

الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية  
République Algérienne Démocratique et

وزارة التعليم العالي والبحث العلمي

Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique

جامعة مولاي الطاهر، سعيدة

Université MOULAY Tahar, Saida



N° d'Ordre

كلية العلوم

Faculté des Sciences

قسم الفيزياء

Département de Physique

**Mémoire pour l'obtention du diplôme de Master**

En Physique

**Spécialité : Physique des Rayonnements**

Thème

**Etude des propriétés structurales, élastiques, électroniques et optiques d'antipérovskite de type  $M_3XO$ .**

Présenté par :

■ Mr : HAMADA Ahmed Amine

Soutenu le : 08/06/2023

Devant le jury composé de :

Président

Mr. AMARA Kadda

Pr Université UMTS

Examineur

Mr. ELKEURTI Mohammed

Pr Université UMTS

Encadreur

Mr. ZEMOULI Mostefa

MCA Université UMTS

Co-encadreur

M<sup>lle</sup>. SAADAoui Fatiha

MCA Université UMTS

**Année universitaire 2022/2023**

## *Dédicace*

**Je dédie ce travail à :**

**Mes très chers parents.**

**Mes sœurs, mes frères.**

**A tous mes enseignants .**

**A tous mes amis, mes collègues et à tous ceux qui m'aiment.**

## *Remerciements*

Au terme de ce travail, je tiens à remercier très vivement tous ceux qui m'ont permis de le mener à bien.

Tout d'abord, je tiens plus particulièrement à exprimer toute ma profonde gratitude à Monsieur **ZEMOULI Mostefa** et Melle. **SAADAoui Fatiha**, maîtres de conférences à l'université Dr. Tahar Moulay de Saida qui m'ont énormément appris et guidé avec beaucoup de compétence et de gentillesse .

Je remercie monsieur **AMARA Kadda** , Professeur à l'université Dr Tahar Moulay de Saida, d'avoir accepté de présider le jury.

Je remercie également Monsieur **EL KEURTI Mohammed**, professeur à l'université de Saida,d'avoir bien voulu examiner ce travail.

Je remercie l'ensemble des membres du Laboratoire d'Etudes Physico-Chimiques de Saïda pour la bonne ambiance et l'aide qu'ils m'ont apportées.

*HAMADA Ahmed Amine*

# Table des figures

Figure 1.1	Système réel constitué de plusieurs électrons en interaction mutuelle ; Système fictif de fermions indépendants de même énergie et de même densité électronique que le système réel. . . . .	21
Figure 2.1	Schéma de la partition de la maille unité en des sphères atomiques et une région interstitielle . . . . .	32
Figure 2.2	Organisation des programmes dans Wien2k. . . . .	42
Figure 3.1	Cellule unitaire de anti-perovskite cubique $K_3BrO$ . . . . .	46
Figure 3.2	Variation de l'énergie totale en fonction de volume. . . . .	49
Figure 3.3	Structure de bande de composé $K_3BrO$ . . . . .	55
Figure 3.4	Densités d'états totales (TDOS) et partielles (PDOS) de composé $K_3BrO$	55
Figure 3.5	Partie réelle de la fonction diélectrique de $K_3BrO$ . . . . .	58
Figure 3.6	Partie imaginaire de la fonction diélectrique de $K_3BrO$ . . . . .	58
Figure 3.7	L'absorption de $K_3BrO$ . . . . .	59
Figure 3.8	La réflectivité de $K_3BrO$ . . . . .	59

# Liste des tableaux

Tableau 1.1	Hiérarchie des principales familles de fonctionnelles d'échange- corrélation	24
Tableau 3.1	Paramètre de réseau ( $a_0$ , en Å), module de compressibilité ( $B_0$ , en GPa) et dérivée par rapport à la pression du module de compressibilité ( $B'_0$ ). . .	48
Tableau 3.2	: Constantes élastiques calculées ( $C_{ij}$ , en GPa) et paramètres élastiques pour $K_3BrO$ :modules de compressibilités ( GPa), pression de Cauchy (CP, en GPa) facteur d'anisotropie de Zener (A). . . . .	52
Tableau 3.3	Paramètres élastiques de $K_3BrO$ : module de cisaillement de Reuss( $G_R$ , en GPa), module de cisaillement de Voigt ( $G_V$ , en GPa), module de cisaillement de Hill ( $G_H$ , en GPa), rapport de Pugh ( $G_H/B$ ), module de Young (E, en GPa), coefficient de Poisson ( $\sigma$ ) . . . . .	52
Tableau 3.4	Vitesse longitudinale $v_l$ , vitesse transversale $v_t$ , , vitesse moyenne $v_m$ et t empérature de Debye ( $\theta_D$ ) calculée pour $K_3BrO$ . . . . .	53

# Table des matières

<b>Dédicace</b>	<b>i</b>
<b>Remerciements</b>	<b>ii</b>
<b>Introduction</b>	<b>7</b>
<b>CHAPITRE 1 – Théorie de la Fonctionnelle de la Densité</b>	<b>13</b>
1.1 introduction . . . . .	14
1.2 L'équation de Schrödinger . . . . .	14
1.3 l'approximation de Born-Oppenheimer . . . . .	15
1.4 L'approximation de Hartree . . . . .	16
1.5 L'approche de Hartree-Fock . . . . .	17
1.6 Théorie de la fonctionnelle de la densité . . . . .	18
1.6.1 Théorème de la densité de Hohenberg et Kohn . . . . .	19
1.6.2 Théorème de Kohn-Sham . . . . .	21
1.7 Fonctionnelle d'échange et corrélation . . . . .	24
1.7.1 L'approximation de la densité locale (LDA) . . . . .	25
1.7.2 l'approximation du gradient généralisé GGA . . . . .	26
<b>CHAPITRE 2 – La Méthode FP-LAPW</b>	<b>31</b>
2.1 Introduction . . . . .	32
2.2 La méthode des ondes planes augmentées . . . . .	32
2.3 Ondes planes augmentées et linéarisées (LAPW) . . . . .	34

2.3.1	Les fonctions de base . . . . .	34
2.3.2	Les propriétés des fonctions de base . . . . .	35
2.3.3	Les énergies de linéarisation ( $E_l$ ) . . . . .	36
2.3.4	Développement en orbitales locales . . . . .	36
2.3.5	Synthèses des fonctions de base de la méthode LAPW . . . . .	37
2.3.6	Avantages de la méthode LAPW . . . . .	37
2.4	La méthode LAPW+LO . . . . .	37
2.5	La méthode APW+LO . . . . .	38
2.6	La méthode FP-LAPW . . . . .	39
2.7	Le code Wien2k . . . . .	40
2.8	Ecoulement des programmes du code Wien2k . . . . .	40
<b>CHAPITRE 3 – Résultats et discussion</b>		<b>45</b>
3.1	Détails de calcul . . . . .	46
3.2	Propriétés structurelles . . . . .	47
3.3	Propriétés élastiques . . . . .	49
3.3.1	Constantes élastiques . . . . .	49
3.4	Propriétés électroniques . . . . .	53
3.4.1	Structure de bandes et densité d'états . . . . .	53
3.5	Propriétés optiques . . . . .	55
<b>Conclusion générale</b>		<b>63</b>
<b>Abstract</b>		<b>64</b>

# **INTRODUCTION**



Les composés d'oxydes de pérovskites ont fait l'objet de plusieurs études théoriques et expérimentales car ils peuvent cristalliser dans une grande variété de phases offrant des propriétés intéressantes de matériaux telles que (condensateurs, piézoélectriques, isolants, conducteurs métalliques, catalyseurs, supraconducteurs, magnétorésistance géante,...)[1-4], ces composés présentent également des fonctions remarquables, telles qu'un coefficient de température de résistivité proche de zéro [5], une dilatation thermique négative [6,7], une magnétostriction [8] et des effets magnéto-caloriques [9].

Parallèlement, les matériaux antipérovskites jouent un rôle important dans la résolution des problèmes énergétiques car ils possèdent d'excellentes propriétés thermoélectriques [10]. Récemment, des études théoriques ont montré que les antipérovskites sont des candidats pour être des isolants topologiques [11, 12] et les systèmes électroniques de Dirac tridimensionnels [13, 14]. Cependant, seules quelques études détaillées de leurs structures sont disponibles.

Les composés cristallisant dans la structure de type antipérovskite cubique sont caractérisés par une occupation inverse des cations et des anions par rapport aux composés pérovskites cubiques. Dans cette structure, l'antipérovskite de formule générale  $M_3XY$  ( $M$  = métal ;  $X$  = métalloïde ;  $Y = B, C, N, O$ ), le cation occupe les centres des faces et les anions occupent le sommet et l'oxygène au centre de la maille. Les oxydes antipérovskites  $A_3BO$  où  $A=Ca, Sr, Ba$  et  $B=Sn, Pb$  ont été synthétisés pour la première fois en 1980 par Widera et Schaefer [15, 16], tandis que  $M_3TtO$  ( $M = Ca, Sr, Ba, Eu$  ;  $Tt = Si, Ge, Sn, Pb$ ) ont été préparés par Jürgen Nuss et al. [1]. D'autre part, en se servant de la diffraction des rayons X et des mesures de résistivité, Y. Okamoto et tous [17] ont découvert que  $Ca_3PbO$  et  $Ca_3SnO$  sont de nouveaux matériaux antipérovskites thermoélectriques avec une valeur élevée du facteur de puissance thermique et une faible résistivité électrique. Des études structurales plus systématiques basées sur la diffraction des rayons X de poudre ont été rapportées par Velden Jansen [18]. Il faut noter que peu d'études ont été consacrées aux oxydes antipérovskites à base de terres rares : M. Kirchner et al. [19] ont synthétisé les oxydes antipérovskites de terres rares  $Eu_3EO$  ( $E = Sn$  et  $In$ ) et ont découvert que ces composés se comportent comme des conducteurs métalliques [19].

Zhao et al.[20] ont rapporté la synthèse, la détermination de la structure et la mesure des propriétés des composés antipérovskites à base de terres rares  $Y_3InZ$  ( $R = Y, La$ ;  $Z = B, C, N, O$ ) montrant le rôle de l'élément  $Z$  interstitiel dans les propriétés supraconductrices. Gabler et al. [21] ont étudié la structure magnétique de la pérovskite inverse à base de terres rares  $(Ce_3N)In$ . Plus tard, une étude ab-initio a été réalisée par Ram et al. [22] pour calculer les propriétés électroniques de  $La_3InZ$  ( $Z=N, O$ ). Récemment, Zahid Ali et al.[23] ont réalisé des études magnéto-électroniques de la pérovskite inverse  $(Eu_3O)In$  en utilisant les fonctionnelles GGA, GGA+U, GGA-PBE-sol et les fonctionnelles hybrides (HF et HF B3PW91). Leurs résultats ont montré que ce composé est un matériau magnétorésistif ferromagnétique de nature métallique. Plus récemment, A. Pertsova et al. et A. W. Rost [24,25] ont exploré les propriétés électroniques de  $Eu_3SnO$ ,  $Eu_3PbO$  et ont découvert que ces deux matériaux antipérovskites présentent des états de Dirac proches du niveau de Fermi. D'autre part Yinchang Zhao et all [26] ont étudié le rôle de l'anharmonicité quartique dans la dynamique du réseau et les propriétés de transport thermique des antipérovskites cubiques  $A_3BO$  ( $A=K, Rb$ ;  $B=Br, Au$ ). Ils ont conclu que la forte anharmonicité quartique des atomes de métal alcalin joue un rôle crucial dans les phonons exempts de fréquences imaginaires dans  $K_3BrO$ ,  $Rb_3BrO$  et  $Rb_3AuO$ . De plus  $K_3BrO$ ,  $K_3AuO$ ,  $Rb_3BrO$ ,  $Rr_3AuO$ ,  $Mg_3AsN$ ,  $Mg_3SbN$ ,  $Ni_3MgC$  et  $Sr_3SnO$  ont suscité un grand intérêt pour la recherche en raison de leurs configurations simples [27-32]. En outre, les bons matériaux pour les applications thermoélectriques sont les semiconducteurs à faible conductivité thermique [33-36]. Cependant, les résultats de la référence [37] indiquent que les antipérovskites cubiques  $A_3BO$  ( $A=K, Rb$ ;  $B=Br, Au$ ) sont des matériaux semiconducteurs avec une valeur de gap comprise entre 0,24 et 0,89 eV.

Dans le présent travail, nous nous proposons d'étudier davantage d'autres propriétés remarquables telles que les propriétés structurales, élastiques et électroniques du matériau antipérovskite  $K_3BrO$ . Ce travail est organisé comme suit : Le chapitre 1 décrit la théorie de la fonctionnelle de la densité DFT, le chapitre 2 détaille la méthode des ondes planes augmentées FP-LAPW. Le chapitre 3 est consacré aux détails de calculs et les résultats trouvés avec leurs interprétations. Enfin une conclusion générale résume l'essentiel des résultats trouvés dans ce travail.

## Bibliographie

- [1] J. Nuss, C. Mühle, K. Hayama, V. Abdolazimi, and H. Takagi, *Acta Crystallographica Section B : Structural Science, Crystal Engineering and Materials*. 71(2015)300-312. <https://doi.org/10.1107/S2052520615006150>
- [2] T. He, et al., *Nature*. 411 (2001) 54-56.
- [3] E. Gomonaj and V. L'vov, *Phase Transitions : A Multinational Journal*. 40 (1992) 225-237. <https://doi.org/10.1080/01411599208207749>
- [4] K. Kamishima, T. Goto, H. Nakagawa, N. Miura, M. Ohashi, N. Mori, T. Sasaki, and T. Kanomata, *Physical Review. B* 63 (2000) 024426. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.63.024426>
- [5] E. Chi, W. Kim, and N. Hur, *Solid State Communications*. 120 (2001) 307-310. [https://doi.org/10.1016/S0038-1098\(01\)00395-7](https://doi.org/10.1016/S0038-1098(01)00395-7)
- [6] K. Takenaka and H. Takagi, *Applied Physics Letters*. 87 (2005) 261902. <https://doi.org/10.1063/1.2147726>
- [7] S. Iikubo, K. Kodama, K. Takenaka, H. Takagi, M. Takigawa, and S. Shamoto, *Physical review letters*. 101 (2008) 205901. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.101.205901>
- [8] K. Asano, K. Koyama, and K. Takenaka, *Applied Physics Letters*. 92 (2008) 161909. <https://doi.org/10.1063/1.2917472>
- [9] B. Wang, P. Tong, Y. Sun, W. Tang, L. Li, X. Zhu, Z. Yang, and W. Song, *Physica B : Condensed Matter*. 405 (2010) 2427-2430. <https://doi.org/10.1016/j.physb.2010.03.001>
- [10] S. V. Ovsyannikov and V. V. Shchennikov, *Chemistry of materials*. 22 (2009) 635-647. <https://doi.org/10.1021/cm902000x>
- [11] Y. Sun, X.-Q. Chen, S. Yunoki, D. Li, and Y. Li, *Physical review letters*. 105 (2010) 216406. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.105.216406>
- [12] Y. Lee, F. Wu, R. Kumar, F. Hunte, J. Schwartz, and J. Narayan, *Applied Physics Letters*. 103 (2013) 112101. <https://doi.org/10.1063/1.4820770>
- [13] T. Kariyado and M. Ogata, *Journal of the Physical Society of Japan*. 80 (2011)

