

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

UNIVERSITE « Dr. TAHAR MOULAY » DE SAIDA

FACULTE DES SCIENCES

DEPARTEMENT DE PHYSIQUE



MEMOIRE

Présenté en vue de l'obtention du diplôme de

MASTER

Spécialité : PHYSIQUE

Option : Physique des Rayonnements

Par

HADJI Chikh Ali

Sur le thème

**Etude des propriétés structurale, élastique, électronique et optique de
l'antipérovskite Ba_3PbO**

Soutenu le : 30/09/2020 devant le jury composé de :

M. MESKINE Mohamed	MCA	Université Dr. Tahar Moulay de Saida	Président
M. ZEMOULI Mostefa	MCA	Université Dr. Tahar Moulay de Saida	Encadreur
Melle. SAADAOUI Fatiha	MCB	Université Dr. Tahar Moulay de Saida	Co-encadreur
M. ELKEURTi Mohammed	Pr	Université Dr. Tahar Moulay de Saida	Examineur

Année Universitaire 2019 - 2020

DÉDICACE

Je dédie ce modeste travail à :

- *Mes très chers parents;*
- *Toute ma famille;*
- *Mon enseignante Fatiha SAADAOUI;*
- *Tous mes amis et mes collègues sans exception;*
- *Tout qui m'encourage et me souhaite le succès.*

Hadji Chikh Ali

REMERCIEMENTS

Je remercie en premier lieu ALLAH Le tout-puissant de m'avoir donné le courage, la volonté et la patience de mener à terme ce présent travail.

Ce Travail à été réalisé au sein du Laboratoire d'Etudes Physicochimiques, (LEPC), Département de Physiques, Faculté des Sciences, Université Dr. MOULAY Tahar de Saïda. J'exprime ma grande reconnaissance au professeur M. Mohammed ELKEURTI, directeur du laboratoire LEPC de l'université de Saïda de m'avoir accueilli dans le laboratoire et mis à ma disposition tous les moyens nécessaires qui m'ont permis de travailler dans les meilleures conditions pour mener à bien ce travail.

J'exprime mes profonds remerciements à mon encadreur Mostefa ZEMOULI maître de conférences à l'Université de Saïda, pour m'avoir encadré durant la réalisation de ce mémoire de master. Je le remercie aussi pour ces précieux conseils, son suivi et son soutien.

J'adresse mes remerciements aussi les plus profonds et les plus sincères à mon co-encadreur Fatiha SAADAoui maître de conférences à l'Université de Saïda pour avoir dirigé ce travail et pour sa patience et sa disponibilité pour des discussions scientifiques et pour son assistance et ses précieux remarques et conseils. Je la remercie vivement de m'avoir aidée à bien maîtriser le code Wien2k.

Je tiens également à remercier M. Mohammed EL KEURTI, Professeur à l'Université de Saïda qui m'a fait l'honneur de présider mon jury de soutenance. Mes sincères remerciements sont adressés à M. Mohamed MESKINE, maître de conférences à l'université de Saïda d'avoir accepté de faire partie du jury et examiner ce travail.

Je n'oublierai pas de remercier tous les membres de notre laboratoire LEPC qui ont toujours été à mes côtés pour m'encourager et me soutenir. L'esprit d'équipe m'a beaucoup permis de profiter de l'expérience et de la disponibilité de tous les membres du laboratoire.

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

Merci à tous.

Table des matières

Introduction.....	2
Chapitre I : Théorie de la fonctionnelle de la densité DFT.....	8
Introduction.....	9
I.1. Equation de Schrödinger.....	9
I.2. Approximation de Born Oppenheimer	11
I.3. Approximation de Hartree.....	12
I.4. Approximation de Hartree-Fock.....	13
I.5. Théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT).....	14
I.5.1. Densité électronique.....	15
I.5.2. Théorèmes de Hohenberg et Kohn.....	15
I.5.3. Équations de Kohn-Sham.....	16
I.5.4. Fonctionnelle d'échange et de corrélation.....	17
I.6. Approximation de la densité locale (LDA).....	18
I.7. Approximation de la densité de spin locale LSDA.....	18
I.8. Approximation du gradient généralisé (GGA).....	18
I.9. Résolution auto-cohérente des équations de Kohn et Sham.....	19
Références	21
Chapitre II : La méthode des ondes planes augmentées linéarisées (FP-LAPW).....	22
Introduction.....	23
2.1. La méthode des ondes planes augmentées (APW).....	23
2.2. La base LAPW avec les orbitales locales (LAPW+lo).....	26
2.2.1 La méthode LAPW+lo).....	26
2.2.2. La méthode (APW+lo).....	26
2.3. Principe de la méthode LAPW.....	27
2.4 La synthèse des fonctions de base de la méthode LAPW.....	28
2.4.1. La construction des fonctions radiales non relativistes	28
2.4.2 . Les fonctions radiales relativistes.....	30
2.5. Résolution de l'équation de Poisson.....	31
2.6 Les rôles des énergies de linéarisation E_t	32
2.7. Amélioration de la méthode (FP-LAPW)	33
2.7.1 Les fenêtres d'énergie multiple.....	33
2.7.2 Développement en orbitales locales.....	34
2.8. Avantages de la méthode LAPW.....	34
2.8.1. Le code Wien2k.....	35
Références.....	37
2.8.2. Découlement du programme.....	36

Chapitre III : Résultats et discussions	38
III.1. Détails de calcul.....	39
III.2. La structure de Ba ₃ PbO.....	40
III.3. Propriétés structurales.....	41
III.4. Propriétés élastiques.....	44
III.4.1. Constantes élastiques.....	44
III.5. Propriétés électroniques.....	48
III.5.1. Densités d'états.....	48
Références.....	45
III.6. Propriétés optiques.....	50
Conclusion.....	55
Résumé	57

Liste des figures

Figure (I-1) :	Mise en œuvre de l'algorithmique de l'approximation de Born-Oppenheimer.....	12
Figure (I-2) :	(a) : système réel constitué de plusieurs électrons en interaction mutuelle ; (b) : système fictif de fermions indépendants de même énergie et de même densité électronique que le système réel.....	17
Figure (I-3) :	Cycle auto-cohérent de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT).....	20
Figure (II-1) :	Schéma de la répartition de la maille élémentaire en sphères atomiques et en région interstitielle.....	24
Figure (II-2) :	Fenêtres d'énergie multiple.....	34
Figure (II-3) :	Organisation des programmes dans Wien2k.....	36
Figure (III-1) :	Structure cristalline de Ba ₃ PbO.....	40
Figure (III-2) :	Variation de l'énergie totale en fonction du volume avec l'approximation GGA-PBEsol.....	42
Figure (III-3) :	Variation de l'énergie totale en fonction du volume avec l'approximation GGA-PBE.....	42
Figure (III-4) :	Variation de l'énergie totale en fonction du volume avec l'approximation LDA.....	43
Figure (III-5) :	Structures de bandes de Ba ₃ PbO.....	49
Figure (III-6) :	Densités d'états partielles et totale de Ba ₃ PbO.....	50
Figure (III-7-a) :	Partie réelle de la fonction diélectrique de Ba ₃ PbO.....	52
Figure (III-7-b) :	Partie imaginaire de la fonction diélectrique de Ba ₃ PbO.....	52
Figure (III-7-c) :	Indice de la réfraction de Ba ₃ PbO.....	53
Figure (III-7-d) :	Coefficient d'absorption de Ba ₃ PbO.....	53
Figure (III-7-e) :	Réflectivité de Ba ₃ PbO.....	53

Liste des tableaux

Tableau (III-1) :	Positions Wyckoff des atomes de structures Ba ₃ PbO et les paramètres utilisés dans les calculs.....	40
Tableau (III-2) :	Constantes de réseau à l'équilibre (a_0 , en °A), modules de compressibilité (B_0 , en GPa), et dérivée modules de compressibilité (B).....	43
Tableau (III-3) :	Constantes élastiques (C_{11} , C_{12} et C_{44} , en GPa), module de compressibilité (B , en GPa), module de cisaillement ($G=C_{44}$, en GPa), compressibilité (β , en GPa ⁻¹), pression de Cauchy (C_P , en GPa) et facteur d'anisotropie de Zener (A), à $P = 0$ et $T = 0$	47
Tableau (III-4) :	Vitesse longitudinale (v_l , en ms ⁻¹), vitesse transversale (v_t , en ms ⁻¹), vitesse moyenne (v_m , en ms ⁻¹) et température de Debye (θ_D en K)	47

Introduction générale

Introduction

De nombreux matériaux adoptent une structure de type pérovskite avec la formule ABX_3 , où A et B sont des cations tandis que X est un anion. Les atomes occupent les milieux des arrêtes de la maille élémentaire, les atomes A au centre et les atomes B aux sommets de la maille élémentaire. Généralement, les atomes X font la coordination octaédrique étant aux centres de la face de la maille élémentaire, les atomes A aux sommets et l'atome B au centre [1]. Le premier matériau pérovskite $CaTiO_3$ a été découvert par Gustav Rose [2] et il l'a nommé d'après un minéralogiste russe Lev Perovski. Les pérovskites ont différents types comme les pérovskites simples ($KMnF_3$ [3] et $SrTiO_3$ [4]), les antipérovskites ($SbNCa_3$ et $BiNCa_3$ [1]), les pérovskites inverses ($(Eu_3O) In$ et $(Eu_3O) Sn$ [5]), les pérovskites doubles ($SrLaVMoO_6$) [6] et les doubles antipérovskites ($Na_6FCl(SO_4)$ [7]) en fonction de la composition et de la chimie des éléments constitutifs du matériau. Ces matériaux cristallisent dans différentes structures comme la structure cubique [8], orthorhombique [9], tétragonale [10], rhomboédrique [11] et hexagonale [12].

Les matériaux antipérovskites sont des composés inorganiques, ayant une structure de type pérovskite avec les positions des anions et des cations interchangées [13]. Les antipérovskites les plus simple cristallisent dans la structure cubique, avec le groupe d'espace $Pm\bar{3}m(221)$ [14]. A cause de leurs applications industrielles, les antipérovskites ont attiré l'attention des chercheurs au cours de la dernière décennie [15]. La large gamme du gap dans ces matériaux est l'une des raisons importantes de leur utilité industrielle [16, 17]. Les antipérovskites ont un immense potentiel pour résoudre les problèmes d'énergie car ces matériaux ont de bonnes propriétés thermoélectriques (TE) [18]. En thermoélectricité, la chaleur perdue est directement convertie en énergie électrique. Les scientifiques recherchent des matériaux appropriés pour les générateurs thermoélectriques afin d'obtenir un rendement élevé. Les bons matériaux thermoélectriques ont généralement des bandes interdites suffisamment grandes pour avoir un coefficient Seebeck élevé, mais suffisamment petites pour avoir une conductivité électrique suffisamment élevée [19].

La famille des matériaux antipérovskites comprend toutes sortes de composés, y compris les métaux, les semi-conducteurs, les isolants et les supraconducteurs, qui les rendent applicables dans diverses technologies. Dans les batteries, les solides ayant une conductance super ionique sont considérés comme meilleurs que les électrolytes liquides organiques [20] et, par conséquent, les antipérovskites à base de lithium peuvent être utilisés comme

électrolytes solides dans les batteries [21]. De plus, ces matériaux ont des propriétés physiques intéressantes comme la magnétorésistance géante (GMR) [22], des coefficients de résistivité à température quasi nulle [23] et la magnétostriction [24]. Ces propriétés rendent les antiperovskites très utiles dans les applications industrielles comme le GMR, utilisé dans les capteurs de champ magnétique, qui sont utilisés pour lire les données des disques durs, des biocapteurs, des systèmes microélectromécaniques (MEMS) et d'autres dispositifs. De même, le coefficient de température de résistivité nul fait des antiperovskites des matériaux appropriés par toutes les conditions climatiques. Parallèlement à ces applications, les antiperovskites présentent également d'excellentes propriétés mécaniques [25–27], qui rendent leur utilité possible dans la technologie automobile et spatiale, car ces matériaux sont d'une part légers et d'une grande résistance mécanique d'autre part dans cette industrie. La supraconductivité est aussi présente dans les antiperovskites. En 2001, le premier matériau antiperovskite MgCNi_3 a été trouvé comme ayant supraconducteur à une température inférieure à 8 K de [28]. Cette découverte a ouvert de nouvelles voies de recherche concernant la famille des antiperovskites. La littérature révèle que d'autres matériaux comme le CdCNi_3 et le ZnNNi_3 présentent également le caractère supraconducteur [29]. De plus, le magnétisme est l'une des propriétés les plus importantes trouvées dans les antiperovskites avec diverses structures magnétiques et différentes températures de transition [25, 30]. En raison des effets magnétiques importants, ces matériaux sont très intéressants pour les applications dans les dispositifs de mémoire et les capteurs et appropriés pour la spintronique. De plus, la présence de faibles gaps dans de nombreux antiperovskites les rend de bons candidats pour les dispositifs optiques. La littérature disponible sur ces composés montre que les chercheurs s'intéressent vivement aux propriétés optiques des antiperovskites [17, 31, 32].

Différentes propriétés physiques telles que les propriétés thermoélectriques, optiques, magnétiques et mécaniques dépendent fortement des propriétés électroniques d'un matériau. Une petite variation de la structure électronique entraîne de grandes modifications de ces propriétés. Par conséquent, il est très important d'avoir une compréhension approfondie des structures de bande et de la densité des états des matériaux pour leur utilisation efficace dans les dispositifs optiques, de stockage de mémoire et thermoélectriques. Le but de ce travail est de présenter une discussion complète sur les études théoriques des propriétés électroniques, élastiques et optiques de matériau antiperovskite Ba_3PbO .

Le manuscrit est repartie en trois chapitres, le chapitre 1 est consacré au fondement de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) utilisée. Le deuxième chapitre détaille la

méthode des ondes planes linéarisées augmentée FP-LAPW employée dans le calcul des différentes propriétés ainsi que le code qui supporte ces calculs. Les détails des calculs et les résultats trouvés des propriétés électroniques, élastiques et optiques de matériau antiperovskite Ba_3PbO sont présentés dans le troisième chapitre. Enfin une conclusion générale résume les résultats trouvés et les perspectives.

Références

- [1] M. Y. Chern, D. A. Vennos, and F. J. Disalvo, “Synthesis, structure, and properties of anti-perovskite nitrides Ca_3MN , $\text{M}=\text{P}$, As, Sb, Bi, Ge, Sn, and Pb,” *Journal of Solid State Chemistry*, vol. 96, no. 2, pp. 415–425, 1992. View at: [Publisher Site](#) | [Google Scholar](#)
- [2] L. S. Cavalcante, V. S. Marques, J. C. Sczancoski et al., “Synthesis, structural refinement and optical behavior of CaTiO_3 powders: a comparative study of processing in different furnaces,” *Chemical Engineering Journal*, vol. 143, no. 1–3, pp. 299–307, 2008. View at: [Publisher Site](#) | [Google Scholar](#)
- [3] R. H. Langley, C. K. Schmitz, and M. B. Langley, “The synthesis and characterization of some fluoride perovskites, an undergraduate experiment in solid state chemistry,” *Journal of Chemical Education*, vol. 61, no. 7, pp. 643–645, 1984. View at: [Publisher Site](#) | [Google Scholar](#)
- [4] S. Piskunov, E. Heifets, R. I. Eglitis, and G. Borstel, “Bulk properties and electronic structure of SrTiO_3 , BaTiO_3 , PbTiO_3 perovskites: an ab initio HF/DFT study,” *Computational Materials Science*, vol. 29, no. 2, pp. 165–178, 2004. View at: [Publisher Site](#) | [Google Scholar](#)
- [5] M. Kirchner, W. Schnelle, and R. Niewa, “Inverse perovskites $(\text{Eu}_3\text{O})\text{E}$ with $\text{E} = \text{Sn}$, in-preparation, crystal structures and physical properties,” *Zeitschrift für Anorganische und Allgemeine Chemie*, vol. 632, no. 4, pp. 559–564, 2006. View at: [Publisher Site](#) | [Google Scholar](#)
- [6] H. Gotoh, Y. Takeda, H. Asano, J. Zhong, A. Rajanikanth, and K. Hono, “Antiferromagnetism and spin polarization in double perovskite SrLaVMoO_6 ,” *Applied Physics Express*, vol. 2, no. 1, 2009. View at: [Publisher Site](#) | [Google Scholar](#)
- [7] A. Pabst, “The crystal structure of sulphohalite,” *Zeitschrift für Kristallographie*, vol. 89, pp. 514–517, 1934. View at: [Publisher Site](#) | [Google Scholar](#)
- [8] M. Sahnoun, M. Zbiri, C. Daul, R. Khenata, H. Baltache, and M. Driz, “Full potential calculation of structural, electronic and optical properties of KMgF_3 ,” *Materials Chemistry and Physics*, vol. 91, no. 1, pp. 185–191, 2005. View at: [Publisher Site](#) | [Google Scholar](#)
- [9] D. C. Arnold, K. S. Knight, F. D. Morrison, and P. Lightfoot, “Ferroelectric-paraelectric transition in BiFeO_3 : crystal structure of the orthorhombic β phase,” *Physical Review Letters*, vol. 102, no. 2, Article ID 027602, 2009. View at: [Publisher Site](#) | [Google Scholar](#)
- [10] R. V. Shpanchenko, V. V. Chernaya, A. A. Tsirlin et al., “Synthesis, structure, and properties of new perovskite PbVO_3 ,” *Chemistry of Materials*, vol. 16, no. 17, pp. 3267–3273, 2004. View at: [Publisher Site](#) | [Google Scholar](#)
- [11] J. Frantti, Y. Fujioka, J. Zhang et al., “The factors behind the morphotropic phase boundary in piezoelectric perovskites,” *The Journal of Physical Chemistry B*, vol. 113, no. 23, pp. 7967–7972, 2009. View at: [Publisher Site](#) | [Google Scholar](#)
- [12] T. Tohei, H. Moriwake, H. Murata et al., “Geometric ferroelectricity in rare-earth compounds RGaO_3 and RInO_3 ,” *Physical Review B—Condensed Matter and*

