

Dédicaces

A Mes Pères Parents

A Mes Frères et Sœurs

A toute Ma famille

Je dédis ce modeste travail.

Remerciements

Ce mémoire de master a été réalisé à l'universitaire Docteur Moulay Tahar de SAIDA (ALGERIE).

*Je tiens à exprimer ma profonde reconnaissance à M^{elle} **Temmar Fatma** rapporteur de ce mémoire, Dr à l'université de Saïda, pour ses conseils et encouragements. Je les remercie pour ses esprits scientifiques, ses compréhensions, ses disponibilités et la patience qu'ils m'ont témoignée pendant toute la période de ce travail. Qu'elle trouve ici l'expression de mon profond respect et ma grande estime.*

*Mes plus sincères remerciements aux membres de jury pour l'honneur qu'ils me font en acceptant de juger ce travail. Ma profonde gratitude à monsieur **Meskine Mohammed** professeur à l'université de Saïda pour l'honneur qu'il me fait en acceptant la présidence de ce jury. Je tiens à remercier M^{elle} **Fatiha Saadaoui** Doctorante à l'université de SAIDA. Et M^{elle} **Mokhtari Habiba** maîtres de conférences à l'université de Saïda, qui m'ont fait l'honneur en acceptant de faire partie de ce jury pour examiner ce mémoire de master.*

Table de matière

| | |
|---|----|
| Introduction Générale | 01 |
| Chapitre I : Etude bibliographique | |
| Introduction | 03 |
| I.1 Description de la structure pérovskite | 04 |
| I.2 Critères de stabilité de la structure | 06 |
| I.3 définition de BaNbO_3 | 06 |
| I.4 Les applications BaNbO_3 | 07 |
| Références bibliographiques | 08 |
| Chapitre II : La méthode de calcul | |
| II.1. Les bases de la théorie | 10 |
| II.2. La théorie de la fonctionnelle de densité (DFT) | 12 |
| II.2.1 Les deux théorèmes de Hohenberg-Kohn | 12 |
| II.2.2 Théorèmes de Kohn et Sham | 12 |
| II.2.3 Résolution numérique des équations de K-S | 14 |
| II.3. Fonctionnelle d'échange-corrélation | 16 |
| II.3.1 L'approximation de la densité locale LDA | 16 |
| II.3.2 L'approximation de gradient généralisée (GGA) | 16 |
| II.3.3 L'approximation GGA-PBESol | 17 |
| II.4 La méthode des ondes planes augmentées linéarisées (FP-LAPW) | 17 |
| II.4.1 Méthode des ondes planes augmentées (APW) | 18 |
| II.4.2 Méthode linéaire des ondes planes augmentées (LAPW) | 20 |
| II.4.3 Développement en orbitales locales | 21 |
| II.4.3.1 La méthode LAPW-LO | 22 |
| II.4.3.2 Avantages de la méthode LAPW | 22 |
| II.5. Le code wien2k | 23 |
| Références bibliographiques | 24 |
| Chapitre III : Résultats et discussions | |
| III.1 Méthode et paramètres de calcul | 25 |

Table de matière

| | |
|--|----|
| III-2 Propriété structural | 27 |
| III-3: Propriétés élastiques | 29 |
| III-4. Les propriétés électroniques | 32 |
| III-4-1 Introduction | 32 |
| III-4-2 La structure de bande et Densité d'états (DOS) | 32 |
| Références bibliographiques | 35 |
| Conclusion général | 36 |

Liste des figures

| | |
|---|----|
| Figure (I.1): Maille cubique d'ABO ₃ | 04 |
| Figure(I.2): Arrangement des octaèdres dans la maille idéale pérovskite (ABO ₃) | 05 |
| Figure (I.3) : Maille élémentaires de la pérovskite simple cubique ABO ₃ d'origine en A (Fig. I.3.a), et origine en B (Fig. I.3.b). | 05 |
| Figure (II.1) : Cycle auto-coherent dans la résolution des équations K.S | 15 |
| Figure (II-2) : Les sphères Muffin-tin | 18 |
| Figure (III.1): Structure de la pérovskite cubique de BaNbO ₃ présenté par XCrySDen | 25 |
| Figure (III-2): Variation de l'énergie totale en fonction du produit $R_{mt} * K_{max}$ dans la première zone de Brillouin pour le BaNbO ₃ | 26 |
| Figure (III-3): Variation de l'énergie totale en fonction du nombre de points-k sélectionnés dans la première zone de Brillouin pour le BaNbO ₃ | 26 |
| Figure (III-4): L'énergie totale en fonction du volume calculé par LDA pour la pérovskite cubique BaNbO ₃ | 27 |
| Figure (III-5): L'énergie totale en fonction du volume calculé par GGA-PBE pour la pérovskite cubique BaNbO ₃ | 28 |
| Figure (III-6): L'énergie totale en fonction du volume calculé par GGA-PBESol pour la pérovskite cubique BaNbO ₃ | 28 |
| Figure (III.7) : Structure de bandes de pérovskite cubique BaNbO ₃ | 33 |
| Figure (III.8): Densités d'états totales (TDOS) et partielles (PDOS) de pérovskite cubique BaNbO ₃ | 34 |

Liste des Tableaux

| | |
|--|----|
| Tableau (III.1) : Paramètres structuraux calculés dans ce travail présenté avec d'autres résultats pour le BaNbO ₃ | 29 |
| Tableau (III.2) : Paramètres élastiques structurales calculés dans ce travail présenté avec d'autres résultats pour le BaNbO ₃ | 31 |

Introduction :

La physique du solide a connu dans les cinquante dernières années un essor impressionnant par la mise au point de nouvelles techniques de calcul, plus rapides, plus précises, permettant d'obtenir avec une grande rapidité les propriétés de nombreux solides. Ceci a permis la création d'un grand nombre de matériaux utilisés actuellement dans l'industrie, dans les nouvelles technologies, mais aussi de mieux comprendre l'organisation de la matière au sein de structures formées d'atomes ordonnés, à l'échelle atomique.

Dans la matière condensée les méthodes mises en œuvre sont réparties en trois catégories:

i/ Les méthodes ab-initio sont entièrement basées sur la mécanique quantique et les constantes physiques fondamentales. Elles sont largement utilisées en chimie quantique et permettent de résoudre l'équation de Schrödinger associée à un Hamiltonien moléculaire. En particulier la méthode post Hartree-Fock est connue pour une description précise de la solution de l'équation de Schrödinger non-relativiste.

ii/ Une deuxième catégorie constituée par les méthodes du premier principe basées sur la théorie de la fonctionnelle de densité (DFT). Elles sont souvent considérées comme des méthodes ab initio pour la détermination de la structure électronique moléculaire, même si un grand nombre des fonctionnelles plus courantes utilisent des paramètres dérivés de données empiriques ou de calculs plus complexes.

iii/ Les méthodes semi-empiriques sont basées sur des paramètres d'ajustement pour l'interpolation des données expérimentales. Elles recouvrent la théorie.

Le présent manuscrit rassemble un ensemble de travaux effectués par le biais de tels calculs de structures électroniques, élastique et structural sur le composé de type pérovskite ABO_3 (A=Ba, B=Nb).

Le travail que nous présentons dans ce mémoire comprend plusieurs parties :

- ❖ Nous rassemblerons dans une première partie une présentation de matériau.
- ❖ La deuxième partie rappelle le principe de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) et la méthode des ondes planes linéairement augmentées avec potentiel complet (FP-LAPW).

Introduction générale

- ❖ Le chapitre trois est consacré à l'étude propriétés structurales, électroniques et élastiques de niobate du Baryum BaNbO_3 . Nous avons calculé les paramètres de maille d'équilibre, le module de compressibilité et sa dérivé. La structure de bande et la densité d'état sont déterminées et les résultats obtenus sont comparées avec ceux des autres auteurs. Cette étape constitue une validation de notre approche.
- ❖ Enfin, une conclusion résume l'ensemble des résultats.

Introduction

La pérovskite est une famille de matériaux qui a prouvé ces dernières années une importance considérable dans les progrès technologique particulièrement par ses propriétés électroniques comme la pyroélectricité, les effets électro-optique linéaire et non linéaire et les propriétés diélectriques et supraconductrice, ces propriétés changent d'une pérovskite à une autre selon la structure cristalline et la composition chimique des pérovskites.

Le nom pérovskite remonté à 1839 quand le chimiste et minéralogiste allemand Gustave Ross à donne le nom de pérovskite ou minéral CaTiO_3 qui fut découvert par la Russ L, A pérovskite, le nom pérovskite s'est ensuite généralisé à tous les structure cristalline de type ABO_3 dans l'arrangement atomique est similaire à celui de CaTiO_3 .

La maille prototype contient une seule molécule ABO_3 avec:

- ✓ **A** un cation de grand rayon ionique (ex : Ba, Ca, Pb, Rb, Sr, Na, K, ...) avec douze anions d'oxygène comme proches voisins (coordinance égal à 12).
- ✓ **B** un cation de rayon ionique plus faible (ex : Ti, Sn, W, Zr, Nb, Ta, ...), de valence plus grande entourée par six anions d'oxygène comme proches voisins (coordinance égale à 6).
- ✓ **O** est l'ion d'oxygène, possédant dans cette structure six proches voisins (4 cations du type A et 2 du type B).

La structure pérovskite idéale [1] présente une maille cubique simple dans le groupe d'espace $\text{Pm}\bar{3}\text{m}$ où:

- ❖ les atomes A occupent les sommets des cubes.
- ❖ les atomes B occupent les centres des cubes.
- ❖ les atomes d'oxygène **O** occupent les faces des cubes.

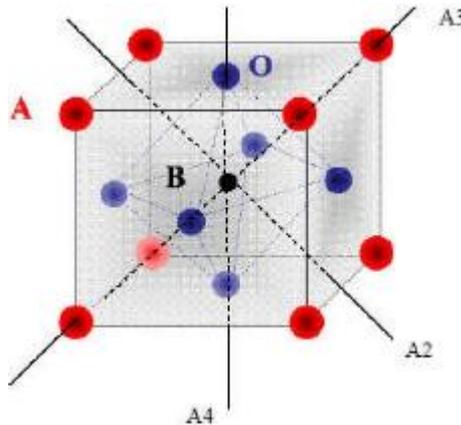


Figure (I.1): Maille cubique d'ABO₃

On distingue généralement deux types de structures pérovskites suivant l'occupation des sites A et B.

✓ Les pérovskites simples :

Ce sont les structures ABO₃ dont les sites A et B sont occupés respectivement par un seul type de cation (BaTiO₃, KNbO₃, NaTaO₃, PbTiO₃, CaTiO₃, ...)

