

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

UNIVERSITE « Dr. TAHAR MOULAY » DE SAIDA

FACULTE DES SCIENCES

DEPARTEMENT DE PHYSIQUE



MEMOIRE

Présenté en vue de l'obtention du diplôme de

MASTER

Spécialité : PHYSIQUE

Option : Physique des Rayonnements

Par

BERNI Mohamed el Amine

Sur le thème

**Etude des propriétés structurale, élastique, électronique et optique des
antipérovskites Sr_3AO (A=Sn et Pb)**

Soutenu le 08/07/2021 devant le jury composé de

Mr. BOUTALEB Habib	MCA	Université Dr. Tahar Moulay de Saida	Président
Melle. SAADAOUI Fatiha	MCB	Université Dr. Tahar Moulay de Saida	Encadreur
Mr. ZEMOULI Mostefa	MCA	Université Dr. Tahar Moulay de Saida	Co-encadreur
Mr. DJAAFRI Abdelkader	MCB	Université Dr. Tahar Moulay de Saida	Examineur

Année Universitaire 2020 - 2021

DÉDICACE

Je dédie ce travail

A ma mère et à mon père

A mon frère et à ma sœur Rafik et Soumia.

A toute ma famille

A tous ceux qui me sont chers

REMERCIEMENTS

Ce Travail à été réalisé au sein du Laboratoire d'Etudes Physicochimiques (LEPC), Département de Physiques, Faculté des Sciences à l'Université Dr. MOULAY Tahar de Saïda.

J'exprime ma grande reconnaissance et mon profond respect aux membres de jury; **M. Habib BOUTALEB** maître de conférences classe A et **M. Abdelkader DJAAFRI** maître de conférences classe B à l'université de Saida, d'avoir accepté d'évaluer mon travail. J'adresse mes remerciements les plus profonds et les plus sincères à mon encadreur, **Melle. Fatiha SAADAoui**, maître de conférences classe B à l'Université de Saïda, pour avoir dirigé ce travail, pour sa patience, sa disponibilité, ses discussions scientifiques, son assistance, et ses précieux remarques et conseils. J'exprime mes profonds remerciements à mon co-encadreur **M. Mostefa ZEMOULI** maître de conférences classe A à l'Université de Saïda, pour son assistance et son suivi durant ce travail.

Je n'oublierai pas de remercier **M. AKIL Zoheir** qui a toujours été à mes côtés pour m'encourager et me soutenir.

Enfin, ma profonde reconnaissance et gratitude à mes parents pour leurs efforts qui m'ont permis d'aboutir pendant ces longues années d'étude et à mon frère et ma sœur.

Merci à tous.

Introduction.....	1
Chapitre I : Théorie de la fonctionnelle de la densité DFT	
Introduction.....	5
I.1. Equation de Schrödinger.....	5
I.2. Approximation de Born Oppenheimer	6
I.3. L'approximation de Hartree et de Hartree – Fock.....	7
I.3.1 : L'approche de Hartree	7
I.3.2. Approximation de Hartree-Fock.....	8
I.4. Modèle de Thomas-Fermi	8
I.5 : Théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) :	10
I.5.1 : Théorèmes de Hohenberg et Kohn	10
I.5.2. Les équations de Kohn et Sham.....	11
I.5.3 : Résolution des équations de Kohn-Sham	12
I.6 : Potentiel d'échange et corrélation LDA et GGA	13
I.6.1 : L'approximation de la densité locale (LDA).....	13
I.6.2 : L'approximation du gradient généralisé (GGA).....	14
Référence.....	16
Chapitre II : La méthode des ondes planes augmentées linéarisées (FP-LAPW)	
Introduction.....	17
II.1. Méthode APW	17
II.2. Principe de la méthode LAPW.....	19
II.3. La synthèse des fonctions de base de la méthode LAPW	20
II.4. Approximations semi-locales: GEA, GGA et au-delà	20
II.5. Amélioration de la méthode (FP-LAPW).....	21
II.6. Les fenêtres d'énergie multiple.....	21
II.7. Les avantages de la méthode LAPW par rapport à la méthode APW.....	22
II.8. Le code Wien2k	23
Référence.....	25
Chapitre III : Résultats et discussions	
III.1. Détails des calculs.....	26
III.2. La structure des Sr_3SnO et Sr_3PbO	26
III.3. Propriétés structurales.....	27
III.4. Propriétés élastiques	33
III.4.1. Constantes élastiques	33

III.5. Propriétés électroniques	37
III.5.1. Structure de bandes et densité d'états.....	37
III.6. Propriétés optiques	40
Référence	45
Conclusions	46
Résumé.....	47

Liste des figures

Figure (I.1)	Mise en œuvre algorithmique de l'approximation de Born-Oppenheimer.....	7
Figure (I.2)	Cycle auto cohérent de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT).....	13
Figure (II.1)	Répartition de la cellule unitaire, une région interstitielle et des régions sphériques.....	17
Figure (II.2)	Les fenêtres d'énergie multiple.....	22
Figure (II.3)	L'organigramme des programmes dans le code Wien2k	24
Figure (III-1)	Structure cristalline des composés Sr_3SnO et Sr_3PbO	27
Figure (III-2)	L'énergie totale en fonction du volume des composés Sr_3SnO et Sr_3PbO pour la phase Paramagnétique et ferromagnétique.....	29
Figure (III-3)	Variation de l'énergie totale en fonction du volume du composé Sr_3SnO avec GGA-PBE, LDA et GGA-PBEsol.....	30
Figure (III-4)	Variation de l'énergie totale en fonction du volume du composé Sr_3PbO GGA-PBE, LDA et GGA-PBEsol	32
Figure (III-5)	Structures de bandes de Sr_3SnO et Sr_3PbO calculée avec l'approximation GGA-PBEsol-SO.....	38
Figure (III-6)	Structures de bandes de Sr_3SnO et Sr_3PbO calculée avec l'approximation GGA-PBEsol-SO entre -3 et 3 eV.....	39
Figure (III-7)	Densités d'états partielles et totale des composés Sr_3SnO et Sr_3PbO calculées avec l'approximation GGA-PBEsol-SO.....	40
Figure (III-8)	Constantes diélectriques imaginaire et réelle des antiperovskites des Sr_3SnO et Sr_3PbO	42
Figure (III-9)	Coefficients d'absorption des antiperovskites Sr_3SnO et Sr_3PbO	43
Figure (III-10)	La réflectivité calculés des anti-perovskites Sr_3SnO et Sr_3PbO	44

Liste des tableaux

Tableau (III-1)	Positions Wyckoff des atomes des composés Sr_3SnO et Sr_3PbO et les paramètres utilisés dans les calculs.....	26
Tableau (III- 2)	Constante de réseau (a , en Å), module de compressibilité (B , en GPa) et la dérivé de module de compressibilité par rapport a la pression (B' , en GPa).....	33
Tableau (III-3)	Paramètres élastiques des antipérovskite Sr_3SnO et Sr_3PbO	36
Tableau (III-4)	Vitesse longitudinale (v_l , en $m.s^{-1}$), transversale (v_t , en $m.s^{-1}$), vitesse moyenne (v_m , en $m.s^{-1}$) et température de Debye (θ_D , en K) à partir de la vitesse moyenne (en K) à $P=0$ et $T=0$	36

Introduction générale

Introduction

Les pérovskites inverses, cristallisant dans une structure de type anti-pérovskite cubique, à occupation inverse de cations et d'anions, M_3XY (M = métal ; X = métal de transition ; $Y = B, C, N, O$), attirent l'attention des chercheurs. En raison de leurs propriétés intéressantes telles que la supraconductivité, la magnétorésistance géante (GMR), la transition métal-isolant et le magnétisme [1–10], la supraconductivité [11], les effets piézomagnétiques [12], la magnétostriction géante [13]. Forte corrélation électron-électron [14], dilatation thermique négative géante [15-17], effet magnétocalorique (MCE) induit par la forte relation entre réseau, spin et charge [18,19] et applications de dispositifs optiques [20,21] puisque ces antiperovskites ont notamment pour particularité de présenter de faibles bandes interdites.

La synthèse de monocristaux de Pr_3InO a été réalisée par un flux de mélange eutectique Pr-Cu à haute température. A l'aide de son diagramme de diffraction des rayons X sur poudre, le produit de la réaction a été identifié comme étant Pr_3In avec la structure cubique $AuCu_3$ connue depuis longtemps. Cependant, l'utilisation des données de diffraction des rayons X sur le monocristal confirme qu'il s'agit plutôt d'une pérovskite inverse Pr_3InO stabilisée par l'oxygène. Cette structure est constituée d'octaèdres Pr_6O partageant des sommets avec les atomes In occupant les sites cubiques-octaédriques. [22] M. Kirchner et al. [23] ont synthétisé la pérovskite inverse cubique Eu_3OIn à partir des métaux et Eu_2O_3 . L'analyse de la structure cristalline a été réalisée sur des données de diffraction des rayons X sur le monocristal (groupe spatial $Pm-3m$). De plus, les mesures de la susceptibilité magnétique et les données de la spectroscopie d'absorption des rayons X au bord $Eu L_{III}$ montrent que le composé contient de l'euporium à l'état électronique $4f^7$ ($Eu+2$). Eu_3InO présente un caractère ferromagnétique à 185(5) K et se comporte comme des conducteurs métalliques dans les mesures de résistivité électrique. En 2015, une série de composés M_3TtO ($M = Ca, Sr, Ba, Eu$; $Tt =$ élément tétré : Si, Ge, Sn, Pb) a été étudiée expérimentalement à l'aide de la diffraction des rayons X sur monocristal [24] et s'est avéré cristallisés sous forme de pérovskites inverses « idéales » à température ambiante.

Notons que quelques recherches théoriques sur des composés similaires à Pr_3InO tels que $(Eu_3O)In$ où Zahid Ali et al. [25] ont rapporté dans leur étude que $(Eu_3O)In$ est ferromagnétique et magnétorésistif avec une liaison de nature métallique. Bien que l'anti-pérovskite cubique et le Pr_3InO n'aient été fabriqués que pour déterminer ses constantes de réseau [22] et certaines caractéristiques telles que la conductivité électrique.

Cependant très récemment, des études théoriques portant sur les propriétés structurales, élastiques, électroniques, optoélectroniques, thermoélectriques et thermodynamique d'une famille de matériaux antiperovskites tels que Sr_3SnO , A_3SnO ($A = Ca, Sr, Ba$) ont été rapportées par Enamul et al. [26], Hassan et al [27] ainsi que Djellal et al. [28].

Dans le présent travail, nous proposons une étude des propriétés structurales, électroniques, élastiques et optique dans la phase paramagnétique la plus stable des anti-pérovskites Sr_3SnO et Sr_3PbO très peu explorées. L'étude est réalisée par la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) avec les ondes planes augmentées linéarisées à potentiel complet (FP-LAPW).

Dans le chapitre I et II, une brève revue de théorie de la fonctionnelle et la méthode théorique que nous avons utilisée. Après nous présentons les résultats et les discussions. Enfin, nous concluons ce travail par les conclusions tirées de notre étude.

Références

- [1] J.B. Goodenough, J.M. Longo, in: K-H Hellwege, O. Madelung (Eds.),
Magnetic and
Other Properties of Oxides and Related Compounds, vol. 4a, Springer, Berlin,
1970.(Landölt- Bornstein, New Series, Group III).
- [2] E.O. Chi, W.S. Kim, N.H. Hur, Solid State Communications **120** (2001) 307.
- [3] W.S. Kim, E.O. Chi, J.C. Kim, H.S. Choi, N.H. Hur, Solid State
Communications **119** (2001) 507.
- [4] T. He, Q. 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,
R.J. Cava, Nature (London) **411** (2001) 54.
- [5] D.J. Singh, I.I. Mazin, Physical Review B: Condensed Matter **64** (2001)
140507.
- [6] D.A. Joshi, N. Kumar, A. Thamizhavel, S.K. Dhar, Physical Review B:
Condensed Matter **80** (2009) 224404.
- [7] I.R. Shein, V.V. bannikov, A.L. Ivanovskii, Physica C: Superconductivity **468**
(2008) 1.
- [8] M. Mattesini, M. Magnuson, F. Tasnádi, C. Höglund, I.A. Abrikosov, L.
Hultman, Physical Review B: Condensed Matter **79** (2009) 125122.
- [9] M. Magnuson, M. Mattesini, C. Höglund, I.A. Abrikosov, J. Birch, L. Hultman,
Physical Review B: Condensed Matter **78** (2008) 235102.
- [10] A. S. Mikhaylushkin, C. Höglund, J. Birch, Zs. Czigány, L. Hultman, S. I.
Simak, B. Alling, F. Tasnádi, and I. A. Abrikosov, Phys. Rev. **B 79**, (2009)
,134107
- [11] P.M. Singer, T. Imai, T. He, M.A. Hayward, R.J. Cava, Phys. Rev. Lett. **87**
(2001) 257601
- [12] E.V. Gomonaj, V.A. L'vov, A theory of spin reorientation and piezomagnetic
effect in noncollinear Mn₃AgN antiferromagnet, Ph. Transit. **40** (1992)225e237.
- [13] T. Shimizu, T. Shibayama, K. Asano, K. Takenaka, Giant magnetostriction in
tetragonally distorted antiperovskite manganese nitrides, J. Appl. Phys. **111** (7)
(2012), 07A903
- [14] P. Tong, Y.P. Sun, X.B. Zhu, W.H. Song, Phys. Rev. B **74** (2006) 224416.
- [15] K. Takenaka, H. Takagi, Appl. Phys. Lett. **87** (2005) 261902.
- [16] K. Takenaka, K. Asano, M. Misawa, H. Takagi, Appl. Phys. Lett. **92** (2008)
011927.
- [17] R.J. Huang, L.F. Li, F.S. Cai, X.D. Xu, L.H. Qian, Appl. Phys. Lett. **93** (2008)
081902.
- [18] T. Tohei, H. Wada, T. Kanomata, J. Appl. Phys. **94** (2003) 1800.
- [19] B.S. Wang, J.C. Lin, P. Tong, L. Zhang, W.J. Lu, X.B. Zhu, Z.R. Yang, W.H.
Song, J.M. Dai, Y.P. Sun, J. Appl. Phys. **108** (2010) 093925.
- [20] M. Hassan, I. Arshad, Q. Mahmood, Computational study of electronic, optical
and thermoelectric properties of X₃PbO (X = Ca, Sr, Ba) anti-perovskites,
Semicond. Sci. Technol. **32** (11) (2017) 115002.

- [21] M. Bilal, S. Jalali-Asadabadi, R. Ahmad, I. Ahmad, Electronic properties of antiperovskite materials from state-of-the-art density functional theory, *J. Chem.* (2015).
- [22] A. D. Christianson and S. Bobev *Acta Cryst.* (2007). E63, i184 [doi:10.1107/S1600536807046727]
- [23] M. Kirchner, W. Schnelle, and R. Niewa *Z. Anorg. Allg. Chem.* **632**,(2006), 559_564
- [24] Jürgen Nuss, Claus Mühle, Kyouhei Hayama, Vahideh Abdolazimi and Hidenori Takagi *Acta Cryst.* **B71**,(2015), 300–312
- [25] Zahid Ali , Banaras Khan , Iftikhar Ahmad , Imad Khan , S.Jalali Asadabadi *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* (2014), <http://dx.doi.org/10.1016/j.jmmm.2014.12.063i>
- [26] Enamul Haque, M. Anwar Hossain *Journal of Alloys and Compounds* 730 (2018) 279e283
- [27] M. Hassan , A. Shahid , Q. Mahmood *Solid State Communications* **270** (2018) pp 1-21, doi: 10.1016/j.ssc.2017.11.019.
- [28] Djellal Cherrad , M. Maouche , M. Maamache , L. Krache *Physica B* 406 (2011) 2714–2722

Chapitre I : Théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)

Introduction

La mécanique quantique repose sur la compréhension et l'exploitation des propriétés des systèmes d'électrons et de noyaux atomiques interagissant. Les calculs théoriques constituent des outils fiables et utiles dans l'étude des différentes propriétés des systèmes atomiques, ces calculs utilisent des méthodes issues de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT), basée sur des approximations différentes dites aussi des méthodes ab initio, elles ne font intervenir que les paramètres physiques fondamentaux et ne contiennent aucun paramètre empirique.

L'avantage d'une méthode ab initio, réside dans le fait qu'elle peut être l'outil prépondérant de la prédiction et l'étude de nouveaux matériaux, sous différentes conditions où l'expérience est presque impossible, voire même dangereuse ou destructive. Beaucoup plus elle peut servir pour traiter un grand nombre d'atomes, ce dernier atteint actuellement une dizaine de centaines d'atomes, et comme l'a déclaré Dirac (en 1929) le progrès dépend du développement des techniques approximatives suffisamment précises.

I.1. Équation de Schrödinger

Un cristal est constitué d'un très grand nombre de particules en interaction, le problème théorique fondamental de la physique du solide est de maîtriser l'organisation intime de ces particules qui est à l'origine de leurs propriétés physico-chimiques, alors il faut faire appel à la mécanique quantique à travers la résolution de l'équation de Schrödinger :

$$H \Psi = E \Psi \quad (\text{I-1})$$

où : E est l'énergie totale du système, H son Hamiltonien et Ψ sa fonction d'onde (fonction propre).