- Materials Physics*, vol. 79, no. 14, Article ID 144125, 2009. View at: [Publisher Site](#) | [Google Scholar](#)
- [13] S. V. Krivovichev, “Minerals with antiperovskite structure: a review,” *Zeitschrift für Kristallographie*, vol. 223, no. 1-2, pp. 109–113, 2008. View at: [Publisher Site](#) | [Google Scholar](#)
- [14] M. Sieberer, P. Mohn, and J. Redinger, “Role of carbon in AlCNi_3 and GaCNi_3 : a density functional theory study,” *Physical Review B*, vol. 75, no. 2, Article ID 024431, 2007. View at: [Publisher Site](#) | [Google Scholar](#)
- [15] Y. Sun, C. Wang, Q. Huang et al., “Neutron diffraction study of unusual phase separation in the antiperovskite nitride Mn_3ZnN ,” *Inorganic Chemistry*, vol. 51, no. 13, pp. 7232–7236, 2012. View at: [Publisher Site](#) | [Google Scholar](#)
- [16] A. Bouhemadou and R. Khenata, “Ab initio study of the structural, elastic, electronic and optical properties of the antiperovskite SbNMg_3 ,” *Computational Materials Science*, vol. 39, no. 4, pp. 803–807, 2007. View at: [Publisher Site](#) | [Google Scholar](#)
- [17] C. M. I. Okoye, “First-principles optical calculations of AsNMg_3 and SbNMg_3 ,” *Materials Science and Engineering B*, vol. 130, no. 1–3, pp. 101–107, 2006. View at: [Publisher Site](#) | [Google Scholar](#)
- [18] S. V. Ovsyannikov and V. V. Shchennikov, “High-pressure routes in the thermoelectricity or how one can improve a performance of thermoelectrics,” *Chemistry of Materials*, vol. 22, no. 3, pp. 635–647, 2010. View at: [Publisher Site](#) | [Google Scholar](#)
- [19] M. B. Ricoult, L. A. Moore, C. M. Smith, and T. P. S. Clair, “Patent Application Publication,” US 2014/0225022 A1, 2014. View at: [Google Scholar](#)
- [20] V. Thangadurai and W. Weppner, “Recent progress in solid oxide and lithium ion conducting electrolytes research,” *Ionics*, vol. 12, no. 1, pp. 81–92, 2006. View at: [Publisher Site](#) | [Google Scholar](#)
- [21] Y. Zhang, Y. Zhao, and C. Chen, “Ab initio study of the stabilities of and mechanism of superionic transport in lithium-rich antiperovskites,” *Physical Review B*, vol. 87, no. 13, Article ID 134303, 2013. View at: [Publisher Site](#) | [Google Scholar](#)
- [22] K. Kamishima, T. Goto, H. Nakagawa et al., “Giant magnetoresistance in the intermetallic compound Mn_3GaC ,” *Physical Review B—Condensed Matter and Materials Physics*, vol. 63, no. 2, Article ID 024426, 2001. View at: [Google Scholar](#)
- [23] Y. Sun, C. Wang, L. Chu, Y. Wen, M. Nie, and F. Liu, “Low temperature coefficient of resistivity induced by magnetic transition and lattice contraction in Mn_3NiN compound,” *Scripta Materialia*, vol. 62, no. 9, pp. 686–689, 2010. View at: [Publisher Site](#) | [Google Scholar](#)
- [24] K. Asano, K. Koyama, and K. Takenaka, “Magnetostriction in Mn_3CuN ,” *Applied Physics Letters*, vol. 92, no. 16, Article ID 161909, 2008. View at: [Publisher Site](#) | [Google Scholar](#)
- [25] P. Tong, B.-S. Wang, and Y.-P. Sun, “Mn-based antiperovskite functional materials: review of research,” *Chinese Physics B*, vol. 22, no. 6, Article ID 067501, 2013. View at: [Publisher Site](#) | [Google Scholar](#)
- [26] K. Takenaka and H. Takagi, “Giant negative thermal expansion in Ge-doped anti-

- perovskite manganese nitrides,” *Applied Physics Letters*, vol. 87, no. 26, Article ID 261902, pp. 1–3, 2005. View at: [Publisher Site](#) | [Google Scholar](#)
- [27] Y. Nakamura, K. Takenaka, A. Kishimoto, and H. Takagi, “Mechanical properties of metallic perovskite $\text{Mn}_3\text{Cu}_{0.5}\text{Ge}_{0.5}\text{N}$: high-stiffness isotropic negative thermal expansion material,” *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 92, no. 12, pp. 2999–3003, 2009. View at: [Publisher Site](#) | [Google Scholar](#)
- [28] T. He, Q. Huang, A. P. Ramirez et al., “Superconductivity in the non-oxide perovskite MgCNi_3 ,” *Nature*, vol. 411, no. 6833, pp. 54–59, 2001. View at: [Publisher Site](#) | [Google Scholar](#)
- [29] P. Tong and Y. P. Sun, “Research progress on Ni-based antiperovskite compounds,” *Advances in Condensed Matter Physics*, vol. 2012, Article ID 903239, 9 pages, 2012. View at: [Publisher Site](#) | [Google Scholar](#)
- [30] D. Fruchart and E. F. Bertaut, “Magnetic studies of the metallic perovskite-type compounds of manganese,” *Journal of the Physical Society of Japan*, vol. 44, no. 3, article 781, 1978. View at: [Publisher Site](#) | [Google Scholar](#)
- [31] M. Moakafi, R. Khenata, A. Bouhemadou, F. Semari, A. H. Reshak, and M. Rabah, “Elastic, electronic and optical properties of cubic antiperovskites SbNCa_3 and BiNCa_3 ,” *Computational Materials Science*, vol. 46, no. 4, pp. 1051–1057, 2009. View at: [Publisher Site](#) | [Google Scholar](#)
- [32] M. Hichour, R. Khenata, D. Rached et al., “FP-APW+lo study of the elastic, electronic and optical properties for the cubic antiperovskite ANSr_3 ($A=\text{As}$, Sb and Bi) under pressure effect,” *Physica B: Condensed Matter*, vol. 405, no. 7, pp. 1894–1900, 2010. View at: [Publisher Site](#) | [Google Scholar](#)

Chapitre I

Théorie de la fonctionnelle de la densité DFT

Introduction

La physique de la matière condensée et la science des matériaux sont concernées fondamentalement par la compréhension et l'exploitation des propriétés des systèmes d'électrons et de noyaux atomiques interagissant. Ceci est bien connu depuis le développement de la mécanique quantique. Avec ceci vient la reconnaissance qu'au moins presque toutes les propriétés des matériaux peuvent être étudiées par des outils de calcul convenable pour résoudre ce problème particulier de la mécanique quantique.

Malheureusement, les électrons et les noyaux qui composent les matériaux constituent un système à plusieurs corps fortement interagissant et ceci rend la résolution de l'équation de *Schrödinger* extrêmement difficile, et comme l'a déclaré *Dirac* (en 1929) [1], le progrès dépend du développement des techniques approximées suffisamment précises.

Ainsi le développement de la théorie de la fonctionnelle de densité (DFT) avec l'approximation de la densité locale (LDA) et l'approximation du gradient généralisé (GGA) ont joué un rôle important dans la physique de la matière condensée.

I.1. Equation de Schrödinger

Le point de départ pour étudier les propriétés électroniques des matériaux d'un point de vue théorique est la résolution de l'équation de Schrödinger dépendante du temps :

$$i\hbar \frac{\partial \Psi(\vec{R}_I, \vec{r}_i, t)}{\partial t} = \hat{H} \Psi(\vec{R}_I, \vec{r}_i, t) \quad (\text{I-1})$$

Ici, $\Psi(\vec{R}_I, \vec{r}_i, t)$ est la fonction d'onde de toutes les particules et \hat{H} est l'Hamiltonien du système. \vec{r}_i est la position des électrons et \vec{R}_I est celle des noyaux.

En principe, tous les matériaux solides et ces propriétés peuvent être étudiés théoriquement par la résolution l'équation de Schrödinger indépendante du temps dans le cas non relativiste :

$$\hat{H}\psi = E\psi \quad (\text{I-2})$$

$$\psi = \psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N; \vec{R}_1, \vec{R}_2, \dots, \vec{R}_M) \quad (\text{I-3})$$

Les particules pour les systèmes d'intérêt sont les électrons et les noyaux, pour un matériau donné avec M noyaux et N électrons, ψ est une fonction de $3N$ coordonnées de position et N coordonnées de spin pour les N électrons, $3M$ coordonnées de position et M coordonnés de spin pour les M noyaux. Au total, ψ correspond donc à $3(M + N)$ variables continues et $(M+N)$ coordonnées discrets [2].

L'Hamiltonien du système s'écrit :

$$\hat{H} = \hat{T}_N + \hat{T}_e + \hat{V}_{N-N} + \hat{V}_{N-e} + \hat{V}_{e-e} \quad (I-4)$$

$$\hat{T}_N = - \sum_{I=1}^M \frac{\hbar^2}{2M_I} \nabla_I^2 : \text{l'énergie cinétique totale des noyaux}$$

$$\hat{T}_e = - \sum_{i=1}^N \frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_i^2 : \text{l'énergie cinétique totale des électrons}$$

$$\hat{V}_{N-N} = \frac{1}{2} \sum_{I \neq J} \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{Z_I Z_J}{|\vec{R}_I - \vec{R}_J|} : \text{l'énergie potentielle d'attraction entre les noyaux}$$

$$\hat{V}_{N-e} = \frac{1}{2} \sum_{i,J} \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{Z_I}{|\vec{r}_i - \vec{R}_J|} : \text{l'énergie potentielle d'attraction noyaux - électrons}$$

$$\hat{V}_{e-e} = \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} : \text{l'énergie potentielle d'attraction entre les électrons}$$

où

e : la charge de l'électron

M_I : la masse du noyau

m_e :: la masse de l'électron

$\hbar = \frac{h}{2\pi}$, h : la constante de Planck

∇_i^2 : l'opérateur de Laplace pour le $i^{\text{ème}}$ électron : $\nabla_i^2 = \frac{\partial^2}{\partial x_i^2} + \frac{\partial^2}{\partial y_i^2} + \frac{\partial^2}{\partial z_i^2}$

∇_I^2 : l'opérateur de Laplace pour le $I^{\text{ème}}$ noyau : $\nabla_I^2 = \frac{\partial^2}{\partial x_I^2} + \frac{\partial^2}{\partial y_I^2} + \frac{\partial^2}{\partial z_I^2}$

$|\vec{R}_I - \vec{R}_J|$: la distance noyau-noyau

$|\vec{r}_i - \vec{R}_J|$: la distance noyau-électron

$|\vec{r}_i - \vec{r}_j|$: la distance électron-électron

La résolution de l'équation de Schrödinger nous permet d'obtenir toutes les informations sur le système qui sont compris dans sa fonction d'onde[3]. La résolution exacte de l'équation de

Schrödinger (I-1) n'est possible que pour les systèmes hydrogénoïdes. Vu le grand nombre de variables, ce problème est connu en physique théorique sous le nom problème à plusieurs corps, et c'est impossible à résoudre cette équation et nous devons donc passer par des approximations.

I.2. Approximation de Born Oppenheimer

En 1927, Born et Oppenheimer ont proposé de simplifier la résolution de l'équation en séparant la partie électronique de la partie nucléaire dans la fonction d'onde ψ c'est pour cela elle est dite adiabatique[4].

Cette approximation est basée sur le fait que les électrons se déplacent beaucoup plus rapidement que les noyaux, ceci étant dû au rapport de masses (la masse du proton est 1836 supérieure à celle de l'électron). L'énergie cinétique des noyaux est ainsi négligée, et l'énergie potentielle noyaux-noyaux devient une constante. Cette dernière peut être choisie comme une nouvelle origine des énergies [5]. L'Hamiltonien électronique s'écrit :

$$\hat{H}_e = \hat{T}_e + \hat{V}_{N-e} + \hat{V}_{e-e} \quad (\text{I-5})$$

La fonction d'onde sous forme d'un produit de deux fonctions d'onde :

$$\psi(\vec{R}_I, \vec{r}_i) = \varphi_N(\vec{R}_I) \psi_e(\vec{R}_I, \vec{r}_i) \quad (\text{I-6})$$

où φ_N est la fonction d'onde des noyaux figés de positions \vec{R}_I . ψ_e est la fonction d'onde électronique dépendant des coordonnées électroniques \vec{r}_i et paramétriquement des coordonnées nucléaires \vec{R}_I [6]. L'équation de Schrödinger pour les électrons s'écrit :

$$\hat{H}_e \psi_e = E_e \psi_e \quad (\text{I-7})$$

Cette approximation a réduit le degré de complexité du problème, mais la résolution de cette équation reste encore difficile à résoudre car pour un système à N électrons elle dépend de 3N coordonnées d'espace et de N coordonnées de spin. Toutes ces équations constituent le problème électronique. Si on résout ce problème, il devient ensuite possible de résoudre le mouvement des noyaux.

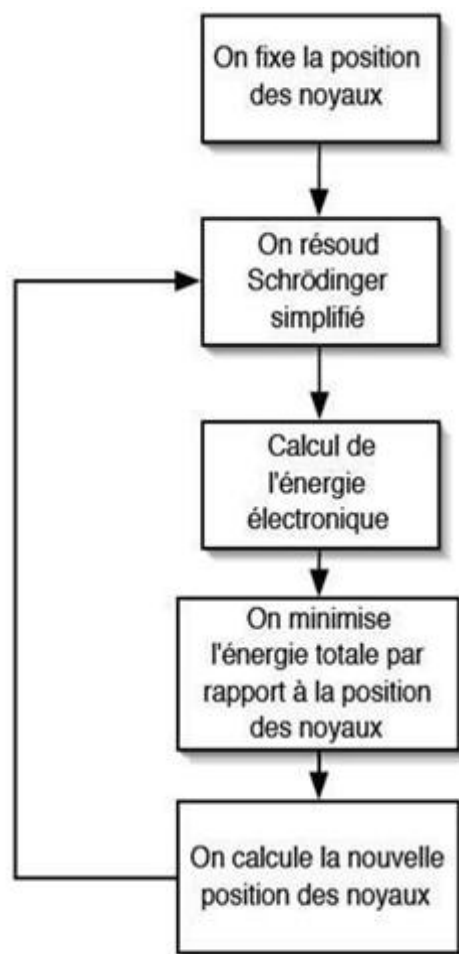


Figure (I-1) : Mise en œuvre algorithmique de l'approximation de Born-Oppenheimer.

I.3. Approximation de Hartree

L'approximation de Hartree en 1928, consiste à considérer que les électrons sont indépendants, chacun d'eux se déplace dans un champ moyen créé par les autres électrons et par les noyaux :

L'Hamiltonien s'écrit :

$$\hat{H}_e = \sum_i h_i \quad (\text{I-8})$$

h_i : L'Hamiltonien à un électron qui s'écrit :

$$h_i = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_i^2 + \hat{V}_{ext}(\vec{r}) + \hat{V}_i(\vec{r}) \quad (\text{I-9})$$

$$\hat{V}_i(\vec{r}) = \int \frac{\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d^3\vec{r}' \quad (\text{I-10})$$

$\hat{V}_{ext}(\vec{r})$ est le potentiel pour le $i^{\text{ème}}$ électron représente l'interaction coulombienne de l'électron avec tous les noyaux du système. $\hat{V}_i(\vec{r})$ est le potentiel de Hartree, il remplace l'interaction électrostatique électron-électron avec tous les autres électrons.

La densité d'électrons $\rho(\vec{r})$ dans l'équation est donnée par :

$$\rho(\vec{r}) = \sum_{\substack{j=1 \\ j \neq i}}^N |\phi_j(\vec{r})|^2 \quad (\text{I-11})$$

où la somme s'étend sur les N états mono-électroniques occupés. La fonction d'onde comme le produit de fonctions d'ondes mono-électroniques s'écrit comme

$$\psi_e(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N) = \phi_1(\vec{r}_1) \dots \phi_N(\vec{r}_N) \quad (\text{I-12})$$

Dans ce cas, chacune de ces fonctions d'onde mono-électroniques est alors une solution de l'équation de Schrödinger à une particule qui s'écrit sous la forme :

$$h_i(\vec{r})\phi_i(\vec{r}) = \varepsilon_i\phi_i(\vec{r}) \quad (\text{I-13})$$

La résolution de l'équation doit se faire de manière auto-cohérente.