✓ Les pérovskites complexes :

Ce sont les structures ABO₃ dont l'un des sites A ou B est occupé par différents types de cations (PbMg_{1/3}Nb_{2/3}O₃, PbSc_{1/2}Ta_{1/2}O₃, Na_{1/2}Bi_{1/2}TiO₃, ...) [2]

I. 1 Description de la structure pérovskite :

- ❖ La pérovskite idéale ABO₃ est décrite dans le groupe d'espace **Pm-3m**. [3] C'est une structure tridimensionnelle dans laquelle le plus petit cation B, se trouve dans un environnement octaédrique, les octaèdres étant reliés entre eux par les sommets, le cation A, se trouvant au centre de polyèdres de 12 oxygènes, reliés entre eux par des faces carrées (Figure. I.1). En fonction du choix de l'origine, il y a deux façons de décrire la structure. Dans la première, A se trouve à l'origine, dans la position **1a** (0, 0, 0), B se trouve au centre du cube, dans la position **1b** (1/2, 1/2, 1/2), et les oxygènes se trouvent au milieu de chaque face, dans la position **3d** (0, 1/2, 1/2) (Figure.2.a). Dans la deuxième façon, l'origine est déplacée d'un vecteur (1/2, 1/2, 1/2), ce qui amène A à occuper la position **1b** (1/2, 1/2, 1/2), B la position **1a** (0, 0,

0), les oxygènes se trouvant au milieu de chaque arête, dans la position $3c$ ($1/2, 0, 0$) (Figure.2.b).

- ❖ Le réseau pérovskite est un ensemble très compact qui ne permet pas la formation des compositions interstitielles. En revanche, de nombreuses substitutions sont possibles sur les sites A ou B ou sur les anions oxygènes. Chaque composition ainsi obtenue peut présenter une structure pérovskite distordue, en fonction de la taille des ions occupant les sites A, B et O.

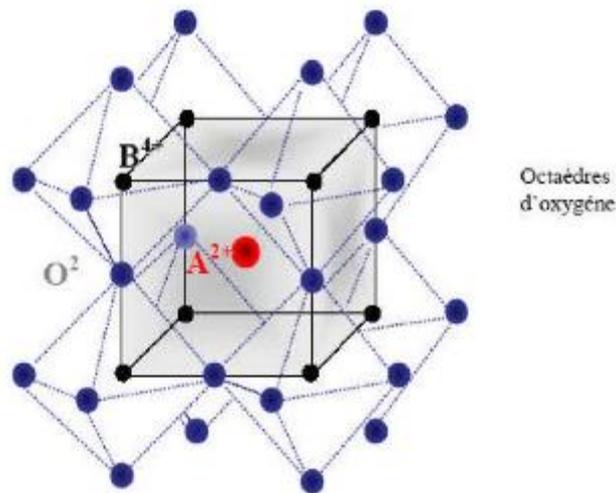


Figure (I.2): Arrangement des octaédres dans la maille idéale pérovskite (ABO_3).

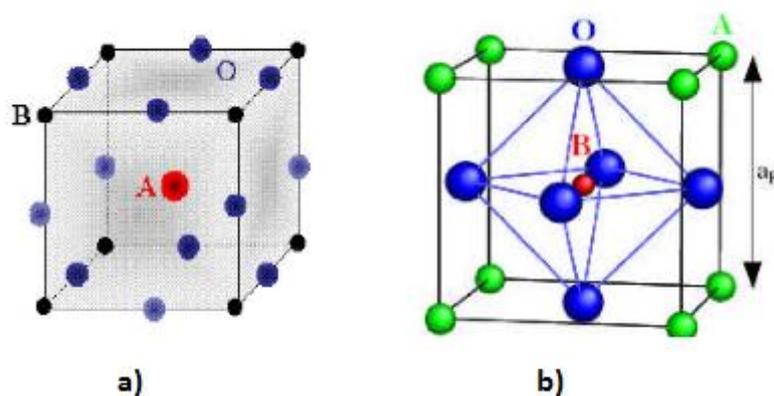


Figure (I.3) : Maille élémentaires de la pérovskite simple cubique ABO_3 d'origine en A (Fig. I.3.a), et origine en B (Fig. I.3.b).

I.2 Critères de stabilité de la structure :

Il existe un paramètre principale qui rendant compte de la stabilité de la pérovskite défini par le facteur de tolérance de Goldschmidt t [4]:

$$t = \frac{R_a + R_0}{\sqrt{2}(R_b + R_0)}$$

Avec R_a , R_b est R_0 les rayons ionique respectifs des cations A, B et de l'oxygène.

Le facteur de tolérance t quantifier globalement la capacité de la pérovskite et la liberté de mouvement des cations A, B, C si t est comprise entre 0,88 et 1,09 la structure de la pérovskite est stables pour que t est égale de 1

Si $t = 1$, la structure est cubique, comme le compose (LaMnO₃) [5]

Et pour $t < 1$ apparait une distorsion orthorhombique, les octaèdres BO₆ sont alors inclinés par rapport aux axes cristallographique et peuvent s'adonner de façon périodique une autre conséquence de ces distorsions de la maille cubique est une mobilisation de l'angle B-O-A qui vant 180° dent le cas 1 et la diminue jusqu'à 156° environ pour $t=0,75$, limite de stabilité de la structure pérovskite

$0.90 < t < 0.95$ La symétrie de réseau dévient quadratique (KNbO₃) [6],

$t < 0.90$ Elle devient orthorhombique (GdFeO₃) [7], (CaRuO₃) [8],

$t > 1$ Hexagonale, C'est le cas pour le (BaCrO₃) [9].

I.3 Définition de BaNbO₃ :

La pérovskite cubique le niobate de baryum (BaNbO₃) a été préparée dans des ampoules scellées à partir de mélanges de BaO, O₂ et Nb, dans des proportions différentes. Les teneurs en Ba et O déterminées par thermogravimétrie, diffraction des rayons X et neutrons sont toujours proches des valeurs stœchiométriques. La résistivité et les mesures magnétiques indiquent que BaNbO₃ se comporte comme un métal, montrant une résistivité à température ambiante élevée et un comportement de type Pauli. Cela suggère une délocalisation électronique importante dans ce système. La valeur accrue de la susceptibilité

de Pauli indique une corrélation relativement forte parmi les électrons 4d dans les bandes étroites de conduction. [10]

Les études de diffraction des rayons X révèlent que BaNbO₃ possède une structure cubique avec une constante de réseau $a = 4,071 \text{ \AA}$. La pureté de phase et la structure de la poudre nano sont étudiées plus en détail en utilisant la spectroscopie infrarouge et la spectroscopie Raman de Fourier-Transforme.

I.4 Les applications de BaNbO₃ :

Les composés à base de niobium sont largement étudiés par la communauté des chercheurs en raison de leurs propriétés optiques, électriques, magnétiques, diélectriques et catalytiques exceptionnelles [11-14]. Les propriétés physiques intéressantes présentées par les composés dépendent fortement de leur structure cristalline simple avec une grande variété de symétrie inférieure et une teneur en oxygène non stœchiométrique.

Le niobate de baryum appartient à cette famille de la structure pérovskite. La pérovskite BaNbO₃ a une grande stabilité et une capacité anticorrosion. Il a été largement utilisé dans les condensateurs céramiques multicouches, les capteurs chimiques, les capteurs d'humidité, les mémoires non volatiles [15-17]. Il y a des rapports que le système de BaNbO₃ avec la structure cubique de pérovskite ayant la nonochiométrie d'oxygène grande montrent la supraconductivité bien que le BaNbO₃ stœchiométrique est métallique [18-19]. En microélectronique, ils sont utilisés comme diélectriques, dispositifs de détection optique non linéaire, dans la mémoire ferroélectrique non volatile (FERAM), substrats pour matériaux supraconducteurs, comme capteurs et actionneurs [20-25].

Les rayons ioniques de Ba, Nb, O sont respectivement 1.6, 0.64, 1.35 Å [26], le facteur de tolérance t de pérovskite BaNbO₃ est égale à 1.04, donc la symétrie de réseau est cubique.

$$t = \frac{R_a + R_o}{\sqrt{2}(R_b + R_o)} = \frac{1.6 + 1.35}{\sqrt{2}(0.64 + 1.35)} = 1.04 \quad (\text{I-1})$$

Références bibliographiques :

- [1] C. Millon, Contributions à l'étude de procédés de réalisation de structures métal/PZT/métal sur silicium pour microsystemes piézoélectriques, thèse doctorat en dispositifs de l'électronique intégrée, INSA Lyon (France), 2003 »
- [2] A. Aydi, Elaboration et caractérisations diélectriques de céramiques ferroélectriques Et/ ou relaxeur de formule $M\text{SnO}_3\text{-NaNbO}_3$ (M= Ba, Ca), Thèse de Doctorat en Physique, Univ. SFAX (Tunisie), 2005
- [3] J.B.Goodenough J.longo. Gristallographic and magnetic propriété of peroveskite and peroveskite – relatedcompoude, londolt et Borstein a springer et verlag (1970).
- [4] V .M .Goldshmite, Geochamishe. Verteilunggs gesetze der elementen (1927/1928)
- [5] S. Naray .svzabo . Naturw issenschanften 31, 466 (1943)
- [6] A .W .Hewat, J, phys. C6 .2559 (1973)
- [7] P. Coppens. M. Eibscheutz. Acta cryst 19,524, (1965)
- [8] B. Bensch .H.W . SChmalle. AReller, solide state Ionus 43.171(199.)
- [9] B.L. Chamberland, J, Solide state chem. 43. 309. (1984).
- [10] S.Vidya.K.S.Mathai .Annamma John.SamSoloman, K, Joy and JK Tromas.Advances inMateriel Recherche, Vol2, No3 (2013)141,153
- [11] Molina, P., Martin Rodriguez, E., Jaque, D., Bausa, L.E., Garcia Sole, J., Huaijin Zhang, Wenlan Gao, Jiyang Wang, MinhuaJiang. (2009), —Optical spectroscopy of neodymium-doped calcium Barium niobate ferroelectric crystals, J. Lumin., 129(12), 1658-1660.
- [12] Ensi Cao, Yongjia Zhang, Lin Ju, Lihui Sun and Hongwei Qin, Jifan Hu. (2012), —The investigation of room temperature ferromagnetism in (1 00) [9] oriented BaNb_2O_6 PLD films on LaAlO_3 (1 0 0) substratell, Appl. Surf. Sci., 258(8), 3795-3799.
- [13] Han, D.F., Zhang, Q.M., Luo, J., Tang, Q., Dun, J. (2012), —Optimization ofenergy storage density in $\text{ANb}_2\text{O}_6\text{-NaNbO}_3\text{-SiO}_2$ (A= (1-x)Pb, xSr) nanostructured glass–ceramic dielectrics, Ceram. Int., doi.org/10.1016/j.ceramint.2012.04.087
- [14] Koduri, R. and Chandramouli, K. (2012), —Ferroelectric and pyroelectric properties of Ce^{3+} modified tetragonal tungsten bronze structured lead barium niobate-55 ceramics, J. Phys. Chem. Solid., 73(9), 1061-1065.
- [15] Ghosh, S., Dasgupta, S., Sen, A. and Maiti, H.S. (2007), —Synthesis of barium titanate nanopowder by a soft chemical process, Mater. Lett., 61(2), 538-541.
- [16] Venigalla, S. (2001), Barium titanate advanced materials and powders, Am. Ceram. Soc. Bull., 6, 63-64. Vidya, S., John, A., Solomon, S. and Thomas, J.K. (2012), —Optical and

dielectric properties of SrMoO₄ powders prepared by the combustion synthesis method, *Adv. Mater. Res. An Intl. Journal*, 1, 3.

