivant, nous allons étudier le formalisme de la théorie de la fonctionnelle de la densité DFT et la méthode des ondes planes augmentées linéarisées.

Références

- [1] Bouznit, Yazid. "Synthèse et caractérisation de pérovskites à base de Lanthane." Diss. université de jijel (2007).
- [2] Khetari, Samia. "la conception des nouveaux anti-pérovskites de type AXM_3 (X : N, C) en utilisant les techniques de datamining." Université Abou Bekr Belkaid-Tlemcen.
- [3] Rabie, A.R.A.R. Etude des propriétés structurales, électroniques et mécaniques des composés fluoro-pérovskites à base de sodium $NaXF_3$ (X= Mg, Zn) par la méthode FP-LAPW. Diss. 2018.
- [4] Beskow, Gunnar. "VM Goldschmidt: Geochemische Verteilungsgesetze der Elemente." Geologiska Föreningen i Stockholm Förhandlingar 46.6-7 (1924): 738-743.
- [5] Coppens, P. T., and M. Eibschütz. "Determination of the crystal structure of yttrium orthoferrite and refinement of gadolinium orthoferrite." Acta Crystallographica 19.4 (1965): 524-531.
- [6] L. Pauling, New York: Cornell University Press. p. 267, (1967)
- [7] T. R. ShROUT and A. Halliyal. Am. Ceram. Soc. Bull., 704-711 (1987).
- [8] Li, Chonghea, et al. "Formability of ABX_3 (X= F, Cl, Br, I) Halide pérovskites." Acta Crystallographica Section B: Structural Science 64.6 (2008): 702-707.
- [9] Cheriet, Abderrahmane, et al. "First-principles study of structural, electronic, optical and elastic properties of cadmium based Fluoro-Perovskite $MCdF_3$ (M= Rb, Tl)." Solid State Phenomena. Vol. 297. Trans Tech Publications Ltd, 2019.
- [10] Ueda, Kenji, Hitoshi Tabata, and Tomoji Kawai. "Ferromagnetism in $LaFeO_3$ - $LaCrO_3$ superlattices." Science 280.5366 (1998): 1064-1066.
- [11] Fadil, F. Z., et al. "Synthesis and characterization of magnesium doped lead titanate." Crystal Research and Technology 46.4 (2011): 368-372.
- [12] Boutarfaia, Ahmed. "Synthèse, caractérisations et étude structural des céramiques PZT de type pérovskite $Pb_{1-x}La_xCa_x [(ZrY Ti_{1-Y})_{0.75}(Sb)_{0.25}]O_3$."
- [13] Lidjici, Hamza. "Étude, élaboration et caractérisation de céramiques piézoélectriques." (2011).
- [14] G. Thornton, B. C. Tofield, and A. W. Hewat, Journal of Solid State Chemistry, 61(3),301–307, (1986).
- [15] E. Taspinar and A. Cuneyt Tas, J. Am, Ceram. Soc, 80(1), 133–41, (1997).
- [16] Lebid, Mahmoud. Etude de l'influence des conditions de synthèses sur les propriétés physicochimiques du système $LaFeO_3$. Diss. Université Mohamed Khider-Biskra, 2012.
- [17] Gelard, Isabelle. Hétérostructures d'oxydes multiferroïques de manganites de terres rares hexagonaux $RMnO_3$: élaboration par mocvd à injection et caractérisations structurales et physiques. Diss. Grenoble INPG, 2009.
- [18] T.He,O. Huang,A.P. Ramirez, Y. Wang, K.A. Regan, N. Rogado, M.A. Hayward,M.K. Haas, J.S. Slusky, K. Inumara, H.W. Zandbergen, N.P. Ong, and R.J. Cava, Nature. 411, 54 (2001).
- [19] M. Sieberer, P.Mohn, and J. Redinger. Physical Review B, 75 (2007).

- [20] Burns, Gerald, and Bruce A. Scott. "Lattice Modes in Ferroelectric Perovskites: PbTiO_3 ." *Physical Review B* 7.7 (1973): 3088.
- [21] Mizusaki, Junichiro, Kimiyasu Arai, and Kazuo Fueki. "Ionic conduction of the perovskite-type halides." *Solid State Ionics* 11.3 (1983): 203-211.
- [22] Lin, Qianqian, et al. "Electro-optics of perovskite solar cells." *Nature Photonics* 9.2 (2015): 106-112.
- [23] Piticescu, R. M., et al. "Hydrothermal synthesis of perovskite based materials for microelectronic applications." *Journal of optoelectronics and advanced materials* 8.2 (2006): 543.
- [24] Uchino, Kenji. "Glory of piezoelectric perovskites." *Science and technology of advanced materials* 16.4 (2015): 046001.
- [25] Moritomo, Y., et al. "Giant magnetoresistance of manganese oxides with a layered perovskite structure." *Nature* 380.6570 (1996): 141-144.
- [26] Bhalla, A. S., Ruyan Guo, and Rustum Roy. "The perovskite structure—a review of its role in ceramic science and technology." *Materials research innovations* 4.1 (2000): 3-26.
- [27] Wang, Rui, et al. "A review of perovskites solar cell stability." *Advanced Functional Materials* 29.47 (2019): 1808843.

CHAPITRE II

Théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)

Dans ce chapitre nous allons montrer que la densité d'électrons joue un rôle essentiel dans la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) pour étudier les propriétés physiques de l'état fondamental d'un système constituant des électrons et noyaux en interaction.

La théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) donne les propriétés physiques de l'état fondamental d'un système, et la densité d'électrons joue un rôle essentiel.

L'objectif principal de la (DFT) est de remplacer la fonction d'onde multiélectronique qui dépend de $3N$ variables (N est le nombre total de particules du système) par la densité électronique est seulement fonction de trois variables, il s'agit donc d'une quantité plus facile à traiter tant mathématiquement que conceptuellement. Le principe de la (DFT) consiste en une reformulation du problème quantique à N corps en un problème mono corps.

II.1 Un problème à N-corps

La compréhension des propriétés des matériaux consiste à étudier le système d'électrons et de noyaux fortement interagissant qui le constituent. Malheureusement la résolution de l'équation de Schrödinger (équation II.1) pour un tel système est extrêmement difficile, comme l'a déclaré Dirac en 1929. [1]

$$\hat{H}\Psi = E\Psi \quad (\text{II.1})$$

H désigne l'opérateur Hamiltonien dont la valeur propre est l'énergie E du système, Ψ sa fonction d'onde propre,

Un solide est une collection de particules lourdes, chargées positivement (noyaux) et de particules légères, charges négativement (électrons). Si nous avons N noyaux, nous sommes confrontés à un problème de $(N+ZN)$ particules en interaction, C'est un problème à plusieurs corps. L'hamiltonien exact pour ce système est :

$$\hat{H} = T_e + T_n + U_e + U_n + U_{en} \quad (\text{II.2})$$

T_e L'opérateur de l'énergie cinétique des électrons,

$$T_e = \sum_{i=1}^n T_i = \sum_{i=1}^n \frac{\hbar^2}{2m_e} \Delta_i \quad (\text{II.3})$$

T_n L'opérateur de l'énergie cinétique des noyaux

$$T_n = \sum_{j=1}^N T_j = - \sum_{j=1}^N \frac{\hbar^2}{2M_j} \Delta_j \quad (\text{II.4})$$

U_e L'opérateur de l'interaction des électrons,

$$U_e = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^n \sum_{j=1, j \neq i}^n U_{ij} = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^n \sum_{j=1, j \neq i}^n \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 |r_i - r_j|} \quad (\text{II.5})$$

U_n L'opérateur de l'énergie d'interaction des noyaux,

$$U_n = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \sum_{j=1, j \neq i}^N U_{ij} = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \sum_{j=1, j \neq i}^N \frac{Z_i Z_j e^2}{4\pi\epsilon_0 |R_i - R_j|} \quad (\text{II.6})$$

U_{en} L'opérateur de l'interaction entre noyaux et électrons,

$$U_{en} = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^N U_{ij} = \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^N \frac{Z_j e^2}{4\pi\epsilon_0 |r_i - R_j|} \quad (\text{II.7})$$

II.2. Approximation de résolution de l'équation de Schrödinger

Comme nous l'avons dit plus tôt la résolution directe de l'équation de Schrödinger est impossible sans le passage par les approximations :

II.2.1. Approximation de Born-Oppenheimer (adiabatique)

Cette approximation dite adiabatique ou approximation de Born-Oppenheimer, Toutes les méthodes de résolution de l'équation de Schrödinger reposent sur cette approximation,

Born et Oppenheimer supposent que les noyaux sont très lourds et plus lents que les électrons donc le mouvement des noyaux est considéré nul par rapport à celui des électrons. Ainsi nous pouvons séparer les coordonnées des électrons de celle des noyaux. [2].

L'hamiltonien du cristal peut alors être découpé en une partie électronique

H_e ($H_e = T_e + U_e + U_{en}$) et une partie nucléaire H_n ($H_n = T_n + E(R)$), ce qui permet de présenter la fonction d'onde du cristal $\psi(r, R)$ sous la forme d'un produit de la fonction d'onde des noyaux $\phi(R)$ et celle des électrons $\psi_e(r, R)$:

$$\psi(r, R) = \psi_e(r, R)\phi(R) \quad (\text{II.8})$$

L'approximation adiabatique réduit le problème de Schrödinger du cristal a un problème électronique qui réduit le nombre de degrés de liberté Ainsi l'énergie cinétique T_n des noyaux est négligée, l'énergie potentiel noyaux-noyaux devient une constante, reste que cette réduction n'est pas suffisante.