La fonction d'onde représentée par l'équation (I-12) n'est pas encore complète, car elle ne respecte pas le principe d'exclusion de Pauli qui stipule que, comme les électrons sont des fermions, la fonction d'onde doit changer de signe si nous échangeons les variables de deux électrons. Ce principe est équivalent à la déclaration que deux électrons ne peuvent pas occuper le même état électronique [7].

La fonction d'onde antisymétrique doit vérifier :

$$\psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2 \dots \vec{r}_i, \dots, \vec{r}_j \dots \vec{r}_N) = -\psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2 \dots \vec{r}_j, \dots, \vec{r}_i \dots \vec{r}_N) \quad (\text{I-14})$$

I.4. Approximation de Hartree-Fock

Contrairement à l'approche précédente, dans cette approche, appliquée pour la première fois aux atomes en 1930, on ne fait aucune approximation sur l'Hamiltonien. En revanche, on suppose que la fonction d'onde peut s'écrire sous la forme d'un déterminant de Slater qui s'écrit : [8, 9].

$$\psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \phi_1(\vec{r}_1) & \phi_1(\vec{r}_2) & \dots & \phi_1(\vec{r}_N) \\ \phi_2(\vec{r}_1) & \phi_2(\vec{r}_2) & \dots & \phi_2(\vec{r}_N) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \phi_N(\vec{r}_1) & \phi_N(\vec{r}_2) & \dots & \phi_N(\vec{r}_N) \end{vmatrix} \quad (\text{I-15})$$

Ce qui est la façon la plus simple de respecter le principe d'exclusion de Pauli. Les équations mono-électroniques de Fock s'écrivent :

$$\left[-\frac{\nabla^2}{2} + \hat{V}_{ext}(\vec{r}) + \hat{V}_i(\vec{r}) \right] \phi_i(\vec{r}) + \int d\vec{r}' V_X(\vec{r}, \vec{r}') \phi_i(\vec{r}') = \varepsilon_i \phi_i(\vec{r}) \quad (\text{I-16})$$

En simplifiant l'équation :

$$h_i \phi_i(\vec{r}) + \int d\vec{r}' V_X(\vec{r}, \vec{r}') \phi_i(\vec{r}') = \varepsilon_i \phi_i(\vec{r}) \quad (\text{I-17})$$

$$V_X(\vec{r}, \vec{r}') = - \sum_j \frac{\phi_j^*(\vec{r}') \phi_j(\vec{r})}{|\vec{r} - \vec{r}'|} \quad (\text{I-18})$$

$\hat{V}_i(\vec{r})$ est le potentiel de Hartree

V_X dans l'équation (I-18) est appelé le potentiel d'échange de Fock

Physiquement, le potentiel V_X découle précisément du principe d'exclusion de Pauli, et empêche deux électrons d'occuper le même état quantique. Cet ensemble d'équations est auto-cohérent (via le terme de Hartree et le terme non local de Fock). L'évaluation du potentiel V_X implique une intégration sur la variable supplémentaire r' ce qui complique énormément la solution pratique des équations de Hartree – Fock [10]. Le calcul très lourd du point de vue numérique c'est pourquoi la méthode de la fonctionnelle de densité est souvent utilisée car elle simplifie considérablement et de manière étonnante les calculs.

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

Le concept de base de la théorie de la fonctionnelle de la densité est de remplacer la fonction d'onde multiélectronique par la densité électronique en tant que quantité de base pour les calculs. Les électrons dépendants de $3N$ coordonnées d'espace sont remplacés par leur densité $\rho(\vec{r})$ qui ne dépend plus que de 3 variables ; il s'agit donc d'une quantité plus facile à traiter mathématiquement que conceptuellement.

La DFT est une reformulation du problème quantique à N corps en un problème portant uniquement sur la densité électronique. Aujourd'hui, la DFT constitue l'une des méthodes les plus utilisées pour les calculs quantiques de structure électronique du solide, car la réduction du problème qu'elle apporte permet de rendre accessible au calcul de l'état fondamental d'un système comportant un nombre important d'électrons. C'est donc une méthode de choix pour l'étude des propriétés physiques de l'état fondamental des solides

Avant d'aborder les fondements de la Théorie de la Fonctionnelle de la densité, il paraît essentiel de définir la quantité centrale de cette théorie : la densité électronique $\rho(\vec{r})$.

I.5.1. Densité électronique

La densité électronique $\rho(\vec{r})$ est une fonction positive dépendant uniquement des 3 coordonnées (x, y, z) de l'espace. Cette quantité s'annule à l'infini et vaut N (nombre total d'électrons) lorsqu'elle est intégrée sur tout l'espace [11].

$$\int \rho(\vec{r}) d\vec{r} = N \quad (\text{I-19})$$

$$\rho(r = \infty) = 0 \quad (\text{I-20})$$

La densité électronique $\rho(\vec{r})$ représente donc, par définition, la probabilité de trouver un électron dans un volume unitaire $d\vec{r}$.

I.5.2. Théorèmes de Hohenberg et Kohn

Les théorèmes de Hohenberg-Kohn [12] sont relatifs à tout système d'électrons (fermions) dans un champ externe $V_{ext}(\vec{r})$ tel que celui induit par les noyaux. Ces théorèmes sont les suivants :

- **Théorème 1:** Pour un système d'électrons en interaction, le potentiel externe $V_{ext}(\vec{r})$ est uniquement déterminé, à une constante près, par la densité électronique de l'état fondamental $\rho(\vec{r})$. Toutes les propriétés du système sont déterminées par la densité électronique de l'état fondamental $\rho(\vec{r})$.

$$E = E[\rho(\vec{r})] \quad (\text{I-21})$$

- **Théorème 2 :** La fonctionnelle de l'énergie totale de tout système à plusieurs particules possède un minimum qui correspond à l'état fondamental et à la densité de l'état fondamental [13].

$$E[\rho_0(\vec{r})] = \min E[\rho(\vec{r})] \quad (\text{I-22})$$

L'énergie de l'état fondamental d'un système électronique dans un potentiel extérieur est déterminée par la méthode variationnelle.

$$\left. \frac{\delta E[\rho(\vec{r})]}{\delta \rho(\vec{r})} \right|_{\rho_0} = 0 \quad (\text{I-23})$$

L'énergie totale E d'un système à N électrons dans son état fondamental en présence d'un potentiel externe $V_{ext}(\vec{r})$ peut être déterminée uniquement par sa densité électronique $\rho(\vec{r})$ et peut être écrite sous la forme :

$$E[\rho(\vec{r})] = F[\rho(\vec{r})] + \int \rho(\vec{r})V_{ext}(\vec{r})d\vec{r} \quad (I-24)$$

Dans laquelle $V_{ext}(\vec{r})$ représente l'action du potentiel externe agissant sur ces particules et $F[\rho(\vec{r})]$ représente la fonctionnelle universelle de Hohenberg et Kohn, avec :

$$F[\rho(\vec{r})] = T[\rho(\vec{r})] + V_{ee}[\rho(\vec{r})] \quad (I-25)$$

$F[\rho(\vec{r})]$ est la fonctionnelle de la densité pour n'importe quel système à plusieurs électrons. En fait, il n'y a pas une formule explicite pour la fonctionnelle et notamment ce sont les fonctionnelles de l'énergie cinétique des électrons $T[\rho(\vec{r})]$ et $V_{ee}[\rho(\vec{r})]$ du potentiel d'interaction électron-électron qui sont inconnues.

Les deux théorèmes de Hohenberg et Kohn offrent donc un cadre théorique permettant d'envisager la résolution de l'équation de Schrödinger via la densité électronique comme variable principale, cependant, le théorème de Hohenberg et Kohn ne donne aucune indication sur la forme de $F[\rho(\vec{r})]$. Il est alors nécessaire de trouver des approximations suffisamment «exactes » permettant de traiter $E[\rho(\vec{r})]$ [14].

I.5.3. Équations de Kohn-Sham

En 1965 Kohn et Sham (KS)[15] proposent une méthode pratique permettant d'utiliser la théorie de la fonctionnelle de la densité. Ils ont considéré l'équivalence entre un système d'électrons en interaction dans un potentiel extérieur V_{ext} et un système d'électrons sans interaction dans un potentiel effectif V_{eff} . Par conséquent, la fonctionnelle de l'énergie **Hohenberg** et **Kohn** peut être exprimée par l'expression suivante :

$$E[\rho(\vec{r})] = T_0[\rho(\vec{r})] + E_H[\rho(\vec{r})] + E_{xc}[\rho(\vec{r})] + \int \rho(\vec{r})V_{ext}(\vec{r})d\vec{r} \quad (I-26)$$

où $T_0[\rho(\vec{r})]$ est l'énergie cinétique du gaz électronique sans interaction,

$E_H[\rho(\vec{r})]$ désigne le terme de Hartree des électrons,

$E_{xc}[\rho(\vec{r})]$ est l'énergie d'échange-corrélation.

La différence entre l'énergie cinétique réelle et celle des électrons sans interaction ainsi que la différence entre l'énergie d'interaction réelle et celle de Hartree sont prises en compte dans l'énergie d'échange-corrélation.

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

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

$$\left(-\frac{1}{2}\nabla^2 + V_{eff}(\vec{r})\right)\varphi_i(\vec{r}) = \varepsilon_i\varphi_i(\vec{r}) \quad (I-28)$$

où le potentiel effectif est défini par :

$$V_{eff}(\vec{r}) = V_{ext}[\rho(\vec{r})] + V_H[\rho(\vec{r})] + V_{xc}[\rho(\vec{r})] \quad (I-29)$$

$V_H[\rho(\vec{r})] = \frac{1}{2} \int \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d^3\vec{r}'$ est le potentiel de Hartree des électrons

$V_{xc}[\rho(\vec{r})] = \frac{\delta[\rho(\vec{r})]}{\delta\rho(\vec{r})}$: est le potentiel d'échange et de corrélation

$\varphi_i(\vec{r})$: sont les états d'une seule particule et la densité électronique est donnée par la somme des orbitales occupées

$$\rho(\vec{r}) = \sum_{occ} |\phi_i(\vec{r})|^2 \quad (I-30)$$

Les équations correspondant aux équations de Kohn-Sham peuvent se résumer comme suit :

$$\begin{cases} \left(-\frac{1}{2}\nabla^2 + V_{eff}(\vec{r})\right)\varphi_i(\vec{r}) = \varepsilon_i\varphi_i(\vec{r}) \\ V_{eff}(\vec{r}) = V_{ext}[\rho(\vec{r})] + V_H[\rho(\vec{r})] + V_{xc}[\rho(\vec{r})] \\ \rho(\vec{r}) = \sum_{occ} |\phi_i(\vec{r})|^2 \end{cases} \quad (I-31)$$

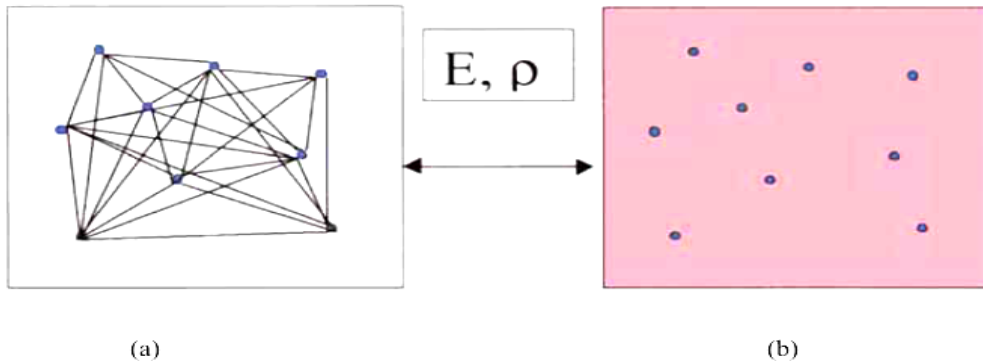


Figure (I-2) : (a) : Système réel constitué de plusieurs électrons en interaction mutuelle ; (b) : système fictif de fermions indépendants de même énergie et de même densité électronique que le système réel.

I.5.4. Fonctionnelle d'échange et de corrélation

La seule fonctionnelle de la densité qui demeure inconnue dans le formalisme de *Kohn* et *Sham* est la fonctionnelle d'échange-corrélation $E_{xc}[\rho(\vec{r})]$. La résolution des équations de

Kohn et Sham n'est possible qu'en donnant une forme analytique à l'énergie d'échange et de corrélation. Les approximations les plus utilisées sont : l'approximation de la densité locale (LDA) et l'approximation du gradient généralisé (GGA).

I.6. Approximation de la densité locale (LDA)

L'approximation de la densité locale (LDA) consiste à traiter un système inhomogène, comme localement homogène [15, 16] (gaz uniforme d'électrons en interaction où ρ est constante) ; par suite, l'énergie d'échange et de corrélation dépend uniquement de la densité électronique en un point r , négligeant toute influence de l'inhomogénéité du système (on considère que la densité varie très lentement).

$$E_{xc}^{LDA}[\rho] = \int \varepsilon_{xc}^{LDA}(\rho(\vec{r})) d\vec{r} \quad (I-32)$$

Où $\varepsilon_{xc}(\rho(\vec{r}))$ est l'énergie d'échange et de corrélation par électron appartenant à un gaz d'électrons de densité uniforme ρ . Il existe également une version de la LDA qui permet de prendre en compte le spin électronique : c'est l'approximation de la densité de spin locale (LSDA). Le potentiel d'échange-corrélation lui correspondant est :

$$V_{xc}^{LDA}(\vec{r}) = \frac{\delta(\rho(\vec{r})\varepsilon_{xc}^{LDA}(\rho(\vec{r})))}{\delta\rho(\vec{r})} \quad (I-33)$$

I.7. Approximation de la densité de spin locale LSDA

Afin de rendre compte des effets de polarisation de spin, le principe de la LDA a été par la suite généralisé pour donner la LSDA 'Local Spin Density Approximation', en modifiant la fonctionnelle de la densité pour prendre en compte les deux états de spin.

$$E_{xc}^{LSDA}[\rho \uparrow, \rho \downarrow] = \int \rho(\vec{r}) \varepsilon_{xc}(\rho \uparrow, \rho \downarrow) d\vec{r} \quad (I-34)$$

Bien qu'elle soit très performante, le problème de l'approximation de la densité locale est qu'elle ne convient pas pour décrire des systèmes contenant de fortes délocalisations électroniques. De plus, certaines erreurs du fait que les densités électroniques ne sont généralement pas uniformes localement, sont systématiques. Par exemple, dans le cas des cristaux, la LDA a tendance à sous-estimer les longueurs de liaison et à conduire à des énergies de cohésion trop importantes.

I.8. Approximation du gradient généralisé (GGA)

L'approximation du gradient généralisé a été introduite pour améliorer la précision des résultats de la LDA [17, 18]. Elle consiste à écrire l'énergie d'échange et de corrélation non seulement en fonction de la densité électronique $\rho(\vec{r})$ mais aussi de son gradient $|\vec{\nabla}\rho(\vec{r})|$

pour prendre en compte le caractère non uniforme du gaz d'électrons. Elle s'écrit comme suit :

$$E_{xc}^{GGA} = \int f[\rho(\vec{r}), |\vec{\nabla}\rho(\vec{r})|] d\vec{r} \quad (I-35)$$

Les différentes GGA qui existent, diffèrent l'une de l'autre par le choix de la fonctionnelle $\int f[\rho(\vec{r}), |\vec{\nabla}\rho(\vec{r})|]$. La forme de GGA la plus souvent employée est celle proposée par Perdew-Burke et Enzerhoft en 1996 [19-20-21].

L'approximation GGA a fait ses preuves dans de très nombreux cas et elle est connue pour donner de meilleurs résultats que la LDA, notamment pour les systèmes magnétiques. Les systèmes avec de fortes variations de densité électronique sont ainsi décrits plus correctement.

I.9. Résolution auto-cohérente des équations de Kohn et Sham

Pour simplifier les calculs, on résout les équations de Kohn-Sham pour les points de symétrie dans la première zone de Brillouin. Ces solutions s'obtiennent d'une manière itérative en utilisant un cycle d'itérations auto-cohérent illustré par l'organigramme de la Figure (I-3), on commence par une densité d'essai ρ_{in} pour la première itération. Typiquement on utilise une superposition des densités atomiques puis on calcule les équations de Kohn-Sham, et en résolvant les équations pour obtenir les orbitales de Kohn-Sham, à cette étape, en calculant la nouvelle densité ρ_{out} . Si la densité ou l'énergie a beaucoup changé (critère de convergence), on retourne à la première étape, et en mélangeant les deux densités de charge ρ_{in} et de ρ_{out} la manière suivante :

$$\rho_{in}^{i+1} = (1 - \alpha)\rho_{in}^i + \alpha\rho_{out}^i \quad (I-36)$$

i représente la $i^{ème}$ itération.

