

## SOMMAIRE

<b>INTRODUCTION GENERALE.....</b>	<b>1</b>
-----------------------------------	----------

### CHAPITRE I: LA THEORIE DE LA FONCTIONNELLE DE LA DENSITE (DFT)

I-1 Introduction.....	5
I-2 La théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT).....	5
I-2-1 L'équation de Schrödinger.....	5
I-2-2 L'approximation de Born-Oppenheimer.....	6
I-2-3 La théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT).....	6
I-2-3-1 Théorèmes de Hohenberg et Kohn.....	7
I-2-3-2 Les équations de Kohn et Sham.....	7
I-2-3-3 La fonctionnelle d'échange et de corrélation.....	9
a) L'approximation de la densité locale (LDA).....	9
b) L'approximation du gradient généralisé (GGA).....	11
I-2-3-4 Résolution des équations de Kohn et Sham.....	11
Références.....	14

### CHAPITRE II: LA METHODE DES ONDES PLANES AUGMENTEES LINEARISEES (FP-LAPW)

II-1 Introduction.....	15
II-2 La méthode des ondes planes augmentées (APW).....	15
II-3 La méthode des ondes planes augmentées linéarisées (FP-LAPW).....	18
II-3-1 Principe de la méthode LAPW.....	18
II-3-2 Les énergies de linéarisation ( $E_l$ ).....	19

II-3-3 Détermination des fonctions de base.....	20
III-3-3-1 Les fonctions radiales non relativistes.....	20
III-3-3-2 Les fonctions radiales relativistes.....	21
III-3-3-3 Détermination des coefficients $A_{lm}$ et $B_{lm}$ .....	23
II-4 Représentation du potentiel et de la densité de charge.....	25
II-4-1 La construction des étoiles (Stars).....	26
II-4-2 La construction des harmoniques du réseau.....	27
II-5 Détermination des potentiels.....	29
II-5-1 Le potentiel coulombien.....	29
II-5-2 Le potentiel d'échange et de corrélation.....	31
II-6 Les équations variationnelles (synthèse de l'hamiltonien et des matrices de chevauchement).....	33
II-7 Amélioration de la méthode FP-LAPW.....	34
II-7-1 La méthode LAPW avec les orbitales locales (LAPW+LO).....	34
II-7-2 La méthode LAPW+lo.....	35
II-8 Le code WIEN2k.....	36
Références.....	39

### CHAPITRE III: RESULTATS ET DISCUSSIONS

III-1 Matériaux étudiés et détails de calcul.....	40
III-1-1 Structure pérovskite et matériaux étudiés.....	40
III-1-2 Détails de calcul.....	42
III-2 Etude des propriétés structurales.....	43
III-3 Etude des propriétés électroniques.....	47
III-3-1 Structure de bandes.....	47
III-3-2 Densités d'états totale et partielles (DOS).....	49

III-4 Effet de la pression sur les propriétés électroniques.....	52
III-5 Etude des propriétés élastiques.....	57
III-5-1 Les constantes et les modules élastiques.....	57
III-5-2 La température de Debye .....	61
III-6 Etude des propriétés optiques.....	63
III-6-1 La fonction diélectrique et le coefficient d'absorption.....	64
III-6-2 L'indice de réfraction, le coefficient d'extinction et la réflectivité .....	69
III-6-3 L'effet de la pression sur les propriétés optiques.....	72
Références.....	75
<b>CONCLUSION GENERALE.....</b>	<b>77</b>

## LISTE DES FIGURES

Figure	Titre	Page
I-1	Schéma de cycle auto-cohérent (SCF) pour la résolution des équations de Kohn-Sham.	13
II-1	Répartition de la maille unitaire en sphères MT (I) et en région interstitielle (II).	16
II-2	Construction des étoiles.	27
II-3	La construction des harmoniques du réseau.	29
II-4	La résolution de l'équation de poisson par la méthode de la pseudo-charge.	31
II-5	Calcul du potentiel d'échange et de corrélation.	32
II-6	Schéma du code WIEN2k.	38
III-1	Réseau cristallin de la structure pérovskite idéale et ses projections selon différents axes.	40
III-2	La première zone de Brillouin d'un réseau cubique simple.	41
III-3	La structure cristalline du composé CsCdF <sub>3</sub> .	42
III-4	Variation de l'énergie totale en fonction du volume du composé CsCdF <sub>3</sub> (a) LDA, (b) GGA.	44
III-5	Variation de l'énergie totale en fonction du volume du composé KZnF <sub>3</sub> (a) LDA, (b) GGA.	45
III-6	La structure de bandes du composé CsCdF <sub>3</sub> en utilisant la LDA.	48
III-7	La structure de bandes du composé KZnF <sub>3</sub> en utilisant la LDA.	48
III-8	Densités d'états totale et partielles (DOS) du composé CsCdF <sub>3</sub> en utilisant la LDA.	49
III-9	Densités d'états totale et partielles (DOS) du composé KZnF <sub>3</sub> en utilisant la LDA.	50
III-10	La structure des bandes du composé CsCdF <sub>3</sub> à l'équilibre et sous pression (P=16.053 GPa).	53
III-11	La structure des bandes du composé KZnF <sub>3</sub> à l'équilibre et sous pression (P=19.358 GPa).	53
III-12	La variation des gaps énergétiques en fonction de la pression du composé CsCdF <sub>3</sub> .	54

III-13	La variation des gaps énergétiques en fonction de la pression du composé $\text{KZnF}_3$ .	54
III-14	La variation de la largeur de bande de valence en fonction de la pression du composé $\text{CsCdF}_3$ .	56
III-15	La variation de la largeur de bande de valence en fonction de la pression du composé $\text{KZnF}_3$ .	56
III-16	La variation de la partie réelle de la fonction diélectrique $\varepsilon_1(\omega)$ en fonction de l'énergie du photon du composé $\text{CsCdF}_3$ .	65
III-17	La variation de la partie réelle de la fonction diélectrique $\varepsilon_1(\omega)$ en fonction de l'énergie du photon du composé $\text{KZnF}_3$ .	65
III-18	La variation du coefficient d'absorption $\alpha(\omega)$ en fonction de l'énergie du photon du composé $\text{CsCdF}_3$ .	66
III-19	La variation du coefficient d'absorption $\alpha(\omega)$ en fonction de l'énergie du photon du composé $\text{KZnF}_3$ .	66
III-20	La variation de la partie imaginaire de la fonction diélectrique $\varepsilon_2(\omega)$ en fonction de l'énergie du photon pour le composé $\text{CsCdF}_3$ .	67
III-21	La variation de la partie imaginaire de la fonction diélectrique $\varepsilon_2(\omega)$ en fonction de l'énergie du photon pour le composé $\text{KZnF}_3$ .	67
III-22	La variation de l'indice de réfraction $n(\omega)$ et le coefficient d'extinction $k(\omega)$ en fonction de l'énergie du photon pour $\text{CsCdF}_3$ .	70
III-23	La variation de l'indice de réfraction $n(\omega)$ et le coefficient d'extinction $k(\omega)$ en fonction de l'énergie du photon pour $\text{KZnF}_3$ .	70
III-24	La variation de la réflectivité $R(\omega)$ en fonction de l'énergie du photon du composé $\text{CsCdF}_3$ .	71
III-25	La variation de la réflectivité $R(\omega)$ en fonction de l'énergie du photon du composé $\text{KZnF}_3$ .	71
III-26	La partie imaginaire de la fonction diélectrique $\varepsilon_2(\omega)$ sous pression et à pression ambiante pour le composé $\text{CsCdF}_3$ .	73
III-27	La partie imaginaire de la fonction diélectrique $\varepsilon_2(\omega)$ sous pression et à pression ambiante pour le composé $\text{KZnF}_3$ .	73