[17] Zhang, M., Hu, C., Liu, H., Xiong, Y. and Zhang, Z. (2009), —A rapid-response humidity sensor based on BaNbO₃ nanocrystals, *Sensor. Actuat. B.Chem.*, 136(1), 128-132.

[18] Strukova, G.K., Kedrov, V.V., Zverev, V.N., Khasanov, S.S., Ovchinnikov, I.M., Batov, I.E. and Gasparov, V.A. (1997), —On the synthesis and the electric and magnetic properties of superconducting barium–niobium–oxide compounds, *Physica C.*, 291 (3-4), 207-212.

[19] Gasparov, V.A., Ermolov, S.N., Strukova, G.K., Sidorov, N.S., Khasanov, S.S., (2001), Superconducting and anomalous electron transport properties and electronic structure of BaNbO_{3-x} and Ba₂Nb₅O_x films, *Phys. Rev. B.*, 63(17), 174512-174521.

[20] Vanderbilt, D. (1997), —First-principles based modelling of ferroelectrics, *Curr. Opin. Solid St. M.*, 2(6), 701-705.

[21] Chen, Z.X., Chen, Y. and Jiang, Y.S. (2002), —Comparative Study of ABO₃ Perovskite Compounds. 1. ATiO₃ (A = Ca, Sr, Ba, and Pb) Perovskites, *J. Phys. Chem. B.*, 106(39), 9986-9992.

[22] Tinte, S., Iniguez, J., Rabe, K.M. and Vanderbilt, D. (2003), —Quantitative analysis of the first-principles effective Hamiltonian approach to ferroelectric perovskites, *Phys. Rev. B.*, 67(6), 64106-64114.

[23] Iles, N., Kellou, A., Khodja, K.D., Amrani, B, Lemoigno, F., Bourbie, D. and Aourag, H. (2007), —Atomistic study of structural, elastic, electronic and thermal properties of perovskites Ba (Ti, Zr, Nb) O₃, *Comp. Mater. Sci.*, 39(4), 896-902.

[24] Xuming, P., Jinhao, Q., Kongjun, Z. and Jianzhou, D. (2012) — (K, Na) NbO₃-based lead-free piezoelectric ceramics manufactured by two-step sintering, *Ceram.Int.*, 38(3), 2521-2527.

[25] Donglin, G, Hao Hua, C.H. and Yi, X. (2013), —Defect-Induced and UV-Irradiation-Enhanced Ferromagnetism in Cubic Barium Niobate, *J. Phys. Chem. C*, 117 (27), 14281-14288.

[26] Tolerance Factor Calculator: [https://fr.wikipedia.org/wiki/Pérovskite_\(structure\)](https://fr.wikipedia.org/wiki/Pérovskite_(structure)).

II.1 Les bases de la théorie :

La structure géométrique, les modes de vibration ainsi que d'autres observables décrivent de la structure électronique du système étudié à « N électrons » et « M noyaux ». La mécanique classique reste insuffisante et il faut faire appel à la mécanique quantique dont la base est la résolution de l'équation de Schrödinger. Cette structure électronique se déduit de l'équation de Schrödinger multi-électronique indépendante du temps :

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

Avec :

H l'opérateur Hamiltonien, **Ψ** La fonction d'onde du système et **E** Son propre énergie.

En réalité, la simplicité de cette formulation cache plusieurs problèmes insolubles pour ce faire plusieurs approximations ont été développés [1]. Nous détaillons certaines d'entre elles au cours des paragraphes suivants, en particulier celles que nous avons employées, issues de la DFT.

On sait qu'en physique quantique, l'ensemble des propriétés d'un système constitué de nucléons et d'électrons peut être déterminé de façon générique en résolvant l'équation de Schrödinger pour la fonction d'onde du système Ψ :

$$i\hbar \frac{\partial \Psi}{\partial t} = H\Psi \quad (\text{II.2})$$

Hamiltonien du système se limite aux termes suivants :

$$H = T_n + T_e + V_{e-e} + V_{e-n} + V_{n-n} \quad (\text{II.3})$$

En notant R_j la position du $j^{\text{ème}}$ nucléon et k celle du $k^{\text{ème}}$ électron.

$$T_n = -\frac{\hbar^2}{2M_n} \sum_{N_n} \Delta_n \quad \text{Énergie cinétique des N noyaux de masse M,}$$

$$T_e = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \sum_i^N \Delta_i \quad \text{Énergie cinétique des n électrons de masse } m_e$$

$$V_{n-e} = -\sum_{i=1}^{N_e} \sum_{l=1}^{N_n} \frac{Z_l e^2}{|r_i - R_l|} \quad \text{Énergie potentielle d'interaction noyaux-électron,}$$

$$V_{e-e} = \frac{1}{2} \sum_{i < j} \frac{e^2}{|r_i - r_j|} \quad \text{Énergie potentielle répulsive électron-électron,}$$

$$V_{n-n} = \sum_{i < j}^N \frac{Z_i Z_j e^2}{|R_i - R_j|} \quad \text{Énergie potentielle répulsive noyaux-noyaux.}$$

La recherche des états stationnaires conduit alors à l'équation aux valeurs propres :

$$H\Psi = (T_n + T_e + V_{e-e} + V_{n-n} + V_{e-n})\Psi = E\Psi \quad (\text{II.4})$$

La résolution de l'équation (II.3) a amené Born et Oppenheimer à faire une première approximation pour séparer l'étude des noyaux de celle des électrons.

Selon Born-Oppenheimer (Max Born (1882-1970) et Robert Oppenheimer (1904-1967)) [2], le traitement des électrons et des noyaux de façon séparée est la seule possibilité qui permet la simplification de ce problème et la résolution de l'équation de Schrödinger, c.-à-d. une partie nucléaire et une partie électronique. Cette approximation est basée sur une approximation adiabatique basée sur la grande différence de masse entre les électrons et les noyaux.

Les noyaux sont très lourds par rapport aux électrons (environ 2000 fois) ainsi les électrons peuvent se déplacer dans le solide beaucoup plus rapidement que les noyaux. Donc, le mouvement de noyaux est négligeable alors leur énergie cinétique est nulle et l'énergie potentielle d'interaction entre les noyaux devient constante. Cette approche conduit à un hamiltonien pour lequel les électrons se déplacent dans un champ créé par une configuration statique des noyaux. L'hamiltonien électronique peut ainsi être défini comme :

$$H_e = T_e + V_e + V_{ext} \quad (\text{II.5})$$

Où T_e est l'énergie cinétique des électrons, V_e est le potentiel d'interaction entre un électron et les autres électrons et V_{ext} est le potentiel extérieur des noyaux.

Malgré que l'approximation de Born-Oppenheimer a traité la partie électronique seulement, nous sommes devant un problème à N corps à cause du terme d'interaction électron-électron. Elle ne peut pas être résolue exactement pour un seul électron. Douglas Hartree (1927) [3] proposa une méthode permettant de calculer les fonctions d'onde et les énergies approchées d'ions et d'atomes.

La fonction d'onde électronique qui permet de résoudre cet Hamiltonien est constituée d'un produit des fonctions mono-électroniques $\phi_j(r_j)$. Elle est appelée produit de Hartree (Hartree Product (HP)) :

$$\Psi_e(r_j) = \prod_j \phi_j(r_j) \quad (\text{II.6})$$

II.2 La théorie de la fonctionnelle de densité (DFT).

Dans la théorie de la fonctionnelle de densité (DFT) les propriétés de l'état fondamental sont exprimées en fonction de la densité électronique $\rho(r)$.

II.2.1 Les deux théorèmes de Hehenberg-Kohn :

Les deux théorèmes de Hehenberg-Kohn [4] disent que le potentiel externe $V_{\text{ext}}(r)$ est seulement déterminé par la densité $\rho_0(r)$ de l'état fondamental d'un système d'électrons en interaction, et l'énergie apparaît comme une fonctionnelle de la densité, et que pour tout $V_{\text{ext}}(r)$, la densité qui minimise cette fonctionnel est la densité exacte de l'état fondamental.

$$\begin{aligned} E[\rho_0] &= \langle \Psi | T + V | \Psi \rangle + \langle \Psi | V_{\text{ext}} | \Psi \rangle \\ &= F_{\text{HK}}[\rho_0] + \int \rho_0(r) V_{\text{ext}}(r) dr \end{aligned} \quad (\text{II.7})$$

Où F_{HK} est une fonctionnelle universelle de la densité d'état fondamental $\rho_0(r)$, T et V sont respectivement l'opérateur de l'énergie cinétique et d'interaction coulombienne des électrons.

$$E_0 = E(\rho_0) = \min E(\rho) \quad (\text{II.8})$$

II.2.2 Théorème de Kohn et Sham.

L'énergie cinétique d'un gaz d'électrons en interaction étant inconnue, Walter Kohn (1923) et Lu Sham ont proposé en 1965 un ansatz qui consiste à remplacer le dispositif d'électrons en interaction, impossible à résoudre analytiquement, par un problème d'électrons indépendants évoluant dans un potentiel externe [5]

Mathématiquement, cela revient à exprimer la fonctionnelle énergie totale de Hohenberg et Kohn décrite comme :

$$E_{HK}(\rho) = F(\rho) + \int V(r)\rho(r)dr \quad (\text{II.9})$$

Par l'expression suivant :

$$E_s(\rho) = T_s(\rho) + V_s \quad (\text{II.10})$$

Où $T_s(\rho)$ est l'énergie cinétique des électrons sans interaction et $V_s(\rho)$ le potentiel dans lequel les électrons se déplacent. La densité électronique $\rho(r)$ est strictement identique à la densité apparaissant dans la fonctionnelle définie par Hohenberg et Khon si le potentiel externe $V_s(\rho)$ est défini comme :

$$V_s = V + U + (T - T_s) \quad (\text{II.11})$$

Où V est le potentiel externe ressenti par les électrons, U est le potentiel d'interaction électron-électron et $(T - T_s)$ est la correction à l'énergie cinétique suite au processus de Kohn et Sham. L'intérêt de la reformulation introduite par Kohn et Sham est que l'on peut maintenant définir un hamiltonien mono électronique et écrire les équations de Kohn-Sham mono électroniques qui, contrairement à l'équation de Schrödinger définie plus haut, peuvent être résolues analytiquement :

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V_s(r) \right] \phi_i(r) = \varepsilon_i \phi_i(r) \quad (\text{II.12})$$

La résolution des équations de Khon-Sham va permettre de déterminer les orbitales $\phi_i(r)$ qui vont reproduire la densité électronique du dispositif multiélectronique d'origine.

$$\rho(r) = \rho_s(r) = \sum_i^N |\phi_i(r)|^2 \quad (\text{II.13})$$

Le potentiel effectif mono électronique apparaissant dans l'équation peut être exprimé de manière plus détaillée comme :

$$V_s = V + \int \frac{\rho_s(r)\rho_s(r')}{|r-r'|} d^3r' + V_{XC} \quad (\text{II.14})$$

Le premier terme est le potentiel externe créé par les noyaux, le deuxième exprime l'interaction coulombienne classique entre paire d'électrons (et est aussi nommé potentiel Hartree). Le dernier terme est le potentiel d'échange-corrélation et contient, hormis l'échange

et la corrélation électronique, les corrections à l'énergie cinétique. Celle-ci n'est pas connue précisément, le choix d'une fonction d'échange corrélation approximée forme l'un des principaux choix d'approximation en DFT dans l'approche Kohn-Sham.