α : un paramètre de mixage.

Ainsi la procédure itérative peut être poursuivie jusqu'à la convergence soit réalisée. On peut représenter cette procédure par un schéma. Après la résolution des équations de Kohn et Sham, l'énergie totale du système dans un état fondamental est donnée par : [22]

$$E[\rho] = \sum_{i=1}^{N_e} \varepsilon_i - \iint \frac{\rho(\vec{r}')\rho(\vec{r})}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d^3\vec{r}' d^3\vec{r} + E_{xc}[\rho(\vec{r})] - \int \rho(\vec{r}) \frac{\partial E_{xc}[\rho(\vec{r})]}{\partial \rho(\vec{r})} d^3\vec{r} \quad (I-37)$$

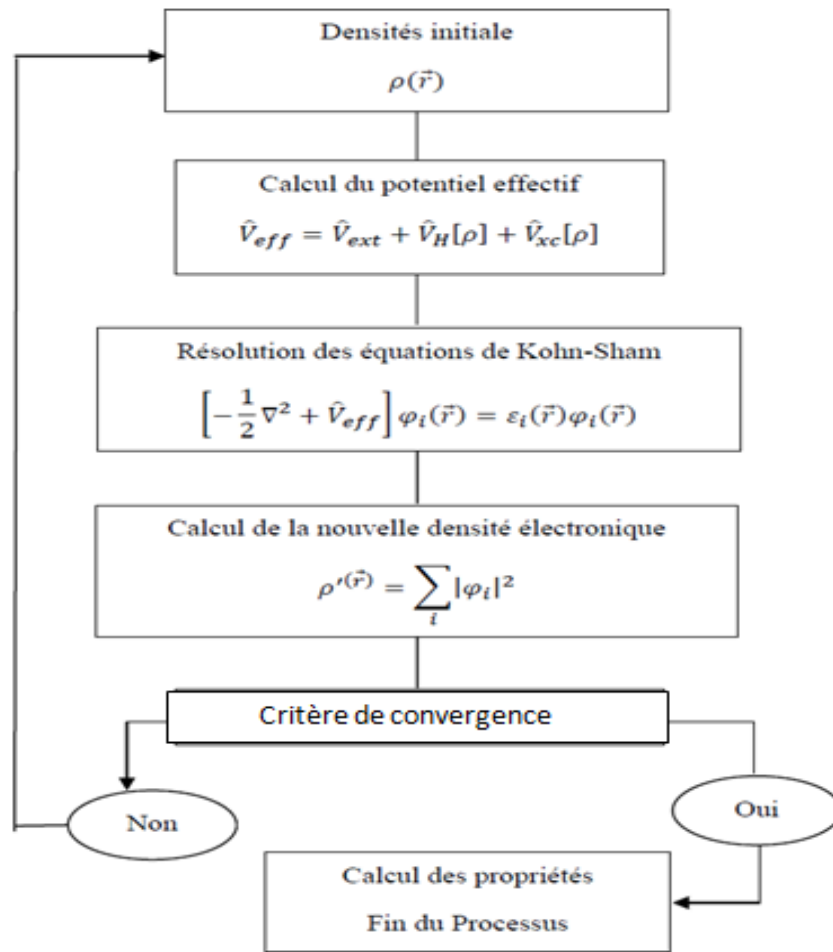


Figure (I-3) : Cycle auto-cohérent de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT).

Références

- [1] P. A. M. Dirac, Proc. Roy. Soc (London) **123**, 714, (1929).
- [2] Springborg, M., Methods of electronic-structure calculations: from molecules to solids 2000.
- [3] Schrödinger, E., An undulatory theory of the mechanics of atoms and molecules. Physical review, 1926. 28(6): p. 1049.
- [4] Born, M. and R. Oppenheimer, Zur quantentheorie der molekeln. Annalen der Physik, 1927. **389**(20): p. 457-484.
- [5] BENYETTOU, S., Calcul de premier principe de quelques propriétés physiques de quelques alliages semi-conducteurs, 2016, Université Mohamed Khider-Biskra.
- [6] De Vito, D.A., Modélisation de réactions chimiques par des méthodes de chimie quantique: adsorption du méthanol sur une surface de γ -alumine: échange de molécules d'eau dans des complexes hexaquo de rhodium (III) et iridium (III), 2003, University of Geneva.
- [7] Giustino, F., Materials modelling using density functional theory: properties and predictions 2014: Oxford University Press.
- [8] Kiréev, P., La physique des semiconducteurs. 2e édition, édition Mir, 1975, Moscou.
- [9] Fock, V., Näherungsmethode zur Lösung des quantenmechanischen Mehrkörperproblems. Zeitschrift für Physik, 1930. **61**(1-2): p. 126-148.
- [10] Slater, J.C., Wave functions in a periodic potential. Physical review, 1937. **51**(10): p. 846.
- [11] Berarma, K., Nouveaux matériaux de type I2-II-IV-VI4: investigation théorique des propriétés physico-chimiques, 2017, Université de m'sila.
- [12] N.S. Xing, H. Li, J.M. Dong, R. Long and C.W. Zhang, Comput. Mater. Sci. 42,600 (2008).
- [13] Fakhim Lamrani, A., Modélisation et Simulation par la DFT des Propriétés Magnétiques et Structures Electroniques des Oxydes Magnétiques Dilués. 2015.
- [14] ZENASNI, H., Etude theorique des proprietes magnetiques, electroniques et structurales des alliages heusler
- [15] Kohn, W. and L.J. Sham, Self-consistent equations including exchange and correlation effects. Physical review, 1965. **140**(4A): p. A1133.
- [16] Hamann, D., Semiconductor charge densities with hard-core and soft-core pseudopotentials. Physical review letters, 1979. **42**(10): p. 662.
- [17] McLaren, A., Optimal numerical integration on a sphere. Mathematics of Computation, 1963. **17**(84): p. 361-383.
- [18] Perdew, J.P., Ernzerhof, M., Why semilocal functionals work: Accuracy of the on-top pair density and importance of system averaging. The Journal of chemical physics, 1998. **109**(10): p. 3760-3771.
- [19] Perdew, J.P., Burke, K., Wang, Y., Phys. Rev. B 54, 16533 (1996). Phys. Rev. B, 1996. **54**: p. 16533.
- [20] Perdew, J.P., Burke, K., Chevary, J.A., Vosko, S.H., Jackson, K.A., Pederson, M.R., Singh, D.J., and C. Fiolhais, Phys. Rev. B 46, 6671 (1992). Phys. Rev. B, 1992. 46: p. 6671.
- [21] Perdew, J., Burke, K., Ernzerhof, M., Perdew, J., Burke, K., and Ernzerhof reply. Physical review letters, 1998. 80(4): p. 891.
- [22] Perdew, J., In Electronic Structure of Solids' 91; Ziesche, P.; Eschrig, H., Eds, 1991, Akademie Verlag: Berlin.

Chapitre II

La méthode des ondes planes

augmentées linearisées

(FP-LAPW)

Introduction

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

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

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

2.1. La méthode des ondes planes augmentées (APW)

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

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

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

Au voisinage du noyau atomique, le potentiel et les fonctions d'onde sont de la forme «Muffin-Tin» présentant une symétrie sphérique à l'intérieur de la sphère MT de rayon R_α . Entre les atomes, le potentiel et les fonctions d'onde peuvent être considérés comme étant lisses. En conséquence, les fonctions d'onde du cristal sont développées dans des bases différentes selon la région considérée: solutions radiales de l'équation de Schrödinger à l'intérieur de la sphère MT et ondes planes dans la région interstitielle (Figure II.1).

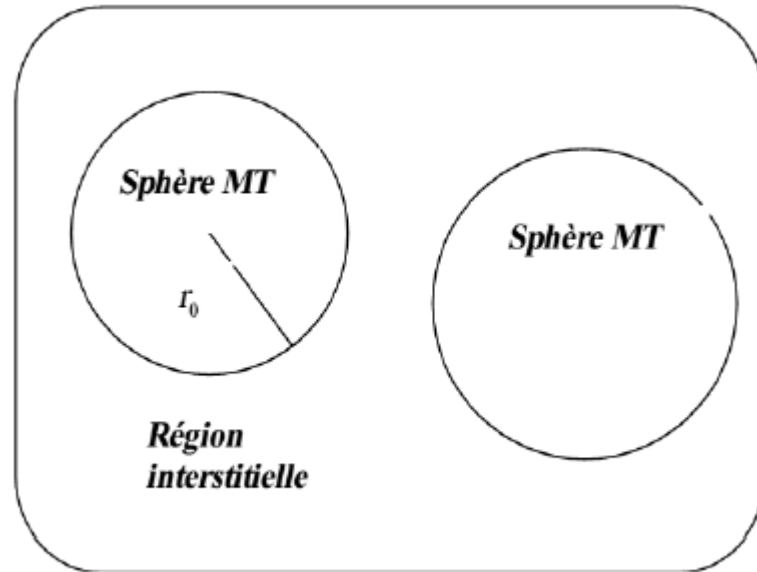


Figure (II-1) : Schéma de la répartition de la maille élémentaire en sphères atomiques et en région interstitielle.

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

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

où :

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

Ω : le volume de la maille élémentaire.

\vec{G} : le vecteur du réseau réciproque.

$C_{\vec{G}}$ et A_{lm} les coefficients du développement en ondes planes et harmonique sphériques respectivement. Notons que l'origine des coordonnées sphériques est prise aux centres des sphères atomiques. La fonction $U_l(\vec{r})$ est une solution régulière de l'équation de Schrödinger pour la partie radiale qui s'écrit sous la forme:

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

Où

E_l : paramètre d'énergie.

$V(\vec{r})$: 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 [5]. Comme le montre l'équation suivante.

$$(E_2 - E_1)rU_1U_2 = U_2 \frac{d^2rU_1}{dr^2} - U_1 \frac{d^2rU_2}{dr^2} \quad (\text{II} - 3)$$

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 $\phi(\vec{r})$ à la surface de la sphère MT, les coefficients A_{lm} doivent être développés en fonction des coefficients C_G des ondes planes existantes dans les régions interstitielles. Ainsi, après quelques calculs algébriques [6], les coefficients A_{lm} peuvent avoir l'expression suivante :

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

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 les paramètres de l'énergie E_l sont des coefficients variationnels 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 égale à la bande d'énergie indiquée par G. Ceci signifie que les bandes d'énergie ne peuvent pas être obtenues par une simple diagonalisation ce qui implique de traiter le déterminant séculaire comme une fonction de l'énergie.

La fonction qui apparaît dans l'équation (II.3) 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 [7], ainsi que celui de Koelling [8]. La modification consiste à représenter la fonction d'onde $\phi(\vec{r})$ à l'intérieur de la sphère par une combinaison linéaire des fonctions radiales $U_l(r)$ et de leurs dérivées par rapport à l'énergie $E_l(r)$.

2.2. La base LAPW avec les orbitales locales (LAPW+lo)

2.2.1 La méthode (LAPW+lo)

Dans notre cas le développement de la méthode LAPW en orbitales locales consiste à modifier les orbitales de sa base pour éviter l'utilisation de plusieurs fenêtres, en utilisant une troisième catégorie de fonctions de base. L'idée principale est de traiter toutes des bandes avec une seule fenêtre d'énergie. Singh [9] a proposé une combinaison linéaire de deux fonctions radiales correspondant à deux énergies différentes et de la dérivée par rapport à l'énergie de l'une de ces fonctions ce qui donne naissance à la méthode LAPW+LO :

$$\phi(r) = \begin{cases} 0 & r > R_\alpha \left(\vec{r} \in I \right) \\ \left(A_{lm}^{\alpha,LO} U_{lm}^{\alpha,LO}(\vec{r}, E_l) + B_{lm}^{\alpha LO} U_1^{\alpha LO}(\vec{r}, E_l) + C_{lm}^{\alpha,LO} U_1^\alpha(\vec{r}, E_{LO}) \right) Y_{lm}(\vec{r}) & r < R_\alpha \left(\vec{r} \in I \right) \end{cases} \quad (II - 5)$$

$$\phi(r) = \begin{cases} 0 & r > R_\alpha \left(\vec{r} \in I \right) \\ \left[A_{lm}^{\alpha,LO} U_{lm}^{\alpha,LO}(\vec{r}, E_l) + B_{lm}^{\alpha LO} U_1^{\alpha LO}(\vec{r}, E_l) + C_{lm}^{\alpha,LO} U_1^\alpha(\vec{r}, E_{LO}) \right] Y_{lm}(\vec{r}) & r < R_\alpha \left(\vec{r} \in I \right) \end{cases} \quad (II-5)$$

2.2.2. La méthode (APW+lo)

Le problème rencontré dans la méthode (APW) était la dépendance en énergie de l'ensemble des fonctions de base. Cette dépendance a pu être éliminée dans la méthode (LAPW+LO) mais au prix d'une base de taille plus importante, et de ce fait les méthodes (APW) et LAPW+LO acquièrent toutes deux une limitation importante.

Sjösted, Nordström et Singh [10] ont apporté une amélioration en réalisant une base qui combine les avantages de la méthode (APW) et ceux de la méthode (LAPW+LO). Cette méthode est appelée « APW+lo » et correspond à une base indépendante de l'énergie (comme l'était la méthode LAPW+LO) et qui ne requiert qu'une énergie de coupure d'ondes planes très faiblement supérieure à celle nécessaire dans le cadre de la méthode APW. Elle consiste à utiliser une base APW standard mais en considérant $U_l(r)$ pour une énergie E_l fixée de manière à conserver l'avantage apporté par la

linéarisation du problème aux valeurs propres. Mais du fait qu'une base d'énergies fixes ne fournit pas une description satisfaisante des fonctions propres, on y ajoute également des orbitales locales qui permettent d'assurer une flexibilité variationnelle au niveau des fonctions de base radiales.

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

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

$$\phi(r) = \begin{cases} \frac{1}{\Omega^2} \sum_G C_G e^{i(G+K)r} & r \geq r_0(I) \\ \sum_{lm} A_{lm} U_l(r) Y_{lm}(r) & r \leq r_0(MT) \end{cases} \quad (\text{II} - 6)$$

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

$$\left\{ -\frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} + V^\alpha(r) - E_l \right\} r U_l^\alpha(r, E) = 0 \quad (\text{II} - 7)$$

Dans un calcul, une base mixte LAPW et APW+lo peut être employée pour des atomes différents et même pour des valeurs différentes du nombre l . En général, on décrit les orbitales qui convergent plus lentement avec le nombre des ondes planes (comme les états 3d des métaux de transition), ou bien les atomes ayant une petite taille de sphère avec la base APW+lo et le reste avec une base LAPW [11].

2.3. Principe de la méthode LAPW

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

$$\left\{ -\frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} + V(r) - E_l \right\} r U_l(r) = r U_l(r) \quad (\text{II} - 8)$$

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

$$\phi(r) = \begin{cases} \frac{1}{\sqrt{G}} \sum_G C_G e^{i(G+K)r} & r > r_0(I) \\ \sum_{lm} [A_{lm} U_l(r) + B_{lm} \dot{U}_l(r)] Y_{lm}(r) & r < r_0(MT) \end{cases} \quad (\text{II} - 9)$$

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

$$U_l(E, r) = U_l(E_l, r) + (E - E_l)U_l(E_l, r) + 0((E - E_l)^2) \quad (\text{II} - 10)$$

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

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

Takeda et Kubler [12] ont proposé une généralisation de la méthode (LAPW) dans laquelle N fonctions radiales et leurs $N-1$ dérivées sont utilisées. Chaque fonction possédant son propre paramètre E_{l_i} de sorte que l'erreur liée à la linéarisation soit évitée. Malheureusement, l'utilisation de des dérivées d'ordre élevé pour assurer la convergence nécessite un temps de calcul beaucoup plus long que dans la méthode FP-LAPW standard. Singh [13] a modifié cette approche en ajoutant des orbitales locale à la base sans augmenter l'énergie de coupure des ondes planes.