II.2.2 Approximation de Hartree-Fock

En 1928, Hartree introduit la notion de champ self-consistant avec la substitution du système électronique global par un système d'électrons indépendants, Dans le champ self-consistant, le mouvement d'un électron donné dépend du mouvement de tous les autres électrons, tout en influant à son tour sur leur mouvement, donc ces mouvements sont self-consistents. Dès lors, on peut faire usage d'une grandeur Ω_i représentant l'énergie de l'électron i dans le champ produit par tous les autres électrons. Compte tenu de son influence sur le mouvement de ces électrons, le champ Ω_i est appelé champ self-consistent. Nous pourrions mettre l'hamiltonien H_e sous la forme :

$$H_e = \sum_i -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta_i + \sum_i \Omega(r_i) + \sum_i \sum_j U_{ij} = \sum_i H_i \quad (\text{II. 9})$$

Où l'hamiltonien correspondant à l'électron i vaut :

$$H_i = -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta_i + \Omega(r_i) + U_i(r_i) \quad (\text{II. 10})$$

$\Omega(r_i)$ représente l'énergie potentielle de l'électron i soumis à l'action du champ produit par tous les autres électrons, et $U_i(r_i)$ son énergie potentielle dans le champ produit par tous les noyaux du cristal, Puisque l'hamiltonien ne renferme plus de termes représentant les énergies d'interaction des électrons, la fonction d'onde du système électronique à la forme d'un produit de fonctions d'onde de chacun des électrons, et l'énergie de ce système est, par conséquent, égale à la somme des énergies de tous les électrons :

$$E_e = \sum_i E_i \quad (\text{II. 11})$$

Avec $H_i \psi_i = E_i \psi_i \quad (\text{II. 12})$

Donc, la mise en œuvre de la notion du champ self-consistent permet de :

- Réduire le système d'équation décrivant les électrons à un système d'équations se rapportant à un seul électron.
- Considérer les électrons comme des particules indépendantes.

La notion du champ self-consistant ainsi permet de passer d'un système décrivant tous les électrons à un système d'électrons indépendants

L'équation de Hartree décrivant le champ $\Omega_i(r_i)$:

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\Delta\psi_i(r) + U_i(r_i, R_1, R_2, \dots)\psi_i(r) + \left[\frac{1}{2} \sum_{j \neq i} \int |\psi_j(r_j)|^2 \frac{e^2 d\tau_j}{4\pi\epsilon_0 r_{ij}} \right] \psi_i = E_i \psi_i(r) \tag{II. 13}$$

Avec :

$$\Omega_i(r_i) = \frac{1}{2} \sum_{j \neq i} \int |\psi_j(r_j)|^2 \frac{e^2 d\tau_j}{4\pi\epsilon_0 |r_i - r_j|} \tag{II. 14}$$

$e|\psi_j(r_j)|^2$ Représente la densité de charge du nuage électronique de l'électron j situé en un point r_j

Handicap important de cette formulation est le fait que les fonctions d'ondes ne sont pas antisymétriques et, ainsi, le principe d'exclusion de Pauli n'est pas satisfait. Une fonction d'onde qui vérifie l'antisymétrie doit changer de signe en intervertissant la position de deux électrons. Cette handicap fut soulevé par V.A. Fock [3] en 1930 par l'introduction d'un terme supplémentaire non local d'échange compliquant les calculs, la fonction d'onde est remplacée par le déterminant de Slater :

$$\psi_e = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \psi_1(X_1) & \psi_2(X_1) & \dots & \psi_N(X_1) \\ \psi_1(X_2) & \psi_2(X_2) & \dots & \psi_N(X_2) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \psi_1(X_N) & \psi_2(X_N) & \dots & \psi_N(X_N) \end{vmatrix} \tag{II. 15}$$

L'équation de Hartree-Fock définissant l'énergie est E_i :

$$E_i = \int \psi_e(X_1, X_2, \dots) \left[-\frac{\hbar^2}{2m} \Delta_i + U_i(r_i, R_1, R_2, \dots) \right] \psi_e dX_e + \frac{1}{8\pi\epsilon_0} \sum_{j \neq i} \psi_e^*(X_1, X_2, \dots) \frac{e^2}{r_{ij}} \psi_e(X_1, X_2, \dots) dX_e \quad (II.16)$$

dX_e Représente un élément de volume dans l'espace de configuration du système d'électrons comprenant la variable spin électronique ; une intégration par rapport à dX_e représente donc une intégration par rapport aux coordonnées et une sommation par rapport aux spin variables de tous les électrons L'approche de Hartree-Fock a eu un grand succès et a été le procédé de choix dans la chimie quantique [4].

II.3 La théorie fonctionnelle de la densité DFT

La théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT pour Density Theory Functional) trouve ses origines dans le modèle développé par Llewellyn Thomas et Enrico Fermi à la fin des années 1920. Néanmoins il faudra attendre le milieu des années 1960 et les contributions de Pierre Hohenberg, Walter Kohn pour que soit établi le formalisme théorique sur lequel repose la méthode actuelle [5].

Ces contributions montrent l'existence de décrire l'état fondamental d'un solide telles que l'énergie totale, les positions d'équilibre et les moments magnétiques à partir de sa densité électronique. Donc elle permet d'obtenir la densité électronique ρ et l'énergie totale du système rudimentaire. Par exemple, elle n'autorise pas la formation de molécules.

II.3.1 Théorèmes de Hohenberg-Kohn

La formalisme de base de la DFT est basé sur le théorème de Hohenberg-kohn cette approche s'applique pour tout système à plusieurs particules en interaction évoluant dans un potentiel externe, Elle repose sur deux théorèmes [6] :

II.3.1.1 Premier théorème

Ce théorème montre que la densité électronique $\rho(r)$ est la seule fonction nécessaire pour obtenir toutes les propriétés électroniques d'un système quelconque, Ainsi l'énergie totale de l'état fondamental E d'un système d'électrons en interaction et soumis à un potentiel externe $v_{ext}(r)$ est donné exactement en fonction de la densité électronique de l'état fondamental, donc E est une fonctionnelle de $\rho(r)$.

$$E = E[\rho(r)] = \int V_{ext}\rho(r) d^3r + F[\rho(r)] \quad (II.17)$$

Ou $F[\rho(r)]$ est une fonctionnelle universelle de la densité électronique $\rho(r)$ qui contient les contributions cinétiques et coulombiennes à l'énergie.

Le terme $\int V_{ext}\rho(r) d^3r$ représente l'interaction noyaux-électrons.

II.3.1.2 Deuxième théorème

D'après le second théorème de Hohenberg et Kohn, la densité qui minimise l'énergie $E[\rho]$ est la densité exacte de l'état fondamental, Donc Ce deuxième théorème peut être énoncé de la façon suivante : Pour un potentiel V_{ext} et un nombre d'électrons N donnés, l'énergie totale du système atteint sa valeur minimale lorsque la densité $\rho(r)$ correspond à la densité exacte de l'état fondamental.

$$\min E[\rho(r)] = \min [F[\rho(r)] + \int V_{ext}\rho(r) d^3r] \quad (\text{II.18})$$

II.3.2 Equations de Kohn et Sham

L'idée de base de Kohn et Sham est de transformer le problème à plusieurs particules à un système fictif de N électrons indépendants avec la même densité d'état fondamental $\rho(r)$ semblable au système originaire. L'intérêt vient du fait que les expressions de l'énergie cinétique et de l'énergie potentielle pour ce système fictif sont connues. À cette fin, nous procédons à la variation de la fonctionnelle d'énergie du système à plusieurs particules [7]

Les équations de Kohn et Sham (KS) sont données comme suit :

$$[T + V_{ei}(r) + V_H(r) + E_{XC}(r)]\varphi_i(r) = \varepsilon_i\varphi_i(r) \quad (\text{II. 19})$$

La densité électronique est donnée par la somme des orbitales occupées :

$$\rho(r) = \sum_{occup} \varphi_i^*(r)\varphi_i(r) \quad (\text{II. 20})$$

où φ_i sont les orbitales de la particule, ε_i sont les valeurs propres correspondantes, T est l'opérateur de l'énergie cinétique, V_{ei} est le potentiel de Coulomb dû au noyau atomique, V_H est le potentiel de Hartree, et E_{XC} est le potentiel d'échange et de corrélation.

Les deux derniers potentiels V_H et E_{XC} s'écrivent en fonction de ρ :

$$V_H(r) = e^2 \int \frac{\rho(r')}{|r-r'|} d^3r' \quad (\text{II.21})$$

Et

$$E_{xc}(r) = \frac{\delta E_{xc}(\rho)}{\delta \rho(r)} \quad (\text{II.22})$$

II.4 La fonctionnelle d'échange-corrélation

L'élaboration des équations de Kohn-Sham a permis de mettre en évidence le fait que la seule fonctionnelle de la densité demeurant inconnue au sein de ce formalisme correspond à la fonctionnelle d'échange-corrélation, Afin de résoudre les équations de Kohn-Sham, diverses fonctionnelles d'échange-corrélation ont de ce fait été envisagées.

Historiquement, la première fonctionnelle proposée correspond à celle basée sur l'approximation de la densité locale (LDA : Local Density Approximation), D'autres fonctionnelles ont par la suite été élaborées dans l'objectif d'améliorer le traitement de l'échange et de la corrélation proposée au niveau LDA. Une tentative pour prendre en considération la non-localité est possible dans l'approximation des gradients généralisés (GGA) [8]

II.4.1 L'approximation de la densité locale LDA

Dans l'approximation LDA (local Density Approximation) Cette approximation consiste à supposer que la densité électronique varie très lentement dans l'espace, c'est à dire qu'elle est homogène de manière locale.