083704. <https://doi.org/10.1143/JPSJ.80.083704>
- [14] T. Kariyado and M. Ogata, *Journal of the Physical Society of Japan*. 81 (2012) 064701. <https://doi.org/10.1143/JPSJ.81.064701>
- [15] A. Widera and H. Schäfer, *Materials Research Bulletin*. 15 (1980) 1805-1809. [https://doi.org/10.1016/0025-5408\(80\)90200-7](https://doi.org/10.1016/0025-5408(80)90200-7)
- [16] A. Widera and H. Schäfer, *Journal of the Less Common Metals*. 77 (1981) 29-36. [https://doi.org/10.1016/0022-5088\(81\)90005-9](https://doi.org/10.1016/0022-5088(81)90005-9)
- [17] Y. Okamoto, A. Sakamaki, and K. Takenaka, *Journal of Applied Physics*. 119 (2016) 205106. <https://doi.org/10.1063/1.4952393>
- [18] A. Velden and M. Jansen, *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie*. 630 (2004) 234-238. <https://doi.org/10.1002/zaac.200300313>
- [19] M. Kirchner, W. Schnelle, and R. Niewa, *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie*. 632 (2006) 559-564. <https://doi.org/10.1002/zaac.200500399>
- [20] J.-T. Zhao, Z.-C. Dong, J. Vaughey, J. E. Ostenson, and J. D. Corbett, *Journal of alloys and compounds*. 230 (1995) 1-12. [https://doi.org/10.1016/0925-8388\(95\)01909](https://doi.org/10.1016/0925-8388(95)01909)
- [21] F. Gäbler, W. Schnelle, A. Senyshyn, and R. Niewa, *Solid State Sciences*. 10 (2008) 1910-1915. <https://doi.org/10.1016/j.solidstatesciences.2008.03.010>
- [22] E. Sampathkumaran, *Solid State Communications*. 181 (2014) 54-59. <http://dx.doi.org/10.1016/j.ssc.2013.11.032>
- [23] Z. Ali, B. Khan, I. Ahmad, I. Khan, and S. J. Asadabadi, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. 381 (2015) 34-40. <https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2014.12.063>
- [24] Anna Pertsova, R. Matthias Geilhufe, Martin Bremholm, and Alexander V. Balatsky, *Phys. Rev. B* 99 (2019) 205126. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.99.205126>
- [25] A. W. Rost, J. Kim, S. Suetsugu, V. Abdolazimi, K. Hayama, J. A. N. Bruin, C. Mühle, K. Kitagawa, A. Yaresko, J. Nuss, and H. Takagi, *APL Materials*. 7 (2019) 121114. <https://doi.org/10.1063/1.5129695>
- [26] Yinchang Zhao, Chao Lian, Shuming Zeng, Zhenhong Dai, Sheng Meng and Jun Ni

PHYSICAL REVIEW B101, 184303 (2020)

- [27] M. Jansen, *Chem. Soc. Rev.* **37**, 1826 (2008).
- [28] C. Feldmann and M. Jansen, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **621**, 201 (1995).
- [29] C. Feldmann and M. Jansen, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **621**, 1907 (1995).
- [30] R. H. Mitchell, *Perovskites : Modern and Ancient* (Almaz Press, Thunder Bay, Ontario, Canada, 2002), Vol. 7.
- [31] K. Hippler, S. Sitta, P. Vogt, and H. Sabrowsky, *Acta Crystallogr. Sect. C* **46**, 736 (1990).
- [32] J.M. Skakle, J.G. Fletcher, and A.R. West, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* 2497 (1996),  
[https://doi :10.1039/DT9960002497](https://doi.org/10.1039/DT9960002497)
- [33] G. J. Snyder and E. S. Toberer, in *Materials for Sustainable Energy*, edited by V. Dusastre (Nature Publishing Group, UK, 2010), pp. 101-110.
- [34] Y. Zhao, Z. Dai, C. Lian, S. Zeng, G. Li, J. Ni, and S. Meng, *Phys. Rev. Materials* **1**, 065401 (2017).
- [35] Y. Zhao, Z. Dai, C. Zhang, C. Lian, S. Zeng, G. Li, S. Meng, and J. Ni, *Phys. Rev. B* **95**, 014307 (2017).
- [36] Y. Zhao, Z. Dai, C. Lian, and S. Meng, *RSC Adv.* **7**, 25803 (2017).
- [37] A. Jain, S. P. Ong, G. Hautier, W. Chen, W. D. Richards, S. Dacek, S. Cholia, D. Gunter, D. Skinner, G. Ceder, and K. a. Persson, *APL Mater.* **1**, 011002 (2013).

**LA THÉORIE DE LA  
FONCTIONNELLE DE LA DENSITÉ**

## 1.1 introduction

La théorie de la fonctionnelle de la densité DFT (Density Functional Theory) constitue actuellement l'une des méthodes les plus utilisées dans les calculs de premier principe à l'échelle atomique des propriétés physiques de la matière, aussi bien en physique de la matière condensée qu'en chimie quantique. La DFT trouve ses origines dans le modèle développé par Llewellyn Thomas et Enrico Fermi à la fin des années 1920 [1, 2]. Néanmoins, il faudra attendre le milieu des années 1960 et les contributions de Pierre Hohenberg, Walter Kohn et Lu Sham pour que soit établi le formalisme théorique sur lequel repose la méthode actuelle [3]. La théorie DFT a été développée principalement dans le cadre de la théorie quantique non-relativiste (équation de Schrödinger indépendante du temps) et dans l'approximation de Born-Oppenheimer. La théorie fut par la suite étendue au domaine de la mécanique quantique dépendante du temps

## 1.2 L'équation de Schrödinger

L'équation fondamentale à résoudre pour décrire la structure électronique d'un système à plusieurs noyaux et électrons est l'équation établie par Erwin Schrödinger (1887-1961) en 1925 [4], appelée depuis, équation de Schrödinger, et qui s'écrit :

$$H\psi = \left[ -\sum_i^N \frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 - \sum_I^M \frac{\hbar^2}{2M} \nabla_I^2 - \sum_{i,I} \frac{Z_I e^2}{|\vec{r}_i - \vec{R}_I|} + \frac{1}{2} \sum_{i \langle j} \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} + \frac{1}{2} \sum_{i \langle j} \frac{Z_I Z_J e^2}{|\vec{R}_i - \vec{R}_j|} \right] \psi \quad (1.1)$$

$$H\psi = E\psi \quad (1.2)$$

où  $H$  est l'hamiltonien du système (électrons+noyaux) et  $\psi$  la fonction d'onde. Les deux premiers termes de l'hamiltonien sont respectivement les opérateurs énergie cinétique des  $N$  électrons (indexés  $i$ ) et des  $M$  noyaux atomiques (indexés  $I$ ). Les trois autres termes représentent les différents potentiels d'interaction : électron-noyau, électron-électron et noyau-noyau.

### 1.3 L'approximation de Born-Oppenheimer

L'équation de Schrödinger est trop complexe pour pouvoir être résolue analytiquement. Max Born (1882-1970) et Robert Oppenheimer (1904-1967) ont proposé une approximation pour simplifier la résolution de l'équation de Schrödinger [5]. Dans un solide, les noyaux sont en général  $10^4$  à  $10^5$  fois plus lourds que les électrons [6]. De ce fait, la dynamique des noyaux est très lente comparée à celle des électrons, et donc à l'échelle de temps du mouvement des électrons, les noyaux paraissent fixes et leur énergie cinétique est dans un premier temps négligeable. Avec cette approximation, dite adiabatique ou de Born-Oppenheimer [7], on peut considérer que les électrons dans un solide se déplacent dans un champ de noyaux fixes et le terme énergie cinétique des noyaux peut être négligé ( $T_n=0$ ). Dans ce cas, le potentiel d'interaction noyau-noyau  $V_{n-n}$  donne une contribution constante qu'on peut aussi négliger son effet sur les fonctions d'onde électroniques. L'expression de la fonction d'onde globale du système est alors simplifiée et s'exprime comme le produit d'une fonction d'onde décrivant les électrons  $\psi_e$  et d'une fonction d'onde décrivant les noyaux  $\psi_N$ , soit :  $\psi = \psi_e \psi_N$ . L'application de cette approximation ramène le problème à plusieurs corps (électrons et noyaux) à des problèmes mono-électroniques, à travers une dissociation de l'effet des noyaux, exprimé sous la forme d'une interaction externes, de celui des électrons. Dans le cadre de cette approximation, les électrons sont traités de façon adiabatique. Le traitement adiabatique consiste à négliger les termes couples ( $i \neq j$ ) non adiabatiques (interaction électron-phonon) qui proviennent de l'action de l'opérateur cinétique des noyaux sur la fonction d'onde électronique. En conséquence :

$$H_e = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \sum_i \nabla_i^2 - \frac{1}{2} \sum_{i,l} \frac{Z_l e^2}{r_{il}} + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{r_{ij}} \quad (1.3)$$

Les deux premiers termes font intervenir les coordonnées spatiales des électrons  $i$ , séparément, le troisième terme fait intervenir les coordonnées de deux électrons  $i$  et  $j$  (couplés). Le problème aux valeurs propres de l'Hamiltonien  $H_e$  (2.3) est :

$$H_e \psi_e = E_e \psi_e \quad (1.4)$$



La solution de l'équation de Schrödinger (2.4) représente la fonction d'onde  $\psi_e(r, R)$  décrivant le mouvement des électrons dans le champ des noyaux fixes. La valeur propre du Hamiltonien  $H_e$  est l'énergie électronique qui dépend paramétriquement des coordonnées des noyaux  $E_e = E_e(R)$ . L'énergie totale pour les noyaux fixes est ainsi donnée par :

$$E_{tot} = E_e + \frac{1}{2} \sum_{I \neq J} \frac{Z_I Z_J e^2}{R_{IJ}} \quad (1.5)$$

La résolution du problème nucléaire est possible, une fois l'équation électronique est résolue. Le problème posé par l'équation (2.4) semble allégé, mais les interactions coulombiennes entre électrons rendent l'Hamiltonien inséparable. En raison de cette difficulté, des approximations supplémentaires sont requises pour réaliser de façon effective la résolution de l'équation de Schrödinger pour les matériaux réels. Les deux premières tentatives ont été faites par Douglas Hartree [8] et Vladimir Fock [9].

## 1.4 L'approximation de Hartree

On considère un système à plusieurs particules. L'hamiltonien du système s'écrit sous la forme suivante :

$$H = \sum H_i + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} V_{ij} \quad (1.6)$$

où  $H_i$  est l'hamiltonien de la  $i$ -ème particule et  $V_{ij}$  est le potentiel d'interaction entre les  $i$ -ème et  $j$ -ème particules. En général,  $H_i$  et  $V_{ij}$  s'écrivent comme suit :

$$H_i = \frac{P_i^2}{2m} + V_i(r_i) \quad (1.7)$$

$$V_{ij} = V_{\text{int}}(|r_i - r_j|) \quad (1.8)$$

$V_i$  étant le potentiel à une particule. Dans l'approximation de Hartree, on suppose que les états propres de l'hamiltonien total peuvent être écrits comme un produit d'états de

particules simples [10] :

$$\psi(r) = \psi_1(r_1) \psi_2(r_2) \dots \psi_n(r_n) \quad (1.9)$$

Cette approximation est basée sur l'hypothèse d'électrons libres, ce qui revient à ne pas tenir compte des interactions entre les électrons et des états de spin. Ceci a deux conséquences importantes :

- la répulsion coulombienne totale du système électronique est surestimé. ;
- le principe d'exclusion de Pauli n'est pas pris en compte. Cette seconde conséquence est plus grave que la première.

Dans ce cas, la valeur moyenne de l'hamiltonien total est comme suit :

$$\int dr_1^3 dr_2^3 \dots \psi_1^*(r_1) \psi_2^*(r_2) \dots \sum H_i + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} V_{ij} \psi_1(r_1) \psi_2(r_2) \quad (1.10)$$

Nous remarquons que les sommes des valeurs moyennes de  $H_i$  et  $V_{ij}$  sont réduites à celles d'une et de deux particules respectivement.

## 1.5 L'approche de Hartree-Fock

L'approximation de Hartree-Fock a été introduite pour prendre en compte le spin des électrons lors de la résolution de l'équation de Schrödinger. L'énergie moyenne électronique est obtenue par minimisation de l'opérateur hamiltonien par la méthode variationnelle

$$\langle H \rangle = \frac{\langle \psi | H | \psi \rangle}{\langle \psi | \psi \rangle} \quad (1.11)$$

Le calcul variationnel montre que chaque fonction d'onde  $\psi_i(\vec{r})$  doit, pour minimiser l'énergie moyenne  $\langle H \rangle$ , être, elle-même, solution d'une équation différentielle du second ordre qui a la forme d'une équation de Schrödinger à une particule :

$$[-\nabla^2 + W(\vec{r}) + U_i(\vec{r})] \psi_i(\vec{r}) = E_i \psi_i(\vec{r}) \quad (1.12)$$

Le potentiel  $W(\vec{r})$  est issu directement de l'hamiltonien H. Il représente l'interaction coulombienne de l'électron avec tous les noyaux du cristal et il possède la périodicité du réseau de Bravais. Le potentiel  $U_i(\vec{r})$ , appelé potentiel moyen auto-cohérent, représente la répulsion coulombienne exercée sur l'électron  $i$  par tous les autres électrons ( $i \neq j$ ), chacun étant dans son état  $\psi_j$  :

$$U_i(\vec{r}) = \int \int \int \frac{q^2 \rho_i(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d^3 r' \quad (1.13)$$

$$\rho_i(\vec{r}') = \sum_{i \neq j} |\psi_i(\vec{r}')|^2 \quad (1.14)$$

Pour chaque densité électronique au point  $r'$ , il existe N équations de la forme (2.12), toutes différentes et couplées entre elles par les différents potentiels  $U_i(\vec{r})$ . Le calcul est donc sans solution en pratique si l'on ne procède pas à des approximations supplémentaires. Par conséquent, il faut résoudre l'équation par approximations successives, jusqu'à ce qu'il y ait auto-cohérence des solutions trouvées.

## 1.6 Théorie de la fonctionnelle de la densité

La théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) est la méthode de calcul de la structure électronique dans laquelle la densité électronique  $\rho(\vec{r})$  occupe la place centrale, au lieu de la fonction d'onde à N corps comme c'est le cas pour la méthode de Hartree-Fock. Dans le formalisme de la théorie de la fonctionnelle de la densité, toute propriété, pour un système à plusieurs particules en interaction, est considérée comme une fonctionnelle de la densité de l'état  $\rho_0(\vec{r})$  fondamental. La densité d'électrons  $\rho(\vec{r})$ , qui est la probabilité de trouver un électron quelconque des N électrons dans le volume  $dr$ , est une observable qui peut être mesurée expérimentalement, par exemple par la diffraction des rayons X[11].  $\rho(\vec{r})$  est définie comme l'intégral sur les coordonnées de spin ?? de tous les électrons et sur l'ensemble des variables d'espaces  $r$  :

$$\rho(\vec{r}) = \sum \sigma_1 \sigma_2 \dots \sigma_N \int |\psi(\vec{r}, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N)|^2 d\vec{r}_2 \dots d\vec{r}_N \quad (1.15)$$

$\rho(\vec{r})$  est une fonction positive de seulement trois variables d'espace qui disparaît à l'infini et qui s'intègre au nombre total d'électrons :

$$\rho(|\vec{r}| \rightarrow \infty) = 0, \int \rho(\vec{r}) d\vec{r} = N \quad (1.16)$$

L'idée d'utiliser la densité électronique a pour origine les débuts de la mécanique quantique avec les travaux de Thomas et Fermi. Ces derniers ont tenté d'exprimer l'énergie totale d'un système en fonction de sa densité électronique en formulant son énergie cinétique selon une fonctionnelle de cette grandeur. En 1951, J. C. Slater [12] a appliqué la même idée de base dans le développement de la méthode de Hartree-Fock-Slater, initialement vue comme une méthode approximative de la théorie de Hartree-Fock, qui est considérée actuellement comme le prédécesseur de la théorie de la DFT. La DFT est développée par Hohenberg-Kohn [13] en se basant sur l'idée d'exprimer le potentiel externe des noyaux  $V_{ext}$  (et à travers lui l'énergie totale du système) comme une fonctionnelle unique de la densité de charge  $\rho$  qui est déterminée à partir des équations aux valeurs propres de Kohn-Sham [14].

