

الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية
REPUBLICUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
وزارة التعليم العالي والبحث العلمي
MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE
جامعة عمار تليجي بالأغواط
UNIVERSITE AMAR TELIDJI LAGHOUAT

كلية العلوم
FACULTE DES SCIENCES
DEPARTEMENT Sciences de la Matière



Mémoire de Master

Domaine : Sciences de la matière
Filière : Physique
Option : Physique des matériaux

Présenter Par :

Melle.BOUYAHIA Afaf

THEME

**Etude théorique basé sur le premier principe
des propriétés Structurales et électroniques des
matériaux fluoro-pérovskites $RbMF_3$ (M=Pd, Cd)**

Soutenu publiquement devant le jury composé de :

| | | |
|-------------------------|------------|------------|
| Mr.GUIBADJ Abdenacer | Professeur | Président |
| Mr.LOKBAICHI Ahmed | MAA | Examineur |
| Mr. MEBARKI Hanifi | MAA | Examineur |
| Mr.CHERIET Abderrahmane | MAA | Rapporteur |

Année Universitaire 2017- 2018

Remerciements

Ce mémoire a été proposé et dirigé par Mr CHERIET Abderrahmane, Maître Assistant classe (A) au département des sciences de la matière, université Amar Telidji Laghouat, à qui j'exprime toute ma reconnaissance et ma gratitude. Ses compétences scientifiques et sa disponibilité, ses conseils et ses qualités humaines.

Je tien à remercier vivement Mr GUIBADJ Abdenacer, Professeur au département des sciences de la matière université Amar Telidji Laghouat., d'avoir accepté de présider le jury d'examen.

Mes remerciements vont également à Mr MEBARKI Hanifi et Mr LOKBAICHI Ahmed, Maîtres Assistants classe (A) au département des sciences de la matière université Amar Telidji Laghouat, qui m'ont fait l'honneur d'accepter de juger ce travail. Je leur exprime toute ma reconnaissance.

Ce travail a été réalisé dans le laboratoire des physico-chimies des matériaux à université Amar Telidji Laghouat. C'est grâce de soutien des responsables du laboratoire et particulièrement de l'aide précieux de Mr KHENCHOUL Salah Maitre de conférence classe (B) au département des sciences de la matière université Amar Telidji Laghouat

Je tiens à remercier tous les enseignants qui m'ont aidé de près ou de loin à la réalisation de ce manuscrit.

Je remercie dieu de m'avoir donné la force et la volonté pour mener à terme ce mémoire de recherche, et enfin une pensée bien particulière pour toute ma famille pour leur patience et leur tolérance.

Dédicaces

Aucune dédicace ne saurait exprimer l'amour, L'estime, le dévouement et le respect que j'ai toujours eu Pour vous. Rien au monde ne vaut les efforts fournis jour et Nuit pour mon éducation et mon bien être. Ce travail est le fruit de tes sacrifices que tu as consentis pour mon éducation et ma formation. À toi mon père Bouyahia cheikh

Ma mère Bellakehal Massaouda, qui a œuvré pour ma réussite, de par son amour, son soutien, tous les sacrifices consentis et ses précieux conseils, pour toute son assistance et sa présence dans ma vie, reçois à travers ce travail aussi modeste soit-il, l'expression de mes sentiments et de mon éternelle gratitude.

A tous mes frères et mes sœurs.

Et A toute ma famille Bouyahia et Bellakehal.

Mes amies de par le monde qui n'ont cessé de m'encourager.

À tous les étudiants de la promotion 2017/2018

À toutes mes copines des deux options : Sciences de la matière physique et chimie.

Afaf....

Sommaire

| | |
|-----------------------------|----|
| Liste des figures | |
| Liste des tableaux | |
| Liste des symboles | |
| Introduction générale | 01 |
| Référence..... | 02 |

Chapitre I : Généralités sur les pérovskites

| | | |
|-------|--|----|
| I.1 | Introduction..... | 03 |
| I.2 | Historique..... | 03 |
| I.3 | Structure pérovskite idéale..... | 03 |
| I.4 | Critères de Stabilité..... | 04 |
| I.4.1 | Le facteur de tolérance..... | 04 |
| I.5 | Propriétés et application des matériaux pérovskites..... | 05 |
| | Référence | 06 |

Chapitre II : théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)

| | | |
|--------|---|----|
| II.1 | Introduction | 07 |
| II.2 | L'équation de Schrödinger..... | 07 |
| II.3 | Approximation de Born-Oppenheimer | 08 |
| II.4 | L'approximation de Hartree et Hartree-Fock | 09 |
| II.5 | La Théorie de la Fonctionnelle de la Densité(DFT)..... | 10 |
| II.5.1 | L'approximation de Tomas-Fermi..... | 10 |
| II.5.2 | Théorèmes de Hohenberg et Kohn..... | 11 |
| II.6 | Equation de Kohn et Sham..... | 12 |
| II.7 | Résolution des équations de Kohn et Sham..... | 13 |
| II.8 | Approximations pour le terme d'échange et de corrélation..... | 14 |
| II.8.1 | Approximation de la densité locale (LDA) | 14 |
| II.8.2 | Approximations de gradient généralisé (GGA)..... | 15 |
| II.9 | Méthode des Ondes Planes Augmentées(APW) | 15 |
| II.10 | La méthode des ondes planes augmentées linéarisées (LAPW) | 16 |

| | |
|-------------------------------------|----|
| II.11 Le code de calcul WIEN2k..... | 17 |
| Référence | 18 |

CHAPITRE III : Résultats Et Discussions

| | |
|---|----|
| III.1. Introduction..... | 19 |
| III.2. Structure des matériaux étudiés..... | 19 |
| III.3. Détails de calcul..... | 20 |
| III. 3.1 Méthode de calculs..... | 20 |
| III.3.2.1 Etude de Convergence pour (RbPdF ₃) | 21 |
| III.3.2.2 Etude de Convergence pour (RbCdF ₃) | 23 |
| III.4. Propriétés structurales..... | 25 |
| III.5. Propriétés électroniques..... | 28 |
| III.5.1. Structure des bandes..... | 28 |
| III.5.2.La densité d'états (DOS)..... | 30 |
| III.5.2.1 Identification des bandes du RbPdF ₃ | 33 |
| III.5.2.2 Identification des bandes du RbCdF ₃ | 33 |
| Référence | 34 |
| Conclusion et perspective..... | 35 |

Liste des Figures

| | |
|---|-----------|
| Figure.I.1 : Présentation schématique de la structure de la pérovskite classique de formule générale ABX_3 | 03 |
| Figure.I.2 : Maille élémentaire de la structure pérovskite ABX_3 | 04 |
| Figure.II.1 : Schéma de cycle auto-cohérent (SCF) pour la résolution des équations de Kohn-Sham..... | 14 |
| Figure.II.2 : Répartition de la maille élémentaire en sphères atomiques (a) et en région(b)..... | 16 |
| Figure.III.1 la structure cristalline des composés $RbPdF_3$ et $RbCdF_3$ | 19 |
| Figure.III.2 : La première zone de Brillouin d'un réseau cubique simple..... | 20 |
| Figure.III.3 : Convergence de l'énergie totale en fonction de RK_{max} | 22 |
| Figure.III.4 : Convergence de l'énergie totale en fonction de N_{kpt} | 23 |
| Figure.III.5 : Convergence de l'énergie totale en fonction de RK_{max} | 24 |
| Figure.III.6 : Convergence de l'énergie totale en fonction de N_{kpt} | 25 |
| Figure.III.7 : Convergence de l'énergie totale en fonction du volume du composé $RbPdF_3$ obtenue par l'approximation (GGA-PBE, GGA-WC et LDA) | 26 |
| Figure.III.8 : Convergence de l'énergie totale en fonction du volume du composé $RbCdF_3$ obtenue par l'approximation (GGA-PBE, GGA-WC et LDA) | 27 |
| Figure.III.9 : La structure des bandes du composé $RbPdF_3$ en utilisant : (a) GGA-WC, (b) mBJ..... | 29 |
| Figure.III.10 : La structure des bandes du composé $RbCdF_3$ en utilisant : (a) GGA-WC, (b) mBJ..... | 30 |
| Figure.III.11 : Densité d'état total et Partielle du composé $RbPdF_3$ en utilisant : (a) GGA-WC, (b) mBJ..... | 31 |
| Figure.III.12 : Densité d'état total et Partielle du composé $RbCdF_3$ en utilisant : (a) GGA-WC, (b) mBJ | 32 |

Liste des tableaux

| | |
|---|-----------|
| Tableau III.1 : paramètres des rayons R_{MT} utilisés dans les calculs..... | 21 |
| Tableau III.2 : Variation de l'énergie totale en fonction de RKmax (Nkpt = 120).. | 21 |
| Tableau III.3 : Variation de l'énergie totale en fonction de Nkpt (RKmax = 7)..... | 22 |
| Tableau III.4 : Variation de l'énergie totale en fonction de RKmax (Nkpt = 120).. | 23 |
| Tableau III.5 : Variation de l'énergie totale en fonction de Nkpt (RKmax = 7)..... | 24 |
| 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 | 28 |
| Tableau III.7 : Localisation des gammes énergétiques et contributions des états pour RbPdF ₃ | 33 |
| Tableau III.8 : Localisation des gammes énergétiques et contributions des états pour RbCdF ₃ | 33 |

Liste des symboles

| | |
|----------------|---|
| DFT | Théorie de la fonctionnelle de la densité (DensityFunctionalTheory). |
| LDA | Approximation de la densité locale (Local Density Approximation). |
| GGA | Approximation du gradient généralisé (Generalized Gradient Approximation). |
| PBE | Perdew-Burke-Ernzerhof |
| mBJ | Beck-Johnson modifié (modified Beck-Johnson). |
| APW | Onde plane augmentée (Augmented Plane Wave). |
| FP-LAPW | Des ondes planes augmentées linéarisées à potentiel total (Full-Potential Linearized Augmented Plane Wave). |
| EF | Energie de Fermi. |
| DOS | Densité d'états (Density of states). |
| TDOS | Densité d'états totale (Total density of states). |
| PDOS | Densité d'états partielle (Partial density of states). |

INTRODUCTION GENERALE

Introduction

Les pérovskites, dont le premier représentant, BaTiO₃ fut découvert en 1945, ont récemment attiré un vif intérêt motivé par les perspectives d'applications : mémoires non volatiles, mémoires à accès aléatoire[1], doubleurs de fréquences (utilisant les propriétés optiques non linéaires de ces matériaux), condensateurs diélectrique de haut niveau[2], sonar piézoélectrique, capteurs ultrasoniques[3], technologie de puissance, radio communication, médecine et dispositifs piézoélectriques de surveillance de sécurité .

Les fluorures ternaires pérovskites (appelés aussi les fluoro-pérovskites) de structure AMF₃ où A est un métal alcalin et M est un alcalin terreux ou bien métal de transition forment actuellement une nouvelle classe des matériaux émergents. Plusieurs études théoriques et expérimentales ont été rapportées dans la littérature concernant les propriétés physiques recherchées pour des applications technologiques ciblées comme la ferroélectricité, l'antiferromagnétisme, la semi-conductivité et les propriétés optiques. Une partie de ces matériaux est actuellement utilisée dans plusieurs domaines technologiques.

L'objectif de ce mémoire a pour but d'étudier les propriétés structurales et électroniques des composés de type pérovskite RbPdF₃ et RbCdF₃. Ces composés cristallisent dans la structure pérovskite cubique idéale dans les conditions ambiantes. Cette étude est basée sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT).

Le présent travail est composé de trois chapitres :

➤ Le Chapitre I : présenter les généralités sur les pérovskites cubiques. Au cours de ces généralités, nous présenterons leurs principales caractéristiques structurales et les applications des matériaux pérovskites.

➤ Le Chapitre II : présente les concepts de base de la DFT ainsi que les différentes formes des fonctionnelles d'échange-corrélation, en particulier l'approximation de la densité locale (LDA) et l'approximation du gradient généralisée (GGA). En mettant l'accent sur le code Wien2k et la méthode des ondes planes augmentées linéarisées à potentiel total (full potentiel linearized augmented plane wave (FP-LAPW)).

➤ Le Chapitre III : Dans cette partie nous présentons nos résultats de calcul et la discussion de ces derniers.

Enfin nous terminerons notre mémoire par une conclusion générale.

Référence :

- [1] S. Nirpendra, J. R. Yul, Journal of the Korean Physical Society, 53, 806 (2008).
- [2] H. Bali, and B. Raveau, Mat. Chem.and Phys., 8, 469 (1983).
- [3] M. Ghedira, J. Marcus, J. Mercier, and C. Schlenker, J. Chim. Sol. 47, 113 (1983).

Chapitre I

Généralités sur les pérovskites

I.1 Introduction

La structure cristalline de type pérovskite est l'une des structures dont les propriétés sont les plus exploitées dans la technologie moderne. Plusieurs d'entre eux mènent à des applications relevant de tous les domaines de la recherche.

I.2 Historique

La minérale pérovskite a été découverte par le géologue Gustav Rose en 1830 à partir des échantillons obtenus dans les montagnes de l'Oural. Il a pris son nom du minéralogiste russe, Lev Aleksevich Von Perovski [1, 2]. Le terme pérovskite était à l'origine réservé au minérale CaTiO_3 . Les premières pérovskites synthétisées ont été produites par Goldschmidt (1926) de l'Université d'Oslo (Norvège), ce qui a conduit à l'emploi du terme pérovskite comme une description d'une classe de composés qui partagent la même formule générale que CaTiO_3 .

