

République Algérienne Démocratique et Populaire
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique

UNIVERSITE Dr. TAHAR MOULAY SAIDA
FACULTE DES SCIENCES ET DE LA TECHNOLOGIE
DEPARTEMENT DE PHYSIQUE



MEMOIRE

Présenté en vue de l'obtention du diplôme de

MASTER

Spécialité : **PHYSIQUE**

Option : **Matière Condensée**

Par

Bekki Belmorsli

Sur le thème

Etude des propriétés structurales, élastiques
et électroniques du **MgO** par la méthode FP –LAPW

Soutenu le **02 /07/2013** devant le jury composé de

M. Kadda	AMARA	Maître de Conférences	B (Université de Saïda)	Président
M. Abdelkader	BOUDALI	Maître de Conférences	B (Université de Saïda)	Rapporteur
M. Ahmed	DJEDID	Maître de Conférences	A (Université de Saïda)	Examineur
M. Mostefa	ZEMOULI	Maître Assistant	B (Université de Saïda)	Examineur

Année Universitaire 2012 - 2013

Résumé

Les propriétés structural ,électroniques et élastiques de MgO sont calculés par la méthode des ondes planes linéairement augmentées (FP-LAPW), basés dans le formalisme de la théorie de la fonctionnel de la densité la DFT, implanté dans le code Wien2K , le potentiel d'échange et de corrélation est traité par l'approximation du gradient généralisé (GGA). Nos résultats obtenus sont en bon accord avec l'expérience de même qu'avec d'autres calculs.

Mots clés: DFT, FP-LAPW, GGA, structure électronique.

Abstract

The structural, electronic and elastic properties of MgO are calculated by the method of plane waves linearly increased (FP-LAPW) based on the formalism of the theory of density functional DFT, implemented in the WIEN2k code, the potential exchange and correlation is treated by the generalized gradient approximation (GGA). Our results are in good agreement with experiment and with other calculations.

Key words: DFT, FP-LAPW, GGA, electronic structure.

لقد قمنا بحساب الخصائص البنيوية , الإلكترونية و المرورية لمركب MgO بطريقة الموجات المستوية المتزايدة خطيا (FP-LAPW) نظرية الكثافة الوظيفية (DFT) Wien2K , ويتم التعامل دل والترابط بواسطة تقريب التدرج (GGA). حصلنا عليها جد متوافقة مع النتائج التجريبية نتائج نظرية .

: DFT , FP-LAPW , GGA , البنية الإلكترونية.

Dédicace

Je dédie ce mémoire:

* *A mes très chers parents surtout **ma mère**.*

* *A **mon épouse** et mes
enfants « **Rania, Ouissam, Mounir et Anes** » .*

* *A mes frères et mes sœurs.*

* *A tous mes amis.*

Remerciements

Avant de décrire ce travail de recherche que j'ai effectué au Laboratoire d'Etudes Physico-Chimiques de l'Université Tahar Moulay de Saïda., je tiens à exprimer mes remerciements à un certain nombre des personnes.

*Mes remerciements vont tout d'abord à mon encadreur, Mr le docteur **M. BOUDALI Abdelkader**, qu'il trouve en ces quelques mots toutes mes reconnaissances et mon gratitude, pour son assistance, ses conseils et sa compréhension pour sa disponibilité et son sollicitude au long de ce travail, où j'ai eu beaucoup de doute et d'incertitude. Je salue son esprit critique et encouragements qui m'ont permis de mener ce travail à terme.*

*Je remercie vivement le professeur **Mr KADDA Amara**, pour m'avoir fait l'honneur de présider le jury. Je le remercie également pour ses discussions utiles et fructueuses, et ses conseils précieux. J'adresse aussi mes remerciements aux professeurs **Mr ZEMOULI Mustapha** et **Mr DJEDID Ahmed** pour avoir bien voulu faire partis du jury, qu'ils trouvent ici l'expression de mon profond respect. J'exprime mes très grands remerciements à tous mes enseignants qui m'ont encadré durant « promotion 2011- 2013 de master » à savoir :*

**Pr A. Djaafri, Pr A. Rachedi, Pr T.Djaafri , Pr A .Abada, Pr F. Khalifaoui
Pr F. Saadaoui.**

*Je tiens à remercier mes camarades de promotion pour les nombreuses discussions, et l'ensemble des enseignants qui ont assuré notre formation tout au long de mes années d'étude. Ainsi, mes amis qui m'ont aidé à surmonter les moments difficiles particulièrement **A. Aidouni , M .Benatia, F .Labani, H.Benkkabouya, O.Saadli,***

Enfin, je dédie ce travail à toute ma famille, surtout ma mère pour l'affection qu'elle m'a toujours portée et le réconfort moral que j'ai toujours trouvé auprès d'eux à tout moment, et mes collègues et mes amis.

Belmorsli. Bekki

∇^2
 ∇
 ρ
 ρ
 ρ_{fond}
 ρ_{fou}
 $\vec{\nabla}$

Harmonique sphérique.

Densité électronique d'un système.

Densité électronique de l'état fondamental.

Opérateur gradient :

Opérateur Laplacien :

Quelques constantes :

h

Constante de Planck : $6,626\ 18(4) \cdot 10^{-34}$ J.S ($\hbar = \frac{h}{2\pi}$)

m

Masse d'électron : $9,109\ 53(5) \cdot 10^{-31}$ kg

e

Charge élémentaire : $1,602\ 189\ (5) \cdot 10^{-19}$ Coulomb

a₀

Rayon de Bohr : $0,529\ 177\ 1(5) \cdot 10^{-10}$ m

c

Vitesse de la lumière dans le vide : $2,997\ 927\ 58(1)$ c m.s⁻¹

Indices et exposants :

a

Paramètre de maille élémentaire.

m

Masse des électrons.

M

Masse des noyaux.

n

Relatif aux noyaux.

fond

Relatif à l'état fondamental.

MT

Muffin-Tin.

F

Relatif à un vecteur d'onde ou une énergie de Fermi.

H.K

Relatif à la théorie de Hohenberg et Kohn.

K.S

Relatif à la théorie de Kohn et Sham.

DFT

Théorie de la fonctionnelle de la densité.

LDA

Approximation de la densité local.

GGA

Approximation du gradient généralisé.

APW

Ondes planes augmentées.

LAPW

Ondes planes augmentées linéarisations.

FP-LAPW

Ondes planes augmentées linéarisations à potentiel total.

LAPW+lo

Ondes planes augmentées linéarisations en orbitales locales.

APW+lo

Ondes planes augmentées en orbitales locales.

P.P

Relatif à une méthode pseudo-potentielle.

Liste des figures

Figure	Titre	Page
Figure I.1	<i>Interdépendance des équations de Kohn-Sham.....</i>	<i>11</i>
Figure I.2	<i>Le schéma du calcul self consistant de la fonctionnelle de densité.....</i>	<i>16</i>
Figure II.1	<i>Représentation de potentiel Muffin-Tin «MT».....</i>	<i>20</i>
Figure II.2	<i>L'organigramme des programmes du code wien2k</i>	<i>29</i>
Figure III-1	<i>Représentations de la Structure NaCl de MgO</i>	<i>35</i>
Figure III.2	<i>Variation de l'énergie en fonction du volume.....</i>	<i>35</i>
Figure III.3	<i>Structure de bandes de MgO (RS) obtenue par la GGA.....</i>	<i>38</i>
Figure III.4	<i>Structure de bandes de MgO (RS) obtenue par la LSDA.....</i>	<i>38</i>
Figure III-5	<i>Densité d'état partiel et local de O dans MgO.....</i>	<i>40</i>
Figure III-6	<i>Densité d'état partiel et local de Mg dans MgO.....</i>	<i>41</i>
Figure III-7	<i>Densité d'états locaux et totaux.....</i>	<i>41</i>
Figure III-7-a	<i>Densité d'états totale de MgO calculée par la LDA.....</i>	<i>42</i>

Liste des Tableaux

Tableau	Titre	Page
Tableau III.1	Rassemble les différents paramètres de notre matériau MgO.....	34
Tableau III.2	Les propriétés structurales du MgO (RS) à l'équilibre a_0 constante du réseau en Å, B_0 module de compression en Gpa et B'_0 dérivée.....	36
Tableau III.3	Quelques résultats de la structure de bandes obtenue par la GGA.....	39
Tableau III.4	Résultats tirés du DOS de MgO.....	43
Tableau III.5	La comparaison des différentes valeurs expérimentales: C_{11} , C_{12} et C_{44} constantes élastique(GPa) ; A : facteur d'anisotropie élastique ; B_0 : module de compression.	46

Table des matières

<i>Résumé</i>	viii
<i>Remerciements</i>	viii
<i>Liste des abréviations</i>	viii
<i>Liste des figures</i>	viii
<i>Liste des tableaux</i>	viii
<i>Table des matières</i>	viii

Introduction générale	1
------------------------------	----------

Chapitre I Théorie de la fonctionnelle de densité DFT

I.1. Introduction	3
I.2. Approches ab-initio	3
I.2.1. Equation de Schrödinger	3
I.2.2. Approximation de Born-Oppenheimer	4
I.2.3. Approximation Hartree (des électrons libres)	5
I.2.4. Théorèmes de Hohenberg-Kohn.....	7
I.2.5. Les équations de Kohn-Sham	8
I.2.6. Traitement de terme d'échange et corrélation	11
I.2.6.a. Approximation de la densité locale (LDA)	11
I.2.6.b. Approximation du gradient généralisé (GGA)	13
I.2.7. Résolution des équations de Kohn-Sham	14
Références bibliographiques.....	17

Chapitre II **La méthode des ondes planes linéairement augmentées (FP-LAPW)**

II.1. La méthode des ondes planes linéairement augmentées (FP-LAPW).....	19
II.1.a. La méthode des ondes planes augmentées (APW)	19
II.1.b. Principe de La méthode LAPW	22
II.2. Le rôle de la linéarisation	23
II.3. Développement en orbitales locales	24
II.3.1. La méthode LAPW+lo	25
II.3.2. La méthode APW+lo	25
II.4. Le concept de la méthode FP-LAPW	26
II.5. Le code Wien2k	27
II.6.- Découlement du programme.....	29
Références bibliographiques.....	30

Chapitre III **Résultats et discussions**

III.1. <i>Détails et méthodes de travail</i>	33
III.2. Propriétés structurales.....	34
III.3. Propriétés électroniques.....	36
III.3.a. Les structures de bandes.....	37
III.3.b. Les densités d'états.....	39
III.4. Propriétés élastiques.....	43
Références bibliographiques.....	47

Conclusion Générale

Conclusion générale.....	48
--------------------------	----

Introduction générale

Introduction générale

La physique des matériaux joue un rôle de plus en plus important dans les applications technologiques, et ce rôle ne fera que progresser dans beaucoup de domaines.

La compréhension des propriétés électroniques et structurales des métaux, alliages et semiconducteurs repose sur des interprétations cohérentes d'expériences variées. La cohérence de ces interprétations se fonde en dernier ressort sur une représentation correcte de la structure électronique de ces matériaux, dont le cadre général est fourni par la théorie des bandes.

Le MgO, du point de vue technologique, est un matériau très important avec plusieurs applications dans la recherche expérimentale, son intérêt est due grâce à sa structure électronique.

Les techniques de calcul de la structure électronique mises au point au cours des dernières décennies sont nombreuses, et en particulier, les méthodes ab-initio qui sont devenues aujourd'hui un outil de base pour le calcul des propriétés électroniques et structurales des systèmes les plus complexes. Elles sont aussi un outil de choix pour la prédiction de nouveaux matériaux, et elles ont parfois pu remplacer des expériences très coûteuses ou même irréalisables en laboratoire.

Les études ab-initio menées sur l'ensemble des matériaux existants sont nombreuses, et ont donné des résultats fiables en les comparant avec les mesures expérimentales. Parmi ces méthodes ab-initio, la méthode des ondes planes augmentées linéarisées (FP-LAPW) est l'une des plus précises, actuellement, pour le calcul de la structure électronique des solides dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT). Elle est semblable à la méthode APW avec tous les avantages de la méthode OPW pour traiter les semiconducteurs. Ainsi, la rapidité de calcul de la méthode FP-LAPW est impressionnante par rapport aux autres méthodes de premier principe.

Le code WIEN2k exécute les calculs de la structure électronique des solides en utilisant la théorie de la fonctionnelle de densité (DFT), la méthode (FP-LAPW). (Full-potential Linearized Augmented Plane Wave) des ondes planes linéairement augmentées avec un potentiel total et l'approximation de la densité de spin local (LSDA) ou la version améliorée de l'approximation du gradient généralisé (GGA).

Ce mémoire a pour but de contribuer à la détermination des propriétés structurales et électroniques des monoxydes métalliques en particulier, la périclase (MgO) de la famille des semiconducteurs en utilisant la méthode des ondes planes augmentées linéarisées (FP-LAPW).

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

Dans le premier chapitre, nous rappelons la théorie de la fonctionnelle de densité et sa contribution à l'étude des propriétés des matériaux.

Dans le second, nous abordons la méthode linéaire des ondes planes augmentées (FP-LAPW) qui est utilisée dans ce travail avec une petite description du code Wien2k.

Enfin, dans le dernier chapitre, nous présentons et discutons les résultats de nos calculs concernant les propriétés structurales, électroniques et élastiques respectivement. On a terminé ce travail par une conclusion concernant la méthode et le matériau.