Comme on peut l'observer dans l'équation, ce potentiel dépend de la densité électronique, qui elle-même est calculée à partir des fonctions d'ondes des électrons indépendants, qui elle-même dépend du potentiel calculé à partir de la densité, etc. Cette approche conduit par conséquent à un traitement dit self-consistent Field (ou méthode du champ auto-cohérent): en partant d'une valeur arbitraire de départ, on calcule en boucle les valeurs de densité, potentiel et fonctions d'ondes jusqu'à une situation stable où ces différentes valeurs n'évoluent presque plus.

II.2.3 Résolution numérique des équations de K-S.

L'ansatz de Kohn et Sham permet d'aboutir à un ensemble d'équations de Schrödinger mono électroniques connues sous le nom d'équations de Kohn-Sham :

$$\left[\frac{\nabla^2}{2m} + V_{ext} + V_H + V_{XC} \right] \phi_i = \varepsilon_i \phi_i \quad (\text{II.15})$$

Qui doivent être résolues numériquement selon un processus itératif. De façon à pouvoir résoudre ces équations de manière numérique, un certain nombre d'approximations peuvent ou doivent être envisagées. Klaus Capelle recense ainsi trois types d'approximations qui peuvent globalement être distinguées en DFT. L'un est purement conceptuel et concerne l'interprétation à donner aux valeurs propres ε_i obtenues après résolution, ne s'agit par conséquent pas précisément d'une approximation mais plutôt d'une réflexion sur la signification physique des valeurs propres. Le deuxième type d'approximation est d'ordre "technique" et concerne les choix effectués pour simplifier la résolution des équations; il s'agit essentiellement du choix des fonctions de bases et de la réduction du nombre d'électrons à prendre en considération dans les calculs (c'est-à-dire l'utilisation de pseudo potentiel).

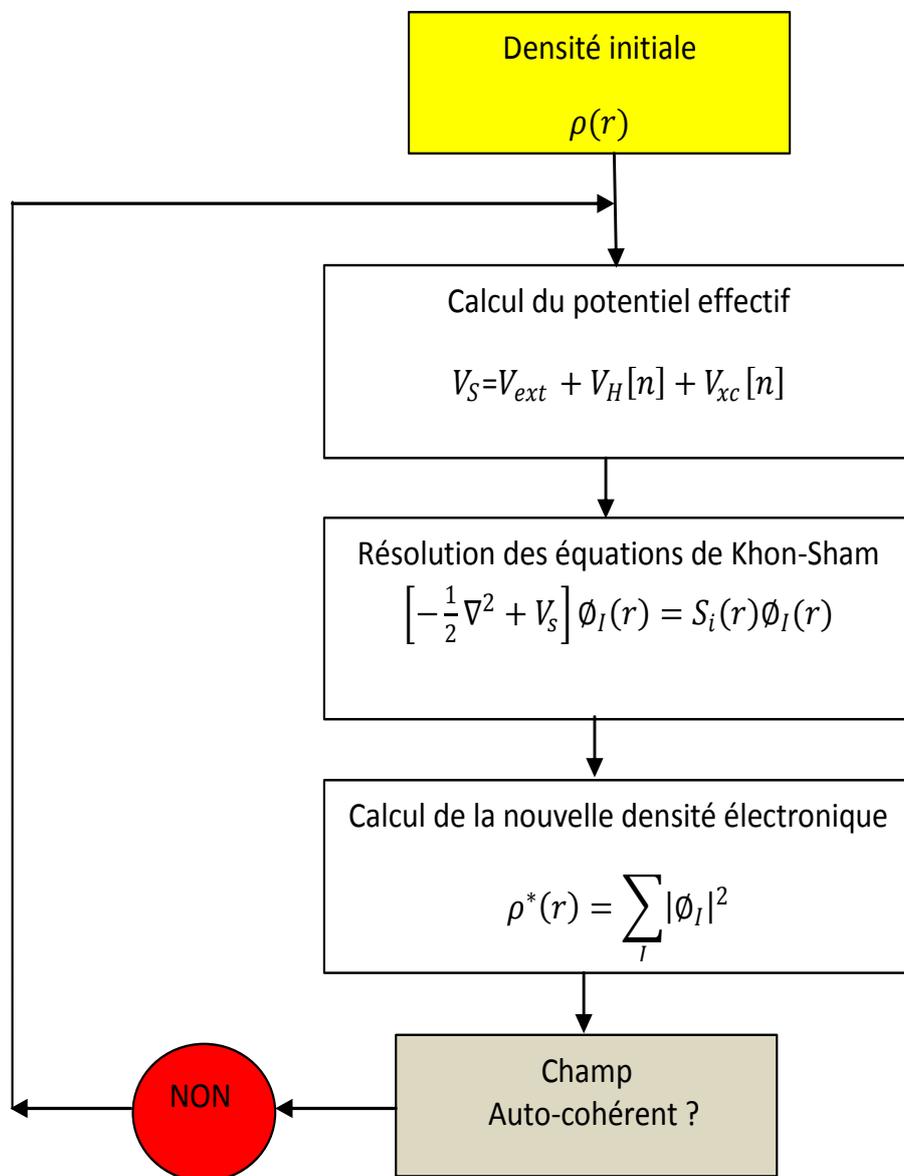


Figure (II.1) : Cycle auto-cohérent dans la résolution de l'équation de KS.

II.3 Fonctionnelle d'échange-corrélation :

Dans la résolution de l'équation de k-S la fonctionnelle d'échange de la corrélation est inconnue ce qui nécessite l'introduction des approximations pour la calculer.

II.3.1 L'approximation de la densité locale LDA.

La LDA [6-7] suppose que la densité d'échange-corrélation au point r est de même que celle d'un gaz d'électron homogène $\rho(r)$. Ce qui est valable pour les densités lentement variables dans l'espace.

$$\varepsilon_{XC}^{non-hom}(\rho) = \varepsilon_{XC}^{hom}(\rho) \quad (\text{II.16})$$

L'énergie d'échange-corrélation est défini par.

$$E_{XC}^{LDA}[\rho(r)] = \int \varepsilon_{XC}(\rho)\rho(r)dr \quad (\text{II.17})$$

L'énergie d'échange et de corrélation par particule d'un gaz d'échange homogène ε_{XC}^{hom} a été calculé par Ceperly et Alder [8] à l'aide de calculs quantiques de Monte-Carlo variationnelles (VQMC) et paramétrisée par Wingrger [9] Vosko-Wilk-Nassair [10] Perdew-Zunger [11]

Pour traiter des systèmes magnétiques la densité sera donnée en fonction du spin haut et spin bas donc la formule de l'énergie d'échange et de corrélation devient.

$$E_{XC}^{LSDA}[\rho_{\uparrow}, \rho_{\downarrow}] = \int \varepsilon_{XC}(\rho_{\uparrow}, \rho_{\downarrow})[\rho_{\uparrow} + \rho_{\downarrow}]dr \quad (\text{II.18})$$

Est l'approximation sera celle de la densité de spin local (LSDA) [6, 12]

II.3.2 L'approximation de gradient généralisée (GGA)

Dans la GGA l'expression de l'énergie d'échange et similaire à celle de la LDA. En remplaçant le terme $\varepsilon_{XC}(\rho)$ par une fonction locale de la densité et de son gradient ($\nabla\rho$) la fonctionnelle E_{XC}^{GGA} prend en compte le caractère non uniforme du gaz d'électrons.

La fonctionnelle d'échange-corrélation s'écrit comme suit ;

$$E_{XC}^{GGA}[\rho(r)] = \int \varepsilon_{XC}(\rho(r), \nabla\rho(r))\rho(r) dr \quad (\text{II.19})$$

Contrairement à la LDA qui est unique, les différents GGA diffèrent les uns des autres par les méthodes de construction de ϵ_{XC}^{GGA} . On not par exemple les fonctionnelles GGA de Perdew-Wang 91 (PW91) [13], la fonctionnelle de Perdew Burke et Ernzerhof (PBE) [14] est la fonctionnelle de Becke en 1988 (BLYP) [15] qui est une combinaison de la fonctionnelle d'échange de Becke et une fonctionnelle de corrélation de Lee, Yang et Pan (LYP) [16]

II.3.3 L'approximation GGA-PBESol :

Une formulation simple d'une approximation de gradient généralisée pour l'énergie d'échange et de corrélation des électrons a été proposée par Perdew, Burke et Ernzerhof (PBE). La fonctionnelle est basée sur une coupure radiale diffuse pour le trou d'échange dans l'espace réel, et sur l'expansion analytique du gradient de l'énergie d'échange pour les petits gradients. Il n'y a pas de paramètres réglables, les conditions contraignantes de PBE sont maintenues, et la fonctionnalité est facilement implémentée dans les codes existants.

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

Différentes méthodes de calcul ont été développées, basées sur le formalisme de DFT. Toutes utilisent le fait qu'il est possible de séparer les états électroniques en deux : les états de cœur, très proche du noyau, fortement liés et les états de valence quelque soit l'approche utilisée, ces états sont traités séparément. L'équation de Schrödinger est appliquée aux seuls états de valence. Les états de cœur sont traités soit par un calcul atomique ou bien leur contribution est introduite dans un potentiel effectif qui n'agit que sur les électrons de valence. Les électrons de valence, les électrons de cœur étant ainsi éliminés. Par conséquent les méthodes de la DFT sont classées en deux grandes catégories : les méthodes tout électrons et les approches dites pseudo-potentiels. De même pour les potentiels, il existe deux grandes classes : les potentiels tout électrons et les pseudo-potentiels.

Dans la première catégorie, le potentiel peut être total (Full potentiel) dans le sens où aucune approximation n'est utilisée pour sa description, si non, il peut être décrite par l'approximation Muffin-Tin (MT) selon laquelle, le potentiel est supposé sphérique dans chaque atome du cristal.

Parmi les méthodes tout électron, on compte la méthode des ondes planes augmentées (FP-LAPW). Cette méthode est plus précise à l'heure actuelle malgré qu'elle soit relativement lourde. Elle est une modification fondamentale de la méthode des ondes planes augmentées (APW)

II.4.1 Méthode des ondes planes augmentées (APW) :

Slater [17] a divisé l'espace en deux régions principales. Des sphères muffin-tin de rayon R_α centrées sur les atomes constituant le système sont entourées par une région interstitielle (RI). Le potentiel et les fonctions d'onde au voisinage du noyau atomique sont de la forme muffin-tin, ils présentent une symétrie sphérique à l'intérieur de la sphère MT, et entre les atomes, le potentiel et les fonctions d'onde peuvent être considérés comme étant basés en conséquence, les fonctions d'onde du cristal sont développées dans des bases différentes selon la région considérée. Slater a introduit des ondes planes augmentées (APW) comme des fonctions de base pour résoudre les équations d'un seul électron, les quelles correspondent aux équations de K-S dans la DFT. Ces fonctions de base de APW qui correspondent aux ondes planes dont la région interstitielle est augmentée en solution radiale de l'équation de Schrödinger à l'intérieur des sphères MT. Ces fonctions sont utilisées pour décrire le comportement des fonctions propres de Bloch à partir des sites atomiques.

