

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

UNIVERSITE « Dr. TAHAR MOULAY » DE SAIDA

FACULTE DES SCIENCES

DEPARTEMENT DE PHYSIQUE



MEMOIRE

Présenté en vue de l'obtention du diplôme de

MASTER

Spécialité : PHYSIQUE

Option : Physique des matériaux

Par

Melle. Fatna TAIBI

Sur le thème

**Etude des propriétés structurale, élastique, électronique et
thermodynamique de l'anti-pérovskite Ca_3SnO**

Soutenu le : 10/07/2019 devant le jury composé de :

M. Mohammed EL KEURTI	Professeur	Université Dr. Tahar Moulay de Saida	Président
M. Mostefa ZEMOULI	MCA	Université Dr. Tahar Moulay de Saida	Encadreur
Melle. Fatiha SAADAoui	MAB	Université Dr. Tahar Moulay de Saida	Co-encadreur
M. Habib MOUTALEB	MCB	Université Dr. Tahar Moulay de Saida	Examineur

Année Universitaire 2018 - 2019

DEDICACE

A mon Père Ben Abdelallah

A ma Chère Mère Mokhtaria

Dont le mérite, les sacrifices et les qualités humaines

m'ont permis de vivre ce jour.

A mes Frères et ma sœur

Djamel, Tayeb, Makki, Nadia

A ma belle-sœur Zouaouia

A ma petite ange Amina

A toute ma famille

A mes très chères amies

Asma, Maha, Fatima, Hanine, Amel, Karima

À tous ceux qui m'ont chers

A mon enseignant : Zemouli Mostefa

Taibi Fatna

Remerciements

Je remercie avant tout ALLAH le tout puissant qui m'a offert volonté, patience et santé, me permettant de mener à terme ce présent travail.

Ce travail est réalisé au sein du laboratoire d'études physicochimique (LEPC) de l'université Dr. TAHAR Moulay de Saïda.

En premier lieu, je tiens à exprimer ma gratitude à M. DRISS KHOJA Mohammed, professeur et directeur du laboratoire LEPC de Saida pour tous les moyens et les facilités qu'il m'a offerts pendant toute la durée de réalisation de ce mémoire de Master.

Mes sincères reconnaissances vont au professeur M. ELIAS Abdelkader qui m'a accueillie au sein de son équipe de recherche dans le laboratoire LEPC.

Je remercie très sincèrement monsieur ZEMOULI Mostefa, Docteur à l'université de Saïda, pour m'avoir permis d'effectuer dans d'excellentes conditions ce mémoire de fin d'étude, pour son écoute, son encadrement efficace et son soutien tout au long de ce travail.

Je remercie aussi mon co-encadreur Dr. Saadaoui Fatiha, pour l'aide et l'assistante qu'elle m'a apportées et pour m'avoir suivie durant mon travail de mémoire ainsi que pour ses conseils précieux tout le long de ce travail.

Je remercie vivement le Prof ELKEURTI Mohammed, Professeur à l'Université de Saida d'avoir accepté de présider le jury de ma soutenance de ce mémoire.

Merci au Prof BOUTALEB Habib d'avoir accepté d'examiner mes travaux de recherche.

Mes remerciements s'adressent également à tous les collègues du département de physique de l'université de Saïda.

Un grand merci à toute ma famille qui a toujours été présente lorsque j'en ai eu besoin.

Enfin, j'aimerais formuler toute ma reconnaissance aux personnes ayant participé de près ou de loin à l'élaboration de ce modeste travail.

Merci à tous...

Table des matières

Dédicace.....	i
Remerciements.....	ii
Liste des tableaux.....	iii
Liste des figures.....	iv
Résumé.....	v
Introduction générale	1
Chapitre I Théorie de la fonctionnelle de la densité	
I.1. Introduction.....	4
I.1.1. Equation de Schrödinger.....	4
I.1.2. Approximation de Born-Oppenheimer (adiabatique).....	6
I.2. L'approximation de Hartree et de Hartree – Fock	7
I.2.1. L'approche de Hartree.....	7
I.2.2. Approximation de Hartree-Fock (HF).....	8
I.3. Modèle de Thomas-Fermi.....	9
I.4 Théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT).....	11
I.4.1. Théorèmes de Hohenberg et Kohn.....	11
I.4.2. Les équations de Kohn et Sham	12
I.4.3. Résolution des équations de Kohn-Sham.....	14
I.5. Potentiel d'échange et corrélation LDA et GGA.....	15
I.5.1. L'approximation de la densité locale (LDA)	15
I.5.2. Extension de la LDA pour les systèmes magnétiques, la LSDA.....	17
I.5.3. Succès et limitations de la LDA.....	18
I.5.4. L'approximation du gradient généralisé (GGA)	19
Référence	21
Chapitre II La méthode des ondes planes augmentées linéarisées (FP-LAPW)	
II.1. Introduction.....	22
II.2. La méthode des ondes planes augmentées (APW).....	22
II.3. La méthode des ondes planes augmentées linéarisées (FP-LAPW).....	25
II.3.1. Principe de la méthode LAPW.....	25
II.4. Les rôles des énergies de linéarisation E_l	25

II.5. Construction des fonctions radiales.....	26
II.5.1 Les fonctions radiales non relativistes.....	26
II.5.2. Les fonctions radiales relativistes.....	28
II.6. Résolution de l'équation de Poisson.....	31
II.7. Amélioration de la méthode (FP-LAPW).....	33
II.7.1. Les fenêtres d'énergie multiple.....	33
II.7.2. Développement en orbital local.....	34
II.8. Traitement des effets de spin-orbite.....	34
II.9. Le code Wien2k	35
Références.....	37
Chapitre III Résultats et discussions	
III.1. Détails de calcul.....	38
III.2. Propriétés structurales.....	38
III.2.1. La structure antipérovskite.....	38
III.3. Propriétés élastiques.....	41
III.3.1. Constantes élastiques.....	41
III.3.2. Température de Debye.....	44
III-4 Propriétés électroniques.....	45
III-4.1 Structure des bandes.....	45
III-4.2. Densités d'états électroniques.....	46
III.6. Propriétés thermodynamiques.....	47
III.6.1 Coefficient de dilatation thermique.....	47
III-6.2 Température de Debye.....	47
III-6.3. La capacité calorifique à pression constante et au volume constant.....	49
III-6.4. Le paramètre de Grüneisen.....	49
Références.....	51
Conclusion générale	52

Liste des tableaux

Tableau	Titre	Page
Tableau III-1	Propriétés structurales de Ca_3SnO calculées avec les approximations GGA-PBE, GGA-PBESOL et LDA.....	41
Tableau III-2	Anisotropie élastique A et constantes élastiques (C_{ij} , B, G, E, σ , λ , B/G, et C_p) de Ca_3SnO	43
Tableau III-3	Vitesses du son longitudinale, transversale et moyenne (en m/s) et températures de Debye (θ_D en K) pour le composé Ca_3SnO	45

Listes des figures

Figure	Titre	Page
Figure I-1	Mise en œuvre algorithmique de l'approximation de Born-Oppenheimer.....	7
Figure I-2	Cycle auto-cohérent de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)....	15
Figure II-1	Schéma de la répartition de la maille élémentaire en sphères atomiques et en région interstitielle.....	23
Figure II-2	Les fenêtres d'énergie multiple.....	34
Figure II-3	Organisation des programmes dans Wien2k.....	36
Figure III-1	Structure cristalline de Ca_3SnO	39
Figure III-2	Variation de l'énergie totale en fonction du volume de l'antipérovskite Ca_3SnO calculée par approximation GGA-PBE.....	39
Figure III-3	Variation de l'énergie totale en fonction du volume de l'antipérovskite Ca_3SnO calculée par l'approximation GGA-PBEsol.....	40
Figure III-4	Variation de l'énergie totale en fonction du volume de l'antipérovskite Ca_3SnO calculée par l'approximation LDA.....	40
Figure III-5.1	Structures de bandes de Ca_3SnO (GGA-PBE-SO).....	46
Figure III-5.2	Densité d'états totale et partielle de composé Ca_3SnO	47
Figure III-6.1	Variation du coefficient de dilatation thermique de Ca_3SnO avec la température pour une pression nulle.....	48
Figure III-6.2	La dépendance en température de la température Debye θ_D de Ca_3SnO pour pression zéro.....	48
Figure III-6.3	Variation de la capacité calorifique à pression constante C_p et à volume constant C_v en fonction de la température à pression nulle de Ca_3SnO	49
Figure III-6.4	Variation du paramètre de Grüneisen en fonction de la température de Ca_3SnO	50

ملخص

أجريت حسابات المبادئ الأولى من أجل دراسة الخصائص البنيوية والمرونية والإلكترونية والديناميكية الحرارية للأكسيد البيروفسكايت في الشبكة المكعبة Ca_3PbO . ثابت شبكة التوازن المحسوبة في اتفاق ممتاز مع النتائج التجريبية. الثوابت المرونية، وهي C_{11} ، C_{12} ، C_{44} ، معامل الانضغاط B ، مشتقها بالنسبة للضغط: معامل القص G ، معامل يونغ E ، نسبة بواسون σ ، معامل لاميه λ تم حسابها. توضح دراسة النسبة B/G أن المركب المدروس يمكن اعتباره مركبا هشاً. تظهر نتائج الخصائص الإلكترونية أن المركب عبارة عن شبه ناقل مع وجود عصابة طاقة محرمة صغيرة تتفق مع عصابة الطاقة المحرمة التجريبية. قدرنا السرعات في الاتجاهات الرئيسية: $[100]$ ، $[110]$ و $[111]$. بفضل النموذج شبه التوافقي لـ ديباي الذي يأخذ بعين الاعتبار تأثيرات الفونونات، يتم أيضاً فحص تأثيرات درجة الحرارة والضغط على ثابت الشبكة والمعامل والسعة الحرارية ودرجة حرارة ديباي.

Résumé

Les calculs premiers principes ont été effectués dans le but d'étudier les tendances systématiques pour les propriétés structurales, élastique, électronique et thermodynamique de l'oxyde antipérovskite dans la phase cubique Ca_3PbO . La constante de réseau à l'équilibre calculé est en excellent accord avec les résultats expérimentaux. Les constantes élastiques, à savoir, C_{11} , C_{12} , C_{44} , le module de compressibilité B , sa dérivée par rapport à la pression, le module de cisaillement G , le module de Young E , le coefficient de Poisson σ , le paramètre de lamé λ sont aussi calculé. L'analyse du rapport B/G montre que le composé étudié peut être considéré comme matériau fragile. Les résultats des propriétés électroniques montrent que le matériau est un semiconducteur à faible gap qui en bon accord avec le gap expérimental. Nous avons estimé les vitesses dans les directions principales : $[100]$, $[110]$ et $[111]$. Grâce au modèle quasi-harmonique de Debye dans lequel les effets phononiques sont considérés, les effets de la température et de la pression sur la constante du réseau, le module, capacité thermique et la température de Debye sont également examinés.

Abstract

First principles calculations were carried out in order to study the systematic trends for structural, elastic, electronic and thermodynamic properties of the anti-perovskite oxide in the Ca_3PbO cubic phase. The calculated equilibrium lattice constant is in excellent agreement with the experimental results. The elastic constants, namely, C_{11} , C_{12} , C_{44} , the compressibility modulus B , its derivative with respect to the pressure, the shear modulus G , the Young modulus E , the Poisson's ratio σ , the lamé parameters λ has been also calculated. The analysis of the B/G ratios shows that the studied compound can be considered as fragile materials. The results of the electronic properties show that the material is a semiconductor with a small gap which agrees with the experimental gap. We estimated velocities in the principal directions: $[100]$, $[110]$ and $[111]$. Due to the quasi-harmonic model of Debye in which the phononic effects are considered, the effects of temperature and pressure on the network constant, the modulus, thermal capacity and the Debye temperature are also examined.

Introduction générale

Introduction Générale

Les pérovskites forment une des principales familles d'oxydes cristallins. Leur nom provient du minéral CaTiO_3 qui présente une structure cristalline analogue. Ce minéral fut décrit pour la première fois en 1830 par le géologue Gustav Rose qui l'a nommé en l'honneur d'un grand minéralogiste russe, le comte Lev Aleksevich Von Perovski. Les pérovskites jouent un rôle important dans l'électronique moderne. Le nom pérovskite est employé communément pour nommer un groupe de matériaux spécifiques ternaires de formule générale ABX_3 , où A dénote un cation de taille relativement grande et de charge basse comme les terres rares, les alcalinoterreux ou les métaux alcalins, B est un cation de petite taille, généralement un métal de transition, et X est plus souvent un anion simple comme l'oxygène, l'halogène et l'hydrogène. La famille des pérovskites possède un très haut degré de flexibilité compositionnelle. Dans le cas des pérovskites à base d'oxygène, le site A peut être occupé par les cations M^+ (Na, K), M^{2+} (Ca, Sr, Ba) ou M^{3+} (Fe, La, Gd), et le site B peut être occupé par M^{5+} (Nb, W), M^{4+} (Ce, Zr, Ti) ou M^{3+} (Mn, Fe, Co, Ga).

Le réseau cristallin d'une structure antipérovskite est le même que celui de la structure pérovskite, mais les positions des anions et cations sont inversées. Dans les composés antipérovskites, la formule générale est inversée, de sorte que les sites X sont occupés par un ion électropositif, c'est-à-dire, le cation (comme un métal alcalin), tandis que les sites A et B sont occupés par différents types d'anions. Dans la cellule cubique idéale, l'anion A est aux sommets du cube, l'anion B au centre tétraédrique et le cation X est aux faces du cube. Ainsi l'anion A a un nombre de coordination de 12, tandis que l'anion B se trouve au centre d'un octaèdre avec un nombre de coordination de 6.

Tout comme la pérovskite, la plupart des composés antipérovskites sont connus pour s'écarter de la structure cubique idéale, formant des phases orthorhombiques ou tétragonales en fonction de la température et de la pression.

La formation d'un composé dans la structure antipérovskite dépend non seulement de sa formule chimique, mais aussi des tailles relatives des rayons ioniques des atomes constituants. Cette contrainte est exprimée en termes de facteur de tolérance Goldschmidt, qui est déterminé par les rayons des ions A, B et X.

Les antipérovskites sont présentes dans la nature sous forme de sulfohalites, galeites, schairerites, kogarkoïtes, nacaphites, arctites, polyphites et hatrurites. Les antipérovskites artificiels présentent des propriétés intéressantes. Les propriétés physiques des composés

antipérovskites peuvent être manipulées en modifiant la stœchiométrie, la substitution d'éléments et les conditions de synthèse. Des antipérovskites à l'ion de lithium récemment synthétisés avec des formules chimiques Li_3OBr et Li_3OCl ont démontré une haute conductivité. Connus sous le nom de LIRAP, ils font l'objet d'études en vue de leur utilisation dans les piles à combustible et les piles à combustible à l'état solide. En outre, d'autres antipérovskites riches en éléments alcalins tels que Na_3OCl sont également à l'étude pour leur conductivité superionique.

Les antipérovskites métalliques, découverts en 1930, ces cristaux ont la formule M_3AB où M représente un élément magnétique, Mn, Ni, ou Fe; A représente un élément de transition ou de groupe principal, Ga, Cu, Sn et Zn; et B représente N, C, ou B. Ces matériaux présentent une supraconductivité, une magnétorésistance géante et d'autres propriétés inhabituelles.

Il a été démontré que les antipérovskites de nitrures de manganèse ne présentaient aucune dilatation thermique.

Dans ce travail, on s'intéresse à l'étude du matériau antipérovskite semi-conducteurs Ca_3SnO et prédire ces différentes propriétés telles que les propriétés structurales, élastiques, électronique et thermodynamiques pour des applications dans le domaine optique (ex. la réalisation des diodes lasers, les capteurs...), dans les dispositifs électroniques ou dans le domaine de la thermoélectricité. Ceci pourra ouvrir de nouvelles perspectives dans le domaine du développement de nouvelles énergies.