Chapitre

1

**Théorie de la fonctionnelle
de densité DFT**

I.1. Introduction

La physique de la matière condensée et la science des matériaux sont concernées fondamentalement par la compréhension et l'exploitation des propriétés des systèmes d'électrons et de noyaux atomiques interagissant. Ceci est bien connu depuis le développement de la mécanique quantique. Avec ceci vient la reconnaissance qu'au moins presque toutes les propriétés des matériaux peuvent être étudiées par des outils de calcul convenable pour résoudre ce problème particulier de la mécanique quantique. Malheureusement, les électrons et les noyaux qui composent les matériaux constituent un système à plusieurs corps fortement interagissant et ceci rend la résolution de l'équation de *Schrödinger* extrêmement difficile, et comme l'a déclaré *Dirac* (en 1929) [1] le progrès dépend du développement des techniques approximées suffisamment précises. Ainsi le développement de la théorie de la fonctionnelle de densité (DFT) avec l'approximation de la densité locale (LDA) et l'approximation du gradient généralisé (GGA) ont joué un rôle important dans la physique de la matière condensée.

I.2. Approches ab-initio

I.2.1. Equation de Schrödinger

Les solides sont constitués par une association de particules élémentaires : Les ions et les électrons. Le problème théorique fondamental de la physique des solides est de comprendre l'organisation intime de ces particules à l'origine de leurs propriétés. Toute l'information que l'on peut obtenir sur un système composé de N ions et n électrons, est contenue dans la fonction d'onde Ψ du système ; elle est une fonction de coordonnées des noyaux et des électrons, obtenue par la mécanique quantique dont la base est résolvant l'équation de *Schrödinger* indépendante du temps qui s'écrit sous la forme:

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

Où : E est l'énergie totale du système, sa fonction d'onde et H est l'opérateur hamiltonienne.

Le problème général peut être posé sous la forme d'une équation du mouvement de toutes les particules présentes dans le cristal. L'hamiltonien exact du cristal (non relativiste)

résulte de la présence des forces électrostatiques d'interaction : Répulsion ou attraction suivant la charge des particules (ions, électrons) [2].

$$H_{total} = T_e + T_n + V_{e-e} + V_{e-n} + V_{n-n} \quad (I.2)$$

Où :

$$T_e = - \sum_i^N \frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 : \text{L'énergie cinétique des électrons.}$$

$$T_n = - \sum_I^A \frac{\hbar^2}{2M} \nabla_I^2 : \text{L'énergie cinétique des noyaux.}$$

$$V_{n-n} = + \frac{1}{2} \sum_{I < J} \frac{Z_I Z_J e^2}{|\vec{R}_I - \vec{R}_J|} : \text{L'énergie potentielle d'interaction entre les noyaux.}$$

$$V_{e-n} = - \sum_{i,I} \frac{Z_I e^2}{|\vec{r}_i - \vec{R}_I|} : \text{L'énergie potentielle d'attraction noyaux-électrons,}$$

$$V_{e-e} = + \frac{1}{2} \sum_{i < j} \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} : \text{L'énergie potentielle de répulsion entre les électrons.}$$

Donc on peut écrire l'équation de Schrödinger sous la forme suivante :

$$H\Psi = \left[- \sum_i^N \frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 - \sum_I^A \frac{\hbar^2}{2M} \nabla_I^2 - \sum_{i,I} \frac{Z_I e^2}{|\vec{r}_i - \vec{R}_I|} + \frac{1}{2} \sum_{i < j} \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} + \frac{1}{2} \sum_{I < J} \frac{Z_I Z_J e^2}{|\vec{R}_I - \vec{R}_J|} \right] \Psi = E\Psi \quad (I.3)$$

La solution de l'équation (I.3) conduit à la résolution d'un problème à N corps qui n'est accessible qu'au prix de certaines approximations. Ces dernières doivent refléter une certaine réalité physique.

I.2.2. Approximation de Born-Oppenheimer

Suivant *Born-Oppenheimer* [3], si de négliger le mouvement des noyaux par rapport à celui des électrons. Elle est justifiée par le fait que la masse des noyaux est plus de trois ordres de grandeur supérieure à celle des électrons. Alors les électrons se déplacent donc plus rapidement que les noyaux atomiques. On néglige ainsi l'énergie cinétique T_n des noyaux et l'énergie potentielle noyaux-noyaux V_{n-n} devient une constante qu'on peut choisir comme la nouvelle origine des énergies. L'hamiltonien total [I.2] peut alors être remplacé par l'hamiltonien électronique suivante [3] :

$$H_{total} = T_e + V_{n-e} + V_{e-e} \quad (I.4)$$

L'équation de Schrödinger est donc réécrite de la façon suivante :

$$H_e \Psi_e = E_e \Psi_e \quad (I.5)$$

Avec Ψ_e et E_e : l'état propre et l'énergie propre du système de N_e électrons.

E_{total} : l'énergie totale du système est alors donnée par :

$$E_{total} = E_e + E_{noy} \quad (I.6)$$

Bien que le problème soit grandement simplifié, la résolution exacte de l'équation (I.5) est toujours impossible. Cependant il est possible d'accéder à l'état fondamental du système, l'énergie associée répondant à un principe variationnel. En effet l'état fondamental du système de N_e électrons est par définition l'état qui minimise l'énergie E_e . C'est dans la recherche de minimum d'énergies que les techniques ab-initio vont intervenir.

I.2.3. Approximation Hartree (des électrons libres)

L'approximation de *Hartree* [4] consiste à chercher les fonctions propres de l'hamiltonien H sous la forme approchée :

$$\Psi_{app} = \Psi_1(r_1) \cdot \Psi_2(r_2) \dots \Psi_N(r_N) \quad (I.7)$$

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 V_{e-e} du système électronique est surestimée.
- 🚩 Le principe d'exclusion de *Pauli* n'est pas pris en compte.

Cette seconde conséquence étant plus grave que la première, l'approximation de «*Hartree-Fock*» [5] a été introduite pour prendre en compte le spin des électrons pour la résolution de l'équation de Schrödinger.

L'énergie moyenne électronique est obtenue par minimalisation de l'opérateur hamiltonien par la méthode variationnelle:

$$H = \frac{\langle \Psi | H | \Psi \rangle}{\langle \Psi | \Psi \rangle} \quad (1.8)$$

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

$$[-\nabla^2 + \mathbf{W}(\mathbf{r}) + \mathbf{U}_i(\mathbf{r})] \Psi_i(\mathbf{r}) = E_i \Psi_i(\mathbf{r}) \quad (1.9)$$

Le premier terme potentiel $\mathbf{W}(\mathbf{r})$ d'équation (1.9) est issu directement du 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 second terme potentiel $\mathbf{U}_i(\mathbf{r})$ de l'équation (1.9) appelé potentiel moyen auto-cohérent représente la répulsion coulombienne exercée sur l'électron i par tous les autres électrons $j \neq i$, Chacun étant dans son état Ψ_j :

$$\mathbf{U}_i(\mathbf{r}) = \iiint \frac{q^2 \rho_i(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d^3 \mathbf{r}' \quad (1.10)$$

Où:

$$\rho_i(\mathbf{r}') = \sum_{j \neq i} |\Psi_j(\mathbf{r}')|^2 \quad (1.11)$$

Pour chaque densité électronique au point \mathbf{r}' , il existe N équations de la forme (1.9), toutes différentes et couplées entre elles par les différents potentiels $\mathbf{U}(\mathbf{r})$. 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.

Résoudre l'équation de Schrödinger avec N électrons doit utiliser des méthodes approximatives qui permettent de reproduire le plus exactement les quantités physiques contenant le plus d'informations. La théorie de la fonctionnelle de la densité (*DFT*) offre ainsi des perspectives intéressantes puisque, en principe, elle permet d'obtenir la densité électronique et l'énergie totale du système exactement.

La méthode est basée sur le postulat proposé par *Thomas et Fermi* [6,7] à la fin des années 30. Il stipule que les propriétés électroniques peuvent être décrites en terme de fonctionnelles de la densité électronique définie sur l'espace usuel R^3 .

La densité électronique $\rho(\mathbf{r})$ étant la probabilité de présence un électron dans un volume unitaire en \mathbf{r} . Cette quantité est définie de la façon suivante [8]

$$\rho(\mathbf{r}_1) = N \int_{\text{tout l'espace}} \int_{\text{tout l'espace}} \Psi^*(\mathbf{r}_1 \dots \mathbf{r}_N) \Psi(\mathbf{r}_1 \dots \mathbf{r}_N) d\mathbf{r}_1 \dots d\mathbf{r}_N \quad (I.12)$$

Et

$$N = \int_{\text{tout l'espace}} \rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \quad (I.13)$$

Cette propriété, sur laquelle se base les techniques du calcul DFT, a été démontré par *Pierre Hohenberg et Walter Kohn* (prix Nobel de chimie en 1998).

I.2.4. Théorèmes de Hohenberg et Kohn

Le formalisme de base de la **DFT** est basé sur les théorèmes de **Hohenberg-Kohn** (1964) [9]. Cette approche s'applique pour tout système à plusieurs particules en interaction évoluant dans un potentiel externe. Elle repose sur deux théorèmes :

Théorème 1: Ce théorème montre que la densité électronique $\rho(\mathbf{r})$ est la seule fonction nécessaire pour obtenir toutes les propriétés électroniques d'un système quelconque. En d'autres termes, il existe d'une correspondance biunivoque entre la densité électronique de l'état fondamental $\rho(\mathbf{r})$ et le potentiel externe $V_{ext}(\mathbf{r})$ et donc entre $\rho_{fond}(\mathbf{r})$ et la fonction d'onde de l'état fondamental ψ_{fond} .

$$E[\rho_{fond}] = E_{HK}[\rho_{fond}] + \int V_{e-n}(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r})d\mathbf{r} \quad (I.14)$$

Avec :

$$E_{HK}[\rho_{fond}] = T[\rho] + V[\rho] \quad (I.15)$$

Où : $F_{HK}[\rho_{fond}]$ La fonctionnelle de Hohenberg et Kohn.

$T[\rho]$: L'énergie cinétique.

$V[\rho]$: L'interaction électron-électron.

Nous savons que la densité électronique de l'état fondamental est suffisante pour obtenir toutes les propriétés de cet état mais comment savoir si une densité quelconque est celle de l'état fondamental ? Ceci est l'objet du deuxième théorème de Hohenberg et Kohn.

Théorème2: Ce théorème montre que la fonctionnelle d'énergie $E[\rho]$ est minimum quand une densité électronique quelconque $\rho[r]$ correspond à la densité électronique de l'état fondamental $\rho_{fond}(r)$.

$$E(\rho_{fond}) = \text{Min}E(\rho) \quad (\text{I.16})$$

C'est-à-dire, d'après le premier théorème, une densité électronique d'essai ρ_{test} définit son propre hamiltonien et de même sa propre fonction d'onde d'essai Ψ_{test} . A partir de là, nous pouvons avoir une correspondance entre le principe variationnel dans sa version fonction d'onde et dans sa version densité électronique telle que :

$$\langle \Psi_{test} | H | \Psi_{test} \rangle = E | \rho_{test} | \quad E_{fond} = \langle \Psi_{fond} | H | \Psi_{fond} \rangle \quad (\text{I.17})$$

En résumé : toutes les propriétés d'un système défini par un potentiel externe V_{ext} peuvent être déterminées à partir de la densité électronique de l'état fondamental. L'énergie du système $E(r)$ atteint sa valeur minimale si et seulement si la densité électronique est celle de l'état fondamental.

Pendant, il reste un problème de taille à régler, comment réécrire une formulation analytique exacte de la fonctionnelle $F_{HK}[\rho]$ pour un système à N électrons interagissant ?

I.2.5. Les équations de Kohn-Sham

En 1965 *Walter Kohn et Lu Sham* [10] proposent une méthode pratique permettant d'utiliser la théorie de la fonctionnelle de la densité. Tout d'abord ils supposent qu'il existe un système fictif de N électrons indépendants ayant la densité dans son état fondamental $\rho_{fond}(r)$.

L'intérêt vient du fait que les expressions de l'énergie cinétique et de l'énergie potentiel pour ce système fictif sont connues. Puis, ils montrent que pour qu'il en soit ainsi, ces électrons doivent être plongés dans un potentiel extérieur effectif, c'est la première équation de *Kohn-Sham* (K.S)

$V_{eff}[\rho(r)]$:

$$V_{eff}(\vec{r}) = V_{e-n}(\vec{r}) + V_{Hartree}(\vec{r}) + V_{XC}[\rho(\vec{r})] \quad (I.18)$$

Avec $V_{Hartree}$ le potentiel de Hartree qui définie par :

Avec $V_{Hartree}(\vec{r})$ le potentiel de Hartree qui définie par :

$$V_{Hartree}(\vec{r}) = \int \frac{\rho(\vec{r}')}{|\vec{r}-\vec{r}'|} \quad (I.19)$$

Et $V_{XC}[\rho(\vec{r})]$ le potentiel d'échange et corrélation

$$V_{XC}[\rho(\vec{r})] = \frac{\delta E_{xc}[\rho]}{\delta \rho(\vec{r})} \quad (I.20)$$

Dans cette expression (I.20) E_{xc} est l'énergie d'échange-corrélation, qui regroupe tout ce qui n'est pas connu dans le système, à savoir les effets de corrélations dues à la nature quantique des électrons. Ce terme définie par :

$$E_{xc}[\rho] = E_{HK}[\rho] - \frac{e^2}{8\pi\epsilon_0} \int d^3r' \frac{\rho(\vec{r}')}{|\vec{r}-\vec{r}'|} - T_{fond}[\rho] \quad (I.21)$$

T_{0f} est l'énergie cinétique des électrons de *Kohn-Sham* et le second terme le terme électrostatique de Hartree.