I.3 Structure pérovskite idéale

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. La structure pérovskite idéale est cubique simple et appartient au groupe d'espace $\text{Pm}\bar{3}\text{m}$ (No 221). Elle est décrite par un réseau formé d'un empilement tridimensionnel d'octaèdres BX_6 reliés entre eux par des atomes X pontants comme le montre la figure.I.1. Le motif cristallographique de la pérovskite ABX_3 contient 5 atomes.

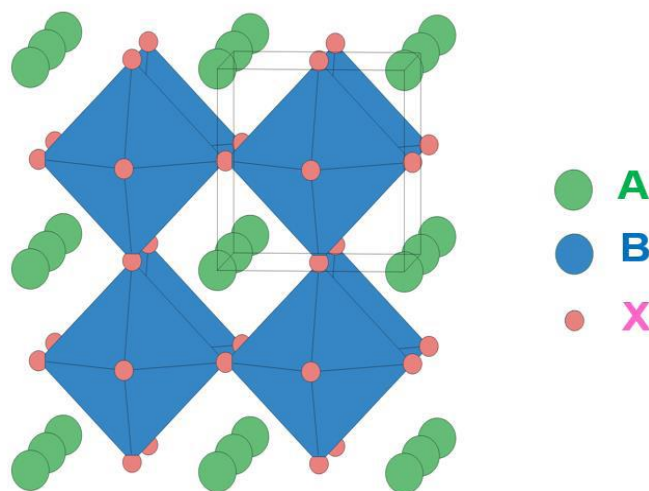


Figure.I.2 : Présentation schématique de la structure de la pérovskite classique de formule générale ABX_3

En fonction du choix de l'origine, il y a deux façons de décrire la structure :

Dans la première : A se trouve à l'origine, dans la position 1a (0, 0, 0), B se trouve au centre du cube, dans la position 1b (1/2, 1/2, 1/2) et les atomes X se trouvent au milieu de chaque face, dans la position 3c (0, 1/2, 1/2) (Figure.I.2 (a)).

Dans la deuxième façon : l'origine est déplacée d'un vecteur (1/2, 1/2, 1/2), ce qui amène A à occuper la position 1b (1/2, 1/2, 1/2), B la position 1a (0, 0, 0) et les atomes X se trouvent au milieu de chaque arête, dans la position 3c (0, 0, 1/2) (Figure I.2 (b)).

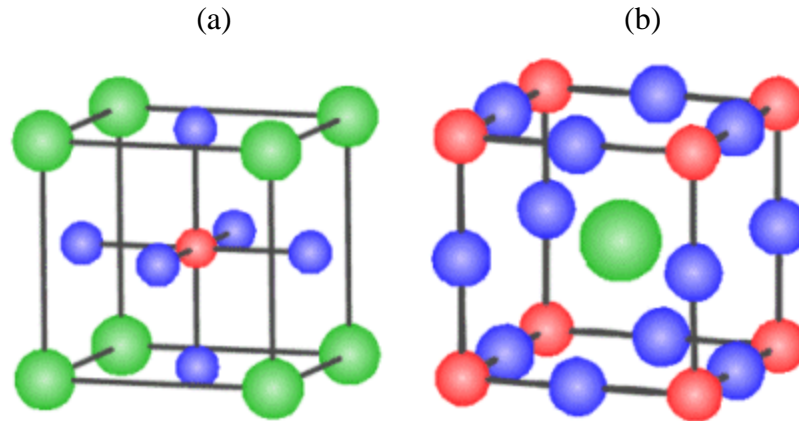


Figure.I.2 : Maille élémentaire de la structure pérovskite ABX_3

Le cation A, généralement assez gros et peu chargé, a une coordinence de 12 dans ce réseau cristallin. Le cation B de coordinence 6 est un cation plus petit. La charpente iono-covalente est formée d'octaèdres BX_6 partageant leurs sommets dans les trois directions cristallographiques. Spécifiquement, un cation B donné est séparé de ses six proches voisins par une distance de seulement $a/2$ où a est le paramètre du cube. Cette liaison est beaucoup plus étroite que celle reliant chaque atome A à ses douze voisins X ($d_{A-X} = a/\sqrt{2}$) [3].

La structure type pérovskite, occupe une place très majoritaire dans les systèmes ternaires connus sous la composition ABX_3 , cela est dû non seulement à son occurrence large, mais également à une série de propriétés intéressantes et utiles liées à ce type structural.

Les phases de type pérovskite idéale de symétrie $Pm\bar{3}m$ sont non polaires. Les phases polaires, elles, appartiennent à des systèmes de symétrie plus basse. En effet, leurs mailles présentent des déformations légères et variées de type quadratique, orthorhombique où même rhomboédrique.

I.4 Critères de Stabilité

I.4.1 Le facteur de tolérance :

Goldschmidt [4]. a étudié la stabilité des structures pérovskites en utilisant des critères géométriques. En effet, ces structures sont soumises à des conditions bien définies entre les dimensions des rayons des atomes A, B et X. Ainsi le facteur de tolérance a été défini par la relation :

$$t = \frac{(r_A + r_X)}{\sqrt{2}(r_B + r_X)} \quad (\text{I-1})$$

Ou r_A , r_B et r_X sont les rayons ioniques associés respectivement aux cations A ou B et à l'atome X. Ce facteur caractérise l'adéquation entre les deux sous-réseaux "AX" et "BX". La structure pérovskite est stable lorsque $0.75 < t < 1.02$. La maille cubique idéale correspond à la valeur $t = 1$. Il est à souligner qu'il existe d'autres déformations structurales de symétrie Imma, I4/mcm... Lorsque le rayon du cation A devient plus grand, $t > 1$, [5, 6].

I.5 Propriétés et application des matériaux pérovskites

Les pérovskites jouent un rôle important dans la technologie de l'industrie. Elles sont utilisées dans les mémoires [8], les condensateurs [9], les appareils à micro-ondes [10], les manomètres et l'électronique ultrarapide [11]..... Elles sont supraconductrices à des températures relativement élevées [12], elles transforment la pression mécanique ou la chaleur en électricité (piézoélectricité) [13], accélèrent les réactions chimiques (catalyseurs) [14] et changent soudainement leur résistance électrique lorsqu'elles sont placées dans un champ magnétique (magnétorésistance) [15].

Référence :

- [1] R. M. Hazen, *Sci. Am.* 6 (1988) 52
- [2] R. H. Mitchell, *Perovskites modern and ancient*. ISBN 0-9689411-0-9, (2002) Almaz Press
- [3] P. Coppens and V. Eibschutz, *Acta Crystallogr.* 19, 524 (1965).
- [4] B.D. Cullity and S.R. Stock. *Elements of X-rays diffraction– Third Edition*. Prentice Hall, (2001).
- [5] Pierre, A. C., « *Introduction to Sol-Gel Processing* », (1998), Kluwer Academic Publishers. Norwell, 484 p.
- [6] Y. Teraoka, H.M. Zhang, K. Okamoto, N. Yamazoe, *Mat. Res. Bull.* 23 (1988) 51.
- [7] L. Pauling, *The chemical bond*, vol. 152. Cornell University Press Ithaca, 1967.
- [8] S. Nirpendra, J. R. Yul, *Journal of the Korean Physical Society*, 53, 806 (2008).
- [9] H. Bali, and B. Raveau, *Mat. Chem. and Phys.*, 8, 469 (1983).
- [10] G. Demazeau, *J. Développements Technologiques et Scientifiques*, 12, 933 (2009).
- [11] M. Ghedira, J. Marcus, J. Mercier, and C. Schlenker, *J. Chim. Sol.* 47, 113 (1983).
- [12] S. Gariglio et J.M. Triscone, *Compte Rendu Physique*, 59, 1 (2011).
- [13] R. Von Der Mühl et al. *solides State Communications*, 31, 151 (1979).
- [14] P. Guillaume et al. *Comptes Rendus Chimie*, 12, 731 (2009).
- [15] Chun-lian Hu et al. *Solide State Communications*, 149, 334 (2009).

Chapitre II

Théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)

II.1 Introduction

Dans ce chapitre nous allons présenter la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT). Cette méthode fait partie des méthodes ab-initio qui constituent un outil puissant pour prédire les propriétés physiques et chimiques des matériaux. Elle est basée principalement sur la résolution des équations de la mécanique quantique et en particulier l'équation de Schrödinger. La résolution exacte de cette dernière équation reste très difficile et n'est guère possible que dans de très rares cas, ce qui conduit à présenter de multiples approximations de manière à rendre la résolution de cette équation maîtresse plus facile.

II.2 L'équation de Schrödinger

Considérons un corps solide constitué de N noyaux et Ne électrons. L'équation qui décrit ce système quantique complexe dans son état fondamental est l'équation de Schrödinger [1] indépendante du temps :

$$H\psi(\{R_I\}, \{r_i\}) = E\psi(\{R_I\}, \{r_i\}) \quad \text{II -1}$$

Où H est l'hamiltonien donnée par la relation suivante :

$$H = -\sum_i \frac{\hbar^2 \Delta_i}{2m_e} - \sum_I \frac{\hbar^2 \Delta_I}{2M} + \frac{1}{2} \sum_{i=j} \frac{e^2}{|r_i - r_j|} - \sum_i \sum_I \frac{Z_I e^2}{|r_i - R_I|} + \frac{1}{2} \sum_{I=J} \frac{Z_I Z_J e^2}{|R_I - R_J|} \quad \text{(II -2)}$$

Tels que :

$$T_e = \sum_{i=1} T_i = -\sum_i \frac{\hbar^2 \Delta_i}{2m_e} \quad \text{est l'opérateur d'énergie cinétique des électrons}$$

$$T_N = \sum_I T_I = -\sum_I \frac{\hbar^2 \Delta_I}{2M} \quad \text{est l'opérateur d'énergie cinétique des noyaux}$$

$$V_{e-e} = \frac{1}{2} \sum_{i=j} \frac{e^2}{|r_i - r_j|} = \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} V_{ij} \quad \text{est l'opérateur d'énergie de répulsion électron/électron}$$

$$V_{N-e} = -\sum_i \sum_I \frac{Z_I e^2}{|r_i - R_I|} = \sum_i \sum_I V_{iI} \quad \text{est l'opérateur d'énergie d'attraction noyaux /électron}$$

$$V_{NN} = \frac{1}{2} \sum_{I=J} \frac{Z_I Z_J e^2}{|R_I - R_J|} = \frac{1}{2} \sum_{I=J} V_{IJ} \quad \text{est l'opérateur d'énergie de répulsion noyau / noyau}$$

E est la valeur propre de l'hamiltonien, et qui représente l'énergie totale du système.

$$E_{tot} = E_{noyau} + E_{elect}$$

L'équation de Schrödinger pourra donc être représentée sous la forme :

$$-\sum_i \frac{\hbar^2 \Delta_i}{2m_e} - \sum_I \frac{\hbar^2 \Delta_I}{2M} + \frac{1}{2} \sum_{i=j} \frac{e^2}{|r_i - r_j|} - \sum_i \sum_I \frac{Z_I e^2}{|r_i - R_I|} + \frac{1}{2} \sum_{I=J} \frac{Z_I Z_J e^2}{|R_I - R_J|} \psi(\{R_I\}, \{r_i\}) = E\psi(\{R_I\}, \{r_i\}) \quad \text{II -3}$$

ψ : la fonction d'onde du système qui dépend des coordonnées des noyaux et des électrons.

ψ : $[\{\vec{R}_i\}, \{\vec{r}_i\}]$ avec : $\{\vec{R}_i\} = \vec{R}_1, \vec{R}_2, \dots \dots \dots \vec{R}_N$ représente l'ensemble des coordonnées des noyaux, et $\{\vec{r}_i\} = \vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots \dots \dots \vec{r}_{Ne}$ représente l'ensemble des coordonnées des électrons.

Grace à l'utilisation de ces unités atomiques, l'équation de Schrödinger se simplifie sous la forme :

$$\left[-\sum_i^n \frac{1}{2} \nabla_i^2 - \sum_I^N \frac{1}{2M_I} \nabla_I^2 + \sum_{I=1}^N \sum_{J>I}^N \frac{Z_I Z_J}{|\mathbf{R}_I - \mathbf{R}_J|} + \sum_{i=1}^n \sum_{j>i}^n \frac{1}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} - \sum_{i=1}^n \sum_{I=1}^N \frac{Z_I}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_I|} \right] \Psi(\mathbf{R}_I, \mathbf{r}_i) = E \Psi(\mathbf{R}_I, \mathbf{r}_i) \quad \text{II-4}$$

Toutes les propriétés observables du système électrons-noyaux sont contenues dans cette équation. Il suffit donc de la résoudre pour avoir accès aux états du système et à ses propriétés physiques. Mais, une solution exacte de cette équation n'est possible que dans de très rares cas, car il s'agit de résoudre l'équation de Schrödinger pour un système de (N+n) corps en interaction (on trouve dans un cm³ d'un solide cristallin près de 10²² atomes). La mécanique quantique ne dispose d'aucune méthode pour résoudre des problèmes concernant de tels grands nombres de particules. Pour trouver une solution de l'équation de Schrödinger d'un système de N particules en interaction, on doit faire des approximations.