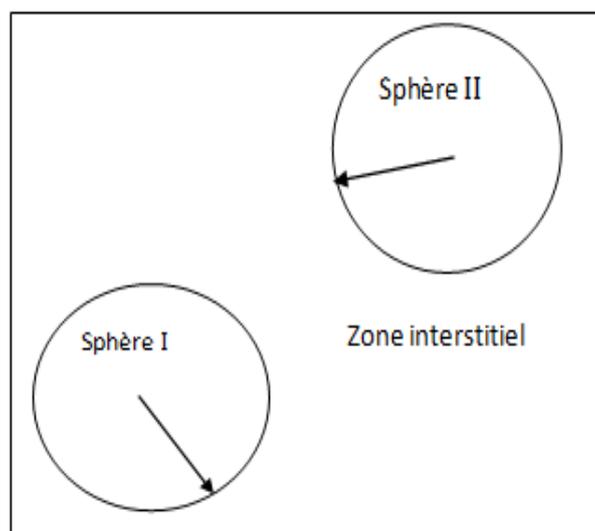


Figure (II-2) : Les sphères muffin-tin.

Les fonctions des base APW sont données par :

$$\varphi(r) = \begin{cases} \frac{1}{\Omega^{1/2}} \sum_G C_G e^{-i(G+K)r} & r > R_\alpha \\ \sum_{L,m} A_{Lm} U_l(r) Y_{lm}(r) & r < R_\alpha \end{cases} \quad (\text{II.20})$$

Où R_α représente le rayon de sphère MT, Ω le volume de la cellule unitaire C_G et A_{lm} les coefficients de développement en harmonique sphériques Y_{lm} . Les vecteurs \vec{k} et \vec{G} sont respectivement le vecteur d'onde dans la zone de Brillouin irréductible (IBZ) et le vecteur de réseau réciproque.

La fonction $u_l(r)$ est la solution numérique de l'équation de Schrödinger radial qui s'écrit sous la forme :

$$\left[-\frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} + V(r) - E_l \right] r U_l(r) = 0 \quad (\text{II.21})$$

$V(r)$ représente le potentiel muffin-tin et E_l l'énergie de linéarisation les fonctions radiales définies par (II-22) sont orthogonales à tout état propre de cœur. Cette orthogonalité disparaît en limite de sphère comme le montre l'équation suivante.

$$(E_2 - E_1) r u_1 u_2 = u_2 \frac{d^2 u_1}{dr^2} - u_1 \frac{d^2 u_2}{dr^2} \quad (\text{II-22})$$

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

Slater justifie le choix particulier de ces fonctions en notant que les ondes planes sont des solutions de l'équation de Schrödinger lorsque le potentiel est constant. Quant aux fonctions radiales, elle est des solutions dans le cas d'un potentiel sphérique. Lorsque E_l est une valeur propre. Cette approximation est très bonne pour les matériaux à structure centrées, et de moins en moins satisfaisante avec la diminution de symétrie du matériau.

Pour assurer la continuité de la fonction $\varphi(r)$ à la surface de la sphère MT, les coefficients A_{lm} doivent être développés en fonction des coefficients C_G des ondes existantes dans les régions interstitielles.

$$A_{lm} = \frac{4\pi}{\sqrt{\Omega u_l(R_\alpha)}} \sum_G C_G (|K + g| R_\alpha) Y_{lm}(k + G) \quad (\text{II-23})$$

L'origine est prise au centre de la sphère, et les coefficients A_{lm} sont déterminés à partir de ceux des ondes planes C_G .

Les paramètres d'énergie E_1 sont appelés les coefficients variationnels de la méthode APW. Les fonctions individuelles et étiquetées par G deviennent ainsi compatibles avec les fonctions radiales dans les sphères. Les fonctions APW sont des solutions de l'équation de Schrödinger dans les sphères mais seulement pour l'énergie E_1 . En conséquence, l'énergie E_1 doit être égale à celle de la bande d'indice G . Ceci signifie la diagonalisation de la bande d'énergie (pour un point K) ne peut pas être obtenue par une simple diagonalisation et qu'il est nécessaire de traiter le déterminant séculaire comme une fonction de l'énergie.

La méthode APW ainsi construite, présente quelques difficultés liées à la fonction $u_l(R_\alpha)$ qui apparaît au dénominateur de (l'équation II.22). En effet, suivant la valeur du paramètre E_1 , la valeur de $u_l(R_\alpha)$ peut devenir nulle à la surface de la sphère MT entraînant une séparation des fonctions radiales par rapport aux fonctions d'ondes planes. Afin de surmonter ce problème, plusieurs modifications à la méthode APW ont été apportées, notamment celle proposée par Koelling [18] et Andersen [19].

II.4.2 Méthode linéaire des ondes planes augmentées (LAPW) :

Dans la LAPW, les fonctions de base dans les sphères MT sont des combinaisons linéaires des fonctions radiales multipliées par l'harmonique sphérique $u_l(r)Y_{lm}$ et de leurs dérivées $\dot{u}_l(r)Y_{lm}$ par rapport à l'énergie.

Les fonctions u_l sont définies comme dans la méthode APW et la fonction doit satisfaire la condition suivante :

$$\left(-\frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} + V(r) - E_l\right) r u_l(r) = r u_l(r) \quad (\text{II.24})$$

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

$$\varphi(r) = \begin{cases} \sum_{lm} \{A_{lm} u_l(r) + B_{lm} \dot{u}_l(r)\} Y_{lm} & \text{pour } r < R_\alpha \\ \frac{1}{\Omega^{1/2}} \sum_G C_G e^{i(G+K)r} & \text{pour } r > R_\alpha \end{cases} \quad (\text{II.25})$$

Où les coefficients B_{lm} correspondent à la fonction u_l et sont de même nature que les coefficients A_{lm} . Les fonctions LAPW sont des ondes planes uniquement dans les zones interstitielles comme dans la méthode APW. À l'intérieur des sphères, les fonctions LAPW sont mieux adaptées que les fonctions APW. En effet, si E_l diffère un peu de l'énergie de bande E une combinaison linéaire reproduira mieux la fonction radiale que les fonctions APW par conséquent la fonction u_l peut être développée en fonction de sa dérivée et de l'énergie E_l .

$$u_l(E, r) = u(E_l, r) + (E - E_l)u'_l(E, r) + O((E - E_l)^2) \quad (\text{II.26})$$

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

La méthode LAPW assure ainsi la continuité de la fonction d'onde à la surface de la sphère MT mais avec cette procédure les calculs perdent en précision par rapport à la méthode APW qui reproduit elle, les fonctions d'onde très correctement tandis que la méthode LAPW entraîne une erreur sur les fonctions d'onde de l'ordre de $((E - E_l)^2)$ et une autre erreur sur les fonctions d'onde sur les énergies de bande de l'ordre $((E - E_l)^4)$ 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 est égale à zéro à la surface de la sphère, sa dérivée \dot{u} 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 [20] ont proposé une généralisation de la méthode LAPW dans laquelle N fonctions radiales et leurs $(N-1)$ dérivées sont utilisées chaque fonction radiale possédant son propre paramètre E_l de sorte que l'erreur liée à l'utilisation soit évitée, on retrouve la méthode FA-LAPW standard pour $N = 2$ et E_1^l proche de E_2^l , tandis que pour les erreurs peuvent être diminuées malheureusement l'utilisation de dérivées d'ordre élevées pour assurer la convergence nécessite un temps de calcul beaucoup plus grand que dans la méthode FP-LAPW standard Singh a modifié cette approche en ajoutant des orbitales à la base sans augmenter l'énergie de cut-off des ondes planes.

II.4.3 Développement en orbitales locales :

Le but de la méthode FP-LAPW est obtenu des énergies de bande précises ou voisinage des énergies de linéarisation E_l [21]. dans la plupart des matériaux, il suffit de choisir ces énergies au voisinage du centre des bandes. Ceci n'est pas toujours possible et il existe des matériaux pour lesquels le choix d'une valeur de E_l n'est pas suffisant pour calculer tout les bande d'énergies, c'est le cas pour les matériaux ayons des orbites 4f [22, 23] et les métaux de transition [24, 25], c'est le problème fondamental de l'état de semi-cœur qui est intermédiaire entre l'état de valence et celui de cour pour pouvoir remédier cette situation on a recours soit a l'usage des fenêtres d'énergies multiples, soit à l'utilisation d'un développement en orbitales locales .

II.4.3.1 La méthode LAPW-LO :

En 1991, Singh [22] a introduit l'idée des orbitales local (LO) qui en plus de l'amélioration de la flexibilité variationnel, permettent le traitement efficace des états de semi-cour, ils sont locaux dans le sens qu'ils sont complètement confinés dans les sphères MT, les orbitales locale sont construites par la fonction radiales de LAPW u et \dot{u} à l'énergie E_l dans la région de valence et la troisième fonction radiale à E_2 autour de l'énergie des étas semi- cour.

$$\varphi^{LO}(r) = \begin{cases} 0 & r \in I \\ [A_{lm}^{LO}u_{1,l}(r) + B_{lm}^{LO}\dot{u}_{1,l}(r)C_{lm}^{LO}u_{2,l}(r)]Y_{lm}(r) & r < R_\alpha \end{cases} \quad (\text{II.27})$$

Les trois coefficients sont déterminés par la normalisation et par l'exigence que les orbitales locales doivent avoir la valeur zéro aux limites des sphères, danc les coefficients ne sont pas liés aux ondes planes dans la région interstitielle. Avec ce système qui augmente légèrement la taille de la série de base, tout les électrons (y compris les états de semi-cœur) peuvent être traités avec précision Ainsi l'addition des orbitales augmentes la taille de la série de base de la LAPW.

II.4.3.2 Avantages de la méthode LAPW :

Les avantages de la méthode LAPW sont :

1. Il n'y a pas de problème d'asymptote car la contrainte supplémentaire : c'est-a – dire la continuité de dérivée, assure le non découlement des ondes planes et des orbitales locales ;

2. 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 de potentiels non sphériques ;
3. Les bandes d'énergie précises à un point K donné sont obtenues avec une seule diagonalisation ;
4. La convergence est obtenue plus rapidement ;
5. Le temps de calcul est réduit comparativement à la méthode APW.

Considérations générales :

Sous sa forme générale, la méthode LAPW étend le potentiel sous la forme suivante

$$V(r) = \begin{cases} \sum_{lm} V_{lm}(r) Y_{lm}(r) \\ \sum_k V_k e^{ikr} \end{cases} \quad (\text{II-29})$$

II.5 Le code wien2k :

WIEN2k est un programme informatique écrit en Fortran permettant d'effectuer des calculs quantiques sur les solides périodiques. WIEN2k utilise la méthode full-potential (Linearized) Augmented plane-Wave and local-orbitals [FP-(L) APW+lo] pour résoudre les équations de Kohn-Sham de la théorie de la fonctionnelle de la densité.

À l'origine, WIEN2k a été développé par Peter Blaha et Karlheinz Schwarz de l'Institut de Chimie des Matériaux de l'Université Technique de Vienne (Autriche). Le code a été distribué pour la première fois en 1990 [26]. Les versions suivantes ont été WIEN93, WIEN97, et WIEN2k [27].