III-28	Variation de la constante diélectrique statique $\epsilon_1(0)$ en fonction de la pression du composé CsCdF <sub>3</sub>	74
III-29	Variation de la constante diélectrique statique $\epsilon_1(0)$ en fonction de la pression du composé KZnF <sub>3</sub> .	74

## LISTE DES TABLEAUX

Tableau	Titre	Page
III-1	Paramètres structuraux à l'équilibre (paramètre du réseau $a_0(\text{Å})$ , module de compressibilité $B$ et sa dérivée $B'$ (GPa)) calculés par la LDA et la GGA comparés à d'autres calculs théoriques et données expérimentales pour les composés $\text{CsCdF}_3$ et $\text{KZnF}_3$ .	46
III-2	Valeurs des gaps d'énergie et la largeur de la bande de valence (VBW) (en eV) calculées par la LDA et la GGA pour les composés $\text{CsCdF}_3$ et $\text{KZnF}_3$ .	51
III-3	Valeurs des coefficients linéaires et quadratiques des pressions $a$ et $b$ , respectivement calculées par la LDA pour les composés $\text{CsCdF}_3$ et $\text{KZnF}_3$ . $E_g(p) = E_g(0) + ap + bp^2$ : $a = dE_g/dp$ en (eV/GPa) et $b = d^2E_g/dp^2$ en (eV/GPa <sup>2</sup> ).	55
III-4	Valeurs calculées des constantes élastiques $C_{11}$ , $C_{12}$ , $C_{44}$ (en GPa) et module de compressibilité $B = (1/3)(C_{11} + 2C_{12})$ (en GPa) comparées aux données expérimentales et aux valeurs calculées disponibles.	58
III-5	Valeurs de la compressibilité $\beta = 1/B$ (en GPa <sup>-1</sup> ), l'anisotropie $A$ , module de cisaillement $G$ (en GPa), module de Young $E$ (en GPa) et le rapport de Poisson $\nu$ calculées par la LDA et la GGA comparées avec d'autres calculs et données expérimentales disponibles.	60
III-6	Valeurs calculées de densités ( $\rho$ en g/cm <sup>3</sup> ), vitesses d'ondes ( $v_{tr}$ , $v_l$ et $v_m$ en m/s) et la température de Debye ( $\theta_D$ en K) comparées avec les données expérimentales disponibles.	62

# **INTRODUCTION GENERALE**

## **INTRODUCTION GENERALE**

Les sciences des matériaux constituent un domaine très actif dans la recherche scientifique et le développement technologique qui embrasse les différents secteurs industriels.

Les matériaux possédant une structure pérovskite suscitent depuis plus d'une décennie un grand intérêt en raison de leurs propriétés électriques et magnétiques uniques ainsi qu'à cause de leur comportement optique particulier. Ces propriétés sont sensibles à la température, à la pression et aux changements de phases. La structure pérovskite, c'est celle qui est adoptée par le minéral du même nom :  $\text{CaTiO}_3$ . Elle a donné son nom à un type structural adopté par de nombreux nouveaux matériaux synthétiques du type  $\text{ABX}_3$  (X=F, H, I, Cl, Br).

Les fluorures ternaires (appelés aussi les fluoro-pérovskites) de structure  $\text{ABF}_3$  où A est un métal alcalin et B est un alcalin terreux ou bien métal de transition forment actuellement une nouvelle classe des matériaux émergents. Plusieurs études théoriques et expérimentales ont été rapportées dans la littérature concernant les propriétés physiques recherchées pour des applications technologiques ciblées comme la ferroélectricité [1], l'antiferromagnétisme [2], la semi-conductivité [3] et les propriétés optiques [4,5].

Une partie de ces matériaux est actuellement utilisée dans plusieurs domaines technologiques à titre d'exemple dans la fabrication des lentilles [6,7], dans les applications opto-électroniques et en particulier dans le domaine ultra-violet (UV) [8].

Ainsi l'objectif de cette étude est une investigation des propriétés structurales, électroniques, élastiques et optiques des composés de type pérovskite  $\text{CsCdF}_3$  et  $\text{KZnF}_3$ . Ces composés cristallisent dans la structure pérovskite cubique idéale dans les conditions ambiantes. Dans cette structure de type  $\text{ABF}_3$ , huit cations A forment la maille cubique où les ions du fluor sont situés au centre de chaque face en formant un octaèdre dont le centre est occupé par le cation B.

Les propriétés structurales et élastiques du composé  $\text{CsCdF}_3$  ont été étudiées expérimentalement par diffraction des rayons X et par spectroscopie Raman [9]. Récemment,

G. Vaitheeswaran *et al* [10] ont étudié expérimentalement et avec la méthode linéaire des orbitales muffin-tin (FP-LMTO) l'effet de pression sur les propriétés structurales. Ils ont aussi calculé les propriétés électroniques et élastiques du composé CsCdF<sub>3</sub>.

Le composé KZnF<sub>3</sub> a été synthétisé par différentes méthodes d'élaboration [11-14]. Toutes ces études montrent que ce composé cristallise dans la structure pérovskite idéale ABX<sub>3</sub>. Les paramètres structuraux tels que le paramètre de maille et le module de compressibilité ont été explorés expérimentalement [15-16]. Les propriétés élastiques sont aussi étudiées expérimentalement [17].

A notre connaissance, il n'existe que très peu d'études concernant ces matériaux et jusqu'à présent les caractéristiques détaillées n'ont pas été faites. Donc l'intérêt particulier de ce travail est une investigation détaillée de différentes propriétés physiques de ces matériaux qui sont très intéressants dans les applications technologiques.