L'Hamiltonien exact du cristal (non relativiste) est :

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

où :

$$T_n = -\frac{\hbar^2}{2} \sum_i \frac{\nabla^2 \vec{r}_i}{m_n} \quad (\text{I-3})$$

$$T_e = -\frac{\hbar^2}{2} \sum_i \frac{\nabla^2 \vec{r}_i}{m_e} \quad (\text{I-4})$$

$$V_{n-n} = \frac{1}{8\pi\epsilon_0} \sum_{i \neq j} \frac{e^2 Z_i Z_j}{|\vec{R}_i - \vec{R}_j|} \quad (\text{I-5})$$

$$V_{n-e} = -\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{i,j} \frac{e^2 Z_i}{|\vec{R}_i - \vec{r}_j|} \quad (\text{I-6})$$

$$V_{e-e} = -\frac{1}{8\pi\epsilon_0} \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} \quad (\text{I-7})$$

T_n est l'énergie cinétique des noyaux, V_{n-n} l'énergie potentielle d'interaction entre les noyaux, V_{n-e} l'énergie potentielle d'attraction noyaux-électrons, V_{e-e} l'énergie potentielle de répulsion entre les électrons et T_e l'énergie cinétique des électrons.

La résolution d'une telle équation (I-1) à N corps est impossible, c'est pourquoi de nombreuses approches ont été faites afin de pouvoir la résoudre, parmi ces approches, celles de Hartree [1] et Hartree-Fock [2] basées sur l'hypothèse des électrons libres, et utilisées surtout en chimie. Mais pour les solides, ces approches sont moins précises, cependant il existe une méthode moderne et plus puissante qui est la Théorie de la Fonctionnelle de la Densité (*DFT*) basée sur des approximations que nous exposerons ci-dessous.

I.2. Approximation de Born-Oppenheimer (adiabatique)

En 1927, les physiciens Born et Oppenheimer [3] ont publié une méthode théorique pour calculer les niveaux d'énergie et les fonctions d'onde d'une molécule. Cette approche nommée souvent l'approximation adiabatique [3] est fondée sur le fait que les électrons sont plus légers que les noyaux et se déplacent plus rapidement que ces derniers. Donc, nous pouvons éliminer le terme T_N , et considérer V_{NN} qui est constante comme l'origine d'énergie. Ce qui permet de réécrire l'équation (I-2) sous la forme :

$$\hat{H}_e = \hat{T}_e + \hat{V}_{e-e} + \hat{V}_{e-n} \quad (\text{I-8})$$

Alors :

$$\hat{H}_e = \hat{T}_e + \hat{V}_{e-e} + \hat{V}_{e-n} \quad (\text{I-8})$$

$$\hat{H}_e = -\frac{\hbar^2}{2} \sum_i \frac{\nabla^2 \vec{r}_i}{m_e} - \frac{1}{8\pi\epsilon_0} \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} - \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{i,j} \frac{e^2 Z_i}{|\vec{R}_i - \vec{r}_j|} \quad (\text{I-9})$$

Le problème de résolution de l'équation de Schrödinger se réduit au comportement des électrons, mais il reste encore très complexe car l'équation n'admet pas de solution analytique sauf dans des cas très simples, celui de l'atome d'hydrogène. Par conséquent, des approximations supplémentaires sont nécessaires.

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

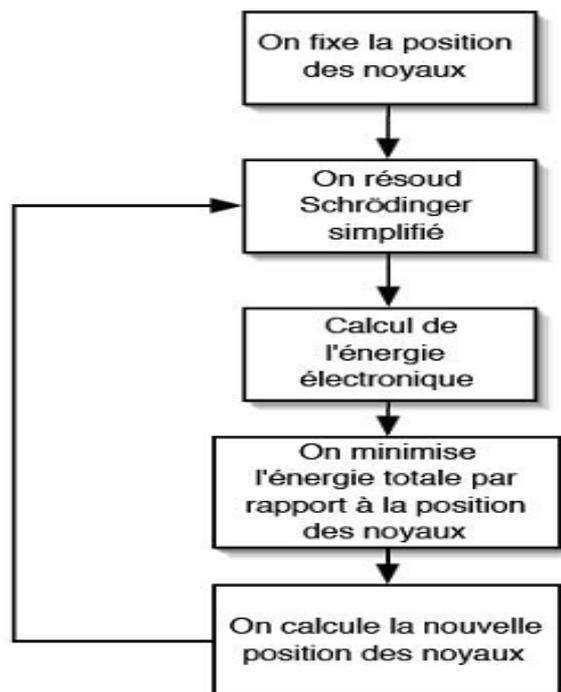


Figure II-1 : Mise en œuvre algorithmique de l'approximation de Born-Oppenheimer.

I.3. L'approximation de Hartree et de Hartree-Fock

I.3.1. L'approche de Hartree

La tentative de Hartree est l'une des premières démarches à résoudre le problème du système de N électrons en interaction. La fonction d'onde globale est exprimée comme un produit de fonctions d'onde mono-électroniques :

$$\psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N) = \psi_1(\vec{r}_1) \cdot \psi_1(\vec{r}_2) \cdot \psi_2(\vec{r}_2) \cdots \psi_N(\vec{r}_N) \quad (\text{I} - 10)$$

Les équations de Schrödinger mono-électroniques dans l'approche de Hartree s'écrivent :

$$\frac{-\hbar^2}{2m} \nabla^2 \psi_i(\vec{r}) + V_{eff}(\vec{r}) = \varepsilon_i \psi_i(\vec{r}) \quad (\text{I} - 11)$$

Dans l'équation (I-11), le premier terme correspond à l'énergie cinétique et $V_{eff}(\vec{r})$ est le potentiel que subit l'électron, dit potentiel effectif. Dans ce qui suit les vecteurs \vec{r} et \vec{R} expriment respectivement les positions spatiales de l'électron et du noyau.

$$V_N(\vec{r}) = -Ze^2 \sum \frac{1}{|\vec{r} - \vec{R}|} \quad (\text{I} - 12)$$

Ce dernier effet est plus délicat à prendre en compte.

Dans l'approximation de Hartree, les autres électrons forment une distribution de charge négative $\rho(\vec{r}')$. L'ensemble des électrons voisins permet à l'électron de se déplacer dans un potentiel électrostatique moyen $V_H(\vec{r})$ exprimé par:

$$V_H(\vec{r}) = -e \int \frac{\vec{r}' \rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{R}|} d^3\vec{r}' \quad (\text{I} - 13)$$

Enfin on exprime le potentiel effectif comme la somme de ces deux contributions:

$$V_{eff}(\vec{r}) = V_H(\vec{r}) + V_N(\vec{r}) \quad (\text{I} - 14)$$

Il est important de signaler que le terme $V_N(\vec{r})$ a un seul centre, en r , alors que $V_H(\vec{r})$ a deux centres, en \vec{r} et \vec{r}' .

I.3.2. : Approximation de Hartree-Fock (HF)

L'approximation de Hartree, ne satisfait pas au principe d'exclusion de Pauli, deux particules à spin demi-entiers ne peuvent occuper le même état quantique. Alors les fonctions d'onde de Hartree sont remplacées par un déterminant de Slater dans l'approximation (HF). Ce déterminant comprend des fonctions d'onde mono-électroniques comme un produit de manière à obéir au principe d'exclusion de Pauli.

Suivant une procédure variationnelle, la meilleure fonction satisfaisant les équations de Hartree-Fock est :

$$\left[\frac{-\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V_N(\vec{r}) + V_H(\vec{r}) \right] \psi_i(\vec{r}) - \sum_j \left[\int \frac{d^3\vec{r}'}{|\vec{r} - \vec{R}|} \psi_j^*(\vec{r}') \psi_i(\vec{r}') \right] \psi_j(\vec{r}) = \varepsilon_i \psi_i(\vec{r}) \quad (\text{I} - 15)$$

Les équations de Hartree-Fock (I. 15) prennent en compte des interactions coulombiennes et d'échange, chaque atome se trouve entouré d'une région dans l'espace appelée "trou d'échange", qui est fortement appauvrie en électrons de même spin, mais en aucun cas en électrons de spin opposé. C'est ce qu'on appelle effet de corrélation.

I.4. Modèle de Thomas-Fermi

Les premières tentatives d'utiliser la densité des électrons plutôt que la fonction d'onde dans les calculs quantiques, sont attribuées aux premiers travaux de Thomas [4] et Fermi [5]. Le premier modèle élaboré, proposé indépendamment par Thomas et Fermi (en 1927), est le précurseur de la théorie de la fonctionnelle de la densité. L'approche adoptée par Thomas et Fermi est un modèle statistique quantique des électrons (la statistique de Fermi-Dirac et le gaz homogène d'électrons $\rho(r) = Cte$) qui, dans sa formulation originale, ne prend en compte que l'énergie cinétique tout en traitant les contributions électron-noyau et électron-électron de manière tout à fait classique. Ce modèle propose d'exprimer l'énergie électronique totale où les différentes contributions sont prises du gaz homogène d'électrons, pour lequel de bonnes approximations sont connues et l'idée était de construire les mêmes quantités pour le système non homogène.

À partir de l'expression de l'énergie cinétique par particule dans un gaz homogène d'électrons, issue de l'expression de l'énergie de Fermi, on trouve l'énergie cinétique d'un nuage électronique :

$$T_F[\rho] = C_F \int \rho(\vec{r})^{\frac{5}{3}} d^3\vec{r} \quad (\text{I} - 16)$$

Avec $C_F = 3(\pi^2)^{\frac{3}{2}}/10 (= 2.871 \text{ u. a.})$. Si cette expression de l'énergie cinétique est combinée avec les expressions classiques des énergies d'interaction électron-noyau et électron-électron, on obtient l'expression de Thomas-Fermi pour l'énergie totale du système à N électrons en interaction :

$$E_{TF}[\rho] = \underbrace{C_F \int \rho(\vec{r})^{\frac{5}{3}} dr}_{T_F[\rho]} + \underbrace{\int \rho(\vec{r}) V_{ext}(\vec{r}) d\vec{r}}_{E_{XC}[\rho]} + \int d\vec{r} d\vec{r}' \rho(\vec{r}) \rho(\vec{r}') / |\vec{r} - \vec{r}'| \quad (\text{I} - 17)$$

Cette équation représente la première formulation de l'énergie totale en terme de fonctionnelle de la densité électronique. La seule inconnue dans l'expression de l'énergie de Thomas et Fermi (I.17), étant la densité et un processus variationnel peut s'appliquer facilement, mais le principal problème du modèle de Thomas-Fermi est que l'énergie cinétique est mal représentée. Un peu plus tard et dans l'esprit de l'approximation de Thomas-Fermi, Dirac (1930) [6], a proposé d'ajouter un terme de correction représentant les effets d'échange à la fonctionnelle de Thomas-Fermi. Ce terme provient de la densité d'énergie d'échange de gaz homogène d'électrons :

$$E_X[\rho] = -C_X \int \rho(\vec{r})^{\frac{3}{4}} d\vec{r} \quad (\text{I} - 18)$$

Avec $C_X = 3 \left(\frac{3}{\pi}\right)^{\frac{1}{3}} / 4 (= 0.739 \text{ u. a.})$

L'énergie de Thomas-Fermi-Dirac (TFD) est alors :

$$E_{TFD}[\rho] = C_K \int \rho(\vec{r})^{\frac{5}{3}} d\vec{r} + \int \rho(r) V_{ext}(\vec{r}) d\vec{r} + \int d\vec{r} d\vec{r}' \frac{\rho(\vec{r}) \rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} - C_X \int \rho(\vec{r})^{\frac{3}{4}} d\vec{r} \quad (\text{I} - 19)$$

L'expression de l'énergie $E_{TFD}[\rho]$ lui manque un terme supplémentaire qui doit inclure les effets de corrélation électronique. Par exemple, on peut ajouter à l'expression de $E_{TFD}[\rho]$ le terme de l'énergie de corrélation proposé par Wigner (1938) [7]:

$$E_C[\rho] = -0.056 \int dr \rho(r)^{\frac{3}{4}} / (0.079 + \rho(r)^{\frac{1}{3}}) \quad (\text{I} - 20)$$

On écrit alors, l'énergie totale dans le formalisme de TFD comme :

$$E_{TFD}[\rho] = C_F \int \rho(\vec{r})^{\frac{5}{3}} dr + \int \rho(\vec{r}) V_{ext}(\vec{r}) dr + \int dr dr' \frac{\rho(\vec{r}) \rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} - C_X \int \rho(\vec{r})^{\frac{3}{4}} dr + E_C[\rho] \quad (\text{I} - 21)$$

L'énergie et la densité de l'état fondamental peuvent être déterminées dans le modèle de Thomas-Fermi, en utilisant le principe variationnel, en minimisant l'énergie $E_{TFD}[\rho]$ sous la contrainte de conservation du nombre total d'électrons

$$\int \rho(\vec{r}) d\vec{r} = N \quad (\text{I} - 22)$$

En effet, l'idée de penser au système non homogène comme localement homogène pour le terme d'énergie cinétique est sensible pour les phases condensées, en particulier les métaux simples, elle représente une approximation assez sévère pour les systèmes atomiques et moléculaires. L'énergie totale est pauvre, le profil de densité diverge au voisinage du noyau et ne se dégrade pas exponentiellement à de longues distances, et la structure à l'échelle atomique est absente. L'amélioration au cours de ces caractéristiques exige un meilleur traitement de la fonctionnelle cinétique qui pose un problème particulièrement épineux à l'origine de l'échec de la tentative de Thomas-Fermi. Maintenant nous nous tournons vers les approches plus habituelles dans la DFT moderne, où l'énergie cinétique est traitée pour une meilleure exactitude aux dépens de réintroduire des orbitales d'une-particule.

I.5. Théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)

La DFT est une théorie qui utilise la densité électronique en tant que fonction fondamentale au lieu de la fonction d'onde comme c'est le cas dans la méthode de *Hartree* et *Hartree-Fock* [1,2]. En fait, l'idée d'utiliser la densité électronique a pour origine les débuts de la mécanique avec les travaux de *Thomas* [8] et *Fermi* [5] qui ont tenté d'exprimer l'énergie totale d'un système en fonction de sa densité électronique en représentant son énergie cinétique selon une fonctionnelle de cette grandeur. Cependant, la précision obtenue était inférieure à celle de *Hartree-Fock* à cause de l'absence du terme d'échange-corrélation. *Dirac* a amélioré cette théorie en ajoutant au modèle de *Thomas* et *Fermi* une énergie d'échange fonctionnelle de la densité électronique. Mais le terme de corrélation électronique était toujours absent dans cette nouvelle approche.

I.5.1. Théorèmes de Hohenberg et Kohn

Le formalisme de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) est basé sur les deux théorèmes de Hohenberg et Kohn[9].

Premièrement, Hohenberg et Kohn ont montré qu'il existe une correspondance biunivoque entre le potentiel extérieur et la densité électronique $\rho(\mathbf{r})$ permettant de représenter le premier comme une fonctionnelle de l'état fondamental de la deuxième. Par conséquent, l'énergie totale du système à l'état fondamental est également une fonctionnelle unique universelle de la densité électronique, soit :

$$E = F[\rho(\vec{r})] \quad (\text{I} - 23)$$

Ce théorème est à la base de la théorie de la fonctionnelle de la densité. Ceci diffère de la méthode *Hartree-Fock*, dans laquelle l'énergie totale du système est fonctionnelle de la fonction d'onde.

Une conséquence immédiate de ce théorème est que la densité électronique détermine de façon unique l'opérateur hamiltonien du système, et à travers cet opérateur hamiltonien, les différentes propriétés du matériau peuvent être calculées.

Deuxièmement, Hohenberg et Kohn ont montré que : pour un potentiel et un nombre d'électrons N donnés, l'énergie totale du système atteint sa valeur minimale lorsque la densité $\rho(\mathbf{r})$ correspond à la densité exacte de l'état fondamental $\rho_0(\vec{r})$.

$$E(\rho_0) = \min E(\rho) \quad (\text{I} - 24)$$

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

$$E[\rho(\vec{r})] = F[\rho(\vec{r})] + \int V_{ext}(\vec{r})\rho(\vec{r})d^3\vec{r} \quad (\text{I} - 25)$$

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

$$F[\rho(\vec{r})] = \langle \psi | \hat{T} + \hat{V}_{ext} | \psi \rangle \quad (\text{I} - 26)$$

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

I.5.2. Les équations de Kohn et Sham

Kohn et Sham[10] ont introduit un développement supplémentaire qui consiste à remplacer le système réel interactif par un système fictif non interactif. De ce fait, la densité électronique et l'énergie du système réel sont conservées dans ce système fictif.

Pour ce système fictif, les théorèmes de **Hohenberg et Kohn** s'appliquent également. La fonctionnelle de la densité $F[\rho(\vec{r})]$ pour le système interactif peut être exprimée par l'expression suivante :

$$F[\rho(\vec{r})] = T_0[\rho(\vec{r})] + E_H[\rho(\vec{r})] + E_{xc}[\rho(\vec{r})] + V_{ext}[\rho(\vec{r})] \quad (\text{I} - 27)$$

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

$E_H[\rho(\vec{r})]$ désigne le terme de Hartree, $E_{xc}[\rho(\vec{r})]$ est une fonctionnelle additionnelle qui décrit l'interaction interélectronique appelée énergie d'échange-corrélation et $V_{ext}[\rho(\vec{r})]$ inclut l'interaction coulombienne des électrons avec les noyaux et celle des noyaux entre eux.