II.3 Approximation de Born-Oppenheimer

La première approximation faite pour résoudre l'équation (II -1) est l'approximation adiabatique [2] faite en 1926 par Born et Oppenheimer. Elle se base sur la très grande différence entre les masses des noyaux et des électrons (elle est inférieure à 10⁻⁵ pour des atomes plus lourds que le calcium). De ce fait, la relaxation électronique est instantanée par rapport au mouvement des noyaux. Alors on peut écrire la fonction d'onde du système sous forme de produit de deux fonctions d'ondes ; une pour les noyaux et l'autre pour les électrons qui est la fonction d'onde électronique. Ainsi, l'énergie potentielle U_{NN} devient une constante :

$$\Psi(\{\mathbf{R}_I\}, \{\mathbf{r}_i\}) = \Psi_e(\{\mathbf{R}_I\}, \{\mathbf{r}_i\}) * \Phi_N \quad \text{II-5}$$

On s'intéresse à la fonction d'onde électronique Ψ_e qui doit satisfaire l'équation :

$$H_e \Psi_e(\{\mathbf{R}_I\}, \{\mathbf{r}_i\}) = E_e \Psi_e(\{\mathbf{R}_I\}, \{\mathbf{r}_i\}) \quad \text{II-6}$$

Où H_e est l'hamiltonien électronique donné par :

$$H_e = T_e + U_{e-e} + U_{N-e} \quad \text{II-7}$$

Toutes les méthodes *ab-initio* se basent sur ces deux dernières équations pour le calcul de la structure électronique.

II.4 L'approximation de Hartree et Hartree-Fock

Une seconde approximation vient compléter celle de Born-Oppenheimer proposée par Hartree [3]. Elle repose sur l'hypothèse d'électron libre, où on ne tient pas compte des

interactions entre électrons et les états de spin. Alors la fonction d'onde électronique peut être écrite sous forme de produit d'ondes mono électronique :

$$\Psi(\{R_I\}, \{r_i\}) = \Psi_1(r_1) \cdot \Psi_2(r_2) \dots \dots \dots \Psi_{N_e}(r_{N_e}) \quad \text{II-8}$$

Et les équations du système à résoudre seront données par :

$$H_i \Psi_i(r_i) = \varepsilon_i \Psi_i(r_i) \quad \text{II-9}$$

L'algorithme général suivi pour résoudre ces équations est dit auto cohérent ou SCF (self consist Field).

Les conséquences de cette approximation sont :

- ✓ La répulsion coulombienne totale est surestimée.
- ✓ Le principe de Pauli n'est pas respecté.
- ✓ On ne tient pas compte des effets d'échange et corrélation.

Pour corriger tout ça, Hartree et Fock [4] ont proposé d'exprimer la fonction d'onde multiélectronique sous forme d'un déterminant de Slater [8] :

$$\Psi_e = \Psi_{SD} = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \Psi_1(r_1) & \Psi_2(r_1) & \dots & \Psi_N(r_1) \\ \Psi_1(r_2) & \Psi_2(r_2) & \dots & \Psi_N(r_2) \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ \Psi_1(r_N) & \Psi_2(r_N) & \dots & \Psi_N(r_N) \end{vmatrix} \quad \text{II-10}$$

Où chaque fonction d'onde est dite spin orbital, car elle est composée de deux parties : une fonction d'orbitale spatial et l'autre est une fonction de spin (up ou down). Cette manœuvre respecte la nature des électrons (fermions), alors le principe de Pauli est respecté. Le déterminant de Slater est déterminé en utilisant le principe vibrationnel. L'application de l'hamiltonien sur la fonction d'onde donne l'énergie de Hartree-Fock :

$$E_{HF} = \langle \Psi_{SD} | H | \Psi_{SD} \rangle = \sum_{j=1}^{N_e} \langle \Psi_j | h | \Psi_j \rangle \sum_{l=1}^{N_e} \sum_{j>l}^{N_e} \left[\iint |\Psi_l(r_i)|^2 \frac{1}{|r_i - r_j|} |\Psi_j(r_j)|^2 dr_i dr_j - \iint \Psi_l^*(r_i) \Psi_j(r_j) \frac{1}{|r_i - r_j|} \Psi_j(r_i) \Psi_l^*(r_j) dr_i dr_j \right] \quad \text{II-11}$$

Avec :

$$h = -\frac{1}{2} \Delta - \sum_{j=1}^N \frac{Z_j}{|R_j - r|} \quad \text{II-12}$$

Cette dernière expression représente l'énergie cinétique plus l'énergie d'attraction entre noyaux et électrons. Les deux autres termes sont respectivement : l'intégrale de Coulomb noté ij J (qui est appelée l'intégrale (le potentiel) de Hartree) et l'intégrale d'échange noté ij K. La différence entre ces deux termes est l'énergie potentielle de Hartree-Fock :

$$V_{\text{HF}}(\vec{r}_i) = \frac{1}{2} \sum_{j>i}^{Ne} [J_i(\vec{r}_i) - K_j(\vec{r}_i)] \quad \text{II-13}$$

Les conséquences de l'approche de Hartree-Fock peuvent être résumées aux points suivants:

- ✓ elle obéit au principe de Pauli.
- ✓ il n'y a pas de self interaction.
- ✓ elle introduit l'effet d'échange.
- ✓ elle ne prend pas en considération l'effet de corrélation.

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

L'une des méthodes ab-initio les plus utilisées est la théorie de la fonctionnelle de la densité. La DFT est une reformulation du problème quantique à N corps en un problème portant uniquement sur la densité électronique. Thomas et Fermi [5,6], sont les premiers à avoir une théorie qui va dans ce sens, mais elle s'est avérée défailante de nombreux points. Plus tard, Hohenberg, Kohn et Sham ont repris cette idée et proposée une théorie plus élaborée qui permet de mieux tenir compte de l'énergie cinétique et de l'énergie d'échange et corrélation.

II.5.1 L'approximation de Tomas-Fermi :

La démarche générale de cette approximation semi-classique, est de tenter d'écrire l'énergie totale d'un gaz d'électrons inhomogène dans son état fondamental comme une fonctionnelle de la densité électronique $E_0 \equiv E_0[\rho]$. Si la densité électronique d'un système quelconque est donnée, cette fonctionnelle permet de calculer explicitement l'énergie totale, qui l'on obtient par la minimisation de la fonctionnelle sur l'ensemble des densités possibles. L'énergie d'interaction d'une densité de charge $\rho(\vec{r})$ avec un potentiel extérieur $V(\vec{r})$, (par exemple le potentiel associé aux noyaux dans un solide) est donnée par :

$$\int d\vec{r} V(\vec{r}) \rho(\vec{r}) \quad \text{II-14}$$

Ce terme donne une première contribution à l'énergie totale. Pour tenir compte d'une façon approximative de l'interaction coulombienne entre les électrons, on ajoute le terme classique qui le potentiel de Coulomb, on a donc la deuxième contribution, s'écrit :

$$\frac{1}{2} \int d\vec{r} d\vec{r}' \frac{e^2}{r - r'} \rho(\vec{r}) \rho'(\vec{r}') \quad \text{II-15}$$

Nous voyons que ces deux premiers termes sont en effet des fonctionnelles de la densité $\rho(\vec{r})$. Il manque encore, l'énergie cinétique des électrons ainsi que la différence entre l'énergie coulombienne exacte et le terme coulombien classique. Cette dernière contribution,

qui contient en particulier l'énergie d'échange, est négligée dans l'approximation de Thomas-Fermi. Pour l'énergie cinétique, nous procédons par analogie avec le gaz d'électrons homogène, dans ce cas la densité d'énergie cinétique est proportionnelle à $\rho^{\frac{5}{3}}(\vec{r})$ [7]. En regroupant les trois termes discutés ci-dessus, nous obtenons la fonctionnelle suivante :

$$E_{\text{TF}}[\rho] = \left(\frac{5}{3} \frac{4}{\pi^3} \right) \frac{1}{10m_e} d\vec{r} \rho^{\frac{5}{3}}(\vec{r}) + d\vec{r} V(\vec{r}) + \frac{1}{2} d\vec{r} d\vec{r}' \frac{e^2}{r-r'} \rho(\vec{r}) \rho(\vec{r}') \quad \text{II-16}$$

Cette formule donne de mauvais résultats, essentiellement parce que la fonctionnelle (II-16) ne constitue pas une bonne approximation pour l'énergie cinétique. La théorie de Thomas-Fermi a été remplacée par la théorie de Hohenberg, Kohn et Sham [8,9]. Le modèle de Thomas-Fermi est intéressant dans le sens où il engendre le premier pas vers une théorie où le calcul de la fonction d'onde dépendant de $3N$ coordonnées spatiales est remplacé par celui d'une fonction plus simple qui est la densité électronique dépendant uniquement de 3 coordonnées

II.5.2 Théorèmes de Hohenberg et Kohn

➤ Théorèmes fondamentaux

La formulation développée par Hohenberg et Kohn [10], est applicable pour tout système de particules en interaction évoluant dans un potentiel externe et repose sur deux théorèmes essentiels :

Théorème 1 - L'énergie de l'état fondamental d'un système d'électrons en interaction dans un potentiel extérieur $V(\vec{r})$ peut-être écrite sous la forme :

$$E_V(\rho_0) = F(\rho_0) + d\vec{r} V(\vec{r}) \rho_0(\vec{r}) \quad \text{II-17}$$

Où $\rho_0(\vec{r})$ est la densité dans l'état fondamental et $F(\rho_0)$ est une fonctionnelle universelle de ρ_0 (C'est-à-dire indépendante de V), qui peut s'écrire sous forme d'une addition de la fonctionnelle de l'énergie cinétique $T(\rho_0)$ et celle l'interaction coulombien répulsif électron-électron $E_{ee}(\rho_0)$:

$$F(\rho_0) = T(\rho_0) + E_{ee}(\rho_0) \quad \text{II-18}$$

Théorème 2 - Si nous considérons la densité $\rho(\vec{r})$ comme une variable dans $E_V(\rho_0)$, donc $E_V(\rho_0)$ peut être obtenue en minimisant $E_V(\rho_0)$, sur l'ensemble des densités. En d'autre terme c'est la propriété variationnelle de la fonctionnelle énergie :

$$E_V(\rho_0) = \min E_V(\rho) \quad \text{II-19}$$

II.6 Equation de Kohn et Sham

L'idée de base de Kohn et Sham [11], est de représenter un système de N électrons en interaction dans un potentiel extérieur $V(\vec{r})$ par un système de N électrons sans interactions se remuant dans un potentiel effectif $V_{eff}(\vec{r})$. Pour des électrons sans interaction, la fonctionnelle $F(\rho)$ se réduit à l'énergie cinétique de N électrons indépendants ; nous la nommerons $T_0(\rho)$. La fonctionnelle énergie s'écrit dans ce cas :

$$E_{V_{eff}}(\rho) = T_0(\rho) + \int d\vec{r} V_{eff}(\vec{r}) \rho(\vec{r}) \quad \text{II-20}$$

A cause de l'indépendance des électrons, nous pouvons simplement résoudre l'équation de Schrödinger à une particule :

$$\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla^2 \Psi_i(\vec{r}) + V_{eff}(\vec{r}) \Psi_i(\vec{r}) = \varepsilon_i \Psi_i(\vec{r}) \quad \text{II-21}$$

Et on calcule la densité qui est normalisée à N (c.-à-d. $\int d\vec{r} \rho(\vec{r}) = N$) comme :

$$\rho(\vec{r}) = 2 \sum_{i=1}^N |\Psi_i(\vec{r})|^2 \quad \text{II-22}$$

Ici le facteur 2 vient du spin. On cherche à minimiser la fonctionnelle d'énergie en utilisant la méthode des multiplicateurs de Lagrange, sous la contrainte de normalisation de la densité :

$$\delta \left\{ E_{V_{eff}}(\rho) - \mu_{eff} \int d\vec{r} \rho(\vec{r}) \right\} = 0 \quad \text{II-23}$$

μ_{eff} Sont les multiplicateurs de Lagrange. Basant sur l'équation (II-20) on peut écrire :

$$\frac{\delta T_0 \rho}{\delta \rho} + V_{eff}(\vec{r}) - \mu_{eff} = 0 \quad \text{II-24}$$

Nous réécrivons maintenant la fonctionnelle énergie des électrons en interaction comme :

$$E_V(\rho) = T_0(\rho) + \int d\vec{r} V(\vec{r}) \rho(\vec{r}) + \frac{1}{2} \int d\vec{r} d\vec{r}' \frac{e^2}{r - r'} \rho(\vec{r}) \rho(\vec{r}') + E_{xc}(\rho) \quad \text{II-25}$$

$$E_V(\rho) = T_0(\rho) + \int d\vec{r} [V(\vec{r}) + V_H[\rho(\vec{r})]] \rho(\vec{r}) + E_{xc}(\rho) \quad \text{II-26}$$

Le potentiel de Hartree est défini comme dans l'équation (II-19) et nous avons explicitement indiqué qu'il dépend de ρ . La fonctionnelle $E_{xc}[\rho]$, appelé fonctionnelle d'échange-corrélation, il est défini comme suit :

$$E_{xc}(\rho) = F(\rho) - T_0(\rho) - V_H(\rho) = T(\rho) + E_{ee}(\rho) - T_0(\rho) - V_H(\rho) \quad \text{II-27}$$

L'application du principe variationnel, nous conduit à :

$$V_{eff}(\vec{r}) = V(\vec{r}) + V_H[\rho(\vec{r})] + V_{XC}[\rho(\vec{r})] \quad \text{II-28}$$

$V_{XC}[\rho(\vec{r})] = \frac{\delta E_{xc}}{\delta \rho}$ Est le potentiel d'échange-corrélation

$$V_H(\vec{r}) = \frac{\delta E_H[\rho]}{\delta \rho} = \int \frac{\rho(r')}{|r - r'|} dr' \quad \text{II-29}$$

Les équations (II-21), (II-22), (II-28) et (II-29) sont les équations de Kohn-Sham. Elles doivent être résolues de façon auto-cohérente car le potentiel $V_{eff}(\vec{r})$ qui perm et de calculer la densité dépend lui-même de la densité.