Plusieurs méthodes théoriques peuvent être utilisées pour calculer les propriétés structurales, mécaniques, électriques, et optiques de la matière. Les atouts de ces méthodes sont leur prédictibilité, la possibilité de pouvoir traiter à priori n'importe quel élément et elles sont susceptibles de remplacer des expériences très coûteuses ou même irréalisables à l'état actuel dans les laboratoires.

En effet, nous avons utilisé la méthode des ondes planes augmentées linéarisées (FP-LAPW) dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) implémentée dans le code WIEN2k [18]. Elle est considérée parmi les méthodes les plus précises et la plus employée dans ce genre d'investigation. Elle a fait ses preuves en donnant des résultats fiables et les plus proches des mesures expérimentales. On note que cette méthode de calcul n'a pas été encore utilisée pour l'étude des composés CsCdF<sub>3</sub> et KZnF<sub>3</sub>. Pour traiter le potentiel d'échange et de corrélation, nous avons employé deux approximations : l'approximation de la densité locale (LDA) et l'approximation du gradient généralisé (GGA).

Cette thèse se compose de trois chapitres. Dans le premier nous représentons la théorie sur laquelle sont basés nos calculs de structures électroniques à savoir la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT). On présente : l'équation de Schrödinger, l'approximation

de Born-Oppenheimer, les équations de Kohn et Sham, les approximations de la densité locale et du gradient généralisé et la méthode de la résolution des équations de Kohn et Sham.

Dans le deuxième chapitre nous présentons le formalisme de la méthode des ondes planes augmentées linéarisées (LAPW). Dans un premier temps, on présente la méthode des ondes plane augmentées (APW), puis ses détails caractéristiques.

Le troisième chapitre est consacré aux résultats et discussions : premièrement, nous présentons la structure cristalline de nos matériaux étudiés et les détails de calcul. Ensuite nous présentons nos résultats et leurs interprétations relatifs aux propriétés structurales, électroniques, élastiques et optiques des composés  $\text{CsCdF}_3$  et  $\text{KZnF}_3$ .

Enfin une conclusion générale résumant nos résultats et les perspectives.

## Références

- [1] P. Berastegui, S. Hull, and S-G. Eriksson, *J. Phys: Condens. Matter.* 13, 5077 (2001).
- [2] J. Julliard and J. Nouet, *Rev. Phys. Appl.* 10, 325 (1975).
- [3] R.R. Daniels, G. Margaritondo, R.A. Heaton, and C.C. Lin, *Phys. Rev. B* 27, 3878 (1983).
- [4] G. Horsch and H.J. Paus, *Opt. Commun.* 60, 69 (1986).
- [5] R. Hua, B. Lei, D. Xie, and C. Shi, *J. Sol. State Chem.* 175, 284 (2003).
- [6] B. Kleinman, M. Karplus, *Phys. Rev. B* 3, 24 (1971).
- [7] T.F. Soules, J.W. Richardson, D.M. Vaught, *Phys. Rev. B* 3, 2186 (1971).
- [8] T. Fukuda, K. Shimamura, A. Yoshikawa, E.G. Villora, *Opto-Electron. Rev.* 9, 109 (2001).
- [9] M. Rousseau, J.Y. Gesland, J. Julliard, J. Nouet, J. Zarembowitch, and A. Zarembowitch, *Phys. Rev. B* 12, 1579 (1975).
- [10] G. Vaitheeswaran, V. Kanchana, Ravhi.S. Kumar, A.L. Cornelius, M.F. Nicol, A. Svane, N.E. Christensen and O. Eriksson, *Phys. Rev. B* 81, 075105 (2010).
- [11] K. Knox. *Acta cryst.* 14, 583-585 (1961).
- [12] R. Hua, Z. Jia, D. Xie, *Material Research Bulletin* 37, 1189-1195 (2002).
- [13] V. Manivannan, P. Parhi, J.W. Kramer, *Bull. Mater. Sci.*, 31, 987-993 (2008).
- [14] N. Tyagi, E. Ghanti, N. Gupta, N.P. Lalla, R. Nagarajan, *Bull. Mater. Sci.* 32, 583-587 (2009).
- [15] C. Ridou, M. Rousseau, J. Bouillot, C. Vettier, *J. Phys.* E17, 1001 (1984).
- [16] A.M. Hofmeister, *J. Geophys. Res.* 96, 16181 (1991).
- [17] M. Rousseau, J. Nouet, A. Zarembowitch, *J. Phys. Chem. Solids.* 35, 921 (1974).
- [18] P. Blaha, K. Schwarz, G.K.H. Madsen, D. Hvasnicka, J. Luitz, WIEN2k, an Augmented Plane Wave plus Local Orbitals Program for Calculating Crystal Properties, Vienna University of Technology, Austria, 2001.

# **CHAPITRE I**

## **LA THEORIE DE LA FONCTIONNELLE DE LA DENSITE (DFT)**

## I-1 Introduction

La compréhension des différentes propriétés physiques des matériaux consiste à étudier le système d'électrons en interaction entre eux et avec les ions. Le calcul de ses propriétés à l'état fondamental d'un système à  $N$  électrons dans un cristal est très difficile, du fait que chaque particule interagit avec toutes les autres particules. L'équation de Schrödinger devient de ce fait mathématiquement insoluble. Plusieurs approximations ont été faites pour pallier à cette situation difficile. Une des méthodes utilisées est la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT), développée par Hohenberg et Kohn [1]. La DFT est la méthode la plus efficace dans le calcul des structures de bandes pour les solides, nous l'utiliserons par conséquent dans cette étude.

## I-2 La théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)

### I-2-1 L'équation de Schrödinger

Le calcul de l'énergie totale d'un système composé d'ions et d'électrons en interaction est obtenu dans le cas général par la résolution de l'équation de Schrödinger des états stationnaires:

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

avec  $H$  l'Hamiltonien,  $\psi$  une fonction d'onde décrivant l'état du système et  $E$  son énergie totale.

Généralement, l'Hamiltonien  $H$  est donné par :

$$H = T_e + T_N + V_{ee} + V_{eN} + V_{NN} \quad (\text{I-2})$$

avec  $T_e$  l'énergie cinétique des électrons,  $T_N$  l'énergie cinétique des noyaux,  $V_{ee}$  l'énergie potentielle d'interaction entre les électrons,  $V_{eN}$  l'énergie potentielle d'interaction entre électrons-noyaux et  $V_{NN}$  l'énergie potentielle d'interaction entre les noyaux.