Pour calculer la densité électronique ρ_{fond} et l'énergie E du système, ils ont ainsi remplacé le problème de départ :

$$E \begin{cases} H\Psi_j = E_j\Psi_j \\ \rho_{fond}(\vec{r}) = \int d^3r_2 \dots d^3r_n |\Psi_{fond}(\vec{r}, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_n)|^2 \end{cases} \quad (I.22)$$

Par le problème plus simple :

$$E' \begin{cases} H_{KS}\varphi_j(\vec{r}) = \varepsilon_j\varphi_j(\vec{r}) \quad \left\{ \left(\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 + V_{eff} \right) \varphi_j(\vec{r}) = \varepsilon_j\varphi_j(\vec{r}) \right. \\ \rho_{fond}(\vec{r}) = \sum_{j=1}^N |\varphi_j(\vec{r})|^2 \end{cases} \quad (I.23)$$

Le problème E' est plus simple que le problème E car :

- On a résoudre une équation de *Schrödinger* à une seule particule (mono-électronique) utilisant le potentiel V_{eff} qui permet d'obtenir la seconde équation de *Kohn-Sham* à N_e états j .
- On donne l'expression de la densité électronique en fonction des N_e fonctions d'onde j . C'est la troisième équation de *Schrödinger*.

Ces trois équations interdépendantes doivent être résolues de manière auto-cohérente afin de trouver la densité de l'état fondamental (figure I-1). Tous les calculs de type DFT sont basés sur la résolution itérative de ces équations. Notons que pour la DFT, seules l'énergie totale, l'énergie de fermi et la densité électronique ont un sens physique. Les états et les énergies de *Kohn-Sham* ne sont que des intermédiaires de calcul. Néanmoins, ils sont utilisés dans de nombreux travaux scientifiques, pour calculer certaines grandeurs comme les structures de bande.

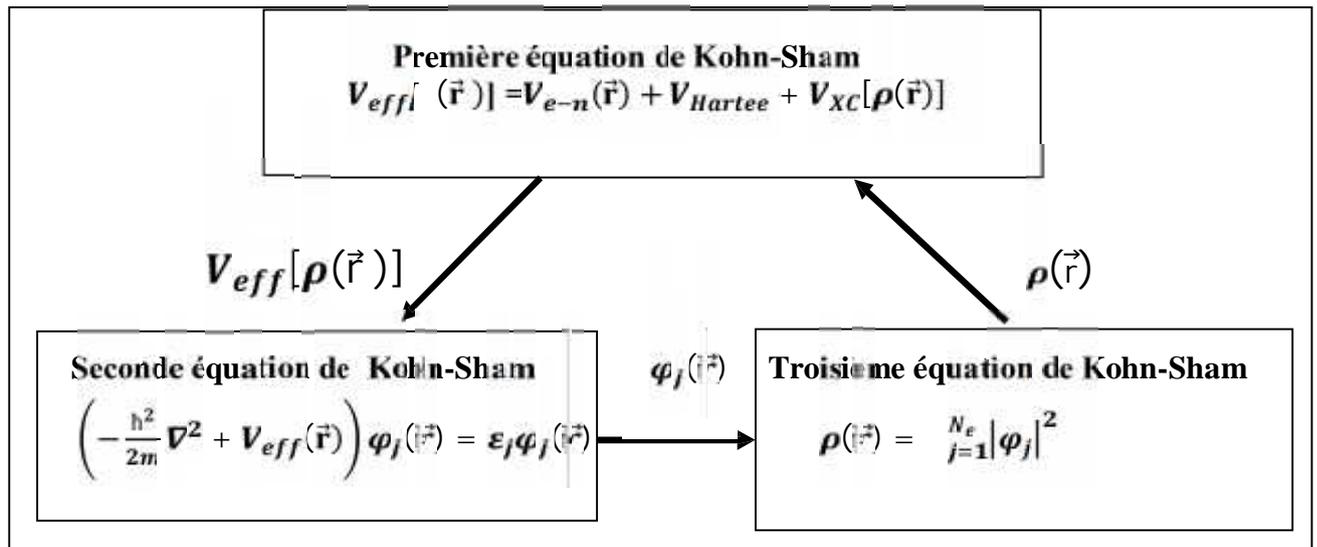


Figure I.1 : Interdépendance des équations de Kohn-Sham

I.2.6 .Traitement de terme d'échange et corrélation :

La théorie de la fonctionnelle de la densité appliquée dans le cadre de l'approche orbitaire de *Kohn-Sham* demeure exacte dans son formalisme. Progressivement, la partie inconnue dans la fonctionnelle $E[\rho]$ a été réduite à une fonctionnelle universelle $E_{HK}[\rho]$ et finalement à une énergie d'échange et corrélation $E_{xc}[\rho]$. A ce stade, il est nécessaire d'approcher l'expression de cette fonctionnelle d'échange et corrélation qui repose sur un certain nombre d'approximations

I.2.6.a. Approximation de la densité locale (LDA) :

L'approximation de la densité locale ou LDA [11] considère le potentiel d'échange et corrélation comme une quantité locale, définie en un point r , dépendant faiblement des variations de la densité autour de ce point r [12 ,13]. Ainsi, en un point r auquel correspond une densité $\rho(r)$, il sera associé un potentiel d'échange et corrélation comparable à celui d'un gaz homogène d'électrons de même densité $\rho(r)$. L'énergie d'échange et corrélation $E_{xc}^{LDA}[\rho]$ s'exprime alors de la manière suivante :

$$E_{xc}^{LDA}[\rho] = \int \rho(r)\varepsilon_{xc}[\rho(r)]d\vec{r} \quad (I.24)$$

Où : ϵ_{xc} représente l'énergie d'échange et corrélation pour une particule d'un gaz homogène d'électrons de densité ρ . Elle peut être considérée comme la somme d'une contribution d'échange et corrélation :

$$E_{xc} = \epsilon_x(\rho) + \epsilon_c(\rho) \quad (I.25)$$

Le terme d'échange $\epsilon_x(\rho)$, appelé échange de *Dirac* [14], est connu exactement par la relation suivante :

$$E_{xc} = -\frac{3}{4} \left(\frac{3}{\pi} \rho \right)^{\frac{3}{4}} \quad (I.26)$$

La partie corrélation $\epsilon_c(\rho)$ ne peut être exprimée de manière exacte. L'approximation de ce terme est basée sur l'interpolation de résultats de calculs Monte-Carlo quantique de *Ceperley* et *Alder* (1980) [15]. Aujourd'hui, il existe dans la littérature des paramétrisations, numériques ou analytiques de $\epsilon_c(\rho)$ comme celle de *Hedin* et *Lundqvist* (1971) [16] ou *Perdew* et al [17].

En utilisant la LDA (I.24) pour une molécule ou un solide on suppose implicitement que l'on peut obtenir l'énergie d'échange-corrélation pour un système inhomogène en considérant le gaz d'électrons comme homogène dans des portions infinitésimales de celui-ci. On peut alors appliquer localement à ces régions les résultats du gaz homogène et la sommation de ces contributions individuelles $\rho(r)\epsilon_{xc}(\rho) dr$ donne une valeur approchée de l'échange-corrélation du système inhomogène.

Il va de soi que la validité de LDA suppose des systèmes où la densité électronique ne varie pas trop rapidement. L'efficacité de cette approximation est apparue à partir des années 1977 avec les travaux de *Zunger* et *Freeman* [18,19], ainsi que ceux de *Moruzzi* et al (1978) [20].

Enfin, notons qu'un précurseur de la LDA a été introduit par *Slater* en 1951 [21] où il proposa la méthode X_α comme une simplification de la méthode Hartree-Fock. Cette simplification aboutit à l'équation suivante :

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla^2 + V_{e-n}(\vec{r}) + V_{\text{Hartree}}(\vec{r}) + V_{x\alpha}^{\text{LDA}}(\vec{r}) \right) \varphi_j(\vec{r}) = \varepsilon_j \varphi_j(\vec{r}) \quad (1.27)$$

Avec le potentiel local $V_{x\alpha}$:

$$V_{x\alpha}(\rho) = -\frac{3}{4} \alpha \left(\frac{3}{\pi} \rho(\vec{r}) \right)^{\frac{1}{3}} \quad (1.28)$$

Dans l'équation (1.28), α désigne un paramètre qui a été initialement pris comme étant égal à 1. Par la suite il a été évalué pour tous les atomes neutres par Schwarz [22]. Il faut aussi noter que *Kohn* et *Sham* ont réalisé que l'équation X était équivalente à la LDA, si la corrélation était ignorée et si en plus $\alpha = 2/3$. La méthode X peut donc être considérée comme un formalisme de fonctionnelle de densité, qui néglige la corrélation et dont l'énergie est donnée par:

$$E_x^{\text{LDA}}[\rho] = -\frac{9}{8} \alpha \left[\frac{3}{4} \right]^{\frac{1}{3}} \int \rho(\vec{r})^{\frac{1}{3}} d\vec{r} \quad (1.29)$$

I.2.6.b. Approximation du gradient généralisé (GGA)

La plus grande source d'erreur de la LDA provient de l'énergie d'échange qui est souvent sous-estimée tandis que l'énergie de corrélation est souvent surestimée même si, en valeur absolue, sa contribution à l'énergie totale est plus petite. Ces deux erreurs ont tendance à s'annuler. Pour améliorer la précision des calculs DFT, nous avons besoin de meilleures approximations pour la fonctionnelle d'échange-corrélation. Certains auteurs ont eu l'idée de définir une fonctionnelle de la densité qu'ils ont associée à ses dérivées propres dans le but de prendre en compte l'inhomogénéité du système. Dans un premier temps, la LDA fut traitée comme le premier terme d'un développement en série de *Taylor* :

$$E_{xc}^{\text{GAE}}[\rho] = \varepsilon_{xc}^{\text{GAE}}(\rho(\vec{r})) \rho(\vec{r}) d\vec{r} + C_{xc}(\rho(\vec{r})) \frac{|\nabla \rho(\vec{r})|}{\rho^{3/4}(\vec{r})} d\vec{r} + \dots \quad (1.30)$$

Cette forme de fonctionnelle est l'approximation du gradient (GEA ou *Gradient Expansion Approximation* en anglais). Malheureusement, ceci donne de plus mauvais résultats que la LDA. En effet, le trou d'échange-corrélation ne satisfait plus les conditions qui assuraient à la LDA un certain sens physique. Afin de corriger ces problèmes, la fonctionnelle ci-dessus a été modifiée pour la forcer à respecter les principales conditions aux limites. Nous obtenons alors l'approximation du gradient généralisé (GGA ou *Generalized Gradient Approximation* en anglais) à l'origine du succès de la DFT :

$$E_{xc}^{GGA}[\rho; \nabla\rho] = \int \varepsilon_{xc}^{GGA}(\rho(\mathbf{r}), \nabla\rho(\mathbf{r})) d\mathbf{r} \quad (\text{I.31})$$

Souvent les contributions pour l'échange et la corrélation sont développées séparément :

$$E_{xc}^{GGA}[\rho; \nabla\rho] = \varepsilon_x^{GGA}(\rho, \nabla\rho) + \varepsilon_c^{GGA}(\rho, \nabla\rho) \quad (\text{I.32})$$

Le problème majeur de la LDA provenant de l'échange, une attention toute particulière fut portée sur le développement de cette partie :

$$\varepsilon_c^{GGA}(\rho, \nabla\rho) = \varepsilon_x^{LDA} + \int F(s(\mathbf{r})) \rho^{3/4}(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \quad (\text{I.33})$$

Où F est une fonction du gradient de densité réduite (sans dimension) :

$$s(\mathbf{r}) = \frac{|\nabla^{-1} \rho(\mathbf{r})|}{\rho^{3/4}(\mathbf{r})} \quad (\text{I.34})$$

En revanche, il existe plusieurs façons d'inclure le gradient de la densité [23, 24]. Dans ce travail, on a systématiquement préféré la formulation de *Perdew, Burke et Ernzerhof (PBE)* [25] de la construction est transparente et libre de paramètres.

I.2.7. Résolution des équations de Kohn-Sham:

La résolution des équations de Kohn-Sham (I-23) nécessite le choix d'une base pour les fonctions d'onde que l'on peut prendre comme une combinaison linéaire d'orbitales appelées orbitales de Kohn-Sham écrites sous forme:

$$\Psi_j(\vec{r}) = \sum_{\alpha} C_{j\alpha} \varphi_{\alpha} \quad (\text{I.35})$$

Où: les $\varphi_{\alpha}(\vec{r})$ sont les fonctions de base et les $C_{j\alpha}$ sont les fonctions de l'expansion.

Puisque l'énergie totale est variationnelle dans la DFT, la solution auto-cohérente des équations de *KS* revient à déterminer les C_j pour les orbitales occupées qui minimisent l'énergie totale. La résolution des équations de *KS* pour les points de symétrie dans la première zone de *Brillouin* permet de simplifier les calculs. Cette résolution se fait d'une manière itérative en utilisant un cycle d'itération auto-cohérent illustré par l'organigramme de la figure (I.2). On commence par injecter la densité de charge initiale ρ_{in} pour diagonaliser l'équation séculaire:

$$(\mathbf{H} - \epsilon_j \mathbf{S}) \mathbf{C}_j = \mathbf{0} \quad (\text{I.36})$$

Avec : \mathbf{H} représente la matrice hamiltonienne et \mathbf{S} la matrice de recouvrement.