L'énergie d'échange et de corrélation vaut donc :

$$E_{xc}^{LDA} = \int \mathcal{E}_{xc}^{hom}(\rho(r))\rho(r)d^3r \quad (\text{II.23})$$

Ou $\mathcal{E}_{xc}^{hom}(\rho(r))$ correspond à l'énergie d'échange et de corrélation par électron, pour un gaz d'électrons homogène de densité $\rho(r)$

Le terme $E_{xc}[\rho]$ est approximé par sa valeur pour un gaz homogène d'électrons de densité ρ . Par définition cette approximation n'est valable que pour les systèmes dont la densité électronique varie lentement. Elle possède plusieurs désavantages comme par exemple de sous-estimer les paramètres de maille et le volume d'équilibre ou l'énergie de cohésion des solides- L'inhomogénéité de la densité électronique peut être prise en compte pour améliorer cette approximation : c'est le principe de l'approximation du gradient généralisé. [5]

II.4.2 L'approximation du gradient généralisé GGA

L'approximation de la densité locale (LDA) utilisée dans les calculs de la DFT est remplacée par une autre approximation très intéressante sa appelé L'approximation du gradient généralisé dans laquelle le GGA introduit dans l'énergie d'échange et de corrélation E_{xc} un terme de gradient de la densité électronique. Elle permet d'obtenir généralement des résultats plus proches de l'expérience mais elle est aussi habituellement plus couteuse en temps de calcul [9]

II.5 La méthode des ondes planes linéairement augmentées FP-LAPW

La méthode « Full Potentiel Linearized Augmented Plane Wave (FP-LAPW) » développée par l'équipe de Schwarz [10], Andersen [11] est basée sur la résolution auto-cohérente des équations de Kohn-Sham [12] dans deux régions arbitrairement définies de la maille élémentaire et une amélioration de la méthode des ondes planes augmentées APW [13] : augmented plan wave élaborée par Slater [14].

L'espace de la matière est divisé en deux région : une région spherique proche du noyau des atomes « sphere MT (muffin-tin) » et une région interstitielle.

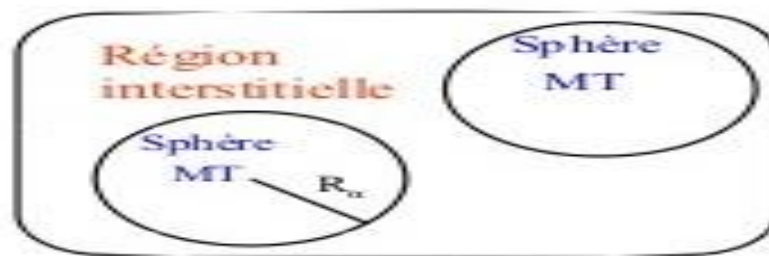


Figure [II-1] : la cellule unitaire

Dans la méthode LAPW il faut avoir la continuité du potentiel à la surface de la sphère MT , le potentiel atomique s'écrit :

$$V(r) = \begin{cases} \sum_{lm} V_{lm}(r) Y_{lm}(r) & \text{à l'intérieur de la sphère} \\ \sum_k V_k(r) e^{ikr} & \text{à l'extérieur de la sphère} \end{cases} \quad (\text{II. 24})$$

C'est pour Cela on écrit FP-LAPW

III.5.1 Méthode des ondes planes augmentées APW

Slater [14] proposa comme base, les fonctions d'ondes planes augmentées (APW: Augmented Plane Wave) [13] pour résoudre l'équation de Schrödinger à un seul électron, cette dernière correspond à l'équation de Kohn et Sham basée sur la DFT. La méthode APW est basée sur l'approximation Muffin-Tin (MT) pour décrire le potentiel cristallin. Selon cette approximation la cellule unitaire est divisée en deux types de régions: des sphères appelées «Muffin-Tin» qui ne se chevauchent pas et qui sont centrées sur chaque atome α de rayon R_α et β de rayon R_β et régions interstitielle (figure (II-1)).

En conséquence, les fonctions d'onde du cristal sont développées dans des bases différentes selon la région considérée :

Région 1 : solutions radiales multipliées par des harmoniques sphériques dans les sphères MT

Région 2 : ondes planes dans la région interstitielle

$$\phi(r) = \begin{cases} \phi_1(r) = \frac{1}{\Omega^2} \sum_G C_G e^{i(k+G)r} & r > R \\ \sum_{lm} A_{lm} U_l^\alpha(r, E_l) Y_{lm}(r) & r < R \end{cases} \quad (\text{II. 25})$$

$\phi(r)$: Fonction d'onde

Ω : Volume de la cellule unitaire

U_l^α : Fonction radiale

Y_{lm} : Harmonique sphérique

\vec{k} : Vecteur d'onde dans la 1^{ère} zone de Brillouin

\vec{G} : Vecteur de réseau réciproque

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

$$\left\{ -\frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} + V(r) - E_l \right\} r U_l(r) = 0 \quad (\text{II-26})$$

E_l : l'énergie de linéarisation

$V(r)$: le potentiel dans la sphère MT.

Les fonctions radiales définies par l'équation (III-3), sont orthogonales à tout état propre du cœur, mais cette orthogonalité disparaît sur la limite de la sphère. Slater [14] justifie le choix particulier des fonctions en notant que les ondes planes sont des solutions de l'équation de Schrödinger lorsque le potentiel est constant. Quant aux fonctions radiales, elles sont des solutions dans le cas d'un potentiel sphérique, lorsque E_l est une valeur propre. Cette approximation est très bonne pour les matériaux dont la structure est cubique à faces centrées, et de moins en moins satisfaisante avec la diminution de symétrie du matériau. Pour assurer la continuité aux limites des sphères dans la méthode APW [13], les A_{lm} ont été définis en termes des coefficients C_G des ondes planes existantes dans les régions interstitielles. Ces coefficients sont ainsi exprimés par l'expression suivante :

$$A_{lm} = \frac{4\pi i^l}{\Omega^2 U_l(R_\alpha)} \sum_G C_G j_l(|K + G|R_\alpha) Y_{lm}^*(K + G) \quad (\text{II-27})$$

j_l : La fonction de Bessel

Les coefficients A_{lm} sont déterminés à partir de ceux des ondes planes C_G et E_l les fonctions individuelles éthiques par G deviennent ainsi compatible avec les fonctions radial dans les sphères et on obtient alors des ondes planes augmentées APW. La méthode APW ainsi constitué représente quelques difficultés de calcul dont celles liées au problème de l'asymptote car les coefficients données par l'équation contiennent Le terme $U_l(R_0)$ qui apparaît au dénominateur de l'équation, il est donc possible de trouver des valeurs de l'énergie pour lesquelles les valeurs $U_l(R)$ s'annule à limite de la sphère. C'est si on appelle le problème de l'asymptote. Les calculs devient plus compliqué quand les bandes apparaissent près de l'asymptote donc afin de surmonter ce problème plusieurs modifications à la méthode APW ont été apportées notamment celle proposées Koelling et par Anderson [11]

La modification consiste à représenter la fonction d'ondes à l'intérieur des sphères par une combinaison linéaire des fonctions radiale et de leur dérivées par rapport à l'énergie \dot{U}_l donnant ainsi naissance à la méthode LAPW

II.5.2 Méthode des ondes planes augmentées linéarisées (LAPW)

Dans la méthode LAPW [15] les fonctions de base dans les sphères MT sont des combinaisons linéaires des fonctions radiales $U_l(r)Y_{lm}(r)$ et de leurs dérivées $\dot{U}_l(r)Y_{lm}$ par rapport à l'énergie. Les fonctions U_l sont définies comme dans la méthode APW et la fonction $\dot{U}_l(r)Y_{lm}$ doivent satisfaire la condition suivante :

$$\left\{-\frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} + V(r) - E_l\right\} r\dot{U}_l(r) = rU_l(r) \quad (\text{II. 28})$$

La fonction d'onde s'écrit comme suit :

$$\phi(r) = \begin{cases} \frac{1}{\Omega^{\frac{1}{2}}} \sum_G C_G e^{i(k+G)r} & r > R \\ \sum_{lm} [A_{lm} U_l^\alpha(r) + B_{lm} \dot{U}_l(r)] Y_{lm}(r) & r < R \end{cases} \quad (\text{II. 29})$$

Les coefficients B_{lm} correspondent à la fonction \dot{U}_l et son de même nature que les coefficients A_{lm} . Les fonctions LAPW [15] sont des ondes planes uniquement dans les zones interstitielles comme dans la méthode APW [13].

A l'intérieur des sphères, les fonctions LAPW sont mieux adapté que les fonctions APW. En effet, si E_l diffère un peu de l'énergie de bande E , Une combinaison linéaire reproduira mieux la fonction radiale que les fonctions APW constitué d'une seule fonction radiale. Par conséquence la fonction U_l peut être développée en fonction de sa dérivée \dot{U}_l et de l'énergie E_l

$$U_l(E, r) = U_l(E_l, r) + (E - E_l)\dot{U}_l(E_l, r) + O((E - E_l)^2) \quad (\text{II. 30})$$

$O((E - E_l)^2)$: est l'erreur quadratique énergétique

La méthode LAPW assure ainsi la continuité de la fonction d'onde à la surface de la sphère MT. Mais, avec cette procédure les calculs perdant en précision par rapport à la méthode APW [13] qui reproduit les fonctions d'ondes très correctement, tandis que la méthode LAPW entraîne une erreur sur la fonction de l'ordre de $(E-E_l)^2$ et une autre sur les énergies de bandes de l'ordre de $(E-E_l)^4$.