D'où on peut écrire :

$$H = -\frac{\hbar^2}{2m_i} \sum_i \nabla_i^2 - \frac{\hbar^2}{2M_\alpha} \sum_\alpha \nabla_\alpha^2 + \frac{1}{2} \sum_{i,j} \frac{e^2}{|r_i - r_j|} - \sum_{i,\alpha} \frac{e^2 Z_\alpha}{|r_i - R_\alpha|} + \frac{1}{2} \sum_{\alpha,\beta} \frac{e^2 Z_\alpha Z_\beta}{|R_\alpha - R_\beta|} \quad (\text{I-3})$$

$m_i$  la masse de l'électron  $i$ ,  $M_\alpha$  la masse du noyau  $\alpha$  et  $Z_\alpha$  sa charge.

La résolution exacte de l'équation de Schrödinger (I-1) n'est possible que pour les systèmes hydrogénéoïdes. Dans tous les autres cas (systèmes poly-électroniques), il faut faire recours à des approximations, en particulier à celle de Born-Oppenheimer.

### I-2-2 L'approximation de Born-Oppenheimer

Selon Born et Oppenheimer [2], et du fait que les noyaux sont plus lourds que les électrons, donc plus lents, on commence par négliger le mouvement des noyaux par rapport à celui des électrons et l'on ne prend en compte que celui des électrons dans le réseau rigide périodique des potentiels nucléaires. On néglige ainsi l'énergie cinétique des noyaux et l'énergie potentielle noyaux-noyaux devient une constante.

Nous pouvons donc définir un nouveau Hamiltonien, c'est celui des électrons  $H_e$  donné par:

$$H_e = T_e + V_{ee} + V_{eN} \quad (\text{I-4})$$

L'équation de Schrödinger s'écrit alors :

$$\left[ -\frac{\hbar^2}{2m_i} \sum_i \nabla_i^2 + \frac{1}{2} \sum_{i,j} \frac{e^2}{|r_i - r_j|} - \sum_{i,\alpha} \frac{e^2 Z_\alpha}{|r_i - R_\alpha|} \right] \psi_e = E_e \psi_e \quad (\text{I-5})$$

À ce niveau, il existe plusieurs méthodes de résolution de l'équation (I-5) dont les premières sont celles de Hartree [3] et Hartree-Fock [4] basées sur l'hypothèse des électrons libres (individuels) interagissant avec les noyaux et tous les autres électrons du système. Ces méthodes sont plus utilisées en chimie quantique pour traiter les atomes et les molécules, mais pour les solides, elles sont moins précises. Cependant il existe une méthode moderne et certainement plus puissante qui est la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT).

### I-2-3 La théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)

Dans la théorie de la fonctionnelle de la densité, les propriétés de l'état fondamental d'un système de particules interagissant entre-elles, sont exprimées en fonction de la densité électronique.

Historiquement, les premières idées de la théorie de la fonctionnelle de la densité furent introduites dans les travaux de Thomas [5] et Fermi [6] en 1927. Notons cependant que la DFT a été réellement établie avec l'apparition des théorèmes fondamentaux exacts d'Hohenberg et Kohn en 1964 [1] qui relie l'énergie de l'état fondamental et sa densité de façon unique.

### I-2-3-1 Théorèmes de Hohenberg et Kohn

Le formalisme de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) est basé sur deux théorèmes de Hohenberg et Kohn [1]. Dans le premier théorème, les auteurs ont montré que l'énergie totale  $E$  d'un système à  $N$  électrons dans son état fondamental en présence d'un potentiel externe  $V_{ext}(r)$  peut-être déterminée uniquement par sa densité électronique  $\rho(r)$  et peut être écrite sous la forme:

$$E(\rho) = F(\rho) + \int \rho(r)V_{ext}(r)d^3r \quad (\text{I-6})$$

où

$$F[\rho] = T[\rho] + V_{e-e}[\rho] \quad (\text{I-7})$$

$F(\rho)$  est une fonction universelle de la densité électronique  $\rho$ ,  $T$  est l'énergie cinétique et  $V_{e-e}$  l'énergie d'interaction électron-électron.

Dans le second, Hohenberg et Kohn montrent que la vraie densité de l'état fondamental n'est que celle qui minimise l'énergie  $E(\rho)$  et toutes les autres propriétés sont également une fonctionnelle de cette densité.

$$E(\rho_0) = \min E(\rho) \quad (\text{I-8})$$

$\rho_0$  est la densité de l'état fondamental.

Malheureusement, la fonctionnelle  $F(\rho)$  n'est pas connue et les équations correspondantes ne peuvent pas être résolues.

### I-2-3-2 Les équations de Kohn et Sham

En 1965 Kohn et Sham (KS) [7] proposent une méthode pratique permettant d'utiliser la théorie de la fonctionnelle de la densité. Ces auteurs ont considéré l'équivalence entre un

système d'électrons en interaction dans un potentiel extérieur  $V(r)$  et un système d'électrons sans interaction dans un potentiel effectif  $V_{eff}$ . Par conséquent, la fonctionnelle de l'énergie peut être exprimée par l'expression suivante :

$$E[\rho(\vec{r})] = T_0[\rho(\vec{r})] + E_H[\rho(\vec{r})] + E_{xc}[\rho(\vec{r})] + \int V_{ext}(r)\rho(\vec{r})d^3r \quad (I-9)$$

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  $E_{xc}[\rho(\vec{r})]$ .

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

$$\left( -\frac{1}{2}\nabla^2 + V_{eff}(r) \right) \varphi_i(r) = \varepsilon_i \varphi_i(r) \quad (I-10)$$

où le potentiel effectif est défini par:

$$V_{eff}(r) = V_H[\rho(r)] + V_{ext}[\rho(r)] + V_{xc}[\rho(r)] \quad (I-11)$$

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

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

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

$$\rho(r) = \sum_{occup} \varphi_i^*(r) \varphi_i(r) \quad (I-12)$$

Pour résoudre le système d'équations (I-10) il faut donner une forme analytique à l'énergie d'échange et de corrélation  $E_{xc}$ .

### I-2-3-3 La fonctionnelle d'échange et de corrélation

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).

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

L'approximation de la densité locale (LDA) [8-11] consiste à traiter un système inhomogène, comme localement homogène (gaz uniforme d'électrons en interaction où  $\rho$  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).

Elle s'exprime en fonction de l'énergie d'échange et de corrélation par particule  $\varepsilon_{xc}$  :

$$E_{xc}^{LDA}[\rho] = \int \varepsilon_{xc}[\rho(r)]\rho(r)d^3r \quad (\text{I-13})$$

La LDA suppose que la fonctionnelle de  $\varepsilon_{xc}$  est purement locale. Cette énergie est divisée en:

$$\varepsilon_{xc}(\rho) = \varepsilon_x(\rho) + \varepsilon_c(\rho) \quad (\text{I-14})$$

où  $\varepsilon_x$  est l'énergie d'échange et  $\varepsilon_c$  est l'énergie de corrélation.