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

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

$$\rho_{in}^{j+1} = (1 - \alpha) \rho_{in}^j + \alpha \rho_{out}^j \quad (\text{I.37})$$

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

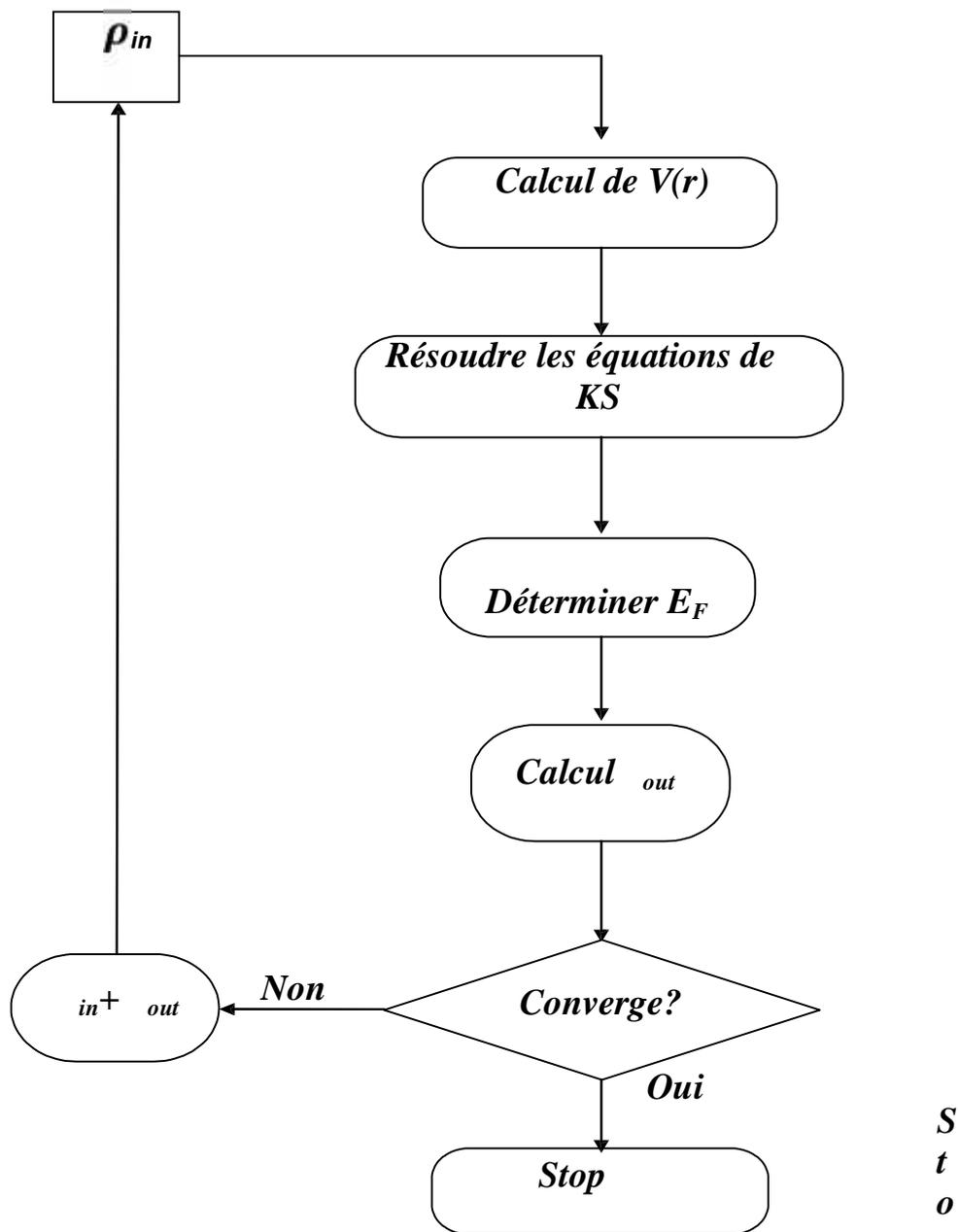


Figure I.2 : Le schéma du calcul self consistant de la fonctionnelle de densité.

Références bibliographiques:

- [1] P. A. M. Dirac, Proc. Roy. Soc (London) **123**, 714, (1929).
- [2] E. Schrödinger, Ann.phys.,**79**, 489, (1926); E.Schrodinger, Ann.Phys.,**79**, 361,(1926).
- [3] M. Born, R. Oppenheimer, Ann. Physik., **84**, 457, (1927).
- [4] D. R. Hartree, Proc. Combridge Philos. Soc. **24**, 89, (1928).
- [5] V. Fock, Z. Phys. **61**, 126(1930).
- [6] L. H. Thomas, The calculation of atomic fields, Proc. Cambridge Phil. Soc., **23**, 542, (1927).
- [7] E. Fermi, Un metodo satatistico per la determinazione di alcune priorieta dell'atome, Rend. Accad. Naz. Lincei, **6**, (1927) 602.
- [8] R. G. Parr and W. Yang, Density-Functional Theory of Atoms and Molecules (Oxford. Science Publication), (1989)
- [9] P. Hohenberg and W. Kohn, Phys. Rev. **136**, B864, (1964).
- [10] W. Kohn, L. Sham, Phys. Rev, **A1133**, 140, (1965).
- [11] R. M. Dreizler and J. da Provincia, Density Functional Methods in Physics, (Plenum, NewYork), (1985).
- [12] A. D. Becke, Phys. Rev. A **38**, 3098, (1988).
- [13] J. P. Perdew, J. A. Chevary, S. H. Vosko, K. A. Jackson, M. R. Peederson, D. J. Singh and C. Fiolhais, Phys. Rev. B **46**, 6671, (1992)
- [14] P. A. M. Dirac, Proc. Cam. Phil. Soc. **23**, 542, (1927).
- [15] D. M. Ceperley and B. J. Alder, Phys. Rev. Lett. **45**, 566, (1980).
- [16] L. Hedin and B. I. Lundqvist, Explicit local exchange- correlation potential, J. Phys. C **4**, 2064, (1971),
- [17] J. P. Perdew and Wang, Accurate and simple analytic representation of the electron-gaz correlation energy, Phys. Rev. B **45**, 13244, (1992).
- [18] A. Zunger and A. J.freeman, Phys. Rev. B **16**, 2901, (1977).
- [19] A. Zunger and A. J.freeman, Phys. Rev. B **16**, 4716, (1977).
- [20] V. L. Moruzzi, J. F. Janak, and A. R. William, Calculated Electronic Properties of Metal, Pergamon, New York (1978).
- [21] J. C. Slater, Phys. Rev. **81**, 385, (1951).
- [22] C. Fiolhais, F. Nogeria and M. Marque. A premire in Densty Fonctinnele Théorei. Spring, (2003).

[23] J. P. Perdew, Phys. Rev. Lett. **55**, 1665–1668 (1985).

[24] J. P. Perdew, Physica B **1**, 172 (1991).

[25] J. P. Perdew, K. Burke, and M. Ernzerhof, Phys. Rev. Lett. **77**, 3865 (1996).

Chapitre

2

La méthode des ondes planes

linéairement augmentées

FP-LAPW

II.1. La méthode des ondes planes linéairement augmentées (FP-LAPW)

Différentes méthodes de calcul ont été développées, basées sur le formalisme de la DFT. Toutes utilisent le fait qu'il est possible de séparer les états électroniques en deux: les états de cœur, très proches du noyau, fortement liés et les états de valence. Quelque que 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 cœur étant ainsi éliminés. Par conséquent, les méthodes de la DFT sont classées en deux grandes catégories: les méthodes tout électron et les approches dites pseudo-potentiels. De même pour les potentiels, il existe deux grandes classes: les potentiels tout électron 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 décrit 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 linéairement 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.1.a. La méthode des ondes planes augmentées (APW):

Salter expose la méthode APW (*Augmented Plane Wave*) dans son article [1- 3]. En 1937, il introduisit des ondes planes augmentées (APW) [4] comme des fonctions de base pour résoudre les équations de *Kohn et Sham* à un électron.

L'idée de cette méthode (APW) est que la cellule primitive est divisée en deux types de régions:

- ❖ Des sphères «Muffin-Tin» (MT) concentrées autour de tous les emplacements atomiques constitutifs et de rayons R .
- ❖ Une région interstitielle restante.

Au voisinage du noyau atomique, le potentiel et les fonctions d'onde sont de la forme «Muffin-Tin» (MT) présentant une symétrie sphérique à l'intérieur de la sphère MT de rayon R . Entre les atomes, le potentiel et les fonctions d'onde peuvent être considérés

comme étant lisse. En conséquence, les fonctions d'onde du cristal sont développées dans des bases différentes selon la région considérée: solutions radiales de l'équation de Schrödinger à l'intérieur de la sphère MT et ondes planes dans la région interstitielle (Figure. II.1).

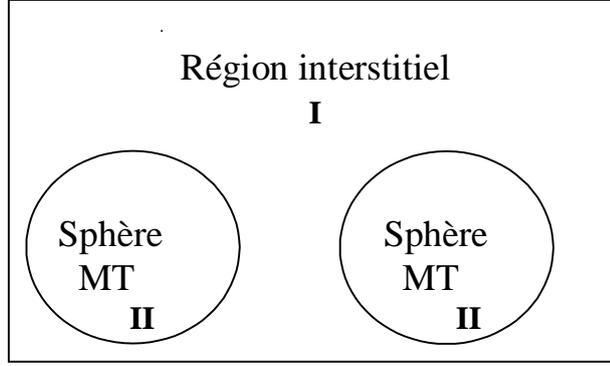


Figure II.1: Représentation de potentiel Muffin-Tin «MT»

Alors la fonction d'onde $\psi(\mathbf{r})$ est la forme:

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

Où : R représente le rayon de la sphère MT et Ω le volume de la cellule.

C_G et A_{lm} les coefficients de développement en harmoniques sphériques Y_{lm} .

La fonction $U_l(r)$ est une solution de l'équation de *Schrödinger* pour la partie radiale qui s'écrit sous la forme :

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

$V(r)$ représente le potentiel Muffin-tin et E_l l'énergie de linéarisation. Les fonctions radiales sont orthogonales à tout état propre du cœur. Cette orthogonalité disparaît en limite de sphère [5] comme le montre l'équation de Schrödinger suivante :

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

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

Slater justifie le choix de ces fonctions en notant que les ondes planes sont les solutions de l'équation de *Schrödinger* lorsque le potentiel est constant. Alors que les fonctions radiales sont des solutions dans le cas d'un potentiel sphérique, lorsque E_l est une valeur propre.

Pour assurer la continuité de la fonction $\psi(\mathbf{r})$ à la surface de la sphère MT , les coefficients A_{lm} doivent être développés en fonction du coefficient C_G des ondes planes existantes dans les régions interstitielles. Ainsi après les calculs :

$$\left\{ A_{lm} = \frac{4\pi i^2}{V^2 U_l(R_\alpha)} \int_{\mathcal{G}} j_l(|\mathbf{K} + \mathbf{G}| R_\alpha) Y_{lm}^*(\mathbf{K} + \mathbf{G}) \right\} \quad (\text{II.4})$$

L'origine est prise au centre de la sphère et les coefficients A_{lm} sont déterminés à partir de ceux des ondes planes C_G . Les paramètres d'énergies E_l sont appelés coefficients variationnels de la méthode *APW*. Les fonctions individuelles étiquetées par G deviennent ainsi compatibles avec les fonctions radiales dans les sphères et on obtient des ondes planes augmentées (*APWs*).

Les fonctions *APWs* sont des solutions de l'équation de *Schrödinger* dans les sphères mais seulement pour l'énergie E_l , cette dernière doit être égale à celle de la bande d'indice G .

La méthode *APW* présente quelques difficultés liées à la fonction $U_l(\mathbf{R})$ présente dans l'équation (II.30). Suivant la valeur du paramètre E_l , la valeur de $U_l(\mathbf{R})$ peut devenir nulle à la surface de la sphère MT , entraînant ainsi une séparation des fonctions radiales par rapport aux fonctions d'ondes planes. Plusieurs modifications à la méthode *APW* ont été apportées pour surmonter ce problème, notamment celles apportées par

Koelling [6] et par Andersen [7]. Cette modification consiste à présenter la fonction d'onde $\psi(\mathbf{r})$ à l'intérieur des sphères par une combinaison linéaire des fonctions radiales $U_l(r)$ et de leurs dérivées par rapport à l'énergie $\dot{U}_l(r)$ donnant ainsi naissance à la méthode LAPW.

II.1.b. Principe de la méthode LAPW:

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

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

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

$$\psi(\mathbf{r}) = \begin{cases} \frac{1}{r^{1/2}} \sum_G e^{i(\mathbf{G}+\mathbf{K})\mathbf{r}} & r < R_s \\ \sum_{lm} [A_{lm} U_l(r) + B_{lm} \dot{U}_l(r)] Y_{lm}(r) & r > R_s \end{cases} \quad (II.6)$$

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

$$U_l(E, r) = U_l(E_l, r) + (E - E_l) \dot{U}_l(E_l, r) + \frac{1}{2} (E - E_l)^2 \ddot{U}_l(E_l, r) + \dots \quad (II.7)$$

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

La méthode *FP-LAPW* assure la continuité de la fonction d'onde à la surface de la sphère *MT*. Cependant dans cette procédure, les calculs perdent en précision, par rapport à la méthode APW qui reproduit les fonctions d'onde correctement, tandis que la méthode *FP-LAPW* entraîne une erreur sur les fonctions d'onde de l'ordre de $(E-E_l)^4$. Malgré cet ordre d'erreurs, les fonctions *LAPWs* forment une bonne base qui permet, avec un seul E_l , d'obtenir toutes les bandes de valence dans une grande région d'énergie. Si U_l est égale à zéro à la sphère, sa dérivée \dot{U}_l sera différente de zéro. Par conséquent, le problème de la discontinuité ne se posera pas dans la méthode *FP-LAPW*.