Le manuscrit est organisé comme suit :

- Après cette introduction générale sur les matériaux anti-pérovskites et sur leurs avantages et applications ainsi qu'aux possibilités de fabrication de nouveaux matériaux de plus en plus performants, nous présenterons au premier chapitre des notions sur les matériaux anti-pérovskites au premier chapitre.
- Le deuxième chapitre sera consacré au cadre théorique de cette études, nous aborderons les diverses méthodes de résolution approchée : Born et Oppenheimer, approximation de Hartree, libres Hartree-Fock. Nous discuterons sur la Théorie de la Fonctionnelle de la Densité DFT et les différentes approximations utilisées pour l'énergie d'échange-corrélation FP-LAPW ainsi que l'approche Kohn-Sham de l'équation de Schrödinger électronique. On terminera ce chapitre par la présentation du code de calcul Wien2k.

- Le troisième chapitre rassemblera les résultats trouvés. Les propriétés structurales, élastiques, structurales, électroniques et thermoélectriques de Ca_3SnO seront exposées et interprétées.
- Enfin, nous clôturerons ce manuscrit par une conclusion générale qui englobe les principaux résultats obtenus dans le cadre de cette étude.

Chapitre 1

Théorie de la fonctionnelle de la densité

I. Théorie de la fonctionnelle de la densité

I.1. Introduction

La physique de la matière condensée et la science des matériaux s'occupe fondamentalement de 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. Les calculs quantiques, constituent de nos jours, des outils fiables et utiles dans l'étude des différentes propriétés des systèmes atomiques. Malheureusement, les électrons et les noyaux qui composent les matériaux (les systèmes atomiques) constituent un système à plusieurs corps fortement interagissant et ceci rend la résolution de l'équation de Schrödinger extrêmement difficile. On distingue généralement deux catégories de méthodes quantiques dites *ab-initio*:

- Les méthodes issues du cadre Hartree-Fock (HF), dans lesquelles la détermination des propriétés électroniques d'un système moléculaire à n électrons, nécessite la connaissance de la fonction d'onde polyélectronique $\Psi(1,2,\dots,n)$.
- Les méthodes issues de la théorie de la fonctionnelle densité (DFT), basées sur des approximations différentes dites aussi des méthodes *ab-initio*, font intervenir seulement les paramètres physiques fondamentaux et ne contient aucun paramètre empirique où s'est imposée ces dernières années en physico-chimie des matériaux, comme un outil de modélisation.

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

I.1.1. Equation de Schrödinger

Un cristal est constitué d'un très grand nombre de particules en interaction, le problème théorique fondamental de la physique du solide est de maîtriser l'organisation intime de ces particules qui est à l'origine de leurs propriétés physico-chimiques. Il est clair que la mécanique classique est impuissante pour la résolution de ce type de système et il faut faire appel à la mécanique quantique à travers la résolution de l'équation de Schrödinger.

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

où

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

Cette équation de base, permet de trouver les énergies et les fonctions d'ondes associées aux régimes stationnaires d'un système. Il est nécessaire de faire un certain nombre de simplification. 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 (ion, électrons).

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

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

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

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

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

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

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

Mais avec les connaissances mathématiques actuelles la résolution de l'équation (I-1) en tenant compte de tous les termes de l'Hamiltonien se ramène à la résolution d'un problème à N Corps. La résolution est impossible, c'est pourquoi de nombreuses approches ont été faites

afin de pouvoir résoudre cette équation. A ce niveau, il existe plusieurs méthodes de résolution de l'équation (I-2) dont les premières sont celles de Hartree [1] et Hartree-Fock [2] basées sur l'hypothèse des électrons libres. Ces méthodes sont plus utilisées en chimie quantique pour traiter les atomes et les molécules, mais pour les solides, elles sont moins précises. Ce pendant il existe une méthode moderne et certainement plus puissante qui est la Théorie de la Fonctionnelle de la Densité (DFT) que nous exposons ci-dessous.

I.1.2. Approximation de Born-Oppenheimer (adiabatique)

En 1927, les physiciens Born et Oppenheimer [3] ont publiés une méthode théorique simplifiée pour calculer les niveaux d'énergie et les fonctions d'onde d'une molécule qui ont été avant des tâches lourdes à effectuer. Cette approche nommée souvent l'approximation adiabatique [3] est fondée sur le fait que les électrons dont la masse est beaucoup plus faible que celles des noyaux se déplacent plus rapidement que ces dernières. En autre terme, ils s'adaptent presque instantanément aux positions des noyaux, leur comportement n'est pas pratiquement modifié par le faible déplacement. Donc, nous pouvons éliminer le terme T_N , et nous considérons que V_{NN} est constante et considérer comme l'origine d'énergie. Ce qui permet de réécrire l'équation (I-2) sous la forme:

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

alors

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

L'approximation de Born-Oppenheimer est qualifiée d'adiabatique car elle consiste à séparer le problème électronique du problème vibrationnel de l'équation de Schrödinger. L'approximation adiabatique est le premier pas vers la résolution de l'équation de Schrödinger, elle découple le mouvement des électrons de celui des noyaux. Le problème de résolution de l'équation de Schrödinger se réduit au comportement des électrons, mais il reste encore très complexe car l'équation de Schrödinger n'admet pas de solution analytique sauf dans des cas très simple comme celui de l'atome d'hydrogène. Par conséquent, des approximations supplémentaires sont nécessaires. La résolution par Born-Oppenheimer peut se traduire par l'organigramme suivant

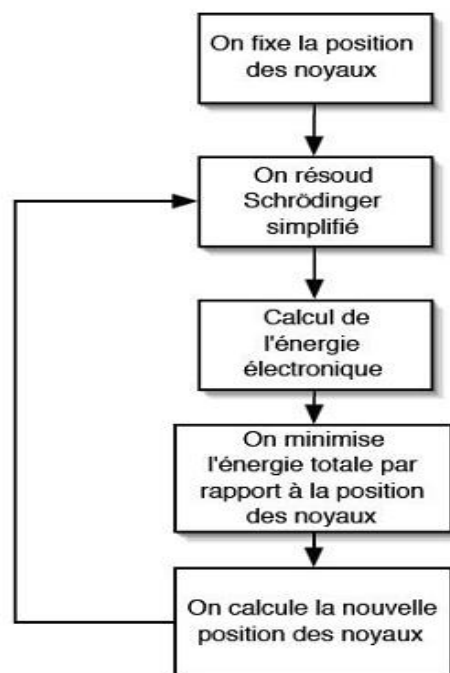


Figure I-1 : Mise en œuvre algorithmique de l'approximation de Born-Oppenheimer.

I.2. L'approximation de Hartree et de Hartree – Fock

I.2.1. L'approche de Hartree

La tentative de Hartree considérée comme une des premières démarches à résoudre le problème du système de N électrons en interaction, a été d'exprimer la fonction d'onde globale comme un produit de fonctions mono-électroniques. Dans l'approximation de Born Oppenheimer découplant le mouvement des électrons de celui des noyaux, la fonction d'onde électronique s'écrit.

$$\psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N) = \psi_1(\vec{r}_1)\psi_2(\vec{r}_1) \dots \psi_3(\vec{r}_N) \quad (\text{I-10})$$

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

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

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

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

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

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

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

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

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

I.2.2. Approximation de Hartree-Fock (HF)

Dans l'approximation de Hartree, le système électronique est décrit d'une manière incomplète. Plus précisément, il manque les interactions d'échange qui sont l'effet de l'antisymétrie de la fonction d'onde par rapport à l'échange des coordonnées de n'importe des deux électrons menant à décrire le système à N corps (électrons). La conséquence directe de cette antisymétrie est basée sur le principe d'exclusion de Pauli selon lequel deux particules à spin demi-entier ne peuvent occuper le même état quantique. Afin de prendre en compte cette antisymétrie les fonctions d'onde de Hartree sont remplacées par un déterminant de Slater. Ce dernier comprend des fonctions d'onde mono-électroniques comme un produit de toutes les fonctions de Hartree de manière à obéir au principe d'exclusion de Pauli.

Suivant une procédure variationnelle, la meilleure fonction satisfait les équations de Hartree-Fock.

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

Ainsi, les équations de Hartree-Fock (I-15) diffèrent de celles de Hartree par la prise en compte des interactions coulombiennes et d'échange, chaque atome se trouve entouré d'une

région dans l'espace appelée "trou d'échange", qui est fortement appauvrie en électrons de même spin, mais en aucun cas en électrons de spin opposé. C'est ce dernier cas de figure (répulsion de Coulomb entre électrons de spin opposé) qu'on appelle effet de corrélation et qui est mal traité par cette approximation.

I.3. Modèle de Thomas-Fermi

En réalité, les premières tentatives d'utiliser la densité des électrons plutôt que la fonction d'onde dans les calculs de la structure électronique des systèmes atomiques et moléculaires sont presque aussi vieilles que la mécanique quantique lui-même et sont attribués aux premiers travaux de Thomas [4] et Fermi [5]. Le premier modèle élaboré, proposé indépendamment par Thomas et Fermi (en 1927), est le précurseur de la théorie de la fonctionnelle de la densité. Au centre de l'approche adoptée par Thomas et Fermi est un modèle statistique quantique des électrons (la statistique de Fermi-Dirac et le gaz homogène d'électrons $\rho(\vec{r}) = \text{Constante}$) qui, dans sa formulation originale, ne prend en compte que l'énergie cinétique tout en traitant les contributions électron-noyau et électron-électron de manière tout à fait classique. Ils ont proposé d'exprimer l'énergie électronique totale où les différentes contributions sont prises du gaz homogène d'électrons, pour lequel de bonnes approximations sont connues et l'idée était de construire les mêmes quantités pour le système non homogène.

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

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

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

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

Cependant, cette équation contient une forte approximation sur l'énergie cinétique et néglige complètement les effets d'échange et de corrélation, mais elle représente, en fait, la première

formulation de l'énergie totale en terme de fonctionnelle de la densité électronique. La seule inconnue dans l'expression de l'énergie de Thomas et Fermi (I.17), étant la densité et un processus variationnel peut s'appliquer facilement, mais la mauvaise précision des résultats le manque de justification physique. L'utilisation de la fonctionnelle d'énergie cinétique T_{TF} , fait que ce modèle n'aura pas de succès ; le principal problème du modèle de Thomas-Fermi est que l'énergie cinétique est mal représentée. Un peu plus tard et dans l'esprit de l'approximation de Thomas-Fermi, Dirac (1930) [6], a proposé d'ajouter un terme de correction représentant les effets d'échange à la fonctionnelle de Thomas-Fermi. Ce terme de Dirac provient de la densité d'énergie d'échange de gaz homogène d'électrons.

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

avec $C_X = 3 \left(\frac{3}{\pi}\right)^{\frac{1}{3}} / 4 (= 0.739 \mu.a)$. L'énergie de Thomas-Fermi-Dirac (TFD) est alors :

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

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

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

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

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

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

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

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

I.4 Théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)

Comme son nom l'indique, c'est une théorie qui utilise la densité électronique en tant que fonction fondamentale au lieu de la fonction d'onde comme c'est le cas dans la méthode de *Hartree* et *Hartree-Fock* [1,2]. En fait, l'idée d'utiliser la densité électronique a pour origine les débuts de la mécanique avec les travaux de *Thomas* [8] et *Fermi* [9] qui ont tenté d'exprimer l'énergie totale d'un système en fonction de sa densité électronique en représentant son énergie cinétique selon une fonctionnelle de cette grandeur. Cependant, la précision obtenue était inférieure à celle de *Hartree-Fock* à cause de l'absence du terme d'échange-corrélation. *Dirac* a amélioré cette théorie en ajoutant au modèle de *Thomas* et *Fermi* une énergie d'échange fonctionnelle de la densité électronique. Mais le terme de corrélation électronique était toujours absent dans cette nouvelle approche.

I.4.1. Théorèmes de Hohenberg et Kohn

Le formalisme de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) est basé sur les deux théorèmes de Hohenberg et Kohn [10].

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

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

Ce théorème est à la base de la théorie de la fonctionnelle de la densité et explique l'appellation qui lui a été donnée. Ceci diffère de la méthode *Hartree-Fock*, dans laquelle l'énergie totale du système est fonctionnelle de la fonction d'onde.

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

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

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

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

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

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

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

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

I.4.2. Les équations de Kohn et Sham

Kohn et Sham [11] ont introduit un développement supplémentaire qui consiste à remplacer le système réel interactif en un système fictif non interactif. Cette approche réalise une correspondance exacte entre la densité électronique, l'énergie de l'état fondamental d'un système constitué de fermions non interactifs placés dans un potentiel effectif et le système réel à plusieurs électrons en interaction soumis au potentiel réel. De ce fait, la densité électronique et l'énergie du système réel sont conservées dans ce système fictif.

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

l'expression suivante.

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

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

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

Le terme de Hartree et celui de l'énergie cinétique jouent un rôle important dans la description des états des électrons libres. Ces termes sont les plus importants dans le traitement de l'interaction des électrons.

La différence entre l'énergie cinétique réelle et celle des électrons non interagissant ainsi que la différence entre l'énergie d'interaction réelle et celle de Hartree sont prises en compte dans l'énergie d'échange et corrélation $E_{xc}[\rho(\vec{r})]$

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

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

Où le potentiel effectif est de la forme :

$$\hat{V}_{eff} = \hat{V}_{ext} + \int \frac{\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}' + \hat{V}_{xc} \quad (\text{I-29})$$

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

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

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

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

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

Ce processus est répété de façon auto-cohérente jusqu'à ce que la convergence soit atteinte, *i.e.* jusqu'à ce que la nouvelle densité électronique soit égale ou très proche de la précédente (correspondant au critère de convergence fixé).

I.4.3. Résolution des équations de Kohn-Sham

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

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

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

La résolution des équations de Kohn et Sham se résume à la détermination des coefficients C_{ij} pour les orbitales occupées qui minimisent l'énergie totale. La résolution des équations de KS pour les points de symétrie dans la première zone de Brillouin permet de simplifier les calculs.

Cette résolution se fait d'une manière itérative en utilisant un cycle d'itérations auto-cohérent illustré par l'organigramme de la Figure. On commence par injecter la densité de charge initiale ρ_{in} pour diagonaliser l'équation séculaire :

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

où H représente la matrice hamiltonienne et S la matrice de recouvrement.