2.4 La synthèse des fonctions de base de la méthode LAPW

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

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

2.4.1. La construction des fonctions radiales non relativistes

Dans l'application non relativiste, les fonctions radiales $U_{lm}(\vec{r})$ sont les solutions de l'équation radiale de Schrödinger dans un potentiel cristallin sphérique :

$$\left\{ \left\{ -\frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} + V(r) - E_l \right\} rU_l(r) = 0 \right\} \quad (\text{II} - 11)$$

Où $V(r)$ est la partie radiale du potentiel dans la sphère muffin-tin pour $l = 0$ et la condition aux limites $rU_l(0) = 0$ est forcée. En prenant la dérivée et en respectant le caractère linéaire de l'énergie, on obtient

$$\left\{ -\frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} + V(r) - E_l \right\} rU_l(r) = rU_l(r) \quad (\text{II} - 12)$$

Ces équations différentielles peuvent être résolues dans une maille radiale en utilisant la méthode prédicteur-correcteur [14]. Cependant, puisque l'équation (II.22) est linéaire, la norme de $U_l(\vec{r})$ est indéterminée et $\dot{U}_l(\vec{r}) + cU_l(\vec{r})$ est considérée comme une solution, c étant une constante arbitraire. En pratique, il est commode d'appliquer la normalisation suivante :

$$\int_0^{R_\alpha} [rU_l(r)]^2 dr = 1 \quad (\text{II} - 13)$$

L'orthogonalisation de $U_l(\vec{r})$ et de $\dot{U}_l(\vec{r})$ se fait par :

$$\int_0^{R_\alpha} U_l(r)U_l(r)dr = 0 \quad (\text{II} - 14)$$

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

$$R_\alpha^2 = [\dot{U}(R_\alpha)U_l(R_\alpha) - U_\alpha(R_\alpha)\dot{U}(R_\alpha)] = 1 \quad (\text{II} - 15)$$

Avec ce choix, la norme de U_l (soit $\|U_l\|$) fournit une indication sur l'intervalle dans lequel la linéarisation de l'énergie est une approximation raisonnable. Les erreurs de la linéarisation sont acceptables dans la plupart des cas où l'inégalité $\|U_l\||E_l - \varepsilon| \leq 1$ est vérifiée, E_l étant le paramètre de l'énergie et ε l'énergie de bande. Pour cela, plusieurs options sont disponibles :

- diviser l'intervalle de l'énergie en fenêtres et traiter chaque fenêtre séparément avec le paramètre E_l approprié aux états ;
- relaxer la linéarisation en utilisant un développement d'orbitales locales ;
- réduire la taille des sphères en réduisant \dot{U}_l

Les deux premières options sont utilisées communément. La dernière, qui est généralement applicable, provoque une augmentation de la taille des bases qui est souvent interdite dans les codes conventionnels. Cependant, les nouvelles utilisations itératives de la méthode LAPW cherchent à augmenter la taille des bases et donc, dans cette méthode, la troisième option peut être une bonne alternative [15].

2.4.2 Les fonctions radiales relativistes

Les corrections relativistes sont importantes seulement quand l'énergie cinétique est grande. Puisque les bandes d'énergie qui ont un intérêt dans les solides sont étroites, ceci signifie que les effets relativistes nécessitent d'être incorporés seulement dans les régions où le potentiel est fortement négatif, près du noyau. Dans la méthode LAPW, ceci signifie que les effets relativistes peuvent être négligés sans risque dans la région interstitielle et les seules modifications touchent les fonctions radiales dans les sphères et les composantes de l'hamiltonien qui y opèrent.

La modification relativiste consiste à remplacer les équations (II.9) et (II.10) par l'équation de Dirac et sa dérivée par rapport à l'énergie, respectivement, et de retenir les termes relativistes lors de l'évaluation de la contribution de la sphère aux éléments de la matrice hamiltonienne. Cependant, il est pratique de négliger les effets spin-orbite à ce stade (approximation scalaire relativiste) puisque la taille de l'équation séculaire est doublée. Une technique a été présentée par D.D. Koelling et B.N. Harmon [16] pour résoudre l'équation de Dirac dans un potentiel à symétrie sphérique et dans laquelle les effets spin-orbite sont initialement négligés mais peuvent être introduits par la suite. La solution de l'équation de Dirac s'écrit comme suit :

$$\phi_{K\mu} = \begin{bmatrix} g_k \chi_{k\mu} \\ -if_k \quad \sigma_r \chi_{k\mu} \end{bmatrix} \quad (\text{II} - 16)$$

où k est le nombre quantique relativiste et $\chi_{k\mu}$ représente les deux composantes spin-orbite.

D.D. Koelling et B.N. Harmon ont utilisé une nouvelle fonction :

$$\phi_k = \frac{1}{2Mc} g'k \quad (\text{II} - 17)$$

$$M = m + \frac{2}{2c^2} (E - V) \quad (\text{II} - 18)$$

où le prime dénote la dérivée radiale, c 'est la vitesse de la lumière et E étant l'énergie et m la masse. En négligeant le terme spin-orbite, la solution est réécrite avec les nombres quantiques habituels L et m comme suit:

$$\phi_{lms} = \left[\frac{i}{2Mc} \sigma_r \begin{pmatrix} g_l Y_{lm} \chi_s \\ -g'_l + \frac{1}{r} g_l \sigma \cdot L \end{pmatrix} Y_{lm} \chi_s \right] \quad (\text{II} - 19)$$

Où χ_s est la composante spin-orbite non relativiste. En posant $P_l = rgl$ et $Q_l = rcl$, les équations scalaires relativistes deviennent :

$$P'_l = 2MQ_l + \frac{1}{r}P_l \quad (\text{II} - 20)$$

$$Q'_l = -\frac{1}{r}Q_l + \left[\frac{l(l+1)}{2Mr^2} + (V - E_l) \right] P_l \quad (\text{II} - 21)$$

Cette dernière équation peut être résolue numériquement de la même façon que l'équation de Schrödinger non relativiste, avec la condition aux limites :

$$\lim_{n \rightarrow 0} \frac{Q}{P} = c \frac{\left[l(l+1) + 1 \left(\frac{2Z}{c} \right)^2 \right]^{\frac{1}{2}} - 1}{\left(\frac{2Z}{c} \right)} \quad (\text{II} - 22)$$

Le terme spin-orbite peut être inclus en ajoutant $\left(\frac{v'}{4m^2c^2(1+k)} \right)$ au membre de droite de l'équation (II.29). La dérivée par rapport à l'énergie est similaire au cas non relativiste :

$$P'_l = 2(MQ_l + MQ_l) + \frac{1}{r}P_l \quad (\text{II} - 23)$$

et

$$Q'_l = -\frac{1}{r}Q_l + \left[\frac{l(l+1)}{2Mr^2} + (V - E_l) \right] P_l - \left[\frac{l(l+1)M}{2M^2r^2} + 1 \right] \quad (\text{II} - 24)$$

Les composantes g_l et f_l peuvent être déterminées en utilisant les définitions de P_l , et Q_l . Les deux composantes sont utilisées dans la construction de la densité de charge ou pour l'évaluation des éléments de matrice (pour les composantes non sphériques de l'hamiltonien, par exemple). Ainsi la quantité U^2 est remplacée dans l'équation de normalisation (II.13) par le terme $g_l^2 + f_l^2$.

2.5. Résolution de l'équation de Poisson

Dans l'équation de Kohn et Sham, le potentiel utilisé contient le potentiel d'échange et de 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 :

$$\nabla^2 V_c(r) = 4\pi\rho(r) \quad (\text{II} - 25)$$

On peut résoudre cette équation dans le réseau réciproque. Pour ce faire, Hamann [17] et Weinert [18] ont proposé une méthode de résolution dite "pseudo-charge", elle est essentiellement basée sur les deux observations suivantes.

- la densité de charge est continuée et varié lentement dans les régions interstitielles. Par contre, elle varié rapidement dans la région de cœur.
- Le potentiel coulombien dans la région interstitielle ne dépend pas seulement des charges dans cette région, mais aussi, des charges dans la région de cœur.

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

$$\rho(\vec{r}) = \sum_G \rho(G) e^{i\vec{G}\cdot\vec{r}} \quad (\text{II} - 26)$$

et les ondes planes ($e^{i\vec{G}\cdot\vec{r}}$) sont calculées à partir de la fonction de Bessel J_l .

$$\int_0^R r^{l+2} j_l(Gr) dr = \begin{cases} \frac{R^{l+3} J_l(GR)}{Gr} & G \neq 0 \\ \frac{R^3}{3} \sigma_{l,0} & G = 0 \end{cases} \quad (\text{II} - 27)$$

$$e^{i\vec{G}\cdot\vec{r}} = 4\pi e^{iG\cdot r_\alpha} \sum_{lm} i^l (|G||r - r_\alpha|) Y_{lm}^*(G) Y_{lm}(r - r_\alpha) \quad (\text{II} - 28)$$

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

$$V_{PW} = \sum_{lm} V_{lm}^{pw}(r) Y_{lm}(r) = \sum_v V_v^{pm}(r) k_v(r) \quad (\text{II} - 29)$$

où V_{PW} est le potentiel interstitiel.

Soit :

$$k_v(r) = \sum_{lm} C_{v,m} V_{lm}^{pw}(r) \quad (\text{II} - 30)$$

Donc

$$V_{pm}(r) = \sum_{lm} C_{lm} T_{lm}(r) \quad (\text{II} - 31)$$

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

$$V_v(r) = V_{lm}^{pm}(r) \left[\frac{r}{R} \right]^l + \frac{4\pi}{2l+1} \left\{ \frac{1}{r^{l+1}} \int_0^r dr' r'^{l+2} \rho_v(r') + r^l \int_0^r dr' r'^{l-1} \rho_v(r') - \frac{r^l}{R^{2l+1}} \int_0^{Rr} dr' r'^{l+2} \rho_v(r') \right\} \quad (\text{II} - 32)$$

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

2.6 Les rôles des énergies de linéarisation E_l

Les fonctions U_l et \tilde{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 semi-cœurs 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 .

2.7. 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. Dans la plupart des matériaux, il suffit de choisir les énergies au voisinage du centre des bandes. Cependant, ce n'est pas toujours possible et il existe de nombreux matériaux pour lesquels le choix d'une seule valeur de E_l n'est pas suffisant pour calculer toutes les bandes d'énergie: par exemple, les matériaux avec des orbitales 4f [21,22] et les éléments des métaux de transition [19,22]. C'est le problème fondamental de l'état semi-cœur qui est un état intermédiaire entre l'état de valence et l'état de cœur. Il existe deux moyens pour traiter cette situation : L'usage des fenêtres d'énergie multiple et l'utilisation d'un développement en orbitales locales.

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

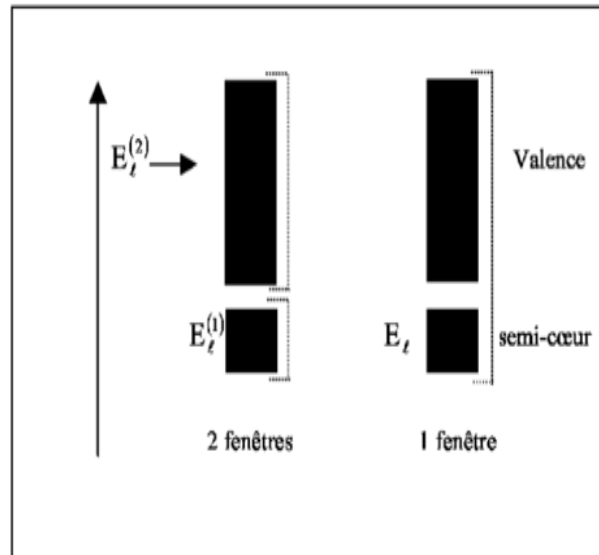


Figure (II-2) : Les fenêtres d'énergie multiple

2.7.2 Développement en orbitales locales

Le but de la méthode LAPW est d'obtenir des énergies de bande précises au voisinage des énergies de linéarisation E_l [23]. Dans la plupart des matériaux, il suffit de choisir ces énergies au voisinage du centre des bandes. Ceci n'est pas toujours possible et il existe des matériaux pour lesquels le choix d'une seule valeur de E_l n'est pas suffisant pour calculer toutes les bandes d'énergie, c'est le cas pour les matériaux ayant des orbitales 4f [24,25] et les métaux de transition [26,27]. C'est le problème fondamental de l'état semi-cœur qui est intermédiaire entre l'état de valence et celui de cœur. Pour pouvoir remédier à cette situation on a recours soit à l'usage des fenêtres d'énergies multiples, soit à l'utilisation d'un développement en orbitales locales.

2.8. Avantages de la méthode LAPW

Les avantages de la méthode LAPW sont :

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

2.8.1. Le code Wien2k

Une application réussie de la méthode FP-LAPW est le programme, Wien2k qui a été développé par Peter Balha et Karlheinz Schwartz [28] de l'institut de Chimie des matériaux d'Université Technique de Vienne (Autriche). Ce code a été distribué pour la première fois en 1990. Les versions suivantes sont WIEN93, WIEN97, WIEN2K. Il a été appliqué avec succès pour le gradient du champ électrique [29,30], les systèmes supraconducteurs à haute température, les minéraux, les surfaces des métaux de transition [31], les oxydes non ferromagnétiques [32] et même les molécules [33].

Wien2k [34] consiste en différents programmes indépendants qui sont liés par le CSHEL SCRIPT. L'usage des différents programmes est présenté dans la figure (II.3). Les principaux programmes nécessaires pour faire le calcul auto-cohérent sont :

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

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

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

KGGEN : Il génère une maille de vecteurs d'onde k dans la zone de Brouillin.

DSTART : Il génère une densité de départ pour le cycle SCF par la superposition des densités atomiques générées dans LSTART. Alors un cycle auto-cohérent est initialisé et répété jusqu'à ce que le critère de convergence soit vérifié. Ce cycle s'inscrit dans les étapes suivantes :

LAPW0 : Génère le potentiel à partir de la densité.

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

LAPW2 : Calcul les densités de valence.

LCORE : Calcul les états du cœur et les densités.

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

2.8.2. Découlement du programme

L'écoulement et l'utilisation des différents programmes sont illustrés dans le diagramme de la figure2-3