II.7 Résolution des équations de Kohn et Sham

La résolution des équations de Kohn et Sham nécessite le choix d'une base pour les fonctions d'ondes que l'on peut prendre comme une combinaison linéaire d'orbitales appelées orbitales de Kohn-Sham (KS) écrites sous la forme suivante :

$$\varphi_i(\vec{r}) = \sum C_{ij} \Phi_j(\vec{r}) \quad \text{II-30}$$

Où $\Phi_j(\vec{r})$ les sont les fonctions de base et les C_{ij} les coefficients de développement.

La résolution des équations de Kohn et Sham se résume à la détermination des coefficients C_{ij} pour les orbitales occupées qui minimisent l'énergie totale. La résolution des équations de KS pour les points de symétrie dans la première zone de Brillouin permet de simplifier les calculs. Cette résolution se fait d'une manière itérative en utilisant un cycle d'itérations auto cohérent illustré par l'organigramme de la Figure (II.1). On commence par injecter la densité de charge initiale ρ_{in} pour diagonaliser l'équation séculaire :

$$(H_{\varepsilon i} S) C_i = 0 \quad \text{II-31}$$

Où H représente la matrice hamiltonien et S la matrice de recouvrement. Ensuite, la nouvelle densité de charge ρ_{out} est construite avec les vecteurs propres de cette équation séculaire en utilisant la densité de charge totale qui peut être obtenue par une sommation sur toutes les orbitales occupées (II.27).

Si les calculs ne concordent pas, on mélange les deux densités ρ_{in} et ρ_{out} de la manière suivante :

$$\rho_{in}^{i+1} = (1 - \alpha) \rho_{in}^i + \alpha \rho_{out}^i \quad \text{II-32}$$

i représente la $i^{\text{ième}}$ itération et α un paramètre de mixage. Ainsi la procédure itérative peut être poursuivie jusqu'à ce que la convergence soit réalisée [14]

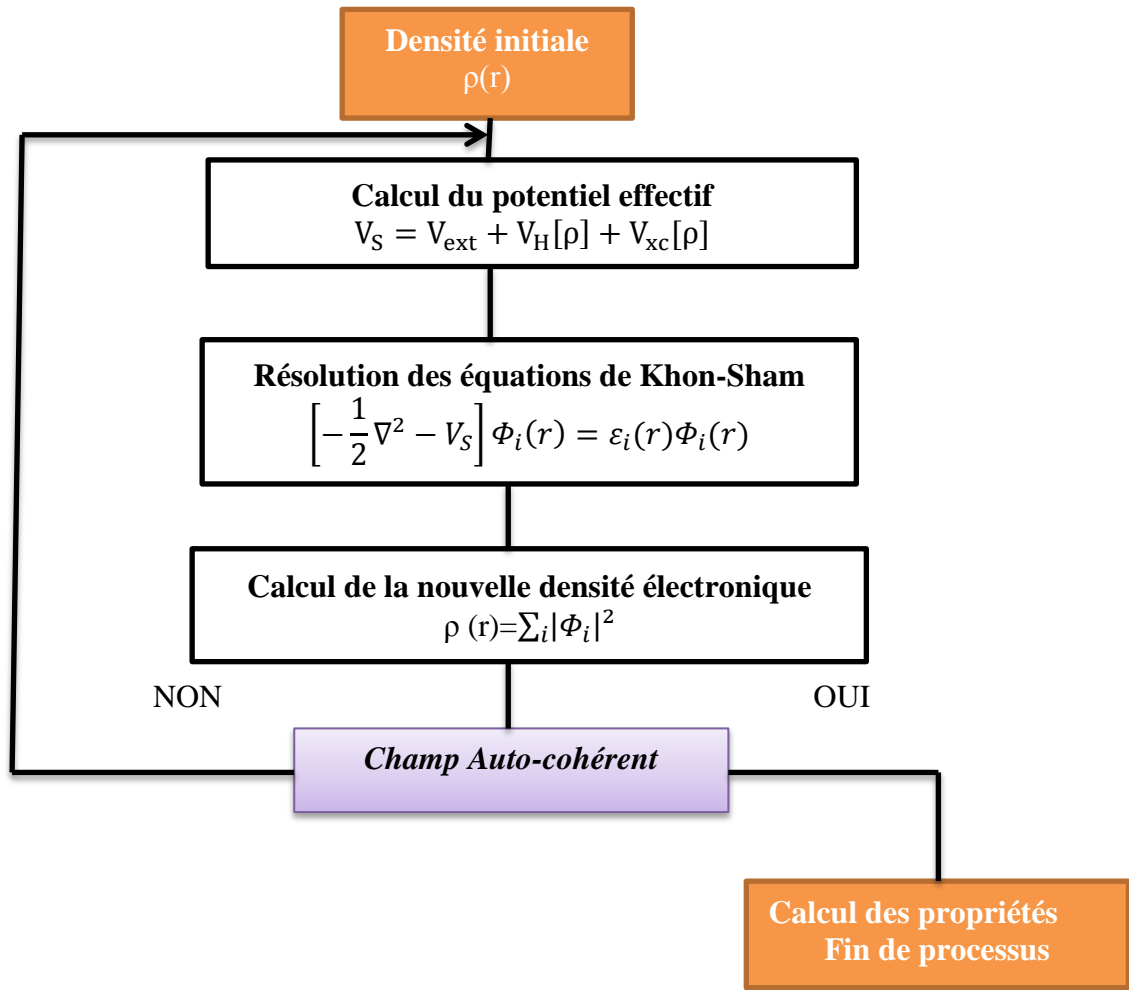


Figure. II. 1: Schéma de cycle auto-cohérent (SCF) pour la résolution des équations de Kohn-Sham

II.8 Approximations pour le terme d'échange et de corrélation

II.8.1 Approximation de la densité locale (LDA) :

Pour approximer la fonctionnelle de la densité $E_{xc}[\rho(r)]$. Kohn et Sham proposaient dès 1965 l'approximation de la densité locale (LDA) [12], qui traite un système inhomogène comme étant localement homogène, avec une énergie d'échange et de corrélation connue exactement :

$$E_{xc}^{LDA}[\rho] = \int \rho(r) \varepsilon_{xc}^{hom}[\rho(r)] dr^3 \quad \text{II-33}$$

Où $\varepsilon_{xc}[\rho(r)]$ est l'énergie d'échange corrélation par électron pour un gaz électronique uniforme de densité ρ que l'on connaît sa forme :

$$V_{xc}^{LDA}(r) = \frac{\delta E_{xc}^{LDA}[\rho(r)]}{\delta \rho(r)} = \varepsilon_{xc}^{LDA}[\rho(r)] + \rho(r) \frac{d\varepsilon_{xc}^{LDA}[\rho(r)]}{d\rho(r)} \quad \text{II-34}$$

Dans le cas des matériaux magnétiques, le spin électronique fournit un degré de liberté supplémentaire et la LDA doit alors être étendue à l'Approximation de la Densité de spin Locale (LSDA: local spin Density Approximation) ou l'énergie d'échange et de corrélation E_{xc} devient une fonctionnelle des deux densités de spin haut et bas :

$$E_{xc}^{LSDA}[\rho \downarrow, \rho \uparrow] = \int \rho(r) \varepsilon_{xc}[\rho \uparrow(r), \rho \downarrow(r)] dr^3 \quad \text{II-35}$$

II.8.2 Approximations de gradient généralisé (GGA) :

Malgré la simplicité de la LDA, elle a donné des résultats fiables dans plusieurs cas, mais ils y avaient des cas où elle était en contradiction avec l'expérience. Pour cette raison le gradient de la densité d'électron a été introduit conduisant à l'approximation du gradient généralisé GGA ou l'énergie E_{xc} est en fonction de la densité d'électron et de son gradient :

$$E_{xc}^{LSDA}[\rho \downarrow, \rho \uparrow] = \int \rho(r) \varepsilon_{xc}^{hom}[\rho(r), \nabla \rho(r)] dr^3 \quad \text{II-36}$$

La GGA est donnée par différentes para métrisation, parmi elles celles de perdw et collaborateurs [13].

II.9 Méthode des Ondes Planes Augmentées(APW)

Une onde plane est une onde périodique appartenant à l'espace réel, sa périodicité étant définie par tout vecteur d'onde $f_{\vec{k}}$ de l'espace réciproque. L'expression mathématique d'une onde plane est donnée par :

$$f_{\vec{k}}(\vec{r}) = e^{i\vec{k}\vec{r}} \quad \text{II-37}$$

Le choix d'une base constituée d'ondes planes peut s'avérer judicieux, en majeure partie grâce à la simplicité de ces fonctions, qui ne requièrent aucune supposition sur la forme de la fonction d'onde finale. En effet, d'après le théorème de Bloch, toute fonction propre peut être écrite comme le produit d'une $U_{\vec{k}}(\vec{r})$ fonction, qui caractérise la périodicité du réseau (en d'autre terme la périodicité du potentiel) et d'une onde plane, telle que :

$$\Phi_{\vec{k}}(\vec{r}) = U_{\vec{k}}(\vec{r}) e^{i\vec{k}\vec{r}} \quad \text{II-38}$$

Slater [14] a proposé l'approximation Muffin-Tin afin d'améliorer le modèle décrit au-dessus en décomposant l'espace en deux zone : des sphères de rayon autour des atomes et une zone interstitielle entre les atomes, et de traiter séparément ces deux régions.

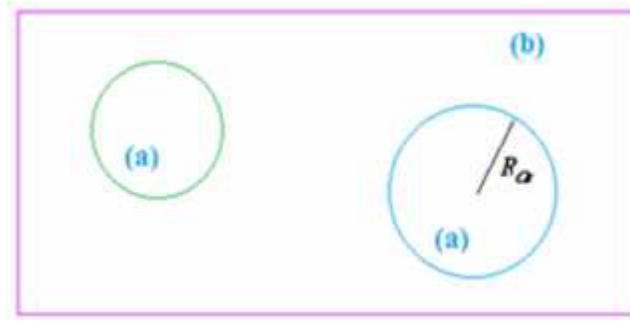


Figure. II. 2 : Répartition de la maille élémentaire en sphères atomiques (a) et en région (b)

Ce modèle stipule que la solution de l'équation de Schrödinger, dans les régions proches du noyau ($r < R_a$) ou le potentiel a une symétrie sphérique est une combinaison d'une fonction radiale et des harmoniques sphériques (atomic like functions). Tandis qu'entre les sphères ($r > R_a$), le potentiel est considéré constant et les fonctions d'onde utilisées sont des ondes planes. Les fonctions d'onde qui possèdent à la fois la forme de l'onde plane dans la région interstitielle et la forme d'une combinaison des fonctions radiale et harmoniques sphériques dans la région de cœur, sont alors appelées les ondes planes augmentées (APW). Les deux régions sont définies par les fonctions d'onde suivantes :

$$\psi(\vec{r}) = \begin{cases} \psi_I(\vec{r}) = \frac{1}{\varphi^{1/2}} \sum_G C_G e^{i(\vec{k}+\vec{G})r} & r > R_a \\ \psi_S(\vec{r}) = \sum_{lm} A_{lm} U_l^a(r, E_l) Y_{lm}(\vec{r}) & r < R_a \end{cases} \quad \text{II-39}$$

Ω le volume de la maille unitaire, A_{lm} sont les coefficients du développement en harmoniques sphériques de $Y_{lm}(\vec{r})$. $U_l^a(r, E_l)$ est la solution radiale de l'équation de Schrödinger :

$$\left\{ -\frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} + V(r) - E_l \right\} r \dot{U}_l(r) = 0 \quad \text{II-40}$$

Cette méthode était connue par un coût en temps prohibitif et essentiellement par le problème de discontinuité à la surface de la sphère MT.

II.10 La méthode des ondes planes augmentées linéarisées (LAPW)

Les méthodes LAPW sont une amélioration des méthodes APW. Les fonctions de base utilisées dans la région interstitielle sont toujours des ondes planes, mais cette fois-ci, les fonctions de base à l'intérieur des sphères sont des combinaisons linéaires des fonctions radiales $U_l(\vec{r})E_l$ et de leurs dérivées $\dot{U}_l(\vec{r})E_l$, par rapport à l'énergie, multipliées par les harmoniques sphériques $Y_{lm}(\vec{r})$. Les fonctions $U_l(\vec{r})E_l$, sont définies exactement comme dans la méthode APW et les fonctions $\dot{U}_l(\vec{r})E_l$, doivent satisfaire l'équation suivante :

$$\left\{ -\frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} + V(r) - E_l \right\} r \dot{U}_l(r) = U_l(\vec{r}, E_l) \quad \text{II-41}$$

La fonction d'onde s'écrit ainsi :

$$\psi_s(\vec{r}) = \begin{cases} \frac{1}{\Omega^{1/2}} \sum_G C_G e^{i(\vec{k}+\vec{G})\vec{r}} & r > R \\ \sum_{lm} [A_{lm} U_l(\vec{r}, E_l) + B_{lm} \dot{U}_l(\vec{r}, E_l)] Y_{lm}(\vec{r}) & r < R \end{cases} \quad \text{II-42}$$

Les coefficients B_{lm} correspondent à la fonction $\dot{U}_l(\vec{r}, E_l)$, ont la même nature que les coefficients A_{lm} . En général, si U_l est égale à zéro à la surface de la sphère, sa dérivée \dot{U}_l sera différente de zéro. Par conséquent, le problème de la continuité à la surface de la sphère MT, signalé précédemment dans la méthode APW, ne se posera pas dans cette méthode.