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

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

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

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

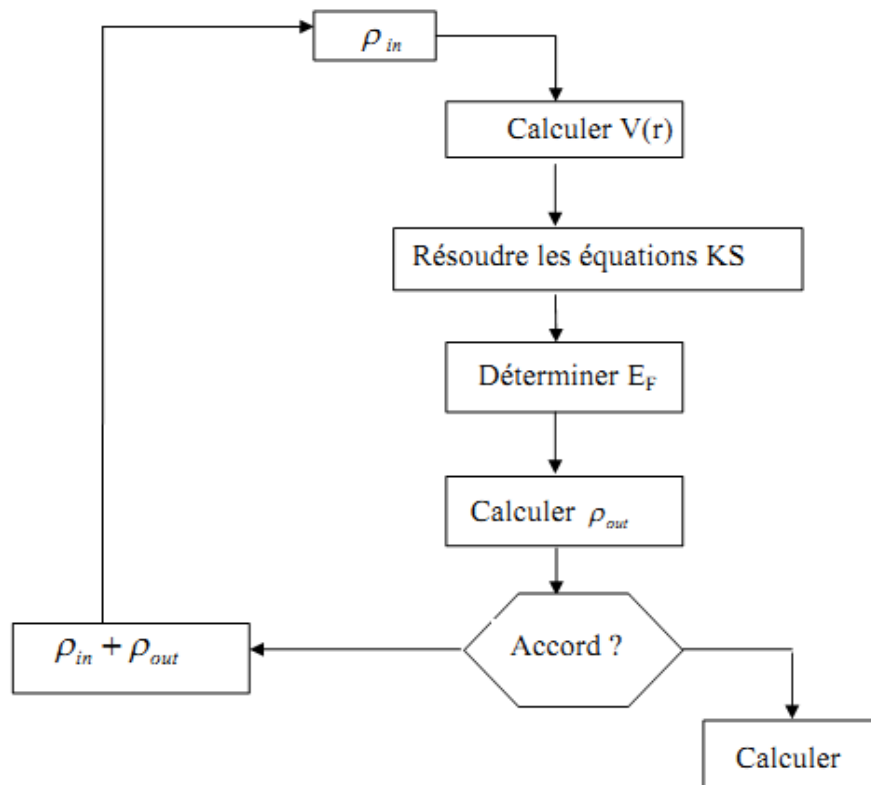


Figure I-2 : Cycle auto-cohérent de la théorie de la fonctionnelle de la densité(DFT)

I.5. Potentiel d'échange et corrélation LDA et GGA

En principe la DFT nous donne une bonne description des propriétés d'état fondamental, ces applications pratiques sont basées sur des approximations pour le potentiel d'échange corrélation qui décrit les effets du principe de Pauli et du potentiel de coulomb au-delà d'une interaction électrostatique pure entre électrons.

La connaissance exacte du potentiel d'échange corrélation signifie que nous avons résolu exactement le problème de multi-corps.

Parmi les approximations les plus utilisées actuellement est l'approximation locale de densité (LDA) qui substitue localement la densité d'énergie E_{xc} d'échange corrélation d'un système non homogène par celle d'un gaz d'électrons de même densité [12].

I.5.1. L'approximation de la densité locale (LDA)

L'approximation de la densité locale LDA (Local Density Approximation) est l'approximation sur laquelle repose pratiquement toutes les approches actuellement employées. Elle a été proposée pour la première fois par Kohn et Sham, mais la philosophie de cette approximation était déjà présente dans les travaux de Thomas et Fermi. Pour

comprendre le concept de LDA rappelons d'abord comment l'énergie cinétique d'un système de particules indépendantes $T_s[n]$ est traité dans l'approximation de Thomas et Fermi [13,14].

Dans un système homogène, il est bien connu que

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

où n est constante

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

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

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

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

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

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

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

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

On pourrait s'attendre à ce qu'une telle approximation, qui ne repose pas sur des critères

physiques, ne donne des résultats corrects que dans des cas assez particuliers, où la densité varie peu. L'expérience a montré qu'au contraire, elle permet d'obtenir dans de très nombreux cas une précision équivalente, voire meilleure, que l'approximation de Hartree-Fock.

I.5.2. Extension de la LDA pour les systèmes magnétiques, la LSDA

L'extension de la LDA aux systèmes à spin polarisé (systèmes magnétiques et ceux à couches incomplètes) est l'approximation de la densité de spin locale (LSDA : *Local Spin Density Approximation*), qui consiste essentiellement à remplacer la densité d'énergie d'échange-corrélation par une expression à spin polarisé.

$$E_{XC}^{LSDA}[\rho_{\uparrow}, \rho_{\downarrow}] = \int (\rho_{\uparrow}(\vec{r}) + \rho_{\downarrow}(\vec{r})) \varepsilon_{XC}^h[\rho_{\uparrow}, \rho_{\downarrow}] d\vec{r} = \int \rho(\vec{r}) \varepsilon_{XC}^{LSDA}[\rho(\vec{r}), \xi(\vec{r})] d\vec{r} \quad (I-39)$$

avec

$$\varepsilon_{XC}^{LSDA}[\rho(\vec{r}), \xi(\vec{r})] = -\frac{1}{2} C_X \rho^{\frac{1}{3}} \left[(1 + \xi)^{\frac{4}{3}} + (1 - \xi)^{\frac{4}{3}} \right] \quad (I-40)$$

et $\xi = (\rho_{\uparrow}(r) - \rho_{\downarrow}(r)) / (\rho_{\uparrow}(r) + \rho_{\downarrow}(r))$ représente la polarisation de spin. La pratique commune dans LSDA est d'interpoler entre ε_{XC} entièrement polarisées (ε_{XC}^P) et ε_{XC} non polarisées (ε_{XC}^U), en utilisant une fonction d'interpolation, $f(\xi)$, dépendant de la densité de magnétisation ξ .

$$\varepsilon_{XC}^{HFG}[\rho, \xi] = f(\xi) \varepsilon_{XC}^U[\rho] + [1 - f(\xi)] \varepsilon_{XC}^P[\rho] \quad (I-41)$$

Une expression appropriée pour $f(\xi)$, a été proposée par Von-Barth et Hedin [15]:

$$f^{vBH}[\xi] = \frac{(1 + \xi)^{\frac{4}{3}} + (1 - \xi)^{\frac{4}{3}} - 2}{2^{\frac{4}{3}} - 2} \quad (I-42)$$

Une formule plus réaliste pour la corrélation, basée sur l'approximation de phase aléatoire (RPA), a été proposée par Vosko et al [16].

$$\varepsilon_C^{VWN}[\rho, \xi] = \varepsilon_C^U[\rho] + [f(\xi)/f''(0)][1 - \xi^4] \varepsilon_C^A[\rho] + f(\xi) \xi^4 (\varepsilon_C^P[\rho] - \varepsilon_C^U[\rho]) \quad (I-43)$$

où ε_C^U et ε_C^P sont respectivement, les densités d'énergies du gaz d'électrons uniforme non polarisé et entièrement polarisé. ε_C^A a la même expression que les précédentes, mais des coefficients d'ajustement différents.

Perdew et Zunger ont trouvé les valeurs numériques des coefficients pour le cas de spin polarisé.

$A^P = 0.01555, B^P = -0.0269, C^P = 0.0007, D^P = -0.0048$ pour $r_s \leq 1$, et $\gamma^P = -0.0843, \beta_1^P = 1.3981$ et $\beta_2^P = 0.2611$ pour $r_s > 1$ [17]

I.5.3. Succès et limitations de la LDA

La LDA et son extension pour les systèmes à polarisation de spin, LSDA, sont des approximations très réussies pour de nombreux systèmes, en particulier ceux possédant une densité électronique tout à fait uniforme, comme les métaux en volume (bulk metals), et aussi pour les systèmes avec des densités moins uniformes comme les molécules et les solides. C'est surtout une méthode exacte pour le traitement des gaz d'électrons uniformes, avec des densités d'énergie déterminées par la méthode de Monte-Carlo quantique (QMC). La LDA s'est révélée aussi appropriée aux calculs des atomes libres et des molécules servant la branche de la chimie quantique. L'expérience a montré que cette approximation donne des énergies d'ionisation des atomes, des énergies de dissociation des molécules et des énergies de cohésion, avec une précision typiquement de 10 - 20%. En générale, elle donne des longueurs de liaisons et des géométries pour les molécules avec une précision étonnante de ~1%. Pour le cas des solides, une bonne description des systèmes métalliques est assurée par la LDA, avec sous-estimation de leurs paramètres de réseau de 2%, de leurs énergies de cohésion de 25%. Les géométries des systèmes possédants des liaisons fortes sont bonnes au sein de la LDA, elle reproduit avec quelques pour cent près les valeurs expérimentales des longueurs de liaisons, angles de liaison, et fréquences de vibration. Les constantes élastiques et les fréquences de phonons sont également bien reproduites, même si la LDA montre une légère tendance à les sous-estimer. Les propriétés diélectriques comme les constantes diélectriques et les coefficients piézoélectriques sont surestimés d'environ 10%. Pour les systèmes faiblement liés, les longueurs des liaisons sont trop courtes. Les interactions de dispersion sont mal reproduites. De plus, il est très fréquent que les barrières d'activation des réactions chimiques soient largement sous-estimées. Les fréquences de vibration sont par contre généralement en bon accord avec l'expérience, l'écart étant souvent inférieur à 5% [18].

Néanmoins, les conditions d'homogénéité des densités de charge électroniques sont difficiles à satisfaire par les solides non métalliques, expliquant ainsi les quelques limites manifestées la LDA pour ce type de systèmes. L'utilisation de la LDA dans les calculs des structures de bandes des semi-conducteurs et des isolants a révélé une forte sous-estimation, de 40 ~ 50% , des largeurs de bandes interdites. Ce problème est remédié avec l'utilisation de la méthode GW de Hedin [19] (développée sur la base de la théorie des perturbations) qui reproduit approximativement les gaps expérimentaux. Une autre difficulté rencontrée par la LDA est

dans la description des systèmes fortement corrélés, tels que les oxydes de métaux de transition (NiO, CoO, FeO, V₂O₃...), manifestant de fortes corrélations intrasites entre leurs bandes d (ou f) [20]. Elle a échoué de reproduire l'ouverture du gap d'énergie au niveau de Fermi, induite par la corrélation, dans ce type de matériaux. Ce défaut est surmonté par l'introduction d'une correction en termes d'interaction intrasite U de Hubbard apportée à cette approximation et donnant lieu à la version LDA+ U . [21]

Pour remédier aux défauts cités ci-dessus de la LDA, différentes approximations tenant compte des principales limites de la LDA ont été construites. D'un point de vue théorique, une prise en compte de la non-homogénéité des densités de charge a nécessité alors un recours à des approches allant au-delà de la LDA. La première approche développée dans le but d'améliorer la LDA fut l'approximation généralisée étendue (*Generalized Expanded Approximation*, GEA) [22]. Même si cette dernière a échoué dans la description de l'ensemble des solides, elle a constitué néanmoins une bonne base de travail à de nombreux travaux ultérieurs (modèle du potentiel optimisé, OPM) [23–24]. En plus, les deux approximations non-locales, l'ADA (*Average Density Approximation*, 1976) et la WDA (*Weighted Density Approximation*, 1977) développées par la suite par Gunnarson *et al* [25,26] dans un but d'une introduction des non-localités.

I.5.4. L'approximation du gradient généralisé (GGA)

Dans la LDA, on emploie la connaissance de la densité au point \vec{r} , alors que dans un système réel la densité est spatialement inhomogène, et par conséquent, il sera plus convenable d'introduire une correction à cette fonctionnelle qui tiendrait compte du taux de variation de $\rho(\vec{r})$. La plupart des corrections à la LDA utilisées aujourd'hui sont nées de l'idée qui consiste à tenir compte des variations locales de la densité $\rho(\vec{r})$, à travers son gradient $\vec{\nabla}\rho(\vec{r})$. C'est l'approximation du gradient généralisé GGA (*Generalised Gradient Approximation*). De telles fonctionnelles ont la forme générale donnée par l'équation [27].

$$E_{xc}^{GGA}[\rho(\vec{r})] = \int \rho(\vec{r}) \varepsilon_{xc}[\rho(\vec{r}), |\nabla\rho(\vec{r})|] d^3\vec{r} \quad (\text{I-44})$$

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

Les différentes GGA qui existent, diffèrent l'une de l'autre par le choix de la fonctionnelle ($\rho(\vec{r}), \vec{\nabla}\rho(\vec{r})$). La forme de GGA la plus souvent employée est celle proposée par Perdew-Burke et Enzerhoft [28] en 1996.

En conclusion de cette partie, on peut dire que la théorie de la fonctionnelle de la densité est un outil très efficace pour l'étude des systèmes d'électrons en interaction. En effet, elle ramène le problème à N corps en interaction à celui de N corps indépendants qui se déplacent dans un potentiel effectif. L'introduction de ce système de particules indépendantes a permis de prendre en compte la plus grande partie de l'énergie cinétique. La partie négligée de cette énergie provient du fait que la fonction d'onde totale du système n'est pas égale au déterminant de Slater (autrement la théorie Hartree-Fock serait exacte). L'effort qui doit être fait pour avoir la bonne description de l'énergie cinétique est qu'au lieu de résoudre une seule équation pour la densité, on doit en résoudre N .

Références

- [1] D.R. Hartree, Proc. Cambridge Philos. Soc. 24, 89 (1928).
- [2] V. Fock, *Z. Phys.* 61, 126(1930) ; 62, 795 (1930).
- [3] M. Born, J.R. Oppenheimer, *Ann. Phys.* 87 (1927) 457.
- [4] L.H. Thomas, Proc. Cambridge Philos. Soc. 23 (1928) 542.
- [5] E. Fermi. *Z. Phys.*, 48: i 3 (1928).
- [6] P.A.M. DIRAC, Proc. Cambridge Philos. Soc., 26 (1930) 376.
- [7] E.P. Wigner, *Trans. Faraday Soc.* 34 (1938) 678.
- [8] L.H. Thomas, Proc. Cam. Phil. Soc., 26, 376 (1930)
- [9] E. Fermi, *Z. Phys.*, 48, 73 (1928)
- [10] P. Hohenberg and W. Kohn, *Phys. Rev.* 136, B864 (1964).
- [11] W. Kohn L.J. Sham, *Phys. Rev.* 140, B1133 (1965).
- [12] J. P. Perdew, K. Burke, and M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.* 77 (1996) 3865.
- [13] R. Wentzcovitch, K. J. Chang and M. L. Cohn, *Phys. Rev. B* 34 (1986) 1017.
- [14] R. M. Wentzcovitch, L. M. Cohn and P. K. Lam, *Phys. Rev. B* 36 (1987) 6058.
- [15] U. Van Barth and L. Hedin, *J. Phys. C* 5, 1629 (1972).
- [16] S.H. Vosko, L. Wilk and M. Nusair, *Can. J. Phys.* 58 (1980) 1200.
- [17] Wolfram Koch, Max C. Holthausen, *A Chemist's Guide to Density Functional Theory. Second Edition (Wiley-VCH Verlag, Germany 2001).*
- [18] M. Gell-Mann and K.A. Brueckner, *Phys. Rev.* 106 (1957) 364.
- [19] L. Hedin, *Phys. Rev.* 139, A796 (1965).
- [20] R. N. Schmid, E. Engel and R. M. Dreizler, in *Application of Implicit Density Functional Theory to 3d Transition Metals Monoxides Dimension*, edited by H. Rollnik and J. von Neumann (NIC series, Vol. 9, 2002) p. 213-223.
- [21] V. I. Anisimov, J. Zaanen and O. K. Andersen, *Phys. Rev. B* 44 (1991) 943.
- [22] F. Herman, J. P. van Dyke and I. B. Ortenburger, *Phys. Rev. Lett.* 22 (1969) 807.
- [23] E. Engel and S.H. Vosko, *Phys. Rev. B* 47 (1993) 2800.
- [24] E. Engel and R.M. Dreizler, *J. Comp. Chem.* 20 (1999) 31.
- [25] R. M. Dreizler and E. K. U. Gross, in *Density Functional Theory: An Approach to the Quantum Many-Body Problem (Springer-Verlag, Berlin, Germany 1990).*
- [26] E. K. U. Gross, in *DFT-I & II & TDDFT-I & II (International Centre for Theoretical Physics, Trieste, 2000).*
- [27] J. A. Sanjurjo et al, *Phys. Rev. B* 28 (1983) 4579.
- [28] M. Ferhat, B. Bouhafs, A. Zaoui et al, *J. Phys. : condens-Matter.* 10 (1995) 7995.

Chapitre 2

La méthode des ondes planes
augmentées linéarisées (FP-LAPW)

II.1. Introduction

Il existe différentes méthodes de calculs de structures électroniques pour la résolution des équations de la DFT. Ces méthodes diffèrent par la forme utilisée du potentiel et par les fonctions d'onde prises comme base. La méthode des ondes planes augmentées linéarisées (FP-LAPW) est l'une des méthodes les plus précises.