Takeda et Kubler [8] ont proposé une généralisation de la méthode LAPW dans laquelle N fonctions radiales et leurs $N-1$ dérivées sont utilisées. Chaque fonction possédant son propre paramètre E_{li} de sorte que l'erreur liée à la linéarisation soit évitée. Malheureusement, l'utilisation de dérivées d'ordre élevé pour assurer la convergence nécessite un temps de calcul beaucoup plus long que dans la méthode *FP-LAPW* standard. *Singh [9]* a modifié cette approche en ajoutant des orbitales locale à la base sans augmenter l'énergie de cuttof des ondes planes.

II.2. Le rôle de la linéarisation:

Avant de détailler la méthode LAPW, il semble important de parler du rôle de la linéarisation des énergies E_l . La méthode dérive de la méthode APW, et se réduit à elle essentiellement lorsque E_l est égale à l'énergie de bande ϵ , en plus les erreurs sur la fonction d'onde comme on l'a vu sont de l'ordre de $(\epsilon - E_l)^2$, et sur les énergies de bande sont de l'ordre de $(\epsilon - E_l)^2$. Donc, il semble nécessaire de poser E_l simplement auprès des centres des bandes d'intérêt pour assurer des résultats raisonnables, et d'utiliser d'ordre connu des erreurs pour optimiser le choix de E_l . Alternativement, il peut être envisagé de calculer l'énergie totale pour plusieurs choix raisonnables de E_l , et de sélectionner celui qui donne l'énergie la plus basse. Malheureusement, tandis que ces stratégies marchent bien dans plusieurs cas, elles ont échoué dans plusieurs autres, et la raison de cet échec est liée à la présence des états du

cœur étendus appelés les états semi-cœur, dans plusieurs éléments, particulièrement, les métaux alcalins, les terres rares, les premiers métaux de transition, et les actinides.

Cependant, les fonctions augmentées $U_l(r)Y_{lm}$ et $U'_l(r)Y_{lm}$ sont orthogonales à n'importe quel état du cœur qui est strictement confiné dans les sphères. Malheureusement, cette condition n'est jamais satisfaite exactement sauf dans le cas où il n'y a pas des états du cœur avec la même l . Comme résultat, il y aura un composant des états du cœur d'étendus contenu dans les fonctions d'ondes de valence. Les effets de cette orthogonalité inexacte aux états du cœur étendus varient selon le choix de E_l . Dans le cas le plus critique, il y a un chevauchement entre les basses LAPW et l'état du cœur qu'un faux composant connu sous le nom de bande fantôme apparaît dans le spectre. Ces bandes fantômes se produisent au-dessus de la valeur propre de l'état du cœur, et apparaissent souvent dans la partie valence du spectre car les fonctions radiales avec E_l ne sont pas adaptées à représenter la fonction d'onde semi-cœur. Malgré que, ces bandes fantômes soient facilement indentifiables, elles ont une petite dispersion, elles sont hautement localisées dans la sphère, et ont le caractère l de l'état du cœur. Mais toutefois, leur présence empêche les calculs d'aboutir sans la modification de E_l . la solution idéal pour les éliminer est d'utiliser une extension d'orbitales locales qui permet un traitement précis des états du cœur et des états de valence dans une seule fenêtre d'énergie, en ajoutant plus de liberté variationnelle pour un l sélectionné.

II.3. Développement en orbitales locales

Le but de la méthode *LAPW* est d'obtenir des énergies de bande précises au voisinage des énergies de linéarisation E_l [10]. 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 seule valeur de E_l n'est pas suffisant pour calculer toutes les bandes d'énergie, c'est le cas pour les matériaux ayant des orbitales $4f$ [11,12] et les métaux de transition [13,14]. 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 cette situation on a recours soit à l'usage des fenêtres d'énergies multiples, soit à l'utilisation d'un développement en orbitales locales.

II.3.1. La méthode LAPW+LO

Le développement de la méthode *LAPW* en orbitales locales consiste à modifier les orbitales de sa base pour éviter l'utilisation de plusieurs fenêtres, en utilisant une troisième catégorie de fonctions de base. Le principe est de traiter l'ensemble des bandes à partir d'une seule fenêtre d'énergie. *Singh* [15] 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 des de ces fonctions:

$$i\psi_{lm}(\mathbf{r}) = \begin{cases} A_{lm}U_l(r, E_l) + B_{lm}U_l(r, E_l) + C_{lm}U_l(r, E_l) Y_{lm}(\mathbf{r}) & r > R_\alpha \\ 0 & r < R_\alpha \end{cases} \quad (II.8)$$

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 (dans la cellule unitaire, tous les atomes étant considérés et non seulement les atomes inéquivalents). Ces orbitales locales peuvent également être utilisées au-delà du traitement des états de semi-cœur pour améliorer la base vis-à-vis des bandes de conduction. Cette amélioration de la méthode *LAPW* est à l'origine du succès de la méthode de linéarisation basée sur la méthode *LAPW* dans la mesure où elle permet d'étendre cette méthode originelle à une catégorie de composés beaucoup plus large.

II.3.2. 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 *LAPW+LO* mais au prix d'une base de taille plus importante, et de ce fait les méthodes *APW* et *LAPW+LO* acquièrent toutes deux une limitation importante.

Sjösted, *Nordström* et *Singh* [16] ont apporté une amélioration 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*) et qui ne requiert qu'une énergie de coupure d'ondes planes très faiblement supérieure à celle de 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 qu'une base d'énergies fixes ne fournit pas une description satisfaisante des fonctions propres, on y ajoute également des orbitales locales qui permettent d'assurer une flexibilité variationnelle au niveau des fonctions de base radiales.

Une base « *APW+lo* » est définie par l'association des deux types de fonctions d'onde suivantes :

- Des ondes planes *APW* avec un ensemble d'énergies E_l fixées :

$$(\mathbf{r}) = \begin{cases} \frac{1}{r^{1/2}} \sum_G \mathbf{C}_G e^{i(\mathbf{G}+\mathbf{K})\mathbf{r}} & r > R_\alpha \\ \sum_{lm} A_{lm} U_l(r) Y_{lm}(\mathbf{r}) & r < R_\alpha \end{cases} \quad (\text{II.9})$$

- Des orbitales locales différentes de celles de la méthode *LAPW+LO* définies par :

$$(\mathbf{r}) = \begin{cases} \mathbf{0} & r > R_\alpha \\ [A_{lm} U_l(r, E_l) + B_{lm} U_l(r, E_l)] Y_{lm}(\mathbf{r}) & r < R_\alpha \end{cases} \quad (\text{II.10})$$

Dans un calcul, une base mixte *LAPW* et *APW+lo* peut être employée pour des atomes différents et même pour des valeurs différentes du nombre l . En général, on décrit les orbitales qui convergent plus lentement avec le nombre des ondes planes (comme les états *3d* des métaux de transition), ou bien les atomes ayant une petite taille de sphère avec la base *APW+lo* et le reste avec une base *LAPW* [17].

II.4. Le concept de la méthode FP-LAPW

Dans la méthode des ondes planes augmentées linéarisées à potentiel total (*Full Potential Linearized Augmented Plane Waves : FP-LAPW*) [18] aucune approximation

n'est faite pour la forme du potentiel ni de la densité de charge. Ils sont plutôt développés en des harmoniques du réseau à l'intérieur de chaque sphère atomique, et en des séries de *Fourrier* dans les régions interstitielles. Ce qui est à l'origine du nom « *Full-Potential* ».

Cette méthode assure donc la continuité du potentiel à la surface de la sphère *MT* et le développe sous la forme suivante :

$$V(r) = \begin{cases} \sum_{lm} V_{lm}(r) Y_{lm}(r) & r < R_a \\ \sum_{lm} V_{lm}(r) Y_{lm}(r) & r > R_a \end{cases} \quad (II.11)$$

De la même manière, la densité de charge est développée sous la forme :

$$\rho(r) = \begin{cases} \sum_{lm} \rho_{lm}(r) Y_{lm}(r) & r > R_a \\ \sum_{lm} \rho_{lm}(r) Y_{lm}(r) & r < R_a \end{cases} \quad (II.12)$$

II.5. Le code Wien2k :

Historiquement, Wien2k a été développé par *Peter Blaha* et *Karlheinz Schwartz* de l'institut de Chimie des matériaux d'Université Technique de *Vienne* (Autriche). Ce code a été distribué pour la première fois en 1990. Les versions suivantes ont été WIEN93, WIEN97, WIEN2K.

Une application réussie de la méthode FP-LAPW est le programme Wien, un code développé par *Blaha, Schwartz* et *Luitz* [19]. Il a été appliqué succès pour le gradient du champ électrique [20,21], les systèmes supraconducteurs à haute température, les minéraux, les surfaces des métaux de transition [22], les oxydes non ferromagnétiques [23] et même les molécules [24].

Wien2k [25] consiste en différents programmes indépendants qui sont liés par le C-SHEL SCRIPT. L'usage des différents programmes est présenté dans la figure (II.4)

Les principaux programmes nécessaires pour faire le calcul auto-cohérent sont :

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

LSTART: Un programme qui génère les densités atomiques et détermine comment les différentes orbitales sont traitées dans le calcul de la structure de bande, comme des états du

coeur avec ou sans orbitales locales, Il est utilisé dans la génération du potentiel atomique tronqué au rayon muffin-tin.

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

KGEN : Il génère une maille k dans la zone de Brouillin.

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

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

LAPW0 : Génère le potentiel à partir de la densité.

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

LAPW2 : Calcul les densités de valence.

LCORE : Calcul les états du cœur et les densités.

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

II.6.- Découlement du programme

L'écoulement et l'utilisation des différents programmes sont illustrés dans le diagramme de la figure II-2.

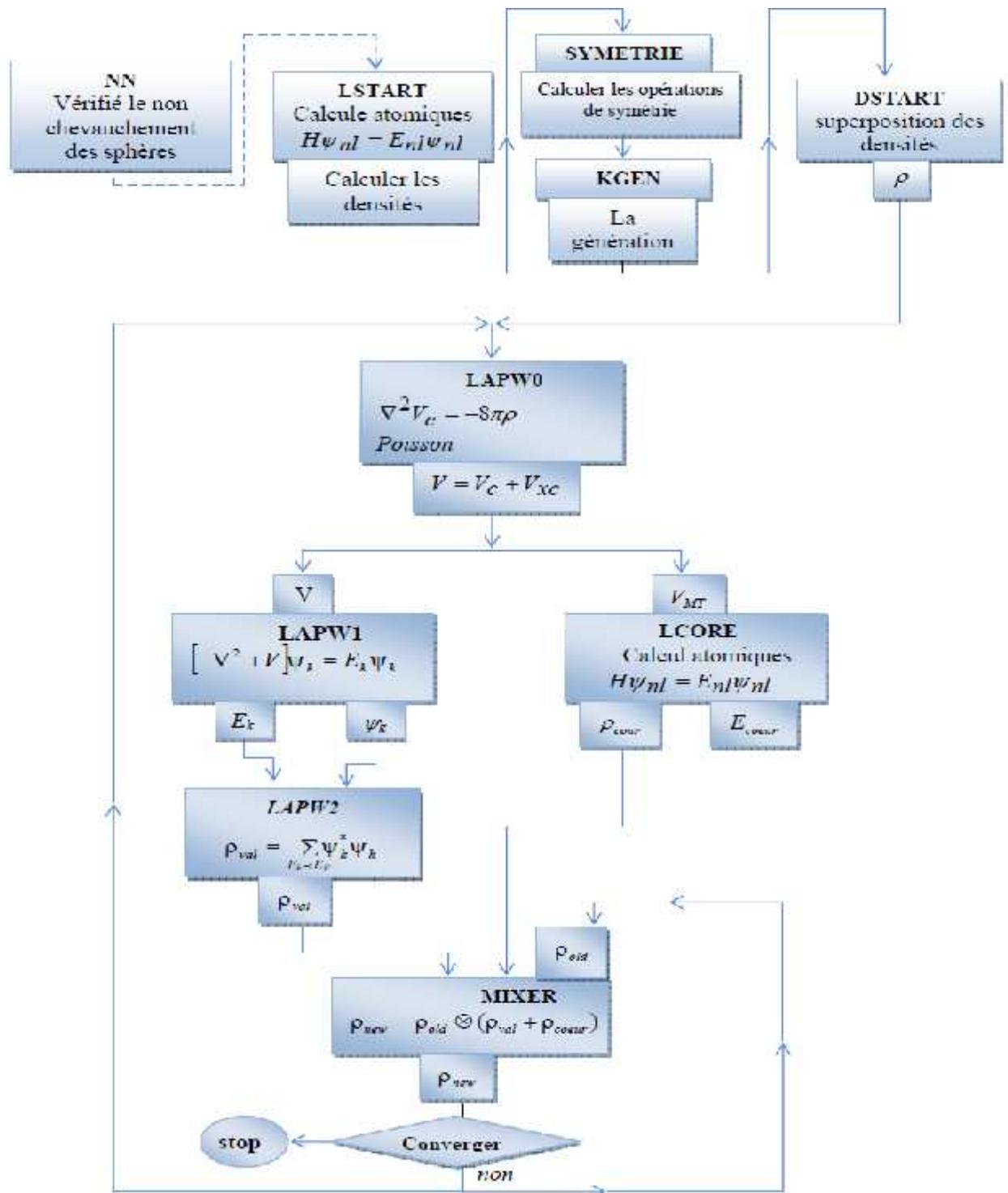


Figure II.2 : L'organigramme des programmes du code wien2k

Références bibliographiques:

- [1] J. C. Slater, Phys. Rev. **51**, 846 (1937).
- [2] J. C. Slater, Advances in Quantum Chemistry 1, **35** (1937).
- [3] T. Loucks. The Augmented Plane Wave Method, Benjamin, New York (1967).
- [4] Im Tsidilkovski, Band structure of semiconductors, **19**, 35 (1982).
- [5] O. K. Andersen, Phys. Rev. B **12**, 2041(1975).
- [6] D. D. Koelling and G. O. Ahrman, J. Phys. **F5**, 2041 (1975).
- [7] O. K. Andersen, Phys. Rev. **B12**, 3060 (1975).
- [8] T. Takeda and J. Kubler, J. Phys. **F 5**, 661 (1979).
- [9] D. Singh, Phys. Rev. B **44**, 6388 (1991).
- [10] O.K. Andersen, Phys. Rev. B **12**, 3060 (1975).
- [11] D. J. Singh and H. Krakauer, Phys. Rev. B **43**, 1441 (1991).
- [12] D. J. Singh, K Schwarz and P. Blaha, Phys. Rev. B **46**, 5849 (1992).
- [13] D. J. Singh, Phys. Rev. B **44**, 7451 (1991).
- [14] S. Goedecker and K. Maschke, Phys. Rev. B **42**, 8858 (1990).
- [15] D. Singh, Phys. Rev. B **43**, 6388 (1991).
- [16] E. Sjösted, L. Nordström and D. J. Singh, Solid State Commun. **114**, 15 (2000).
- [17] G.H.K. Madsen, P. Blaha, K. Schwarz, E. Sjösted and L. Nordström, Phys. Rev. B. **64**, 195134 (2001).
- [18] D. R Hamann, Phys. Rev. Lett. **212**, 662 (1979).
- [19] P. Blaha, K. Schwarz, and J. Luitz, WIEN97. Technical University, Vienna, (1997).
- [20] P. Blaha and K. Schwarz, Hyperf. Interact. **52**, 153 (1989).
- [21] P. Dufek, P. Blaha and K. Schwarz, Phys. Rev. Lett. **75**, 3545 (1995).
- [22] K. Schwarz, C. Ambrosch-Draxl, and P. Blaha, Phys. Rev. B **42**, 2051 (1990).
- [23] B. Winkler, P. Blaha and K. Schwarz, Am. Mineralogist **81**, 545 (1996).
- [24] B. kohler, P. Ruggerone, S. Wilke, and M. Scheffler, Phys. Rev. lett. **74**, 1387 (1995).
- [25] X.-G. Wang, W. Weiss, Sh. K. Shaikhutdinov, M. Ritter, M. Petersen, F. Wagner, R. Schlgl, and M. Scheffler, Phys. Rev. Lett. **81**, 1038 (1998).

Chapitre

3

Résultats et discussions

III.1. Détails et techniques de travail

Dans notre travail, nous avons effectué des calculs par la méthode des ondes planes linéairement augmentées (FP-LAPW). Celle-ci est basée sur le formalisme de la théorie de la fonctionnelle de densité DFT [1] implémentée dans le code *WIEN2K* [2].

Pour la détermination du potentiel d'échange et de corrélation, nous avons utilisé l'approximation du gradient généralisé *GGA* paramétrisée par *Perdew, Burke, Ernzerhof (1996)* [3].

Avant de procéder aux calculs, il est nécessaire d'optimiser les paramètres d'entrer qui contrôlent le bon calcul. En général, il y a des ajustements à effectuer :

- Groupe spatial.
- le paramètre de la maille.
- La qualité de l'échantillonnage de la zone de Brillouin (par le nombre de point K).
- Les positions atomiques.

Plusieurs types de calcul *ab-initio* ont déjà démontré que l'énergie totale d'un solide dans différentes structures atomiques peut être calculée assez précisément par la *GGA*. Par conséquent, il est possible de déterminer l'énergie la plus basse par le calcul de l'énergie totale pour différentes structures possibles. Cependant, cette approche simple devient pratiquement impossible pour les systèmes qui possèdent un degré de liberté égale à plus de trois. En d'autres termes, les structures avec défauts, surfaces et interfaces sont généralement très difficiles à étudier.

Les densités de charges et le potentiel sont développés en série de Fourier dans les sites interstitielles, avec un paramètre de coupure des ondes planes $R_{MT} \cdot K_{max} = 8$ (où R_{MT} est le rayon moyen des sphères muffin-tin et K_{max} est la valeur maximum du vecteur d'onde

Tandis qu'on a estimé le nombre total des points spéciaux K dans la zone de Brillouin en répétant le calcul avec différents points. On a trouvé la convergence de calcul est de **104 points** spéciaux

Le tableau III.1 Rassemble les différents paramètres des notre matériau **MgO**

Configuration électroniques	Groupe spatial	Rayon muffin tin (RMT) (u.a)	Nombre des points spéciaux	Positions atomiques
Mg : [Ne] 3s ² O : [He] 2s ² 2p ⁴	225 Fm3 ⁻ m	Mg 2.0 O 1.6	104	Mg : (0, 0, 0) O : (0.5,0.5,0.5)

III.2. Propriétés structurales

Plusieurs types de calcul *ab-initio* ont déjà montrés que l'énergie totale d'un solide dans différentes structures atomiques peut être calculée assez précisément par la GGA. Il est possible de déterminer l'énergie la plus basse par le calcul de l'énergie totale pour différentes structures possibles.

Nous avons effectué un calcul self-consistent de l'énergie totale pour plusieurs volumes au voisinage de la valeur expérimentale.

Les valeurs de l'énergie ainsi obtenues ont été ensuite interpolées par l'équation d'état de Murnaghan (1944) [4] donnée par :

$$E(v) = E_0 + \frac{B_0 V}{B'} \left[\left(\frac{v_0}{v} \right)^{B'} \right] - \frac{B_0 V_0}{B'-1} \quad (\text{III.1})$$

Où : B_0 et B' sont respectivement le module compressibilité à l'équilibre et sa première dérivée par rapport à la pression et V_0 étant le volume à l'équilibre de la maille élémentaire. Le module de rigidité B est déterminé par l'équation :

$$B = V \frac{\delta^2 E}{\delta V^2} \quad (\text{III.2})$$

Notre matériau la périclase (MgO) a un structure de NaCl (Figure III.1) décrites par le paramètre a . Pour déterminer la géométrie d'équilibre de cette structure, il faut optimiser le volume de la maille élémentaire V pour obtenir le volume de la maille conventionnelle.

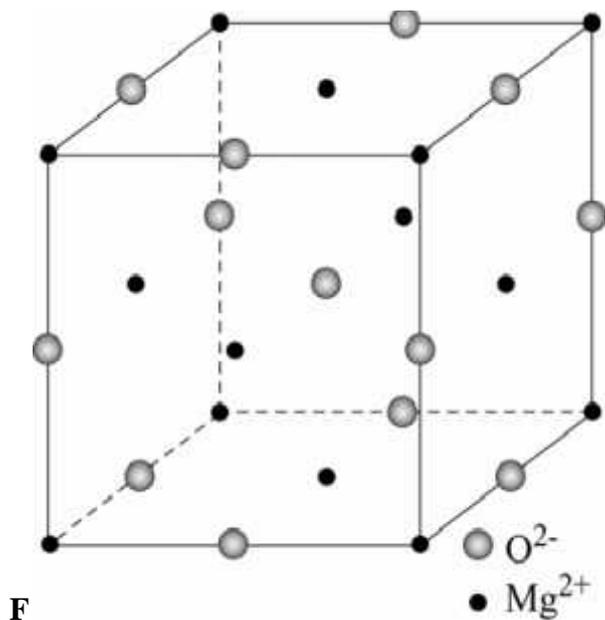


figure III-1: Structure NaCl de MgO

Figure III-2: montre la variation de l'énergie en fonction du volume avec l'ajustement de l'équation d'état de Murnaghan de l'approximation du gradient généralisé GGA

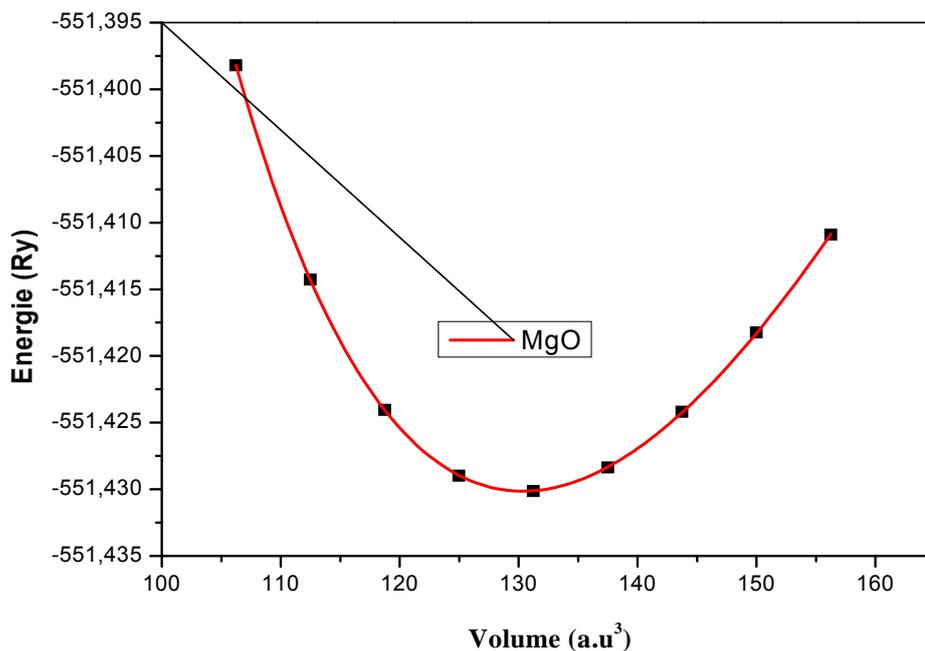


Figure III.2 : Variation de l'énergie en fonction du volume

Dans le but de déterminer les constantes structurales telles que le module de compressibilité, sa dérivée et le paramètre du réseau à l'équilibre, on calcul l'énergie total pour différentes valeurs du paramètre de réseau **a**.

Les résultats obtenus sont inclus dans le tableau suivant.

Tableau III- 2 : Les propriétés structurales du MgO (RS) à l'équilibre a_0 constante du réseau en Å, B_0 module de compression en GPa et B' sa dérivée.

Méthodes	a_0 (Å)	B_0 (GPa)	B'
Notre calcul (FPLAPW_GGA)	4.25	147,93	4,03
Expériences	4.213 [5]	160.0 [7]	4.15 [7]
	4.212 [8]		
Autre calculs GGA	4.25 [6]	159.7 [6]	4.01 [5]

Avant d'examiner nos résultats, nous rappellerons que la GGA a tendance à surestimer le paramètre de réseau et à sous-estimer le module de compression alors que la LDA a tendance à sous-estimer le paramètre de réseau et à surestimer le module de compression.

A partir du tableau III- 2, on peut déduire que :

- ❖ le paramètre de réseau a est supérieur par rapport à l'expérimental [5,8]
- ❖ Il est bien connu que l'approximation GGA surestime la valeur du paramètre de maille, et en bon accord au calcul théorique [6]
- ❖ La valeur expérimentale du module de compressibilité [7] est bien plus élevée que notre valeur trouvée par la GGA, et en bon accord au calcul théorique [6]

III.3. Propriétés électroniques

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

On a utilisé la méthode *FP-LAPW* avec l'approximation *GGA* pour calculer les structures de bande et les densités d'état électronique (*DOS*) de notre matériau (*MgO*) dans la phase Rock salt

III.3.a. Les structures de bandes

En physique du solide, la théorie des bandes est une modélisation des valeurs d'énergie que peuvent prendre les électrons d'un solide à l'intérieur de celui-ci. A partir de l'équation de dispersion $E(k)$ qui représente une propriété très importante dans le cas des semi-conducteurs, grâce à cette relation on peut tirer des grandeurs importantes telles que l'énergie de gap (E_g), la masse effective, les transitions électroniques et la largeur de la bande de valence.

Selon la valeur de l'énergie de gap, il est possible de faire la distinction entre un isolant, semi-conducteur, semi-métal, demi-métal et conducteur.

Dans notre étude, nous avons calculé la bande d'énergie employant l'approche de la *GGA* à l'aide d'un calcul *self-consistent* (*SCF*), en injectant les paramètres structuraux trouvées dans la section précédente.