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

L'équation de Schrödinger à résoudre dans le cadre de l'approche de Kohn et Sham est de la forme :

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_i^2 + V_{eff}(\vec{r}) \right] |\varphi_i(\vec{r})\rangle = \varepsilon_i |\varphi_i(\vec{r})\rangle \quad i = 1, \dots, N \quad (\text{I} - 28)$$

où le potentiel effectif est de la forme :

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_i^2 + V_{eff}(\vec{r}) \right] |\varphi_i(\vec{r})\rangle = \varepsilon_i |\varphi_i(\vec{r})\rangle \quad i = 1, \dots, N \quad (\text{I} - 29)$$

Le potentiel d'échange et corrélation est donné par la fonctionnelle dérivée :

$$\hat{V}_{xc}(\vec{r}) = \frac{\delta E_{xc}[\rho(\vec{r})]}{\delta \rho(\vec{r})} \quad (\text{I} - 30)$$

Et la densité est donnée par une somme sur l'ensemble des orbitales occupées.

$$\rho(\vec{r}) = \sum_{i=1}^N |\varphi_i(\vec{r})|^2 \quad (\text{I} - 31)$$

Les équations **(I-28)** correspondent aux équations de **Kohn et Sham** et doivent être résolues de façon auto-cohérente, *i.e.* en débutant à partir d'une certaine densité initiale, un potentiel est obtenu pour lequel l'équation **(I-27)** est résolue et une nouvelle densité électronique est alors déterminée. À partir de cette nouvelle densité, un nouveau potentiel effectif peut être calculé. Ce processus est répété de façon auto-cohérente jusqu'à ce que la convergence soit atteinte.

I.5.3. Résolution des équations de Kohn-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 :

$$\psi_i(\vec{r}) = \sum C_{ij} \phi_j(\vec{r}) \quad (\text{I} - 32)$$

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

La résolution des équations de **KS** se résume à la détermination des coefficients C_{ij} pour les orbitales occupées qui minimisent l'énergie totale, et 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 (I.2)**. On commence par injecter la densité de charge initiale ρ_{in} pour diagonaliser l'équation séculaire :

$$(H - \varepsilon_i S) C_i = 0 \quad (\text{I} - 33)$$

Où **H** représente la matrice hamiltonienne et **S** la matrice de recouvrement.

Ensuite, la nouvelle densité de charge ρ_{out} est construite avec les vecteurs propres de cette équation séculaire en utilisant la densité de charge totale qui peut être obtenue par une sommation sur toutes les orbitales occupées **(I-31)**.

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

$$\rho_{in}^{i+1} = (1 - \alpha) \rho_{in}^i + \alpha \rho_{out}^i \quad (\text{I} - 34)$$

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

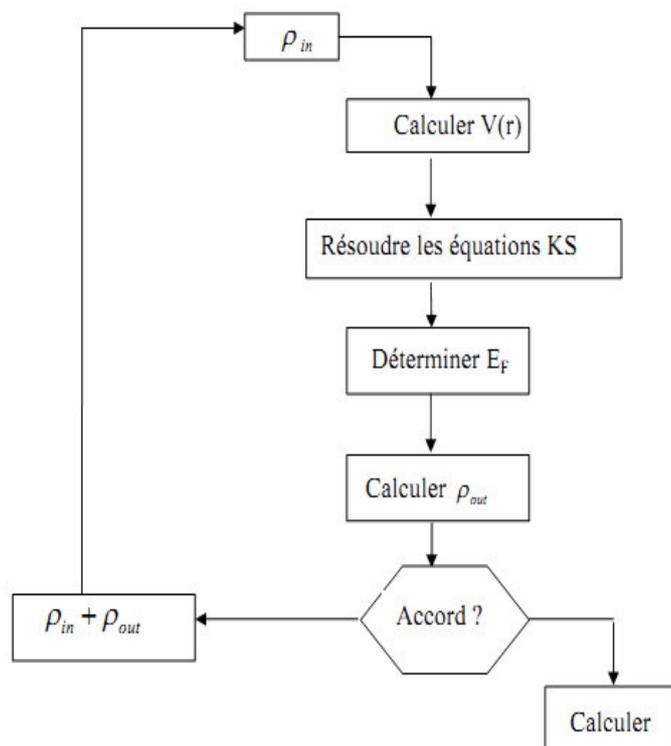


Figure (I.2) : Cycle auto cohérent de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)

I.6. Potentiel d'échange et corrélation LDA et GGA

I.6.1. L'approximation de la densité locale (LDA)

L'approximation de la densité locale LDA (Local Density Approximation) est l'approximation sur laquelle repose pratiquement toutes les approches actuellement employées. Elle a été proposée pour la première fois par Kohn et Sham, mais la philosophie de cette approximation était déjà présente dans les travaux de Thomas et Fermi. Pour comprendre le concept de LDA rappelons d'abord comment l'énergie cinétique d'un système de particules indépendantes $T_s[n]$ est traitée dans l'approximation de Thomas et Fermi [11,12]. Dans un système homogène, il est bien connu que :

$$T_s^{hom}(\rho) = \frac{3\hbar^2}{10m} (3\pi^2)^{\frac{2}{3}} \rho^{\frac{5}{3}} \quad (\text{I} - 35)$$

où m est une constante

Dans un système inhomogène, avec $\rho = \rho(\vec{r})$, on peut approximer localement son énergie cinétique par unité de volume comme suit :

$$T_s(\vec{r}) = T_s^{hom}(\rho) = \frac{3\hbar^2}{10m} (3\pi^2)^{\frac{2}{3}} \rho^{\frac{5}{3}} \quad (\text{I} - 36)$$

L'énergie cinétique totale du système est trouvée par intégration sur tout l'espace

$T_s^{LDA}(\vec{r}) = \int d^3\vec{r} T_s^{hom}[\rho(\vec{r})] = \frac{3\hbar^2}{10m} (3\pi^2)^{\frac{2}{3}} \int d^3\vec{r} \rho(\vec{r})^{\frac{5}{3}}$	(I - 37)
---	----------

Avec l'approximation $T_s[\rho] \approx T_{\text{SLDA}}[\rho]$, la valeur trouvée pour l'énergie cinétique est très inférieure à celle trouvée par traitement de T_s en terme d'orbitales donné par les équations de Kohn-Sham, mais à partir d'ici le concept de LDA s'est tourné vers une autre composante de l'énergie totale pour être très utile et efficace: c'est le terme d'échange qui va être maintenant traité par LDA.

L'approximation LDA consiste alors à utiliser directement le résultat d'énergie exacte pour le terme d'échange par particule d'un gaz d'électrons homogène, pour la détermination de l'énergie d'échange d'un gaz d'électrons inhomogène en remplaçant la densité $\rho = \text{constante}$ par $\rho(\vec{r})$ dans l'expression de l'énergie d'échange du gaz d'électrons homogène. On considère le gaz d'électrons inhomogène comme localement homogène, ce qui revient à négliger les effets des variations de la densité. La LDA repose sur l'hypothèse que les termes d'échange ne dépendent que de la valeur locale de $\rho(\vec{r})$. L'énergie d'échange s'exprime alors de la manière suivante :

$$E_{xc}^{LDA}[\rho(\vec{r})] = \int \rho(\vec{r}) \varepsilon_{xc}^{LDA}[\rho(\vec{r})] d^3\vec{r} \quad (\text{I} - 38)$$

Où $[\rho(\vec{r})]$ est l'énergie d'échange et de corrélation par particule d'un gaz d'électrons uniforme, qui a été paramétrée pour différentes valeurs de la densité électronique.

L'expérience a montré, que la LDA permet d'obtenir dans de très nombreux cas une précision équivalente, voire meilleure, que l'approximation de Hartree-Fock.

I.6.2. L'approximation du gradient généralisé (GGA)

Dans la LDA, on emploie la connaissance de la densité au point \vec{r} , alors que dans un système réel la densité est spatialement inhomogène, et par conséquent, il sera plus convenable d'introduire une correction à cette fonctionnelle qui tiendrait compte du taux de variation de $\rho(\vec{r})$. La plupart des corrections à la LDA utilisées aujourd'hui sont nées de l'idée qui consiste à tenir compte des variations locales de la densité $\rho(\vec{r})$, à travers son gradient $\vec{\nabla}\rho(\vec{r})$. C'est l'approximation du gradient généralisé GGA (Generalised Gradient Approximation). De telles fonctionnelles ont la forme générale donnée par l'équation [13].

$$E_{xc}^{GGA}[\rho(\vec{r})] = \int \rho(\vec{r}) \varepsilon_{xc}[\rho(\vec{r}), |\vec{\nabla}\rho(\vec{r})|] d^3\vec{r} \quad (\text{I} - 39)$$

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

Les différentes GGA qui existent, diffèrent l'une de l'autre par le choix de la fonctionnelle $(\rho(\vec{r}), \vec{\nabla}\rho(\vec{r}))$. La forme de GGA la plus souvent employée est celle proposée par Perdew-et Burke et Ernzerhof [14] en 1996.

En conclusion de cette partie, on peut dire que la théorie de la fonctionnelle de la densité est un outil très efficace pour l'étude des systèmes d'électrons en interaction. En effet, elle ramène le problème à N corps en interaction à celui de N corps indépendants qui se déplacent dans un potentiel effectif. L'introduction de ce système de particules indépendantes a permis de prendre en compte la plus grande partie de l'énergie cinétique. La partie négligée de cette énergie provient du fait que la fonction d'onde totale du système n'est pas égale au

déterminant de Slater (autrement la théorie Hartree-Fock serait exacte). L'effort qui doit être fait pour avoir la bonne description de l'énergie cinétique est qu'au lieu de résoudre une seule équation pour la densité, on doit en résoudre N équations.

Références

- [1] D.R. Hartree, Proc. Cambridge Philos. Soc. **24**, (1928) 89.
- [2] V. Fock, *Z. Phys.* **61**, 126(1930) ; **62**, (1930) 795.
- [3] M. Born, J.R. Oppenheimer, *Ann. Phys.* **87** (1927) 457.
- [4] L.H. Thomas, Proc. Cambridge Philos. Soc. **23** (1928) 542.
- [5] E. Fermi, *Z. Phys.*, **48**, (1928) 73
- [6] P.A.M. DIRAC, Proc. Cambridge Philos. Soc., **26** (1930) 376.
- [7] E.P. Wigner, *Trans. Faraday Soc.* **34** (1938) 678.
- [8] L.H. Thomas, Proc. Cam. Phil. Soc., **26**, (1930) 376
- [9] P. Hohenberg and W. Kohn, *Phys. Rev.* **136**, (1964) B864.
- [10] W. Kohn L.J. Sham, *Phys. Rev.* **140**, (1965) B1133
- [11] R. Wentzcovitch, K. J. Chang and M. L. Cohn, *Phys. Rev. B* **34** (1986) 1017.
- [12] R. M. Wentzcovitch, L. M. Cohn and P. K. Lam, *Phys. Rev. B* **36** (1987) 6058.
- [13] J. A. Sanjurjo et al, *Phys. Rev. B* **28** (1983) 4579.
- [14] J. P. Perdew, K. Burke, and M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.* **77** (1996) 3865.

**CHAPITRE II : LA METHODE DES ONDES PLANES AUGMENTEES
LINEARISEES (FP-LAPW)**

Introduction

Il existe différentes méthodes de calcul de structures électroniques pour la résolution des équations de la DFT. Ces méthodes diffèrent par la forme utilisée du potentiel et par les fonctions d'onde prises comme base. La méthode des ondes planes augmentées linéarisées à potentiel total (FP-LAPW) est l'une des méthodes les plus précises. Dans cette méthode aucune hypothèse de forme particulière n'est faite au niveau du potentiel. La méthode des ondes planes augmentées linéarisées (LAPW:linearized augmented plane wave), développée par Andersen [1], est fondamentalement une modification de la méthode des ondes planes augmentées (APW) développée par Slater [2], donc avant d'exposer le principe de LAPW, nous allons revoir les différents aspects de la méthode APW.

II.1. La méthode APW

Dans cette méthode, le potentiel et les fonctions d'onde au voisinage d'un noyau atomique sont de la forme « MuffinTin » (MT) présentant une symétrie sphérique à l'intérieur de la sphère MT de rayon R_α . Entre les atomes le potentiel et les fonctions d'onde peuvent être considérés comme étant lisses. En conséquence, les fonctions d'onde du cristal sont développées dans des bases différentes selon la région considérée : Solutions radiales de l'équation de Schrödinger à l'intérieur de la sphère MT et ondes planes dans la région interstitielle (Figure (II. 3)).

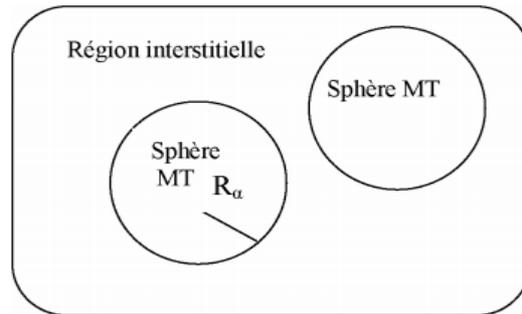


Figure (II-1) : Schéma de la répartition de la maille élémentaire en sphères atomiques et en région interstitielle

Alors la fonction d'onde $\varphi(\vec{r})$ est de la forme :

$$\varphi(\vec{r}) = \begin{cases} \frac{1}{\Omega^2} \sum G C_G e^{i(\vec{G}+\vec{k})\vec{r}} & r > R_\alpha \\ \sum l m A_{lm} U_l(\vec{r}) Y_{lm}(\vec{r}) & r < R_\alpha \end{cases} \quad (\text{II-1})$$

où :

R_α : le rayon de la sphère muffin-tin.

Ω : le volume de la cellule élémentaire.

G : le vecteur du réseau réciproque.

C_G et A_{lm} : les coefficients du développement en harmonique sphériques Y_{lm} .

Notons que l'origine des coordonnées sphériques est prise aux centres des sphères atomiques. La fonction $U_l(\vec{r})$ est une solution régulière de l'équation de Schrödinger pour la partie radiale qui s'écrit sous la forme :

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

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

$$(E_2 - E_1) r U_1 U_2 = U_2 \frac{d^2 r U_1}{dr^2} - U_1 \frac{d^2 r U_2}{dr^2} \quad (\text{II-3})$$

où U_1 et U_2 sont des solutions radiales pour les énergies E_1 et E_2 .

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

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

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

$$A_{lm} = \frac{4\pi i^l}{\Omega^2 U_l(R_\alpha)} \sum_G C_{J_l} (|k + g| R_\alpha Y_{lm}^*(\vec{k} + \vec{G})) \quad (\text{II-4})$$

L'origine est prise au centre de la sphère, et les coefficients A_{lm} sont déterminés à partir de ceux des ondes planes CG . Les paramètres d'énergie E_l sont appelés les coefficients variationnels de la méthode APW. Les fonctions individuelles, indexées par G deviennent ainsi compatibles avec les fonctions radiales dans les sphères, et on obtient alors des ondes planes augmentées (APW). Les fonctions APW sont des solutions de l'équation de Schrödinger dans les sphères, mais seulement pour l'énergie E_l . En conséquence, l'énergie E_l doit être égale à celle de la bande d'indice G . Ceci signifie que les bandes d'énergie (pour un point k) ne peuvent pas être obtenues par une simple diagonalisation, et qu'il est nécessaire de traiter le déterminant séculaire comme une fonction de l'énergie.

La méthode APW, ainsi construite, présente quelques difficultés liées à la fonction (R_α) . En effet, suivant la valeur du paramètre E_l , la valeur de $U_\alpha(R_\alpha)$ peut devenir nulle à la surface de la sphère MT, entraînant une séparation des fonctions radiales par rapport aux fonctions d'onde plane.

Afin de surmonter ce problème plusieurs modifications à la méthode APW ont été apportées, notamment celles proposées par Koelling et par Andersen. La modification consiste à représenter la fonction d'onde $\phi(\mathbf{r})$ à l'intérieur des sphères par une combinaison linéaire des fonctions radiales $U_l(\vec{r})$ et de leurs dérivées par rapport à l'énergie $\dot{U}_l(\vec{r})$, donnant ainsi naissance à la méthode FP-LAPW.

II.2. Principe de la méthode LAPW

Dans la méthode FP-LAPW, les fonctions de base dans les sphères MT sont des combinaisons linéaires des fonctions radiales $U_l(\vec{r})$ et de leurs dérivées $\dot{U}_l(\vec{r})$ par rapport à l'énergie. Les fonctions $U_l(\vec{r})$ sont définies dans la méthode APW et la fonction $\dot{U}_l(\vec{r})$ doit satisfaire la condition suivante:

$$\left\{ -\frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} + V(\vec{r}) - E_l \right\} rU_l(\vec{r}) = r\dot{U}_l(\vec{r}) \quad (\text{II-5})$$

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

$$\phi(r) = \begin{cases} \frac{1}{\sqrt{G}} \sum_G C_G e^{i(\vec{G}+\vec{K})\vec{r}} & r > r_0(I) \\ \sum_{lm} [A_{lm}U_l(\vec{r}) + B_{lm}\dot{U}_l(\vec{r})] Y_{lm}(\vec{r}) & r < r_0(MT) \end{cases} \quad (\text{II-6})$$

où les coefficients B_{lm} correspondent à la fonction \dot{U}_l et sont de même nature que les coefficients A_{lm} . Les fonctions LAPW sont des ondes planes uniquement dans les zones interstitielles. A l'intérieur des sphères, les fonctions LAPW sont mieux adaptées que les fonctions APW. Si l'énergie E_l diffère un peu de l'énergie de bande E , une combinaison linéaire reproduira mieux la fonction radiale que les fonctions APW. Par conséquent, la fonction U_l peut être développée en fonction de sa dérivée \dot{U}_l et de l'énergie E_l :

$$U_l(E, \vec{r}) = U_l(E_l, \vec{r}) + (E - E_l)U_l(E_l, \vec{r}) + O((E - E_l)^2) \quad (\text{II-7})$$

où $O((E - E_l)^2)$ représente l'erreur quadratique énergétique.