### 1.6.1 Théorème de la densité de Hohenberg et Kohn

En 1964, Hohenberg et Kohn [13] publièrent un article qui donne pour la première fois les fondements de la DFT et qui s'applique à tout système de particules interagissant mutuellement qui évoluent dans un potentiel externe  $V_{ext}(r)$  décrit par l'hamiltonien :

$$H = T_e + V_{ext} + V_{e-e} \quad (1.17)$$

$$H = -\frac{\hbar^2}{2m} \sum_i \nabla_i^2 + \sum_i V_{ext}(\vec{r}_i) + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{r_{ij}} \quad (1.18)$$

La forme de l'hamiltonien (2.15) est particulièrement justifiée pour la description des systèmes électroniques dans un solide, où le premier et le dernier terme représentent l'énergie cinétique des électrons  $T_e$  et l'interaction électron-électron  $V_{e-e}$ , respectivement, et le terme du potentiel  $V_{ext}$  contient l'interaction attractive des électrons avec le fond nucléaire. Le théorème de Hohenberg et Kohn affirme qu'il y a bijection entre la

densité de charge  $\rho$  d'un système polyélectronique à l'état fondamental et le potentiel  $V_{ext}$ , ce que l'on note  $\rho \leftrightarrow V_{ext}$ . L'énoncé de Hohenberg et Kohn (HK) se repose sur deux théorèmes :

**Le premier théorème** montre que la fonction d'onde de l'état fondamental non-dégénéré d'un système de N fermion peut s'écrire sous la forme d'une fonctionnelle unique de la densité électronique  $\rho(\vec{r})$ . Dans la base des fonctions d'ondes  $\psi(\vec{r})$ , la densité de charge est  $\rho(\vec{r})$  développée sous la forme :

$$\rho(\vec{r}) = \sum \sigma_1 \sigma_2 \dots \sigma_N \int |\psi(\vec{r}, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N)|^2 d\vec{r}_2 \dots d\vec{r}_N \quad (1.19)$$

Par conséquent, un système à l'état fondamental, avec toutes ses propriétés observables, est entièrement déterminé par la donnée de sa densité électronique totale  $\rho(\vec{r})$  en tout point. Autrement dit, on peut décrire la valeur de toute observable comme une fonctionnelle unique de la densité électronique exacte propre à cet état fondamental. L'énergie  $E = \langle \psi[\rho] | \psi[\rho] \rangle$ , en particulier, est donc une fonctionnelle de la densité :

$$E = E[\rho] = \langle \psi[\rho] | \hat{T}_e + V_{e-e} | \psi[\rho] \rangle + \langle \psi[\rho] | V_{ext} | \psi[\rho] \rangle \quad (1.20)$$

qui s'écrit encore :

$$E = E[\rho] = \int \hat{V}_{ext}(r) \rho(r) dr \quad (1.21)$$

Soulignant que  $F[\rho]$  est la fonctionnelle universelle de Hohenberg et Kohn pour n'importe quel système à plusieurs électrons, contenant l'énergie cinétique des électrons et l'interaction électron-électron :

$$F[\rho] = T_e[\rho] + V_{e-e}[\rho] \quad (1.22)$$

Cette fonctionnelle est fondamentale pour la DFT. Si l'on connaît  $F[\rho]$  nous aurions résolu l'équation de Schrödinger exactement. Et, comme  $F[\rho]$  est une fonctionnelle universelle complètement indépendante du système, elle s'applique aussi bien à l'atome d'hydrogène comme pour des molécules géantes.

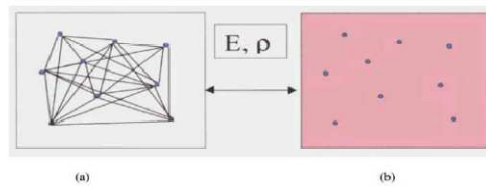
**Le deuxième théorème** montre que la fonctionnelle d'énergie  $E[\rho]$  est minimum quand la densité d'électrons  $\psi(\vec{r})$  correspond à la densité électronique de l'état fondamental  $\psi_0$ .

$$E[\rho_0(\vec{r})] = \min E[\rho(\vec{r})] \quad (1.23)$$

Cependant, bien que le théorème de (HK) confirme l'existence d'une densité relative au fonctionnelle de l'énergie d'un système, il ne nous dit pas la forme de cette fonctionnelle. A ce stade la DFT permet de reformuler le problème, mais pas de le résoudre compte tenu de la méconnaissance de la forme de la fonctionnelle  $F[\rho]$ . Cette difficulté a été surmontée par Kohn et Sham.

## 1.6.2 Théorème de Kohn-Sham

Kohn et Sham (KS)[14] ont proposé de remplacer le système réel par un système auxiliaire d'électrons sans interaction mutuelle et qui donne la même densité électronique de l'état fondamental que le vrai système où le potentiel extérieur  $V_{ext}(r)$  est remplacé par un potentiel effectif  $V_{eff}(r)$  (voir Figure 2.1). L'intérêt de ce choix vient du fait que les expressions de l'énergie cinétique et de l'énergie potentielle pour ce système fictif sont connues. Le seul terme indéterminé est le plus petit de l'énergie totale c'est le terme d'échange-corrélation.



**FIG. 1.1** – (a) : Système réel constitué de plusieurs électrons en interaction mutuelle ; (b) Système fictif de fermions indépendants de même énergie et de même densité électronique que le système réel.

La proposition de KS implique des équations de particules indépendantes pour le système non interagissant, en regroupant tous les termes compliqués et difficiles à évaluer, dans une fonctionnelle d'échange-corrélation  $E_{XC}[\rho]$ . Pour en faire, L'énergie cinétique  $T_e$  et l'énergie potentielle  $V_{e-e}$  des  $N$  électrons en interaction sont toutes deux scindées

en deux parties que nous pouvons dénommer classique et non classique.

$$T_e[\rho] = T_S[\rho] + (T_e[\rho] - T_S[\rho]) \quad (1.24)$$

$T_S[\rho(\vec{r})]$  est l'énergie cinétique d'un système de particules indépendantes noyées dans un potentiel effectif qui n'est autre que celui du système. On ne connaît pas l'expression  $T_S$  de en fonction de  $\rho(\vec{r})$ , en revanche, on sait la calculer en réintroduisant une description orbitale.

$$T_S[\rho(\vec{r})] = \sum_{i=1}^N \int \psi_i^*(\vec{r}) \left[ -\frac{\nabla^2}{2} \right] \psi_i(\vec{r}) \quad (1.25)$$

Quant à l'expression du potentiel  $V_{e-e}[\rho(\vec{r})]$  :

$$V_{e-e}[\rho(\vec{r})] = E_H[\rho] + (V_{e-e}[\rho(\vec{r})] - E_H[\rho]) \quad (1.26)$$

$E_H[\rho]$  est l'énergie coulombienne d'interaction électron-électron (apparaissant également en mécanique classique et décrite par l'énergie de Hartree) définie par l'équation :

$$E_H[\rho] = \frac{e^2}{2} \int \frac{\rho(\vec{r})\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r} d\vec{r}' \quad (1.27)$$

Finalement,  $F_H[\rho]$  s'écrit comme la somme de trois termes :

$$F_H = T_S[\rho(\vec{r})] + E_H[\rho(\vec{r})] + E_{XC}[\rho(\vec{r})] \quad (1.28)$$

où on définit le terme d'échange et de corrélation :

$$E_{XC}[\rho(\vec{r})] = (V_{e-e}[\rho(\vec{r})] - E_H[\rho(\vec{r})]) + (T[\rho(\vec{r})] - T_S[\rho(\vec{r})]) \quad (1.29)$$

Le terme  $E_{XC}$  d'échange-corrélation, représente la correction à l'énergie cinétique résultante de la nature de l'interaction des électrons, et de toutes les corrections non classiques à l'énergie de répulsion électron-électron. Le plus grand défi de la DFT est la description de ce terme.

La fonctionnelle de la densité définis par l'équation (2.21) s'écrit comme :

$$E_{KS}[\rho] = T_S[\rho] + E_H[\rho] + E_{XC}[\rho] + \int V_{ext}(\vec{r}) \vec{d}r^3 \quad (1.30)$$

La densité d'électrons de l'état fondamental  $\rho(\vec{r})$  à un emplacement  $r$  peut être écrite comme un ensemble d'orbitales à un électron (les orbitales de Kohn-Sham), donné par :

$$\rho(\vec{r}) = \sum_{i=1}^N |\psi_i(\vec{r})|^2 \quad (1.31)$$

Maintenant, comme pour obtenir l'équation de Schrödinger stationnaire, nous devons minimiser l'énergie totale  $E_{KS}$  par l'application du principe variationnel au fonctionnelle d'énergie (2.30) pour déterminer les orbitales de Kohn-Sham. A l'exception de  $T_S$  qui est une fonctionnelle des orbitales, et tous les autres termes dépendent de la densité. Par conséquent il est possible de faire varier les fonctions d'onde et ainsi déduire l'équation variationnelle :

$$\frac{\delta E_{KS}}{\delta \psi_i^*(\vec{r})} = \frac{\delta T_S}{\delta \psi_i^*(\vec{r})} + \left[ \frac{\delta E_H}{\delta \rho(\vec{r})} + \frac{\delta E_{XC}}{\delta \rho(\vec{r})} + \frac{\delta E_{ext}}{\delta \rho(\vec{r})} \right] \frac{\delta \rho(\vec{r})}{\delta \psi_i^*(\vec{r})} \quad (1.32)$$

Sous contrainte de conservation de l'ortho-normalisation  $\psi_i \psi_j = \delta_{ij}$ , on aboutit à la forme de Kohn-Sham pour les équations de Schrödinger :

$$H_{KS} \psi_i(\vec{r}) = E \psi_i(\vec{r}) \quad (1.33)$$

Dans cette équation  $E_i$  représente les valeurs propres de l'énergie et  $H_{KS}$  est l'hamiltonien effectif de Kohn-Sham donnée par :

$$H_{KS} = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V_{eff} \quad (1.34)$$

Le potentiel effectif  $V(\vec{r})$  contient le potentiel externe  $V_{ext}$ , la contribution classique à l'énergie potentielle des particules sans interaction  $V_H$  et le potentiel d'échange-corrélation



$V_{XC}$  :

$$V_{eff}(\vec{r}) = V_H + V_{XC} + V_{ext} \quad (1.35)$$

$$V_{eff}(\vec{r}) = \frac{\delta E_H}{\delta \rho(\vec{r})} + \frac{\delta E_{XC}}{\delta \rho(\vec{r})} + \frac{\delta E_{ext}}{\delta \rho(\vec{r})} \quad (1.36)$$

La seule ambiguïté dans l'approche de Kohn-Sham est le terme d'échange-corrélation  $E_{XC}$ . Jusqu'ici, tous les termes de l'énergie et leurs potentiels associés, peuvent être calculés à l'exception de ce terme. Pour résoudre les équations de KS et obtenir l'énergie totale, il est nécessaire d'introduire une expression pour le terme  $E_{XC}$  que l'on ne connaît pas dans le cas général.

## 1.7 Fonctionnelle d'échange et corrélation

La principale difficulté de la DFT consiste à trouver une expression satisfaisante pour l'énergie d'échange et de corrélation, la complexité absolue de ce terme rend la résolution des équations de Kohn-Sham difficile, cependant cette fonctionnelle peut être soumise à des approximations. Les équations de KS sont beaucoup plus pratiques et les solutions qu'elles offrent s'améliorent à chaque nouvelle approximation. De plus, elles pourraient donner les valeurs exactes de la densité  $\rho(\vec{r})$  et de l'énergie  $E$  si  $E_{XC}$  était connue avec précision. Pour trouver une expression du terme  $E_{XC}$ , diverses fonctionnelles d'échange-corrélation ont été mises en points par les chercheurs : Approximation de la densité locale (LDA), approximation du gradient généralisé (GGA) et (Meta-GGA) et les fonctionnelles hybrides. La hiérarchie récente des principales classes de fonctionnelles utilisées fréquemment est présentée dans le Tableau 2.1

**TAB. 1.1** – Hiérarchie des principales familles de fonctionnelles d'échange-corrélation

Famille de fonctionnelle	Dépendance
Hybride	Echange exacte, $ \nabla\rho(\vec{r}) , \rho(\vec{r})$
Meta GGA	$ \nabla\rho(\vec{r}) , \nabla^2\rho_{i\sigma}, \tau(\vec{r})$
GGA	$ \nabla\rho(\vec{r}) , \rho(\vec{r})$
LDA	$\rho(\vec{r})$

### 1.7.1 L'approximation de la densité locale (LDA)

Historiquement, L'approximation de la densité locale (Local Density Approximation LDA) [13, 14] est l'une des plus judicieuses approximations proposées pour résoudre le problème de la fonctionnelle d'échange et de corrélation. Cette approximation, s'inspire du modèle du gaz uniforme d'électrons (correspondant assez bien aux électrons de la bande de conduction d'un métal), et qui permet de connaître les expressions exactes ou avec une excellente approximation des termes d'échange et de corrélation respectivement. La LDA stipule que la densité électronique peut être considérée comme étant localement constante. Ainsi, en un point  $r$  auquel correspond une densité  $\rho(\vec{r})$ , il sera associé un potentiel d'échange et corrélation comparable à celui d'un gaz homogène d'électrons de même densité. On peut dès lors exprimer l'énergie d'échange et corrélation  $E_{XC}^{LDA}[\rho(\vec{r})]$  de la manière suivante :

$$E_{XC}^{LDA}[\rho(\vec{r})] = \int \rho(\vec{r}) \varepsilon_{XC}(\rho) d^3r \quad (1.37)$$

Le terme d'énergie d'échange corrélation par particule  $\varepsilon_{XC}$ , peut se décomposer comme la somme de l'énergie d'échange  $\varepsilon_X$  et de l'énergie de corrélation  $\varepsilon_C$  :

$$\varepsilon_{XC} = \varepsilon_X + \varepsilon_C \quad (1.38)$$

La contribution de l'échange est donnée par la formule de Dirac [17] :

$$\varepsilon_X^{LDA} = -\frac{3}{4} \left( \frac{3}{\pi} \right)^{\frac{1}{3}} \rho(r)^{\frac{1}{3}} \quad (1.39)$$

Pour les systèmes contenant des éléments de couche ouverte, qui possèdent un moment cinétique de spin non nul et pour prendre en compte les effets de polarisation de spin, la LDA s'étend à l'approximation de la densité de spin local LSDA (Local Spin Density Approximation). La fonctionnelle d'échange-corrélation distingue les densités  $\rho_{\uparrow}(\vec{r})$  et  $\rho_{\downarrow}(\vec{r})$

sous la forme :

$$E_{XC}^{LSDA} [\rho_{\uparrow}(\vec{r}), \rho_{\downarrow}(\vec{r})] = \int \rho(\vec{r}) \varepsilon_{XC}(\rho_{\uparrow}(\vec{r}), \rho_{\downarrow}(\vec{r})) \vec{d}^3r \quad (1.40)$$

L'approximation LDA, généralement, sous-estime l'énergie d'échange d'environ 10% et surestime l'énergie de corrélation d'une valeur proche de 100 %. Par conséquent, elle surestime les énergies de liaison et prédit des longueurs de liaison plus courte que celle donnée par l'expérience dans les molécules[15, 22, 23]. En plus, cette méthode conventionnelle, basée sur le gaz homogène d'électron peut pas corrélérer deux zones de l'espace éloignées car leur recouvrement est quasi nul et donc leur corrélation électronique l'est aussi. D'un point de vue général, les fréquences de vibration sont par contre en bon accord avec l'expérience (l'écart étant généralement inférieur à 5%). En raison de ces ennuis, il devient alors indispensable d'introduire des corrections prenant en compte les variations locales de la densité. Depuis 1985 d'énormes efforts ont contribué à l'amélioration des fonctionnelles d'échange- corrélation. Ces travaux ont débouché sur une deuxième génération de fonctionnelles incluant l'inhomogénéité de la densité électronique. L'ensemble de fonctionnelle de cette génération est regroupés sous le nom " approximations du gradient généralisé GGA" Generalized Gradient Approximation".