Dans cette méthode aucune hypothèse de forme particulière n'est faite au niveau du potentiel. La méthode des ondes planes augmentées linéarisées (LAPW: linearized augmented plane wave), développée par Andersen [1], est fondamentalement une modification de la méthode des ondes planes augmentées (APW) développée par Slater, donc avant d'exposer le principe de LAPW, nous allons revoir les différents aspects de la méthode APW.

II.1. La méthode des ondes planes augmentées (APW)

En 1937, Slater [2] proposa comme base, les fonctions d'ondes planes augmentées (APW: Augmented Plane Wave) pour résoudre l'équation de Schrödinger à un seul électron, cette dernière correspond à l'équation de Kohn et Sham basée sur la DFT.

Pour faciliter la résolution de l'équation de Schrödinger nous considérons un cristal représenté par un réseau de sphères sans recouvrement centrées sur les différents sites atomiques. Dans cette sphère le potentiel cristallin est remplacé sa moyenne sphérique périodique $V(r)$ (approximation muffin-tin). Dans la zone interstitielle entre les sphères, le potentiel est supposé constant, égale à sa valeur moyenne V_0 (zéro muffin-tin).

$$V(\vec{r}) = \begin{cases} V(r) & r \leq r_0 \\ 0 & r > r_0 \end{cases} \quad (\text{II-1})$$

avec: $r = |\vec{r}|$

En conséquence, les fonctions d'onde du cristal sont développées dans des bases différentes selon la région considérée : solutions radiales multipliées par des harmoniques sphériques dans les sphères MT et ondes planes dans la région interstitielle figure II-1.

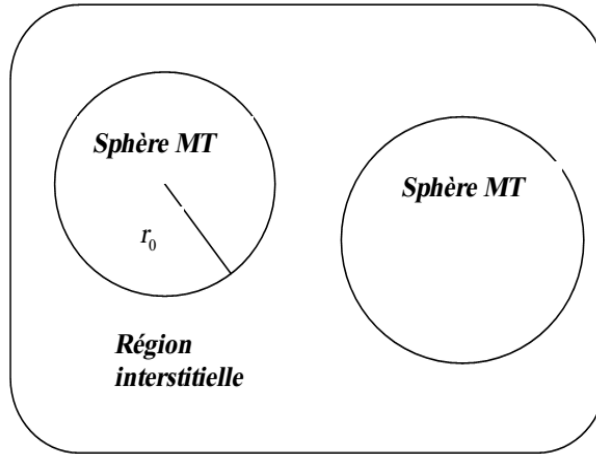


Figure II-1 : Schéma de la répartition de la maille élémentaire en sphères atomiques et en région interstitielle.

Donc la fonction d'onde s'écrit sous la forme

$$\phi(r) = \begin{cases} \frac{1}{\Omega^{\frac{1}{2}}} \sum_G C_G e^{i(G+K)r} & r > r_0(I) \\ \sum_{lm} A_{lm} U_l(r) Y_{lm}(r) & r < r_0(MT) \end{cases} \quad (\text{II-2})$$

où :

r_0 : Représente le rayon de la sphère muffin-tin.

Ω : est le volume de la cellule élémentaire.

G : est le vecteur du réseau réciproque.

G et A_{lm} les coefficients du développement en harmonique sphériques.

Notons que l'origine des coordonnées sphériques est prise aux centres des sphères atomiques.

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

$$\left\{ -\frac{\partial^2}{\partial r^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} + V(r) - E_l \right\} r U_l(r) = 0 \quad (\text{II-3})$$

où E_l : paramètre d'énergie.

$V(r)$: Le composant sphérique du potentiel dans la sphère.

Les fonctions radiales sont définies par l'équation précédente, sont orthogonales à tout état propre du cœur, mais cette orthogonalité disparaît sur la limite de la sphère [3]. Comme le montre l'équation suivante.

$$(E_2 - E_1)rU_1U_2 = U_2 \frac{d^2rU_1}{dr^2} - U_1 \frac{d^2rU_2}{dr^2} \quad (\text{II-4})$$

U_1 et U_2 : sont les solutions radiales pour ces énergies E_1 et E_2 respectivement.

Dans cette méthode, Slater a fait un choix particulier pour les fonctions d'ondes, il montre que les ondes planes sont les solutions de l'équation de Schrödinger dans un potentiel constant.

Tandis que, les fonctions radiales sont la solution dans le cas du potentiel sphérique. Donc, il prouve que E_l est égale à la valeur propre E . Cette approximation est très bonne pour les matériaux à structure cubique à faces centrées, et de moins en moins satisfaisante avec la diminution de symétrie du matériau.

Pour assurer la continuité de la fonction $\phi(r)$ à la surface de la sphère MT, les A_{lm} coefficients doivent être développés en fonction des coefficients C_G des ondes planes existantes dans les régions interstitielles. Ainsi, après quelques calculs algébriques [4], nous trouvons que

$$A_{lm} = \frac{4\pi i^l}{\Omega^2 U_l(r_l)} \sum_G C_G J_l(|k+g|r_0) Y_{lm}^*(k+G) \quad (\text{II-5})$$

J_l : La fonction de Bessel.

Où l'origine est prise au centre de la sphère et r_0 est son rayon, Ainsi les A_{lm} sont complètement déterminés par les coefficients des ondes planes, et le paramètre d'énergie E_l sont des coefficients variationales dans la méthode (APW).

Les fonctions d'ondes se comportent comme des ondes planes dans la région interstitielle, et elles augmentent dans la région de cœur et se comportent comme des fonctions radiales. Pour l'énergie E_l . Les fonctions APW sont des solutions de l'équation de Schrödinger, avec E_l es égale à la bande d'énergie indiquée par G . ceci signifiait que les bandes d'énergie ne peuvent pas obtenues par une simple diagonalisation, et ceci implique de traiter le déterminant séculaire comme une fonction de l'énergie.

La fonction qui apparaît dans l'équation (II.4) est dépendante de, et peut devenir nulle à la surface de la sphère MT, cela conduit à la séparation entre les fonctions radiales et les ondes planes. Pour résoudre ce problème, plusieurs modifications ont été apportés sur la méthode APW. Parmi ces dernières, on cite le travail d'Anderson [5], ainsi que celui de Koelling [6]. La modification consiste à représenter la fonction d'onde $\phi(r)$ à l'intérieur de la sphère par une combinaison linéaire des fonctions radiales $U_l(r)$ de leurs dérivées $E_l(r)$ par rapport à l'énergie.

II.3. La méthode des ondes planes augmentées linéarisées (FP-LAPW)

II.3.1. Principe de la méthode LAPW

Dans la méthode 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 $\dot{U}_l(r)Y_{lm}(r)$ par rapport à l'énergie. Les fonctions U_l sont définies comme dans la méthode (APW) et la fonction $\dot{U}_l(r)Y_{lm}(r)$ doit satisfaire la condition suivante.

$$\left\{ -\frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} + V(r) - E_l \right\} r\dot{U}_l(r) = rU_l(r) \quad (\text{II-6})$$

La fonction d'onde s'écrit comme suite.

$$\phi(r) = \begin{cases} \frac{1}{\sqrt{G}} \sum_G C_G e^{i(G+K)r} & r > r_0(I) \\ \sum_{lm} [A_{lm} U_l(r) + B_{lm} \dot{U}_l(r)] Y_{lm}(r) & r < r_0(MT) \end{cases} \quad (\text{II-7})$$

Où:

A_{lm} : sont des coefficients correspondant à la fonction $U_l(r)$.

B_{lm} : sont des coefficients correspondant à la fonction $\dot{U}_l(r)$.

Les fonctions (FP-LAPW) sont des ondes planes uniquement dans les zones interstitielles comme dans la méthode APW. Les fonctions radiales peuvent être développées au voisinage de E_l [4] comme suit .

$$U_l(E, r) = U_l(E_l, r) + (E - E_l)\dot{U}_l(E_l, r) + 0((E - E_l)^2) \quad (\text{II-8})$$

où : $0((E - E_l)^2)$ représente l'erreur quadratique énergétique.

Avec cette procédure la précision est moins bonne que celle de la méthode APW. Les erreurs introduites dans le calcul de la fonction d'onde et de l'énergie, sont de l'ordre $(E - E_l)^2$, $(E - E_l)^4$ respectivement. 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 E_l est égale à zéro à la surface de la sphère, sa dérivée \dot{U}_l sera différente de zéro. Par conséquent, le problème de la continuité à la surface de la sphère MT ne se posera pas dans la méthode LAPW.

II.4. Les rôles des énergies de linéarisation E_l

Les fonctions U_l et \dot{U}_l sont orthogonales à n'importe quel état de cœur strictement limité à la sphère MT. Mais cette condition n'est satisfaite que dans le cas où il n'y a pas d'états de

cœur avec le même l , et par conséquent, on prend le risque de confondre les états de semi-cœur avec les états de valence. Ce problème n'est pas traité par la méthode APW, alors que la non orthogonalité de quelques états de cœur dans la méthode FP-LAPW exige un choix délicat de E_l . Dans ce cas, on ne peut pas effectuer le calcul sans modifier E_l . La solution idéale dans de tels cas est d'utiliser un développement en orbitales locales. Cependant, cette option n'est pas disponible dans tous les programmes, et dans ce cas, on doit choisir un rayon de la sphère le plus grand possible. Finalement, il faut remarquer que les divers E_l devraient être définis indépendamment les uns des autres. Les bandes d'énergie ont des orbitales différentes. Pour un calcul précis de la structure électronique, E_l doit être choisi le plus proche possible de l'énergie de la bande si la bande a le même l .

II.5. Construction des fonctions radiales

Les fonctions de base de la méthode FP-LAPW sont des ondes planes dans la zone interstitielle. Elles sont développées sous la forme de fonctions radiales numériques à l'intérieur des sphères MT à condition que les fonctions de base et leurs dérivées soient continues à la surface de la sphère MT. Ainsi la construction des fonctions de base de la méthode FP-LAPW revient à déterminer :

- Les fonctions radiales $U_l(r)$ et leurs dérivées par rapport à l'énergie $\dot{U}_l(r)$.
- Les coefficients A_{lm} et B_{lm} qui satisfont aux conditions aux limites.

Les conditions aux limites fournissent un moyen simple pour la détermination du cut-off du moment angulaire l_{max} et pour la représentation du cut-off G_{max} des ondes planes dans la sphère de MT pour un rayon R_s . Une stratégie raisonnable consiste à choisir ces cut-off, tels que $R_s G_{max} = l_{max}$, ce qui est réalisé en pratique puisque la convergence des calculs de FPLAPW est assurée pour $R_s G_{max}$ compris entre 7 et 9.

On note aussi qu'il y a deux types de fonctions radiales : les fonctions radiales non relativistes et les fonctions radiales relativistes.

II.5.1 Les fonctions radiales non relativistes

Dans le cas non relativiste, les fonctions radiales $U_l(r)$ sont des solutions de l'équation de Schrödinger avec un potentiel sphérique et une énergie fixe E_l .

$$\left\{ -\frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} + V(r) - E_l \right\} rU_l(r) = 0 \quad (\text{II-9})$$

où $V(r)$ est la composante sphérique du potentiel dans la sphère MT.

La dérivée par rapport à l'énergie E_l donne l'équation différentielle suivante.

$$\left\{ -\frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} + V(r) - E_l \right\} r\dot{U}_l(r) = rU_l(r) \quad (\text{II-10})$$

Les solutions radiales doivent être normalisées dans la sphère MT.

$$\int_0^{r_0} [rU_l(r)]^2 dr = 1 \quad (\text{II-11})$$

U_l est une solution homogène de l'équation inhomogène (II-11) de la forme:

$$h\dot{U}_l - E\dot{U}_l = U_l$$

En utilisant la condition de normalisation (Eq (II-11)), il apparait immédiatement que la fonction $U_l(r)$ et sa dérivée $\dot{U}_l(r)$ sont orthogonales.

$$\int_0^{r_0} r^2 U_l(r) \dot{U}_l(r) dr = 0 \quad (\text{II-12})$$

La fonction $\dot{U}_l(r)$ est normalisée.

$$N_l = \int_0^{r_0} [r\dot{U}_l(r)]^2 dr = 1 \quad (\text{II-13})$$

Cette condition de normalisation dans la méthode FP-LAPW peut être remplacée par l'équation suivante.

$$r_0^2 [U'_l(R_s)\dot{U}_l(R_s) - U_l(R_s)\dot{U}'_l(R_s)] = 1 \quad (\text{II-14})$$

avec

$$U'_l(E, r) = \left(\frac{\partial U_l(E, r)}{\partial r} \right)$$

$$\dot{U}_l(E, r) = \left(\frac{\partial U_l(E, r)}{\partial E} \right)$$

Cette équation sert à déterminer numériquement les fonctions $U_l(r)$ et $\dot{U}'_l(r)$. Avec cette normalisation on peut développer $U_l(r)$ sous la forme :

$$U_l(E, \delta) = U_l(E) + \delta\dot{U}_l(E) + \dots \quad (\text{II-15})$$

Avec ce choix, la norme de $\dot{U}_l(r)$, soit ($\|\dot{U}_l\|$), indique l'ordre de la grandeur de l'énergie U_l . En particulier, selon Anderson [7] les erreurs sur l'énergie de linéarisation sont acceptables quand

$$\|\dot{U}_l\| |E_l - E| \leq 1 \quad (\text{II-16})$$

Si un tel choix n'est pas possible, plusieurs options sont disponibles :

- 1- On divise les rangs d'énergie dans les fenêtres, et chacune de ces fenêtres est traitée séparément.
- 2- On utilise un développement sous la forme d'orbitales locales (ceci est effectivement la méthode quadratique).
- 3- On réduit la taille de la sphère, donc, on réduit la norme de la dérivée.

Les deux premières options sont les plus utilisées $\dot{U}_l(r)$.

II.5.2. Les fonctions radiales relativistes

Dans le cas des éléments lourds qui ont un nombre atomique élevé, on tient compte de l'effet relativiste. Les effets relativistes concernent seulement les fonctions radiales dans les sphères MT. Pour introduire cet effet, il faut remplacer les équations (II-9) et (II-10) par les équations de Dirac et leurs dérivées par rapport à l'énergie. Dans le but de résoudre ces équations, Koelling et Harman [8] trouvaient une technique qui néglige l'effet spin-orbit (Roskey [9], Wood et Boring [10] Tekeda [11], Macdonald et al [12]).