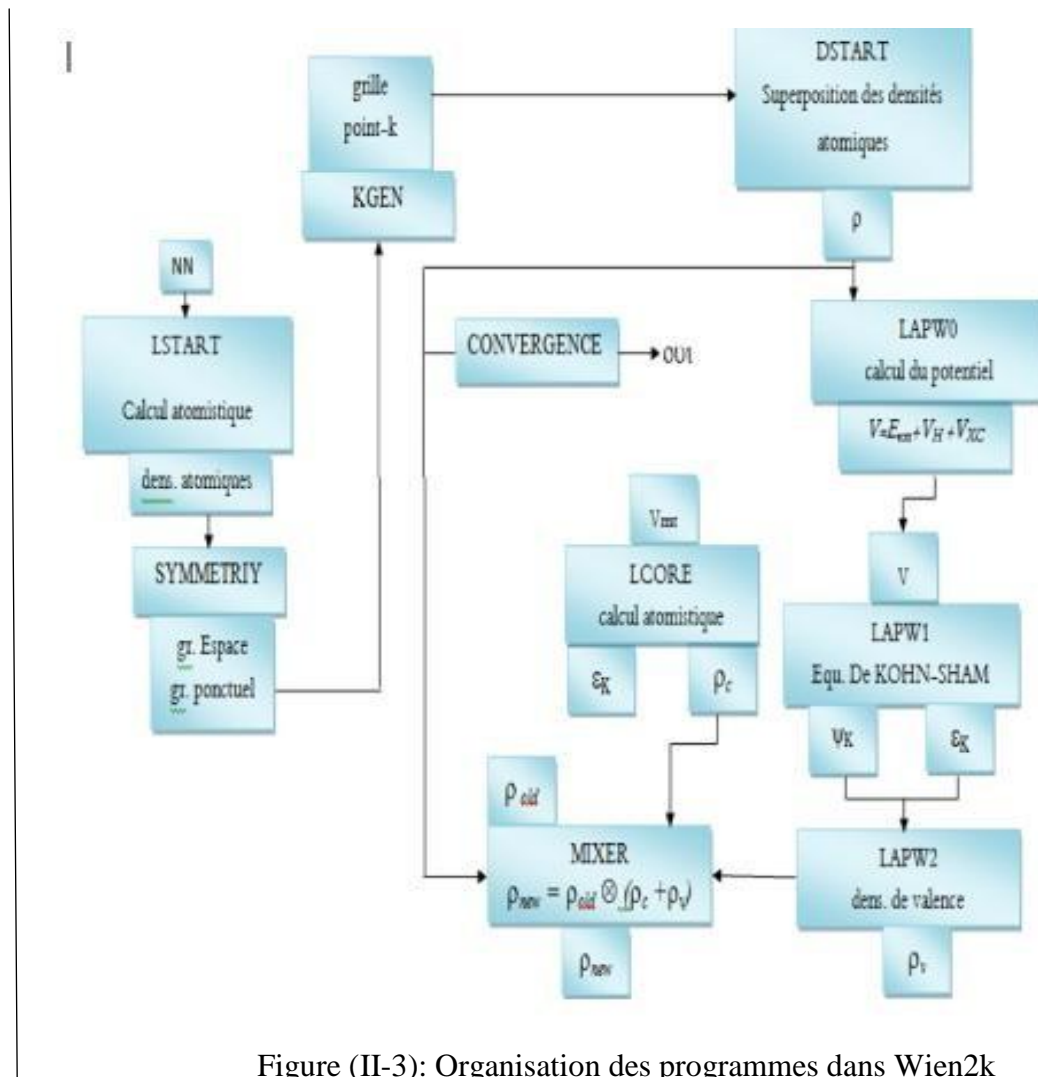


Figure (II-3): Organisation des programmes dans Wien2k

Références

- [1] J. C. Slater, Phys. Rev. 51, 846 (1937).
- [2] J. C. Slater, Advances in Quantum Chemistry 1, 35 (1937).
- [3] T. Loucks. The Augmented Plane Wave Method, Benjamin, New York (1967).
- [4] ImTsidilkovski, Band structure of semiconductors, 19, 35 (1982).
- [5] J.C. Slater, Phys. Rev. 51, 846 (1937).
- [6] 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).
- [7] D.D. Koelling and G.O. Arbman, J. Phys. F 5, 2041 (1975).
- [8] M.Z. Huang, W. Y. Ching, J. Phys. Chem Solids. 46. 977 (1985).
- [9] D. Singh, Phys. Rev. B 43, 6388 (1991).
- [10] E. Sjösted, L. Nordström and D. J. Singh, Solid State Commun. 114, 15 (2000).
- [11] G.H.K. Madsen, P. Blaha, K. Schwarz, E. Sjösted and L. Nordström, Phys. Rev. B. (1964).
- [12] T. Takeda and J. Kubler, J. Phys. F 5, 661 (1979).
- [13] D. Singh, Phys. Rev. B 44, 6388 (1991).
- [14] W.H. Press, B.P. Flannery, S.A. Teukolsky, and W.T. Vetterling, Numerical recipes in FORTRAN : the art of scientific computing, Cambridge University Press, Cambridge, 2nd edition, (1992).
- [15] S. Goedecker, Phys. Rev. B 47 (1993) ;(9881).
- [16] D.D. Koelling and B.N. Harmon, J. Phys. C 10 (1977) ;(3107).
- [17] D.R. Hamann, Phys. Rev. Lett. 42, 662 (1979).
- [18] M. Weinert, J. Math. Phys. 22, 2433 (1981).
- [19] W. Kohn, Phys. Rev. 74, 1763 (1948).
- [20] D. J. Singh, Phys. Rev. B 44, 7451 (1991).
- [21] S. Goedecker and K. Maschke, Phys. Rev. B 42, 8858 (1990).
- [22] D. J. Singh and H. Krakauer, Phys. Rev. B 43, 1441(1991).
- [23] O.K. Andersen, Phys. Rev. B 12, 3060 (1975).
- [24] D. J. Singh and H. Krakauer, Phys. Rev. B 43, 1441 (1991).
- [25] D. J. Singh, K Schwarz and P. Blaha, Phys. Rev. B 46, 5849 (1992).
- [26] D. J. Singh, Phys. Rev. B 44, 7451 (1991).
- [27] S. Goedecker and K. Maschke, Phys. Rev. B 42, 8858 (1990).
- [28] P. Blaha, K. Schwarz, and J. Luitz, WIEN97. Technical University, Vienna, (1997).
- [29] P. Blaha and K. Schwarz, Hyperf. Interact. 52, 153 (1989).
- [30] P. Dufek, P. Blaha and K. Schwarz, Phys. Rev. Lett. 75, 3545 (1995).
- [31] K. Schwarz, C. Ambrosch-Draxl, and P. Blaha, Phys. Rev. B 42, 2051 (1990).
- [32] B. Winkler, P. Blaha and K. Schwarz, Am. Mineralogist 81, 545 (1996).
- [33] B. kohler, P. Ruggerone, S. Wilke, and M. Scheffler, Phys. Rev. lett. 74, 1387 (1995).
- [34] X.-G. Wang, W. Weiss, Sh. K. Shaikhutdinov, M. Ritter, M. Petersen, F. Wagner. (1997).
- [35] R. Schlgl, and M. Scheffler, Phys. Rev. Lett. 81, 1038 (1998).

Chapitre III

Résultats et discussions

III.1. Détails de calcul

Dans ce travail nous avons étudié le matériau antipérovskite Ba_3PbO cristallisant dans la structure cubique avec groupe spatial $Pm\bar{3}m$ classé 221 dans le tableau cristallographie, illustrée dans la figure (III-1). Le calcul est effectué par la méthode des ondes planes linéairement augmentées (FP-LAPW) dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de la densité DFT [1] implémentée dans le code wien2k [2]. Le potentiel d'échange et de corrélation est traité avec les approximations du gradient généralisée GGA-PBE de Perdew, Burke et Ernzerhof [3], du gradient généralisé GGA-PBEsol par J.P. Perdew et coll. [4] et de la densité de spin local LDA [5] pour étudier les propriétés structurales c'est-à-dire le paramètre de réseau, le module de compressibilité et sa dérivée. La meilleure valeur du paramètre du réseau à l'équilibre est trouvée avec l'approximation GGA-PBEsol. Cependant dans cette étape nous avons utilisé un nombre de points k de 3000 correspondant à une grille de Monkhorst-Pack $14 \times 14 \times 14$ dans la première zone de Brillouin avec $R_{mt} \times K_{max} = 8$ où R_{mt} est le plus petit rayon de la sphère muffin-tin. K_{max} est l'amplitude maximale du vecteur d'onde. Les rayons muffin-tin des atomes Ba, Pb et O sont prises égales à 2.47, 2.50 et 2.47 respectivement. Pour les propriétés élastiques, électroniques et optiques, le nombre de point k est égale à 4000 correspondant à une grille $15 \times 15 \times 15$ de Monkhorst Pack. L'énergie utilisée qui sépare les états de cœur des états de valence égale à -6.0 Ry. L'optimisation structurale des positions atomiques est réalisée par le calcul de la variation de l'énergie totale en fonction du volume. Les résultats trouvés avec les trois approximations GGA_PBE, GGA-PBEsol et LDA avec un ajustement par l'équation de Birch-Murnaghan [6] sont illustrés dans les figures (III-2,3,4).

$$E(V) = E_0 + \frac{9V_0B}{16} \left(\frac{V_0}{V} - 1 \right)^3 + \frac{V_0}{V} - 1 \left[6 - 4 \left(\frac{V_0}{V} \right)^{\frac{2}{3}} \right] \quad (III-1)$$

Où V est volume de la maille élémentaire, E l'énergie totale, E_0 , V_0 l'énergie et le volume total à l'équilibre), B le module de compressibilité et B' la dérive de module de compressibilité par rapport à la pression.

III.2. La structure de Ba₃PbO

Le composé anti-pérovskite Ba₃PbO cristallise dans la structure cubique avec un groupe d'espace Pm-3m (221). Les atomes Pb occupent les sommets du cube, les atomes O occupent le centre du cube et Ba occupent les centres de faces du cube.

Tableau (III-1) : Positions Wyckoff des atomes de structures Ba₃PbO et les paramètres utilisés dans les calculs

Atome	site Wyckoff	x	y	z	R _{MT} (u.a)	Paramètre de maille (Å)	Groupe d'espace	I _{max}	k _{max}	R _{MT} ×K _{max}
Ba	3a	1/2	1/2	0	2.47	5.489	Pm-3m (221)	10	12	8
Pb	1b	0	0	0	2.50					
O	1c	1/2	1/2	1/2	2.47					

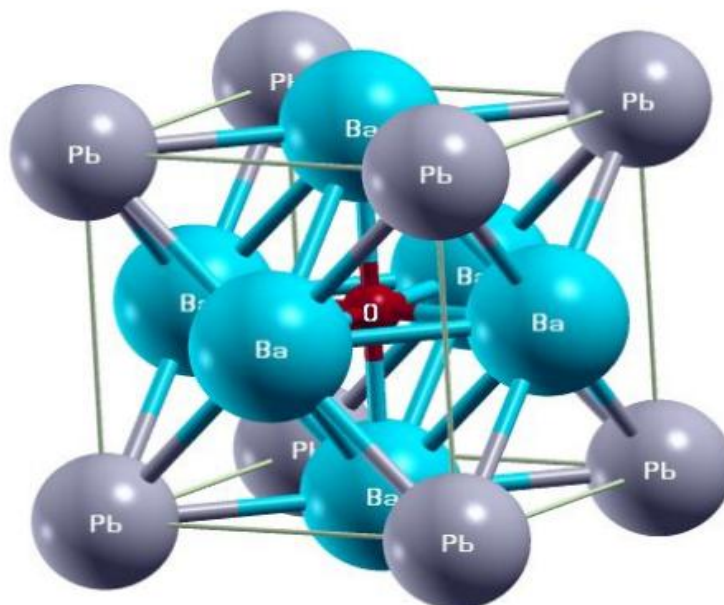


Figure (III-1) : Structure cristalline de Ca₃PbO

III.3. Propriétés structurales

Afin de déterminer les paramètres de l'état fondamental de Ba₃PbO, un calcul des propriétés structurales a été effectué en utilisant les trois approximations : GGA-PBE, GGA-PBEsol et LDA. L'approximation du potentiel total "tout électron", est actuellement une des meilleures approches pour traiter un système fortement corrélé. Nous utilisons le code WIEN2k. Il a été trouvé que l'approximation GGA-PBEsol donne les meilleurs résultats en accord avec l'expérience et qui seront utilisés par la suite dans le calcul des autres propriétés. L'optimisation structurale est effectuée en calculant les énergies totales pour Ba₃PbO, pour différents volumes de cellules unitaires, comme indiqué sur la figure (III-2). Les propriétés de l'état fondamental calculées pour Ba₃PbO sont obtenues en ajustant les données calculées avec l'équation d'états de Birch-Murnaghan. Divers paramètres à l'équilibre tels que les constantes de réseau a_0 , les modules de compressibilité B et sa dérivée par rapport à la pression B' sont indiqués dans le Tableau (III-2). Les résultats du calcul avec la GGA-PBEsol du paramètre du réseau sont en bon accord avec les données expérimentales [7.], en outre les valeurs trouvées à l'aide de la GGA-PBE sont très proches à celles d'autres calculs théoriques [8].

La procédure utilisée pour déterminer les propriétés structurales à l'équilibre consiste à évaluer l'énergie totale du système pour différentes valeurs du volume de réseau. Les résultats obtenus sont ensuite ajustés à une équation d'état. Dans le présent travail nous avons utilisé l'équation de Birch-Murnaghan qui est donnée par l'expression suivante :

$$E(V) = \frac{B_0 V}{B'} \left[\frac{\left(\frac{V_0}{V}\right)}{B' - 1} - 1 \right] + C^{dte} \quad (\text{III-2})$$

La dérivée du module de compression B' est déterminée à partir de l'équation :

$$E(V) = E_0 + \frac{V_0 B}{B'(B' - 1)} \left\{ \left[V \left(\frac{V_0}{V}\right)^{B'} - V_0 \right] + \frac{B_0}{B'} (V - V_0) \right\} \quad (\text{III-3})$$

Les figures (III.2), (III.3) et (III.4) représentent la variation de l'énergie totale en fonction du volume avec les approximations GGA-PBE, GGA-PBEsol et LDA.

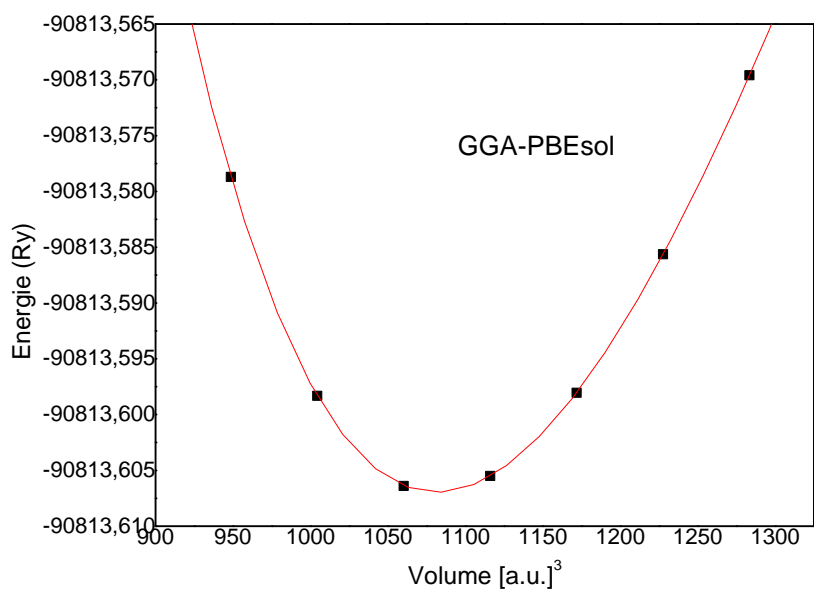


Figure (III-2) : Variation de l'énergie totale en fonction de volume par l'approximation GGA-PBEsol

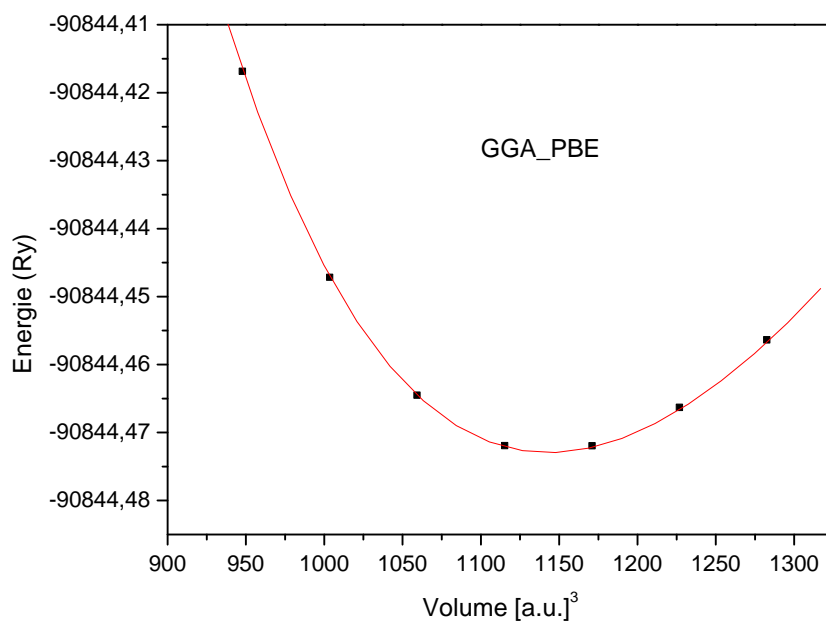


Figure (III-3) Variation de l'énergie totale en fonction de volume par l'approximation GGA-PBE

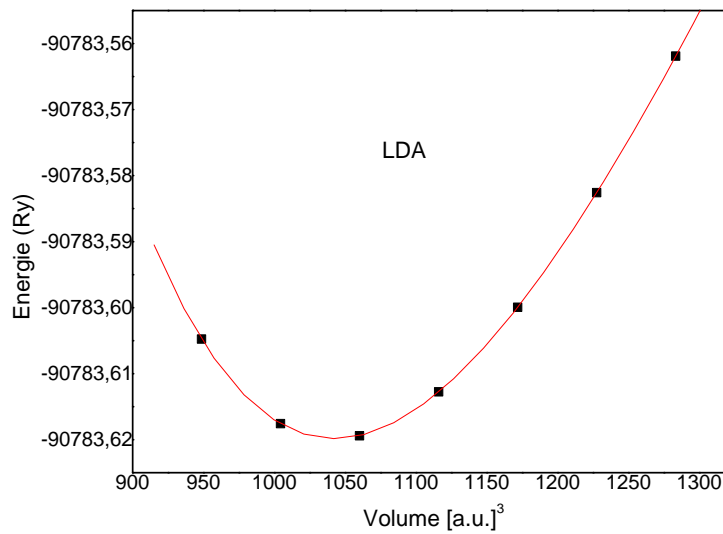


Figure (III-4) : Variation de l'énergie totale en fonction de volume par l'approximation LDA

Nous reportons dans le tableau (3-2) les différentes valeurs du paramètre de réseau obtenues par les différentes approximations, le module de compressibilité ainsi que de sa dérivée par rapport à la pression pour le système étudié avec GGA –PBE, GGA-PBEsol, GGA et LDA, d'autre part, une comparaison est faite entre les résultats expérimentaux et d'autre calculs théoriques.

Tableau (III-2) : Propriété structurales de Ba₃PbO, avec GGA PBEsol, GGA et LDA.

	Notre travail			PP-APW	Expérience
	GGA-PBE	GGA-PBEsol	LDA	GGA-PBE	
a_0 (Å)	5.5336	5.4315	5.3645	5.54 ^a	5.489 ^b
B (GPa)	34.9399	39.9734	44.7498	35.25 ^a	
B'	4.5940	4.5702	4.5587	3.90 ^a	

^aM. Hassan, , Semiconductor Science and Technology <https://doi.org/10.1088/1361-6641/aa8afe>

^bI. Arshad , Q. Mahmood Ju'rgen Nuss, Claus Mühle, Kyouhei Hayama, Vahideh Abdolazimia and Hidenori Takagia, Acta Cryst. (2015). B71, 300–312

Les résultats obtenus sont montrés dans le Tableau (III-2). Le paramètre du réseau à l'équilibre a_0 est égale à 5.5336 et 5.4315 et 5.3645 Å calculé avec les approximations GGA-PBE, GGA-PBEsol et LDA respectivement. L'approximation GGA-PBEsol donne une valeur

de a_0 en bon accord avec la valeur expérimentale (5.489 Å). Un module de compressibilité B élevé pour Ba₃PbO révèle qu'il est plus rigide et donc moins compressible. En général, une constante de réseau plus petite, conduit à un module de compressibilité plus grand et inversement. Le module de compressibilité d'une substance détermine l'incompressibilité ou la résistance à la compressibilité, alors que sa dérivée indique la pression ou la contrainte qu'un matériau peut facilement supporter. Les paramètres structuraux calculés sont cohérents les uns avec les autres et montrent la précision des calculs présentés.