La méthode FP-LAPW assure la continuité de la fonction d'onde à la Surface de la sphère MT. Cependant dans cette procédure, les calculs perdent en précision, par rapport à la méthode APW qui reproduit les fonctions d'onde correctement, tandis que la méthode FP-LAPW entraîne une erreur sur les fonctions d'onde de l'ordre de $(E - E_l)^4$. Malgré cet ordre d'erreurs, les fonctions LAPW forment une bonne base qui permet, avec un seul E_l , d'obtenir toutes les bandes de valence dans une grande région d'énergie. Si U_l est égale à zéro à la

sphère, sa dérivée \dot{U}_l sera différente de zéro. Par conséquent, le problème de la discontinuité ne se posera pas dans la méthode (FP-LAPW).

Takeda et Kubler [3] ont proposé une généralisation de la méthode (LAPW) dans laquelle N fonctions radiales et leurs $(N-1)$ dérivées sont utilisées. Chaque fonction possédant son propre paramètre E_{li} de sorte que l'erreur liée à la linéarisation soit évitée. Malheureusement, l'utilisation de des dérivées d'ordre élevé pour assurer la convergence nécessite un temps de calcul beaucoup plus long que dans la méthode FP-LAPW standard. Singh [4] a modifié cette approche en ajoutant des orbitales locale à la base sans augmenter l'énergie de coupure des ondes planes.

II.3. La synthèse des fonctions de base de la méthode LAPW

Les fonctions de base, ondes planes linéairement augmentées, sont des ondes planes dans la région interstitielle et sont égales aux fonctions radiales à l'intérieur des sphères, avec la condition que les fonctions de base et leurs dérivées premières soient continues aux limites (surfaces des sphères). Donc, la synthèse des fonctions de base de la méthode LAPW revient à déterminer :

- les fonctions radiales $U_l(\vec{r})$ et $\dot{U}_l(\vec{r})$;
- les coefficients A_{lm} et B_{lm} qui satisfont les conditions aux limites.

II.4. Approximations semi-locales: GEA, GGA et au-delà

Dans la LDA, on exploite la connaissance de la densité au point \vec{r} . Tout système réel est spatialement inhomogène, c'est-à-dire qu'il a une densité variant spatialement (\vec{r}), et il serait clairement utile d'inclure également des informations sur le taux de cette variation de la fonctionnelle. Une première tentative en ce sens a été appelée « approximation du gradient d'expansion » (GEA). Dans cette classe d'approximation, on essaie de calculer systématiquement les corrections de gradient de la forme $|\nabla n(\vec{r})|^2$, $|\nabla n^2(\vec{r})|$, etc., à la LDA. Un exemple célèbre est la correction de gradient la plus basse suivant l'approximation de Thomas-Fermi pour Ts[n]. Ce deuxième terme à droite s'appelle le terme de Weizsacker. De même, dans le deuxième terme à droite est la correction de gradient d'ordre le plus bas à E_x^{LDA} . En pratique, l'inclusion de corrections de gradient d'ordre faible n'améliore presque jamais la LDA et l'aggrave souvent. Les corrections d'ordre supérieur (par exemple, $\propto |\vec{\nabla}_n(\vec{r})|^\alpha$ ou $\vec{\nabla}(\vec{r})$ (avec $\alpha, \beta > 2$), en revanche, sont extrêmement difficiles à calculer et sont mal connues. Dans cette situation, une avancée majeure a été réalisée lorsque, au début des années 80, on s'aperçut qu'au lieu d'élargir systématiquement les gradients, on pourrait expérimenter les fonctions plus générales de $(n(\vec{r}))$, qui procède ordre par ordre. De telles fonctionnelles, de la forme générale

$$E_{XC}^{GGA}[n] = \int d^3\vec{r} f[n(\vec{r}), \vec{\nabla}_n(\vec{r})] \quad (\text{II-8})$$

sont connues sous le nom d'approximations à gradients généralisés (GGA). Les approximations GGA diffèrent dans le choix de la fonction $(n, \vec{\nabla}_n)$. Notons que cela rend les

GGA bien plus différents les uns des autres que les paramétrisations diffèrent du LDA : il n'existe essentiellement qu'une seule expression correcte pour E_{xc} et les divers paramétrages de la LDA ne sont que des façons différentes de l'écrire. D'autre part, selon le mode de construction utilisé pour obtenir (n, \vec{V}_n) , on peut obtenir des GGA très différents. En particulier, les GGA utilisées en chimie quantique procèdent généralement en ajustant des paramètres pour tester des ensembles de molécules sélectionnées. D'autre part, les GGA utilisées en physique ont tendance à mettre l'accent sur des contraintes exactes. De nos jours, les GGA les plus populaires (et les plus fiables) sont PBE (désignant la fonction proposée en 1996 par Perdew, Burke et Ernzerhof) en physique, et BLYP (désignant la combinaison de l'échange fonctionnel de Becke en 1988 et de la corrélation de 1988). Fonctionnelle de Lee, Yang et Parr) en chimie. De nombreuses autres fonctionnalités de type GGA sont également disponibles et de nouvelles apparaissent toujours.

De manière générale, les actuelles approximations GGA semblent donner des résultats fiables pour tous les principaux types de liaisons chimiques (covalentes, ioniques, métalliques et ponts hydrogène). Pour les interactions de van der Waals, toutefois, les GGA et les LDA échouent. Pour décrire ces interactions très faibles, plusieurs approches plus spécialisées ont été développées dans le cadre de la DFT. Tant en physique qu'en chimie, l'utilisation généralisée des GGA a conduit à des améliorations majeures par rapport à la LDA. La « précision chimique », telle que définie ci-dessus, n'a pas encore été atteinte, mais elle n'est pas très éloignée non plus.

II.5. Amélioration de la méthode (FP-LAPW)-Développement en orbitales locales

Le but de la méthode FP-LAPW est d'obtenir des énergies de bande précises au voisinage des énergies de linéarisation. Dans la plupart des matériaux, il suffit de choisir les énergies au voisinage du centre des bandes. Cependant, ce n'est pas toujours possible et il existe de nombreux matériaux pour lesquels le choix d'une seule valeur de E_l n'est pas suffisant pour calculer toutes les bandes d'énergie: par exemple, les matériaux avec des orbitales 4f [5,6] et les éléments des métaux de transition [6,7]. C'est le problème fondamental de l'état semi-cœur qui est un état intermédiaire entre l'état de valence et l'état de cœur. Il existe deux moyens pour traiter cette situation : L'usage des fenêtres d'énergie multiple et l'utilisation d'un développement en orbitales locales.

II.6. Les fenêtres d'énergie multiple

La technique la plus utilisée pour traiter le problème du semi-cœur est celle qui consiste à diviser le spectre énergétique en fenêtres dont chacune correspond à une énergie E_l . Cette procédure de traitement est illustrée dans la figure (II-2). Dans ce traitement par le moyen de fenêtres, une séparation est faite entre l'état de valence et celui de semi-cœur où un ensemble de E_l est choisi pour chaque fenêtre pour traiter les états correspondants. Ceci revient à effectuer deux calculs par la méthode LAPW, indépendants, mais toujours avec le même potentiel. La méthode FP-LAPW est basée sur le fait que les fonctions U_l et \dot{U}_l sont orthogonales à n'importe quel état propre du cœur et, en particulier, à ceux situés à la surface de la sphère. Cependant, les états semi-cœurs satisfont souvent à cette condition, sauf s'il y a la présence de bandes « fantômes » entre l'état semi-cœur et celui de valence.

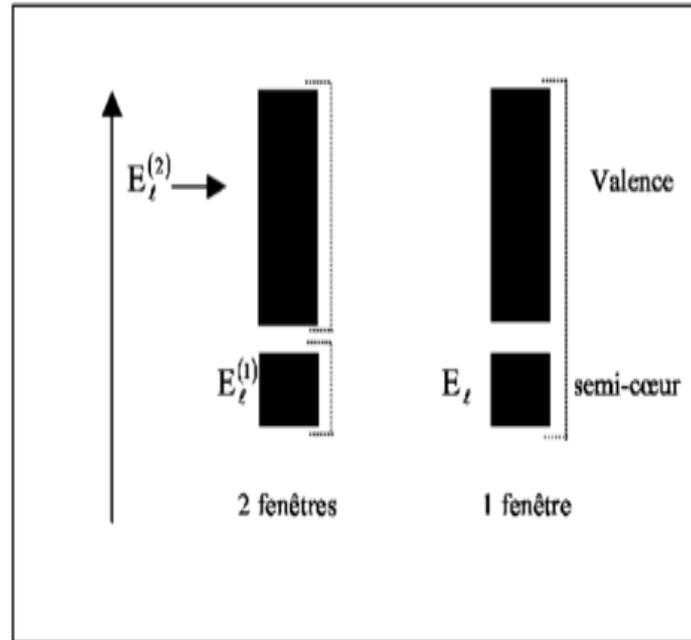


Figure II-2 : Les fenêtres d'énergie multiple

II.7. Les avantages de la méthode LAPW par rapport à la méthode APW

Le principe de la méthode des ondes planes augmentées linéarisées à potentiel total (FP-LAPW) [8] combine le choix de groupe de base LAPW avec le traitement complet du potentiel et de la densité de charge. Aucune approximation n'est faite pour la forme du potentiel ni de la densité de charge. Il n'existe pas d'approximation de forme dans la région interstitielle et à l'intérieur des Muffin-Tins, c'est-à-dire le potentiel n'est pas contraint d'être sphérique dans les sphères et il est constant entre elles. [9,10] Le potentiel et la densité de charge sont plutôt développés en des harmoniques du réseau à l'intérieur de chaque sphère atomique, et en des séries de Fourier dans les régions interstitielles, ce qui est à l'origine du nom « Full-Potential ». On peut ensuite résumer les avantages de la méthode LAPW par rapport à la méthode APW en quelques points :

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

II.8. Le code Wien2k

Le code Wien2k a été développé par P. Blaha, K. Schwarz, et J. Luitz [11] de l'institut de Chimie des matériaux d'Université Technique de Vienne (Autriche). Ce code a été distribué pour la première fois en 1990. Les versions suivantes ont été WIEN93, WIEN97 et WIEN2K. Les principaux programmes nécessaires pour faire le calcul auto-cohérent sont :

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

LSTART : Un programme qui génère les densités atomiques et détermine comment les différentes orbitales sont traitées dans le calcul de la structure de bande, comme des états de cœur avec ou sans orbitales locales, Il est utilisé dans la génération du potentiel atomique tronqué au rayon muffin-tin.

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

KGEM : Il génère une maille k dans la zone de Brillouin

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

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

LAPW0 : Génère le potentiel à partir de la densité.

LAPW1 : Calcule les bandes de valence, les valeurs propres et les vecteurs propres.

LAPW2 : Calcule les densités de valence.

LCORE : Calcule les états de cœur et les densités.

MIXER : Mélange la densité d'entrée et de sortie, et vérifie le critère de convergence.

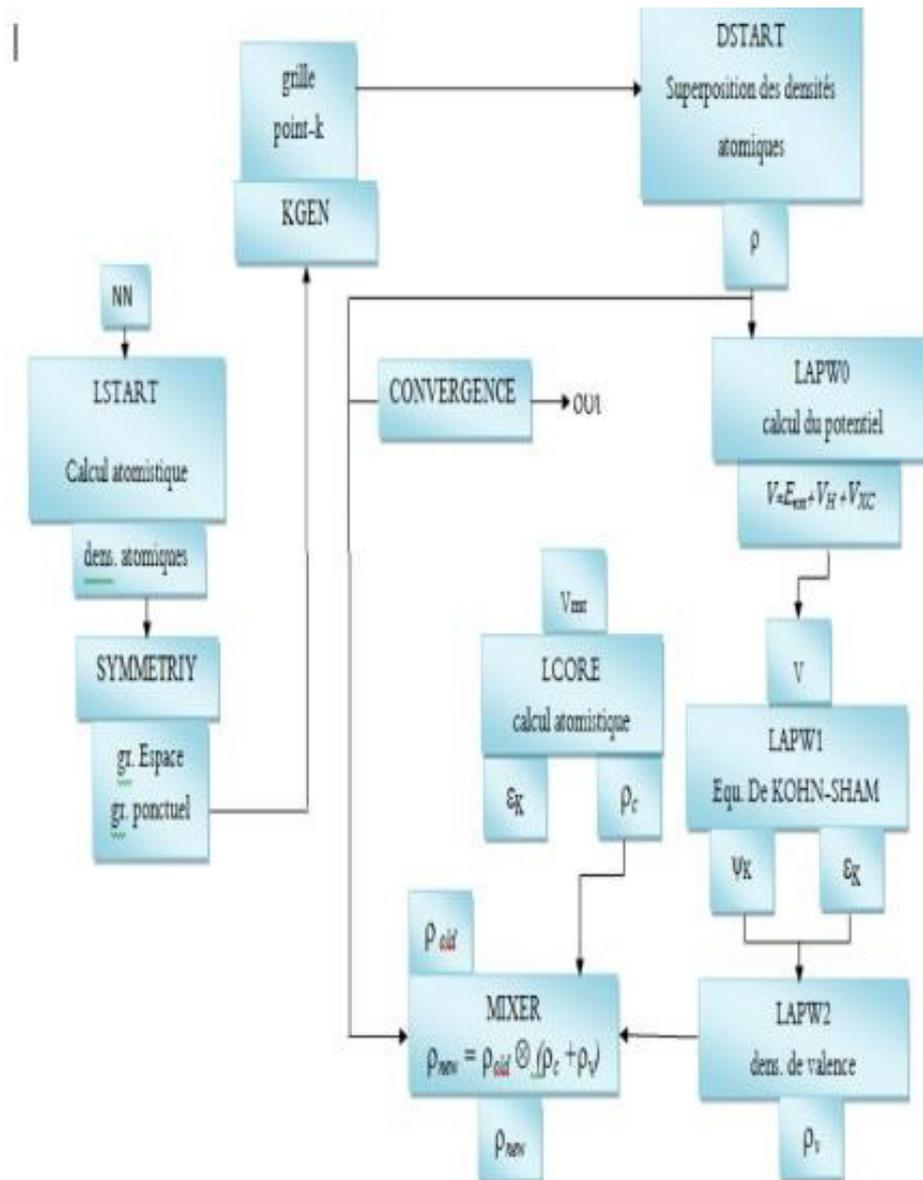


Figure (II-3): Organisation des programmes dans Wien2k

Références

- [1] O.K. Andersen, Phys. Rev B 12, (1975) 3060.
- [2] J. C. Slater, Phys. Rev. 51, (1937) 846.
- [3] T. Takeda and J. Kubler, J. Phys. F 5, (1979) 661.
- [4] D. Singh, Phys. Rev. B 44, 6388 (1991).
- [5] S. Goedecker and K. Maschke, Phys. Rev. B 42, (1990) 8858.
- [6] D. J. Singh and H. Krakauer, Phys. Rev. B 43, (1991) 1441.
- [7] W. Kohn, Phys. Rev. 74, (1948) 1763.
- [8] R.O. JONES, O. G UNNARSSON. “The density functional formalism, its applications and prospects”, Rev. Mod. Phys. 61, (1989) 689–746.
- [9] X. Rocquefelte, Université de Nantes, Thèse (2001).
- [10] W. Kohn et L.J. Sham. « Self-Consistent Equation including exchange and correlation effects », Phys. Rev. 140, (1965) 1133–1140.
- [11] P. Blaha, K. Schwarz, and J. Luitz, WIEN97. Technical University, Vienna, (1997).

Chapitre III : Résultats et discussions

III.1. Détails des calculs

Les calculs des propriétés structurales, élastiques, électroniques et optiques pour Sr_3SnO et Sr_3PbO sont effectués en utilisant le code wien2k [1], basé sur la méthode des ondes planes augmentées linéarisées à potentiel total FP-LAPW [2-4] qui est implémentée dans la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) [5,6]. Pour plus de précision on procède tous nos calculs en utilisant les approximations du gradient généralisé GGA-PBE [7-9] and GGA-PBEsol et la densité locale LDA [10].

Les rayons des sphères atomiques sont 2.24, 2.5, 2.00 et 2.5 a.u pour Sr, Sn, O et Pb respectivement. Cependant, $R_{\text{mt}} \times G_{\text{max}}$ qui est le moment angulaire est pris égal à 8 tel que R_{mt} le plus petit rayon de la sphère muffin tin et G_{max} le plus grand vecteur d'onde. Pour le calcul des propriétés structurales nous avons utilisé un nombre de k-points =3000 correspondant à $15 \times 15 \times 15$ de point irréductibles dans la première zone de Brillouin dans le réseau réciproque et 4000 k-points correspondant à $16 \times 16 \times 16$ de point irréductibles pour le calcul des propriétés électroniques et optiques. D'autre part, pour les propriétés élastiques, on a utilisé un nombre de k-points =5000 correspondant à $17 \times 17 \times 17$. Pour séparer les électrons de cœur des électrons de valence, on a utilisé une valeur de l'énergie de coupure égale à -6.0 Ry avec un critère de convergence de l'énergie de 10^{-5} Ry.