La figure III.4 représente la structure de bande pour *MgO*. dans l'intervalle [-20 , 20ev] avec les points de haute symétrie Γ, L, X, W ,

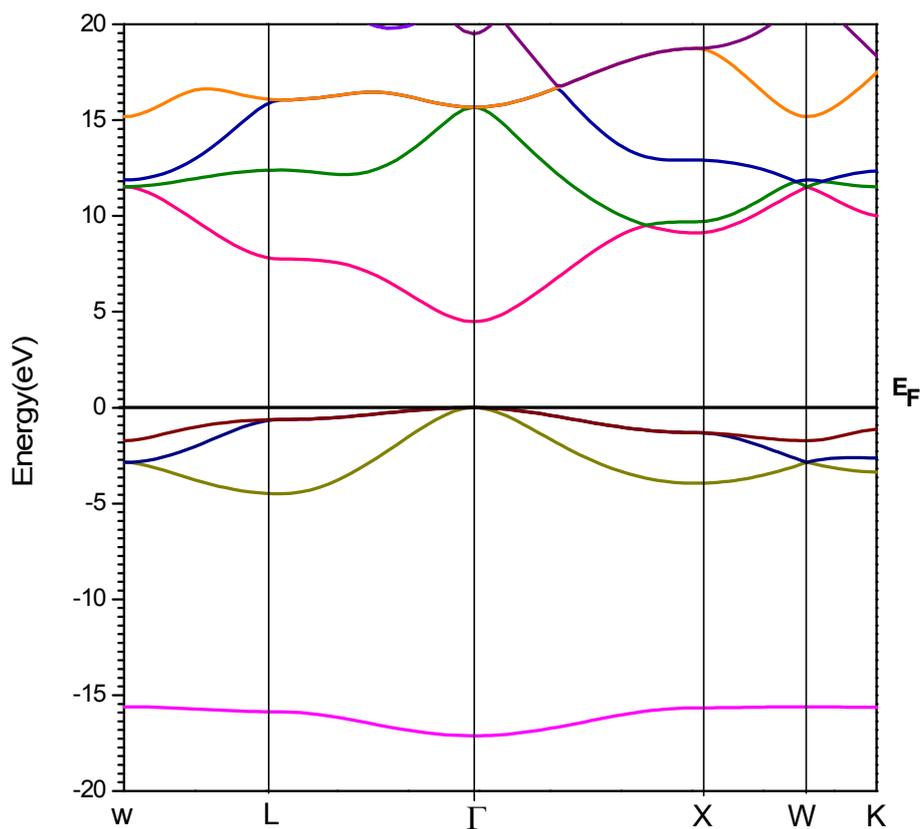


Figure III-3: Structure de bandes de MgO (RS) obtenue par la GGA

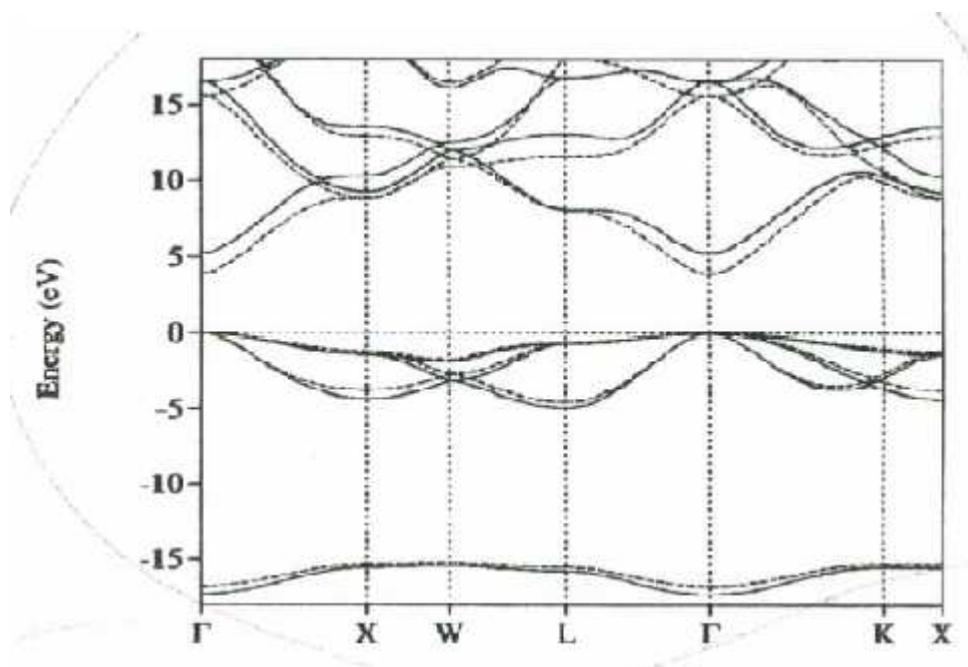


Figure III-4: Structure de bandes de MgO (RS) obtenue par la LSDA par Sukit and Walter[9]

Nous présentons sur la figure III-3 la structure de bandes. Pour le calcul, nous avons utilisé plusieurs points de k dans la zone de Brillouin irréductible et la GGA comme approximation pour traiter l'énergie d'échange et de corrélation paramétrisée par *Perdew, Burke, Ernzerhof (1996)* [3].

A partir de la figure III-3, on remarque que le maximum de la bande de valence (BV) et le minimum de la bande de conduction (BC) se trouve au niveau Γ . Il s'agit bien d'un matériau à **gap direct**, ce qui indique un **semi-conducteur**.

Ainsi, la largeur du haut de bande de valence $\Delta E_v = 4.96 \text{ eV}$, qui est comparable avec des autres auteurs: **4.5eV** (pseudo potentiel, LDA [7]) , [13] .D'autre part, la largeur totale de la bande de valence ΔE_v égale à **17.49eV**. Cette valeur est comparable à celles obtenues par d'autres auteurs par différentes méthodes de calcul : **17.24eV** (pseudo potentiel, LDA [7]), **17.20 eV** (KKR [11]) et **18.50 eV** (EPM [10]). Elle est largement inférieure à celle obtenue expérimentalement par Firmans et al (**21.0 eV**) [12]). Cet écart peut expliquer, en grande partie.

Nous avons reporté dans le tableau III-3 les valeurs des gaps d'énergie et de la largeur de la bande de valence ainsi que celles obtenues par d'autres auteurs.

Nous remarquons que la valeur du gap obtenue est inférieure par rapport à l'expérimental[14] et approchée avec calcul théorique[7].

Tableau III-3: Quelques résultats de la structure de bandes obtenue par la GGA

MgO (RS)	Nos calculs	Expérience	Réf	Pseudo potentiel	Réf
Gap (eV) direct	4.96 ()	7.77	[15]	4.50	[7]
Largeur de BV (eV)	17.49	21.0	[14]	17.24	[7]

III.3.b. Les densités d'états

La densité d'états (**DOS**) est une grandeur physique important pour comprendre de nature de la structure de bandes électroniques. La plupart propriétés de transport électronique sont déterminées sur la base de connaissance de la densité d'états. Elle permet aussi de connaître la nature des liaisons chimiques dans un matériau (calculant le taux

d'occupation de chaque état électronique) et par conséquent le transfert de charge entre les orbitales et les atomes.

Nous avons utilisé **104** points spéciaux dans la zone de Brillouin. les figures III.5, III.6, III.7, , illustrent les densités d'états partielles (PDOS) et totales (TDOS) du **MgO**

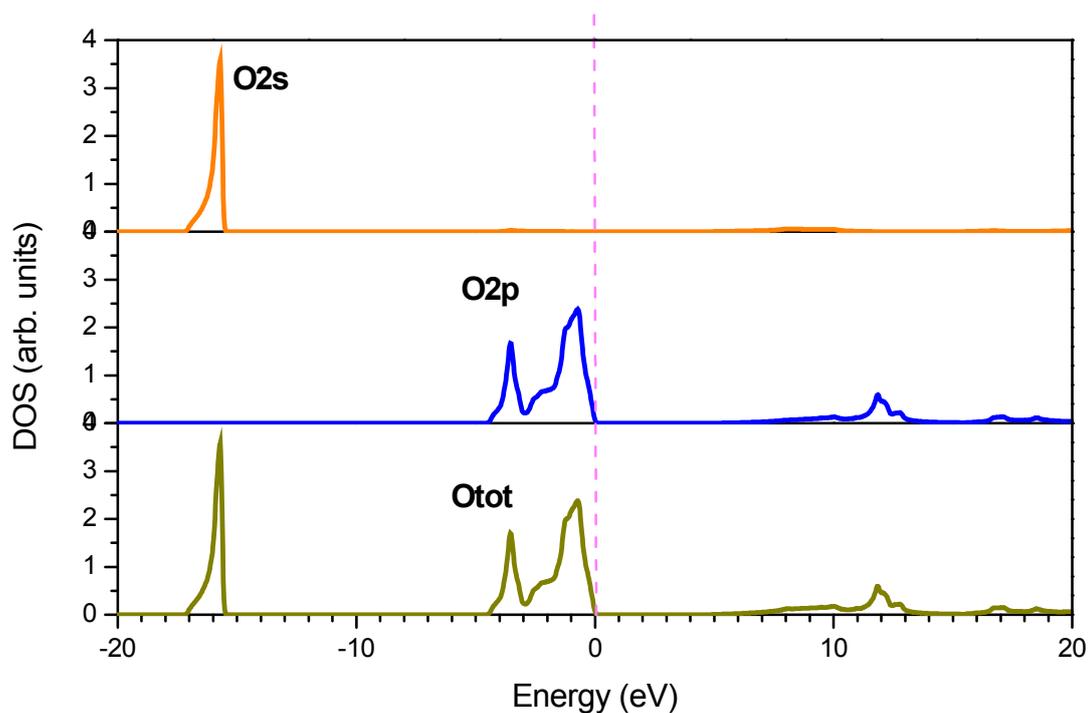


Figure III-5: Densité d'état partielle et total de O dans MgO

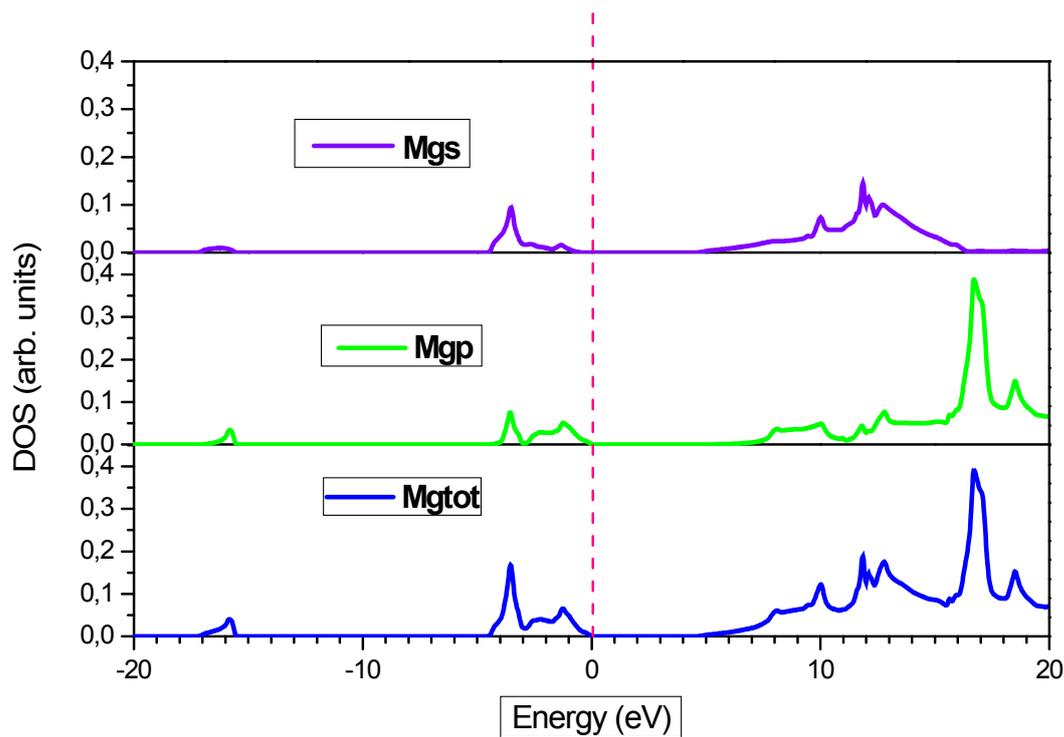


Figure III-6: Densité d'état partielle et total de Mg dans MgO

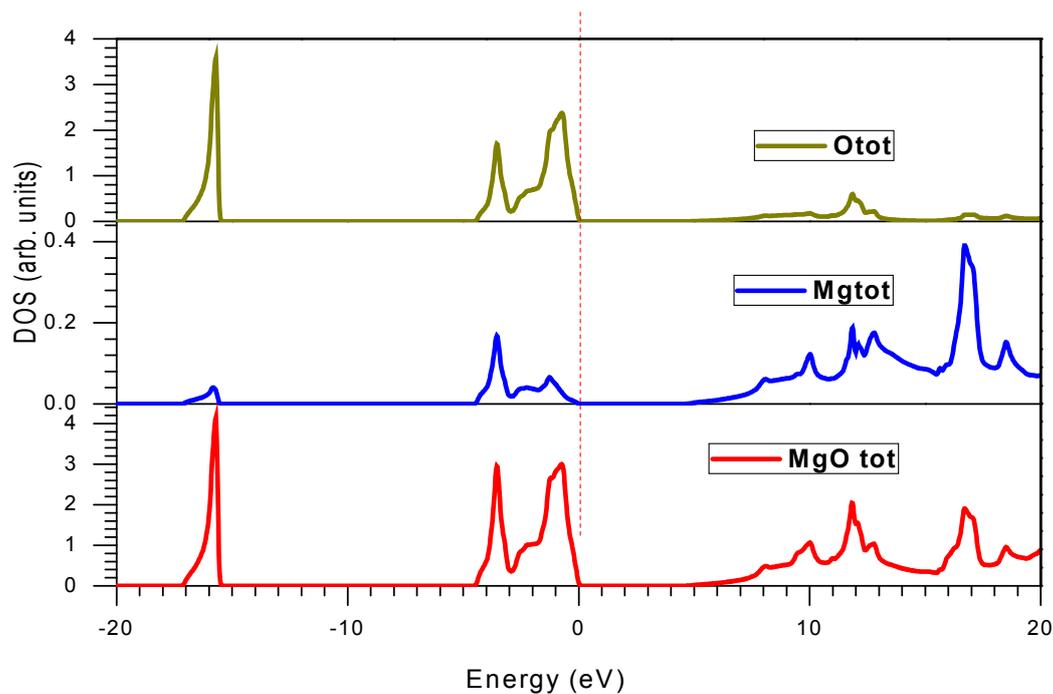


Figure III-7: Densité d'états locaux et totaux

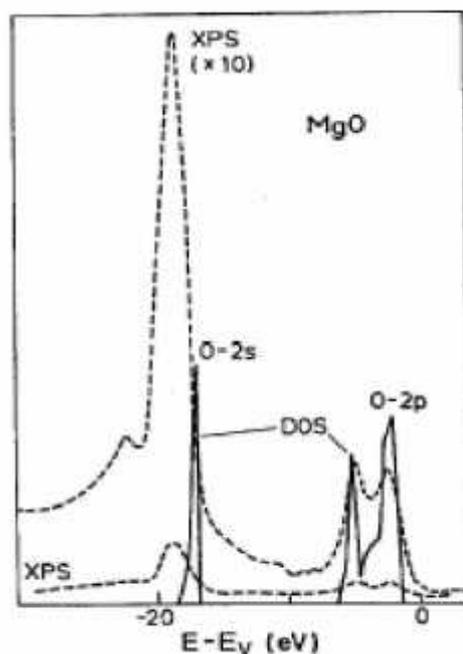


Figure III-7-a : *Densité d'états totale de MgO calculée par la LDA [16]*

La bande de valence de MgO (RS) est constituée de (voir figs.III-5 à III-7) : -un pic asymétrique large de **1.61 eV** et dont le maximum est situé à **-15.74 eV**. Ce pic est dû essentiellement aux états O 2s, faiblement mélangés aux états Mg 2s et Mg 2p ; -une sous-bande située entre **-4.75 eV** et **0 eV** et présentant notamment deux pics situés à **-3.63 eV** et **-0.81 eV**. Cette sous-bande résulte principalement des états O 2p, faiblement mélangés aux états Mg 2p et Mg s .