III.4. Propriétés élastiques

III.4.1. Constantes élastiques

Les constantes élastiques de second ordre calculées C_{11} , C_{12} et C_{44} pour le monocristal Ba₃PbO sont énumérées dans le Tableau (III.3). A notre connaissance, il s'agit d'une prédiction théorique des constantes élastiques, qui attend encore une confirmation expérimentale. On sait que les paramètres mécaniques sont directement déterminés par les caractéristiques de la force de liaison moyenne. C_{44} , qui présente la résistance à la déformation par cisaillement, est environ 50% inférieur à C_{11} , indiquant la faible résistance à la déformation par cisaillement par rapport à la résistance à la compression unidirectionnelle.

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

$$\begin{cases} C_{11} - C_{12} > 0 \\ C_{11} > 0 \\ C_{44} > 0 \\ C_{11} + 2C_{12} > 0 \\ C_{11} > B > C_{12} \end{cases} \quad (\text{III-4})$$

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

$$R' = [r]R \quad (\text{III-5})$$

Le tenseur de contrainte ε est donné en par

$$\varepsilon = \begin{pmatrix} \delta & 0 & 0 \\ 0 & -\delta & 0 \\ 0 & 0 & \frac{\delta^2}{(1-\delta^2)} \end{pmatrix} \quad (\text{III-6})$$

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

$$E(\delta) = E(-\delta) = E(0) + (C_{11} - C_{12})V\delta^2 + 0[\delta^4] \quad (\text{III-7})$$

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

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

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 ζ , le coefficient de Lamé λ et enfin la pression de Cauchy C_p qui sont donnés par :

$$\text{Module de cisaillement :} \quad G = \frac{1}{5}(3C_{44} - C_{11} - C_{12}) \quad (\text{III-9})$$

$$\text{L'anisotropie élastique } A : \quad A = \frac{2C_{44}}{C_{11} - C_{12}} \quad (\text{III-10})$$

$$\text{Module de Yong:} \quad E = \frac{9BG}{3B+G} \quad (\text{III-11})$$

$$\text{Rapport de Poisson :} \quad \sigma = \frac{3B-E}{6B} \quad (\text{III-12})$$

$$\text{La pression de Cauchy } C_p : \quad C_p = C_{12} - C_{44} \quad (\text{III-13})$$

Un système isotrope est complètement décrit par le module de compressibilité B et le module de cisaillement G ; ceux-ci sont obtenus par une moyenne spéciale des différentes constantes de rigidité élastique [9]. Les paramètres élastiques isotropes calculés, à savoir le module de volume compressibilité, le module de cisaillement G , le module de Young E et le coefficient de Poisson σ , en utilisant l'approximation de Voigt–Reuss–Hill (les approximations GGA et GGA-PBEsol et LDA) [9-17], pour le Ba_3PbO sont résumés dans le Tableau (III.3). Les résultats des constantes élastiques trouvés avec la GGA-PBEsol sont intermédiaires entre les valeurs calculées avec la GGA et celle trouvés à l'aide de la LDA. La cohérence entre l'équation d'états et les propriétés élastiques est clairement visible en comparant les valeurs du module de compressibilité estimées à partir de l'ajustement l'équation d'états de Birch–Murnaghan et celles estimées à partir des constantes élastiques C_{ij} . L'écart entre les deux valeurs de B ne dépasse pas 1,3% (voir tableaux III (1) et (2)). Cela donne une idée de la précision de nos calculs.

Le coefficient de Poisson peut formellement prendre des valeurs comprises entre -1 et $0,5$, ce qui correspond respectivement à la borne inférieure où le matériau ne change pas de

forme et à la borne supérieure lorsque le volume reste inchangé. Pour les systèmes avec des interactions interatomiques principalement centrales (c'est-à-dire des cristaux ioniques), la valeur de σ est généralement proche de 0,25 [18]. Ce rapport diminue à mesure que les effets non centraux deviennent plus importants. Pour les matériaux covalents, la valeur de σ est petite ($\sigma = 0,1$). Les valeurs du coefficient de Poisson calculées par l'approximation et GGA-PBE et LDA est inférieure à 0,25 ce qui suggère que les composés étudiés sont affectés par une certaine quantité de contributions non centrales, indiquant la présence de liaisons de caractères covalentes dans ce matériau. Alors que la GGA-PBEsol donne une valeur de 0.246 ce qui suggère l'existence de la liaison ionique dans notre matériau.

D'après Pugh [19], les propriétés ductiles/fragile des matériaux pourraient être liées empiriquement à leurs constantes élastiques par le rapport du module de compressibilité B divisé par le module de cisaillement G (B/G). Si $B/G > 1,75$, le matériau se comporte de manière ductile; sinon, le matériau se comporte de manière fragile. Le rapport B/G calculé est inférieur à la valeur critique proposée par Pugh, ainsi le matériau Ba_3PbO étudié dans sa phase cubique peut être classé comme matériau fragiles. La conséquence de la fragilité est une plus grande sensibilité aux chocs thermiques, car le matériau ne peut pas dissiper efficacement les contraintes thermiques via des déformations plastiques, ainsi, un solide fragile ne peut pas supporter de grands chocs thermiques.

Pettifor [20] 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 Ba_3PbO , C_P est négative ce qui suggère qu'il est un matériau fragile où la liaison directionnelle est prédominante.

La température de Debye (θ_D) est l'un des paramètres les plus importants qui déterminent les caractéristiques thermiques des matériaux [21,18]. En règle générale, une θ_D plus élevée implique une conductivité thermique et une température de fusion associées plus élevées. La température de Debye peut être estimée à partir de la vitesse moyenne du son v_m comme suit [22,23]:

$$\theta_D = \frac{h}{k_B} \left[\frac{3n N_A \rho}{4\pi M} \right]^{1/3} v_m \quad (\text{III-14})$$

où h est la constante de Plank, k_B est la constante de Boltzmann, n est le nombre d'atomes par molécule, N_A est le nombre d'Avogadro, ρ est la densité et M est le poids moléculaire. La vitesse moyenne du son v_m peut être calculée avec précision à partir du tenseur de la constante élastique ou en utilisant une formule approximative [52,53]: où v_l et v_t sont les vitesses du son longitudinale et transversale, respectivement. Ces deux paramètres peuvent être estimés à partir du module de cisaillement G et du module de compressibilité B en utilisant l'équation de Navier comme suit [22,23]:

$$v_m = \frac{1}{3} \left[\frac{2}{v_t^3} + \frac{2}{v_l^3} \right]^{-1/3} \quad (\text{III-15})$$

Les résultats pour la densité ρ , les vitesses du son (v_t , v_l et v_m) et la température de Debye θ_D pour Ba_3PbO ont illustrés dans le Tableau (III.4). A noter l'absence de données expérimentales pour la comparaison.

Tableau (III-3): Paramètres élastiques de l'antipérovskite Ba_3PbO : constantes élastiques (C_{11} , C_{12} , et C_{44} , en GPa), module de compressibilité (B en GPa), module de cisaillement ($G=C_{44}$, en GPa), facteur d'anisotropie élastique (A), rapport de Pugh (B/G), module de Young (E , en GPa), Rapport de Poisson (σ) et la pression de Cauchy à $P=0$ et $T=0$.

Ba_3PbO	C_{11}	C_{12}	C_{44}	A	B	G	E	σ	B/G	C_p
GGA-PBE	70.739	19.723	28.492	1.175	36.728	28.492	65.556	0.202	1.289	-8.769
GGA-PBE sol	72.363	25.771	26.645	1.143	41.301	26.645	62.926	0.246	1,550	-0.874
LDA	82.331	21.547	27.956	0.919	41.808	27.956	70.473	0.219	1.495	-6.409

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

Ba_3aPbO	v_l	v_t	v_m	θ_D
GGA-PBE	3426.18	2092.58	2310.8	212.596
GGA- PBEsol	3470.34	2014.03	2234.93	205.616
LDA	3429.3	2056.86	2275.46	215.944

Les constants élastiques obtenus du composé répondent au critère de stabilité mécanique. Ce qui suggère que la structure de Ba_3PbO est mécaniquement stable. D'après le Tableau (III-3), on voit clairement que le coefficient A est proche de l'unité, ce qui nous permet de dire que Ba_3PbO 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 (fragile $<1.75 <$ 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 Ba_3PbO est petit. Ainsi, Ba_3PbO 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 0.202 ,0.219 et 0.246 (inferieure à 0,25) 9[17] qui soutient les conclusions ci-dessus pour la nature fragile de composé.

Pettifor [18] 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 Ba_3PbO , C_P est négative ce qui suggère qu'il est un matériau fragile.

Les résultats pour les vitesses du son (v_l , v_t et v_m) et la température de Debye Θ_D pour Ba_3PbO sont présentés dans le tableau (III.4). A partir des valeurs des constantes élastiques calculées, nous avons estimé les vitesses des ondes élastiques à pression nulle pour Ba_3PbO le long des directions principales en résolvant l'équation de Christoffel [19]. Ceci nous a permis de calculer la température de Debye qui est de 212.596, 205.616et 215.944 K calculée par les approximations GGA-PBE, GGA-PBEsol et LDA respectivement.

III.5. Propriétés électroniques

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

Comme le montre la figure (III-5), la structure de bande calculées en utilisant la fonctionnelle GGA-PBEsol, puis en appliquant davantage le potentiel mBJ en incluant le couplage spin-orbite, GGA-PBEsol-mBJ-soc, montrent que les maxima de la bande de valence et les minima de la bande de conduction se situent au point de symétrie Γ , par

conséquent, Ba_3PbO possède un gap direct égal à 0.07 eV. Les composés présentant un gap direct dans des dispositifs optoélectroniques et photoniques efficaces [24, 25]. De plus, il est également évident que la bande interdite calculée est très faible, ainsi notre matériau est un semiconducteur à faible gap.

Afin d'illustrer la composition des différents états dans la structure de bande présentées, les densités d'états partielles (PDOS) et totale (TDOS) sont calculées pour Ba_3PbO et sont tracées sur la figure (III-6). Le niveau de Fermi (E_F) est fixé à 0 eV. Les états semiconducteurs et de valence sont répartis sur la gamme d'énergie de -8 eV au niveau de Fermi. La figure (III-4) représente les densités partielles d'états (PDOS). On observe que proche des minima de bande de conduction, une hybridation relativement forte de Pb-6p avec O-2p avec une faible contribution des états Ba-6s. Pb-6p constitue principalement les maxima de la bande de valence. Entre -4.7 et -3.3 eV, la bande de valence est essentiellement composée des états O-2p, d'un autre côté, un pic intense résultant des états Pb-6s est situé entre -8 et 7.6 eV.

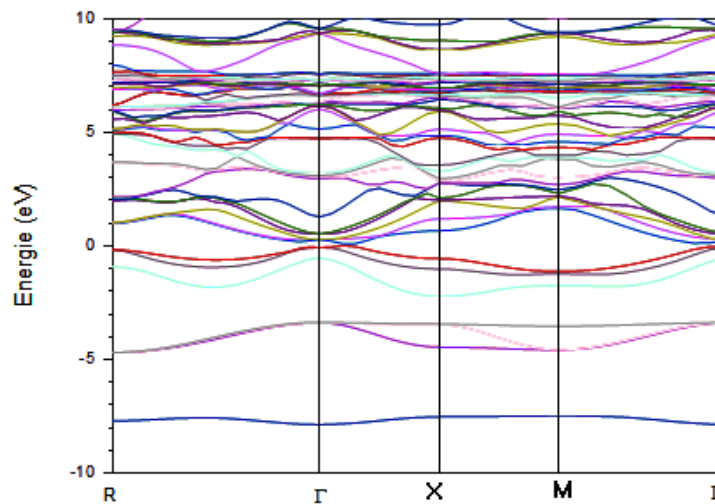


Figure (III-5) : Structures de bandes de Ba_3PbO calculée avec l'approximation (GGA-PBE)

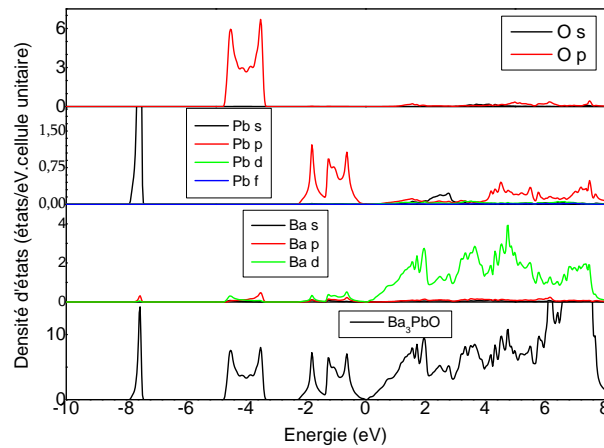


Figure (III-6) : Densités d'états partielles et totale de Ba₃PbO calculées avec l'approximation (GGA-PBE-mBJ)

III.6. Propriétés optiques

Les propriétés optiques sont extraites à partir des structures de bande. La constante diélectrique complexe $\epsilon(\omega) = \epsilon_1(\omega) + i\epsilon_2(\omega)$ est l'un des paramètres les plus puissants pour comprendre la réponse optique d'un matériau aux rayonnements. La constante diélectrique réelle $\epsilon_1(\omega)$ montre la diffusion, tandis que la constante diélectrique imaginaire $\epsilon_2(\omega)$ indique l'absorption des rayonnements incidents. L'absorption peut résulter de toutes les transitions d'énergie de la bande de valence vers la bande de conduction. $\epsilon_1(\omega)$ peut être déduit de $\epsilon_2(\omega)$ en utilisant la relation de Kramer – Kroning [26]:

$$\epsilon_1(\omega) = 1 + \frac{2}{\pi} \int_0^{\infty} \frac{\omega' \epsilon_2(\omega')}{\omega'^2 - \omega^2} d\omega' \quad \text{(III-16)}$$

La figure (III-7-a) montre le tracés de la fonction diélectrique réelle $\epsilon_1(\omega)$ calculés. La constante diélectrique statique calculée $\epsilon_1(0)$ pour Ba₃PbO est de 30,13. Cette valeur est relativement grande et est inversement liée au gap calculé (0.07 eV) à partir de la structure de bande, et par conséquent, satisfait le modèle de Penn qui est exprimé par $\epsilon_1(0) \approx 1 + (\hbar\omega_p/E_g)^2$ [27]. $\epsilon_1(\omega)$ augmente avec l'énergie et atteint un pic à environ 0,039 eV. $\epsilon_1(\omega)$ diminue à mesure que l'énergie incidente augmente et atteint zéro à 2.94 eV. Au-dessus de ces énergies, $\epsilon_1(\omega)$ présente des valeurs négatives. A 6.81 eV, $\epsilon_1(\omega)$ devient nulle. Pour des énergies les plus élevées, $\epsilon_1(\omega)$ devient positive. Les valeurs négatives de $\epsilon_1(\omega)$ indiquent que toutes les ondes incidentes sont totalement réfléchies par le matériau, et par conséquent présente un comportement semblable au métal.

La constante diélectrique imaginaire calculée $\varepsilon_2(\omega)$ est illustré sur la figure (III-7-b). $\varepsilon_2(\omega)$ augmente fortement au-dessus du bord d'absorption et atteint la valeur maximale de 12,98 à 1,85 eV. Le pic maximal du Ba_3PbO se situe dans la plage d'énergie visible entre 1,7 et 3,3 eV. Au fur et à mesure que l'énergie augmente, $\varepsilon_2(\omega)$ diminue continuellement et est négligeable au-dessus de 12 eV.

Afin d'obtenir plus de détails sur la nature optique, l'indice de réfraction $n(\omega)$ et le coefficient d'extinction $k(\omega)$ sont étudiés pour l'énergie incidente 0-13 eV. L'indice de réfraction, $n(\omega)$, montre la capacité d'un milieu à permettre aux rayonnements électromagnétiques de le traverser. La figure (III-7-c) montre l'indice de réfraction pour Ba_3PbO calculé en utilisant l'expression suivante [27]:

$$n(\omega) = \frac{1}{\sqrt{2}} \left[\left[\sqrt{\varepsilon_1(\omega)^2 + \varepsilon_2(\omega)^2} \right] + \varepsilon_1(\omega)^2 \right]^{1/2} \quad (\text{III-17})$$

La relation, $n_0^2 = \varepsilon_1(0)$, est satisfaite car la valeurs de l'indice de réfraction statique $n(0)$ est 5,51, qui est compatible avec nos résultats calculés de la constante diélectrique réelle statiques $\varepsilon_1(0)$, révélant la précision de nos calculs. On peut voir sur le graphique que la valeur de $n(\omega)$ augmente légèrement et s'approche de la valeur maximale de 5,53 à 0,06 eV. $n(\omega)$ commence à diminuer avec une augmentation supplémentaire de l'énergie et devient inférieur à 1 à 5,23 eV. On rappelle que Les matériaux pour la gamme d'énergie ayant $n < 1$ sont intéressants à explorer car ils présentent un comportement supraluminal, qui résulte du fait que la vitesse de groupe V_g du rayonnement dépasse la vitesse de la lumière. Le composé Ba_3PbO montre qu'à de très faibles énergies, un $n(\omega)$ plus élevé apparaît, suggérant des applications potentielles en tant que matériaux transparents. Cependant, le spectres $n(\omega)$ diminue avec l'énergie révélant sa nature absorbante améliorée, et par conséquent, devient moins favorisés pour les applications en tant que matériau transparent. La tendance de $n(\omega)$ est presque similaire à celle observée pour $\varepsilon_1(\omega)$ pour notre anti-pérovskite.