III.2. La structure des Sr_3SnO et Sr_3PbO

Dans ce travail nous avons étudié les matériaux antipérovskite Sr_3SnO et Sr_3PbO cristallisant dans la structure cubique avec groupe spatial Pm3-m classé 221 dans le tableau cristallographique, les atomes Sn et Pb occupent les sommets du cube, les atomes O occupent le centre du cube et Sr occupent les centres de faces du cube. Ces positions sont illustrées dans la figure (III-1).

Tableau (III-1) : Positions Wyckoff des atomes des composés Sr_3SnO et Sr_3PbO et les paramètres utilisés dans les calculs.

Atome	Position Wyckoff	X	Y	Z	R_{MT} (u.a)	Groupe d'espace	$R_{\text{MT}} \times G_{\text{max}}$	l_{max}	G_{max}
Sr	3a	1/2	1/2	0		Pm-3m (221)	8	10	12
Pb	1b	0	0	0					
Sn	1b	0	0	0					
O	1c	1/2	1/2	1/2					

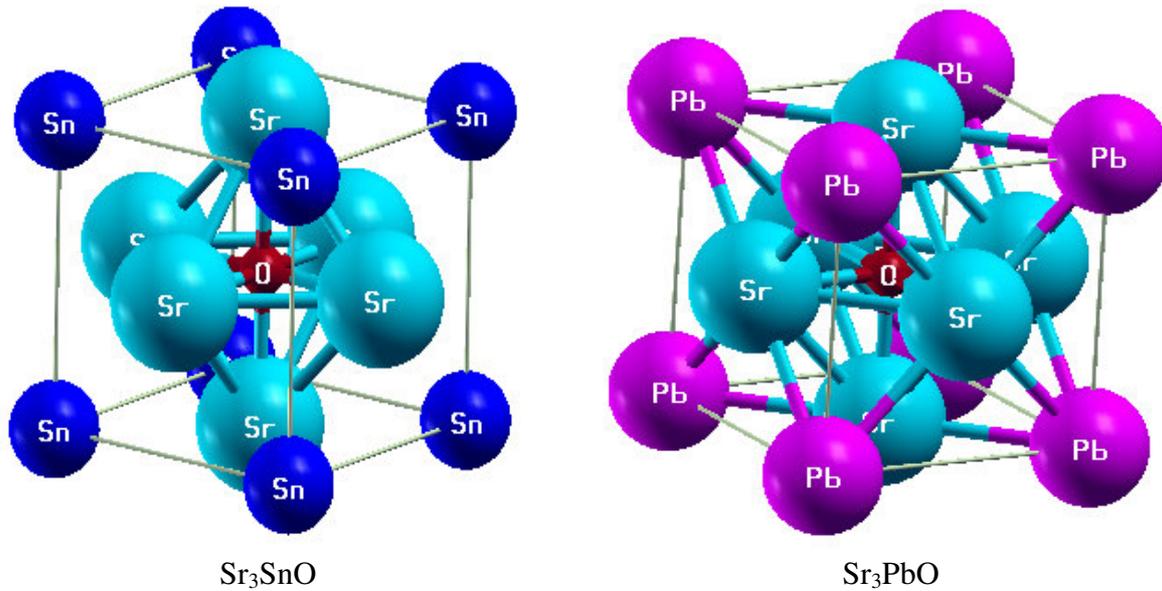


Figure (III-1) : Structure cristalline des composés Sr_3SnO et Sr_3PbO

III.3. Propriétés structurales

Les propriétés de l'état fondamental souhaitées sont calculées dans l'état magnétique énergétique le plus stable de nos matériaux. Par conséquent, l'optimisation magnétique est effectuée en premier en utilisant l'approximation GGA-PBE pour les deux matériaux Sr_3SnO et Sr_3PbO . Les résultats sont représentés sur la figure (III-2), où il est clair que les minimums d'énergie des phases ferromagnétique et paramagnétique sont superposés. Le calcul sera porté dans la phase paramagnétique. Les propriétés structurales telles que le paramètre de réseau, le module de compressibilité et sa dérivé par rapport à la pression sont obtenues par optimisation du volume de la maille élémentaire par rapport à l'énergie totale en utilisant les approximations GGA-PBE, GGA-PBE-sol et LDA et ajustées avec l'équation d'état de Birch-Murnaghan [11].

$$(V) = E_0 + \frac{9V_0B_0}{16} \left\{ \left[\left(\frac{V_0}{V} \right)^{\frac{2}{3}} - 1 \right]^3 B'_0 + \left[\left(\frac{V_0}{V} \right)^{\frac{2}{3}} - 1 \right]^2 \left[6 - 4 \left(\frac{V_0}{V} \right)^{\frac{2}{3}} \right] \right\} \quad (\text{III-1})$$

E_0 : Energie de l'état fondamental ;

V_0 : Volume de la maille élémentaire de l'état fondamental ;

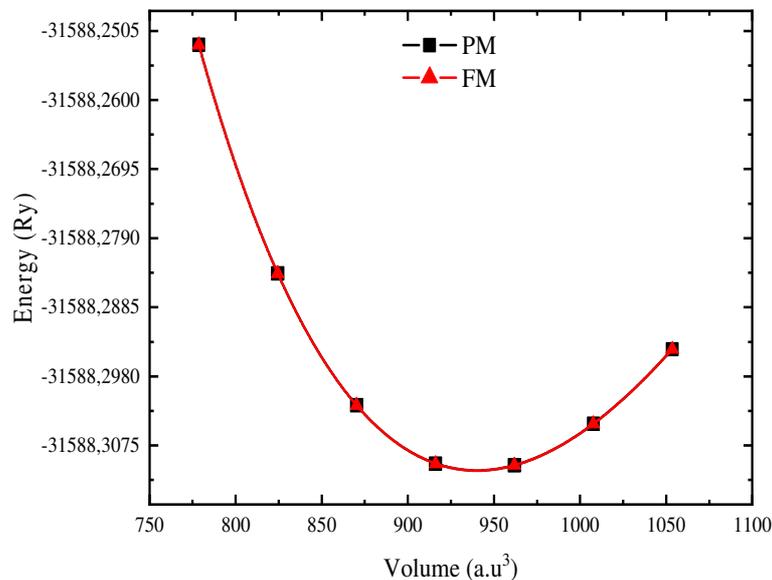
B_0 : module de compressibilité à l'équilibre ;

B' : dérivé de du module de compressibilité B par rapport à la pression

Les paramètres des états fondamentaux sont rapportés dans le tableau (III-3) où l'on peut voir que les constantes de réseau calculées avec l'approximation GGA-PBEsol sont en bon accord

avec les données expérimentales [12] pour les compose Sr_3SnO et Sr_3PbO , tandis que GGA-PBE et LDA donnent des valeurs supérieures et inférieures aux données expérimentales respectivement. Par conséquent, la GGA-PBEsol devrait être plus approprié pour décrire les états fondamentaux des composés Sr_3SnO et Sr_3PbO et sera utilisé pour étudier d'autres propriétés. Notons que pour le module de compressibilités et sa dérivée, il n'y a pas de données expérimentales disponibles pour la comparaison.

D'autre part, nos résultats des paramètres de réseau calculés avec la GGA-PBE pour Sr_3SnO sont en bon accord avec la référence [17] et plus proche aux calculs théoriques [13.14]. Pour Sr_3PbO , les résultats obtenus par l'approximation GGA-PBE sont plus proches aux calculs existant dans la littérature [16] effectués avec GGA-WC. Cependant la LDA donne un paramètre de réseau comparable à celui d'autres travaux théoriques [15]. Pour le module de compressibilité, nos résultats avec l'approximation GGA-PBE concorde avec le calcul de la référence [17]. Par contre pour Sr_3SnO , nos valeurs trouvées par GGA-PBE de la dérivée du module de compressibilité sont inférieures aux calculs théoriques [17]. Les résultats pour Sr_3SnO trouvés avec LDA pour les modules de compressibilité et leurs dérivés sont plus proches aux calculs fait par Djallel charad et all [15].



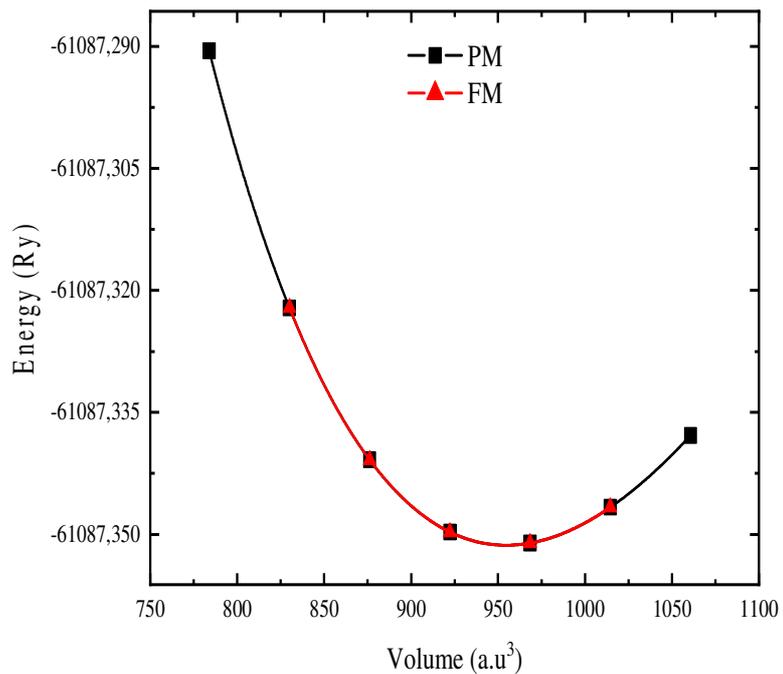
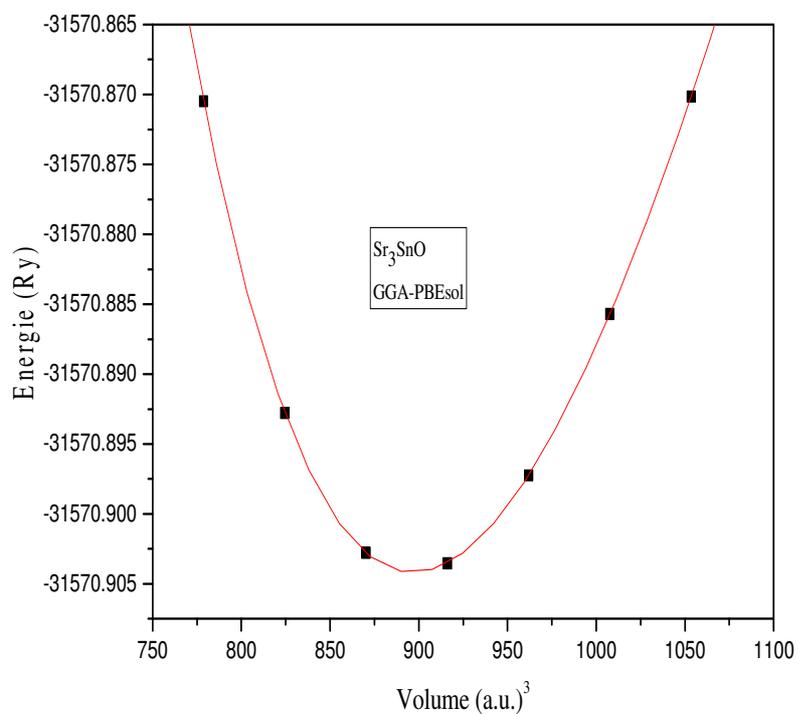


Figure (III-2) : l'énergie totale en fonction du volume des composés Sr₃SnO et Sr₃PbO pour la phase Paramagnétique et ferromagnétique.



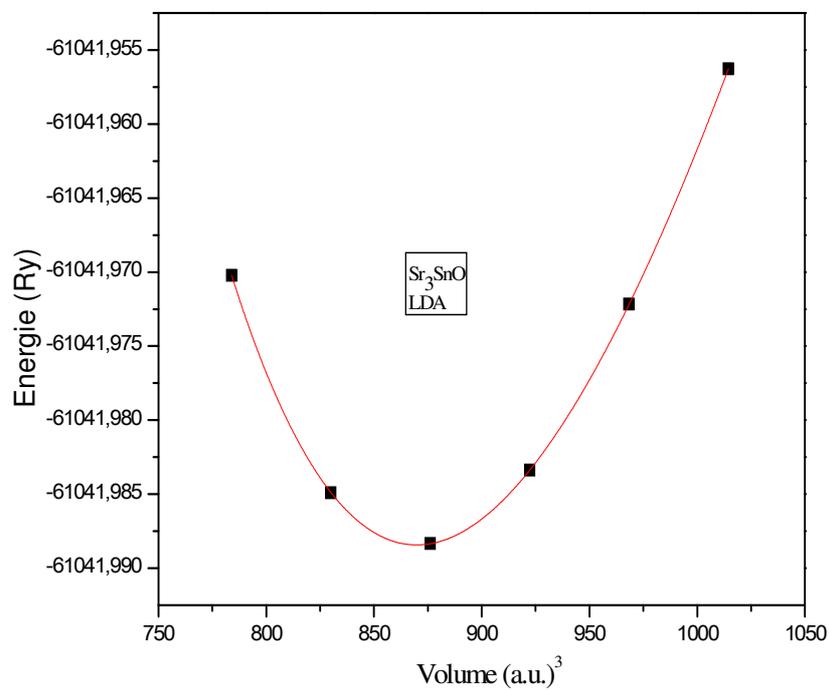
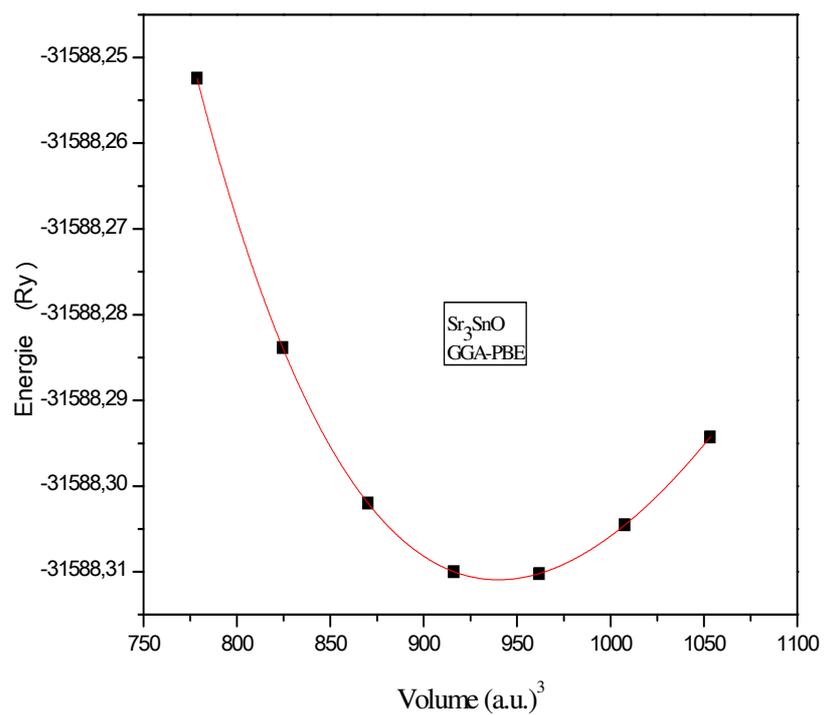
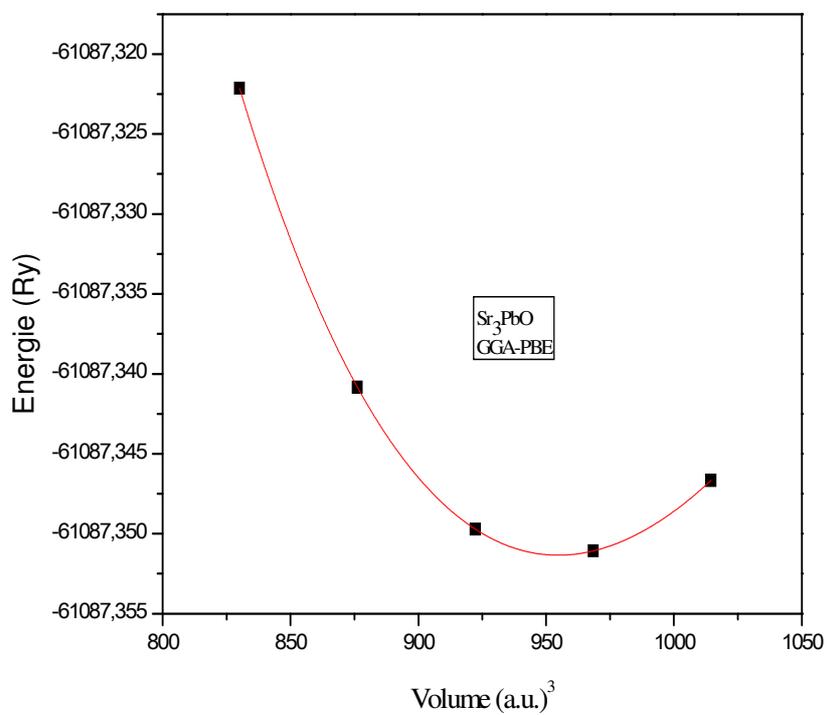
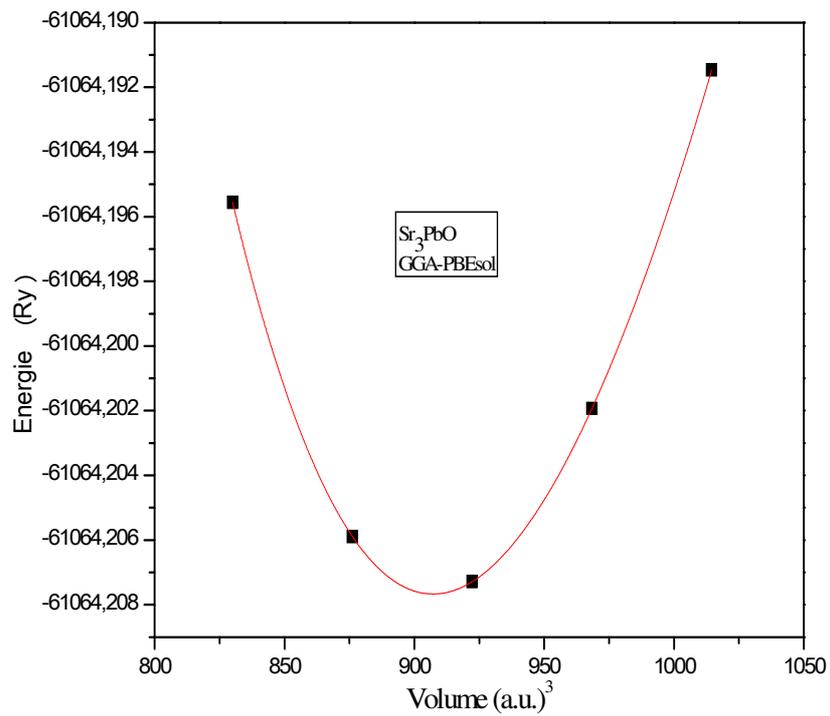


Figure (III-3) : Variation de l'énergie totale en fonction du volume du composé

Sr₃SnO avec GGA-PBE, LDA et GGA-PBEsol .