Malgré cet ordre d'erreur, Les fonctions LAPW forment une bonne base qui permet avec une seule E_l d'obtenir toutes les bandes de valence dans une grande région d'énergie. Lorsque cela n'est pas possible on peut généralement diviser en deux parties la fenêtre énergétique, ce qui est une grande simplification par rapport à la méthode APW.

En général si E_l est égale à zéro à la surface de la sphère, sa dérivée \dot{U}_l sera différente de zéro. Par conséquent le problème de la continuité à la surface de la sphère MT ne se posera plus.

Takeda et Kubler [16] en proposent une généralisation de la méthode LAPW dans laquelle N fonctions radiales et leur $(N-1)$ dérivé sont utilisés. Chaque fonction radiale possédant son propre paramètre E_{li} de sorte que l'erreur liée à la linéarisation soit évitée. On retrouve la méthode LAPW standard pour $N=2$ et E_{11} proche de E_{12} , tandis que pour $N>2$ les erreurs peuvent être diminuées. Malheureusement l'utilisation de dérivées d'ordre élevé pour assurer la convergence nécessite un temps de calcul beaucoup plus grand que dans la méthode LAPW [15] standard. Singh [17] a modifié cette approche en ajoutant des orbitales locales à la base sans augmenter l'énergie de coupure des ondes planes.

II.6 Le code WIEN2K

Différents codes sont utilisés pour décrire les solides avec des vitesses de calculs et des précisions différentes. Pour réaliser notre étude, nous avons utilisé les codes : WIEN2K [18] basé sur la méthode FP-LAPW. Il a été développé par P. Blaha [19], K. Schwarz [11], G. Madsen, D. Kvasnicka et J. Luitz (Vienna University of Technology, Austria) [20]. Ses applications sont nombreuses, telles que le gradient du champ électrique, les systèmes supraconducteurs à haute température, les minéraux, les surfaces des métaux de transition et les oxydes non ferromagnétiques.

II.7 Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons décrit la théorie de la DFT et nous avons donné un aperçu sur les différentes approximations telles que l'approximation de la densité locale (LDA), l'approximation du gradient généralisé (GGA). À la fin de ce chapitre, nous avons aussi donné une petite définition sur le code Wien2k utilisé dans notre travail.

Références

- [1] Soumia LARDJANE « Étude des propriétés structurales, électroniques et magnétiques du semi-conducteur magnétique dilué : ZnO dopé au cobalt » Thèse Doctorat Université de Technologie Belfort-Montbéliard 2013.
- [2] M. Born, J.R. Oppenheimer, *Ann. Phys.* 87, 457 (1927).
- [3] V. Fock. *Z. Phys.* (1930).
- [4] D. R. Hartree, *Proc. Cambridge Philos. Soc* (1928).
- [5] D. S. Sholl et J. A. Steckel « *Density Functional Theory* » John Wiley & Sons 2009.
- [6] P. Hohenberg and W. Kohn, *Phys. Rev* (1964).
- [7] W. Kohn, L. Sham, *Phys. Rev*, A1133, 140, (1965).
- [8] F. Varchon, Thèse Doctorat, Université J. Fourier, France, soutenue le 08/12/2008.
- [9] C. Frayret, « application de la Théorème de la Fonctionnelle de la Densité à la modélisation de la diffusion de l'ion oxygène dans des électrolytes solides modèles et des conducteurs mixtes », thèse de doctorat, Université de BORDEAUX 1, 2004.
- [10] C. Frayret, « application de la Théorème de la Fonctionnelle de la Densité à la modélisation de la diffusion de l'ion oxygène dans des électrolytes solides modèles et des conducteurs mixtes », thèse de doctorat, Université de BORDEAUX 1, 2004.
- [11] M. Born, J.R. Oppenheimer, *Ann. Phys.* 84 (1927) 457 - Elsevier
- [12] W. Kohn, L. J. Sham, *Phys. Rev. A* 1133 , 1 (1965) 40
- [13] J.C. Slater , *Advence in Quantum Chemistry* 1, 35 (1964)
- [14] J.C. Slater , *Phys. Rev.* 51, 846 (1937)
- [15] O. K. Andersen, *Phys. Rev.* 136 (1964)
- [16] T. Takeda and J. Kubler, *J. Phys.* F5 (1979)
- [17] D. Singh, *Phys. Rev. B* 43, (1991)
- [18] P. Blaha, K. Schwarz, G.K.H. Madsen, D. Kvasnicka and J. Luitz, *WIEN2K, an Augmented Plane Wave+ local Orbitals Program for Calculating Crystal Properties*, Austria, ISBN 3 (2001)
- [19] F. Tran, P. Blaha, and K. Schwarz, *J. Phys. Condens. Matter* 19, 196208 (2007)

[20] Peter Blaha Karlheinz Schwarz Georg Madsen Dieter Kvasnicka Joachim Luitz Vienna University of Technology Institute of Materials Chemistry Getreidemarkt 9/165-TC A-1060 Vienna, Austria User's Guide, WIEN2k 17.1 (Release 07/03/2017).

CHAPITRE III

Résultats et discussions

La structure anti-pérovskite cubique possède des propriétés électroniques et thermoélectriques intéressantes. Dans ce chapitre nous avons étudié les propriétés structurales et électroniques des nouveaux matériaux anti-pérovskites à base de calcium Ca_3SbX ($X = \text{P}, \text{As}$) basant sur la méthode FP-LAPW implémentée dans le code Wien2k [1]. Nous avons adopté comme des fonctionnelles d'échange et corrélation l'approximation du gradient généralisé (**GGA** : Generalized Gradient Approximation) dans le cadre de (**PBE** : Perdew-Burke-Ernzerhof) et (**WC** : Wu-Cohen), et l'approximation de la densité locale (**LDA** : Local Density Approximation) [2]. Ainsi nous avons utilisé le potentiel d'échange de Beck-Johnson modifié (**mBJ** : Modified Beck-Johnson) [3]. Pour calculer les structures des bandes et les diagrammes de la densité des états électroniques.

III.1 Structure des matériaux étudiés

Les anti-pérovskites à base de Calcium Ca_3SbAs et Ca_3SbP adoptent une structure pérovskite cubique idéal. Les deux composés cristallisent dans le groupe d'espace Pm-3m ($N^\circ 221$). Les atomes de Phosphore (P) ou l'Arséniure (As) occupent le centre du cube (0.5, 0.5, 0.5), l'Antimoine (Sb) occupe les sommets (0, 0, 0), et les atomes de Calcium (Ca) au centres des faces [(0.5, 0.5, 0), (0, 0.5, 0.5), (0.5, 0, 0.5)]. Figure III-1.

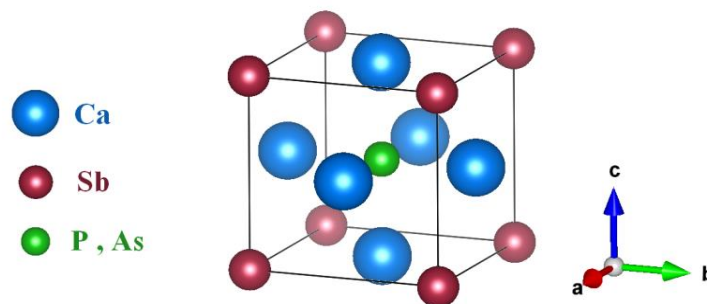


Figure [III-1] : la structure cristalline des composés Ca_3SbAs et Ca_3SbP

La configuration électronique de chaque élément est :

Sb: $[\text{Kr}] 5s^2 4d^{10} 5p^3$,

As: $[\text{Ar}] 4s^2 3d^{10} 4p^3$,

P: $[\text{Ne}] 3s^2 3p^3$,

Ca: $[\text{Ar}] 4s^2$,

III.2. Détails de calcul

III.2.1 Méthode de calculs

Dans ce travail, les calculs sont effectués par la méthode des ondes planes augmentées linéarisées à potentiel total dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) implémenté dans le code WIEN2k. Nous avons adopté des différents potentiels d'échange et de corrélation mentionné précédemment.

Dans la méthode FP-LAPW l'espace est divisé en sphères muffin-tin (MT) qui ne se chevauchent pas et en région interstitielle. Les fonctions de bases, les densités électroniques et les potentiels sont développés en harmoniques sphériques avec un rayon de coupure $l_{max} = 10$ autour des sites atomiques et en série de Fourier dans la région interstitielle.

Avant de lancer des calculs, il est nécessaire d'optimiser les paramètres d'entrée qui gouvernent la densité initiale de calcul. En général, il y a deux ajustements à effectuer :

- ✓ La qualité de l'échantillonnage de la zone de Brillouin par la définition du nombre de points K.
- ✓ Le produit entre le plus petit rayon R_{MT} des sphères MT et K_{max} est le maximum du vecteur d'onde ($R_{MT} * K_{max}$), ce produit détermine le nombre d'ondes planes dans la région interstitiel

On fixe la valeur $R_{MT} * K_{max}$ à 7.50, et on fait varier le nombre de points k de 35 à 220. Pour chacune de ces valeurs, on fait un calcul de minimisation de l'énergie totale, Après avoir tous les calculs ; on trace les courbes qui représentent la variation de ces différentes valeurs en fonction des valeurs du nombre de points k. Ces courbes montrent que la convergence est atteinte à 84 points k pour les deux composés Ca_3SbAs et Ca_3SbP .