L'Hamiltonien de Dirac pour une seule particule est donné par :

$$H_D = C_\alpha p + (\beta - 1)mc^2 + V(r) \quad (\text{II-17})$$

où C ; est la vitesse de la lumière, p est l'impulsion, $V(r)$ est la partie sphérique du potentiel, m est la masse de l'électron et les deux matrices α et β sont données par :

$$\alpha = \begin{bmatrix} 0 & \sigma \\ \sigma & 0 \end{bmatrix} \quad ; \quad \beta = \begin{bmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{bmatrix} \quad (\text{II-18})$$

Si ψ sont les vecteurs propres de H_D , ils s'écrivent à l'aide des deux fonctions ϕ et χ .

$$\psi = \begin{bmatrix} \phi \\ \chi \end{bmatrix} \quad (\text{II-19})$$

ϕ est appelé la grande composante de la fonction d'onde et χ la petite. L'équation de Schrödinger conduit à

$$c(\sigma p)\chi = (\varepsilon - V)\phi \quad (\text{II-20})$$

$$c(\sigma p)\phi = (\varepsilon - V + 2mc^2)\chi \quad (\text{II-21})$$

A partir de ces deux équations, il vient

$$\frac{1}{2m}(\sigma p) \left(1 + \frac{\varepsilon - V}{2mc^2}\right)^{-1} (\sigma p)\phi + V\phi = \varepsilon\phi \quad (\text{II-22})$$

En utilisant l'approximation

$$\left(1 + \frac{\varepsilon - V}{2mc^2}\right)^{-1} \approx 1 - \frac{\varepsilon - V}{2mc^2} \quad (\text{II-23})$$

avec

$$pV = Vp - i\hbar\nabla V \quad (\text{II-24})$$

$$(\sigma\nabla V)(\sigma p) = (\sigma\nabla p) + i\sigma[\nabla, p] \quad (\text{II-25})$$

On obtient l'équation différentielle vérifiée par ϕ :

$$\left[\left(1 - \frac{\varepsilon - V}{2mc^2}\right)\frac{p^2}{2m} - V\right]\phi - \frac{\hbar^2}{4m^2c^2}(\nabla\phi) + \frac{\hbar^2}{4m^2c^2}(\sigma[\nabla V, p]\phi) = \varepsilon\phi \quad (\text{II-25})$$

Dans le cas où le potentiel possède une symétrie sphérique, l'équation devient

$$\left[\frac{p^2}{2m} + V - \frac{p^2}{8m^2c^2} - \frac{\hbar^2}{8m^2c^2}\frac{dV}{dr}\frac{\partial}{\partial r} + \frac{1}{2m^2c^2}\frac{1}{r}\frac{dV}{dr}[\vec{L}, \vec{S}]\right]\phi = \varepsilon\phi \quad (\text{II-27})$$

Les deux premiers termes correspondent à l'équation de Schrödinger non relativiste, les deux derniers proviennent respectivement de la correction de masse et de Darwin. Quant au dernier terme, il correspond au couplage spin-orbite. A cause de ce dernier terme, ψ n'est plus une fonction propre du moment de spin.

La solution de l'équation de Dirac à l'intérieur de la sphère MT devient :

$$\psi_{K\mu} = \begin{bmatrix} g_k & \chi_{k\mu} \\ -if_k\sigma_r & \chi_{k\mu} \end{bmatrix} \quad (\text{II-28})$$

et les fonctions f_k et g_k vérifient les équations radiales suivantes

$$\frac{df_k}{dr} \equiv f'_k = \frac{1}{c}(V - E)g_k + \left(\frac{K - 1}{r}\right)f_k \quad (\text{II-29})$$

$$\frac{dg_k}{dr} \equiv g'_k = -\left(\frac{k + 1}{r}\right)g_k + 2Mc f_k \quad (\text{II-30})$$

où

$$M = m + \frac{1}{2c^2}(E - V) \quad (\text{II-31})$$

k : le nombre quantique relativiste.

$\chi_{k\mu}$: représente les deux composantes spin-orbite.

m et c , la masse et la vitesse de la lumière.

Le traitement des deux équations couplées (II.29) et (II.30) donne :

$$\left(\frac{-1}{2M}\right) \left[g''_k + \frac{2}{r} g'_k - \frac{l(l+1)}{r^2} g_k \right] V' g'_k / 4M^4 c^2 + V g_k - \frac{k+1}{r} V' g'_k / 4M^4 c^2 = E g_k \quad (\text{II-32})$$

Le dernier terme qui représente le couplage spin-orbite et qui dépend de la valeur de k (k=l ou k=-(l+1)) est négligeable dans un premier temps et sera pris en compte par la suite.

Pour résoudre ces équations pour un potentiel sphérique on utilise une technique présentée par Koelling et Harmon, Takeda, Macdonald et al [13]. Dans cette technique on utilise une nouvelle fonction :

$$\phi_k = \frac{1}{2Mc} g'_k \quad (\text{II-33})$$

Qui donne, compte tenu de l'équation (II.30):

$$f_k = \phi_k + \frac{1}{2Mc r} (k+1) g_k \quad (\text{II-34})$$

A partir de l'équation (II.34), on négligeant le dernier terme et en remplaçant g'_k par sa valeur, on obtient l'expression :

$$\phi'_l = -\frac{2}{r} \phi_l + \left[\frac{l(l+1)}{2Mc r^2} + \frac{1}{c} (V + E) \right] g_l$$

Dans la quelle on a remplacé l'indice k par l. Les équations (II.33) et (II.34) forment un système d'équations couplées. On peut le résoudre de la même façon que pour l'équation radiale standard de Dirac. L'équation (II.28) devient :

$$\psi_{k\mu} \cong \begin{bmatrix} \tilde{\phi} \\ \tilde{\chi} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} -i \left(-\phi_l + \frac{(k+1)}{2Mc r} g_l \right) \sigma_r \chi_{k\mu} \end{bmatrix} \quad (\text{II-35})$$

et l'équation (II.35) écrite avec les nombres quantiques lm :

$$\psi_{lms} = \begin{bmatrix} \frac{i}{2Mc} \sigma_r \left(\begin{matrix} g_l y_{lm} \chi_s \\ -g'_l + \frac{1}{r} g_l \sigma \cdot L \end{matrix} \right) y_{lm} \chi_s \end{bmatrix} \quad (\text{II-36})$$

Où χ_s est l'opérateur de spin non relativiste (spin-haut, spin-bas).

Pour faciliter la résolution des équations séculaires relativistes (II.34) (II.35) Louks [14] définit les fonctions suivantes :

$$\begin{cases} P_l = r g_l \\ Q_l = r c \phi_l \end{cases} \quad (\text{II-37})$$

Qui donne :

$$P'_l = 2M Q_l + \frac{1}{r} P_l \quad (\text{II-38})$$

$$Q'_l = -\frac{1}{r}Q_l + \left[\frac{l(l+1)}{2Mr^2} + (V+E) \right] P_l \quad (\text{II-39})$$

Ces équations peuvent être résolues numériquement de la même façon que pour l'équation de Schrödinger non relativiste à l'aide de la condition aux limites suivantes :

$$\lim_{r \rightarrow 0} \frac{Q}{P} = c \frac{1}{(2Z/c)} \left([l(l+1) + 1 - (2Z/c)^2]^{\frac{1}{2}} - 1 \right) \quad (\text{II-40})$$

Le terme de spin-orbite $\left(\frac{V'}{4M^2c^2} \right) (k+1)P$ est alors ajouté à l'équation (II.39). La dérivée par rapport à l'énergie conduit à des équations semblables à celles du cas non relativiste, soit

$$\dot{P}'_l = 2(\dot{M} Q_l + M \dot{Q}_l) + \frac{1}{r} \dot{P}_l \quad (\text{II-41})$$

$$\dot{Q}_l = -\frac{1}{r} Q_l \left[\frac{l(l+1)}{2Mr^2} + (V-E_l) \right] \dot{P}_l - \left[\frac{l(l+1)\dot{M}}{2M^2r^2} + 1 \right] P_l \quad (\text{II-42})$$

Les composantes g_l et f_l être déterminées en utilisant les définitions de P_l , Q_l et Φ_l .

Les deux composantes sont utilisées dans la construction de la densité de charge ou l'évaluation des éléments de matrice (pour les composantes non sphériques de l'Hamiltonien, par exemple). Ainsi la quantité U_l^2 est remplacée dans l'équation (II.11) de normalisation par le terme $g^2 + f^2$.

II.6. Résolution de l'équation de Poisson

Dans l'équation de Kohn et Sham. le potentiel utilisé contient le potentiel d'échange corrélation et le potentiel de Coulomb (une somme du potentiel de Hartree et le potentiel nucléaire). À l'aide de l'équation de Poisson. On peut déterminer le potentiel coulombien.

On a

$$\nabla^2 V_c(r) = 4\pi\rho(r) \quad (\text{II-43})$$

On peut résoudre cette équation dans le réseau réciproque. Pour faire cela Hamann [15] et Weinert [16] ont proposé une méthode de résolution dite "pseudo-charge", elle est essentiellement basée sur les deux observations suivantes.

- 1- la densité de charge est continuée et varié lentement dans les régions interstitielles. Par contre, elle varié rapidement dans la région de coeur.

2- Le potentiel coulombien dans la région interstitielle ne dépend pas seulement des charges dans cette région, mais aussi, des charges dans la région de coeur.

La densité de charge est décrite par une série de Fourier dans la région interstitielle comme suit:

$$\rho(\vec{r}) = \sum_G \rho(G) e^{iG \cdot r} \quad (\text{II-44})$$

Et les ondes planes ($e^{iG \cdot r}$) sont calculées à partir de la fonction de Bessel J_l .

$$\int_0^R r^{l+2} j_l(Gr) dr = \begin{cases} \frac{R^{l+3} j_l(GR)}{Gr} & G \neq 0 \\ \frac{R^3}{3} \sigma_{l,0} & G = 0 \end{cases} \quad (\text{II-45})$$

$$e^{iG \cdot r} = 4\pi e^{iG \cdot r_\alpha} \sum_{lm} i^l j_l(|G||r - r_\alpha|) Y_{lm}^*(G) Y_{lm}(r - r_\alpha) \quad (\text{II-46})$$

Où r est la coordonnée radiale, r_α la position de la sphère α et R_α son rayon.

$$V_{Pw} = \sum_{lm} V_{lm}^{Pw}(r) Y_{lm}(r) = \sum_V V_V^{Pw}(r) K_V(r) \quad (\text{II-47})$$

Où : V_{Pw} :Le potentiel interstitiel.

Soit :

$$K_V(r) = \sum_{lm} C_{v,m} V_{lm}^{Pw}(r) \quad (\text{II-48})$$

donc

$$V_{Pw}(r) = \sum_{lm} C_{lm} T_{lm}(r) \quad (\text{II-49})$$

On détermine le potentiel à l'intérieur de la sphère MT par l'utilisation de la fonction de Green.

$$V_v(r) = V_{lm}^{Pw}(r) \left[\frac{r}{R} \right]^l + \frac{4\pi}{2l+1} \left\{ \frac{1}{r^{l+1}} \int_0^r dr' r'^{l+2} \rho_v(r') + r^l \int_0^r dr' r'^{l-1} \rho_v(r') - \frac{r^l}{R^{2l+1}} \int_0^{Rr} dr' r'^{l+2} \rho_v(r') \right\} \quad (\text{II-50})$$

où, $\rho_v(r')$: sont les parties radiales de la densité de charge.

II.7. Amélioration de la méthode (FP-LAPW)

Le but de la méthode FP-LAPW est d'obtenir des énergies de bande précises au voisinage des énergies de linéarisation E_l . Dans la plupart des matériaux, il suffit de choisir les énergies E_l au voisinage du centre des bandes. Cependant, ce n'est pas toujours possible et il existe de nombreux matériaux pour lesquels le choix d'une seule valeur de E_l n'est pas suffisant pour calculer toutes les bandes d'énergie: par exemple, les matériaux avec des orbitales 4f [17,18] et les éléments des métaux de transition [19-20]. C'est le problème fondamental de l'état de semi-cœur qui est un état intermédiaire entre l'état de valence et l'état de cœur.

Il existe deux moyens pour traiter cette situation :

- L'usage des fenêtres d'énergie multiple
- L'utilisation d'un développement en orbitales locales.

II.7.1. Les fenêtres d'énergie multiple

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

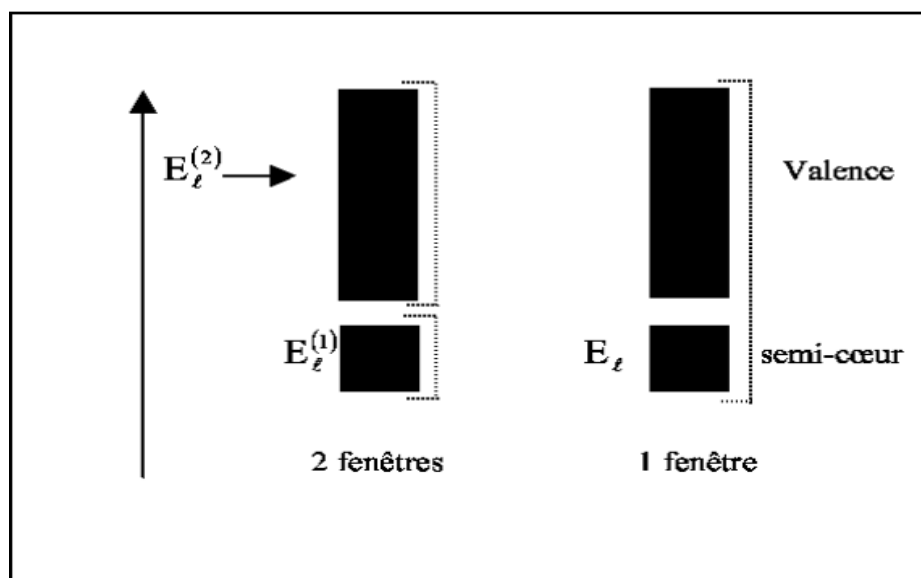


Figure II-2 : Les fenêtres d'énergie multiple

II.7.2. Développement en orbital local

Dans cette technique, on traite tous les états énergétiques avec une seule fenêtre d'énergie. Tekeda [21], Perta [22], smrka [23], Shaughnessy [24] et Singh [25] proposent une combinaison linéaire de deux fonctions radiales. Les dérivés de ces fonctions par rapport à l'énergie sont égaux, mais les énergies de linéarisation correspondantes sont différentes. La fonction propre a la forme suivante.

$$\phi_{lm} = [A_{lm} U_l(r, E_{1,l}) + B_{lm} \dot{U}_l(r, E_{1,l}) + C_{lm} U_l(r, E_{2,l})] Y_{lm}(r) \quad (\text{II-51})$$

Où C_{lm} : sont ses coefficients possédant la même nature de coefficients A_{lm} et B_{lm} .

II.8. Traitement des effets de spin-orbite

Le terme de spin-orbite (négligé dans l'approximation relativiste) est important pour le calcul de la structure de bandes et des propriétés électroniques des matériaux qui contiennent des éléments lourds ou les substances magnétiques. Les éléments de la matrice de spin-orbite à l'intérieur d'une sphère peuvent être calculés, à priori, comme suit :

$$\begin{aligned}
\langle \varphi_G^\sigma | H^{so} | \varphi_{G'}^{\sigma'} \rangle &= \sum_{lml'm'} [A_{lm}^*(G) A_{l'm'}(G) \langle U_{lm}^\sigma | H^{so} | U_{l'm'}^{\sigma'} \rangle] \\
&+ B_{lm}^*(G) A_{l'm'}(G) \langle U_{lm}^{\dot{\sigma}} | H^{so} | U_{l'm'}^{\dot{\sigma}'} \rangle \\
&+ A_{lm}^*(G) B_{l'm'}(G') \langle U_{lm}^\sigma | H^{so} | U_{l'm'}^{\dot{\sigma}'} \rangle \\
&+ B_{lm}^*(G) B_{l'm'}(G') \langle U_{lm}^{\dot{\sigma}} | H^{so} | U_{l'm'}^{\dot{\sigma}'} \rangle
\end{aligned} \tag{II-51}$$

avec

$$\langle U_{lm}^\sigma | H^{so} | U_{l'm'}^{\sigma'} \rangle 4\pi\sigma u' (\chi_\sigma^\dagger Y_{lm}^* \sigma \cdot LY_{l'm'} \chi_{\sigma'}) \int dr P_l P_{l'} \left(\frac{1}{2Mc} \right)^2 \frac{1}{r} \frac{dv}{dr} \tag{II-52}$$

où P_l est la partie la plus importante de la fonction radiale U_l et V la partie sphérique du potentiel.

II.9. Le code Wien2k

Dans cette section on va présenter l'architecture et les différents programmes qui s'exécutent lors d'un calcul auto-cohérent effectué avec le code FP-LAPW Wien2k. En partant d'une densité initiale définie 'à partir d'une somme de densités atomiques, Wien2k va donc exécuter une série de programmes pour converger de façon auto-cohérente. Tout d'abord les différents potentiels vont être générés 'a partir de la densité électronique (programme lapw0), les fonctions d'onde sont ensuite développées sur la base d'ondes planes augmentées et les valeurs propres sont trouvées par diagonalisation (lapw1).