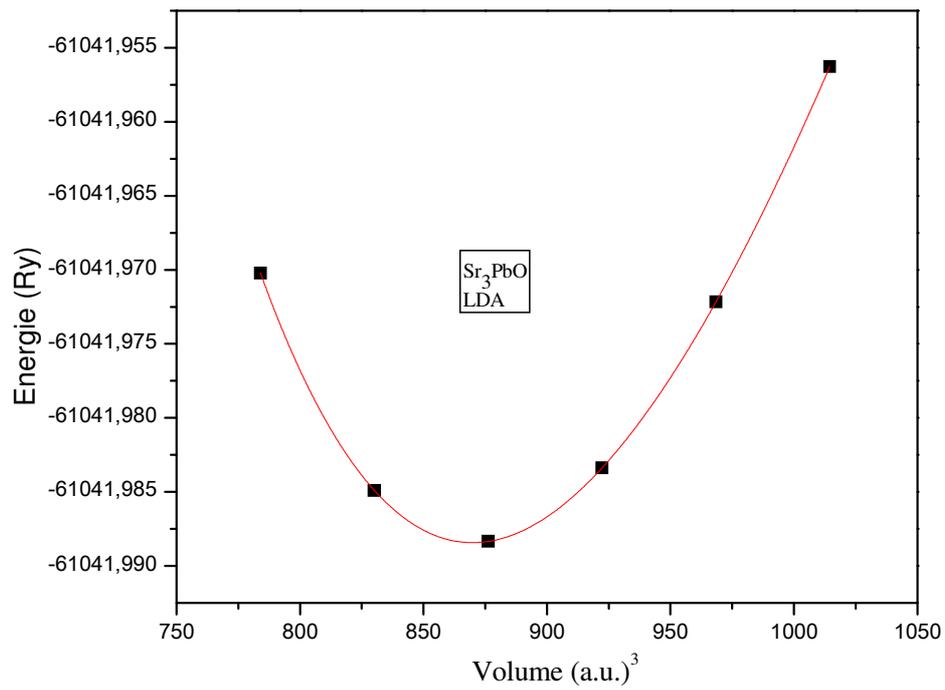


Figure (III- 4) : Variation de l'énergie totale en fonction du volume du composé Sr₃PbO GGA-PBE, LDA et GGA-PBEsol.

Tableau (III- 2). Constante de réseau (a, en Å), module de compressibilité (B, en GPa) et la dérivé de module de compressibilité par apport a la pression (B', en GPa)

		Notre Travail			Autres calculs (PP-APW)			Exp
		GGA-PBE	GGA-PBEsol	LDA	GGA-PBE	GGA-WC	LDA	
Sr ₃ SnO	a	5.184	5.1033	5.0364	5.18 ^f 5.1473 ^b 5.165 ^c		5.017 ^d	5.1394 ^a
	B	44.121	49.120	55.0136	44.73 ^f		54.619 ^d	
	B'	4.4431	4.476	4.501	5.4 ^f		4.227 ^d	
Sr ₃ PbO	a	5.211	5.1228	5.0515		5.19 ^e		5.151 ^a
	B	40.952	46.0890	52.1395		48.58 ^e		
	B'	4.4551	4.4982	4.5095		4.75 ^e		

^a Reference [12]. ^b Reference [13]. ^c Reference [14]. ^d Reference [15]. ^f Reference [17].

III.4. Propriétés élastiques

III.4.1 Constantes élastiques

Les cristaux cubiques possèdent trois constantes élastiques indépendantes C_{11} , C_{12} et C_{44} . Par conséquent, les calculs de paramètres élastiques cubiques n'ont besoin que d'un ensemble de trois équations indépendantes. Pour atteindre cet objectif, nous avons utilisé le package IRelast intégré dans le code WIEN2k. Le tableau (III-3) résume les valeurs calculées des paramètres élastiques des matériaux Sr₃SnO et Sr₃PbO en utilisant l'approximation GGA-PBEsol avec d'autres résultats théoriques. En explorant ces résultats pour ces matériaux, les conditions de stabilité mécanique dans les cristaux cubiques sont bien satisfaites [18] :

$$C_{11} - C_{12} > 0, \quad C_{44} > 0, \quad C_{11} + 2C_{12} > 0 \text{ and } C_{12} < B < C_{11} \quad (\text{III-2})$$

Les constantes élastiques C_{11} , C_{12} et C_{44} sont ensuite utilisées pour estimer les autres paramètres élastiques tels que le module de compressibilité (B), la compressibilité (β), le module de cisaillement (G), la pression de Cauchy (CP) et le facteur d'anisotropie élastique (A). Ces paramètres peuvent être calculés par les relations suivantes:

$$B = \frac{C_{11} + 2C_{12}}{3} \quad (\text{III-3})$$

$$\beta = \frac{1}{B} = \frac{3}{C_{11} + 2C_{12}} \quad (\text{III-4})$$

$$C_P = C_{12} - C_{44} \quad (\text{III} - 5)$$

$$A = \frac{2C_{44}}{C_{11} - C_{12}} \quad (\text{III} - 6)$$

$$G = \frac{(C_{11} - C_{12} + 3C_{44})}{5} \quad (\text{III} - 7)$$

Le module d'élasticité d'un matériau représente sa résistance à la rupture tandis que le module de compression et son inverse, la compressibilité β , sont des mesures de la dureté cristalline [19] : plus grand est le module de compression (c'est-à-dire plus faible est la compressibilité), plus élevée est la dureté cristalline.

A partir du tableau (III-3), nous pouvons facilement voir que notre module de compressibilité calculé à partir des constantes élastiques C_{ij} est proche de celui obtenu par l'ajustement de l'équation d'état de Birch-Murnaghan.

Selon J Haines et al. [19], une liaison covalente dans un solide correspond à un faible coefficient de Poisson (typiquement $\sigma = 0,1$), et les modules G et B sont approximativement égaux ($G = 1,1B$). Pour les matériaux ioniques, σ prend une valeur typique de 0,25 et $G = 0,6 B$; tandis que pour les matériaux métalliques σ est typiquement de 0,33 et $G = 0,4 B$. Lorsque σ est égal à 0,5, G est égal à zéro. Le module de cisaillement G est lié au module de compressibilité B et au rapport de poisson σ par la relation suivante :

$$G = \left(\frac{3}{2}\right)B(1 - 2\sigma)/(1 + \sigma) \quad (\text{III} - 8)$$

Le tableau (III-3) montre les différents paramètres élastiques calculés où on voit bien que le coefficient de Poisson est $\sigma = 0.183, 0.179$ pour Sr_3SnO et Sr_3PbO respectivement qui donne une valeur ($G/B=0,80$) avec l'approximation GGA-PBEsol. Ceci indique l'existence de la liaison covalente dans nos matériaux. Par ailleurs la valeur du facteur d'anisotropie $A=1.067, 1.127$ pour Sr_3SnO et Sr_3PbO respectivement montre que le matériau étudié présente un caractère élastiquement anisotrope. Ces conclusions sont en accord avec l'image de la liaison pour Sr_3SnO et Sr_3PbO , où la liaison interatomique est hautement anisotrope et comprend des contributions ioniques, métalliques et covalentes.

Le rapport de Pugh G/B indique la malléabilité du matériau [20] : si le rapport de Pugh est inférieur (resp. supérieur) à 0,57, le matériau est considéré comme ductile (resp. fragile). Nos valeurs calculées du rapport de Pugh sont supérieures à 0,57. Par conséquent, les matériaux

doivent être fragiles. Ce résultat est confirmé par la valeur du coefficient de Poisson qui vérifie un autre critère de ductilité [19,21]. En effet, si $\sigma < 1/3$, le matériau est considéré comme fragile alors qu'une valeur de $\sigma > 0,33$ conduit à un matériau ductile.

Le module de cisaillement G représente la résistance à la déformation résultant de l'application d'une contrainte de cisaillement à travers le plan (1 0 0) dans la direction [0 1 0].

La température de Debye θ_D est un paramètre physique important d'un solide. Il est impliqué dans les équations décrivant les propriétés résultant du comportement des phonons. θ_D peut être dérivée à partir de constantes élastiques, car elle est liée à la vitesse moyenne du son v_m par l'équation suivante.

$$\theta = \frac{h}{k_B} \left[\frac{3nNA\rho}{4\pi M} \right]^{1/3} v_m \quad (\text{III} - 9)$$

où h est la constante de Planck, k_B est la constante de Boltzmann, N_A est le nombre d'Avogadro, n est le nombre d'atomes par formule, M est le poids moléculaire, ρ est la densité théorique du composé.

Il existe trois vitesses dont chacune est une fonction des composantes de la contrainte. L'expression de v_m est.

$$\frac{1}{v_m^3} = \frac{1}{3} \left(\frac{1}{v_l^3} + \frac{1}{v_t^3} \right) \quad (\text{III} - 10)$$

v_l et v_t sont les vitesses du son transversales et longitudinales respectivement données par :

$$v_l = \left[\frac{3B + G_H}{3\rho} \right]^{1/2} \quad (\text{III} - 11)$$

et

$$v_t = \left[\frac{G_H}{\rho} \right]^{1/2} \quad (\text{III} - 12)$$

Les valeurs calculées de la densité (ρ), des vitesses longitudinale (v_l), transversale (v_t) et moyenne (v_m) et la température de Debye (θ_D) à $P = 0$ et $T = 0$, sont répertoriées dans le tableau (III-4). Pour le composé Sr_3SnO nos résultats obtenus sont plus proches aux calculs théoriques trouvés dans la littérature [15]. A notre connaissance, il n'existe pas de données expérimentales disponibles pour les deux matériaux pour la comparaison.

Tableau (III-3): Paramètres élastiques de l'antipérovskite Sr_3SnO et Sr_3PbO : constantes élastiques (C_{11} , C_{12} , et C_{44} , en GPa), module de compressibilité (B en GPa), module de cisaillement (G, en GPa), facteur d'anisotropie élastique (A), rapport de Pugh (B/G), module de Young (E, en GPa), Rapport de Poisson (σ) et la pression de Cauchy ($C_p = C_{12} - C_{44}$, en GPa) à P=0 et T=0

	C_{11}	C_{12}	C_{44}	A	B	G	E	σ	B/G	C_p
Sr_3SnO	100.07 7	23.971	4.613	1.067	49.339	39.568	93.665	0.183	1.246	-16.642
Autre travaux GGA-PBE[a]	85.90	18.60	38.40	1.14	41.00	36.50	79.2	0.160	1.12	-19.80
LDA [b]	109.83 4	26.380	42.985				99.61634	0.1937		
Sr_3PbO	93.149	22.850	39.637	1.127	46.283	37.776	89.089	0.179	1.225	-16.787

^a Reference [15]. ^b Reference [13].

Tableau (III-4): Vitesse longitudinale (v_l , en m.s⁻¹), transversale (v_t , en m.s⁻¹), vitesse moyenne (v_m , en m.s⁻¹) et température de Debye (θ_D , en K) à partir de la vitesse moyenne à P=0 et T=0.

	v_l	v_t	v_m	θ_D
Sr_3SnO	4533.91	2822.54	3110.63	310.301
Autre travail LDA [a]	4605	2851	3144	321
Sr_3PbO	4012.28	2508.4	2763.16	274.6

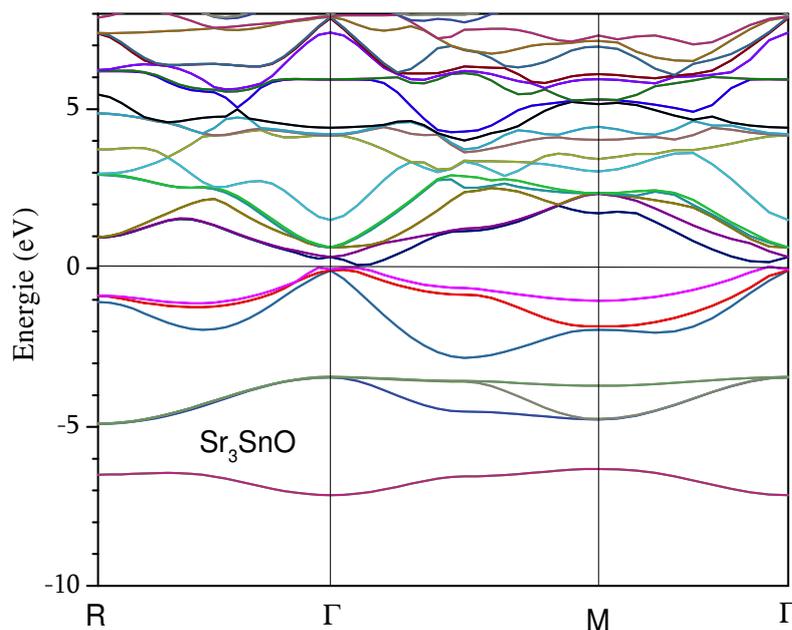
^a Reference [15].

III.5. Propriétés électroniques

III.5.1. Structure de bandes et densité d'états

La figure (III-5) illustre les structures de bande des composés Sr_3SnO et Sr_3PbO calculées avec la GGA-PBEsol-SO suivants les points de haute symétrie R, Γ , M et Γ . On remarque que Sr_3SnO et Sr_3PbO sont des semiconducteurs à faible gap de 0.074 et 0.048 eV respectivement situé au point Γ . Ceci est compatible avec les résultats trouvés dans la littérature [16,17] qui utilisent l'approximation TB-mbj.

La figure (III-6) montre les densités d'états totale et partielle pour Sr_3SnO et Sr_3PbO . On remarque clairement que le haut de la bande de valence entre 0-2.72 eV et 0-2.96 est due principalement aux états p des atomes Sn et Pb avec une faible contribution des états p, d de l'atome Sr pour les deux composés respectivement. Cependant dans l'intervalle [-3.37, -5] eV et [-3.55, -5.16] eV pour Sr_3SnO et Sr_3PbO respectivement, la densité d'états est dominées par les états p de l'atome O avec une faible mixture des états p et d de l'atome Sr pour les deux composés. D'autre part un pic principale résulte des états Sn s et Pb s autour de -6.44eV et -7.96 eV pour Sr_3SnO et Sr_3PbO respectivement. Concernent la bande de conduction entre 0.074 jusqu'a 8 eV et 0.048 jusqu'a 8 eV pour Sr_3SnO et Sr_3PbO respectivement, la contribution à la densité d'états est due essentiellement aux états d de l'atome Sr et partiellement des états s, p de l'atome Sn et Pb et s, p de l'atome O.