Après la détermination de la valeur du nombre de points k à 84 (13 13 13) et on a fait varier $R_{MT} * K_{max}$ de 5.00 à 8.50 avec un pas de 0.50 pour chacune de ces valeurs on calcule l'énergie totale et on trace les courbes qui représentent la variation de ces différentes valeurs en fonction du $R_{MT} * K_{max}$, Ces courbes montrent que la convergence est atteinte à 8.00.

Le choix particulier des rayons Muffin-Tin R_{MT} est effectué de telle façon que la région interstitielle entre les différentes sphères soit la plus petites, afin d'assurer un nombre d'onde plane minime ce qui conduit à une convergence rapide. Tableau III.1

Tableau III.1 : paramètres des rayons R_{MT} utilisés dans les calculs

Composé	R_{MT} (a.u)			
	Ca	Sb	As	P
Ca_3SbAs	2.3	2.5	2.4	/
Ca_3SbP	2.3	2.5	/	2.2

III.2.2.1 Etude de Convergence pour Ca_3SbAs Tableau III.2 : Variation de l'énergie totale en fonction de RK_{max} ($N_{kpt} = 84$)

RK_{max}	ENERGIE (Ry)	$\Delta E/E$
5,00	-21571.64430594	
		$1.214928247 \times 10^{-5}$
5,50	-21571.90638988	
		$-3.926495809 \times 10^{-5}$
6,00	-21571.05936497	
		$3.775892442 \times 10^{-6}$
6,50	-21571.14081187	
		$1.89141596 \times 10^{-6}$
7,00	-21571.18161138	
		$9.336530731 \times 10^{-7}$
7,50	-21571.20175787	
		$4.288124559 \times 10^{-7}$
8,00	-21571.21100063	
		$1.928496272 \times 10^{-7}$
8,50	-21571.21516173	

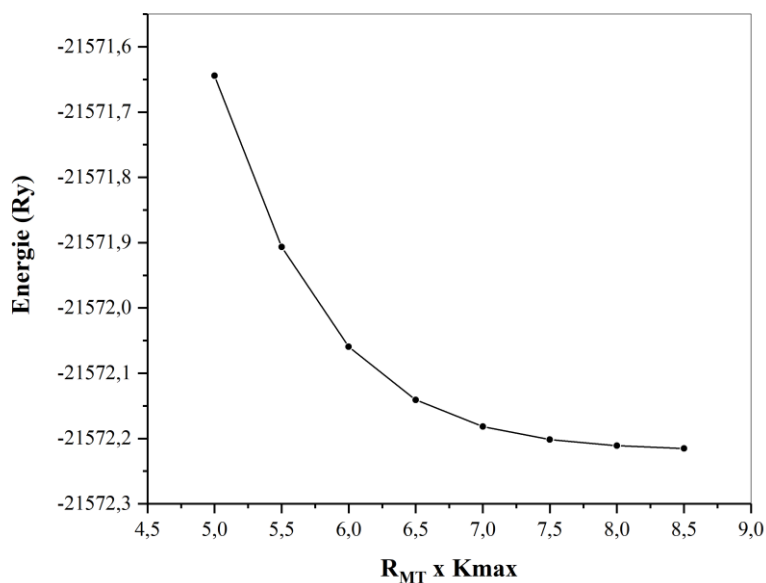


Figure [III.2] : Variation de l'énergie totale en fonction de RKmax

Tableau III.3 : Variation de l'énergie totale en fonction de Nkpt (RKmax = 7.5)

NKpt	ENERGIE (Ry)	$\Delta E/E$
(35) – 9x9x9	-21572.18207900	
		$4.172039699 \times 10^{-9}$
(56) – 11x11x11	-21572.18216866	
		$-1.854239859 \times 10^{-9}$
(84) – 13x13x13	-21572.182120704	
		$9.271199311 \times 10^{-10}$
(120) – 15x15x15	-21572.18214603	
		$2.317799826 \times 10^{-9}$
(165) – 17x17x17	-21572.18219831	
		$-4.63559964 \times 10^{-10}$
(220) – 19x19x19	-21572.18218842	

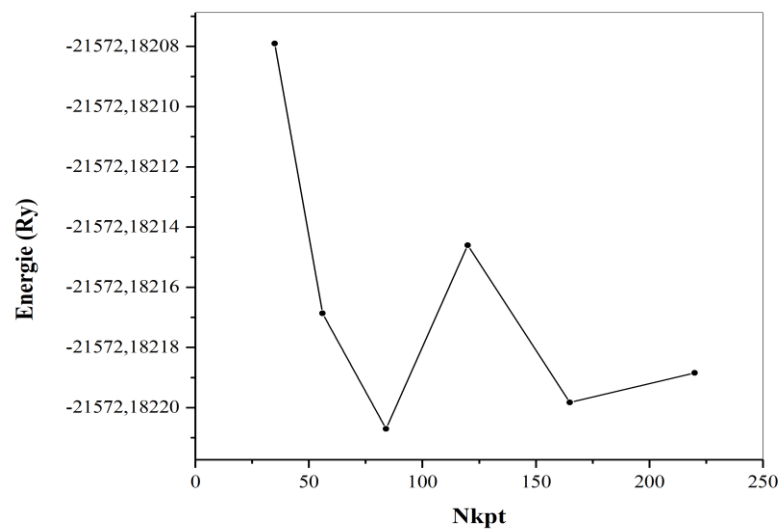


Figure [III.3] : Variation de l'énergie totale en fonction de Nkpt

III.2.2.2 Etude de Convergence pour Ca₃SbP

Tableau III.4 : Variation de l'énergie totale en fonction de RKmax (Nkpt = 84)

RKmax	ENERGIE (Ry)	$\Delta E/E$
5,50	-17734.03996050	
		$6.290162887 \times 10^{-6}$
6,00	-17734.15151911	$3.083316389 \times 10^{-6}$
6,50	-17734.20619887	$1.405757875 \times 10^{-6}$
7,00	-17734.23112184	$6.213971119 \times 10^{-7}$
7,50	-17734.24214383	$2.757377486 \times 10^{-7}$
8,00	-17734.24703373	$1.223621164 \times 10^{-7}$
8,50	-17734.24920003	

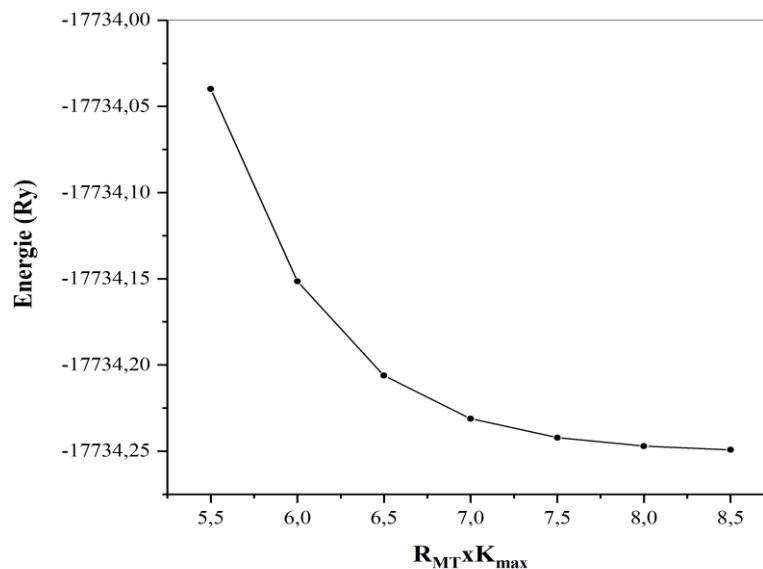


Figure [III.4] : Variation de l'énergie totale en fonction de RK_{max}

Tableau III.5 : Variation de l'énergie totale en fonction de $Nkpt$ ($RK_{max} = 7.5$)

NKpt	ENERGIE (Ry)	$\Delta E/E$
(35) – 9x9x9	-17734.23102597	
(56) – 11x11x11	-17734.23103542	$5.6388123 \times 10^{-10}$
(84) – 13x13x13	-17734.23110737	$3.947168608 \times 10^{-9}$
(120) – 15x15x15	-17734.23109267	$-5.638812274 \times 10^{-10}$
(165) – 17x17x17	-17734.23107019	$-1.127762455 \times 10^{-9}$
(220) – 19x19x19	-17734.23104537	$-1.691643685 \times 10^{-9}$

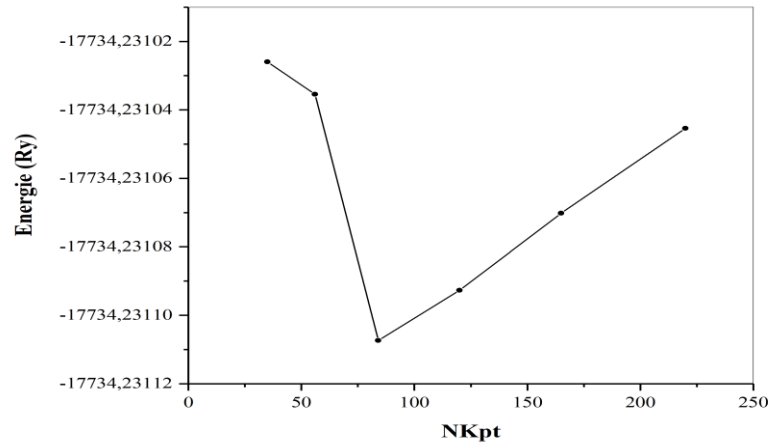


Figure [III.5] : Variation de l'énergie totale en fonction de $Nkpt$

III.3. Propriétés structurales

Une structure optimisée correspond à une énergie minimale, c.-à-d. pour atteindre cette structure, on doit calculer la variation de l'énergie en fonction du volume de la maille. Nous avons effectué une optimisation structurale sur les anti-pérovskites Ca_3SbAs et Ca_3SbP pour l'état non magnétique. Il faut citer que les paramètres de réseau à l'équilibre sont calculés l'énergie totale en fonction du volume, en utilisant l'équation de Murnaghan [4] donnée par :

$$E(v) = E_0 + \frac{BV}{B'(B'-1)} \left[B' \left(1 - \frac{v_0}{v} \right) + \frac{v_0^{B'}}{v} - 1 \right] \quad (\text{III.1})$$

Où E_0 , v_0 sont respectivement le volume et l'énergie d'équilibre.