Il existe plusieurs formes pour le terme d'échange et de corrélation d'un gaz d'électrons homogène, entre autre celles de Kohn et Sham [7], Wigner [12], Ceperly et Alder [13], Perdew et Wang [14] Hedin et Lundqvist [15].

#### 1) Approximation de Ceperley et Alder

Dans cette approximation [13] l'énergie  $\varepsilon_x(\rho)$  est considérée comme étant l'énergie de Dirac :

$$\varepsilon_x(\rho) = -\frac{3}{4} \left( \frac{3}{\pi} \rho \right)^{1/3} \quad (\text{I-15})$$

ce qui donne :

$$V_x = \frac{1}{4\pi} (3\pi^2 \rho)^{1/3} \quad (\text{I-16})$$

L'énergie de corrélation  $\varepsilon_c(\rho)$  est paramétrisée par Perdew et Zunger [16] par un calcul de Monte Carlo.

Ainsi en posant :  $r_s = \left(\frac{3}{4\pi\rho}\right)^{1/3}$ , ou  $r_s$  est le paramètre de séparation interélectronique. On a :

$$V_c = 0.0311\ln(r_s) - 0.0583 + 0.0013r_s \ln(r_s) - 0.0084r_s \quad r_s < 1 \quad (\text{I-17})$$

$$V_c = -0.1423 \frac{1 + 1.2284\sqrt{r_s} + 0.4445r_s}{(1 + 1.0529\sqrt{r_s} + 0.3334)^2} \quad r_s \geq 1 \quad (\text{I-18})$$

## 2) Approximation de Hedin et Lunqvist

Cette approximation [15] est la plus utilisée, pour déterminer séparément les termes d'échange et de corrélation.

Le terme d'échange est donné par :

$$\varepsilon_x = -\frac{3e^2}{4\pi} (3\pi^2 \rho)^{1/3} = -\frac{3e^2}{4\pi\alpha r_s} \quad (\text{I-19})$$

où  $r_s$  est le paramètre d'un gaz d'électrons vérifiant la condition :

$$\frac{4\pi}{3} (r_s a_B)^3 = \frac{1}{\rho} \quad (\text{I-20})$$

Ainsi le terme du potentiel d'échange prend la forme suivante :

$$V_x(r_s) = \varepsilon_x(r_s) - \frac{r_s}{3} \frac{d\varepsilon_x(r_s)}{dr_s} = \frac{4}{3} \varepsilon_x(r_s) \quad (\text{I-21})$$

L'énergie de corrélation est exprimée par la relation:

$$\varepsilon_c(r_s) = -\frac{Ce^2}{2} \left[ (1+x^3) \log(1+1/x) + \frac{x}{2} - x^2 - \frac{1}{3} \right] \quad (\text{I-22})$$

où  $C = 0.045$  et  $x = \frac{r_s}{21}$

Et le potentiel de corrélation est donné par :

$$V_c(r_s) = \varepsilon_c(r_s) - \frac{r_s}{3} \frac{d\varepsilon_c(r_s)}{dr_s} = -\frac{Ce^2}{2} \log(1+1/x) \quad (\text{I-23})$$

### **b) L'approximation du gradient généralisé (GGA)**

L'approximation du gradient généralisé a été introduite pour améliorer la précision des résultats de la LDA.

Elle consiste à écrire l'énergie d'échange et de corrélation non seulement en fonction de la densité électronique  $\rho(r)$  mais aussi de son gradient  $|\nabla\rho(r)|$  pour prendre en compte le caractère non uniforme du gaz d'électrons.

Elle s'écrit comme suit :

$$E_{xc}^{GGA}(\rho) = \int f[\rho(r), \nabla\rho(r)] d^3r \quad (\text{I-24})$$

La GGA est donnée pour différentes paramétrisations parmi elles celle de Perdew et ses collaborateurs [17,18].

#### **I-2-3-4 Résolution des équations de Kohn et Sham**

Les méthodes basées sur la DFT sont classées suivant les représentations qui sont utilisées pour la densité, le potentiel et particulièrement les orbitales de Kohn et Sham. Le choix de la représentation est fait pour minimiser le coût de calcul en maintenant une précision suffisante.

Les orbitales de Kohn et Sham sont données par:

$$\varphi_i(r) = \sum C_{i\alpha} \phi_\alpha(r) \quad (\text{I-25})$$

où  $\phi_\alpha(r)$  sont les fonctions de base et les  $C_{i\alpha}$  sont les coefficients de l'expansion.

La résolution des équations de Kohn et Sham revient à déterminer les coefficients  $C_{i\alpha}$  pour les orbitales occupées qui minimisent l'énergie totale. Son application aux points de haute symétrie dans la première zone de Brillouin simplifie énormément le calcul. Elle se fait d'une manière itérative en utilisant un cycle d'itérations auto-cohérent (figure I-1). Ceci est réalisé en injectant la densité de charge initiale  $\rho_{in}$  pour diagonaliser l'équation séculaire :

$$(H - \varepsilon_i S) C_i = 0 \quad (\text{I-26})$$

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

Ensuite, la nouvelle densité de charge  $\rho_{out}$  est construite avec les vecteurs propres de cette équation séculaire en utilisant la densité de charge totale qui peut être obtenue par une sommation sur toutes les orbitales occupées (I-12).