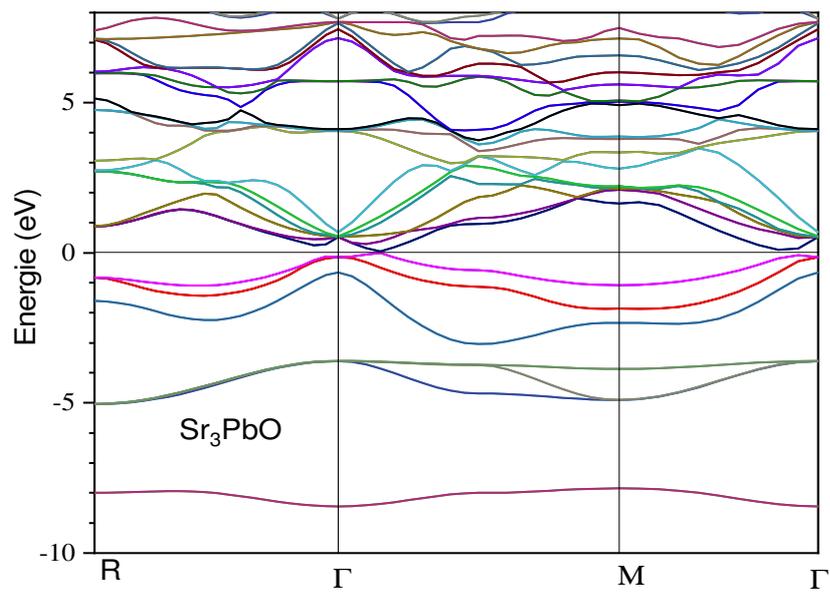
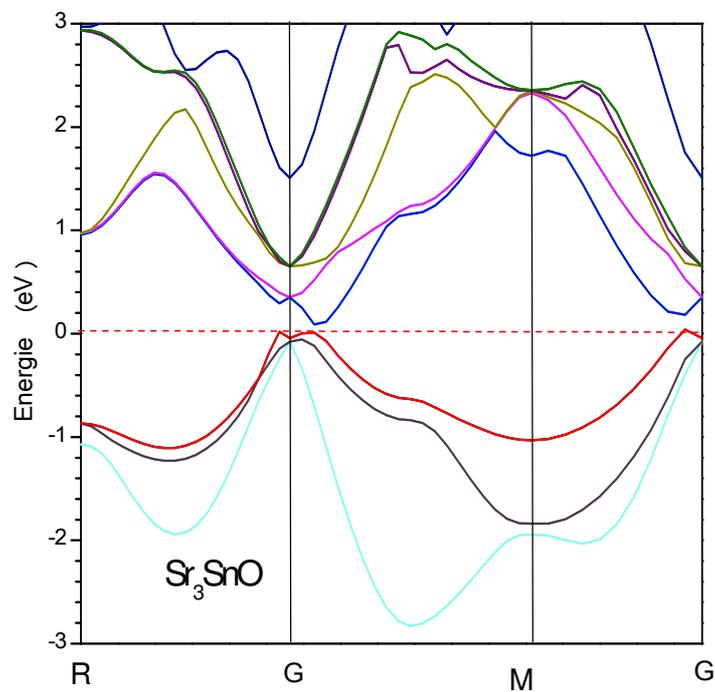


Figure (III-5) : Structures de bandes de Sr₃SnO et Sr₃PbO calculée avec l'approximation GGA-PBEsol-SO



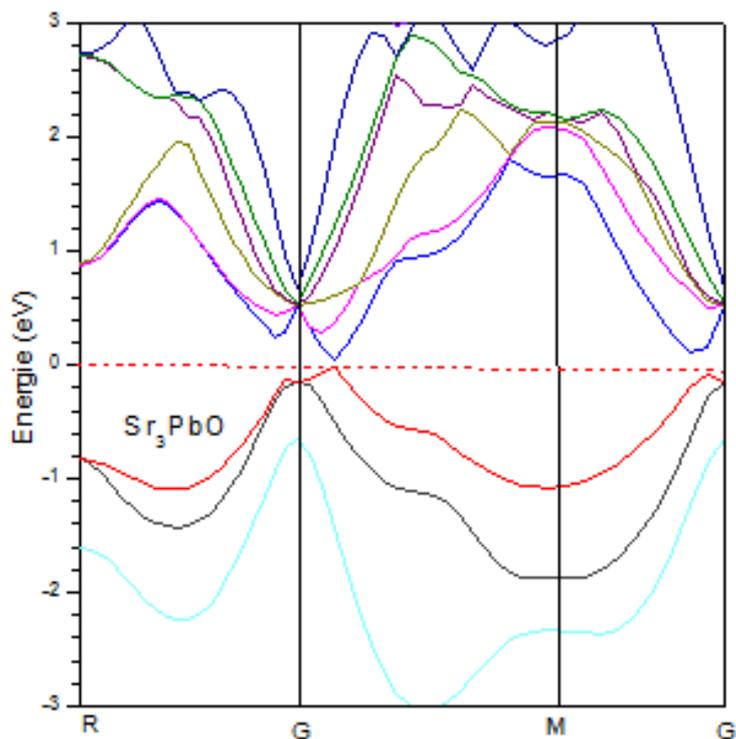
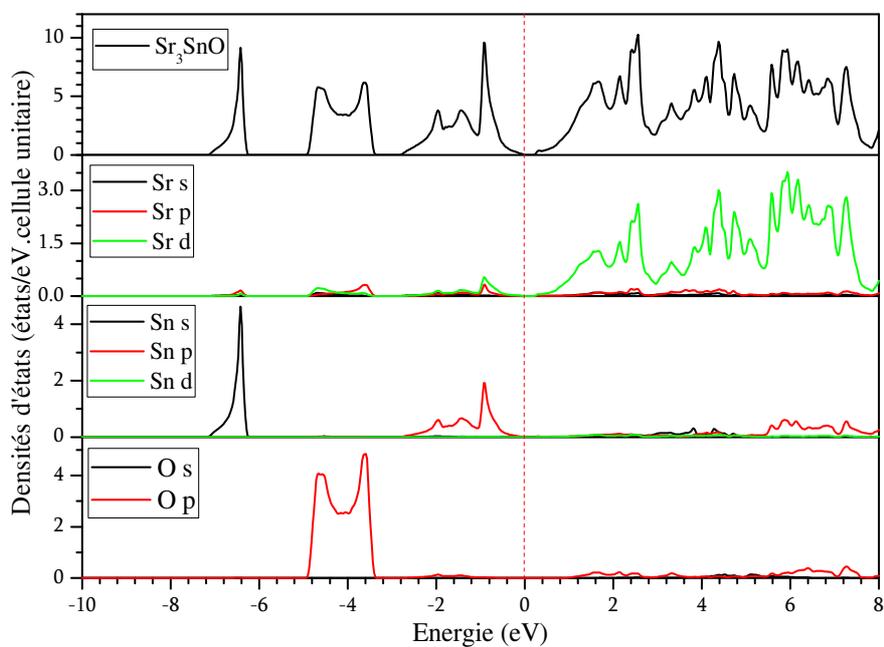


Figure (III-6) : Structures de bandes de Sr_3SnO et Sr_3PbO calculée avec l'approximation GGA-PBESol-SO entre -3 et 3 eV.



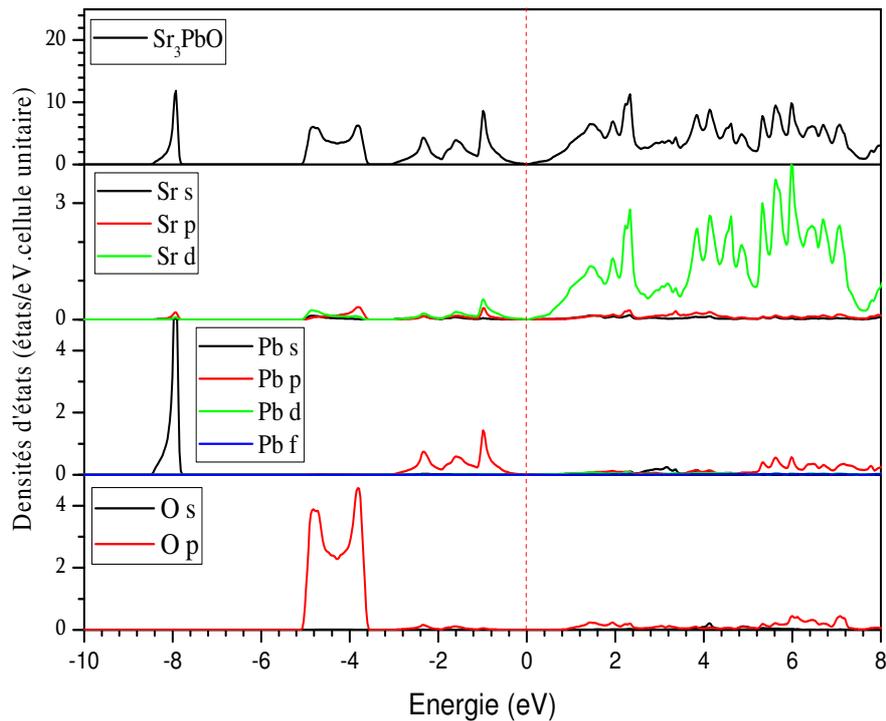


Figure (III-7) : Densités d'états partielles et totale des composés Sr_3SnO et Sr_3PbO calculées avec l'approximation GGA-PBEsol-SO.

III.6. Propriétés optiques

Le constant diélectrique complexe $\varepsilon(\omega) = \varepsilon_1(\omega) + i\varepsilon_2(\omega)$ est l'un des paramètres les plus puissants en optique linéaire.

La constantes diélectrique réelle $\varepsilon_1(\omega)$ donne la diffusion et l'imaginaire $\varepsilon_2(\omega)$ concerne l'absorption des rayonnements incidents. Cette absorption est due aux transitions d'énergie électronique de la bande de valence vers la bande de conduction.

La figure (III- 8) montre la variation des constantes diélectriques $\varepsilon_1(\omega)$ et $\varepsilon_2(\omega)$ en fonction de l'énergie du photon incident pour Sr_3SnO et Sr_3PbO . La constante diélectrique statique calculée $\varepsilon_1(0)$ pour Sr_3SnO et Sr_3PbO sont 65.69 et 68.69 respectivement. Ces valeurs sont relativement grandes et sont inversement liées aux gaps calculés à partir de la structure de bande (0.074, 0.048) eV. La constante diélectrique réelle $\varepsilon_1(\omega)$ diminue lorsque l'énergie incidente augmente et s'annule à 3.06 eV et 2.97 eV pour Sr_3SnO et Sr_3PbO respectivement. Au-delà de ces énergies, $\varepsilon_1(\omega)$ devient négative jusqu'aux énergies 11.87 eV et 11.75 eV respectivement pour Sr_3SnO et Sr_3PbO où $\varepsilon_1(\omega)$ devient nulle. Pour les énergies les plus élevées, $\varepsilon_1(\omega)$ est positive. Les valeurs négatives de $\varepsilon_1(\omega)$ indiquent que toutes les ondes

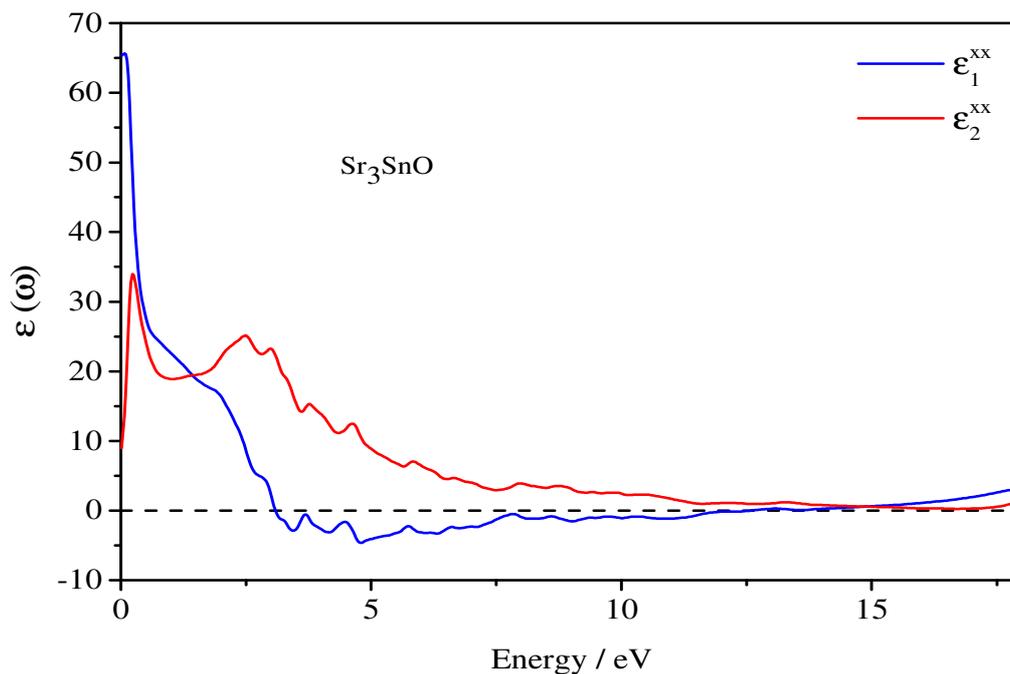
incidentes sont totalement réfléchies par le matériau, et par conséquent le matériau présente un comportement semblable au métal.

Le constant diélectrique imaginaire calculé $\epsilon_2(\omega)$ est illustrée sur la figure (III- 8). $\epsilon_2(\omega)$ augmentent fortement au-dessus de la limite d'absorption pour atteindre la valeur maximale de 33.33 à 0.23 eV et de 34.55 à 0.25 eV respectivement pour Sr_3SnO et Sr_3PbO .

La **Figure (III-9)** présente le coefficient d'absorption optique $\alpha(\omega)$ calculée pour Sr_3SnO et Sr_3PbO . L'absorption n'a lieu que si l'énergie des photons incidents est supérieure au gap fondamental. Le point limite d'absorption de $\alpha(\omega)$ est 0,074 eV et 0.048 eV pour Sr_3SnO et Sr_3PbO respectivement.

Afin de déterminer la quantité de lumière réfléchiée par la surface d'un matériau, on a calculé la réflectivité $R(\omega)$ des deux matériaux Sr_3SnO et Sr_3PbO . La **Figure (III-10)** présente le spectre de réflectivité $R(\omega)$ calculé pour Sr_3SnO et Sr_3PbO . La réflectivité statique $R(0)$, est d'environ 0,60 et 0.61 pour les deux matériaux Sr_3SnO et Sr_3PbO respectivement.

On remarque bien que $R(\omega)$ le plus élevé est observé pour la plage d'énergie où $\epsilon_1(\omega)$ est la plus basse ou présente des valeurs négatives, c'est-à-dire le maximum de $R(\omega)$ est observé à environ (3.06 à 11.87) eV et (2.97 à 11.75) eV respectivement pour Sr_3SnO et Sr_3PbO .



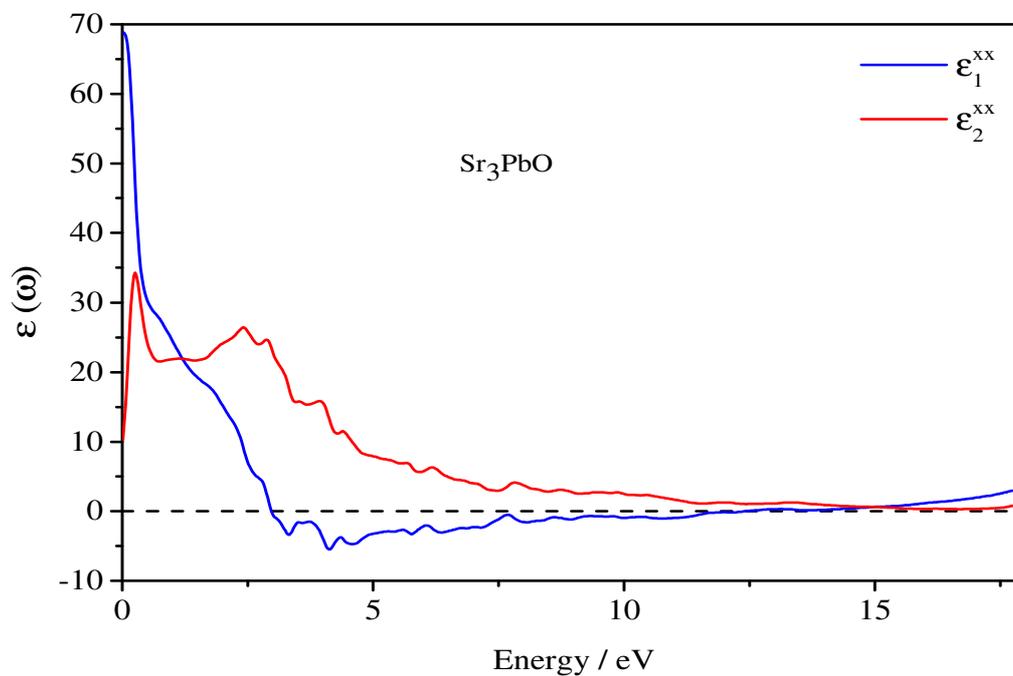
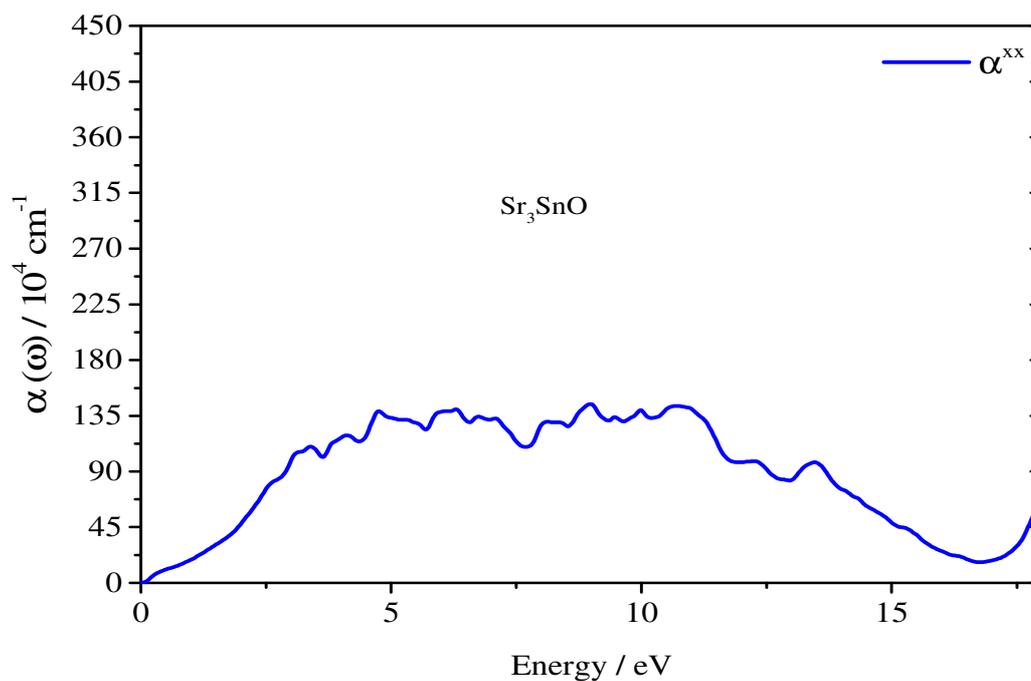


Figure (III- 8) : Constantes diélectriques imaginaire et réelle des anti-perovskites des Sr₃SnO et Sr₃PbO.