Enfin, le code détermine la densité de charge des électrons de valence et l'énergie du niveau de Fermi (lapw2), ainsi que la densité de charge des états de cœur (lcore). La succession de ces programmes constitue une itération. Chaque itération se termine par le programme mixer qui va réunir les densités de charge pour les électrons de cœur, de semi-cœur et de valence pour chaque type de spin (dans le cas d'un calcul polarisé en spin, lapw1, lapw2 et lcore sont exécutés indépendamment pour chaque type de spin).

La figure 2-2 résume le fonctionnement et la structure de Wien2k. Plusieurs paramètres vont donc être déterminants pour la précision du calcul.

Tout d'abord il convient de déterminer une énergie pour délimiter les états électroniques qui vont être traités comme états de cœur ou comme états de valence. Les Méthodes de calcul de la structure électronique R_y séparent ces deux types d'états). Un paramètre essentiel est qui correspond au produit entre le plus petit rayon de sphère atomique choisi et la plus grande valeur de \vec{K} . Les vecteurs \vec{K} qui déterminent la base d'ondes planes dans la région (I) sont

choisis dans une sphère de rayon K_{max} . Le paramètre permet donc de définir la taille de la base. Enfin, il est nécessaire d'échantillonner la première zone de Brillouin avec un nombre de vecteurs de Bloch assez important. Du calcul auto-cohérent, il est possible grâce à Wien2k d'avoir accès à diverses propriétés physiques (forces de Pulay, moments magnétiques, énergie totale. . .) ainsi que de tracer différents spectres, les densités d'états (Density of States, DOS), la structure de bandes.

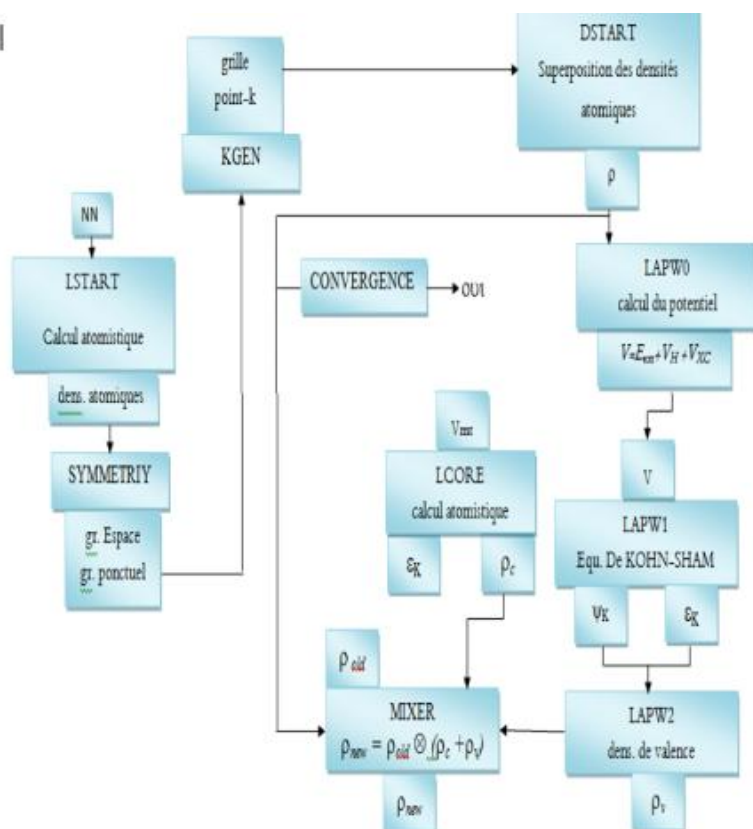


Figure 2-3: Organisation des programmes dans Wien2k

Références

- [1] O.K. Andersen, Phys. Rev B 12, 3060 (1975).
- [2] J.C. Slater, Phys. Rev, 51, 846 (1937).
- [3] J.C. Slater, Phys. Rev. 51, 846 (1937).
- [4] M. B. Kanoun. thèse de doctorat. First-Principles study of Structural, Elastic and Electronic Properties of AlN and GaN Semiconductors under Pressure Effect and Magnetism in AlN:Mn and GaN: Mn systems, univesité de Tlemcen. (2004).
- [5] D.D. Koelling and G.O. Arbman, J. Phys. F 5, 2041 (1975).
- [6] M.Z. Huang, W. Y. Ching, J. Phys. Chem Solids. 46. 977 (1985).
- [7] S. Goedecker, Phys. Rev. B 47, 9881 (1993).
- [8] W. Kohn, L. J. Sham, Phys. Rev. A 1133, 140 (1965).
- [9] F. Rosicky, P.Weinberg and F. Mark, J. Phys. B 9, 2971 (1976).
- [10] J.H. Wood and A.M. Boring, Phys. Rev. B18, 2701 (1978).
- [11] T. Takeda, J. Phys. F 9, 815 (1979).
- [12] A.H. Macdonald, W.E. Pickett and D.D. Koelling, J. Phys. C 13, 2675 (1980).
- [13] D.D. Koelling and B. Harmon, J. Phys. C 10, 3107 (1977).
- [14] T. L. Loucks, «The augmented Plane Wave Method» Benjamin, New York (1967).
- [15] D.R. Hamann, Phys. Rev. Lett. 42, 662 (1979).
- [16] M. Weinert, J. Math. Phys. 22, 2433 (1981).
- [17] W. Kohn, Phys. Rev. 74, 1763 (1948).
- [18] D. J. Singh, Phys. Rev. B 44, 7451 (1991).
- [19] S. Goedecker and K. Maschke, Phys. Rev. B 42, 8858 (1990).
- [20] D. J. Singh and H. Krakauer, Phys. Rev. B 43, 1441 (1991).
- [21] T. Takeda and J. Kubler, J. Phys. F 5, 661 (1979).
- [22] J. Petru and L. Smrcka, Czech. J. Phys. B 35, 62 (1985).
- [23] L. Smrcka, Czech. J. Phys. B 34, 694 (1984).
- [24] G.R. Evans , M.I. Drby, J. Phys. F 14, 1671(1987).
- [25] D.J. Singh, Phys. Rev. B 43, 6388 (1991).

Chapitre 3

Résultats et discussions

III.1. Détails de calcul

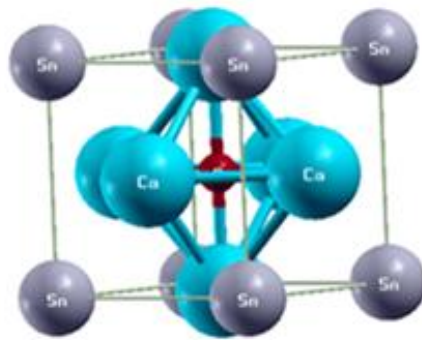
Dans ce chapitre, nous présentons les résultats de l'étude des propriétés structurales, élastiques, électroniques et thermodynamiques du composé Ca_3SnO dont tous les calculs sont réalisés en employant la méthode des ondes planes augmentées linéarisées à potentiel total (FP-LAPW), implémentée dans le code WIEN2k [1] et au sein de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) [2]. Nous nous basons sur l'approximation du gradient généralisé (GGA : Generalized Gradient Approximation), paramétrisée par Perdew, Berke et Erenzhep [3] pour traiter le potentiel d'échange et de corrélations. Les calculs DFT (LDA, GGA-PBE, GGA-PBEsol) [4-5] sont utilisés pour déterminer les propriétés structurales, électroniques, élastiques et thermodynamiques de ce composé. Le paramètre $R_{\text{MT}} \times K_{\text{MAX}}$ est choisi égal à 8 où R_{MT} est le plus petit rayon muffin-tin et K_{max} le module maximal du vecteur réciproque dans la première zone de Brillouin. Nous avons utilisé des rayons muffin-tin R_{MT} de 2.11, 2.5, 2.11 u.a (unité atomique) pour Ca, Sn, O respectivement. L'intégration de la zone de Brillouin est réalisée avec 5000 k-points.

III.2. Propriétés structurales

Sachant que la phase la plus stable que peut acquérir un matériau est celle qui présente la plus faible valeur de son énergie totale. En effet certains matériaux cristallisent dans différentes structures et possèdent la possibilité de se transformer d'une structure à une autre sous l'effet d'une éventuelle pression ou température fournie par l'extérieur. C'est dans ce contexte que nous proposons de déterminer sa structure la plus stable ou la phase d'équilibre. Les calculs de l'énergie totale nous permettent d'avoir les propriétés statiques d'équilibre, et de déterminer quelques paramètres à savoir le paramètre du réseau, le module de compressibilité B et sa dérivée par rapport à la pression B' . L'étude des propriétés structurales de notre composé Ca_3SnO est effectuée par le choix d'une structure antipérovskite que nous allons décrire dans le paragraphe suivant.

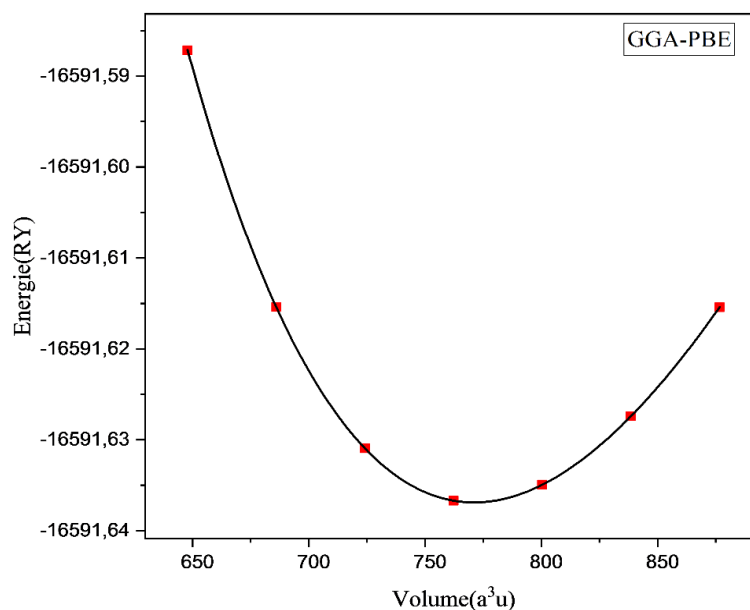
III.2.1. La structure antipérovskite

La structure antipérovskite de plus haute symétrie est une structure de symétrie cubique et son groupe d'espace est $\text{pm}3\text{m}$. L'atome Ca occupe les positions des sommets, Sn occupe les centres des faces du cube et O occupe le centre de la maille.

Figure III-1 : Structure cristalline de Ca₃SnO

La détermination des propriétés structurales est une étape très importante pour avoir plus d'informations sur les propriétés des matériaux à étudier du point de vue microscopique, et ceci avant d'accéder à d'autres propriétés physiques (électroniques, optiques, etc...).

L'étude de ces propriétés structurales a pour but de déterminer les paramètres de structure du matériau, à savoir ses paramètres de maille, son module de compression B_0 et sa dérivée B' , elle permet également de prédire la phase du matériau la plus stable à travers les valeurs des énergies à l'état d'équilibre. L'évolution de l'énergie totale en fonction du volume de la maille est représentée sur les figures (III-2, III-3, III-4) ci-dessous, en traitant l'énergie d'échange et de corrélation par la GGA-PBE, GGA-PBESol et LDA. Le calcul des autres propriétés est effectué bien évidemment en tenant compte des paramètres récapitulés dans le tableau III-1.

Figure III-2 : Variation de l'énergie totale en fonction du volume de l'antipérovskite Ca₃SnO calculée par approximation GGA-PBE.

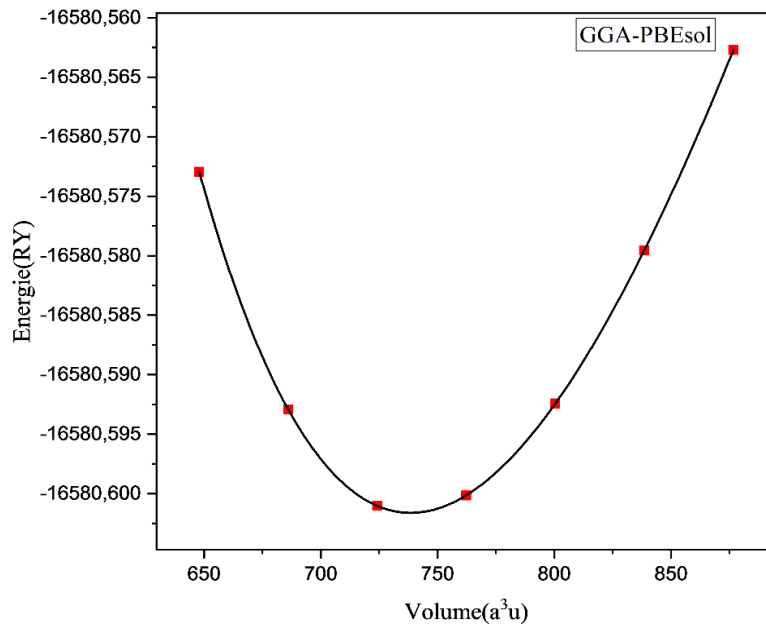


Figure III-3 : Variation de l'énergie totale en fonction du volume de l'antipérovskite Ca_3SnO calculée par l'approximation GGA-PBEsol.

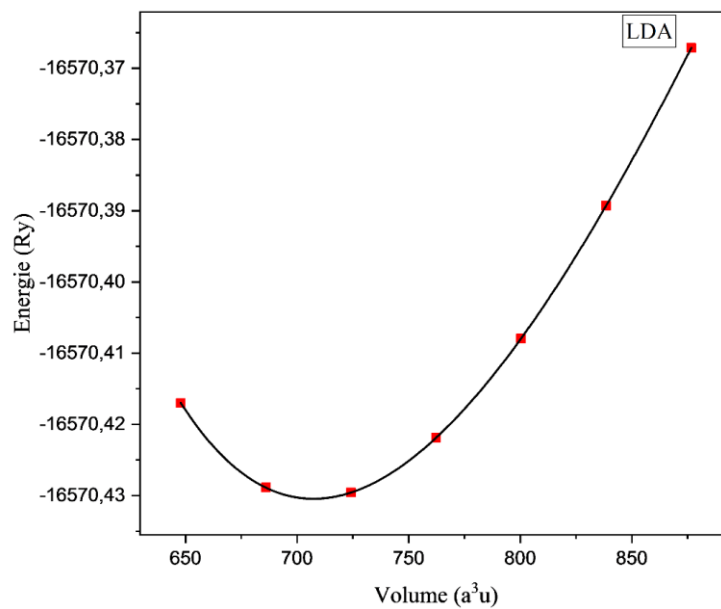


Figure III-4 : Variation de l'énergie totale en fonction du volume de l'antipérovskite Ca_3SnO calculée par l'approximation LDA.