Références bibliographiques:

- [1] J.M. Thijssen, Delft University of Technology, Computational Physics, Cambridge University Press (1999).
- [2] M Born, J. R. Oppenheimer, Ann, Phy. 87,457(1927)
- [3] D. R. Hartree, Proc. Cambridge Philos. Soc. 24: 89 (1928).
- [4] P. Hohenberg, W. Kohn. Phys. Rev. B136.864(1964)
- [5] W. Khon, et L. J. Sham, «Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects», dans Phys. Rev, vol. 140, **1965**, p. A1133-A1138
- [6] W. Kohn, L. Hedin, J.Phys.C5, 1629(1972)
- [7] U. Van Barth, L, J, abler, phy. Rev. Lett45, 566(1980)
- [8] D M Ceperely, B .J .Alder, Phys.Rev. Lett 45.566(1980)
- [9] E P Winger, Trans, Faraday, Soc, 34,678(1938)
- [10] S.H. Vocko, L .Wilk, M Nussair, Can.J.Phys 58.1200(1980)
- [11] J.P.Perdew. A.Zunger.Phy.Rev.Rev.B23.5048 (1981)
- [12] O.G. Unnaison, B, I, Lundqvist. Phys. Rev.B13.5048(1981)
- [13] J.P, Perdew, Y. Wang, Phys., Rev. B13.4274(1976)
- [14] J. P. Perdew, K. Burke, and M. Ernzerhof, Phys. Rev. Lett. 77, 3865, (1996).
- [15] A. D. Becke, ” Phys. Rev. A 38, 3098(1988).
- [16] C.Lee, Yang, R. G. Parr. Phys.Rev.B37.785 (1988)
- [17] J.C.Slater, Advances in Quantum chemistry1, 35(1965)
- [18] D.D.Kolling, G.O.Arbman, J.Phys.F5, 2014(1975)
- [19] O.K. Andersen. Phys.Rev. B12, 3060(1975)
- [20] T. Takeda and J. Kubler, J. Phys. F5, 661 (1979).
- [21] S.H .Vocho, L .Wilk, M Nussair, Can.J.Phys 58.1200(1980)
- [22] D. Singh, Phys. Rev. B43, 6388 (1991)
- [23] S.Goedecker, K.Muschke, Phys.Rev. B42.8855 (1990)
- [24] D.J.Singh, H.Krakaure, Phys.Rev. B49.144 (1991)
- [25] D.J.Singh, K.Schwarz, P, Blaha, Phys., Rev. B46.5849 (1992)
- [26] P. Blaha, K. Schwarz, P. Sorantin, and S. B. Trickey, Comput. Phys. Commun. **59**, 399 (1990).
- [27] K. Schwarz and P. Blaha, Comput. Mater. Sci. **28**, 259 (2003).

III. 1 Méthode de calcul :

Nous avons calculé les propriétés structurales, élastiques et électroniques de pérovskite cubique BaNbO_3 , en utilisant la méthode des ondes planes linéairement augmentées avec potentielle complet (FP-LAPW) implémentée dans le code Wien2k [1], dans le cadre de la fonctionnelle de la densité (DFT), en traitant l'énergie d'échange et de corrélation par l'approximation du gradient généralisé (GGA-PPE) [2], l'approximation GGA-PPEsol [3] et LDA [4]. D'après les figure (III-1 et 2) qui représente la variation de l'énergie totale en fonction du nombre de points-k sélectionnés dans la première zone de Brillouin et l'énergie totale en fonction du produit de $R_{\text{mt}} * K_{\text{max}}$ en utilisant la constante de réseau expérimentale $a = 4.085 \text{ \AA}$ [5] comme paramètre de départ, le paramètre $R_{\text{mt}} * K_{\text{max}}$ qui contrôle la taille de l'ensemble de base dans le calcul est égale à 7 et les K-points égale à 1000. Les états Ba : $4d^{10} 5S^2 5P^6 6S^2$, Nb : $4S^2 4P^6 4d^4 5S^1$, et O : $2S^2 2P^4$ ont été traité comme des états de valence. Les rayons des sphères muffin-tin (R_{mt}) ont été fixée à 2.5 \AA 2.1 \AA et 1.6 \AA pour Ba, Nb et O respectivement. Les résultats sont obtenus avec une convergence de l'ordre de 10^{-4} Ry.

La maille élémentaire cubique, présenté dans la figure III.3, contient une molécule avec l'atome Ba située à l'origine (0,0, 0), le Nb au centre du cube (0.5, 0.5, 0.5) et les atomes d'oxygène aux centres des faces (0,5, 0.5, 0.0), (0.0, 0.5, 0.5) et (0.5, 0.0, 0.5).

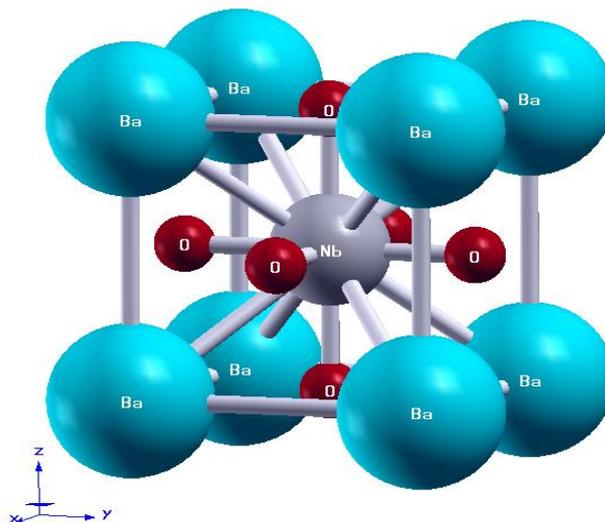


Figure (III-1): Structure de la pérovskite cubique de BaNbO_3 présenté par XCrySDen.

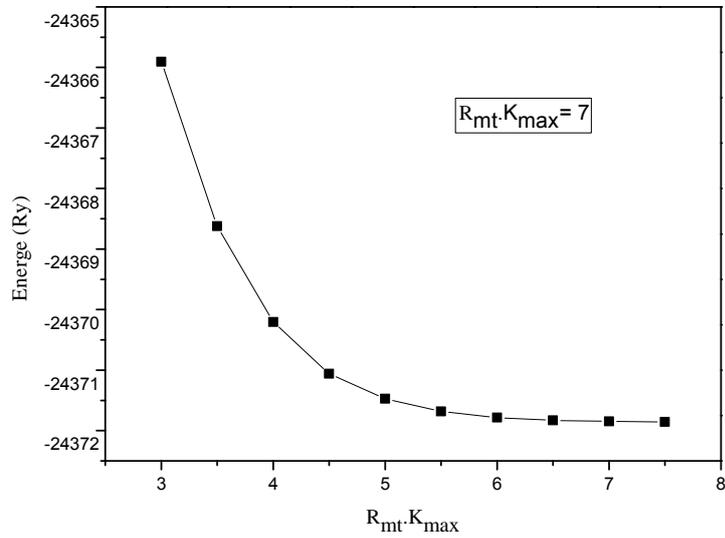


Figure (III-2): Variation de l'énergie totale en fonction du produit $R_{mt} \cdot K_{max}$ dans la première zone de Brillouin pour le $BaNbO_3$.

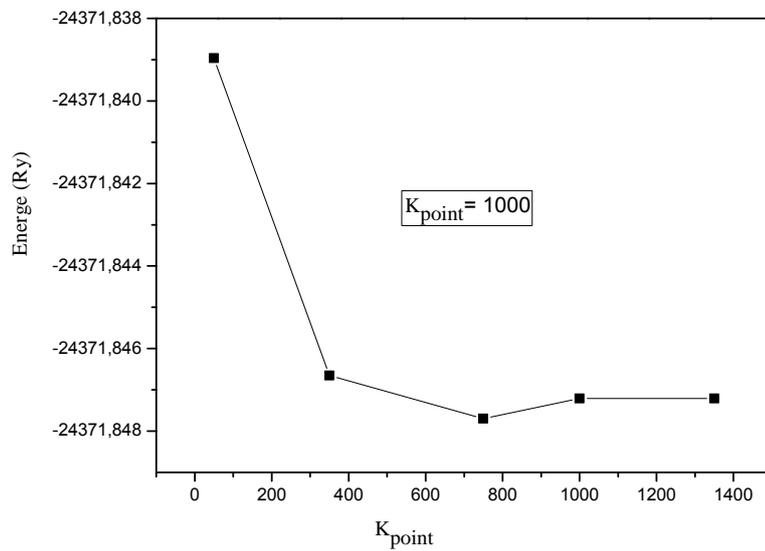


Figure (III-3): Variation de l'énergie totale en fonction du nombre de points-k sélectionnés dans la première zone de Brillouin pour le $BaNbO_3$

III-2 Propriétés structurales :

Pour déterminer les propriétés structurales au voisinage de l'équilibre consiste à évaluer l'énergie totale du système. Dans le présent travail nous avons utilisé l'équation de Birch-Murnaghan [6].

Le module de compressibilité B_0 et sa dérivée B'_0 sont généralement obtenus à partir d'ajustements aux données expérimentales et sont définis comme :

$$B_0 = -V \left(\frac{\partial P}{\partial V} \right)_{P=0} \quad \text{Et} \quad B'_0 = \left(\frac{\partial B}{\partial P} \right)_{P=0} \quad (\text{III-1})$$

L'énergie interne $E(V)$, se trouve par intégration de la pression :

$$E(V) = E_0 + \frac{9}{16} \frac{B_0 V_0}{14703.6} \left\{ \left[\left(\frac{V_0}{V} \right)^{\frac{2}{3}} - 1 \right]^3 B'_0 + \left[\left(\frac{V_0}{V} \right)^{\frac{2}{3}} - 1 \right]^2 \left[6 - 4 \left(\frac{V_0}{V} \right)^{\frac{2}{3}} \right] \right\} \quad (\text{III-2})$$

L'énergie totale en fonction du volume calculé par les trois approximations pour la pérovskite cubique BaNbO_3 est représentée dans les figures (III-3, III-4 et III-5).