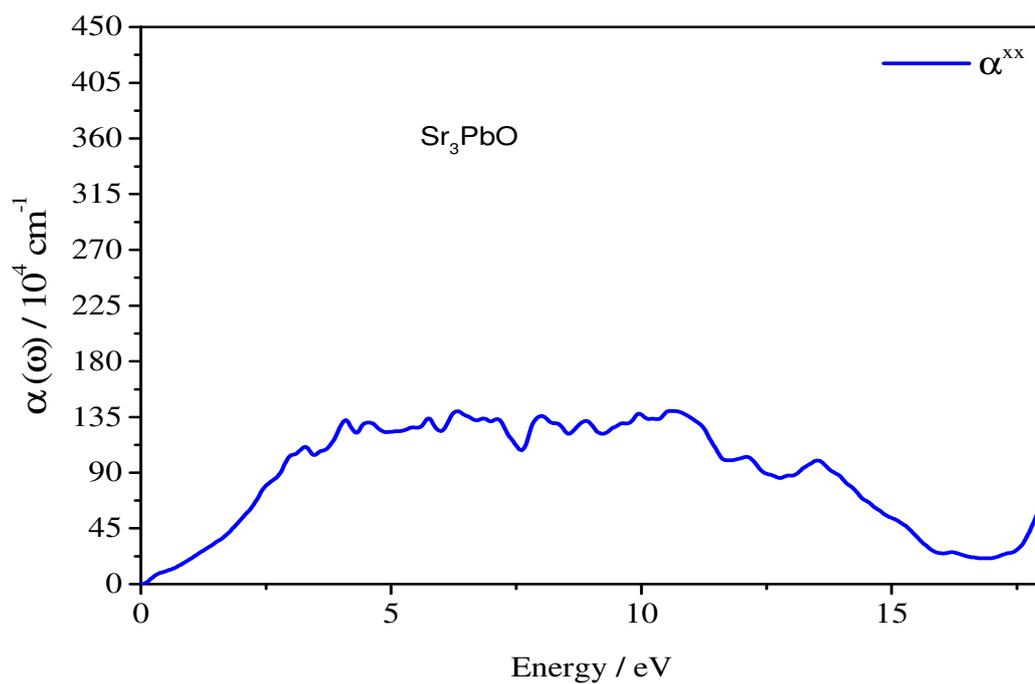
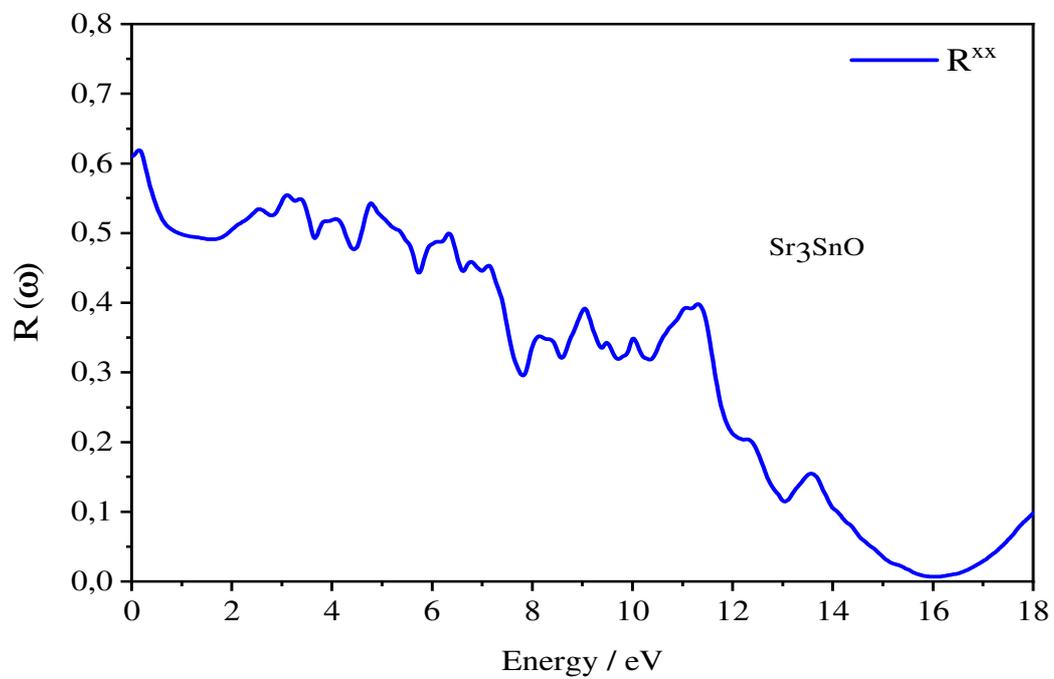


Figure (III-9) : Coefficients d'absorption des anti-perovskites Sr_3SnO et Sr_3PbO .



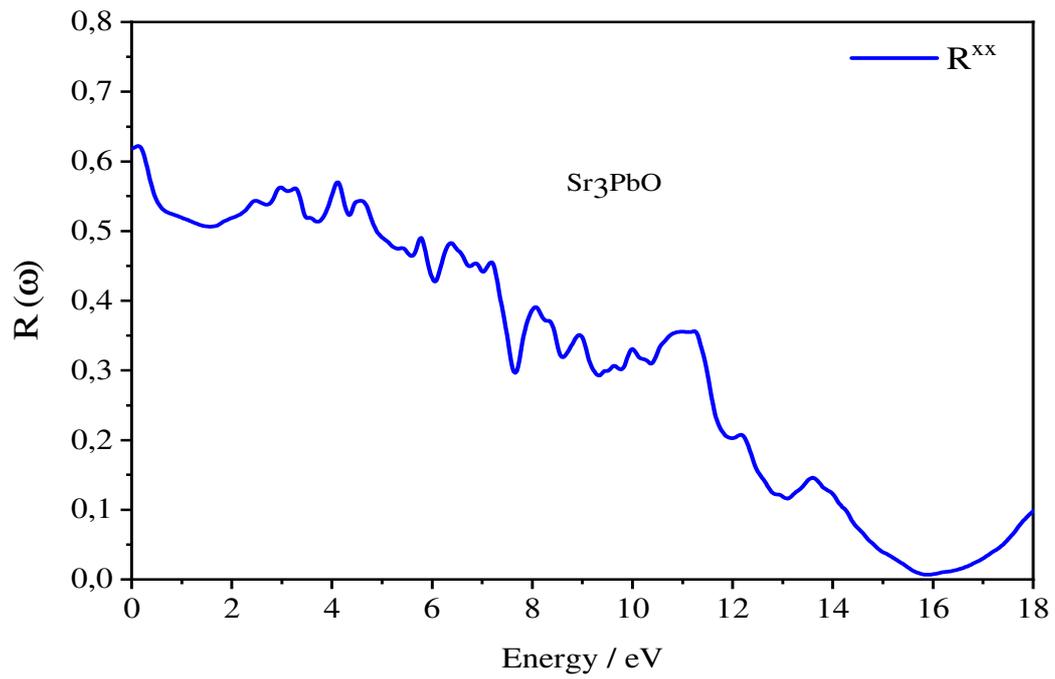


Figure (III-10) : La réflectivité calculés des anti-perovskites Sr_3SnO et Sr_3PbO .

Reference

- [1] P. Blaha, K. Schwarz, G. Madsen, D. Kvasnicka, J. Luitz, *WIEN2k: An Augmented Plane Wave Plus Local Orbitals Program for Calculating Crystal Properties* (Karlheinz Schwarz, Techn. Universität Wien, Austria, 2001)
- [2] E. Sjöstedt, L. Nordström, D.J. Singh, *Solid State Commun.* **114**, (2000) 15
- [3] G.K.H. Madsen, P. Blaha, K. Schwarz, E. Sjöstedt, L. Nordström, *Phys. Rev. B* **64**, (2001) 195134
- [4] K. Schwarz, P. Blaha, G.K.H. Madsen, *Comput. Phys. Commun.* **147**, (2002) 71
- [5] P. Hohenberg, W. Kohn, *Phys. Rev.* **136**, B864 (1964)
- [6] W. Kohn, L.J. Sham, *Phys. Rev.* **140**, A1133 (1965)
- [7] J.P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.* **77**, (1996) 3865
- [8] D.M. Ceperley, B.J. Alder, *Phys. Rev. Lett.* **45**, (1980) 566
- [9] J.P. Perdew, A. Ruzsinszky, G.I. Csonka, O.A. Vydrov, G.E. Scuseria, L.A. Constantin, X. Zhou, K. Burke, *Phys. Rev. Lett.* **100**, (2008) 136406
- [10] J.P. Perdew, A. Zunger, *Phys. Rev. B* **23**, (1981) 5048
- [11] F. Birch, *Phys. Rev.* **71**, (1947) 809
- [12] Jürgen Nuss, Claus Mühle, Kyouhei Hayama, Vahideh Abdolazimia and Hidenori Takagia, *Acta Cryst.* **B71**, (2015) 300–312
- [13] E. Haque, M.A. Hossain, Structural, elastic, optoelectronic and transport calculations of Sr₃SnO under pressure, *Mater. Sci. Semicond. Process.* **83** (2018) 192–200. doi:<https://doi.org/10.1016/j.mssp.2018.04.037>.
- [14] Enamul Haque, M. Anwar Hossain *Journal of Alloys and Compounds* **730** (2018) 279e283
- [15] Djellal Cherrad , M. Maouche , M. Maamache , L. Krache *Physica B* **406** (2011) 2714- 2722
- [16] M. Hassan , I. Arshad , Q. Mahmood *Semiconductor Science and Technology* **32** (2017) pp 1-18 <https://doi.org/10.1088/1361-6641/aa8afe>
- [17] M. Hassan , A. Shahid , Q. Mahmood *Solid State Communications* **270** (2018) pp 1-21, doi: 10.1016/j.ssc.2017.11.019.
- [18] M. Born, R. Fürth, The stability of crystal lattices. III: An attempt to calculate the tensile strength of a cubic lattice by purely static considerations, in: *Mathematical Proceedings of the Cambridge Philosophical Society*, Cambridge University Press, 1940, pp. 454-465.
- [19] J. Haines, J.M. L'eger, G. Bocquillon, *Annu. Rev. Mater. Res.* **31**, (2001) 1
- [20] S.F. Pugh, *Philos. Mag.* **45**, (1954) 823
- [21] I.N. Frantsevich, F.F. Voronov, S.A. Bokuta, in *Elastic Constants and Elastic Moduli of Metals and Insulators Handbook*, edited by I.N. Frantsevich (Naukova Dumka, Kiev, 1983), p. 60

Conclusion générale

Conclusion générale

La méthode des ondes planes augmentées linéarisées (FP-LAPW) est utilisée dans le cadre de la théorie de la fonctionnel de la densité (DFT) et implementée dans le code wien2k, pour calculer les propriétés structurales, élastique, électronique et optique de Sr_3SnO et Sr_3PbO avec les approximations du gradient généralisé GGA-PBE, GGA-PBEsol et la densité local LDA pour traiter le potentiel d'échange et de corrélation.

On peut conclure de nos résultats que :

- Les constantes de réseau calculées avec l'approximation GGA-PBEsol sont en bon accord avec les données expérimentales.
- Le module de compressibilité calculé à partir des constantes élastiques C_{ij} est proche de celui obtenu par l'ajustement de l'équation d'état de Birch-Murnaghan.
- Sr_3SnO et Sr_3PbO étudiés présentent un caractère anisotrope.
- Nos valeurs calculées du rapport de Pugh sont supérieures à 0,57. Par conséquent, les Matériaux doivent être fragiles. Ce résultat est confirmé par la valeur du coefficient de Poisson $\sigma = 0.183$ et 0.179 pour Sr_3SnO et Sr_3PbO respectivement vérifiant ainsi un autre critère de fragilité.
- Sr_3SnO et Sr_3PbO étudiés, vérifient les conditions de stabilité mécanique dans les cristaux cubiques.
- la pression de Cauchy est négative due à la prédominance de la liaison directionnelle.
- Sr_3SnO et Sr_3PbO étudiés sont des semiconducteurs à faible gap de 0.074 et 0.048 eV respectivement.
- La constante diélectrique statique calculée $\epsilon_1(0)$ pour Sr_3SnO et Sr_3PbO sont 65.69 et 68.69 respectivement.
- La réflectivité statique $R(0)$, est d'environ 0,60 et 0.61 pour Sr_3SnO et Sr_3PbO respectivement.

Résumé

Dans ce travail, nous avons calculé les propriétés structurales, élastiques, électroniques et optiques des antiperovskite Sr_3SnO et Sr_3PbO . Les calculs ont été effectués en utilisant la méthode des ondes planes augmentées linéarisées à potentiel complet (FP-LAPW), dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) implémentée dans le code wien2k. Le potentiel d'échange-corrélation a été traité à l'aide des approximations LDA, GGA-PBE et GGA-PBEsol. Le paramètre de réseau, le module de compressibilité et sa dérivée par rapport à la pression obtenus avec l'approximation GGA-PBEsol, sont en bon accord avec les données expérimentales. La structure de bande et la densité d'état calculées avec l'approximation GGA-PBEsol avec couplage spin-orbite révèlent que Sr_3SnO et Sr_3PbO sont des semi conducteur a faible gap. Les paramètres élastiques, réalisés dans les approximations GGA-PBEsol, montrent que les deux matériaux Sr_3SnO et Sr_3PbO sont stables dans la structure cubique, fragiles et élastiquement anisotropes. Nous avons également étudié les propriétés optiques des Sr_3SnO et Sr_3PbO .

Mots clés : Propriétés structurales, électroniques, semiconducteur, structure cubique, LAPW, DFT, code Wien2k.

Abstract

In this work, we calculated the structural, elastic, electronic and optical properties of Sr_3SnO and Sr_3PbO anti-perovskite. The calculations were performed using the Linearized Full Potential Augmented Plane Wave (FP-LAPW) method, in the framework of the density functional theory (DFT), within the wien2k code. The exchange-correlation potential was treated using the LDA, GGA-PBE and GGA-PBEsol approximations. The lattice parameters, the bulk modulus and its pressure derivative obtained by the GGA-PBEsol approximation, are in good agreement with the experimental data. The band structure and the state density calculated with the GGA-PBEsol approximation with orbit-spin coupling reveal that Sr_3SnO and Sr_3PbO are low gap semiconductors. The elastic parameters, calculated by mean of the GGA-PBEsol approximations, show that the two materials Sr_3SnO and Sr_3PbO are stable in the cubic structure, brittle and elastically anisotropic. We have also studied the optical properties of Sr_3SnO and Sr_3PbO .

Keywords: structural, electronics, properties, semiconductor, cubic structure, LAPW, DFT, Wien2k code.

ملخص

في هذا العمل ، قمنا بحساب الخصائص البنيوية، المرورية ، الإلكترونية والضوئية للمركبات Sr_3SnO و Sr_3PbO باستخدام طريقة الموجة المستوية في إطار نظرية دالية الكثافة و برنامج Wien 2k. لتعيين كمون التبادل و التعلق استعمالنا الطرق التقريبية: GGA-PBE, LDA GGA- PBEsol. ثابت الشبكة ، معامل الانضغاطية و مشتقته المحصل عليهم عن طريق GGA-PBEsol قريبة جدا من القيم التجريبية. أما فيما يخص النتائج الإلكترونية المحسوبة بالتقريب GGA-PBEsol مع ادراج التفاعل السبيني المداري، فان عصابة الطاقة و كثافة الحالات تثبت بان المركبات Sr_3PbO و Sr_3SnO هي عبارة عن أشباه نواقل ذات عصابة طاقة محرمة ضيقة . أما الخصائص المرورية فقد تم إيجادها باستعمال التقريب GGA-PBEsol حيث أثبتنا بأنها تحقق شروط الاستقرار الميكانيكي للمركبين Sr_3PbO و Sr_3SnO في البنية المكعبة كما أنها هشة و لا تماثلة المناحي. من جانب آخر قمنا بحساب الخصائص الضوئية منها عامل الامتصاص و الانعكاسية وثابت العازل الحقيقي والتخيلي ومعامل الانكسار.

الكلمات المفتاحية: الخصائص البنيوية، المرورية ، الإلكترونية والضوئية ، أشباه النواقل ، البنية المكعبة، LAPW, DFT, Wien2k