	Notre travail			FP-LAPW	PP-APW		EXP
	GGA-PBE	GGA-PBEsol	LDA	GGA-PBE	LDA	GGA-PBE	
$a(\text{Å})$	4.8527	4.7833	4.7151	4.853 ^b 4.85 ^c	4.842 ^a 4.6974 ^d	4.8422 ^d	4.834 ^h
B(GPa)	54.7912	60.1164	67.5878	52.23 ^c	67.106 ^a 67.11 ^h	54.77 ^d	
B'	4.2628	4.3339	4.3780	5.00 ^c	4.133 ^a 4.130 ^d	4.159 ^d	
E_g (eV)	0.075(GGA-PBE SOC)			0,517(FP-LAPW, GGA-PBE SOC) ^e			

[a] Djellal Cherrad , M.Maouche , M.Maamache , L.Krache Physica B 406 (2011) 2714–2722 ,

[b] Javaria Batool, Syed Muhammad Alay-e-Abbas, and Nasir Amin Journal of Applied Physics 123, 161516 (2018),

[c] M. Hassan a, *, A. Shahid a, Q. Mahmood18

[d] K. Haddadi, A. Bouhemadou, L. Louail, S. Bin-Omran Solid State Communications 150 (2010) 1995–2000

[e] M. Hassan, A. Shahid, Q. Mahmood, *Solid State Communications*,0.1016/j.ssc.2017.11.019

[h] J Nuss, C Muhle, K Hayama, V Abdolazimi and H TakagiaActa. Cryst. B 71 300 (2015)

Tableau III-1 : Propriétés structurales de Ca_3SnO calculées avec les approximations GGA-PBE, GGA-PBESOL et LDA

III.3. Propriétés élastiques

III.3.1. Constantes élastiques

Les propriétés des matériaux dépendent dans une large mesure de leurs états de contrainte et des déformations locales ou globales du réseau cristallin qui y sont liées. En effet, toute déformation entraîne une modification des positions relatives des atomes les uns par rapport aux autres, et donc de recouvrement des orbitales atomiques.

Dans le domaine d'élasticité, les contraintes sont reliées par la loi de Hooke qui fait intervenir les coefficients d'élasticité du matériau. Ceci fait encore l'objet de controverses et les différentes mesures expérimentales donnent des résultats parfois très différents. Les matériaux cubiques possèdent trois constants élastiques indépendants ; C_{11} , C_{12} et C_{44} . La détermination de ces constantes élastiques exige la connaissance de la courbe de l'énergie en fonction de la contrainte pour des déformations choisies de la cellule unitaire. Le module de compressibilité B de ce système peut être exprimé comme combinaison linéaire de C_{11} et C_{12} .

Pour que le système soit mécaniquement stable, il faut que les constantes élastiques C_{ij} vérifient les critères suivants [6].

$$\left. \begin{array}{l} C_{11} - C_{12} > 0 \\ C_{11} > 0 \\ C_{44} > 0 \\ C_{11} + 2C_{12} > 0 \\ C_{11} > B > C_{12} \end{array} \right\} \quad (\text{III-1})$$

Pour calculer C_{11} et C_{12} nous appliquons un tenseur de contraintes orthorhombique [7,8] qui transforme les vecteurs du réseau \vec{R} en \vec{R}' comme suit.

$$\vec{R}' = [\varepsilon] \vec{R} \quad (\text{III-2})$$

Le tenseur de contrainte ε est donné en par

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

De plus l'énergie totale par volume unitaire en fonction de la distorsion δ est donnée par

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

où, V est le volume d'équilibre de la cellule unitaire et $E(0)$ l'énergie du réseau sans contrainte. Par ailleurs, le module de compressibilité est lié aux constantes C_{ij} suivant l'équation suivante [9] :

$$B = \frac{1}{3}(C_{11} - 2C_{12}) \quad (\text{III-5})$$

La détermination de certains paramètres s'impose, une fois que les constantes C_{ij} sont connus. En effet on peut facilement avoir accès au calcul des paramètres suivants.

Le module de cisaillement G , L'anisotropie élastique A , Le module de Yong E le rapport de Poisson σ , le coefficient de Lamé λ et enfin la pression de Cauchy C_p qui sont donnés par :

Module de cisaillement :

$$G = \frac{1}{5}(3C_{44} + C_{11} - C_{12}) \quad (\text{III-6})$$

L'anisotropie élastique A :

$$A = \frac{2C_{44}}{C_{11} + C_{12}} \quad (\text{III-7})$$

Module de Yong :

$$E = \frac{9BG}{3B + G} \quad (\text{III-8})$$

Rapport de Poisson :

$$\sigma = \frac{3B - E}{6B} \quad (\text{III-9})$$

Le coefficient de Lamé λ :

$$\lambda = \frac{E\sigma}{(1 - 2\sigma)(1 + \sigma)} \quad (\text{III-10})$$

La pression de Cauchy C_p :

$$C_p = C_{12} - C_{44} \quad (\text{III-11})$$

Les résultats relatifs aux constantes élastiques pour ce composé sont regroupés dans le tableau III-2.

Ca ₃ SnO	Notre travail			Autres travaux	
	GGA-PBE	GGA-PBEsol	LDA	GGA-PBE ^d	LDA
C_{11}	109.882	122.143	148.3120	107.18	133.43 ^d 135.24535 ^a
C_{12}	27.564	29.371	37.6638	28.55	33.52 ^d 32.44560 ^a
C_{44}	53.167	53.864	58.796	50.59	57.28 ^d 57.22495 ^a
A	1.291	1.161	1.062	1.287	1.147 ^d
B	55.003	60.294	74.546	54.76	66.83 ^d
G	53.167	53.864	58.796	45.73	54.23 ^a
E	111.525	118.866	139.66	107.32	128.05 ^d 99.61634 ^a
σ	0.162	0.171	0.193	0.1734	0.1806 ^d 0.1937 ^a
λ	23.0003	26.37	36.79	24.27	30.67 ^d
B/G	1.0345	1.1193	1.2678	1.1974	1.2323 ^d
C_p	-25.603	-24.493	-21.1322	-22.04	-23.76 ^d -24.77935 ^a

[d] K. Haddadi, A. Bouhemadou, L. Louail, S. Bin-Omran Solid State Communications 150 (2010) 1995–2000

[a] Djellal Cherrad, M. Maouche, M. Maamache, L. Krache Physica B 406 (2011) 2714–2722

Tableau III-2 : Anisotropie élastique A et constantes élastiques (C_{ij} , B, G, E, σ , λ , B/G, et C_p) de Ca₃SnO.

Les constantes élastiques obtenues du composé répondent au critère de stabilité mécanique. Ce qui suggère que la structure de Ca₃SnO est mécaniquement stable. D'après le

tableau III-2, on voit clairement que le coefficient A est proche de l'unité, ce qui nous permet de dire que Ca_3SnO est un matériau isotrope. Du point de vue ductilité et fragilité, le rapport B/G pour ce composé est en général en dessous de la valeur critique 1.75 qui sépare les comportements ductile/fragile ($\text{fragile} < 1.75 < \text{ductile}$), donc notre matériau peut être classifié comme matériau fragile.

Le module de Young E est défini comme étant le rapport entre la contrainte et la déformation, et il est utilisé pour mesurer la rigidité du solide ; c'est à dire, plus la valeur de E est grande plus le matériau est très rigide. Le module de Young E de Ca_3SnO est petit. Ainsi, Ca_3SnO est un matériau moins rigide.

Un autre argument supplémentaire pour étudier le comportement ductile ou fragile des composés résulte de la valeur du coefficient de Poisson σ qui se situe entre 0,162 et 0,193 (inférieure à 0,25) [10] qui soutient les conclusions ci-dessus pour la nature fragile de composé.

Pettifor [11] a suggéré que le caractère de liaison dans les matériaux, qui concerne également les caractéristiques de fragilité ou de ductilité, pourrait être décrit par la pression de Cauchy : $C_P = C_{12} - C_{44}$. Pour les liaisons métalliques (matériaux ductiles), la pression de Cauchy C_P est typiquement positive. Pour la liaison directionnelle (matériaux fragiles), C_P est négatif. Pour l'antipérovskite Ca_3SnO , C_P est négative ce qui suggère qu'il est un matériau fragile.

III.3.2. Température de Debye

La température de Debye correspond à la limite supérieure de la fréquence vibratoire des phonons dans un réseau cristallin [12]. Cette grandeur physique est un paramètre important dans les solides cristallins lié à plusieurs propriétés physiques telles que les constantes élastiques, la chaleur spécifique et la température de fusion. À de basses températures, puisque les excitations vibratoires résultent seulement des vibrations acoustiques, la température de Debye θ_D du composé Ca_3SnO peut être obtenue à partir de la vitesse des ondes élastiques transversales et longitudinales ou la vitesse moyenne des ondes élastiques, en utilisant la relation suivante [13].

$$\theta_D = \frac{h}{K_B} \left(\frac{3nN\rho}{4\pi M} \right)^{1/3} V_m \quad (\text{III-12})$$

où h , k_B et N sont la constante de Planck, de Boltzmann et le nombre d'Avogadro respectivement. ρ , M et q sont la densité volumique, la masse molaire et le nombre d'atomes de la molécule. De façon générale, la vitesse moyenne des ondes élastiques dans les matériaux polycristallins est donnée par [14] :

$$v_m = \left[\frac{1}{3} \left(\frac{2}{v_t^3} + \frac{1}{v_l^3} \right) \right]^{-1/3} \quad (\text{III-13})$$

v_l et v_t sont la vitesse moyenne des ondes élastiques longitudinales et transversales respectivement obtenues à partir de l'équation de Navier [15]:

$$v_l = \left(\frac{3B + 4G}{3\rho} \right)^{1/2} \quad \text{et} \quad v_t = \left(\frac{G}{\rho} \right)^{1/2} \quad (\text{III-14})$$

Les résultats pour les vitesses du son (v_t , v_l et v_m) et la température de Debye Θ_D pour Ca_3SnO sont présentés dans le tableau III-3 .

Ca_3SnO	V_L	V_t	V_m	Θ_D
GGA-PBE	5667.22	3599.01	3957.64	415.197
GGA-PBEsol	5751.06	3621.59	3986.24	424.266
LDA	6115.79	3769.39	4158.55	449.007
GGA-PBE	5571 ^d	3502 ^d	3856 ^d	405.65 ^d
LDA	5837 ^d	3644 ^d	4015 ^d	435.39 ^d

[d] K. Haddadi, A. Bouhemadou, L. Louail, S. Bin-Omran Solid State Communications 150 (2010) 1995–2000.

Tableau III-3 : Vitesses du son longitudinale, transversale et moyenne (en m/s) et températures de Debye (θ_D en K) pour le composé Ca_3SnO

III-4 Propriétés électroniques

La connaissance des diagrammes de la structure des bandes d'énergie est indispensable pour prédire certains comportements du matériau, pour des considérations d'applications électroniques. Ces diagrammes montrent comment les énergies électroniques dépendent du vecteur d'onde \vec{k} le long d'une direction de haute symétrie dans la première zone de Brillouin et peuvent être employés pour explorer les propriétés électroniques et thermodynamiques des semiconducteurs.

III-4.1 Structure des bandes

Nous avons calculé les diagrammes de la structure des bandes d'énergie de l'antipérovskite cubiques à symétrie Pm-3m du composé Ca_3SnO en utilisant l'approximation GGA-PBE. Les structures de bandes sont données dans la figure III-5.1 selon les quatre lignes de haute symétrie incluant les points X, R, Γ et M dans la première zone de Brillouin (ZB).

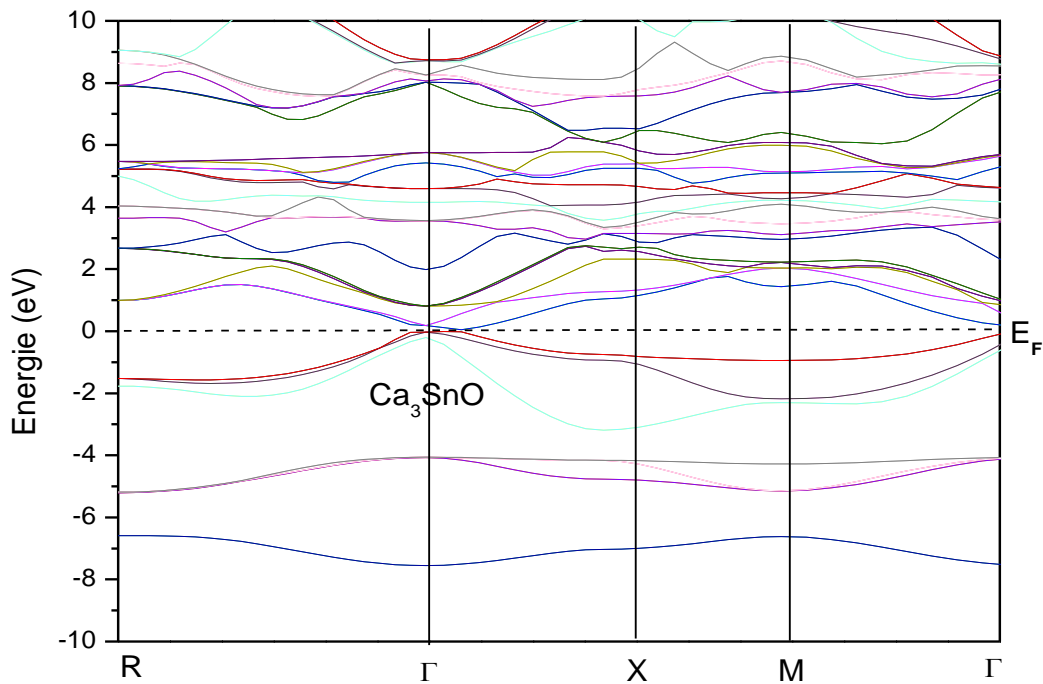


Figure III-5.1: Structures de bandes de Ca_3SnO calculée par l'approximation GGA-PBE-SO.

III-4.2. Densités d'états électroniques

La densité d'états (DOS) est une grandeur physique importante pour la compréhension des propriétés physiques des matériaux. La plupart des propriétés de transport sont déterminées sur la base de la connaissance de la densité d'états. Elle permet aussi de connaître la nature des liaisons chimiques dans un matériau (en calculant le taux d'occupation de chaque état électronique) et par conséquent le transfert de charge entre les atomes. La figure III-5.2 révèle les spectres des densités d'états électroniques totale (TDOS) et les densités d'états atomiques projetées sur les orbitales électroniques (PDOS) pour Ca_3SnO en structure cubique calculées à pression nulle en utilisant la GGA-PBE. La bande de valence provient principalement des états fortement hybridés ; les états p de l'atome O avec faible contribution des états s de l'atome Sn. De l'autre côté du niveau de Fermi, pour la bande de conduction de ce composé, on remarque une hybridation mixte de tous les états.

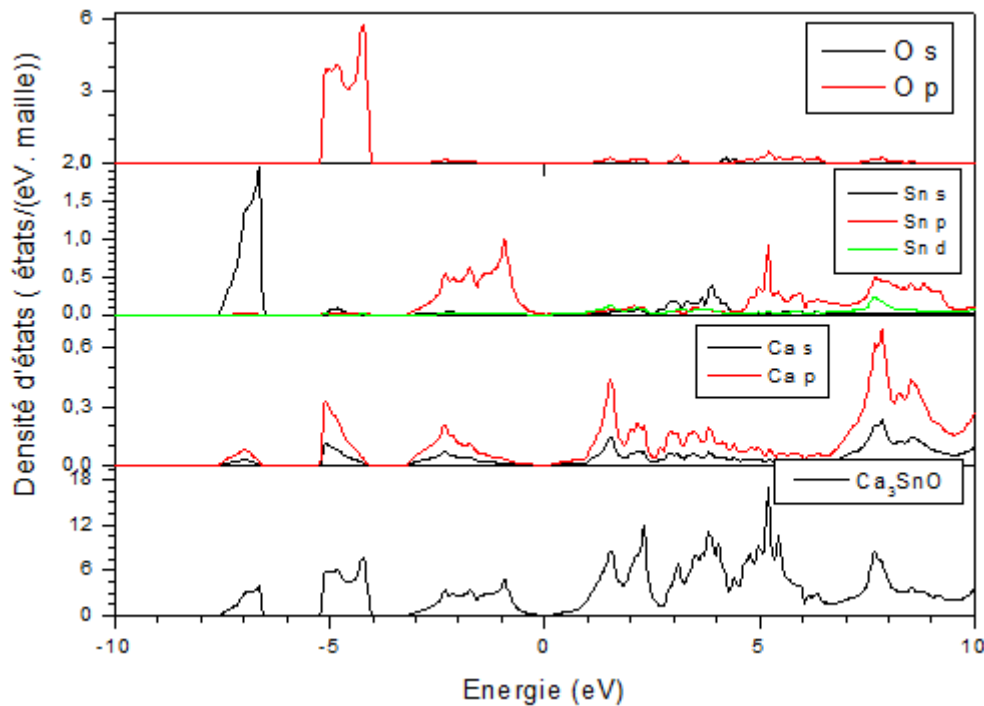


Figure III-5.2 : Densités d'états électroniques totale et partielles de Ca_3SnO calculées par l'approximation GGA-PBE.