II.11 Le code de calcul WIEN2k

La méthode FP-LAPW a été implémentée dans le code WIEN2k, un ensemble de programmes élaborés par Blaha, Schwarz et leurs collaborateurs [15]. Ce code a permis de traiter avec succès des systèmes supraconducteurs à haute température, des minéraux [16]. Des surfaces des métaux de transition [17]. Ou encore des oxydes non ferromagnétiques [18]. Il existe plusieurs versions de ce code dont le WIEN97 [19]. Qui a été par la suite amélioré pour donner le WIEN2k [20]. La structure de ce code est constituée de plusieurs sous-programmes indépendants, liés par un script de type C-Shell. La procédure de calcul ab-initio dans le code WIEN2k se divise en deux étapes majeures. Dans un premier temps, l'initialisation consiste à générer la densité électronique de départ, à partir d'un calcul atomique. Une fois le calcul auto-cohérent achevé, les propriétés caractéristiques de l'état fondamental, comme par exemple la densité de charge ou la structure de bandes, sont alors déterminées.

Reference:

- [1] E. Schrodinger. *The Physical Review*, 28, (1926), 1049.
- [2] M. Born, J. R. Oppenheimer. *Ann Phys.* 87, (1927) 457.
- [3] D. R. Hartree. *Proc: Cambridge Philos. Soc* 24, (1928) 89.
- [4] V. Fock. *Z. Phys.* 61, (1930) 795.
- [5] J. C. Slater. *Phys Rev.* 34, (1929) 1293.
- [6] L.H. Thomas, *Proc. Cambridge Philos. Soc.* 23 (1928) 542.
- [7] E. Fermi. *Z. Phys.* 48: i 3 (1928).
- [8] B. Giovannini, propriétés électroniques des métaux, (2000),DUNOD.
- [9] P. Hohenberg and W. Kohn, *Phys. Rev. B*, 136, (1964) 864.
- [10] W. Kohn and L.J. Sham, *Phys. Rev. A* 140 (1965) 1133.
- [11] D. KERROUM. Étude des propriétés structurales, électroniques, élastiques et optiques des chalcopyrites $CuInX_2$ (X=S, Se, Te). Mémoire de magister en physique. Université d'Oran, 2012.108 p.
- [12] L.J.Sham, W.Kohn, *Phys.Rev* 145 (1966) 561.
- [13] J. P. Perdew, J. A. Chevary, S. H. Vosko, K. A. Jackson, M. A. Perderson, D. J. Singh and C. Fiolhais, *phys Rev. B*.46 (1992) 6671.
- [14] J.C.Slater, *Phys Rev*, vol. 51.10(1937) 846-851.
- [15] P.Blaha, K. Schwarz, and R. Augustyn, WIEN93. (1993), Technische Universität Wien.
- [16] K.Schwarz, C. Ambrosch-Draxl, and P. Blaha, *Phy Rev B.* 42(1990) 2051-2061.
- [17] B.Winkler, P. Blaha, and K. Schwarz, *American Mineralogist*, 81 (1996). 545-549.
- [18] B.Kohler, et al, *Phy Rev Lett*, 74(1995) 1387-1390.
- [19] X.G.Wang, et al., *Phys Rev Lett*, 81(1998) 1038-1041.
- [20] K. Schwarz and P. Blaha, *Comput. Mater. Sci.* 28, (2003) 259.

Chapitre III

Résultats Et discussions

III.1. Introduction

Dans ce dernier chapitre nous allons présenter nos résultats de calcul des propriétés structurales et électroniques basant sur la méthode FPLAPW implémentée dans le code Wien2k [1]. Nous avons adopté comme des fonctionnelles d'échange et de 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) [2,3]. Ainsi nous avons utilisé le potentiel d'échange de Beck-Johnson modifié (mBJ : Modified Beck-Johnson) [4]. Pour calculer les structures des bandes et les diagrammes de la densité des états électroniques.

III.2. Structure des matériaux étudiés :

La structure pérovskite idéale est cubique simple et appartient au groupe d'espace $Pm\bar{3}m$ (No 221). Dans ce travail nous avons étudié deux composés des pérovskites de type ABX_3 ($A=Rb$; $B= Pd$; Cd ; $X=F$). Les atomes de Palladium (Pd) et le cadmium (Cd) occupent les sommets du cube, le Rubidium (Rb) le centre, et l'atome du fluor (F) les centres des faces du cube. Figure.III.1.

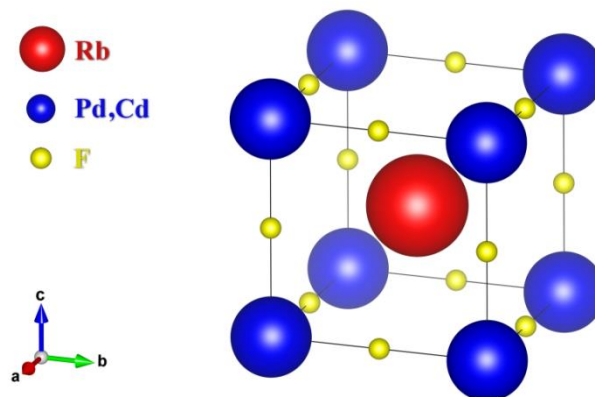


Figure.III.1 : La structure cristalline des composés RbPdF₃ et RbCdF₃

Les positions atomiques sont:

Rb: (1/2, 1/2, 1/2).

Pd, Cd: (0, 0, 0).

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

La configuration électronique de chaque élément est:

Rb: [Kr] 5s¹, **Pd:** [Kr] 4d¹⁰, **Cd:** [Kr] 5s²4d¹⁰ et **F:** 1s²2s²2p⁵

Le réseau réciproque associé à la structure de type pérovskite idéale est cubique simple. Sa maille élémentaire qui correspond à la première zone de Brillouin est représentée sur la figure .III.2 Les points de haute symétrie sont : Γ : π/a (0.0.0), X : π/a (1.0.0), M : π/a (1.1.0) et R : π/a (1.1.1).

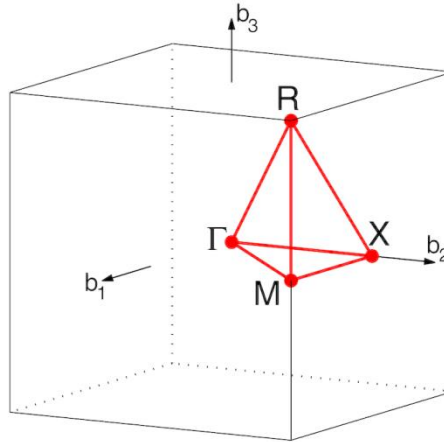


Figure.III.2 : La première zone de Brillouin d'un réseau cubique simple.

III.3. Détails de calcul

III. 3.1 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 du nombre de points k à 3400 et on a fait varier $R_{MT}K_{max}$ de 5.00 à 8.00 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 7.00. (Figure. III.3)

Après la détermination de la valeur $R_{MT}K_{max}$, on fixe cette dernière à 7.00, et on fait varier le nombre de points k de 800 à 5000. 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 (Figure. III.3) .Ces courbes montrent que la convergence est atteinte à 3400 points k pour les deux composés RbPdF₃ et RbCdF₃.

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 minimale 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) | | | |
|--------------------|----------------|------|------|-----|
| | Rb | Pd | Cd | F |
| RbPdF ₃ | 2.15 | 2.25 | / | 1.6 |
| RbCdF ₃ | 2.20 | / | 2.15 | 1.7 |

III.3.2.1 Etude de Convergence pour (RbPdF3)

Tableau III.2 : Variation de l'énergie totale en fonction de RKmax (Nkpt = 120)

| RKmax | ENERGIE (Ry) | $\Delta E/E$ |
|-------|--------------|---------------------------|
| 5,00 | -16656,24954 | |
| | | -1,1944.10 ⁻⁰⁵ |
| 5,50 | -16656,44848 | |
| | | -5,7509.10 ⁻⁰⁶ |
| 6,00 | -16656,54427 | |
| | | -2,4111.10 ⁻⁰⁶ |
| 6,50 | -16656,58443 | |
| | | -2,4849.10 ⁻⁰⁶ |
| 7,00 | -16656,62582 | |
| | | -3,8003.10 ⁻⁰⁷ |
| 7,50 | -16656,63215 | |
| | | -1,5249.10 ⁻⁰⁷ |
| 8,00 | -16656,63469 | |

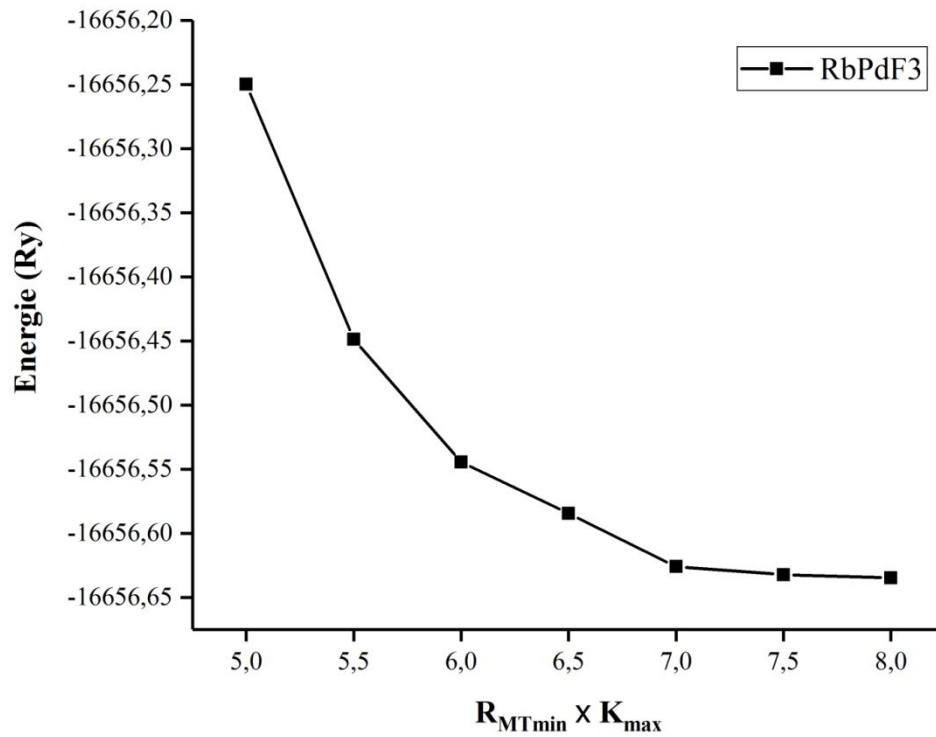


Figure.III.3: Convergence de l'énergie totale en fonction de RKmax

Tableau III.3 : Variation de l'énergie totale en fonction de Nkpt (RKmax = 7)

| NKpt | ENERGIE (Ry) | $\Delta E/E$ |
|-----------------------|--------------|--------------------------|
| 800 (35) – 9x9x9 | -16656,60715 | |
| 1400 (56) – 11x11x11 | -16656,62568 | $-1,1125 \cdot 10^{-06}$ |
| 2200 (84) – 13x13x13 | -16656,62573 | $-3,0018 \cdot 10^{-09}$ |
| 3400(120) – 15x15x15 | -16656,62582 | $-5,4033 \cdot 10^{-09}$ |
| 5000 (165) – 17x17x17 | -16656,62585 | $-1,8011 \cdot 10^{-09}$ |

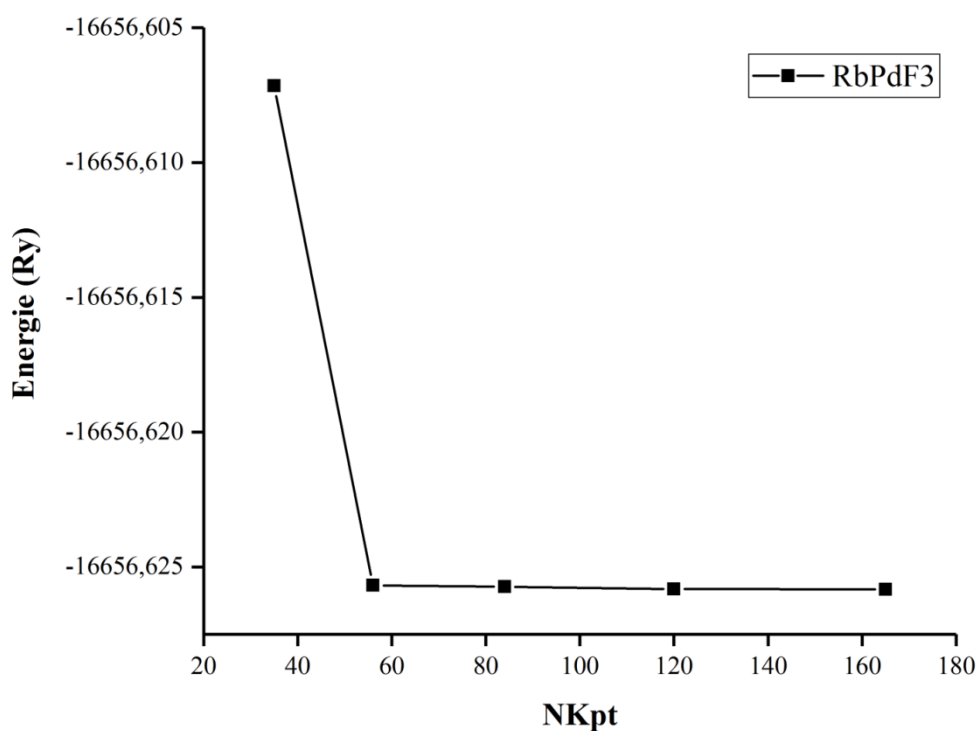


Figure.III.4: Convergence de l'énergie totale en fonction de Nkpt

III.3.2.2 Etude de Convergence pour (RbCdF3)