Le coefficient d'absorption du composé anti-pérovskite peut être extrait de la fonction diélectrique imaginaire [29] en utilisant l'expression suivante [30]:

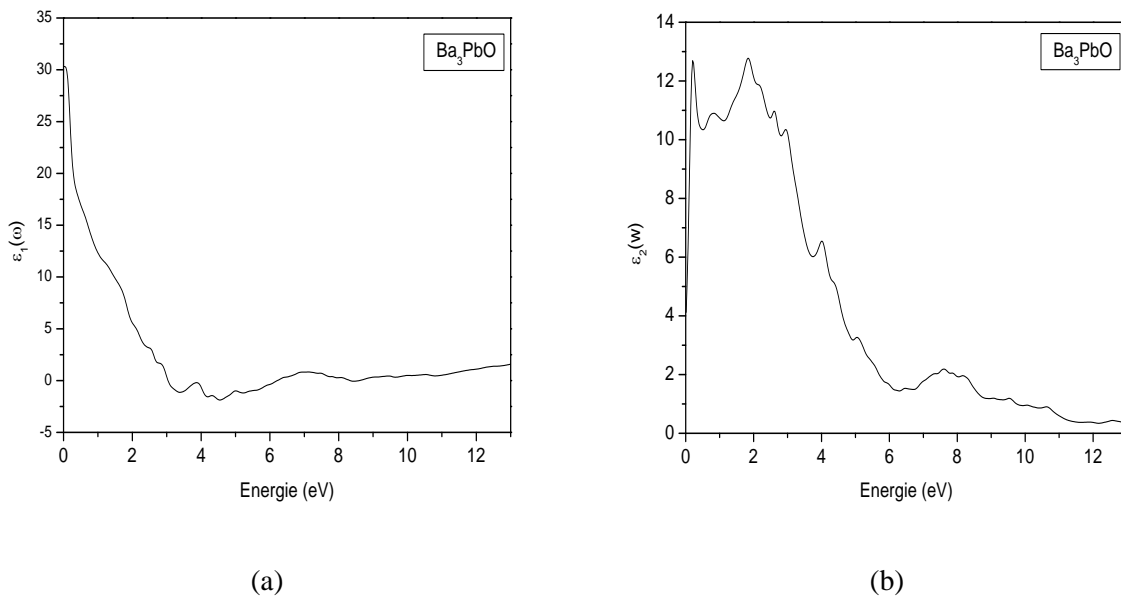
$$\alpha(\omega) = \frac{4\pi k(\omega)}{\lambda} \quad (\text{III-18})$$

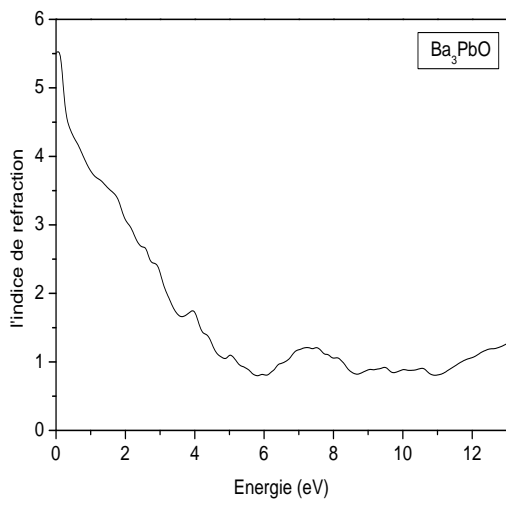
La figure (III-8-d) présente l'absorption optique calculée pour Ba_3PbO . L'absorption n'a lieu que si l'énergie des photons entrants est supérieure au gap fondamental; sinon, aucune absorption n'est observée [31]. Les rayonnements électromagnétiques incidents, d'énergie

supérieure à E_g , peuvent exciter les électrons de la bande de valence à la de conduction. Le point limite d'absorption de $\alpha(\omega)$ est 0,07 eV. De plus, la différence entre la bande interdite calculée (à partir des structures de bande) et le point limite (à partir des spectres de coefficient d'absorption) pourrait être justifiée par le fait que nous prenons l'énergie comme point limite (ou bord d'absorption) auquel une absorption sensiblement croissante peut être clairement observé, de ce fait, de légères absorptions correspondant au gap fondamental sont négligées. L'absorption la plus élevée est observée pour Ba_3PbO à 4,50 eV.

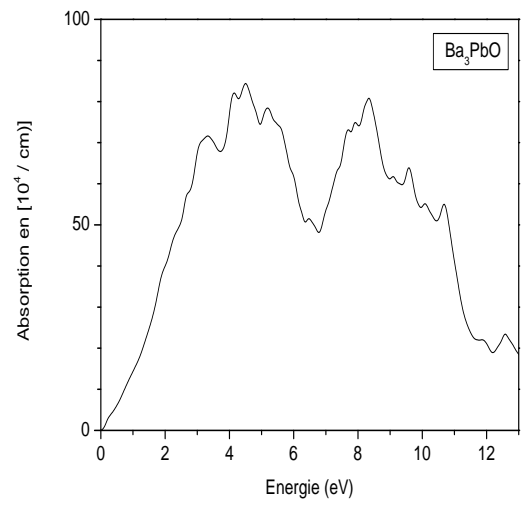
La réflectivité, $R(\omega)$, est l'un des paramètres optiques les plus importants, qui donne la quantité de lumière réfléchiée par une surface. La figure (III-7-e) présente le spectre de réflectivité calculé pour Ba_3PbO . La réflectivité statique $R(0)$, est d'environ 0,46 Ba_3PbO . Fait intéressant, $R(\omega)$ le plus élevé est observé pour la plage d'énergie où $\epsilon_1(\omega)$ est le plus bas ou présente des valeurs négatives, c'est-à-dire environ de 3eV à 8eV. Le $R(\omega)$ maximum est observé à 0.09 eV (0.48). Après cela, le $R(\omega)$ diminue et montre à nouveau une valeur accrue à 8,39eV (0,19).

Figure (III-7) : Les constantes diélectriques imaginaire et réelle, l'indice de réfraction, le coefficient d'absorption et la réflectivité calculés de l'anti-perovskites de Ba_3PbO .

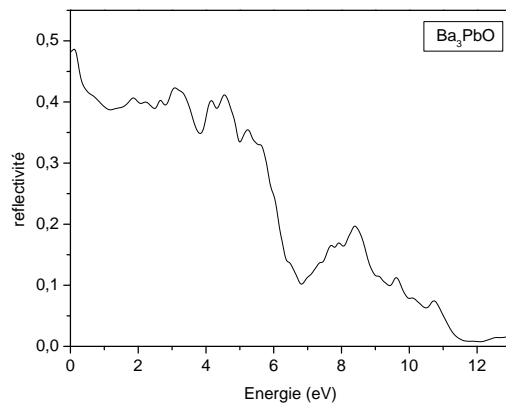




(c)



(d)



(e)

Références

- [1] W. Kohn and L.J. Sham, *Phys. Rev.* 140, A1 133(1965).
- [2] P Blaha, K. Schwarz, G. K. H. Madsen, D. Kvasnicka and J. Luitz, Wien2k, an Augmented Plane Wave Plus Orbitals Program for Calculating Crystal Properties, Vienna University of Technology, Austria (2001).
- [3] J.P. Perdew, S. Burke, M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.* 77(1996) 3865
- [4] H. J. Monkhorst, J. D. Pack, *Phys. Rev. B* 13(1976) 5188
- [5] J.P. Perdew, A. Ruzsinszky, G.I. Csonka, O.A. Vydrov, G.E. Scuseria, L.A. Constantin, X. Zhou, K. Burke, *Phys. Rev. Lett.* 100 (2008) 136406(1)- 136406(4)
- [6] J.P. Perdew, K. Burke, and M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.* 77 (1996) 3865.
- [7] I. Arshad, Q. Mahmood b Jürgen Nuss, Claus Mühle, Kyouhei Hayama, Vahideh Abdolazimia and Hidenori Takagia, *Acta Cryst.* (2015). **B71**, 300–312
- [8] M. Hassan, *Semiconductor Science and Technology* <https://doi.org/10.1088/1361-6641/aa8afe>
- [9] A.R. Oganov, J.P. Brodholt, G.D. Price, *EMU Notes in Mineralogy*, vol. 4, 2002, pp. 83–170 (Chapter 5).
- [10] G. Grimvall, *Thermophysical Properties of Materials*, Amsterdam, 1999.
- [11] A. Reuss, *Z. Angew. Math. Mech.* 9 (1929) 49.
- [12] W. Voigt, *Lehrbuch der Kristallphysik*, Teubner, Leipzig, 1928.
- [13] [13] R. Hill, *Proc. Phys. Soc. A* 65 (1952) 349.
- [14] R. Hill, *J. Mech. Phys. Solids* 11 (1963) 357.
- [15] R. Hill, *Proc. Phys. Soc. London* 65 (1952) 396.
- [16] D.H. Chung, W.R. Buessem, *J. Appl. Phys.* 38 (1967) 2010.
- [17] K. Haddadi, A. Bouhemadou, L. Louail, *J. Alloys Compd.* 504 (2010) 296.
- [18] M. Mattesini, M. Magnuson, F. Tasnádi, C. Höglund, Igor A. Abrikosov, L. Hultman, *Phys. Rev. B* 79 (2009) 125122.
- [19] S.F. Pugh, *Phil. Mag.* 45 (1954) 823.
- [20] D. Pettifor, *Mater. Sci. Technol.* 8 (1992) 345.
- [21] Robert E. Newnham, *Properties of Materials; Anisotropy, Symmetry, Structure*, Oxford University Press, New York, 2005.
- [22] 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).
- [23] O.L. Anderson, *J. Phys. Chem. Solids* 24 (1963) 909.
- [24] B. Amin, I. Ahmad, M. Maqbool, S. G. Said, R. Ahmad, *J. Appl. Phys.* 109 (2011) 023109.
- [25] B. Amin, I. Ahmad, and M. Maqbool, *J. Lightwave Technol.* 28 (2010) 223.
- [26] G. Marius, *Kramers-Kronig relations (The Physics of Semiconductors)*, Berlin Heidelberg, Springer (2010) 775-776.
- [27] D. R. Penn, *Phys. Rev.* 128 (1962) 2093.
- [28] A. Bouhemadou, F. Zerarga, A. Almuhayya, S. Bin-Omran *Mater. Res. Bull.* 46 (2011)

2252-2260.

- [29] I. Khan, I. Ahmad, B. Amin, G. Murtaza, Z. Ali, Physica B: Condensed Matter 406 (2011) 2509-2514.
- [30] S. Jiang, T. Lu, Y. Long, J. Chen J. Appl. Phys. 111 (2012) 043516.
- [31] I. Khan, I. Ahmad, H. A. R. Aliabad, M. Maqbool J. Appl. Phys. 112 (2012) 073104.

Conclusion générale

Conclusion

Dans ce travail nous avons calculé les propriétés structurales, électroniques, élastique et optiques avec la méthode FP-LAPW basée sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) implémentée dans le code WIEN2k. Les propriétés structurales sont calculées avec les trois approximations du gradient généralisé GGA-PBE, GGA-PBEsol ainsi que l'approximation de la densité de spin local LDA. Nos résultats du paramètre du réseau calculé l'approximation GGA-PBEsol est en bon accord avec les valeurs expérimentales, d'autre part, nos résultats des propriétés élastiques montrent que les constantes élastiques trouvés avec la GGA-PBEsol sont intermédiaire entre les valeurs calculées avec la GGA et celle trouvés à l'aide de la LDA. Ces valeurs indiquent aussi que l'antiperovskite Ba_3PbO est stable dans la structure cubique. Les valeurs du coefficient de Poisson calculées par l'approximation GGA-PBE et LDA sont inférieure à 0,25 ce qui suggère que les composés étudiés sont affectés par une certaine quantité de contributions non centrales, indiquant la présence de liaisons de caractères covalentes dans ce matériau, alors que la GGA-PBEsol donne une valeur de 0.246 ce qui indique l'existence de la liaison ionique dans notre matériau, ainsi le matériau Ba_3PbO étudié dans sa phase cubique peut être classé comme matériau fragiles. En ce qui concerne les propriétés électroniques, le matériau Ba_3PbO s'avère être un semiconducteur à faible gap de 0.07 eV favorisant des applications optiques et thermoélectriques utiles. Proche des minima de bande de conduction, la structure de bande présente une hybridation relativement forte des orbitales Pb-6p avec O-2p avec une faible mixture des états Ba-6s tandis que les états Pb-6p constituent principalement les maxima de la bande de valence. L'absorption maximale est observée pour Ba_3PbO à 4,50 eV. La fonction diélectrique réelle statique vérifiant le modèle de Penn et la réflectivité maximale de 0.48 se trouve entre 3,4eV et 4,8eV démontrant l'importance de l'antiperovskite Ba_3PbO pour les applications de dispositifs optoélectroniques. La réflectivité statique $R(0)$, est d'environ 0,46 Ba_3PbO . La constante diélectrique statique calculée $\epsilon_1(0)$ pour Ba_3PbO est de 30.13, $\epsilon_1(\omega)$ augmente avec l'énergie et atteint un pic à environ 0,039 eV. Le pic maximal du Ba_3PbO se situe dans la plage d'énergie visible entre 1,7 et 3,3 eV. la valeur de l'indice de réfraction statique $n(0)$ est 5,51, qui est compatible avec nos résultats calculés de la constante diélectrique réelle statiques $\epsilon_1(0)$. $n(\omega)$ augmente légèrement et s'approche de la valeur maximale de 5,53 à 0,06 eV. Le coefficient d'absorption $\alpha(\omega)$ présente une limite égale à 0,07 qui correspond à la valeur du gap.

Résumé

Les calculs premier-Principes ont été effectués dans le but d'étudier les tendances systématiques pour les propriétés structurales, élastiques, électroniques et optiques de l'oxyde anti-pérovskites Ba_3PbO dans la phase cubique. La constante de réseau à l'équilibre calculée est en excellent accord avec les résultats expérimentaux. Les constantes élastiques, à savoir, C_{11} , C_{12} , C_{44} , le module de compressibilité B , le module de cisaillement G , le module de Young E , le coefficient de Poisson σ , sont aussi calculées. L'analyse du rapport de Bugh B/G montre que le composé étudié peut être considérés comme matériau fragile. Les résultats des propriétés électroniques montrent que le matériau est un semiconducteur à faible gap indiquant des applications optiques utiles. De plus, l'absorption est observée dans le domaine des énergies du visible ce qui suggèrent des applications de dispositifs optiques. Les vitesses dans les directions principales sont estimées grâce au modèle quasi-harmonique de Debye dans lequel les effets photoniques sont considérés.

Abstract

First principles calculations were carried out in order to study the systematic trends for structural, elastic, electronic and optic properties of the anti-perovskite oxide in the ba_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 shear modulus pressure G , the Young's modulus E , the Poisson's ratio σ , have been also calculated. The analysis of the Bugh ratios B/G shows that the studied compound can be considered as brittle materials. The results of the electronic property show that the material is a semiconductor with a narrow gap indicating useful optical applications. Moreover, the absorption is observed in the field of visible energies, which suggests applications of optical devices. The velocities in the main directions are estimated using the Debye quasi-harmonic model in which the photonic effects are considered. We estimated velocities in the principal directions, Due to the quasi-harmonic model of Debye in which the photonic effects are considered.

ملخص

تم إجراء حسابات المبادئ الأولى بهدف دراسة الاتجاهات المنهجية للخواص البنيوية والمرونة والإلكترونية والضوئية لـ Ba_3PbO anti-perovskite في البنية المكعبة. يتوافق ثابت الشبكة المتوازن المحسوب بشكل ممتاز مع النتائج التجريبية. يتم أيضًا حساب الثوابت المرنة، وهي C_{11} ، C_{12} ، C_{44} ، معامل الانضغاط B ، معامل القص G ، معامل يونغ E ، نسبة بواسون σ . توضح نسبة Bugh B/G أن يمكن اعتبار المركب المدروس هشًا. تظهر نتائج الخواص الإلكترونية أن المركب عبارة عن شبه ناقل ذي عصابة طاقة محرمة ضيقة مما يشير إلى تطبيقات بصرية مفيدة. بالإضافة إلى ذلك، يُلاحظ الامتصاص في مجال الطاقات المرئية، مما يشير إلى تطبيقات البصرية. يتم تقدير السرعات في الاتجاهات الرئيسية باستخدام نموذج ديبياي شبه التوافقي الذي يتم فيه مراعاة التأثيرات الضوئية.