III.6. Propriétés thermodynamiques

Les propriétés thermodynamiques d'un matériau sont étroitement liées aux vibrations du réseau et donc aux phonons.

III.6.1 Coefficient de dilatation thermique

La courbe de la figure III-6.1, représente la dépendance en température du coefficient de dilatation thermique α à pression nulle. Le diagramme obtenu de α (T) pour l'antipérovskite Ca_3SnO présente une augmentation avec l'augmentation de la température donc le coefficient de dilatation thermique est plus sensible au changement de température à basse température ($T < 200\text{K}$). Quand T dépasse 300 K, l'allure de la courbes $\alpha(T)$ acquiert graduellement une tendance linéaire.

III-6.2 Température de Debye

La dépendance en température de Debye θ_D à la température T est schématisée sur la Figure III-6.2. Pour de très faible température, θ_D est presque constante, quand la température augmente, θ_D décroît linéairement. L'équation (III-12) montre que la température est inversement proportionnelle au volume de la maille par la biais de la masse volumique du matériau, donc au paramètre du réseau qui augment sous l'effet de la température.

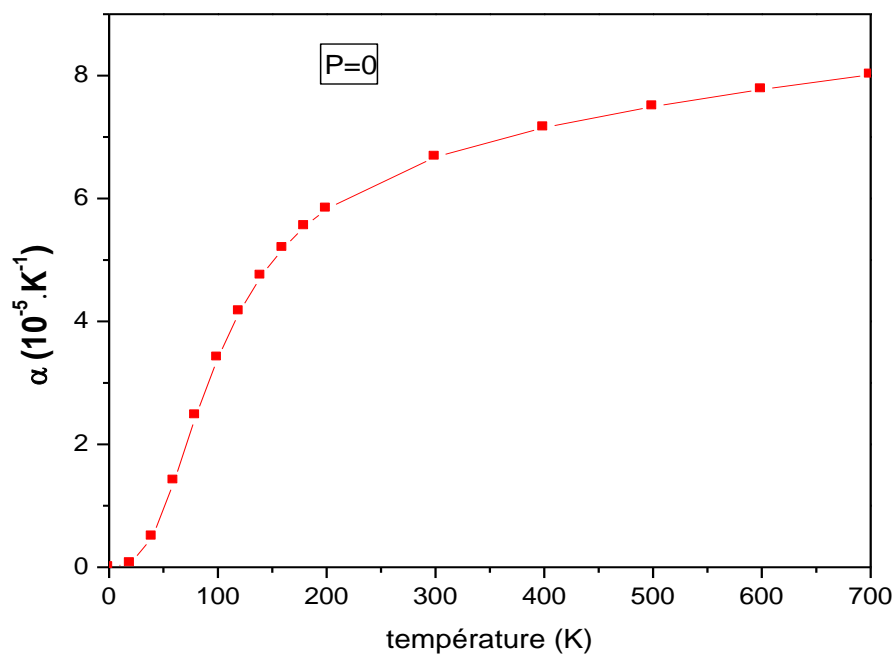


Figure III-6.1 : Variation du coefficient de dilatation thermique de Ca_3SnO avec la température pour une pression nulle.

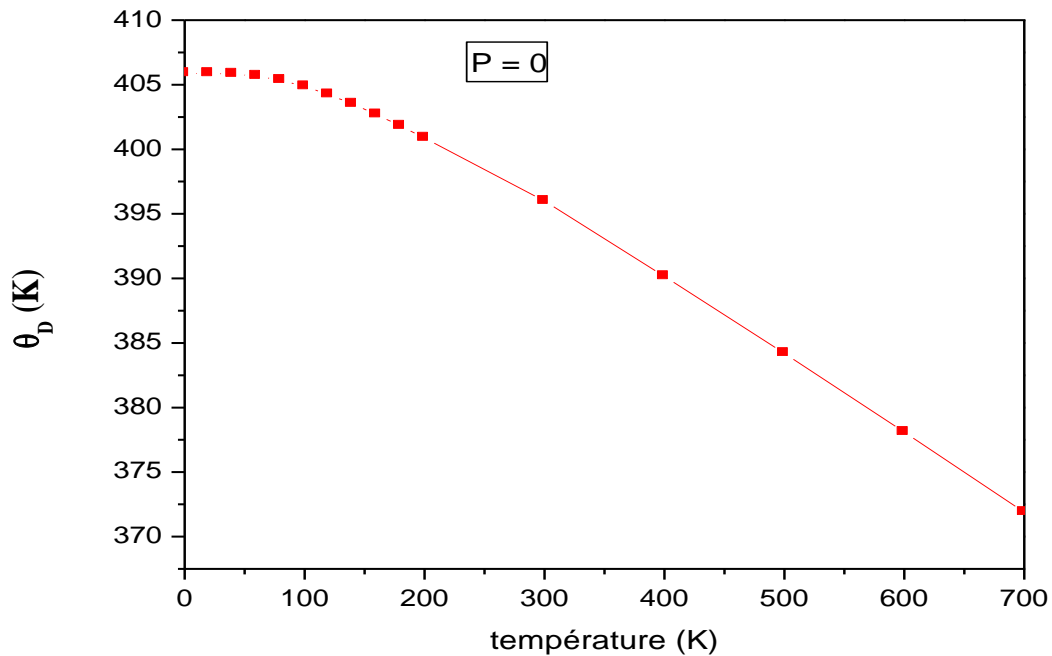


Figure III-6.2 : La dépendance en température de la température Debye θ_D de Ca_3SnO pour pression zéro.

III-6.3. La capacité calorifique à pression constante et au volume constant

Sur la Figure III-6.3, nous montrons la variation de la capacité calorifique à pression constante C_P et à volume constant C_V en fonction de la température à pression zéro. A basse température, C_P varie de la même manière que C_V et augmente plus rapidement avec l'augmentation de la température et proportionnellement à T^3 , tandis qu'à haute température, le comportement de C_P sous température diffère de celui de C_V ; C_P augmente graduellement avec la température contrairement à C_V qui converge vers une valeur constante celle de limite de Dulong-Petit qui est égale à $3R$ où R est la constante des gaz parfaits. Ceci peut être expliqué par la disparition de l'effet anharmonique sur la capacité calorifique à volume constant $C_V(T)$ aux températures élevées, et la capacité calorifique $C_V(T)$ converge de la limite de Dulong-Petit, ce qui est commun à tous les solides à haute température.

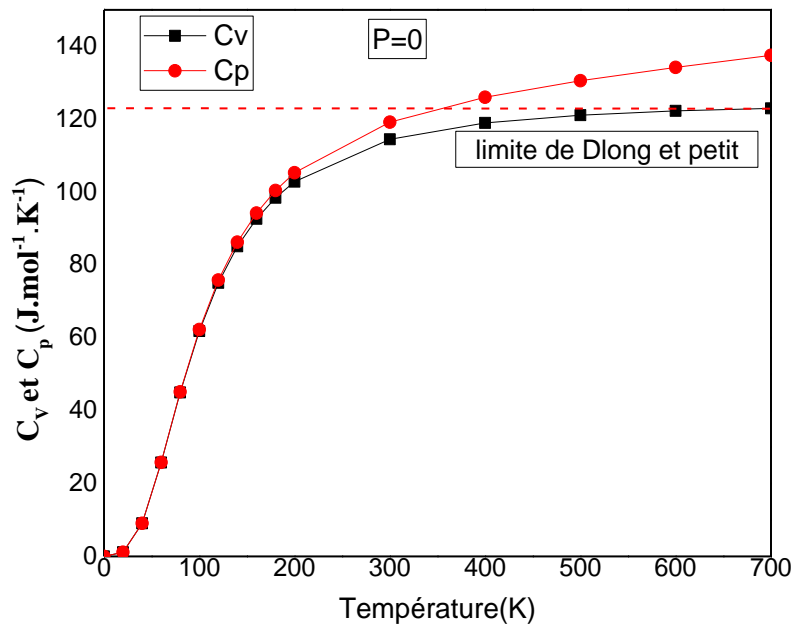
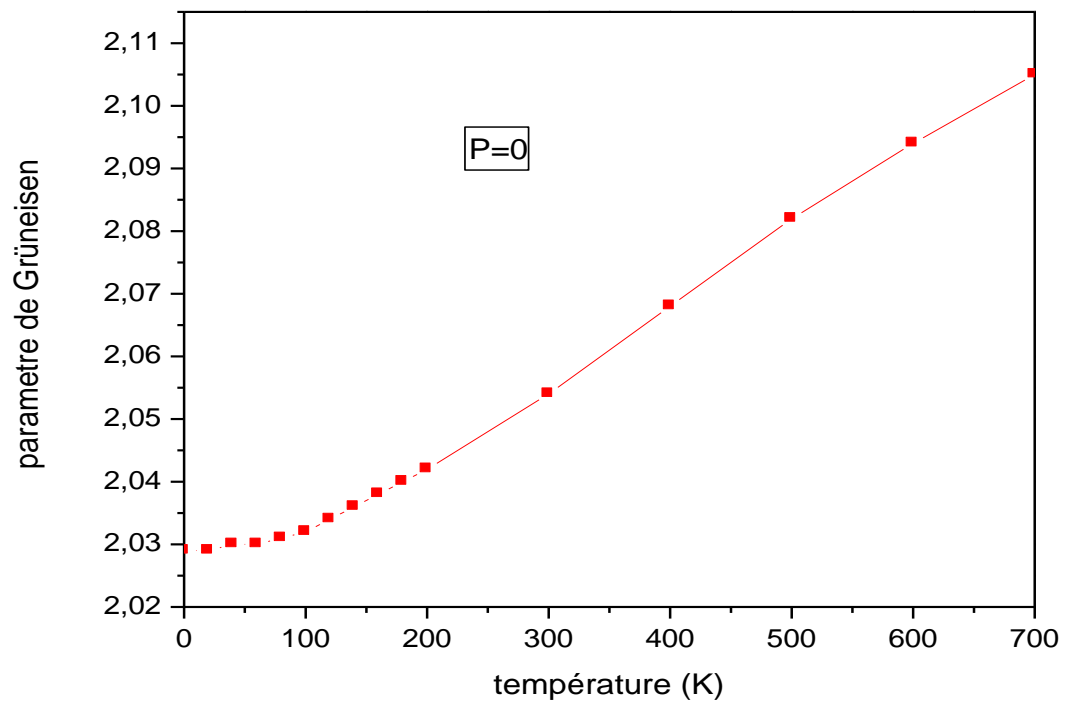


Figure III-6.3 : Variation de la capacité calorifique à pression constante C_P et à volume constant C_V en fonction de la température à pression nulle de Ca_3SnO .

III-6.4. Le paramètre de Grüneisen

La figure III-6.4 montre que le paramètre de Grüneisen γ est proportionnel à la température avec certaines constantes dépendantes des propriétés du matériau.



La figure III-6.4 : Variation du paramètre de Grüneisen en fonction de la température de Ca_3SnO .

Références

- [1]. P. Blaha, K. Schwarz, G. K. H. Madsen, D. Kvasnicka and J. Luitz, WIEN2K, an augmented plane-wave + local orbitals program for calculating crystal properties (Karlheinz Schwarz, Techn. Universität Wien, Austria), 2001. ISBN 3-9501031-1-2.
- [2]. P. Hohenberg and W. Kohn, Phys. Rev. B 136 (1964) 864. J. P. Perdew and Y. Wang, Phys. Rev. B. 45. (1992) 13244.
- [3]. J. P. Perdew, S. Burke and M. Ernzerhof, Phys. Rev. Lett. 77 (1996) 3865.
- [4]. J. P. Perdew and Y. Wang, Phys. Rev. B 45 (1992) 13244.
- [5]. V.I. Anisimov, I.V. Solovyev, M. A. Korotin, M. T. Czyzyk, G.A. Sawatzky, Phys. Rev. B 48 (1993) 16929.
- [6] M.J. Mehl, Phys. Rev. B 47, 2493, (1993).
- [7] M.J. Mehl, J.E. Osburn, D.A. Papaconstantopoulos and B.M. Klein, Phys. Rev. B, 10311 (1990) ; erratum ibid. 42, 5362, (1991).
- [8] E. Schreiber, O.L. Anderson, and N. Soga, « Elastic Constants and their Measurement » McGraw-Hill, New York, (1973).
- [9] Q. Chen and B. Sundman, Acta Mater. 49, 947 (2001).
- [10] G.A. Geguzina, V.P. Sakhnenko, Crystall. Rep. 49 (2004) 15
- [11] D. Pettifor, Mater. Sci. Technol. 8 (1992) 345.
- [12] Robert E. Newnham, Properties of Materials; Anisotropy, Symmetry, Structure, Oxford University Press, New York, 2005.
- [13] M. Mattesini, M. Magnuson, F. Tasnádi, C. Höglund, Igor A. Abrikosov, L. Hultman, Phys. Rev. B 79 (2009) 125122.
- [14] M.J. Mehl, B.M. Barry, D.A. Papaconstantopoulos, in: J.H. Westbrook, R.L. Fleischer (Eds.), Intermetallic Compounds: Principle and Practice, Volume I: Principles, John Wiley and Sons, London, 1995, pp. 195–210. (Chapter 9).
- [15] O.L. Anderson, J. Phys. Chem. Solids 24 (1963) 909.

Conclusion générale

Conclusion générale

Dans ce travail, on a étudié les propriétés structurales, élastiques, électroniques, et thermodynamiques d'antipérovskites cubiques CaSnO_3 . Pour arriver à concrétiser notre objectif, nous avons utilisé la méthode des ondes planes augmentées linéarisées avec potentiel total (FP-LAPW) dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de la densité (*Density Functionnal Theory* : DFT). On a utilisé deux approximations à savoir l'approximation LDA, l'approximation GGA pour déterminer le potentiel d'échange et de corrélation. Les conclusions les plus importantes sont résumées comme suit

- Nos résultats concernant les propriétés structurales telles que les paramètres de maille, module de compressibilité ainsi que sa dérivée sont en bon accord par rapport aux valeurs expérimentales.
- Le calcul des constantes élastiques (C_{11} , C_{12} et C_{44}) et le facteur d'anisotropie élastique (A) Aussi module de compressibilité (B, en GPa), module de cisaillement ($G = C_{44}$, en GPa) donne des résultats qui devraient constituer de bonnes prédictions de propriétés élastiques. Elles indiquent la stabilité de ce composé.
- Pour la structure de bande et la densité d'états, nous avons utilisé, l'approche GGA-PBE avec le couplage spin-orbite, ce dernier donne une meilleure topologie de la structure de bande et de valeur de gap d'énergie inférieure à celles données par l'expérience ce qui est évident avec l'utilisation de la fonctionnelle GGA-PBE.
- Pour la densité d'états, on a indiqué les contributions des états de chaque partie des bandes. Nous avons conclu également que les liaisons dans les composés sont de type mixte (covalent-ionique).
- Le modèle quasi harmonique de Debye, dans lequel les vibrations du cristal sont traitées comme un continuum isotopique, obtenus à partir des dérivées de l'énergie électronique totale par rapport au volume. Ce modèle fournit des résultats fondamentalement corrects et raisonnables, et en bon accord avec l'expérience.