## 1.7.2 l'approximation du gradient généralisé GGA

Dans cette approche, des améliorations introduites sur la LDA considèrent le gaz d'électrons sous sa forme réelle, i.e. non uniforme et non local. L'énergie d'échange- corrélation tient en compte des variations locales de la densité  $\rho(\vec{r})$ , à travers son gradient  $\vec{\nabla}\rho(\vec{r})$ . Ce type de fonctionnelle est donnée par l'équation [24, 25] :

$$E_{XC}^{GGA} [\rho(\vec{r})] = \int \rho(r) \varepsilon_{XC} [\rho(\vec{r}), |\vec{\nabla}\rho(\vec{r})|] \vec{d}r^3 \quad (1.41)$$

Ou encore, en introduisant l'effet de spin :

$$E_{XC}^{GGA} [\rho(\vec{r})] = \int \rho(\vec{r}) \varepsilon_{XC} [\rho(\vec{r}), |\vec{\nabla}\rho(\vec{r})|] \vec{d}r^3 \quad (1.42)$$

Dans l'équation précédente  $\varepsilon_{XC} \left[ \rho(\vec{r}), \left| \vec{\nabla} \rho(\vec{r}) \right| \right]$ , représente l'énergie d'échange-corrélation par électron dans un système d'électron en interaction mutuelle de densité non uniforme. En pratique, les fonctionnelles GGA traitent séparément la partie échange et la partie corrélation. Leur formulation est basée uniquement sur des principes mathématiques.

$$E_{XC}^{GGA} [\rho_{\uparrow}, \rho_{\downarrow}] = \int f(\rho_{\uparrow}, \rho_{\downarrow}, \vec{\nabla} \rho_{\uparrow}, \vec{\nabla} \rho_{\downarrow}) \vec{d}r^3 \quad (1.43)$$

L'utilisation d'une fonctionnelle de type GGA permet d'améliorer les énergies totales et d'allonger et assouplir les liaisons et fournissent une meilleure description des volumes à l'équilibre, des modules d'élasticités et des propriétés magnétiques comparativement à la LDA[22, 23, 26]. Par contre, la GGA n'arrive pas à traiter correctement les systèmes caractérisés par des interactions de Van der Waals, en raison de son caractère local. De nos jours, ils existent plusieurs fonctionnelles GGA, les plus utilisées sont celles de Perdew et Wang (PW91) [26], Perdew, Burke, Ernzerhof (PBE) [27, 28], ainsi que la version révisée de (PBE) proposée par Hammer, Hansen et Norskov (RPBE) [29] et la fonctionnelle PBEsol, une version révisée du Perdew-Burke-Ernzerhof GGA qui améliore les propriétés d'équilibre des solides fortement dense[30].

Dans ce travail, on a systématiquement choisi d'utiliser la GGA-PBE. Plus récemment, des améliorations de la GGA ont été proposées afin de mieux décrire les interactions à plus longue distance. Ces nouvelles fonctionnelles, dites méta-GGA, incluent non seulement le gradient de la densité, mais aussi les dérivées secondes de la densité [31]. Enfin, en hyper-GGA, l'échange exact est introduit dans le but de permettre un traitement de la corrélation plus fin[32]. Les interactions faibles ne sont pas traitées de façon satisfaisante avec les fonctionnelles de densité de courant dû au comportement asymptotique du potentiel d'échange-corrélation, mais cette lacune peut être surmontée dans une certaine mesure par l'inclusion de la fonctionnelle spécifique, corrections empirique de dispersion, Grimme[33, 34].

## Bibliographie

- [1].L.H Thomas,Proc.Ca,b.Phil.Soc 23(1927)542.
- [2].E.Fermi,Rend.Accad.Naz.Lincei 6 (1927) 602.
- [3].W.Kohn and L.J.Sham .Phys. Rev 140 (1965)A1133.
- [4].E.Scrdinger. Phys.Rev 28 (1926)1049.
- [5].M.Born and oppenheimer .Ann .Phys 389(1927)457.
- [6] H. Alloul, Physique des électrons dans les solide, Editions Ecole Polytechnique 1 (2007).
- [7] M. Born, R. Oppenheimer, Zur quantentheorie der molekeln, Annalen der physik 389(20) (1927) 457-484.
- [8] D.R. Hartree, The wave mechanics of an atom with a non-Coulomb central field. Part I. Theory and methods, Mathematical Proceedings of the Cambridge Philoso 389(20) (1927) phical Society, Cambridge University Press, 1928, pp. 89-110.
- [9] V. Fock, Näherungsmethode zur Lösung des quanten mechanischen Mehrkörper 389(20) (1927) problems,Zeitschrift für Physik 61(1-2) (1930) 126-148.
- [10]. D.R. Hartree, Proc. Camb. Phil. Soc. 24 (1928) 89.
- [11] J.C. Cuevas, Introduction to Density Functional Theory, Universität Karlsruhe, 389(20) (1927) Germany (2010).
- [12] J.C. Slater, A simplification of the Hartree-Fock method, Physical Review 81(3) 389(20) (1927) (1951) 385.
- [13] P. Hohenberg, W. Kohn, Inhomogeneous Electron Gas, Physical Review 136(3B) (1964) B864-B871.
- [14] W. Kohn, L.J. Sham, Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects, Physical Review 140(4A) (1965) A1133-A1138.
- [15] C. Frayret, Application de la Théorie de la Fonctionnelle de la Densité à la modélisation de la diffusion de l'ion oxygène dans des électrolytes solides

modèles et des conducteurs mixtes, Université Sciences et Technologies-Bordeaux modèles et des I, 2004.

- [16] R.M. Dreizler, J. da Providencia, Density functional methods in physics, Springer Science Business Media 2013.
- [17] P.A. Dirac, Note on exchange phenomena in the Thomas atom, Mathematical Proceedings of the Cambridge Philosophical Society, Cambridge Univ Press, 1930, pp. 376-385.
- [18] L. KHABER, Caractérisation de la transition de phase cubique-quadratique sous haute pression et son effet sur les propriétés électroniques et optiques de SrTiO<sub>3</sub>, 2015.
- [19] D.M. Ceperley, B. Alder, Ground state of the electron gas by a stochastic method, Physical Review Letters 45(7) (1980) 566.
- [20] S. Vosko, L. Wilk, M. Nusair, Accurate spin-dependent electron liquid correlation energies for local spin density calculations : a critical analysis, Canadian Journal of physics 58(8) (1980) 1200-1211.
- [21] J.P. Perdew, A. Zunger, Self-interaction correction to density-functional approximations for many-electron systems, Physical Review B 23(10) (1981) 5048.
- [22] S. Kurth, J.P. Perdew, P. Blaha, Molecular and solid-state tests of density functional approximations : LSD, GGAs, and meta-GGAs, International Journal of Quantum Chemistry 75(4-5) (1999) 889-909.
- [23] C. Adamo, M. Ernzerhof, G.E. Scuseria, The meta-GGA functional : Thermochemistry with a kinetic energy density dependent exchange-correlation functional, The Journal of Chemical Physics 112(6) (2000) 2643-2649.
- [24] W. Kohn, Nobel Lecture : Electronic structure of matter-wave functions and density functionals, Reviews of Modern Physics 71(5) (1999) 1253.
- [25] N. Lebga, Propriétés structurales, élastiques et optiques de semi-conducteurs à grand gap : Les composés BV, les alliages Zn<sub>x</sub> Cd<sub>1-x</sub> Se et ZnSe<sub>1-x</sub> Te<sub>x</sub>, le ?-SiC, 2014.

- [26] J.P. Perdew, J. Chevary, S. Vosko, K.A. Jackson, M.R. Pederson, D. Singh, C. Fiolhais, Atoms, molecules, solids, and surfaces : Applications of the generalized gradient approximation for exchange and correlation, *Physical Review B* 46(11) (1992) 6671.
- [27] J.P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof, Generalized Gradient Approximation Made Simple, *Physical Review Letters* 77(18) (1996) 3865-3868.
- [28] J. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof, Perdew, burke, and ernzerhof reply, *Physical Review Letters* 80(4) (1998) 891.
- [29] B. Hammer, L.B. Hansen, J.K. Nørskov, Improved adsorption energetics within density-functional theory using revised Perdew-Burke-Ernzerhof functionals, *Physical Review B* 59(11) (1999) 7413.
- [30] J.P. Perdew, A. Ruzsinszky, G.I. Csonka, O.A. Vydrov, G.E. Scuseria, L.A. Constantin, X. Zhou, K. Burke, Restoring the density-gradient expansion for exchange in solids and surfaces, *Physical Review Letters* 100(13) (2008) 136406.
- [31] J.P. Perdew, S. Kurth, A. Zupan, P. Blaha, Accurate density functional with correct formal properties : A step beyond the generalized gradient approximation, *Physical Review Letters* 82(12) (1999) 2544.
- [32] H. ZENASNI, ETUDE THEORIQUE DES PROPRIETES MAGNETIQUES, ELECTRONIQUES ET STRUCTURALES DES ALLIAGES HEUSLER, 2014.
- [33] S. Grimme, Semiempirical hybrid density functional with perturbative second-order correlation, *The Journal of Chemical Physics* 124(3) (2006) 034108.
- [34] S. Grimme, Semiempirical GGA-type density functional constructed with a long-range dispersion correction, *Journal of Computational Chemistry* 27(15) (2006) 1787-1799.

# **LA MÉTHODE FP-LAPW**



## 2.1 Introduction

Comme la plupart des méthodes de calcul de la structure électronique en utilisant la théorie de la fonctionnelle de la densité DFT, la méthode des ondes planes linéarisées augmentées LAPW [1] est une méthode destinée à résoudre les équations de Kohn-Sham pour trouver la densité de l'état fondamental, l'énergie totale et les valeurs propres d'un système à plusieurs électrons, cela en introduisant des bases qui sont adaptées au problème. Le choix de cette méthode donne de bons résultats. De plus, cette méthode utilise un potentiel total (FP) qui est généré automatiquement contrairement aux autres méthodes qui utilisent la DFT et un pseudo potentiel qu'il faut choisir dès de départ.

La méthode des ondes planes linéarisées augmentées à un potentiel total généré automatiquement (FP-LAPW) donne de bons calculs des propriétés électroniques et structurales pour des matériaux qui ne dépassent pas un certain nombre d'électrons. Malgré que cette méthode est relativement lourde, son choix était pour les raisons suivantes : elle est plus précise à l'heure actuelle, adaptés bien à nos composés .

## 2.2 La méthode des ondes planes linéarisées augmentées

En 1937, Slater a exposé la méthode des ondes planes augmentées (APW) comme fonction de base pour résoudre l'équation de Schrödinger à un électron[2, 3 ], qui correspondent aujourd'hui aux équations de Kohn-Sham, dans la quelle il a proposé une étape radiale par l'introduction de l'approximation Muffin-tin pour décrire le potentiel cristallin. L'idée de cette méthode(APW) est que la cellule primitive illustré sur la figure 3.1 est divisée en deux types de régions. La première région est prise près du noyau

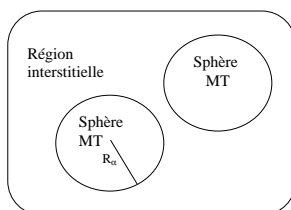


FIG. 2.1 – Schéma de la partition de la maille unité en des sphères atomiques et une région interstitielle

atomique, où le potentiel et la fonction d'onde sont similaires à ceux d'un atome isolé. Donc, dans cette région qui est définie par des sphères atomiques (S) de rayon  $r_s$ , le potentiel est sphériquement symétrique et les fonctions d'ondes sont des fonctions radiales. La deuxième région c'est la région interstitielle (I), où le potentiel est considéré constant et les fonctions utilisées sont des ondes planes.

$$\varphi(r) = \begin{cases} \sum_{lm} A_{lm} u_l(r, E_l) y_{lm}(r) & r \in RMT \\ \frac{1}{\sqrt{\Omega}} \sum_G C_G e^{i(\vec{G} + \vec{k})(r)} & r \in \text{Interstitielle} \end{cases} \quad (2.1)$$

où,  $C_G$  et  $A_{lm}$  les coefficients de développement en harmoniques sphériques,  $\Omega$  est le volume de la maille unitaire.  $E_l$  est la solution régulière de l'équation de Schrödinger pour la partie radiale dans le cas d'un atome libre qui s'écrit sous la forme :

$$\left[ -\frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} + V(r) - E_l \right] r u_l(r) = 0 \quad (2.2)$$

Dans laquelle  $V(r)$  représente la composante sphérique du potentiel à l'intérieur de la sphère Muffin-Tin et  $E_l$  représente l'énergie de linéarisation. Les fonctions radiales sont orthogonales à tout état propre du coeur. Cette orthogonalité disparaît à la limite de la sphère [4] comme le montre l'équation de Schrödinger.

$$(E_2 - E_1) r u_1 u_2 = u_2 \frac{d^2 r u_1}{dr^2} - u_1 \frac{d^2 r u_2}{dr^2} \quad (2.3)$$

Slater a utilisé l'approximation muffin-tin dans la quelle le potentiel est constant dans la région interstitielle et a une symétrie sphérique à l'intérieur des sphères, fournissant ainsi une énergie  $E_l$  égale à la valeur propre. Cependant, pour assurer la continuité aux limites des sphères dans la méthode APW, les coefficients  $A_{lm}$  ont été définis en fonction des coefficients  $C_G$  des ondes planes. Ces coefficients sont ainsi définis par l'expression suivante :

$$A_{lm} = \frac{4\pi_i^l}{\sqrt{\Omega u_l(R_\alpha)}} \sum_G C_G J_l(|k+g|R) y_{lm}^*(k+g) \quad (2.4)$$

où  $R$  est le rayon de la sphère, l'origine étant prise au centre de la sphère. Les coefficients  $A_{lm}$  sont alors déterminés par les coefficients des ondes planes  $C_G$  et les paramètres de l'énergie  $E_l$ . Ces paramètres sont variationnels dans la méthode APW.