$B = V_0 \frac{d^2E}{dv^2} |_{v=v_0}$ est le module compression à l'équilibre et B' est son dérivé par rapport à la pression.

Dans les figures III.7 et III.8, Ci-dessous nous représentons la variation de l'énergie totale en fonction du volume pour les composés Ca_3SbAs et Ca_3SbP , par l'utilisation de la GGA-PBE, GGA-WC et LDA comme potentiel d'échange et de corrélation.

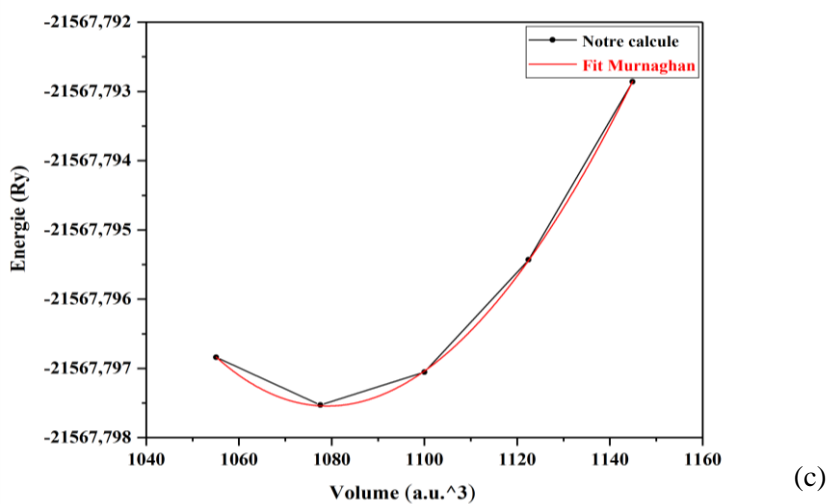
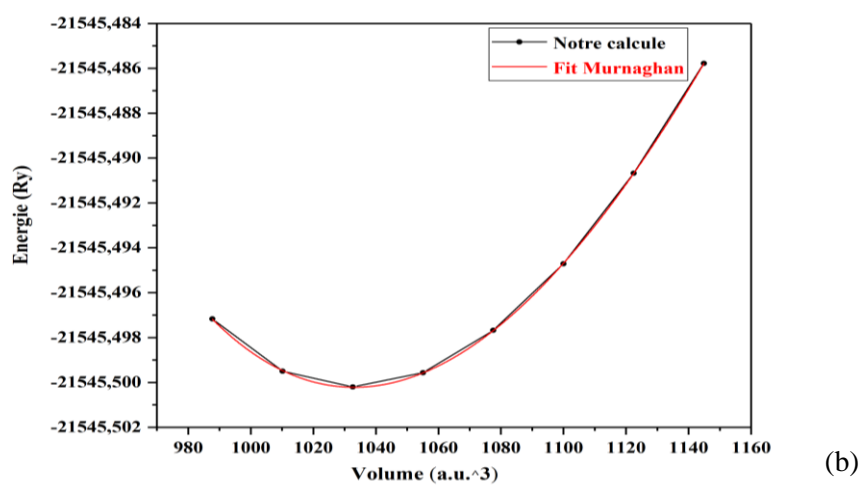
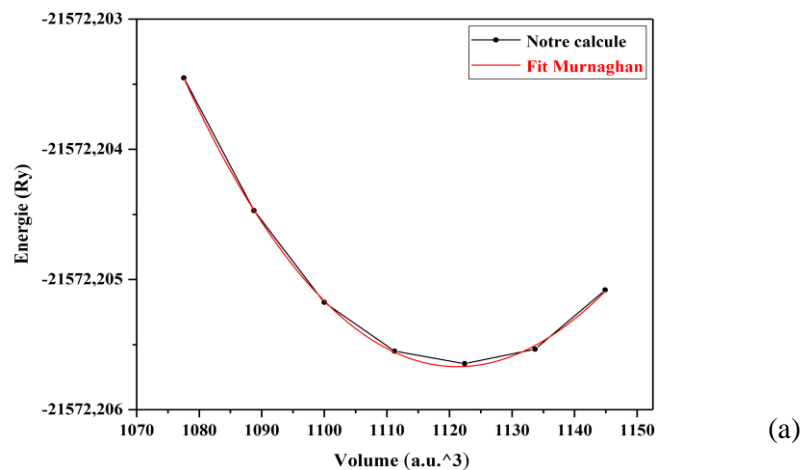


Figure [III.6] : Variation de l'énergie totale en fonction du volume du composé Ca_3SbAs obtenue par l'approximation ((a)GGA-PBE,(b) LDA et (c)GGA-WC).

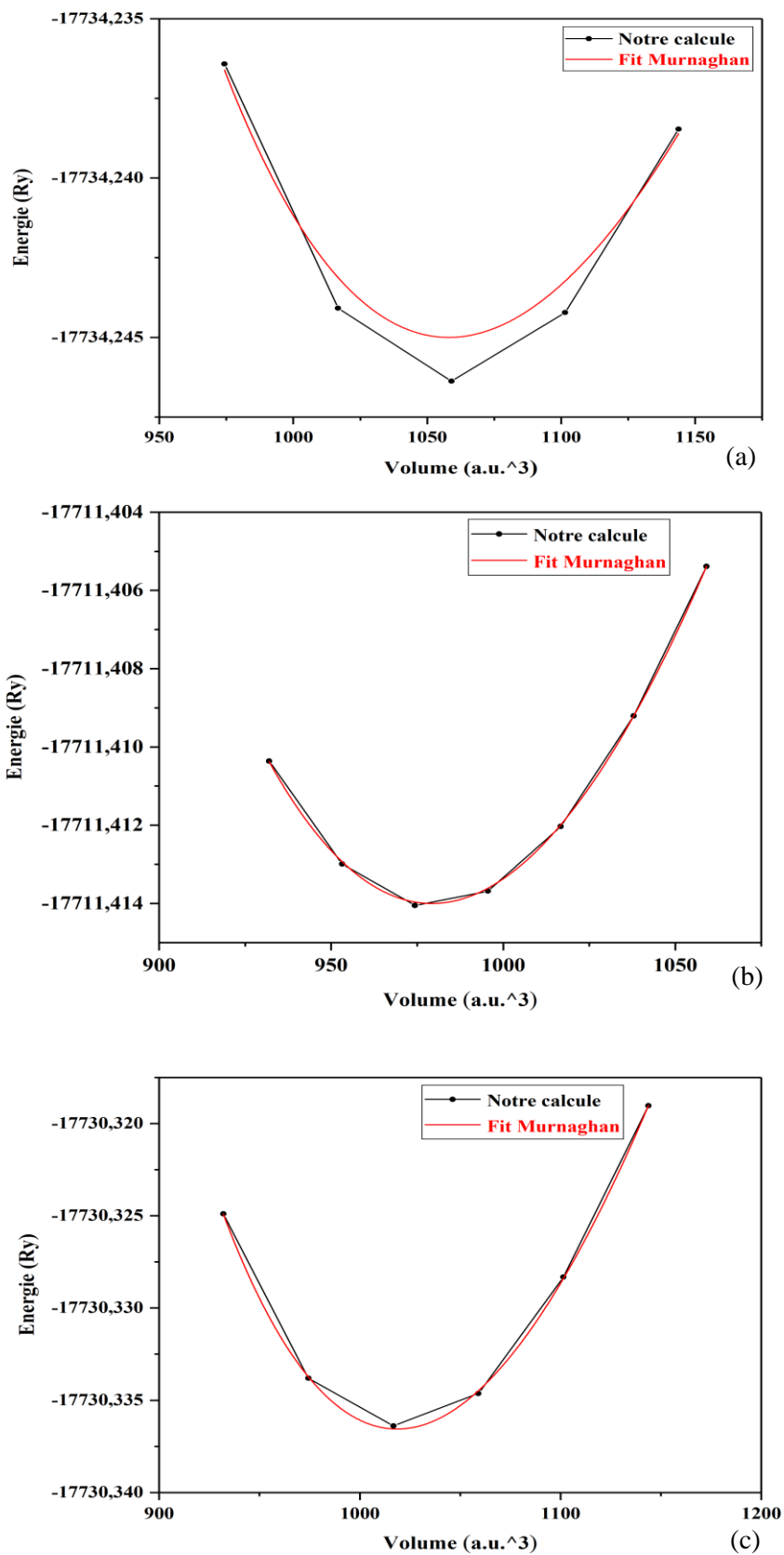


Figure [III.7] : Variation de l'énergie totale en fonction du volume du composé Ca₃SbP obtenue par l'approximation ((a)GGA-PBE, (b)LDA et (c)GGA-WC).