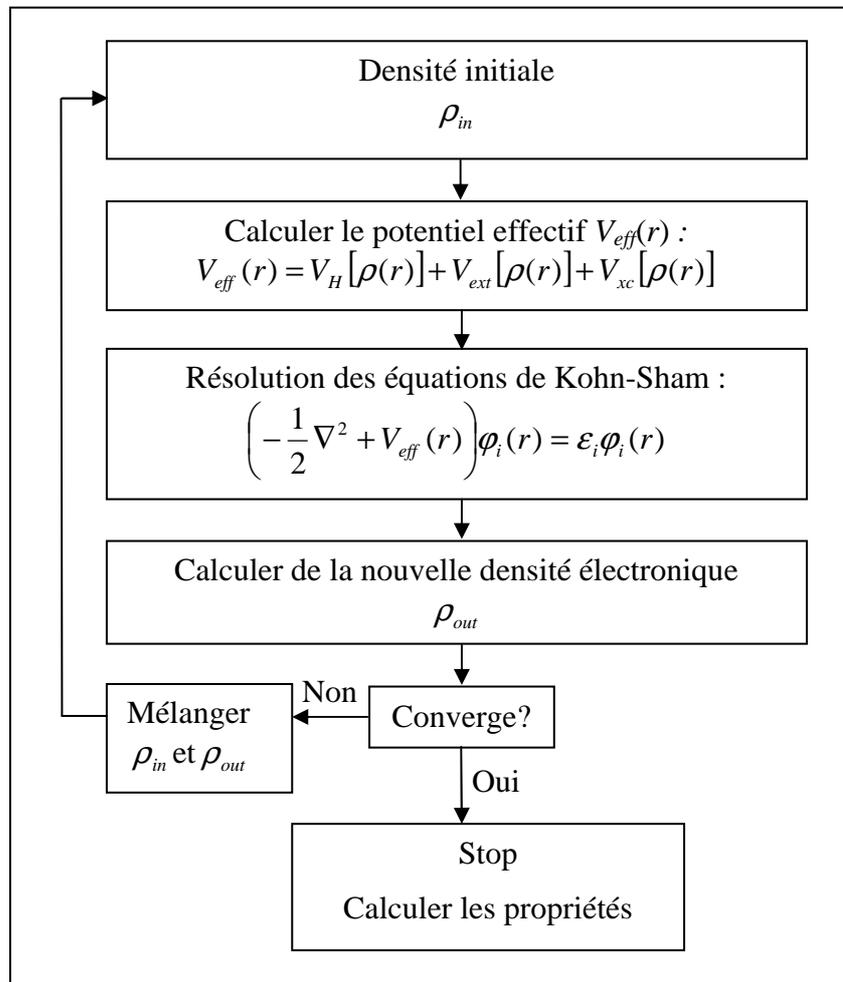
Si l'on n'obtient pas la convergence des calculs, on mélange les deux densités  $\rho_{in}$  et  $\rho_{out}$  de la manière suivante :

$$\rho_{in}^{i+1} = (1 - \alpha)\rho_{in}^i + \alpha\rho_{out}^i \quad (\text{I-27})$$

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

Pour la résolution des équations de Kohn-Sham plusieurs méthodes basées sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) sont utilisées :

- Les méthodes basées sur une combinaison linéaire d'orbitales atomiques (LCAO) [19,20] utilisables, par exemple, pour les bandes «d» des métaux de transition.
- Les méthodes dérivées des ondes planes orthogonalisées (OPW) [20,21] mieux adaptées, aux bandes de conduction de caractère « s-p » des métaux simples.
- Les méthodes cellulaires du type d'ondes planes augmentées (APW) [22] et la méthode de la fonction de Green de Korringa, Kohn et Rostoker (KKR) [23,24] applicables à une plus grande variété de matériaux.
- Les méthodes linéarisées mises au point par Andersen [25] : Ondes planes augmentées linéarisées (LAPW) et orbitales «Muffin-Tin» linéarisées (LMTO), permettent de gagner plusieurs ordres de grandeur dans les temps de calcul.



**Figure I-1** : Schéma de cycle auto-cohérent (SCF) pour la résolution des équations de Kohn-Sham.

**Références**

- [1] P. Hohenberg, W. Kohn: Phys. Rev. B 136, 864 (1969).
- [2] M. Born, J.R. Oppenheimer, ann. Phys .87. 457 (1927).
- [3] D.R. Hartree, Proc. Combridge Philos. Soc. 24, 89 (1928).
- [4] V. Fock, Z. Phys. 61, 126 (1930); 62, 795 (1930).
- [5] L.H. Thomas, Proc. Camb. Phil. Sos. 23, 542 (1927).
- [6] E.Z. Fermi, Phys. 48,73 (1928).
- [7] W. Kohn and L.J. Sham, Phys. Rev. 140, A1133 (1965).
- [8] K. Schwarz and P. Blaha : Lecture Notes in Chemistry 67,139 (1996).
- [9] J.C. Slater, Phys. Rev. 81, 385 (1951).
- [10] J. Callaway and N.H. March, Solid State Physics 38, 135 (1984).
- [11] R.M. Dreizler and J. da Provincia, Density Functional Methods in Physics (Plenum, New York) (1985).
- [12] E. Wigner, Phys. Rev. 46, 1001 (1934).
- [13] D.M. Ceperley and B. J. Alder, Phys. Rev. Lett. 45, 566 (1980).
- [14] J.P. Perdew and Y. Wang, Phys. Rev. B 45, 13244 (1992).
- [15] L. Hedin and B. Lundqvist, J. Phys. C 4, 2064 (1971).
- [16] J.P. Perdew and A. Zunger, Phys. Rev. B 23, 5048 (1981).
- [17] J.P. Perdew, J. A. Chevary, S. H. Vosko, K.A. Jackson, M.R. Pederson, D.J. Singh, and C. Fiolhais, Phys. Rev. B 46, 6671 (1992).
- [18] P. Perdew, S. Burke and M. Ernzerhof, Phys. Rev. Let.77, 3865 (1996).
- [19] F. Bloch, Z. Phys. 52, 555 (1928).
- [20] J.C. Slater, « Quantum Theory of Molecules and Solids », V2, Ch. 8 (1965).
- [21] C. Herring, Phys. Rev. 57, 1169 (1940).
- [22] J.C. Slater, Phys. Rev. 51, 846 (1937).
- [23] J. Koringa, Physica 13, 392 (1947).
- [24] F.S. Ham, B. Segall, Phys. Rev. 124, 1786 (1961).
- [25] O.K. Andersen, Phys. Rev. B 12, 3060 (1975).

## **CHAPITRE II**

# **LA METHODE DES ONDES PLANES AUGMENTEES LINEARISEES (FP-LAPW)**

## II-1 Introduction

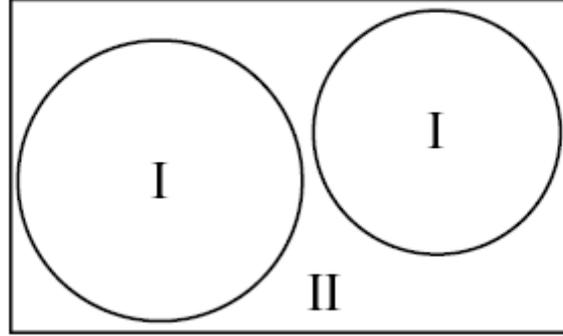
Il existe différentes méthodes de calculs de structures électroniques pour la résolution des équations de la DFT. Ces méthodes diffèrent par la forme utilisée du potentiel et par les fonctions d'onde prises comme base. La méthode des ondes planes augmentées linéarisées (FP-LAPW) est l'une des méthodes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

La méthode des ondes planes augmentées linéarisées (LAPW: linearized augmented plane wave), développée par Andersen [1], est fondamentalement une modification de la méthode des ondes planes augmentées (APW) développée par Slater, donc avant d'exposer le principe de LAPW, nous allons revoir les différents aspects de la méthode APW.