Les fonctions d'ondes qui sont représentées par l'indice  $G$  et qui possèdent les deux formes, une onde plane dans la région interstitielle et une fonction radiale dans la région sphérique, sont appelées les ondes planes augmentées APWs. La fonction qui apparaît dans l'équation (3.4) est dépendante de  $E_l$ , et peut devenir nulle à la surface de la sphère MT, causant ainsi un découplage des ondes planes et des fonctions radiales. C'est ce qu'on appelle le problème de l'asymptote. Pour résoudre ce problème, plusieurs modifications ont été apportées sur la méthode APW, notamment celles proposées par Andersen.

## 2.3 Ondes planes augmentées et linéarisées (LAPW)

La méthode LAPW (linearized augmented plane wave) est une modification fondamentale de la méthode des ondes planes augmentées APWs de Slater. Elle fournit une base plus flexible et plus précise pour le calcul de structure de bandes des réseaux cristallins. En introduisant des bases qui sont spécialement adaptées au problème. Cette adaptation est réalisée en divisant la maille unitaire en sphères atomiques non chevauchées centrées sur les sites atomiques (figure 3.1).

### 2.3.1 Les fonctions de base

Dans la méthode des ondes planes augmentées linéarisées (LAPW), les fonctions de base dans les sphères MT pour un potentiel ayant une symétrie sphérique sont des combinaisons linéaires des fonctions radiales  $u_l(r, E_l)$  et de leurs dérivées  $\dot{u}_l(r, E_l)$  par rapport à l'énergie multipliées par les harmoniques sphériques :

$$\varphi(r) = \sum_{lm} [A_{lm} u_l(r, E_l) + B_{lm} \dot{u}_l(r, E_l)] y_{lm}(r) \quad (2.5)$$

où  $B_{lm}$  sont les coefficients de la dérivée, similaires aux  $A_{lm}$

Les fonctions radiales sont égales aux valeurs des dérivées des ondes planes aux limites de la sphère. Les ondes planes augmentées de cette façon sont les fonctions de bases de la méthode LAPW. Dans la région interstitielle, un développement en ondes planes est utilisé :

$$\varphi(r) = \frac{1}{\Omega^{1/2}} \sum_{\vec{G}} C_{\vec{G}} e^{i(\vec{G} + \vec{K})(r)} \quad (2.6)$$

### 2.3.2 Les propriétés des fonctions de base

Des simplifications sont entraînées par la combinaison linéaire de  $u_l$  et  $\dot{u}_l(r)$ . A l'intérieur des sphères, les ondes planes linéarisées augmentées ont plus de liberté variationnelle que dans la méthode APW car si  $E_l$  diffère légèrement de l'énergie de bande, une combinaison linéaire peut reproduire la fonction radiale de la méthode APW construite de l'énergie de bande :

$$u_l(r, E) = u_l(r, E_l) + (E - E_0) \dot{u}_l(r, E_0) + O\left((E - E_l)^2\right) \quad (2.7)$$

Avec,  $O\left((E - E_l)^2\right)$  dénote l'erreur quadratique énergétique. La méthode APW reproduit correctement les fonctions d'onde. Le passage vers la Méthode LAPW introduit des erreurs de l'ordre de  $O\left((E - E_l)^2\right)$  sur la fonction d'onde et des erreurs de l'ordre de  $O\left((E - E_l)^4\right)$  l'énergie de bande. Malgré cet ordre d'erreur, les fonctions LAPW forment une bonne base qui permet, avec un seul  $E_l$ , d'obtenir toutes les bandes de valence dans une grande région d'énergie. Lorsque cela n'est pas possible, on peut généralement diviser en deux parties la fenêtre énergétique, ce qui est une grande simplification par rapport à la méthode APW. En général, si  $u_l$  est égale à zéro à la surface de la sphère, sa dérivée sera différente de zéro. Par conséquent, le problème de la continuité à la surface de la sphère MT ne se posera pas dans la méthode LAPW. Takeda et Kubler[5] 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 de sorte que l'erreur liée à la linéarisation soit évitée. Malheureusement, l'utilisation de dérivées d'ordre élevé pour assurer la convergence nécessite un temps de calcul

beaucoup plus long que dans la méthode FP-LAPW standard. Singh [6] a modifié cette approche en ajoutant des orbitales locale à la base sans augmenter l'énergie de cut-of des ondes planes.

### 2.3.3 Les énergies de linéarisation ( $E_l$ )

Les fonctions  $u_l$  et  $\dot{u}_l$  sont orthogonales dans la sphère MT en tout états de cœur. Mais cette condition n'est satisfaite que dans le cas où il n'y a pas d'états de cœur avec le même  $l$ , et, par conséquent, on prend le risque de confondre les états de semi-cœur avec les états de valence. Ce problème n'est pas traité par la méthode APW, alors que la non orthogonalité de quelques états de cœur dans la méthode FP-LAPW exige un choix délicat de  $E_l$ . Dans ce cas, on ne peut pas effectuer le calcul sans modifier  $E_l$ . Le développement en orbitales locales est la solution idéale dans de tels cas. On doit choisir un rayon de la sphère le plus grand possible car cette option n'est pas disponible dans tous les programmes. Enfin, il faut noter que les divers  $E_l$  devraient être définis indépendamment les uns des autres. Comme les bandes d'énergie ont des orbitales différentes, et si la bande a le même  $l$ ,  $E_l$  doit être choisi le plus proche possible de l'énergie de la bande pour obtenir un calcul précis de la structure électronique.

### 2.3.4 Développement en orbitales locales

Le but principal de la méthode LAPW est d'obtenir des énergies de bande précises au voisinage des énergies de linéarisation  $E_l$  [1]. Ces énergies sont choisies au voisinage du centre des bandes dans la majorité des matériaux. Il n'est pas toujours ainsi, car le choix d'une seule valeur de  $E_l$ , pour certains matériaux, n'est pas suffisant pour calculer toutes les bandes d'énergie, c'est le cas pour les matériaux ayant des orbitales 4f [7, 8] et les métaux de transition [9, 10]. C'est le problème fondamental de l'état de semi-cœur qui est intermédiaire entre l'état de valence et celui de cœur. Pour pouvoir remédier à cette situation on a recours soit à l'usage des fenêtres d'énergies multiples, soit à l'utilisation d'un développement en orbitales locales.

### 2.3.5 Synthèses des fonctions de base de la méthode LAPW

Les fonctions de base dans la méthode des ondes planes linéarisées augmentée, 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 à la limites. Donc, la synthèse des fonctions de base dans cette méthode revient à déterminer :

- 1- Les fonctions radiales  $u_l(r)$  et  $\dot{u}_l(r)$  .
- 2- Les coefficients  $A_{lm}$  et  $B_{lm}$  qui satisfont les conditions aux limites

### 2.3.6 Avantages de la méthode LAPW

Les avantages de la méthode LAPW sont :

- il n'y a pas de problème d'asymptote car la contrainte supplémentaire, c'est-à-dire la continuité de la dérivée, assure le non découplage des ondes planes et des orbitales locales
- dans les sphères, les fonctions de base de la méthode LAPW ont une meilleure flexibilité que celles de la méthode APW, car on a deux fonctions à la place d'une. Ceci signifie qu'il n'y a pas de difficultés dans le traitement des potentiels non sphériques
- les bandes d'énergie précises à un point  $k$  donné sont obtenues avec une seule diagonalisation
- la convergence est obtenue plus rapidement
- le temps de calcul est réduit comparativement à la méthode APW.

## 2.4 La méthode LAPW+LO

La méthode LAPW est développée en orbitales locales selon le principe qui consiste à utiliser une troisième catégorie de fonctions de base afin de modifier les orbitales de leurs base pour éviter l'utilisation de plusieurs fenêtres. Ainsi, l'ensemble des bandes

sont traités à partir d'une seule fenêtrés d'énergie. Singh a donné ces orbitales, notées LO sous forme d'une combinaison linéaire de deux fonctions radiales correspondant à deux énergies différentes et de la dérivée par rapport à l'énergie de l'une de ces fonctions :

$$\varphi(r) = \begin{cases} 0 & r \langle R_{MT} \\ [A_{lm}u_l(r, E_l) + B_{lm}\dot{u}_l(r, E_l) + C_{lm}u_l(r, E_l)]y_{lm} & r \langle R_{MT} \end{cases} \quad (2.8)$$

où les coefficients  $C_{lm}$  sont de la même nature que les coefficients  $A_{lm}$  et  $B_{lm}$  définis précédemment. Une orbitale locale est définie pour un  $l$  et un  $m$  donnés et également pour un atome donné. Ces orbitales locales peuvent également être utilisées au-delà du traitement des états semi-cœurs pour améliorer la base vis-à-vis des bandes de conduction.

## 2.5 La méthode APW+LO

Le problème rencontré dans la méthode APW était la dépendance en énergie de l'ensemble des fonctions de base. Cette dépendance a pu être éliminée dans la méthode APW+LO mais au prix d'une base de taille plus important, et de ce fait les méthodes APW et LAPW+LO acquièrent toutes les deux une limitation importante. Sjöstedt, Nord-ström et Singh[11] ont apporté une amélioration supplémentaire en réalisant une base qui combine les avantages de la méthode APW et ceux de la méthode LAPW+LO. Cette méthode est appelée APW+lo et correspond à une base indépendante de l'énergie comme l'était la méthode LAPW+LO mais qui ne requiert malgré tout qu'une énergie de coupure d'ondes planes très faiblement supérieure à celle nécessaire dans le cadre de la méthode APW. Elle consiste à utiliser une base APW standard mais en considérant  $U_l(r)$  pour une énergie  $E_l$  fixée de manière à conserver l'avantage apporté par la linéarisation du problème aux valeurs propres. Mais du fait d'une base d'énergie fixes ne fournit pas une description satisfaisante des fonctions propres, on y ajoute également des orbitales locales qui permettent d'assurer une flexibilité variationnelles au niveau des fonctions de base radiales.

Une base APW+lo est donc définie par l'association des deux types de fonctions d'onde suivants :

$$\varphi(r) = \begin{cases} \sum_{lm} [A_{lm} u_l(r, E_0)] y_{lm}(r) & r \langle R_{MT} \\ \frac{1}{\Omega^{1/2}} \sum_G C_G e^{i(\vec{G} + \vec{k}) \cdot r} & r \rangle R_{MT} \end{cases} \quad (2.9)$$

Des orbitales locales différents de celles de la méthode LAPW+LO définies par :

$$\varphi(r) = \begin{cases} 0 & r \rangle R_{MT} \\ [A_{lm} u_l(r, E_l) + B_{lm} \dot{u}_l(r, E_l)] y_{lm}(r) & r \langle R_{MT} \end{cases} \quad (2.10)$$

Les orbitales locales ne sont plus notées LO comme dans le cadre de la méthode LAPW+LO mais lo de manière à les différencier. Les orbitales locales lo sont relativement similaires aux orbitales LO mais elles se distinguent de ces dernières par le fait que les coefficients  $A_{lm}$  et  $B_{lm}$  ne dépendent plus de  $k$  et sont désormais déterminés par la condition que ces orbitales lo ont nulles à la limite de la sphère et normalisées. Ainsi les orbitales APW et les orbitales lo sont toutes deux continues à la limite de la sphère tandis que leurs dérivées premières sont discontinues. Cette base donne des résultats aussi satisfaisants que la méthode LAPW+LO tout en permettant de réduire le produit  $R_{\alpha}^{\min} K_{\max}$  d'une valeur environ égale à un . Cela correspond à une diminution de la taille de base qui permet d'abaisser le temps de calcul d'un ordre de grandeur comparativement à la méthode LAPW+LO.

## 2.6 La méthode FP-LAPW

La méthode FP-LAPW (ou bien FP-APW+lo) combine le choix de l'ensemble de base LAPW (ou bien APW+lo) avec le traitement complet de potentiel et la densité de charge sans aucune approximation de forme dans la région interstitielle et à l'intérieur des Muffin-Tin. Cela est effectué en utilisant des développements adaptés à la symétrie dans la région interstitielle et les harmoniques du réseau dans les atomes[12]. La densité de charge est divisée en deux parties; la charge dans la région interstitielle représentée par des ondes planes et la charge dans les sphères Muffin-tin représentée par une combinaison de produit des fonctions radiales et des harmoniques sphériques.



$$V(\vec{r}) = \begin{cases} \sum_{lm} V_{lm}(r) y_{lm}(r) & r \langle R_{MT} \\ \sum_{lm} V_{lm}(r) e^{iKr} & r \rangle R_{MT} \end{cases} \quad (2.11)$$

FP-LAPW est une méthode qui présente un double avantage d'offrir une description complète du potentiel ainsi que des électrons. Elle sera une méthode de choix dès que les propriétés visées feront intervenir les électrons de cœur et dès que la précision sur l'énergie devra être extrême.

## 2.7 Le code Wien2k

La méthode des ondes planes linéarisées augmentées (LAPW) s'est avérée être une des méthodes les plus précises pour le calcul de la structure électronique des solides dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de la densité. La méthode des ondes planes linéarisées augmentées avec un potentiel complet généré automatiquement (FP-LAPW) pour les solides cristallins a été développée pendant plus de vingt ans. Une première version du code de calcul basée sur FP-LAPW dans le cadre de la DFT, appelée Wien, a été éditée par P. Blaha et al. [13]. Des versions mises à jour les années suivantes et sensiblement améliorées ont été développées par la suite (Wien93, Wien95 et Wien97). Une version ultérieure, Wien2k, est disponible [14]. Elle est basée sur un ensemble de base alternative qui permet une amélioration significative, particulièrement en termes de vitesse, d'universalité et de facilité d'emploi.

## 2.8 Ecoulement des programmes du code Wien2k

Dans le code Wien2k, Il y a trois grandes étapes de calcul :

- l'initialisation;
- le calcul auto-cohérent de la densité électronique;
- le calcul des propriétés structurales, élastiques, électroniques, optiques...

## Initialisation

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

- Le programme **NN** détermine, pour chaque atome non équivalent, la liste de ses premiers voisins, leurs positions et leurs distances de l'atome central. Il permet ainsi de déterminer les rayons des sphères muffin-tin pour les différentes espèces atomiques.
- Le programme **LSTART** effectue le calcul relativiste des orbitales atomiques pour les différentes espèces présentes et génère les densités atomiques utilisées ensuite par **DSTART**. Il est nécessaire d'y injecter deux paramètres d'entrée caractérisant le type de la fonctionnelle d'échange-corrélation et l'énergie de coupure séparant les états de coeur des états de valence. Ce programme permet de vérifier si les états qui sont traités comme des états de coeur au cours du calcul auto-cohérent de la densité sont bien contenus dans la sphère muffin-tin. Il détermine par ailleurs la façon dont seront décrits les états de valence
- Le programme **SYMMETRY** détermine les opérations de symétrie du groupe d'espace du cristal ainsi que le groupe ponctuel correspondant à chacun des sites atomiques.
- Le programme **KGEN** génère la grille de points  $k$  dans la zone de Brillouin irréductible.
- Le programme **DSTART** génère la densité électronique de départ par superposition des densités atomiques.

## Calcul Auto-Cohérent (Self-Consistent)

Dans cette étape, les énergies et la densité électronique de l'état fondamental sont calculées selon un critère de convergence (énergie, densité de charge, force). Les sous-programmes utilisés sont :

- LAPWO : il génère le potentiel de Poisson pour le calcul de la densité.
- LAPW1 : il permet de calculer les bandes de valence, les valeurs propres et les vecteurs propres.
- LAPW2 : il calcule les densités de valence pour les vecteurs propres.
- LCORE : : il calcule les états et les densités de coeur.
- MIXER : : il effectue le mélange des densités d’entrée et de sortie (de départ, de valence et de coeur).