Tableau III.4 : Variation de l'énergie totale en fonction de RKmax (Nkpt = 120)

| RKmax | ENERGIE (Ry) | $\Delta E/E$ |
|-------|--------------|---------------------------|
| 5,00 | -17754,4027 | |
| | | -1,1823.10 ⁻⁰⁵ |
| 5,50 | -17754,61261 | |
| | | -5,4217.10 ⁻⁰⁶ |
| 6,00 | -17754,70887 | |
| | | -4,1121.10 ⁻⁰⁶ |
| 6,50 | -17754,78188 | |
| | | -1,1325.10 ⁻⁰⁷ |
| 7,00 | -17754,78389 | |
| | | 3,2273.10 ⁻⁰⁷ |
| 7,50 | -17754,78962 | |
| | | -7,0967.10 ⁻⁰⁸ |
| 8,00 | -17754,79088 | |

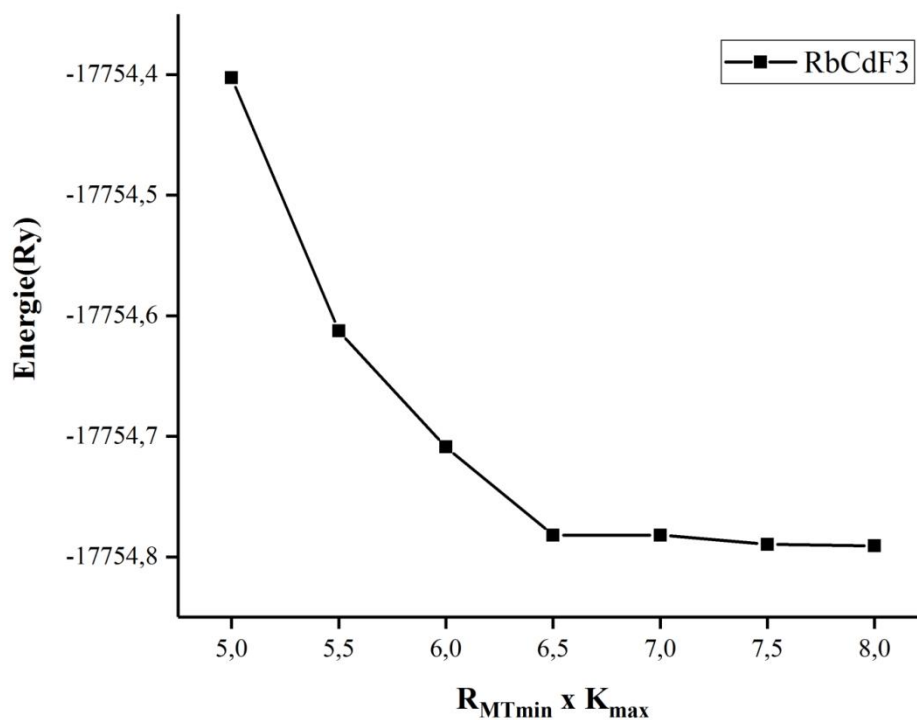


Figure.III.5: Convergence de l'énergie totale en fonction de RKmax

Tableau III.5: Variation de l'énergie totale en fonction de Nkpt (RKmax = 7)

| NKpt | ENERGIE (Ry) | $\Delta E/E$ |
|-----------------------|--------------|--------------------|
| 800 (35) – 9x9x9 | -17754,76781 | |
| 1400 (56) – 11x11x11 | -17754,76782 | $-5,6323.10^{-10}$ |
| 2200 (84) – 13x13x13 | -17754,77168 | $-2,1741.10^{-07}$ |
| 3400(120) – 15x15x15 | -17754,78962 | $-1,0104.10^{-06}$ |
| 5000 (165) – 17x17x17 | -17754,77169 | $1,0099.10^{-06}$ |

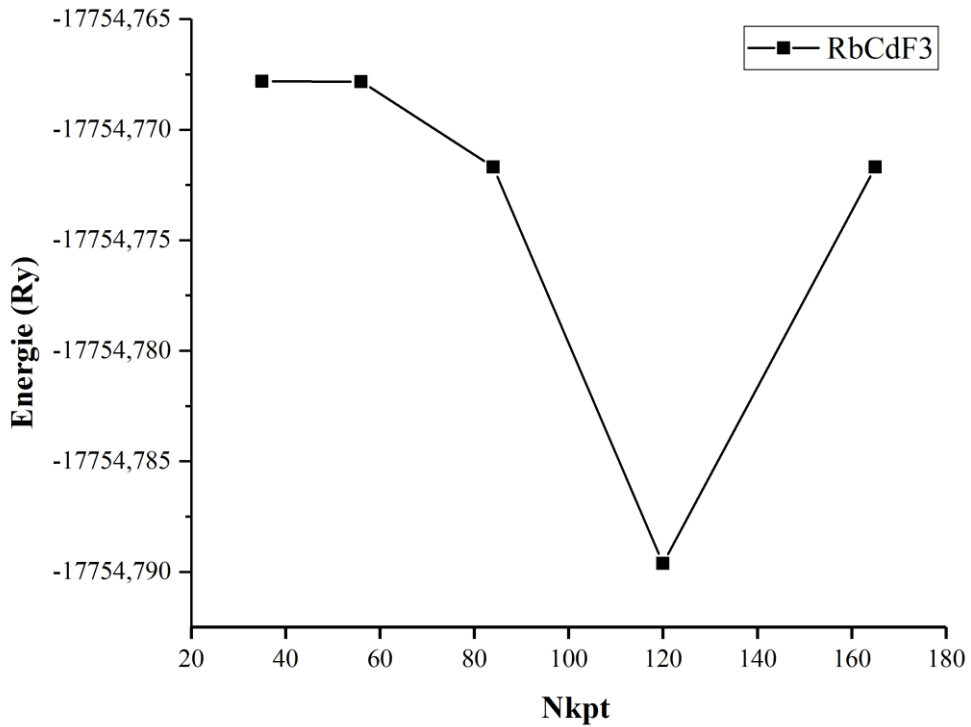


Figure.III.6 : Convergence de l'énergie totale en fonction de Nkpt

III.4. 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 pérovskites RbPdF₃ et RbCdF₃ 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 [5] donnée par :

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

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

$B = V_0 \frac{d^2E}{dv^2} |_{v=v_0}$ est le module de 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 RbPdF₃ et RbCdF₃, par l'utilisation de la GGA-PBE, GGA-WC et LDA comme potentiel d'échange et de corrélation.

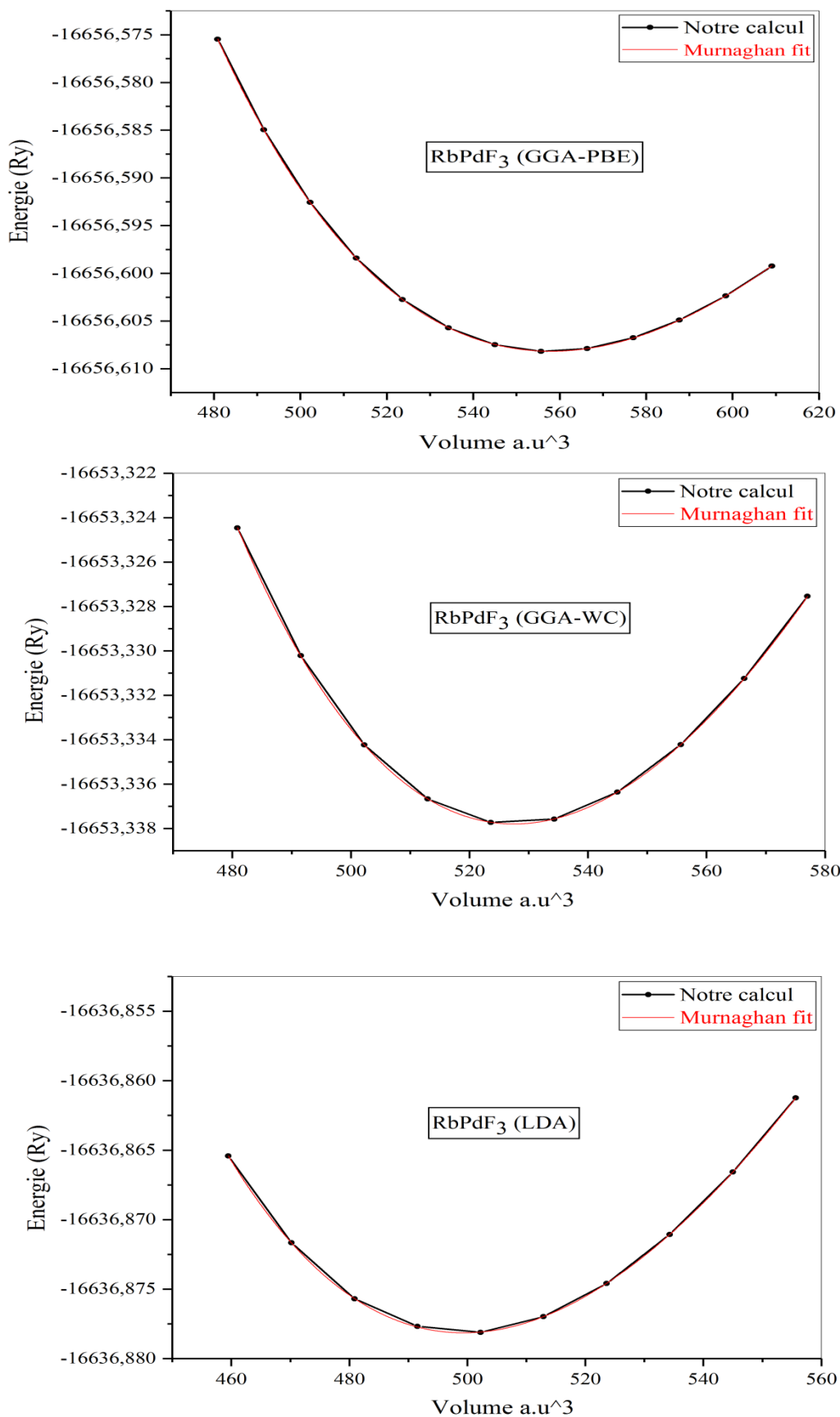


Figure.III.7: Variation de l'énergie totale en fonction du volume du composé RbPdF₃ obtenue par l'approximation (GGA-PBE, GGA-WC et LDA).