## II-2 La méthode des ondes planes augmentées (APW)

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

La méthode APW est basée sur l'approximation Muffin-Tin (MT) pour décrire le potentiel cristallin. Selon cette approximation la cellule unitaire est divisée en deux types de régions: des sphères appelées «Muffin-Tin» (I) qui ne se chevauchent pas et qui sont centrées sur chaque atome  $\alpha$  de rayon  $R_\alpha$  et régions interstitielles (II) (l'espace vide) (figure (II-1)). En conséquence, les fonctions d'onde du cristal sont développées dans des bases différentes selon la région considérée : solutions radiales multipliées par des harmoniques sphériques dans les sphères MT et ondes planes dans la région interstitielle.



**Figure II-1 :** Répartition de la maille unitaire en sphères MT (I) et en région interstitielle (II).

Ainsi la fonction d'onde est de la forme :

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

où  $A_{lm}$  et  $C_G$  sont les coefficients de développement,  $\Omega$  est le volume de la maille unitaire.

$U_l(r)$  est la solution radiale de l'équation de Schrödinger qui s'écrit sous la forme :

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

où  $E_l$  est l'énergie de linéarisation et  $V(r)$  la composante sphérique du potentiel dans la sphère.

Les fonctions radiales définies par l'équation (II-2) sont automatiquement orthogonales à n'importe quel état du même Hamiltonien qui disparaît aux limites de la sphère comme le montre l'équation suivante :

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

où  $U_1$  et  $U_2$  sont des solutions radiales pour les énergies  $E_1$  et  $E_2$ . Le recouvrement étant construit en utilisant l'équation (II-3) et en l'intégrant par partie.

Dans cette méthode, Slater a utilisé l'approximation muffin-tin pour la description du potentiel cristallin. Il a présenté les fonctions de base selon un choix particulier lié au

potentiel muffin-tin en montrant que les ondes planes sont les solutions de l'équation de Schrödinger lorsque le potentiel est constant. Tandis que les fonctions radiales sont les solutions dans le cas d'un potentiel sphérique.

Cette approximation est très bonne pour les matériaux dont la structure est cubique à faces centrées, et de moins en moins satisfaisante avec la diminution de symétrie du matériau.

Cependant, pour assurer la continuité aux limites des sphères dans la méthode APW, les  $A_{lm}$  ont été définis en termes des coefficients  $C_G$  des ondes planes existantes dans les régions interstitielles. Ces coefficients sont ainsi exprimés par l'expression suivante :

$$A_{lm} = \frac{4\pi^{l/2}}{\Omega^{1/2}U_l(R)} \sum_G C_G j_l(|K+g|R) Y_{lm}^*(K+G) \quad (\text{II-4})$$

$R$  est le rayon de la sphère, et l'origine est prise au centre de la sphère.

Donc les  $A_{lm}$  sont déterminés par les coefficients des ondes planes  $C_G$  et les paramètres de l'énergie  $E_l$ , sachant que ces derniers sont variationnels dans la méthode APW. Les fonctions individuelles qui sont représentées par l'indice  $G$  et qui consistent en des ondes planes dans la région interstitielle et en fonctions radiales dans les sphères sont appelées ondes planes augmentées (APW).

La méthode APW présente quelques difficultés liées à la fonction radiale du fait que les coefficients  $A_{lm}$  contiennent le terme  $U_l(R)$  au dénominateur. Il est possible de trouver des valeurs de l'énergie  $E_l$  à la surface de la sphère MT pour lesquelles la fonction  $U_l(R)$  s'annule, à ce moment les fonctions radiales et les ondes planes seront découplées. C'est le problème de l'asymptote.

Le manque de la liberté variationnelle due à la fixation de  $E_l$  conduit à ce que les bandes d'énergie ne peuvent pas être obtenues par une seule diagonalisation.

Ainsi et afin de surmonter ces problèmes, plusieurs modifications ont été apportées à la méthode APW, notamment celles proposées par Koelling [3] et Andersen [1].

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

### II-3-1 Principe de la méthode LAPW

Dans la méthode des ondes planes augmentées linéarisées (LAPW: Linearized Augmented Plane Wave), les fonctions de base à l'intérieur de la sphère Muffin-Tin (MT) sont une combinaison linéaire des fonctions radiales et leurs dérivées par rapport à l'énergie. Les fonctions sont définies comme dans la méthode APW (II-1), mais l'énergie  $E_l$  est fixe et les fonctions doivent satisfaire la condition suivante :

$$\phi(r) = \begin{cases} \sum_{lm} [A_{lm} U_l(r) + B_{lm} \dot{U}_l(r)] Y_{lm}(r) & r \in I \\ \frac{1}{\Omega^{\frac{1}{2}}} \sum_G C_G e^{i(G+K)r} & r \in II \end{cases} \quad (\text{II-5})$$

Les fonctions radiales satisfont l'équation :

$$\frac{1}{r^2} \frac{d}{dr} \left[ r^2 \frac{dU_l}{dr} \right] + \left[ \varepsilon - \frac{l(l+1)}{r^2} - V(r) \right] U_l(\varepsilon, r) = 0 \quad (\text{II-6})$$

Tandis que leurs dérivées satisfont l'équation suivante :

$$\left\{ -\frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} + V(r) - E_l \right\} r \dot{U}_l(r) = r U_l(r) \quad (\text{II-7})$$

Les coefficients  $B_{lm}$  correspondent à la fonction  $\dot{U}_l$ , ils sont de la même nature que  $A_{lm}$ .

Les fonctions LAPW sont des ondes planes uniquement dans les zones interstitielles comme dans la méthode APW. A l'intérieur des sphères, les fonctions LAPW sont mieux adaptées que les fonctions APW. En effet, si  $E_l$  diffère un peu de l'énergie de bande  $E$ , une combinaison linéaire reproduira mieux la fonction radiale que les fonctions APW constituées d'une seule fonction radiale. Par conséquent, la fonction  $U_l$  peut être développée en fonction de sa dérivée  $\dot{U}_l$  et de l'énergie  $E_l$ .

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

où :  $O((\varepsilon - E_l)^2)$  représente l'erreur quadratique énergétique.

Avec cette procédure la précision est moins bonne que celle de la méthode APW. Les erreurs introduites dans le calcul de la fonction d'onde et de l'énergie, sont de l'ordre  $(\varepsilon - E_l)^2$ ,  $(\varepsilon - E_l)^4$  respectivement.

Les fonctions LAPW forment une bonne base qui permet, avec un seul  $E_l$ , d'obtenir toutes les bandes de valence dans une grande région d'énergie. Lorsque cela n'est pas possible, on peut généralement diviser en deux parties la fenêtre énergétique, ce qui est une grande simplification par rapport à la méthode APW. En général, si  $U_l$  est égale à zéro à la surface de la sphère, sa dérivée  $\dot{U}_l$  sera différente de zéro. Par conséquent, le problème de la continuité à la surface de la sphère MT ne se posera pas dans la méthode LAPW.