La bande de conduction montrée dans la région **5** et **20 eV** (voir figs.III-5 à III-7). Ceux-ci sont due essentiellement aux états O p mélangés aux états Mg s et Mg p. Les premiers pics de la densité d'états de conduction sont situées à **10.04, 11.83, 12.56 eV**. La largeur de la bande interdite est à **4.96 eV**. Elle est en bon accord celle calculée pour MgO par K. J. Chang and Marvin. L. Cohen (**4.50 eV**) [15]. Nos résultats que nous avons obtenus avec la GGA et en bon accord avec ceux calculés avec la LDA par *Taurian et al* [14]

Tableau III-4 : Résultats tirés du DOS de MgO

Bandes	Nombres de pics et leurs origines	Largeur (eV)	position des pics (eV)
Bas de la bande de conduction	Mélanges de Mgs, Mgp et Op 3 pics	10.04	11.83, 16.7, 12.56
Bandes de valences	Mélanges de Mg (2s), Os et Op 3 pics	4.75	-3.56, -3.63, -0.81
Bandes inférieures	Un seul pic provenant de O2s	1.61	-15.74
Gap (ev)		4.96	

La densité d'états montre que les contributions des états p de O sont dominantes proche du maximum de la bande de valence (VB). La partie inférieure de la bande de valence est dominée par l'état s du O dans le MgO. Les états s du Mg contribuent dans les deux parties de la bande de valence.

III.4. Propriétés élastiques

Le comportement élastique des solides est lié à la rigidité de la liaison atomique. Par exemple, si le type de liaison dans un solide donné est connu, on peut prédire quelques aspects de son comportement élastique comme, par exemple, le module de compression. Inversement, on peut utiliser les informations concernant les propriétés élastiques pour comprendre le type de liaison atomique. Le module de compression peut être aussi utilisé pour prédire les forces en absence d'imperfections.

Les constantes élastiques C_{ij} sont des grandeurs macroscopiques reliant, dans les solides homogènes, les contraintes aux déformations. Elles permettent d'évaluer la vitesse de propagation des ondes élastiques. Les résultats obtenus ne sont valables que lorsque la longueur d'onde des ébranlements est grande devant la distance qui sépare les atomes. Les constantes élastiques sont évaluées par un calcul de l'énergie totale pour un système perturbé [15], en utilisant le modèle de Mehl [17].

Les matériaux cubiques possèdent trois constantes élastiques indépendantes : C_{11} , C_{12} et C_{44} . Pour le calcul des constantes élastiques C_{11} et C_{12} , on applique un tenseur de contrainte orthorhombique à volume conservé, donné par l'expression suivante :

$$\vec{\varepsilon} = \begin{pmatrix} \delta & 0 & 0 \\ 0 & -\delta & 0 \\ 0 & 0 & \delta^2/(1 - \delta^2) \end{pmatrix} \quad (\text{III. 3})$$

où δ est la contrainte appliquée. L'application de cette contrainte influe sur l'énergie totale comme suit :

$$E(\delta) = E(-\delta) = E(0) + (C_{11} - C_{12}) V \delta^2 + O[\delta^4] \quad (\text{III. 4})$$

où $E(0)$ est l'énergie du système à l'état initial (sans contrainte) et V est le volume de la maille unité.

Pour la constante élastique C_{44} , on utilise un tenseur de contrainte monoclinique à volume conservé, donné par l'expression suivante :

$$\vec{\varepsilon} = \begin{pmatrix} 0 & \delta/2 & 0 \\ \delta/2 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & \delta^2/(4 - \delta^2) \end{pmatrix} \quad (\text{III. 5})$$

La forme diagonalisée de ce tenseur est donnée par :

$$\vec{\varepsilon} = \begin{pmatrix} \delta/2 & 0 & 0 \\ 0 & -\delta/2 & 0 \\ 0 & 0 & \delta^2/(4 - \delta^2) \end{pmatrix} \quad (\text{III. 6})$$

L'énergie totale devient :

$$E(\delta) \approx E(-\delta) \approx E(0) + \frac{1}{2} C_{44} V \delta^2 + O[\delta^4] \quad (\text{III. 7})$$

Pour un cristal cubique isotrope, le module de compression s'écrit en fonction de C_{11} et C_{12} comme suit :

$$B = \frac{1}{3} (C_{11} + 2C_{12}) \quad (\text{III. 8})$$

En combinant les équations (III-4) et (III-8), on peut déterminer facilement les deux constantes élastiques C_{11} et C_{12} . La troisième constante élastique C_{44} est déduite directement de l'équation (III-7).

La connaissance de l'anisotropie élastique d'un cristal est d'une grande importance car elle renseigne sur la possibilité de formation de microfissures ou de défauts structuraux lors du processus de croissance du cristal. Le facteur d'anisotropie pour des cristaux cubique s'écrit :

$$A = \frac{2C_{44} + C_{12}}{C_{11}} \quad (\text{III. 9})$$

Pour un matériau ayant une parfaite isotropie élastique, $A = 1$. L'écart - positif ou négatif - de la valeur de A par rapport à l'unité est une mesure du degré d'anisotropie élastique

Tableau III-5 : La comparaison des différentes valeurs expérimentales: C_{11} , C_{12} et C_{44} constantes élastique(GPa) ; A : facteur d'anisotropie élastique ; B_0 : module de compression.

Constantes élastiques	Nos calculs	Expérience	Réf	Autres calculs	Réf
C_{11}	259.8	297.8	[18]	300.0	[19]
C_{12}	100.2	95.8	[18]	93.6	[19]
C_{44}	129.1	154.7	[18]	147.0	[19]
B_0	153,4	163.1	[18]	153.9	[20]
A	1,61				

Nos valeurs calculées de C_{12} et C_{44} sont nettement inférieure par rapport à l'expérience et autres calculé . Par contre la valeur de C_{12} est plus proche à celles de l'expérience et autres calculé.

L'anisotropie :

Notre valeur calculée du facteur d'anisotropie élastique (A) est égale à **1,61** (tableauIII-5). A notre connaissance, aucune valeur expérimentale de (A) n'est disponible dans la littérature . donc il s'agit d'un cristal anisotrope car $A > 1$.

Les critères de stabilité :

Nous pouvons voir que le matériau MgO est mécanique stable parce que leurs constantes élastiques justifient les critères de stabilité suivants [21].

$$C_{11} - C_{12} > 0 , C_{11} > 0 , C_{44} > 0 , C_{11} + 2C_{12} > 0 , C_{11} > B_s > C_{12}$$

La pression de cauchy :

On' a aussi si $C_{12} - C_{44} > 0$ il contient des liaisons métalliques [22].

Et si $C_{12} - C_{44} < 0$ les liaisons directionnelles (covalentes, ioniques)

Dans notre cas le MgO contient des liaisons directionnelles car $C_{12} - C_{44} = -28.9 < 0$

Références bibliographiques:

- [1] W. Kohn and L. J. Sham, Phys. Rev. A **1133**, 140 (1965).
- [2] P. Blaha, K. Schwartz, G. K. H. Madsen, D. Kvasnicka and J. Luitz, Wien2k, an augmented plane wave plus orbital's program for calculating crystal properties, Vienna University of technology, Austria (2001).
- [3] J. P. Perdew and Y. Wang, Phys. Rev. B **45**, 13244 (1996).
- [4] F. D. Murnaghan, Proc. Natl. Acad. Sci. USA **30**, 5390 (1944).
- [5] T. Tsuchiya, K. Kawamura, J. Chem. Phys. **114** (2001) 10086 (Systematics of elasticity: ab initio study in B1-type alkaline earth oxides).
- [6] B.B. Karki, L. Stixrude, S.J. Clark, M.C. Warren, G.J. Ackland, J. Crain, Am. Mineral. **82** (1997) 51 (Structure and elasticity of MgO at high pressure).
- [7] Y. Fei, Am. Mineral. **84** (1999) 272.
- [8] S. Speziale, C.S. Zha, T.S. Duffy, R.J. Hemley, H.K. Mao, J. Geophys. Res. **106** (2000) 515.
- [9] Sukit Limjumnong* and Walter R.L Lambrecht Phys. Review B volume 63 104103
- [10] E.V. Zanochentsev, E. P. Troitskaya, and E. Y. Fain. Fiztverd. Tela **21**. 438(1979) [Sov. Phys-solid state **21** (2), 259 (1979)]
- [11] J. Yamashita and S. Asanoi, J. phys. Soc. Jpn. **28**. 1143 (1970).
- [12] L. Fiermans, R. Hoogewijs, G. demeyer, and J. vermik, phys. Status. Solidi, **A 59**. 56(1980). [13] D. M. Roessler and W. C. Walker, phys. Rev, **159**.733 (1967).
- [14] Taurian, O.E., Springborg, M. and Christensen, N.E. (1985) Self-consistent electronic structures of MgO and SrO, Solid State Comm., **55**, 351-355.
- [15] K. J. Chang and Marvin. L. Cohen, phy. Rev B **30**, 4774 (1984).
- [16] C. Kittel, *Introduction to Solid State Physics*, 6th Edition, Wiley, New York, 1986.
- [17] M.J. Mehl, Phys. Rev. B **47**, 2493 (1993).
- [18] S.V. Sinogeikin, J.D. Bass, Phys. Earth Planet. Inter. **120** (2000) 43; S.V. Sinogeikin, J.D. Bass, Phys. Rev. B **59** (1999) R14141
- [19] B.B. Karki, R.M. Wentzcovitch, S. de Gironcoli, S. Baroni, Phys. Rev. B **61** (2000) 8793.
- [20] A.R. Oganov, P.I. Dorogokupets, Phys. Rev. B **67** (2003) 224110.
- [21] I.N. Frantsevich, F.F. Voronov, S.A. Bokuta, in: I.N. Frantsevich (Ed.), Elastic Constants and Elastic Moduli of Metals and Insulators Handbook, Naukova Dumka, Kiev, 1983, p. 60.
- [22] D. Pettifor, Mater. Sci. Technol. **8** (1992) 345.

Conclusion

Dans notre travail nous avons étudié les propriétés structural de la périclase (MgO)(paramètre de réseau, le module de compressibilité et la dérivée de module compressibilité) en utilisant la méthode des ondes planes augmentés linéarisées (FP-LAPW), basés dans le formalisme de la théorie de la fonctionnel de la densité la DFT implanté dans le code Wien2K.

On peut conclure:

Le paramètre de réseau a est en bon accord aux calculs théoriques et presque approche par rapport à l'expérimental

Les constantes élastiques C_{12} et C_{44} sont nettement inférieure par rapport à l'expérience et autres calcule. Par contre la valeur de C_{12} est plus proche à celles de l'expérience et autres calcule.

Le matériau MgO est mécanique stable parce que il vérifie les relations de stabilité.

Les liaisons du MgO sont directionnelles car la pression de cauchy est négative.

Il s'agit d'un cristal anisotrope car le facteur d'anisotropie élastique $A > 1$.

Le haut de la bande de valence est due principalement des états O 2p, faiblement mélangés aux états Mg 2p et Mg s .et le bas de bande de conduction est dominée avec les états Op mélangés aux états Mg s et Mg p.

Selon l'approximation GGA le MgO est un semi-conducteur car le gap est 4.96 eV mais suivant le résultat de l'expérimental le gap est 7.77 eV ce qui nous donne un isolant.

Nous rappellerons que la GGA a tendance à sous-estimer le gap.

Tous ces résultats ont été obtenus grâce à l'efficacité du logiciel pour les calculs de la structure de bandes et la densité d'état de la matière condensée.

Le logiciel wien2k a prouvé ses performances d'efficacité dans le traitement des calculs, cependant il doit faire l'objet d'une recherche plus exhaustive dans l'intérêt de la recherche scientifique.