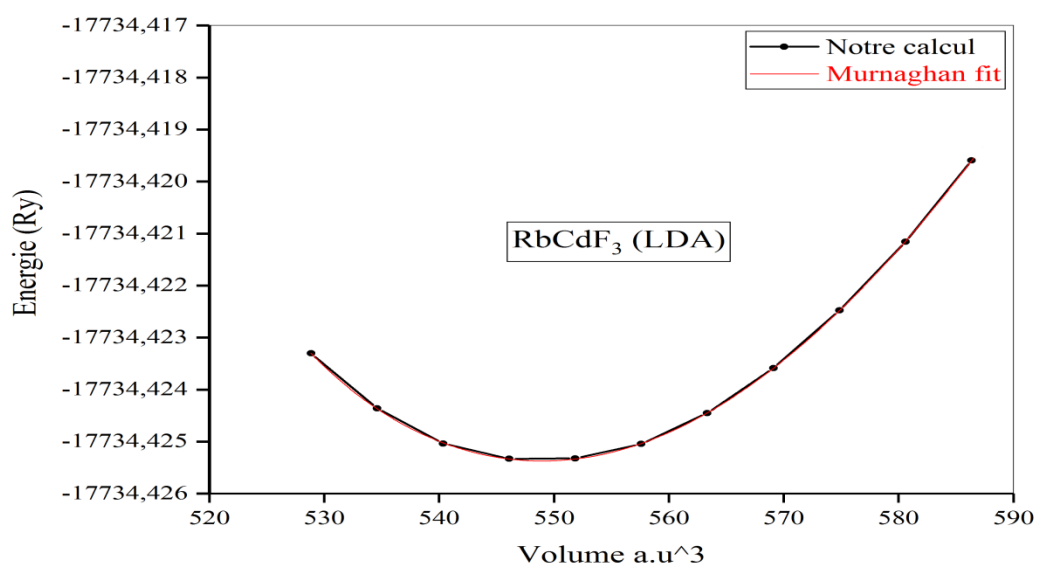
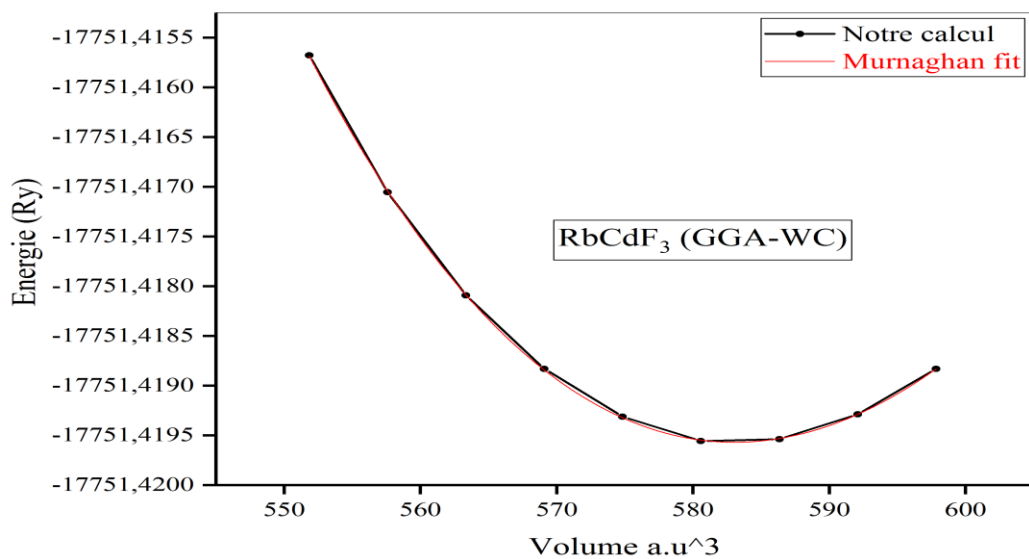
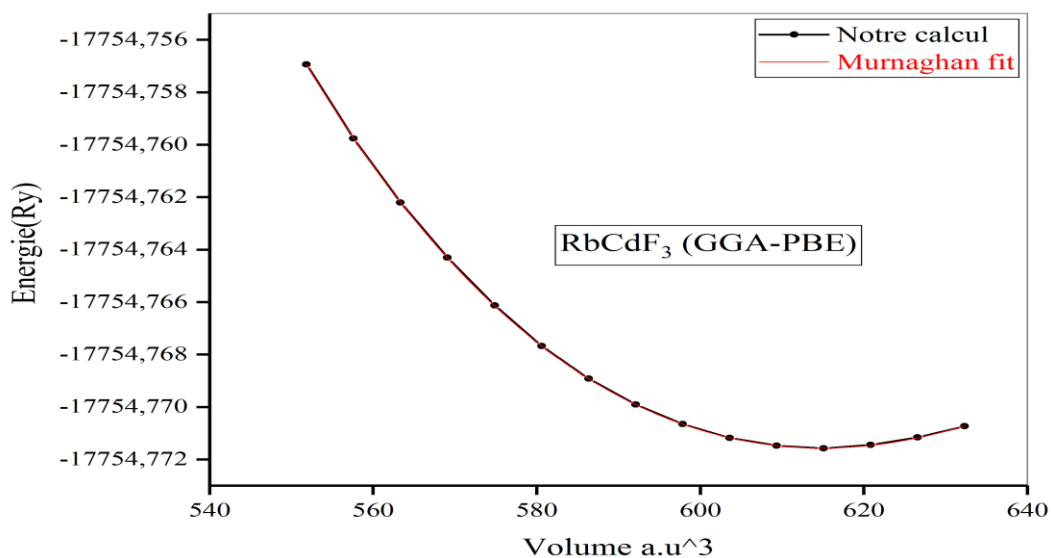


Figure.III.8: Variation de l'énergie totale en fonction du volume du composé RbCdF₃ obtenue par l'approximation (GGA-PBE, GGA-WC et LDA).

Les résultats des paramètres 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

| Composé | Fonctionnelle | a (Å) | B (Gpa) | B' | $\Delta a/a$ |
|--------------------------|---------------|------------|-----------|------|--------------|
| RbPdF₃ | GGA-PBE | 4.356 | 66.56 | 4.95 | |
| | GGA-WC | 4.275 | 77.88 | 5.31 | |
| | LDA | 4.198 | 97.97 | 5.50 | |
| | Exp | 4.294[6,7] | / | / | |
| RbCdF₃ | GGA-PBE | 4.50 | 53.36 | 4.92 | |
| | GGA-WC | 4.42 | 60.86 | 5.28 | |
| | LDA | 4.33 | 76.61 | 5.40 | |
| | Exp | 4.4[8] | / | / | |

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 WC-GGA qui donne des valeurs très proches de l'expérimental. Les valeurs obtenues par la GGA-PBE sont sur estimées par rapport à celles de l'expérimental, par contre l'approximation LDA sous-estimé. Et pour les résultats obtenus par l'approximation WC-GGA on peut les considérer comme la médiane entre ces deux approximations.

III.5. 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.5.1. 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 mBJ. Nos résultats obtenus illustrent que :

- la structure des bandes du RbPdF_3 obtenues par les deux approximations confirme que ce composé à un comportement métallique.
- la structure des bandes du RbCdF_3 montre un gap d'énergie indirecte M- Γ et Γ -R avec :
 - le gap est de $6,77(eV)$ dans l'approximation mBJ ce qui indique que ce matériau est un isolant.
 - par contre dans l'approximation WC-GGA le gap est de $3,07(eV)$ ce qui indique un caractère typique d'un semi-conducteur.

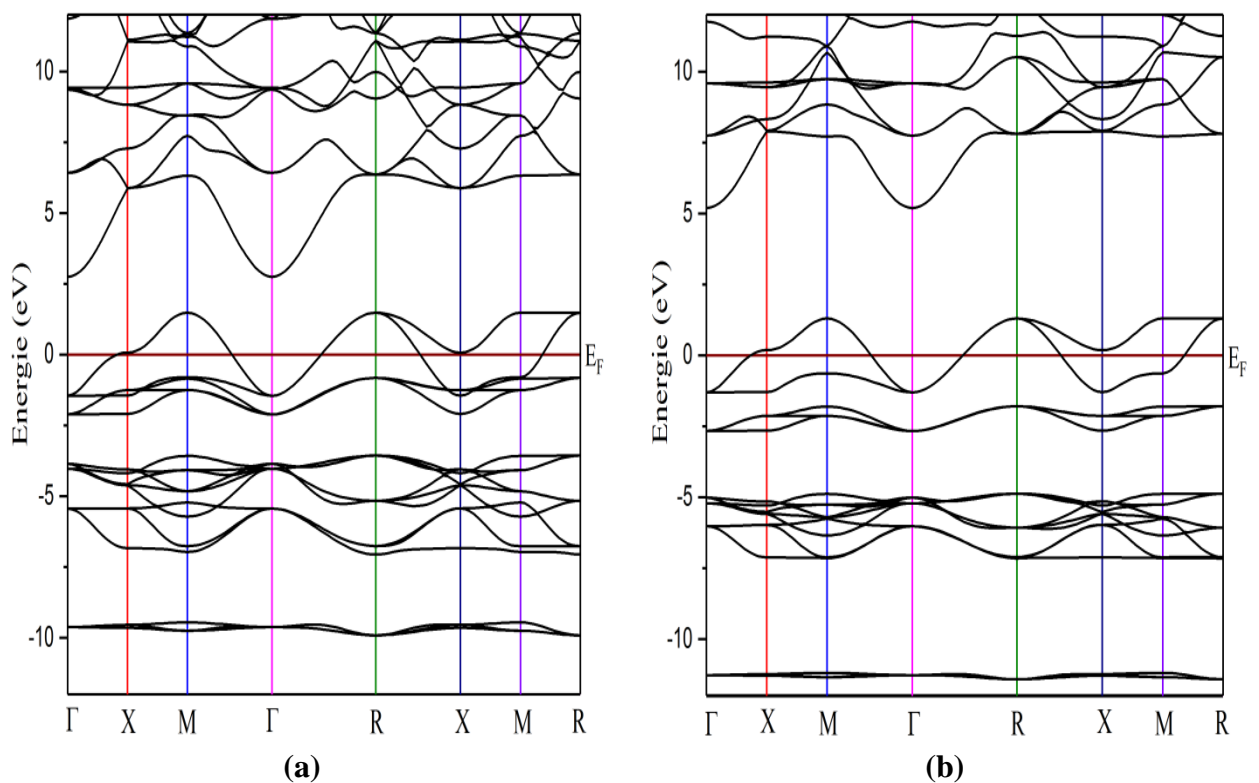


Figure.III.9: La structure des bandes du composé RbPdF_3 en utilisant : (a) GGA-WC, (b) mBJ

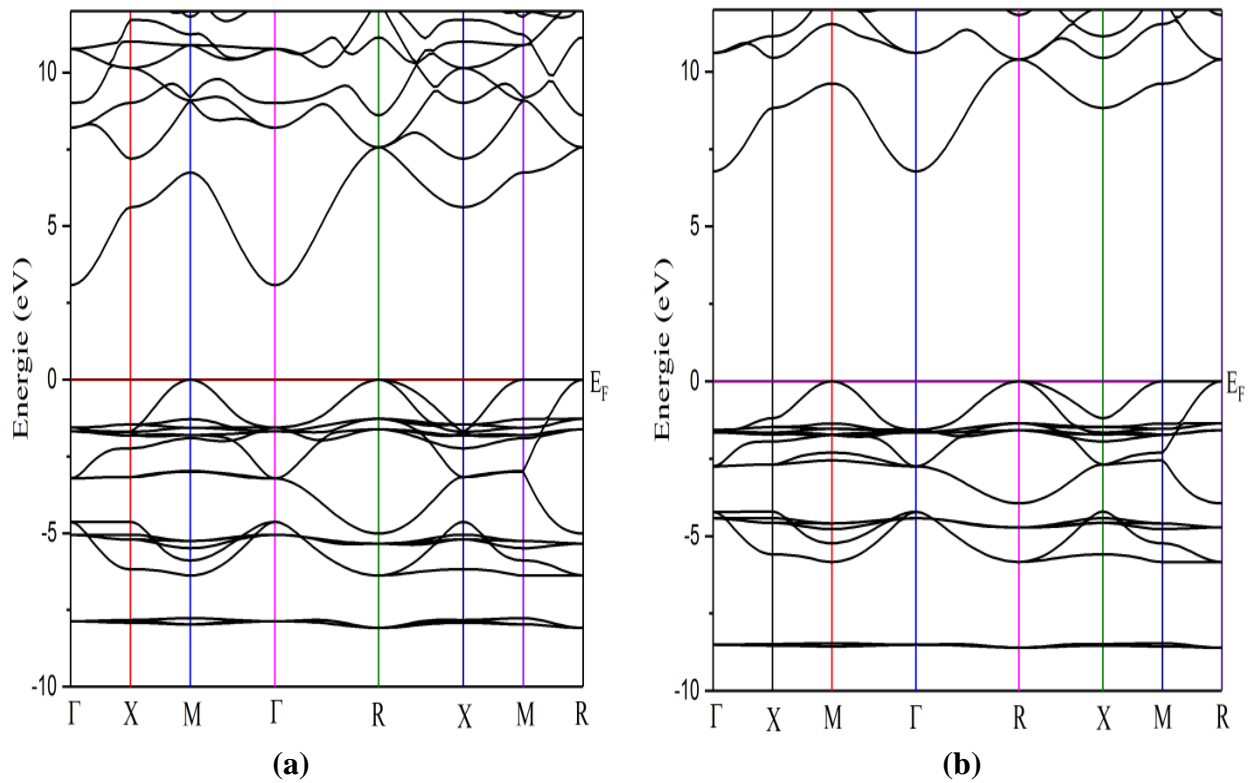


Figure.III.10: La structure des bandes du composé RbCdF₃ en utilisant : **(a)** GGA-WC, **(b)** mBJ

III.5.2.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-bandes de la densité d'états totale du matériau.

Nous avons tracés densités d'états totale et partielles (TDOS et PDOS), les résultats sont représentés sur les figures.III.11 et figures.III.12 pour les composés RbPdF₃ et RbCdF₃, respectivement.