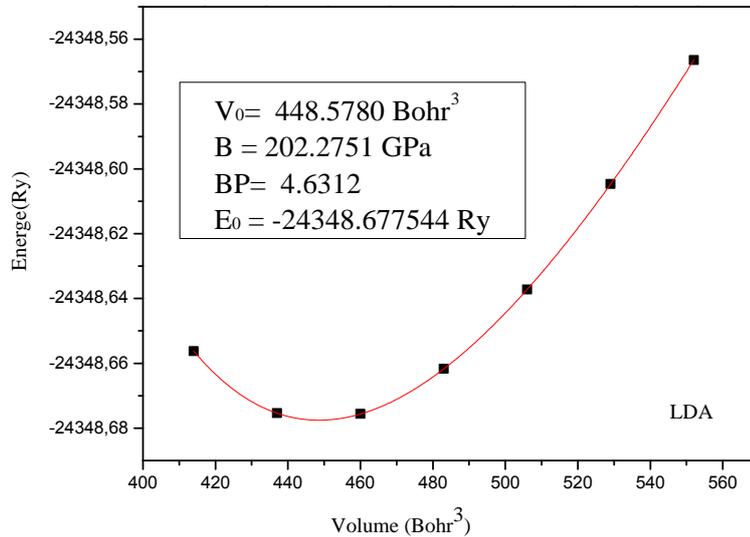


Figure (III-4): L'énergie totale en fonction du volume calculée par LDA pour la pérovskite cubique BaNbO_3

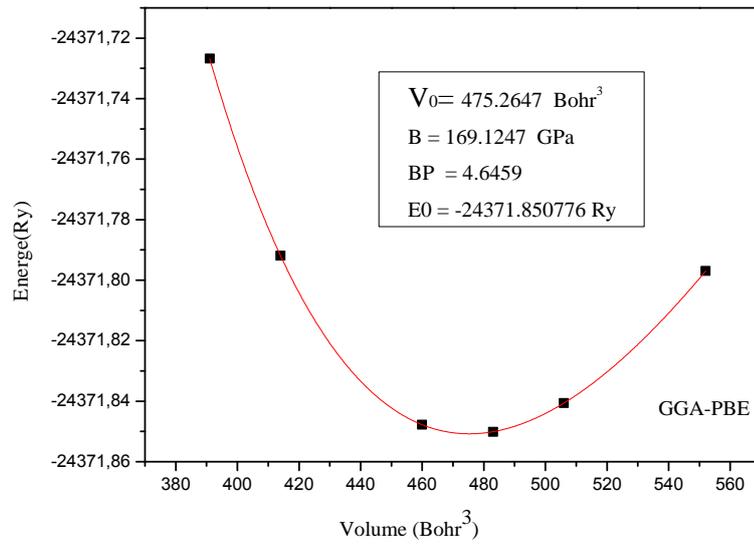


Figure (III-5): L'énergie totale en fonction du volume calculée par GGA-PBE pour la pérovskite cubique BaNbO₃

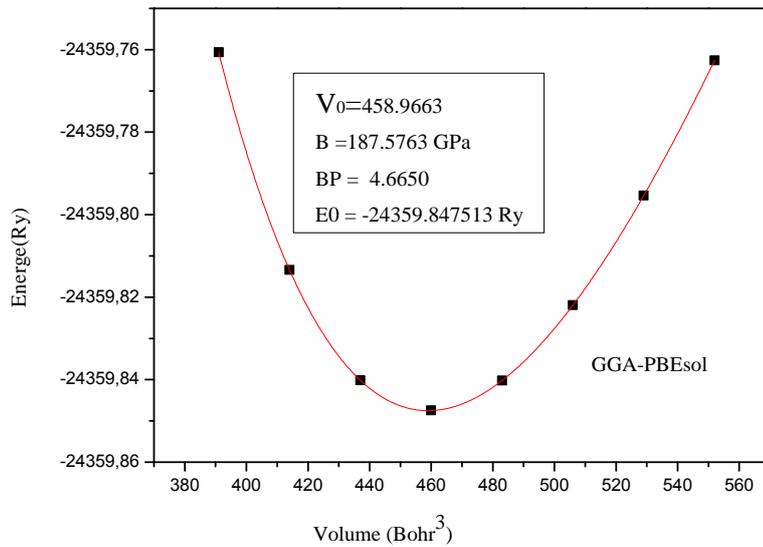


Figure (III-6): L'énergie totale en fonction du volume calculée par GGA-PBEsol pour la pérovskite cubique BaNbO₃

| Paramètres | a (Å) | V (Å ³) | B (GPa) | B' |
|-----------------------------|------------------------|---------------------|-----------|----------|
| LDA | 4.0509 | 448.5780 | 202.2751 | 4.6312 |
| GGA-PPE | 4.1296 | 475.2647 | 169.1247 | 4.6459 |
| GGA-PPEsol | 4.0819 | 456.9663 | 187.5763 | 4.6650 |
| Expérience | 4.085 [5] 4.088 [7] | | | |
| Autres calculs (GGA-PPE) | 4.130 [8] 4.082 [9] | | 171.2 [8] | 3.94 [8] |

Tableau (III.1) : Paramètres structuraux calculés dans ce travail présenté avec d'autres résultats pour le BaNbO₃.

- ✓ La valeur de paramètre de réseau calculer par l'approximation GGA-PPEsol est en accord avec l'expérience par contre LDA sous estime le paramètre et GGA-PPE le sur-estime.
- ✓ Notre valeur calculée de module de compressibilité par l'approximation LDA et GGA-PPEsol est supérieure au résultat théorique [8] par contre la valeur calculé par l'approximation GGA-PPE est plus proche.
- ✓ Notre valeur calculée de la dérivée du module de compressibilité (B'_0) de BaNbO₃ par les approximations LDA, GGA-PPE et GGA-PPEsol est largement supérieure aux résultats théorique [8].

III-3: Propriétés élastiques :

Pour le calcul des constantes élastiques C_{ij} , on a utilisé la méthode développée par Morteza Jamal et Ali H. Reshak [10], mis en application dans le code WIEN2k. Cette méthode proposée par Hill [11] utilise la moyenne de deux méthodes de Voigt [12] et Reuss [13] et estime le module de compression et le module de cisaillement pour la structure cubique comme suit :

$$B_V = (C_{11} + 2C_{12})/3, \quad (4)$$

$$B_R = (3S_{11} + 6S_{12})^{-1}, \quad (5)$$

$$G_V = (C_{11} - C_{12} + 3C_{44})/5, \quad (6)$$

$$G_R = 5(4S_{11} - 4S_{12} + 3S_{44})^{-1}. \quad (7)$$

Où C_{ij} et S_{ij} correspondent au tenseur élastique de rigidité et au tenseur élastique de conformité, respectivement.

Le module de compression B_H et le module de cisaillement G_H sont approximativement obtenus par les formules:

$$B_{Hill} = \frac{1}{2}(B_R + B_V), \quad (8)$$

$$G_{Hill} = \frac{1}{2}(G_R + G_V). \quad (9)$$

D'autres grandeurs liées aux constantes élastiques, grandeurs mécaniques, telles que le module de Young (E), le coefficient de Poisson (ν), l'anisotropie (A) et la pression de Cauchy peuvent être déduites comme :

$$E = \frac{9BG}{3B+G} \quad (10)$$

$$\nu = \left(\frac{3B-2G}{2(3B+G)} \right) \quad (11)$$

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

$$C_P = C_{12} - C_{44} \quad (13)$$

Le tableau (III-2) résume les résultats obtenus pour les constants élastiques calculés pour le matériau BaNbO_3 . Comparer avec d'autres résultats théoriques et expérimentaux existant dans la littérature.

| | Nos résultats | Autre résultats théoriques | |
|---|---------------|----------------------------|---------------|
| | | (GGA-PBE) [8] | (GGA-PBE) [9] |
| C_{11} (GPa) | 373.8738 | 270.8 | 335.4 |
| C_{12} (GPa) | 106.8325 | 121.4 | 111.7 |
| C_{44} (GPa) | 82.1419 | 84.2 | 81.5 |
| B (GPa) | 195.846 | | |
| G (GPa) | 99.889 | | 92.5 |
| B/G | 1.96 | | 2.01 |
| E | 256.122 | 208.5 (E_{voig}) | / |
| ν | 0.282 | 0.29 (ν_{voig}) | 0.29 |
| A | 0.61 | 1.13 | 1.13 |
| Pression de Cauchy : $C_p = C_{12} - C_{44}$ | 24.69 | | |

Tableau (III.2) : Les constantes élastiques (C_{ij} , en GPa), module de compression (B_{HVR} , en GPa), module de cisaillement (G_{HVR} , en GPa), module de Young (E_{HVR} , en GPa), coefficient de Poisson (ν_{HVR}) et rapport de Pugh (G_H/B_H), le coefficient d'anisotropie A et la pression de Cauchy C_p calculés dans ce travail avec GGA-PBEsol présenter avec d'autres résultats pour le $BaNbO_3$.

- ✓ Nos valeurs calculées des constantes élastiques de $BaNbO_3$ sont dans l'ordre $C_{11} > C_{12} > C_{44}$, en accord avec les résultats théoriques montrés sur le tableau avec la réf [8] et [9].
- ✓ Selon les résultats de calcul montrer dans la table, on conclure que le paramètre qui limite la stabilité du matériau est le module de compression du à $E_H > B_H > G_H$.
- ✓ Du point de vue ductilité et fragilité, le rapport B/G pour le matériau est en général supérieure a la valeur critique 1.75 qui sépare les comportements ductile/fragile (**fragile** < 1.75 < **ductile**) ce qui nous permet de classifier le composé comme matériau ductile selon le critère de Push [14].
- ✓ Selon Haines et autres [15], le coefficient de Poisson (ν) s'il est égal ≈ 0.33 le matériau est de caractère métallique, pour une valeur de 0.1 le matériau est covalent purs, dans notre calcul, le coefficient de Poisson est presque égale à 0.29 donc ce matériau est métal.
- ✓ D'après le tableau (III-2), on voit clairement que le coefficient d'anisotropie A est inférieure a l'unité, ce qui nous permet de dire que ce composé est un matériau anisotrope en accord avec le résultat trouvé par la réf [8].
- ✓ pour la pression de Cauchy, si la valeur de $C_{12}-C_{44}$ est positif donc la liaison et métallique si non elle est covalente. Pour le $BaNbO_3$ la valeur de $C_p > 0$ donc le matériau pridiminance de la liaison métallique.

L'étude systématique de la stabilité du réseau a été faite par Born et Huang qui ont formulé le critère de la stabilité, il est exprimé en termes de constantes d'élasticité C_{ij} d'où pour le cristal cubique, elle est donnée par [16,17]:

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

$$C_{44} > 0$$

$$C_{11} + 2C_{12} > 0$$

$$C_{11} > B > C_{12}$$

Il est clair que la condition sur les critères de stabilités mécanique de cette structure cubique est satisfaite pour ce composé.

III-4. Les propriétés électroniques

III-4- 1. Introduction

L'étude des propriétés électroniques prennent une place très importante parce qu'elles nous permettent d'analyser et de comprendre la nature des liaisons qui se forment entre les différents éléments de ce matériau, ces propriétés incluent la structure de bande et la densité d'états.

III-4-2. La structure de bande et Densité d'états (DOS).

La structure de bande et la densité d'état du composé BaNbO_3 étudié dans ce chapitre a été calculée avec l'approximation GGA-PPEsol en utilisant une grille de $[17 \times 17 \times 17]$ avec 165 point spéciaux, correspondant à 5000 points K dans la première zone de Brillouin. La figure (III-7) représente la structure de bande calculée selon les directions de haute symétrie de la zone de Brillouin associée à la structure cubique. La densité d'état (DOS) a été calculée en utilisant la méthode du tétraèdre modifié [18] et tracer sur la figure (III-8).