### Détermination des propriétés

Une fois le calcul auto-cohérent achevé, les propriétés de l’état fondamental (densité de charges, structure de bandes, propriétés optiques... etc.) sont alors déterminées.

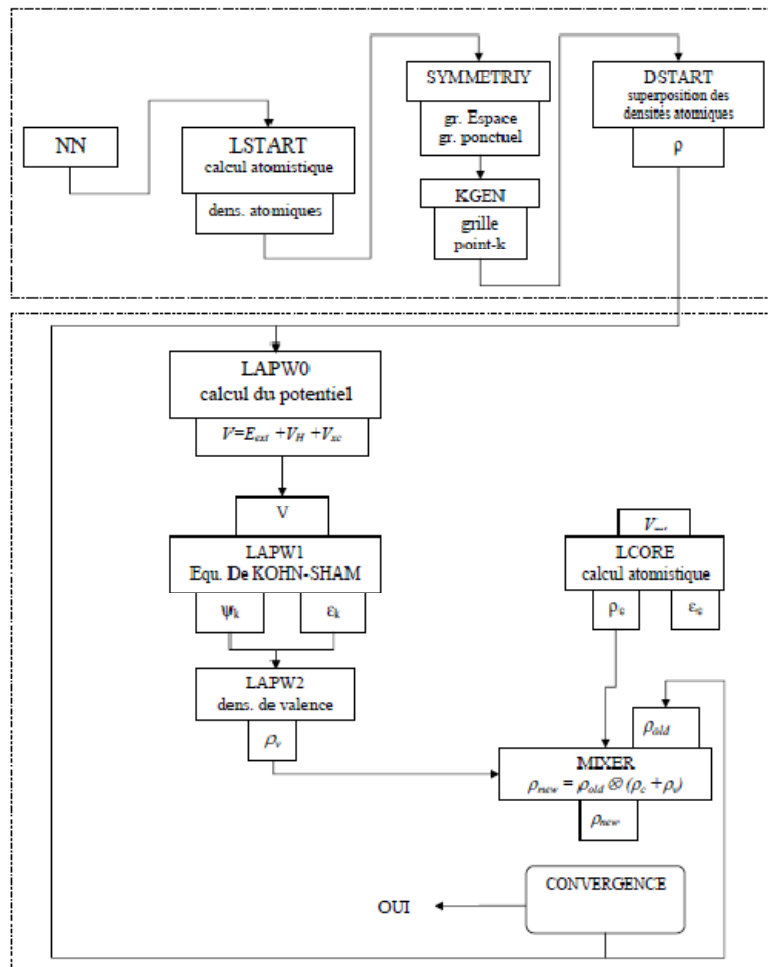


FIG. 2.2 – Organisation des programmes dans Wien2k.

## Bibliographie

- [1] : O . Krogh. Andersen. "Linear methods in band theory". *Physical ReviewB*, 12(8) 3060-3083, October1975.
- [2] :J. C .Slater. "Wave Functions in aPeriodic Potential". *Physical Review*, 51(10) : 846-851, May1937.
- [3] :J. C.Slater. "Energy Band Calculations by the Augmented Plane Wave Method *Advances in Quantum Chemistry*". vol.1 : 35-58,1964
- [4] : D.D. Koelling and G.O. Arbman, *J. Phys. F* 5,2041 (1975)..
- [5] :T. Takeda and J.Kubler. "Linear augmented plane wave method for self-consistent calculations". *Journal ofPhysicsF :MetalPhysics*, 9(4) : 661-672,1979
- [6] : D. Singh. "Adequacy of the local-spin-density approximation for Gd". *Physical ReviewB*, 44(14) : 7451-7454, October1991.
- [7] : D. J.SinghandH.Krakauer. "Ground-state properties of lanthanum : Treatment of extended-corestates". *Physical ReviewB*, 43(8) : 6388-6392, March1991
- [8] : D. J.Singh, KSchwarz,and P.Blaha. "Electric-field gradients in YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7</sub> : Dis-Crepancy between experimental and local-density-approximation charge distributions".*Physical Review B*, 46(9 : 5849-5852,September1992
- [9] :D. J.Singh. *Physical ReviewB*, B 44 :7451, 1991.
- [10] :S. Goedecker and K.Maschke. "Alternative approach to separable first-principles pseudopotentials". *Physical Review B*, 42(14) : 8858-8863,(1990). .
- [11] : E. Sjösted,L.Nordström,andD.J.Singh. "An alternative way of linearizing the Augmented plane-wave method". *Solid state communications*, 114(1) : 15-20, March(2000).
- [12] : E. Wimmer,H.Krakauer,M.Weinert,andetA.J.Freeman."Full-potential self-consistent linearized-augmented-plane-wave method for calculating the electronic structure of molecules and surfaces :O<sub>2</sub> molecule". *PhysicalReviewB*, 24(2) : 864-875, July(1981).
- [13] : P. Blaha, K. Schwarz, P. Sorantin, and S.B.Trickey, *Comput. Phys. Commun.* 59

(1990) 399.

- [14] : P. Blaha, K. Schwarz, G.K.H. Madsen, D. Kvasnicka, and J.Luitz, Wien2k, an augmented plane wave local orbitals program for calculating crystal properties (Techn. Universität Wien, Austria, (2001). ISBN 3-9501031-1-2.

## **RÉSULTATS ET DISCUSSION**

### 3.1 Détails de calcul

Le matériaux anti-pérovskite  $K_3BrO$  cristallise dans la structure cubique de groupe spatial  $Pm-3m$  classé 221 dans le tableau cristallographique. La figure 1 montre la structure cristalline de ces matériaux. En utilisant le code Wien2k [1], les calculs sont effectués dans le cadre de la théorie fonctionnelle de la densité DFT [2.3] avec la méthode des ondes planes augmentée linéarisées à potentiel total (FP-LAPW) qui est une modification de la méthode des ondes planes augmentées (APW) développée par Slater [4]. Afin de calculer le potentiel d'échange et de corrélation, les trois approximations : le gradient généralisé GGA-PBE [5], le gradient généralisé GGA-PBEsol [6] et la densité locale LDA [7.8] sont testées pour trouver les meilleures propriétés structurales telles que le paramètre de réseau, le module de compressibilité et sa dérivée par rapport à la pression. Pour cela, un nombre de k-points de 3000 correspondant à une grille Monkhorst-Pack de  $14 \times 14 \times 14$  dans la première zone de Brillouin est utilisé avec  $R_{mt} \times K_{max} = 8$  où  $R_{mt}$  est le plus petit rayon de la sphère muffin-tin et  $K_{max}$  est le plus grand vecteur d'onde. Les rayon muffin- tin des atomes K, Br et O sont respectivement 2.0, 2.5 et 2.00 (u.a). Cependant, nous avons utilisé l'approximation GGA-PBE GGA-PBEsol et LDA pour l'étude des constantes élastiques, du module de compressibilité et de la stabilité mécanique. Les propriétés électroniques et optiques ont été calculées à l'aide de l'approximation GGA-PBEsol avec 4000 k-points correspondant à la grille de Monkhorst-Pack  $15 \times 15 \times 15$  avec un critère de convergence énergétique de  $10^{-5}$  Ry. La valeur maximale de  $l$  pour la fonction d'onde à l'intérieur des sphères est prise égale à  $l_{max} = 10$ , alors qu'elle est constante à l'extérieur de la sphère et l'énergie utilisée pour séparer les électrons de cœur des électrons de valence est égale à -6,0 Ry.

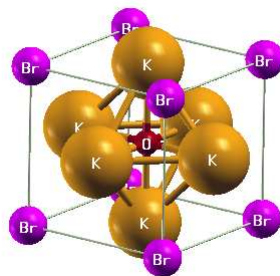


FIG. 3.1 – Cellule unitaire de l'anti-perovskite cubique  $K_3BrO$

## 3.2 propriétés structurelles

Les propriétés structurelles telles que le paramètre de réseau, le module de compressibilité et sa dérivée par rapport à la pression sont obtenues par optimisation du volume de la cellule unitaire par rapport à l'énergie totale à l'aide des approximations gradient généralisé de Perdew-Burke- Ernzerhof (GGA-PBE, GGA-PBE-sol et LDA et ajustées avec l'Équation de Birch-Murnaghan [9].

$$E(V) = \frac{B_v}{B'} \left[ \frac{V}{V_0} - 1 \right] + cte \quad (3.1)$$

$$V = V_0 \left[ 1 + \frac{B'_p}{B_0} \right]^{\frac{1}{B'}} \quad (3.2)$$

$$B = V \frac{\partial^2 E}{\partial^2 V} \quad (3.3)$$

$$E(V) = E_0 + \frac{E_0}{B'(B'-1)} \left[ V \left( \frac{V_0}{V} \right) - V_0 \right] + \frac{B_0}{B} (V - V_0) \quad (3.4)$$

E étant l'énergie total et V le volume de la maile unitaire. ( $E_0$  et  $V_0$ ) : l'énergie et le volume de l'état fondamental respectivement. Les résultats calculés sont rapportés dans le tableau 1. De toute évidence, la constante de réseau calculée avec l'approximation GGA-PBEsol est en bon accord avec les données expérimentales [10] et avec d'autres calculs théoriques [11], tandis que LDA sous-estime la valeur de la constante de réseau. Par contre la GGA-PBE sous-estime la valeur de la constante de réseau par apport à la valeur expérimentales et par conséquent, la GGA-PBEsol devrait être plus appropriée pour décrire les états fondamentaux de  $K_3BrO$  comme indiqué dans le tableau 1 et sera utilisée pour étudier d'autres propriétés. Malheureusement, il n'y a pas de données théoriques ou expérimentales disponibles sur le module de compressibilité et sa dérivée pour la comparaison.



**TAB. 3.1** – Paramètre de réseau ( $a_0$ , en Å), module de compressibilité ( $B_0$ , en GPa) et la dérivée par rapport à la pression du module de compressibilité ( $B'_0$ ).

$K_3BrO$	Présent travail			Autres calculs	<i>EXP</i>
	<i>GGA – PBE</i>	<i>GGA – PBEsol</i>	<i>LDA</i>		
$a$	5.2823	5.1725	5.0430	5.175 <sup><i>b</i></sup>	5.214 <sup><i>a</i></sup>
$B$	18.9554	21.4170	26.8396	–	
$B'$	4.5131	4.6033	4.6656	–	

Ref [10]<sup>*a*</sup> Ref [11]<sup>*b*</sup>

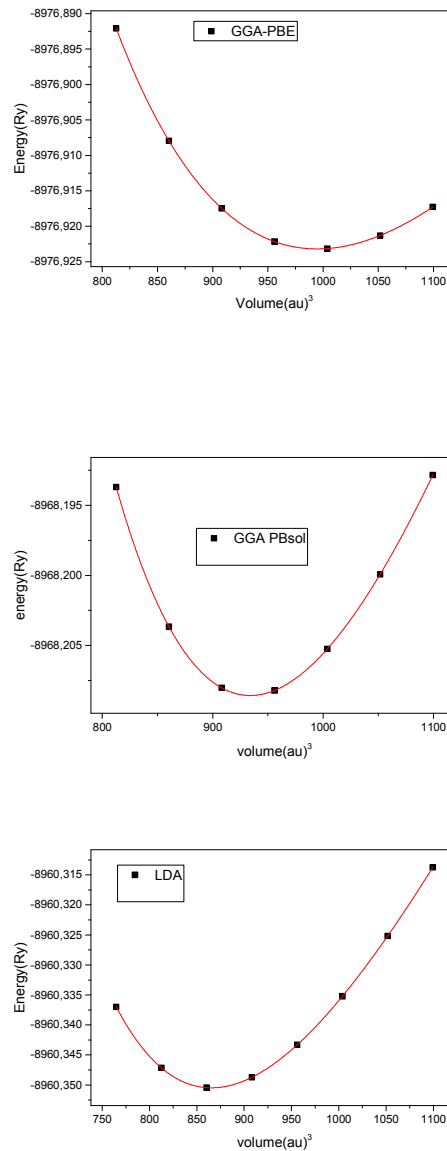


FIG. 3.2 – Variation de l'énergie totale en fonction de volume.

## 3.3 Propriétés élastiques

### 3.3.1 Constantes élastiques

Les paramètres élastiques fournissent des idées importantes sur la nature des forces de liaison dans les composés et donnent des informations importantes sur les réponses des matériaux à la pression et à la résistance mécanique. Il est bien connu que les propriétés élastiques des cristaux cubiques peuvent être prédites par les trois constantes élastiques

indépendantes  $C_{11}, C_{12}$  et  $C_{44}$ . Les calculs de ces constantes élastiques sont réalisés en utilisant la méthode IRelast et incorporée dans le package wien2k [12].

$C_{44}$  et  $C_{12}$  caractérisent l'élasticité en forme, tandis que  $C_{11}$  décrit l'élasticité en longueur. Le tableau 2 illustre les valeurs calculées des paramètres élastiques de  $K_3BrO$  en utilisant à la fois GGA-PBE, GGA-PBEsol et LDA approximations. Évidemment, les conditions de stabilité mécanique dans les cristaux cubiques sont bien satisfaites [13]

$$C_{11} - C_{12} > 0, C_{11} > 0, C_{44} > 0, C_{11} + 2C_{12} > 0, \quad C_{12} < B < C_{11}$$

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 ( $B'$ ), le module de cisaillement ( $G$ ), la pression de Cauchy ( $CP$ ), le module d'Young ( $E$ ), le coefficient de Poisson ( $\sigma$ ) et le facteur d'anisotropie élastique ( $A$ ). Ces paramètres peuvent être calculés par les relations suivantes :

$$Cp = C_{12} - C_{44} \quad (3.5)$$

$$E = \frac{9BG_H}{3B + G_H} \quad (3.6)$$

$$B = \frac{C_{11} + 2C_{12}}{3} \quad (3.7)$$

$$\beta = \frac{1}{B} \quad (3.8)$$

$$\sigma = \frac{1}{2} - \frac{E}{6B} \quad (3.9)$$

$$A = \frac{G}{G'} = \frac{2C_{44}}{(C_{11} - C_{12})} \quad (3.10)$$

$$G_R = \frac{5(C_{11} - C_{12})C_{44}}{4C_{44} + 3(C_{11} - C_{12})} \quad (3.11)$$

$$G_V = \frac{C_{11} - C_{12} + 3C_{44}}{5} \quad (3.12)$$

$$G_H = \frac{G_H + G_V}{2} \quad (3.13)$$

Le module de compressibilité et sa dérivée décrivent comment un matériau réagit lorsqu'il est uniformément comprimé[14] ; plus le module de compressibilité est grand, plus la dureté cristalline est élevée.