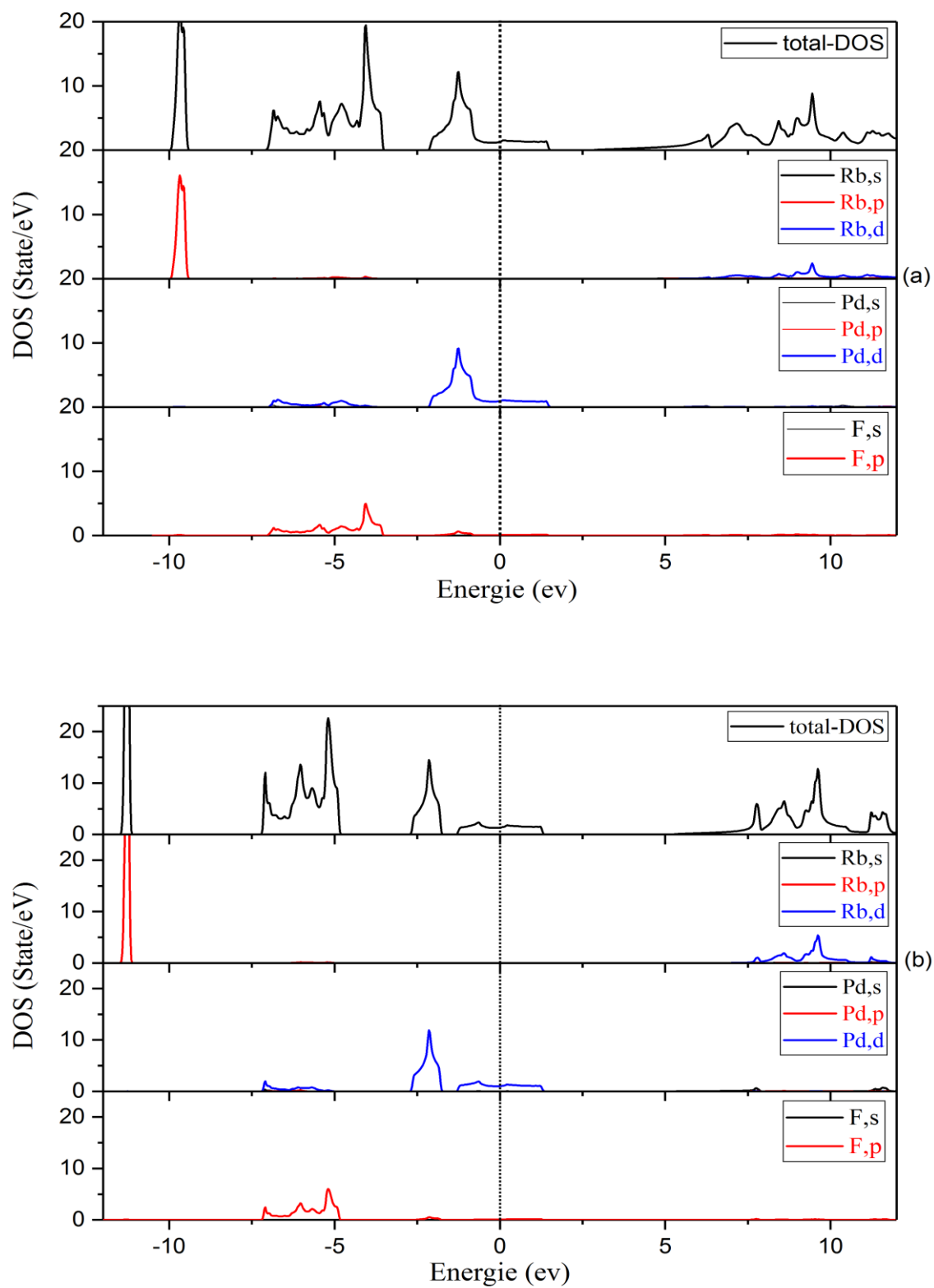


Figure.III.11: La densité d'état total et Partielle du composé RbPdF₃ en utilisant : (a) GGA-WC, (b) mBJ

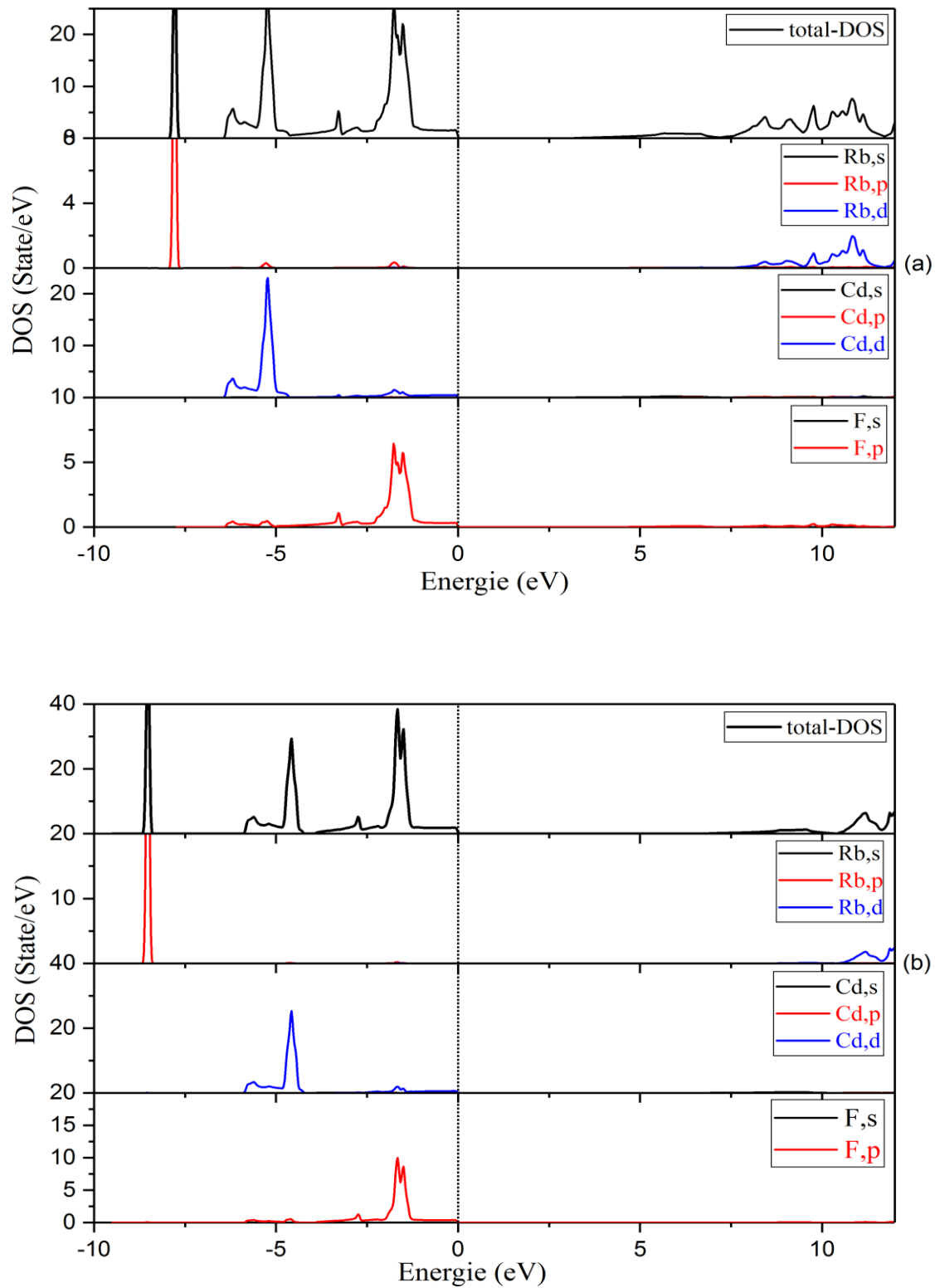


Figure.III.12: La densité d'état total et Partielle du composé RbCdF_3 en utilisant :(a) GGA-WC, (b) mBJ

III.5.2.1 Identification des bandes du RbPdF₃:

A partir de la figure III-11, il ressort clairement l'existence de quatre régions distinctes séparées par des gaps. Les détails de la localisation et les états constituant ces régions sont regroupés dans le tableau III.7

Tableau III.7 : Localisation des gammes énergétiques et contributions des états pour RbPdF₃

| Régions | Intervalle et contribution des états (WC-GGA) | | Intervalle et contribution des états (mBJ) | |
|---------|---|-------------------------|--|-------------------------|
| | 1 | De -10 à -9,3 eV | Principalement p-Rb | De -11,5 à -11 eV |
| 2 | De -7 à -3,5 eV | Hybridation d-Pd et p-F | De -7,2 à -4,7 eV | Hybridation d-Pd et p-F |
| 3 | De -2,2 à 1,6 eV | Principalement d-Pd | De -2,7 à -1,7 eV | Principalement d-Pd |
| 4 | > 3,5 eV | Principalement d-Rb | De -1,3 à 1,4 eV | Principalement d-Pd |
| 5 | - | - | > 5,3 eV | Principalement d-Rb |

III.5.2.2 Identification des bandes du RbCdF₃ :

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

Tableau III.8 : Localisation des gammes énergétiques et contributions des états pour RbPdF₃

| Régions | Intervalle et contribution des états (WC-GGA) | | Intervalle et contribution des états (mBJ) | |
|---------|---|-------------------------|--|-------------------------|
| | 1 | De -7,9 à 7,6 eV | Principalement p-Rb | De -8,7 à -8,4 eV |
| 2 | De -6,4 à 0 eV | Hybridation d-Cd et p-F | De -5,9 à 4,1 eV | Principalement d-Cd |
| 3 | > 3,2 eV | Principalement d-Rb | De -3,9 à 0 eV | Hybridation d-Cd et p-F |
| 4 | - | - | > 6,8 eV | Principalement d-Rb |

Référence :

- [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] Hayatullah, Murtaza, R Khenata, S Naeem, M N Khalid and S Mohammad 2013 Chin. Phys. Lett. 30 097101
- [3] David Koller, Fabian Tran and Peter Blaha 2011 Phys. Rev. B 83 195134
- [4] Tran F and Blaha P 2009 Phys. Rev. Lett. 102 226401
- [5] Murnaghan F D 1944 Proc. Natl. Acad. Sci. USA 30 244
- [6] Von .E.Alter and R.Hoppe .Z.anorg . chem.408.115-120.(1974)
- [7] B.Buchmann .unad.B.G.Muller.619.387-391.(1993)
- [8] A. Lucaci, E. Preda, N. M. Avram .AnaleleUniversitatii de VestdinTimisoara .Vol. LI, 2007

CONCLUSION et PERSPECTIVE

Conclusion et perspective

Notre travail constitue une contribution à l'étude de deux composés ternaires de la famille des fluoro-pérovskites à savoir : le RbPdF_3 et le RbCdF_3 . L'outil employé pour effectuer cette étude est la méthode des ondes planes augmentées linéarisées (FP-LAPW) dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT). Le potentiel d'échange-corrélation est traité par l'approximation de la densité locale (LDA) et l'approximation du gradient généralisé (GGA). et le potentiel d'échange de Beck Johnson modifié (mBJ).

➤ Les propriétés structurales telles que le paramètre du réseau, le module de compressibilité et sa dérivée sont en bon accord avec les données expérimentales. La LDA sous-estime le paramètre du réseau, par contre elle surestime le module de compressibilité. La GGA surestime le paramètre de réseau et sous-estime le module de compressibilité, et pour les résultats obtenus par l'approximation WC-GGA on peut les considérer comme la médiane entre ces deux approximations. C'est l'effet habituel de ces trois approximations.

➤ la structure des bandes du RbPdF_3 obtenues par les deux approximations confirme que ce composé à un comportement métallique. La structure des bandes du RbCdF_3 montre un gap d'énergie indirecte dans la direction M- Γ et la direction Γ -R avec le gap est de 6,77 (eV) dans l'approximation mBJ ce qui indique que ce matériau est un isolant. par contre dans l'approximation WC-GGA le gap est de 3,07 (eV) ce qui indique un caractère typique d'un semi-conducteur.

Un prolongement naturel de ce travail serait d'étudier les différentes propriétés physiques des composés fluoro-pérovskites RbPdF_3 et RbCdF_3 afin d'en maîtriser au mieux les potentialités qui peuvent être offertes par cette famille des matériaux. Comme les propriétés optiques et élastique.

Résumé :

Dans ce mémoire nous avons effectué une étude théorique en utilisant la méthode des ondes planes augmentées linéarisées à potentiel total (FP-LAPW) basée sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) pour prédire les propriétés structurales et électroniques des composés RbPdF₃ et RbCdF₃. Le potentiel d'échange-corrélation est traité par l'approximation de la densité locale (LDA), l'approximation du gradient généralisé (GGA) et le potentiel d'échange de Beck Johnson modifié (mBJ). Les propriétés structurales telles que le paramètre du réseau, le module de compressibilité et sa dérivée sont en bon accord avec les données disponibles. Les résultats obtenus pour la structure de bandes et les densités d'états (DOS) montrent que le composé RbPdF₃ se manifeste comme un métal. D'après l'approximation mBJ le composé RbCdF₃ est un isolant par contre WC-GGA indique que ce matériau est un semi-conducteur.

Mots clés : Fluoro-perovskites, Beck Johnson modifié, Théorie de la fonctionnelle de la densité

Abstract:

In this thesis We have performed a theoretical study using the full potential linearized augmented plane wave approach (FP-LAPW) based on the density functional theory (DFT) to predict the structural and electronic properties of RbPdF₃ and RbCdF₃ compounds. The exchange-correlation potential is treated by the local density approximation (LDA), generalized gradient approximation (GGA) and modified Beck-Johnson exchange potential (mBJ). The calculated structural properties such as the equilibrium lattice parameter, the bulk modulus and its pressure derivative are in good agreement with the available data. The obtained results for the band structure and the density of states (DOS) show that the RbPdF₃ compound have a metallic behavior .the mBJ approximation shows that RbCdF₃ compound is an insulator in contrary with WC-GGA illustrates that this material have a semiconductor comportment.

Key words : Fluoro-perovskites, modified Beck-Johnson, Density functional theory

ملخص:

في هذه المذكرة قمنا بإنجاز دراسة نظرية باستعمال تقريب الامواج المستوية المتزايدة خطيا (FP-LAPW) في إطار نظرية الكثافة الدالية (DFT) لحساب الخواص البنوية و الالكترونية للمركبات RbPdF₃ و RbCdF₃, تم حساب كمون التبادل و الترابط باستعمال تقريب الكثافة المحلية (LDA) و تقريب التدرج المعمم (GGA) و كمون التبادل (mBJ), نتائج الخواص البنوية مثل مقادير ثابت الشبكة, معامل الانضغاط ومشتقته متوافقة مع القيم المتوفرة, النتائج المتحصل عليها للبنية الالكترونية و كثافة الحالات (DOS) بينت أن المركب RbPdF₃ عبارة عن معدن, اظهر التقريب (mBJ) أن المركب RbCdF₃ عازل على عكس WC-GGA التي أظهرت انه لديه صفة شبه ناقل.

الكلمات المفتاحية: فليورو-بيروفسكيت, تعديل Beck-Johnson نظرية الكثافة الدالية