Les résultats de paramètre de maille calculer (a), le module de compressibilité (B) et sa première dérivé (B'), sont consignés dans le tableau III.6

Tableau III.6 : Paramètre du réseau a , module de compressibilité B , en utilisant l'approximation GGA-PBE, GGA-WC et LDA pour les matériaux étudiés

<i>Composé</i>	<i>Fonctionnelle</i>	<i>a (Å)</i>	<i>B (Gpa)</i>	<i>B' (Gpa)</i>
Ca₃SbP	<i>GGA-PBE</i>	5.392	38.20	3.93
	<i>GGA-WC</i>	5.324	40.24	3.85
	<i>LDA</i>	5.2546	44.53	3.96
	Autre cal.	5.394 [5]	/	/
Ca₃SbAs	<i>GGA-PBE</i>	5.497	35.65	4.33
	<i>GGA-WC</i>	5.427	37.53	3.48
	<i>LDA</i>	5.349	41.59	3.96
	Autre cal.	5.4995 [5]	/	/

D'après ces résultats, nous constatons que les paramètres de maille calculés sont en bon accord avec les données disponibles pour les composés étudiés, particulièrement l'approximation GGA-PBE donne des valeurs très proches de résultats théoriques précédentes des deux matériaux.

III.4. Propriétés électroniques

L'importance des propriétés électroniques d'un matériau réside dans le fait qu'elles nous permettent d'analyser et de comprendre la nature des liaisons qui se forment entre les différents éléments du matériau. Ces propriétés comprennent les structures de bandes et les densités d'états.

III.4.1. Structure des bandes

La théorie de bandes d'énergie des solides est une approche qui permet l'étude des propriétés électroniques des structures périodiques ce qui permet la classification suivant le degré de remplissage des bandes d'énergies dans leur état fondamentale, qui donner les énergies possibles d'un électron en fonction du vecteur d'onde. Ces bandes es sont donc représentées dans l'espace réciproque, et pour simplifier, seules les directions entre les points de hautes symétries dans la première zone de Brillouin sont traité par GGA-WC et TB- mBJ.

la maille élémentaire qui correspond à la première zone de Brillouin est représentée sur la figure III-2 Les points de haute symétrie sont : $\Gamma : \pi/a (0.0.0)$, $X : \pi/a (1.0.0)$, $M : \pi/a(1.1.0)$ et $R : \pi/a (1.1.1)$.

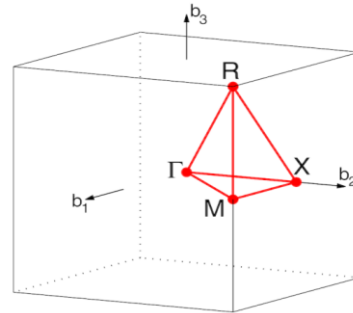
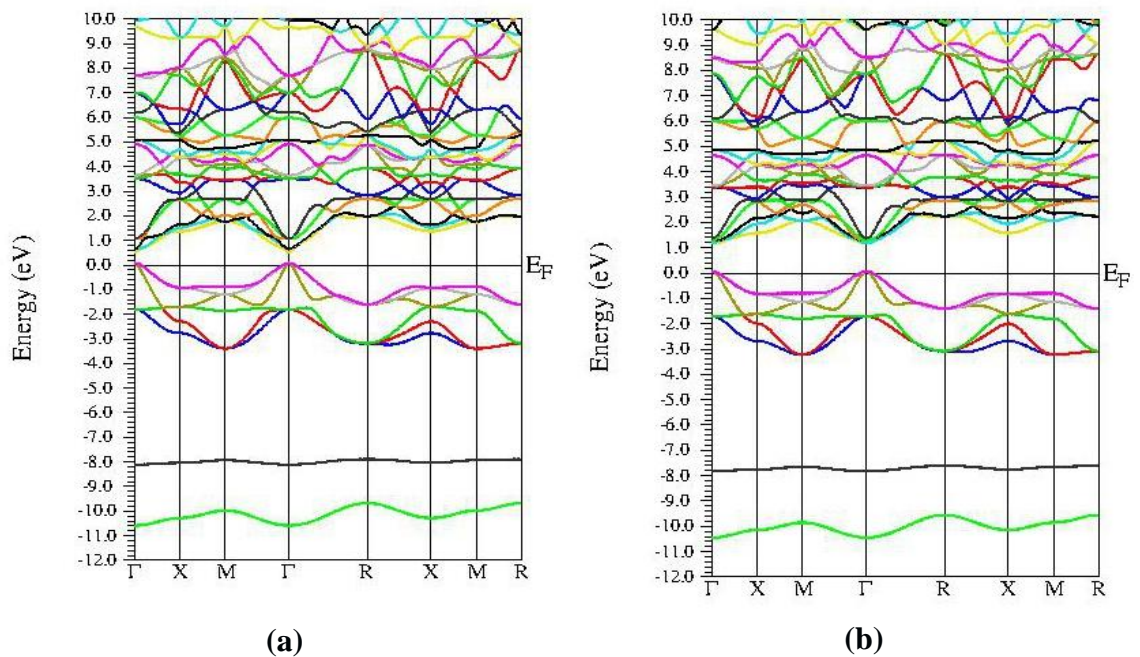


Figure [III.8] : La première zone de Brillouin d'un réseau cubique simple.

Les résultats obtenus illustrent comme suivant :

La structure des bandes du Ca_3SbAs et Ca_3SbP montre un gap d'énergie directe dans le point Γ dans les deux matériaux avec :

- Le gap est de **0.64 (eV)** et **0.69 (eV)** pour Ca_3SbAs et Ca_3SbP respectivement par l'approximation WC-GGA.
 - ce qui indique que ses matériaux sont des semi-conducteurs à faible gap.
- D'autre part, le gap est de **1.13 (eV)** et **1.29 (eV)** pour Ca_3SbAs et Ca_3SbP respectivement par l'approximation TB-mBJ.
 - ce qui indique que ces matériaux sont des semi-conducteurs.



Figure[III.9] : La structure des bandes du composé Ca_3SbAs en utilisant : (a) GGA-WC, (b) TB-mBJ

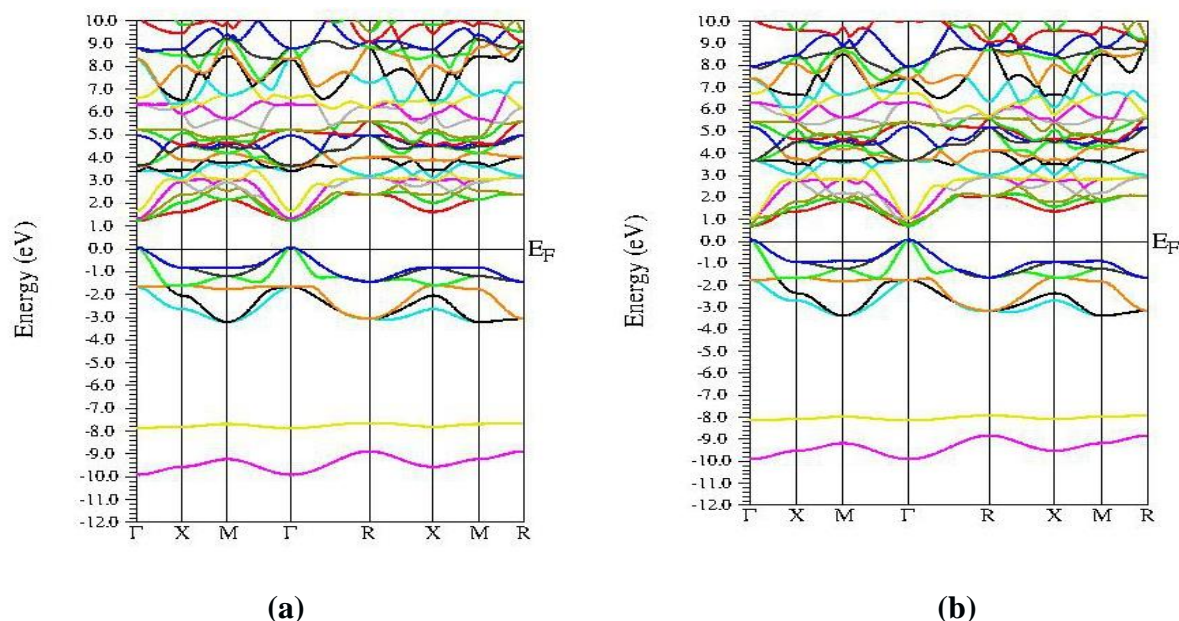


Figure [III.10] : La structure des bandes du composé Ca_3SbP en utilisant : (a) GGA-WC, (b) TB-mBJ

III.4.2. La densité d'états (DOS)

Afin de mieux comprendre la structure électronique des matériaux étudiés, nous avons complété les spectres de la structure de bandes électroniques par les diagrammes des densités d'états électroniques correspondantes. L'analyse des courbes des densités d'états partielles d'un matériau permet de connaître les états électroniques contribuant aux différents pics et sous-bande de la densité d'états totale du matériau.

Nous avons tracé les densités d'états totale et partielles (TDOS et PDOS), les résultats sont représentés sur les figures III-11 et III-12 pour les composés Ca_3SbAs et Ca_3SbP , respectivement.