La valeur du module de compressibilité obtenue à partir des constantes élastiques  $C_{ij}$  est proche de celle obtenue par l'ajustement de l'équation d'états de Birch-Murnaghan. Selon J. Haines et al. [14], une liaison covalente dans un solide correspond à un petit coefficient de Poisson (typiquement  $\sigma = 0,1$ ), et  $G_H$  et  $B$  sont approximativement égaux ( $G_H = 1,1B$ ). Pour les matériaux ioniques,  $\sigma$  prend une valeur typique de 0,25 et  $G=0,6B$  ; tandis que pour les matériaux métalliques,  $\sigma$  vaut généralement 0,33 et  $G_H = 0,4B$ . Le module de cisaillement  $G_H$  est lié au module de compressibilité  $B$  et à la relation de poisson  $\sigma$  par la relation suivante :

$$G = \left(\frac{3}{2}\right) B(1 - 2\nu) / (1 + \nu) \quad (3.14)$$

Les tableaux (3.2) et (3.3) illustrent les paramètres élastiques calculés. Le coefficient de Poisson  $\sigma$  est d'environ 0,25 et  $G_H/B = 0,58$  est calculé avec l'approximation GGA-PBEsol. De plus, le composé est considéré comme totalement isotrope lorsque la valeur du facteur d'anisotropie  $A$  est égale à 1. L'écart à cette valeur indique le degré d'anisotropie élastique du solide [15]. La valeur prédite de  $A$  est d'environ 0,696, 0,449 et 0,426 avec GGA-PBE , GGA-PBEsol et LDA respectivement ce qui indique une caractéristique d'anisotropie élastique pour  $K_3BrO$ .

L'analyse des paramètres élastiques du composé étudié révèle que la liaison interatomique comprend des contributions ioniques, métalliques et covalentes. Ce fait est compatible avec les résultats des propriétés électroniques qui apparaissent dans la densité de charge. Le rapport de Pugh  $G_H/B$  indique la malléabilité du matériau [16], et le matériau est considéré comme ductile si le rapport de Pugh est inférieur à 0,57, alors que l'inverse signifie que le matériau est fragile. Nos valeurs calculées du rapport de Pugh sont supérieures à 0,57. Par conséquent, le composé étudié est fragile.

Ce résultat est confirmé par la valeur du coefficient de Poisson  $\sigma$  dans le tableaux (3.3) qui vérifie un autre critère de ductilité [14-17] qui suggère que le matériau est considéré comme fragile si  $\sigma < 1/3$ , alors qu'une valeur de  $\sigma > 0,33$  conduit à un matériau ductile. La température de Debye  $\theta_D$  est un paramètre physique important d'un solide. Il est impliqué dans les équations décrivant les propriétés résultant du comportement des phonons.

**TAB. 3.2** – : Constantes élastiques calculées ( $C_{ij}$ , en GPa) et paramètres élastiques pour  $K_3BrO$  :modules de compressibilités ( GPa), pression de Cauchy (CP, en GPa) facteur d'anisotropie de Zener (A).

$K_3BrO$	$C_{11}$	$C_{12}$	$C_{44}$	$B$	$\beta$	$C_p$	$A$
<i>GGA – PBE</i>	41.1761	7.9709	11.5577	19.039	0.052	-3.586	0.696
<i>GGA – PBEsol</i>	48.3111	8.0818	9.0375	21.491	0.046	-0.9557	0.449
<i>LDA</i>	62.3466	9.2486	11.3068	26.947	0.037	-2.0582	0.426

**TAB. 3.3** – Paramètres élastiques de  $K_3BrO$  : module de cisaillement de Reuss ( $G_R$ , en GPa), module de cisaillement de Voigt ( $G_V$ , en GPa), module de cisaillement de Hill ( $G_H$ , en GPa), rapport de Pugh ( $G_H/B$ ), module de Young (E, en GPa), coefficient de Poisson ( $\sigma$ )

$K_3BrO$	$G_R$	$G_V$	$G_H$	$G_H/B$	E	$\sigma$
GGA-PBE	13.156	13.575	13.365	0.701	32.492	0.215
GGA-PBEsol	11.590	13.467	12.528	0.582	31.469	0.255
LDA	14.677	17.403	16.040	0.595	40.153	0.251

$\theta_D$  peut être prédit à partir des constantes élastiques, car elle est lié à la vitesse moyenne du son  $v_m$  par l'équation suivante :

$$\theta_D = \frac{h}{k_B} \left[ \frac{3}{4\pi V_0} \right]^{\frac{1}{3}} v_m \quad (3.15)$$

où h est la constante de Planck,  $k_B$  est la constante de Boltzmann et  $V_0$  est le volume de la maille unitaire à l'équilibre.

Il existe trois fonctions compliquées des composantes de contrainte (vitesses  $v_m$ ,  $v_l$  et  $v_t$ ) données par

$$\frac{1}{v_m^3} = \frac{1}{3} \left( \frac{1}{v_l^3} + 2 \frac{1}{v_t^3} \right) \quad (3.16)$$

$v_l$  et  $v_t$  sont respectivement les vitesses longitudinale et transversale du son, données par [18] :

$$v_l = \left[ \frac{(3B + 4G_H)}{3\rho} \right]^{\frac{1}{2}} \quad (3.17)$$

et

$$v_t = \left( \frac{G_H}{\rho} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (3.18)$$

Les vitesses moyennes ( $v_m$ ), transversales ( $v_t$ ) et longitudinales ( $v_l$ ) et la température de Debye ( $\theta_D$ ) à  $T = 0$  et  $P = 0$  sont présentées dans le tableau 4. Malheureusement, aucune donnée expérimentale ou théorique de  $v_l$ ,  $v_m$ ,  $v_t$  et  $\theta_D$  pour  $K_3BrO$  n'est disponible pour la comparaison.

**TAB. 3.4** – : vitesse longitudinale  $v_l$  (m/s), vitesse transversale  $v_t$  (m/s), , vitesse moyenne  $v_m$  (m/s) et température de Debye  $\theta_D$ (K) calculée pour  $K_3BrO$ .

$K_3BrO$	$v_l$	$v_t$	$v_m$	$\theta_D$
GGA-PBE	3917.3	2358.84	2608.53	251.406
GGA-PBEsol	3863.75	2212.82	2458.37	241.972
LDA	4184.45	2410.55	2676.68	270.215

## 3.4 propriétés électroniques

### 3.4.1 Structure de bandes et densité d'états

La structure de bande et les densités d'états totale et partielle du composé  $K_3BrO$  sont présentées dans La figure (3.3) et (3.4). dans l'intervalle de -15 à 10 eV en utilisant

l'approximation GGA-PBEsol. On note l'existence d'un faible gap entre la bande de valence et la bande de conduction ce qui indique que le matériau est un semi conducteur à faible gap de 0.92 eV. Le maximum de la bande de valence et le minimum de la bande de conduction se situent au point  $\Gamma$ . Ceci montre la nature directe de gap. Ces résultats apparaissent également dans la figure (3.4) des densités d'états de ce composé. L'analyse de la densité d'états partielle près du niveau de Fermi entre (-1,13 et 0 eV) pour  $K_3BrO$  montre la forte dominance des états O  $p$  avec une contribution partielle des états K  $p$ , alors que dans (-3,52 et -4.15 eV), on note la prédominance des états Br  $p$  devant la faible contribution de tous les autres états. On voit clairement l'existence de pics intenses au sommet de la bande de valence à -3,68 eV pour  $K_3BrO$  résultant principalement de l'état Br  $p$ . La troisième sous-bande entre -12,20 et -13,30 eV est principalement due aux états K  $p$  avec un faible mélange des états O  $s$ , Br  $d$  et Br  $s$ . Le bas de la bande de valence entre (-13,30 et -13,89 eV) résulte essentiellement des états K  $p$  avec l'existence de pics intenses à -13.64 eV dues aux états  $p$  de l'atome K. La bande de conduction est composée de deux régions distinctes. Au bas de la bande de conduction entre 0.92 et 3.15 eV, la densité d'état des composés  $K_3BrO$  est formée principalement des états Br  $d$  avec une faible hybridation des états Br  $P$  et O  $P$ . Dans la région entre (3,15 et 5 eV) la densité d'états est principalement due aux états Br  $p$ ,  $d$ , O  $P$ ,  $s$ . Le haut de la bande de conduction entre (5 et 10) eV est dominé par les orbitales des atomes Br, K et O.

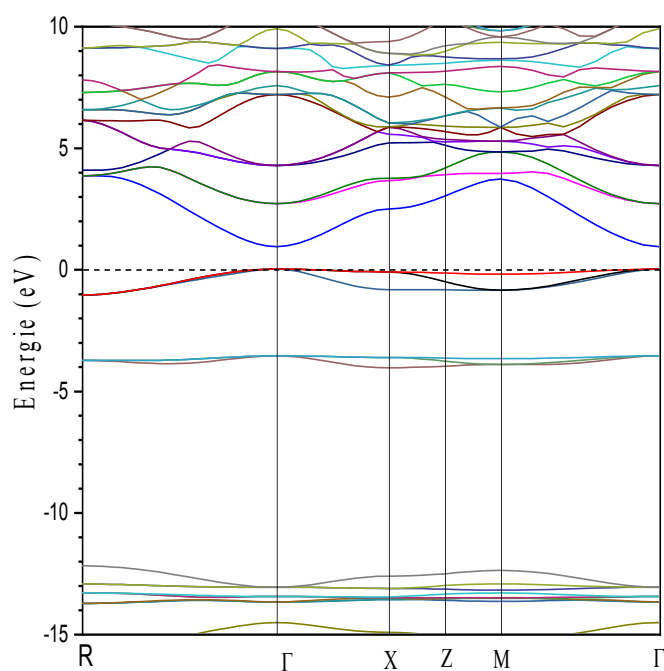


FIG. 3.3 – Structure de bande du composé  $K_3BrO$

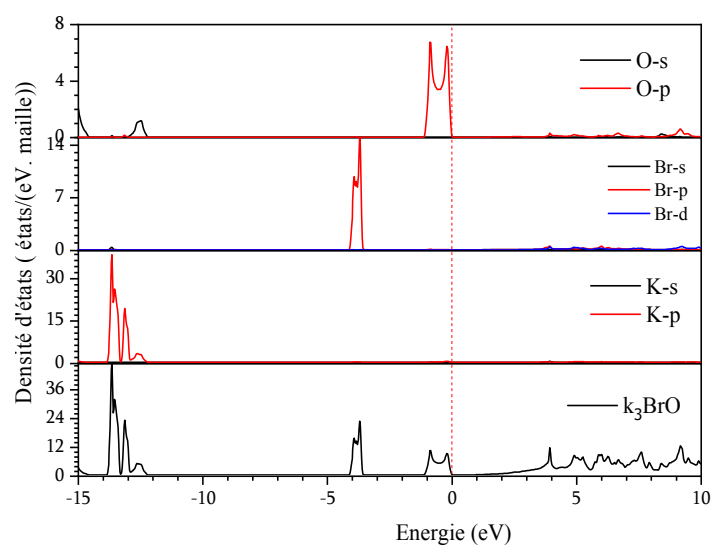


FIG. 3.4 – Densités d'états totales (TDOS) et partielles (PDOS) du composé  $K_3BrO$

### 3.5 Propriétés optiques

Le comportement optique d'un matériau peut être étudié en étudiant la nature de l'interaction entre la lumière et la matière. L'interaction lumière-matière rend possibles



les transitions électroniques de la bande de valence à la bande de conduction et augmente le taux de recombinaison. La bande interdite directe du composé étudié dans une région visible augmente leur importance pour les applications optoélectroniques et so-laires. Les propriétés optiques sont expliquées en termes de constante diélectrique  $\varepsilon(\omega) = \varepsilon_1(\omega) + i\varepsilon_2(\omega)$ , où  $\varepsilon_1(\omega)$  est la partie réelle de la constante diélectrique et  $\varepsilon_2(\omega)$  est la partie imaginaire de la constante diélectrique. D'autres propriétés optiques connexes, telles que le coefficient d'absorption  $\alpha(\omega)$ , l'indice de réfraction  $n(\omega)$  et la réflectivité  $R(\omega)$ , sont dérivées des partie réelle et imaginaire de la fonction diélectrique par les relations suivantes :

$$k(\omega) = \left[ \frac{-\varepsilon_1(\omega)}{2} + \frac{\sqrt{\varepsilon_1^2(\omega) + \varepsilon_2^2(\omega)}}{2} \right]^{1/2} \quad (3.19)$$

$$n(\omega) = \left[ \frac{\varepsilon_1(\omega)}{2} + \frac{\sqrt{\varepsilon_1^2(\omega) + \varepsilon_2^2(\omega)}}{2} \right]^{1/2} \quad (3.20)$$

$$R(\omega) = \frac{(1-n)^2 + k^2}{(1+n)^2 + k^2}$$

$$\alpha(\omega) = \frac{4\pi k(\omega)}{\lambda} \quad (3.22)$$

La partie réelle de  $\varepsilon(\omega)$ , illustre la polarisation du matériau lorsque les ondes électromagnétiques interagissent avec le matériau tandis que la partie imaginaire de  $\varepsilon(\omega)$ , signifie l'absorption de l'énergie lumineuse. La Figure (3.5) montre la constante diélectrique réelle  $\varepsilon_1(\omega)$ , qui augmente avec l'augmentation de l'énergie des photons et atteint la valeur maximale à 5,12 eV. Au-dessus de ce pic,  $\varepsilon_1(\omega)$  diminue et reste positive, ce qui signifie que le matériau reste polarisé et a un comportement semiconducteur. D'autre part  $\varepsilon_1(\omega)$  présente des valeurs négatives dans l'intervalle d'énergie entre 24 et 26 eV donnant un caractère métallique du matériau étudié  $K_3BrO$ . La constante diélectrique statique  $\varepsilon_1(0)$  est associée à la bande interdite ( $E_g$ ) selon le modèle de Penn [19].