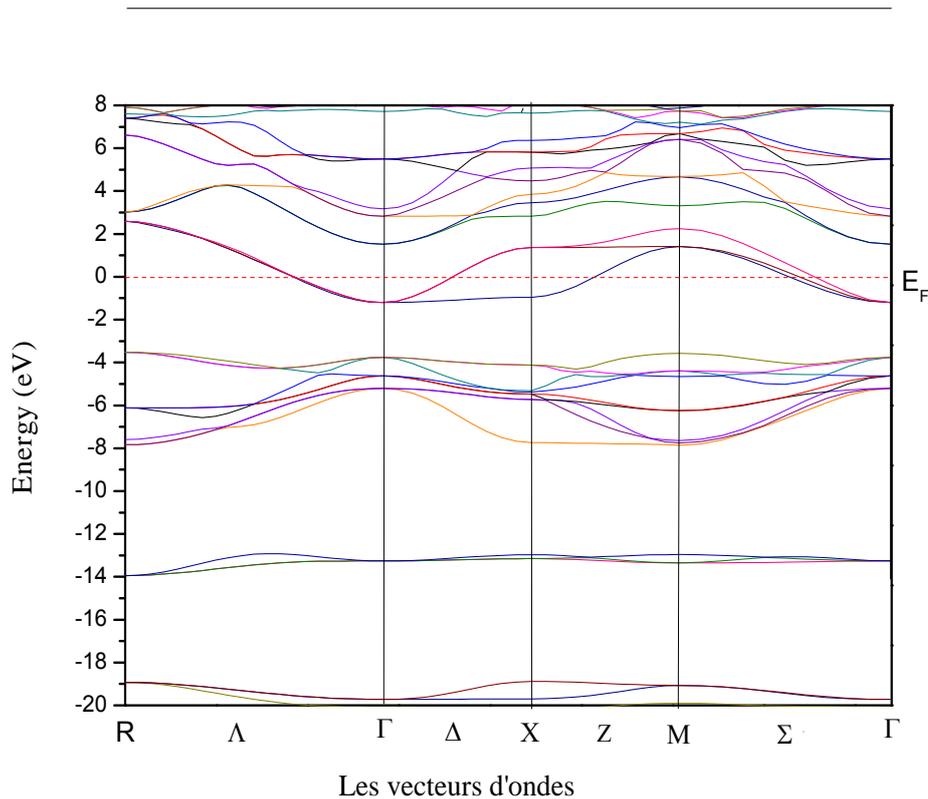
Pour la description de la structure de bande en utilisant la figure de DOS partielle (PDOS) et totale (TDOS) on voit qu'il y a un chevauchement entre la bande de valence et la bande de conduction au voisinage du niveau de fermi, provient des états Nb-d avec une faible contribution des états O-2p et les états Ba-d qui sont dominés a partir de 3eV.

La bande située entre $[-3.35 \leftrightarrow -7.7]$, c'est le bas de la bande de valence, elle est dominée par les états O-2p qui chevauche avec les états Nb-d et une faible contribution de Nb-p.

Le pic intense des états Ba-p situent entre $[-13.7 \leftrightarrow -12.8]$.

Les bandes inférieures situées entre $[-20 \leftrightarrow -18.5]$ sont principalement constituées des états O-2s avec une faible contribution des états Nb-p.

De manière générale, la densité d'état total de BaNbO₃ a une valeur finie au niveau de Fermi ce qui est confirmé par la structure de bande, cela implique que notre matériau a un caractère métallique. La comparaison avec les travaux de la référence [8] et la référence [19] nous montrent qu'il y a une similitude topologique dans la structure de bande et la densité d'état.



La figure (III.7) : Structure de bandes du la pérovskite cubique BaNbO₃.

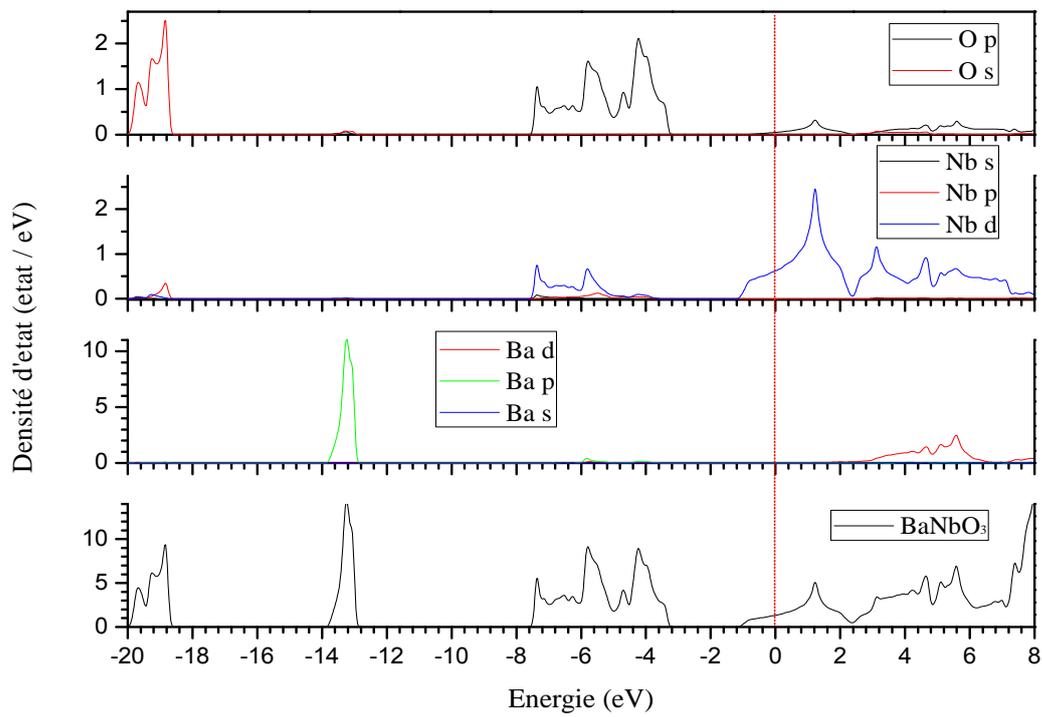


Figure (III.8): Densités d'états totale et partielles (DOS) du pérovskite cubique BaNbO₃

Références bibliographiques :

- [1] P. Blaha, K. Schwarz, G.K.H. Madsen, D. Kvasnicka, and J. Luitz, WIEN2k, An Augmented Plane Wave plus Local Orbitals Program for Calculating Crystal properties, Vienna.
- [2] J.P. Perdew, K. Burke, and M. Ernzerhof, Phys. Rev. Lett. 77, 3865 (1996).
- [3] J.P. Perdew, L.A. Constantin, E. Sagvolden and K. Burke, Phys. Rev. Lett. 97, 223002 (2006).
- [4] U. Van Barth, L. Hedin, J. Phy. C5, 1629 (1972).
- [5] J. F. Marucco, M.Ocio, A. Forget, and D. Colson, J.Alloys Compd .264, 454(1997)
- [6] F. D. Murnaghan, The Compressibility of Media under extreme Pressures in Proceeding of the National Academy of Sciences, Vol 30: 244-247, 1944 and Boltzmann, Springer Verlag, Berlin, (1969).
- [7] M. T. Casais, J. a, Alonso, I. Rasines, and M. a. Hidalgo, Mater. Res.Bull.30, 201-208 (1995).
- [8] N. ILES, a. Kellou, k. Dress khoudja, B. Amrani, F. Lemoigno, D. Bourbie, and H. Aourag, Comput. Mater .Sci .39, 896- 902 (2007).
- [9] Aynure Kiliçarslan, Ece BAL, Mustafa Dirac, Bahadır Salmankurt and Sitki Duman. AIP Conf. Proc. 1722.220012-1-220012-4; doi:10.1063/1.4944244
- [10] Morteza Jamal, Ali H, Reshak, tetra-elastic <http://www.Wien2K.at/reg.user/unsupported>
- [11] R. Hill, The elastic behavior of a crystalline aggregate, Proc. Phys. Soc. London 65 (1952) 349-354.
- [12] W. Voigt, over the relationship between the two elasticity constants of isotropic bodies, Ann. Phys. 38 (1889) 573-587.
- [13] A. Reuss, Z. Angew, Computation of the yield point of mixed crystals due to hiring for single crystals, Math. Phys. 9 (1929) 49-58.
- [14] S. F. Pugh, Philos. Mag. 45, (1954) 823–843. 9 (1929) 49-58.
- [15] J. Haines, J.M. Leger, G. Bocquillon, Annual Review of Materials Research 31 (2001) 1–23.
- [16] G. J. Ackland, Rep. Prog. Phys. 64483, (2001).
- [17] L.D. Landau, E.M.Lifshitz, Theory of Elasticity, 3rd English ed. Pergamon Press, Oxford, 1986; Nauka, Moscow, 1987).
- [18] Blöchl PE, Jepsen O. ET Andersen OK 1994, Phys. Rev B 49, 16223.
- [19] MaameiAicha, physique University Oran (2010/2011).

Conclusion

- ❖ Dans ce travail, nous avons calculé les propriétés structurales, élastiques, électroniques, du composé BaNbO_3 , en utilisant la méthode des ondes planes linéairement augmentées avec potentiel complet (FP-LAPW) dans le cadre de la théorie fonctionnelle de la densité (DFT), en traitant l'énergie d'échange et de corrélation par les approximations (GGA-PPE, GGA-PPEsol et LDA dans les propriétés structural et pour les propriétés élastique et électronique on a utilisé l'approximation GGA-PPEsol.
- ❖ La valeur de paramètre de réseau calculer par l'approximation GGA-PPEsol est en accord avec l'expérience par contre LDA sous estime le paramètre et GGA-PPE le sur-estime.
- ❖ Nos valeurs calculées des constantes élastiques de BaNbO_3 sont dans l'ordre $C_{11} > C_{12} > C_{44}$, est satisfaite la condition de stabilités mécanique.
- ❖ Suivant les valeurs du rapport B/G, le coefficient de Poisson (ν), le coefficient d'anisotropie A et la pression de Cauchy, notre matériau est ductile, anisotrope et de caractère métallique.
- ❖ Le matériau est un bon conducteur.

Résumé:

Dans notre travail:

Nous avons étudié les propriétés structurales, élastiques, et électroniques de composé (BaNbO_3) on utilise la méthode des Ondes Planes Linéairement Augmentées avec le Potentiel complet (FP-LAPW) dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT). Le calcul a été effectué en utilisant les approximations (GGA-PPE, GGA-PPEsol et LDA) intégrée dans le code WIEN2K pour le potentiel d'échange-corrélation. Les résultats obtenu sont raisonnables et se comparent bien avec les données expérimentales et d'autres calculs.

Abstract:

In our work:

In this study, we have calculated the structural, elastic and electronic properties of (BaNbO_3) using the Full-potential Linearized Augmented Plane Wave (FP-LAPW) method within the Theory of density functional Theory (DFT). The Calculation was performed using the Generalized gradient approximation (GGA-PPE, GGA-PPEsol and LDA) included in the WIEN2K code for the exchange ecorrelation potential. The résulte are reasonable and compared well with experimental data and other Works.

ملخص

باستخدام موجه الطائرة الخطية (BaNbO_3) لقد قمنا بدراسة الخصائص التركيبية و المرنة والإلكترونية للمركب تم إجراء الحساب باستخدام (DFT) في إطار نظرية الكثافة الوظيفية (FP-LAPW) المعززة مع طريقة الجهد الكامل لإمكانات الارتباط المتبادل. WIEN2K المتكامل في رمز (GGA-PPE و GGA-PPEsol و LDA) التقريب النتائج التي تم الحصول عليها معقولة ومقارنة بشكل جيد مع البيانات التجريبية والحسابات الأخرى.