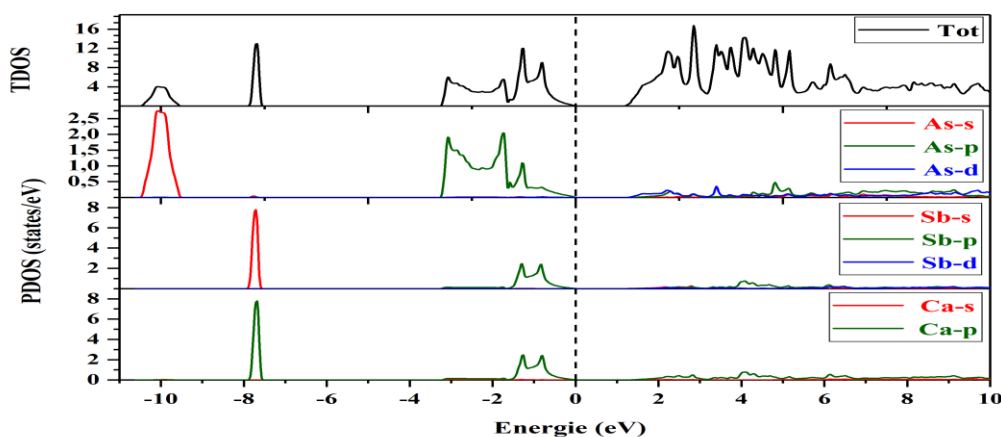


Figure [III.11] : DOS total et Partielle du composé Ca_3SbAs en utilisant TB-mBJ

A partir de la figure III-11, il ressort clairement l'existence de cinq régions. Les détails ces régions sont regroupées dans le tableau III.7

Tableau III.7 : Localisation des gammes énergétiques et contributions des états pour Ca_3SbAs .

Régions	Intervalle et contribution des états (mBJ)	
BV ₁	De -10.5 à -9.45 eV	Cette région compose par les états s-As
BV ₂	De -7.87 à -7.5 eV	Cette région compose par les états s-Sb,s-Ca
BV ₃	De -3.2 à -1.6 eV	Cette région compose par les états p-As
BV ₄	De -1.6 à 0 eV	Cette région compose par les états p-As , p-Sb, p-Ca
BC ₁	De 1.2 à 10 eV	Cette région compose par les états p-Ca,p-As

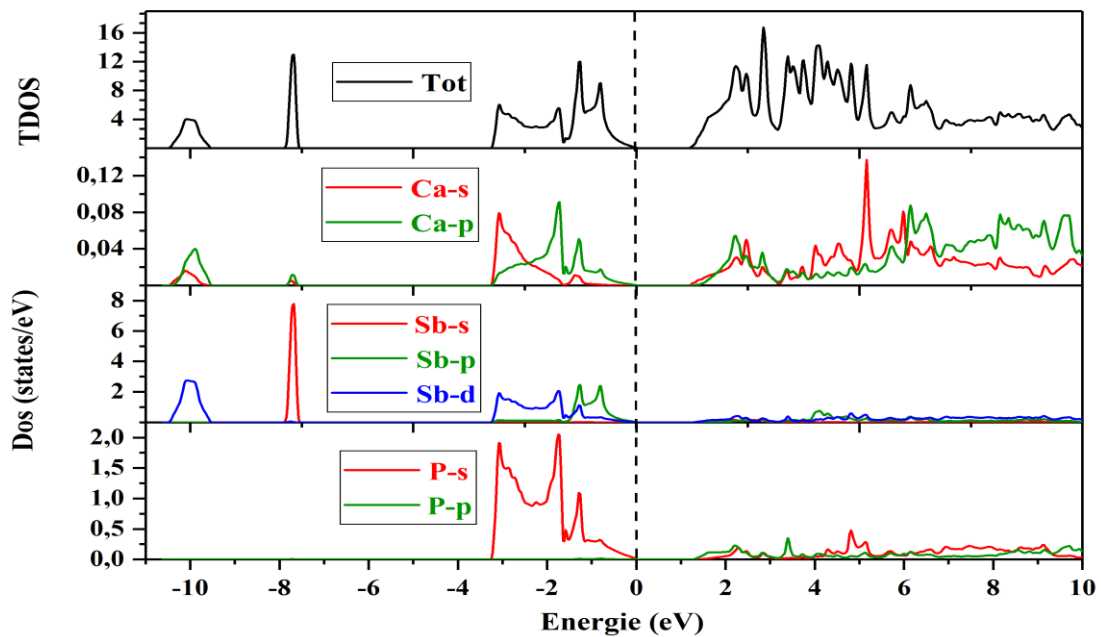


Figure [III.12] : DOS total et Partielle du composé Ca_3SbP en utilisant TB-mBJ.

D'après la figure III-12, le diagramme de DOS est constitué de cinq régions nous avons les présenté dans le tableau III.8

Tableau III.8 : Localisation des gammes énergétiques et contributions des états pour Ca_3SbP .

Régions	Intervalle et contribution des états (mBJ)	
BV ₁	De -10.5 à -9.56 eV	Cette région compose par les états d-Sb, p-Ca
BV ₂	De -8.3 à -7.6eV	Cette région Compose par les états s-Sb (localisé)
BV ₃	De -3.2 à -1.6 eV	Cette région due à les états s-Ca, d-Sb, s-P
BV ₅	De -1.6 à 0 eV	Cette région compose par les états p-Ca, p-Sb, s-P
BC ₁	De 1.2 à 10 eV	Cette région compose par les états (s-p)-Ca et (s-p)-P minoritaire

Références

- [1] Blaha P, Schwarz K, Madsen G K H, Kvasnicka D and Luitz J 2001 WIEN2K: An Augmented Plane Wave Plus Local Orbitals Program for Calculating Crystal Properties edn Schwarz K (Vienna: Vienna Technological University)
- [2] Perdew, John P., Kieron Burke, and Matthias Ernzerhof. "Generalized gradient approximation made simple." *Physical review letters* 77.18 (1996): 3865.
- [3] Tran, Fabien, and Peter Blaha. "Accurate band gaps of semiconductors and insulators with a semilocal exchange-correlation potential." *Physical review letters* 102.22 (2009): 226401.
- [4] Murnaghan F D 1944 *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* 30 244.
- [5] Goh, Wen Fong; Pickett, Warren E. Topological nature of the class of anti-pérovskite alkaline earth-pnictide compounds. 2016..

CONCLUSION

Conclusion générale

Dans la présente thèse, nous avons effectué une série de calcul de premier principe basé sur la méthode des ondes planes augmentées linéarisées avec potentiel total (FP-LAPW) implémentée dans le code Wien2k, avec l'approximation du gradient généralisée GGA-WC et TB-mBJ comme potentiel d'échange-corrélation pour déterminer les propriétés structurales, électroniques des anti-pérovskites . Les résultats obtenus sont résumés comme-suit :

L'optimisation structurale montre que les paramètres de maille obtenus sont en bon accord avec les données disponibles particulièrement l'approximation GGA-PBE.

Les calculs effectués par TB-mBJ sur la structure électroniques indiquent que le Ca_3SbAs et Ca_3SbP sont des semi-conducteurs à un gap très intéressant de 1,13 eV et 1.29 respectivement.

Résumé

Dans cette thèse nous avons étudié les propriétés structurales, électronique des deux nouveaux matériaux anti-pérovskites Ca_3SbAs et Ca_3SbP en utilisant la méthode des ondes planes augmentées linéarisées avec un potentiel total (FP-LAPW) basée sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT). L'approximation du gradient généralisée (GGA) et l'approximation de la densité locale (LDA) sont utilisées pour traiter le potentiel d'échange et de corrélation.

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

Il s'avère que les deux matériaux étudiés sont des semi-conducteurs avec des gaps direct très intéressants dans la direction Γ - Γ .

Mots clés : Anti-pérovskite, DFT, Propriétés électroniques.

Abstract

In this thesis we have studied the structural, Electronic Properties of the two new anti-perovskite materials using the method of linearized augmented plane waves with a total potential (FP-LAPW) based on the density functional theory (DFT). The generalized gradient approximation (GGA) and the local density approximation (LDA) are used to deal with the exchange and correlation potential.

Structural properties such as lattice parameters, bulk modulus and its derivative are in good agreement with the available data. It turns out that the two materials interesting semiconductors with gaps directly in the same direction Γ - Γ .

Key words: Anti-perovskite, DFT, Electronic Properties

ملخص.

درسنا في هذه الأطروحة الخصائص البنيوية، الإلكترونية للمادتين الجدينتين مضادة البيروفسكايت Ca_3SbAs و Ca_3SbP باستخدام طريقة الامواج المستوية المتزايدة خطيا ذات الكمون الكلي (FP-LAPW) بناءً على نظرية الكثافة الوظيفية (DFT). تم استخدام تقريب التدرج المعمم (GGA) وتقريب الكثافة المحلية (LDA) لحساب كمون التبادل والترابط.

تتوافق الخصائص البنيوية مثل ثابت الشبكة ومعامل الانضغاط ومشتقته بشكل جيد مع البيانات المتاحة. لقد اتضح لنا أن المادتين المدروستين عبارة عن أنصاف نواقل مع فجوات مباشرة في نفس الاتجاه (Γ - Γ) مثيرة للاهتمام.

الكلمات المفتاحية: مضادة البيروفسكايت ، نظرية دالية الكثافة ، الخصائص الإلكترونية .