Par conséquent, les résultats calculés sont exacts. La partie imaginaire de la constante diélectrique  $\epsilon_2(\omega)$  représente l'absorption de la lumière qui atteint assez brusquement les valeurs maximales à environ 9 eV puis diminue jusqu'à un minimum après quelques fluctuations dues à un taux différent de transition et de recombinaison. Les valeurs critiques sont cohérentes avec la bande interdite calculée à partir des structures de bande, comme le montre la figure (3.6). Les bandes d'absorption s'étendent de 0,92 eV à 10 eV. Ces régions d'énergie comprennent le visible à l'ultraviolet. Par conséquent, les matériaux étudiés sont extrêmement importants pour cellules solaires et dispositifs optoélectroniques. La décroissance de l'énergie lumineuse dans le matériau est calculée par le coefficient d'absorption  $\alpha(\omega)$ , comme le montre la figure (3.7). La courbe du coefficient d'absorption est analogue à celle de la constante diélectrique imaginaire, car elle montre également l'absorption de la lumière. La valeur seuil du coefficient d'absorption pour  $K_3BrO$  est autour de 0,92 eV, ce qui est cohérent avec celle de la partie imaginaire de la constante diélectrique.  $K_3BrO$  présente une absorption maximale à 9 eV puis à 24 eV. Par conséquent, dans ces gammes d'énergie du spectre ultraviolet, les matériaux peuvent être utilisés comme filtres. La morphologie de surface peut être étudiée à partir de la réflexion de la lumière  $R(\omega)$  (voir Figure (3. 8)). Sa valeur à énergie nulle pour  $K_3BrO$  est négligeable. La réflectivité atteint une valeur maximale de 0,34 dans la région ultraviolette

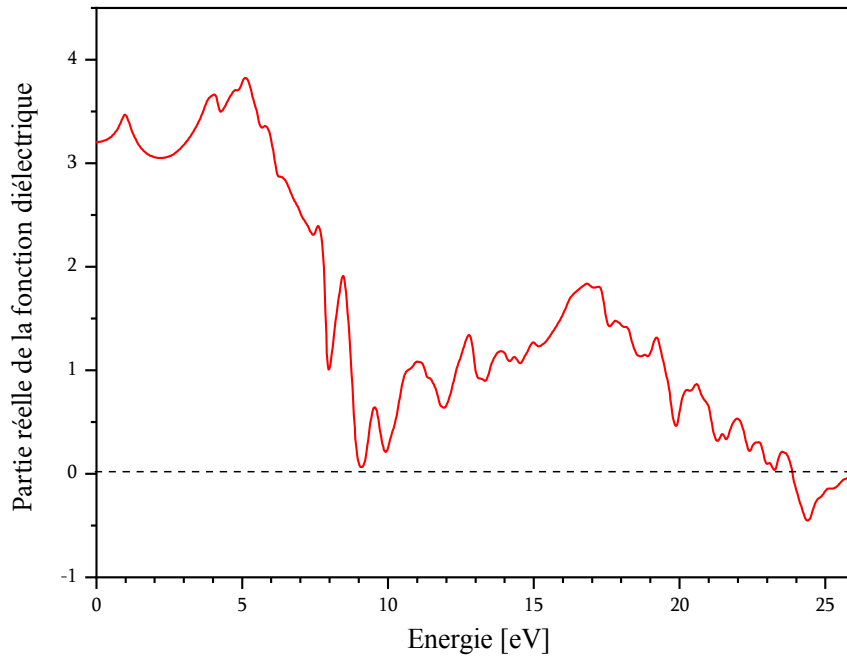


FIG. 3.5 – Partie réelle de la fonction diélectrique de  $K_3BrO$

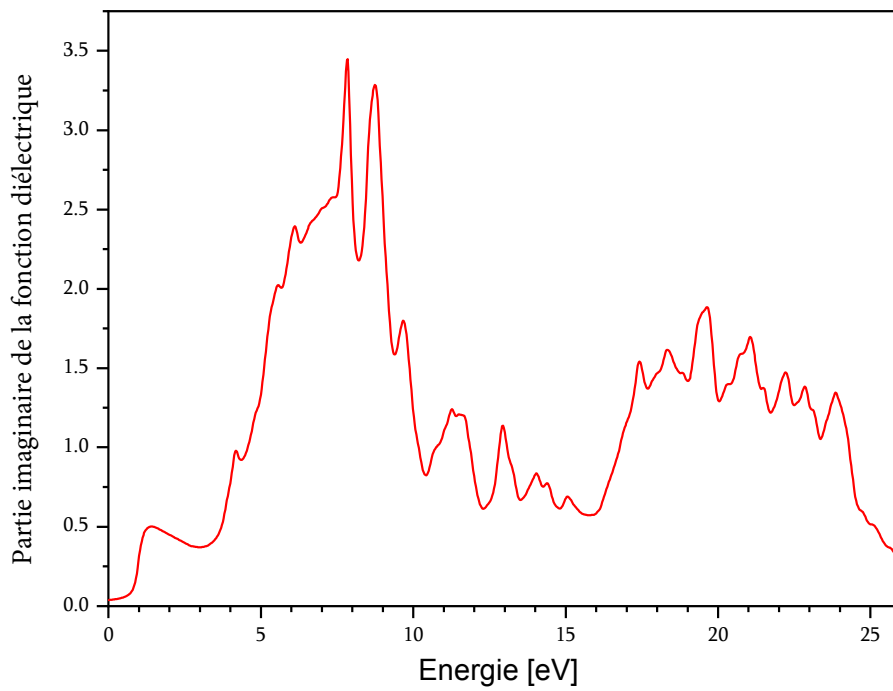
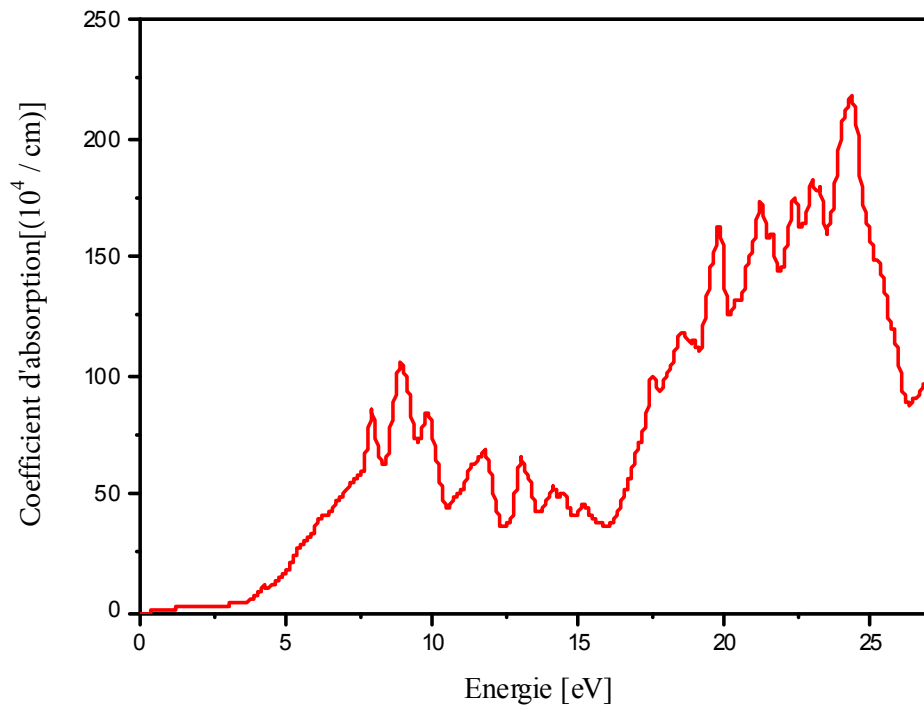
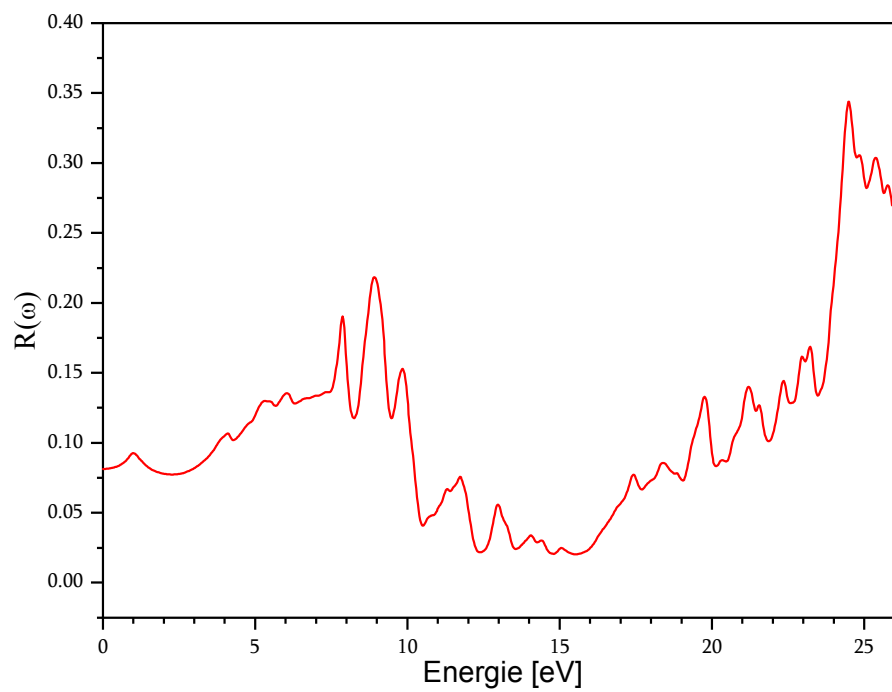


FIG. 3.6 – Partie imaginaire de la fonction diélectrique de  $K_3BrO$

**FIG. 3.7** – Coefficient d'absorption de  $K_3BrO$ **FIG. 3.8** – La réflectivité de  $K_3BrO$

## Bibliographie

- [1] P. Blaha, K. Schwarz, G. Madsen, D. Kvasnicka, and J. Luitz, An augmented plane wave+ local orbitals program for calculating crystal properties (2001).
- [2] P. Hohenberg and W. Kohn, Physical review. 136 (1964) B864.  
<https://doi.org/10.1103/PhysRev.136.B864>
- [3] W. Kohn and L. J. Sham, Physical review. 140 (1965) A1133.
- [4] J. C. Slater, Physical Review. 51 (1937) 846. <https://doi.org/10.1103/PhysRev.51.846>
- [5] J. P. Perdew, K. Burke, and M. Ernzerhof, Physical review letters. 77 (1996) 3865.  
<https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.77.3865>
- [6] J. P. Perdew, A. Ruzsinszky, G. I. Csonka, O. A. Vydrov, G. E. Scuseria, L. A. Constantin, X. Zhou, and K. Burke, Physical Review Letters. 100 (2008) 136406.  
<https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.100.136406>
- [7] D. M. Ceperley and B. Alder, Physical Review Letters. 45 (1980) 566.  
<https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.45.566>
- [8] J. P. Perdew and A. Zunger, Rev. B 23 (1981) 5048. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.23.5048>
- [9] F. Birch, Physical review. 71 (1947) 809. <https://doi.org/10.1103/PhysRev.71.809>
- [10] S. Sitta, K. Hippler, 19 Vogt, H. Sabrowsky, Z. anorg. allg. Chem. 597 (1991) 197
- [11] [Yinchang Zhao, Chao Lian, Shuming Zeng, Zhenhong Dai, Sheng Meng and Jun Ni  
PHYSICAL REVIEW B101, 184303 (2020)]
- [12] M. Jamal, M. Bilal, I. Ahmad, S. Jalali-Asadabadi, Journal of Alloys and Compounds 735, 569 (2018).
- [13] M. Born and 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, Vol 36, Cambridge University Press, Britain, 1940. p. 454-465.
- [14] J. Haines, J.M. Peger and G. Bocquillon, Synthesis and design of superhard materials.

- 
- Annu. Rev. Mater. Res. 31 (2001), pp. 1-23.
- [15] K. Bidai, M. Ameri, S. Amel, I. Ameri, Y. Al-Douri, D. Varshney and C.H. Voon, Firstprinciples calculations of pressure and temperature dependence of thermodynamic properties of anti-perovskite BiNBa<sub>3</sub> compound. Chin. J. Phys. 55 (2017), pp. 2144-2155.
- [16] S.F. Pugh, XCII. Relations between the elastic moduli and the plastic properties of polycrystalline pure metals. Philos. Mag. 45 (1954), pp. 823-843.
- [17] I.N. Frantsevich, F.F. Voronov and S.A. Bokuta, Elastic Constants and Elastic Moduli of Metals and Insulators, in :Handbook, I.N. Frantsevich, eds., Naukova Dumka, Kiev,1983, p. 60-180.
- [18] E. Schreiber, O.L. Anderson and N. Soga, Elastic Constants and Their Measurements, McGraw-Hill Book Company, New York, 1973.
- [19] Penn DR. Wave-number-Dependent dielectric function of semiconductors. Phys Rev 1962 ;128 :2093



# CONCLUSION GÉNÉRALE

Les propriétés structurales, mécaniques, électroniques et optiques de l'antipérovskite cubique  $K_3BrO$  ont été étudiées à l'aide de la méthode FP-LAPW implémentée dans le package Wien2k avec les approximations GGA-PBE, GGA PBEsol, LDA pour le terme d'échange et de corrélation. D'après les résultats nous observons que GGA-PBsol est plus proche aux résultats expérimentaux. Les résultats des propriétés élastiques, montrent que le matériau est mécaniquement stable et de nature rigide et fragile. Le composé  $K_3BrO$  est un semiconducteur à un gap direct ( $(\Gamma \rightarrow \Gamma)$ ) de 0.923 eV. la partie imaginaire de la fonction, diélectrique confirme aussi la valeur du gap.  $K_3BrO$  présente une absorption maximale à 9 eV puis à 24 eV. Par conséquent, dans ces gammes d'énergie du spectre ultraviolet, les matériaux peuvent être utilisés comme filtres.



## *Résumé*

L'investigation des propriétés structurales, élastiques, électroniques et optiques de l'antiperovskite  $K_3BrO$  est réalisée à l'aide de la méthode des ondes planes augmentées linéarisées à potentiel total (FP-LAPW), dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT), au sein du code Wien2k. Le potentiel d'échange-corrélation a été traité par les approximations LDA, GGA-PBE et GGA-PBEsol. Le paramètre de réseau calculé par l'approximation GGA-PBEsol est plus proche à la valeur expérimentale. La structure de bande et la densité d'états calculées avec l'approximation GGA-PBEsol révèlent que le composé  $K_3BrO$  est un semiconducteur à faible gap direct de 0.923 eV. Les paramètres élastiques trouvés avec les approximations LDA, GGA-PBE et GGA-PBEsol, montrent que  $K_3BrO$  est stable dans la structure cubique et de nature fragile avec la prédominance de la liaison directionnelle. On constate aussi que le composé étudié présente un comportement anisotrope.

Mots clés : LDA, GGA-PBE, GGA-PBEsol, FP-LAPW, DFT, Wien2K,  
antiperovskites  $K_3BrO$

*abstract*

The investigation of the structural, elastic, electronic and optical properties of the  $K_3BrO$  antiperovskites is carried out using the of the Full-Potential Linearized Augmented Plane Waves (FP-LAPW) method, in the framework of Density Functional theory(DFT), within the Wien2k code. The exchange-correlation potential was treated by the LDA, GGA-PBE and GGA-PBEsol approximations. The lattice parameter calculated by the GGA-PBEsol approximation is closer to the experimental value. The band structure and the density of states calculated with the GGA-PBEsol approximation reveal that the  $K_3BrO$  compound is a narrow direct gap semiconductor of 0.923 eV. The elastic parameters found with the LDA, GGA-PBE and GGA-PBEsol approximations show that  $K_3BrO$  is stable in the cubic structure and brittle in nature with the predominance of directional bonding. It is also noted that the studied compound exhibits anisotropic behavior.

Keywords : LDA, GGA-PBE, GGA-PBEsol, FP-LAPW, DFT,  
Wien2K ,antiperovskites  $K_3BrO$

## ملخص

في هذا العمل قمنا بدراسة الخصائص البنيوية، المرونية، الإلكترونية والضوئية للبيروفسكايت العكسي المكعب  $K_3BrO$ . استعملنا طريقة الأمواج المستوية المتزايدة خطيا مع الكمون الكلي (FP-LAPW)، في إطار نظرية الكثافة الوظيفية (DFT) باستخدام برنامج Wien2k. باستعمال تقريبات LDA و GGA-PBE و GGA-PBEsol قمنا بحساب الخصائص البنيوية والمرونية حيث تم الحصول على قيمة ثابت الشبكة مقارنة للقيمة التجريبية باستعمال GGA-PBEsol إضافة إلى ذلك أثبتت النتائج الخاصة بالخصائص المرونية أن المركب يحقق شروط الاستقرار للبنية المكعبة وهش بطبيعته. من جانب آخر قمنا بحساب الخصائص الإلكترونية والضوئية باستعمال GGA-PBEsol حيث أظهرت نتائج مستويات الطاقة، وكثافة الحالات أن المركب  $K_3BrO$  عبارة عن شبه موصل لديه فجوة طاقة ضيقة مباشرة 0.923 إلكترون فولت. كما قمنا أيضا بمقارنة النتائج التي تحصلنا عليها مع النتائج النظرية والتجريبية.

الكلمات المفتاحية: antiperovskites LDA, GGA-PBE, GGA-PBEsol, FP-LAPW, DFT Wien2K .