### II-3-2 Les énergies de linéarisation ( $E_l$ )

Pour de meilleurs résultats, il faut que le choix du paramètre d'énergie  $E_l$  soit au centre de la bande du spectre d'énergie, car comme on a déjà vu, les erreurs trouvées dans la fonction d'onde ainsi dans les bandes d'énergie sont de l'ordre de  $(\varepsilon - E_l)^2$  et  $(\varepsilon - E_l)^4$  respectivement. On constate rapidement que si le paramètre  $E_l$  est égal à la valeur  $\varepsilon$  nous nous trouvons dans la méthode des ondes planes augmentées (APW).

Le calcul de l'énergie totale d'un système pour plusieurs valeurs du paramètre d'énergie  $E_l$ , et le classement de ces valeurs en ordre décroissant permettent d'optimiser le choix de notre paramètre  $E_l$ , en choisissant la valeur de l'énergie la plus basse.

La condition d'orthogonalité des fonctions augmentées  $[U(r)Y_{lm}(r)]$  et  $[\dot{U}(r)Y_{lm}(r)]$  aux états du cœur n'est pas satisfaite lorsque ces états n'ont pas le même moment angulaire  $l$ , donc la méthode des ondes planes augmentées linéarisées (LAPW) est très liée au choix de  $E_l$ .

Le chevauchement entre les états du cœur et les bases LAPW engendre la naissance des faux états du cœur, c'est ce qu'on appelle les bandes fantômes. Si le paramètre d'énergie est égal à l'énergie de l'état du cœur, ce problème sera résolu.

### II-3-3 Détermination des fonctions de base

La méthode FP-LAPW utilise comme base des fonctions radiales à l'intérieur des sphères MT et leurs dérivées avec un paramètre d'énergie  $E_l$  et des ondes planes dans la région interstitielle. La construction des fonctions de base de cette méthode se fait en deux étapes essentielles :

- 1- La détermination des fonctions radiales  $U_{lm}(r)$  et  $\dot{U}_{lm}(r)$ .
- 2- La détermination des coefficients  $A_{lm}$  et  $B_{lm}$ .

Il y a deux types de fonctions radiales, les fonctions radiales non relativistes et les fonctions radiales relativistes.

#### III-3-3-1 Les fonctions radiales non relativistes

Les fonctions radiales non relativistes sont les solutions de l'équation radiale de Schrödinger avec un potentiel sphérique à l'énergie linéaire  $E_l$ . On a :

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

où  $V(r)$  est la partie radiale du potentiel dans la sphère muffin-tin pour  $l = 0$ . En appliquant la condition aux limites  $rU_l(0) = 0$ , la dérivée de l'équation (II-9) par rapport à l'énergie  $E_l$  est :

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

Il est nécessaire que les solutions radiales soient normalisées à l'intérieur des sphères muffin-tin :

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

$U_l$  est une solution de l'équation inhomogène (II-10) de la forme :

$$h_l \dot{U}_l - E_l U_l = U_l \quad (\text{II-12})$$

L'orthogonalisation de  $U_l(r)$  et de  $\dot{U}_l(r)$  nous donne :

$$\int_0^{R_{\alpha}} r^2 U_l(r) \dot{U}_l(r) dr = 0 \quad (\text{II-13})$$

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

$$N_l = \int_0^{R_{\alpha}} [r \dot{U}_l(r)]^2 dr = 1 \quad (\text{II-14})$$

Cette condition de normalisation peut être remplacée par l'équation suivante :

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

avec

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

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

Cette équation sert à déterminer les fonctions  $U_l(r)$  et  $\dot{U}_l(r)$  numériquement et la fonction  $U_l$  peut être développée sous la forme :

$$U_l(E + \delta) = U_l(E) + \delta \dot{U}_l(E) + \dots \quad (\text{II-16})$$

avec ce choix, la norme de  $\dot{U}_l$  qui est  $\|\dot{U}_l\|$ , permet une indication sur l'intervalle où la linéarisation de l'énergie sera une bonne et raisonnable approximation. Les erreurs de linéarisation sont acceptables pour la plupart des grandeurs lorsque la condition  $\|\dot{U}_l\| |E_l - \varepsilon| \leq 1$  est vérifiée, où  $E_l$  est le paramètre d'énergie et  $\varepsilon$  l'énergie des bandes.

Dans le cas contraire, on adopte d'autres options à savoir :

- a) Diviser l'intervalle d'énergie en fenêtres, et on les traite séparément.
- b) Utiliser un développement des orbitales locales (la méthode quadratique).
- c) Réduire la taille de la sphère, c'est à dire, réduire la norme  $\dot{U}_l(r)$ .

### III-3-3-2 Les fonctions radiales relativistes

Dans la méthode FP-LAPW les effets relativistes sont pris en compte à l'intérieur de la sphère muffin-tin et sont négligés dans la région interstitielle [4], puisque les corrections relativistes sont importantes uniquement lorsque la vitesse de l'électron est du même ordre de grandeur que la vitesse de la lumière, et dans la région interstitielle la vitesse de l'électron est

limitée par le cut-off dans l'espace  $k$ . Donc les modifications sont introduites seulement dans les sphères muffin-tin, et par conséquent les fonctions radiales sont les composantes de l'Hamiltonien correspondant.

La modification relativiste consiste à remplacer les équations (II-10) et (II-11) par les équations de Dirac et leurs dérivées par rapport à l'énergie.

La solution de l'équation de Dirac est écrite comme suit:

$$\phi_{k\mu} = \begin{bmatrix} g_k \chi_{k\mu} \\ -if_k \sigma_r \chi_{k\mu} \end{bmatrix} \quad (\text{II-17})$$

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

Les fonctions  $g_k$  et  $f_k$  doivent satisfaire les équations radiales suivantes :

$$\frac{df_k}{dr} \equiv f'_k = \frac{1}{c}(V - E)g_k + \left(\frac{k-1}{r}\right)f_k \quad (\text{II-18})$$

$$\frac{dg_k}{dr} \equiv g'_k = -\frac{(k+1)}{r}g_k + 2Mc f_k \quad (\text{II-19})$$

où  $c$  est la vitesse de la lumière et :

$$M = m + \frac{1}{2c^2}(E - V) \quad (\text{II-20})$$

Koelling et Harmon [5] ont utilisé une nouvelle fonction :

$$\phi_k = \frac{1}{2Mc} g'_k \quad (\text{II-21})$$

A l'énergie  $E$ , en négligeant le terme spin-orbite, la solution est réécrite avec les nombres quantiques habituels  $l$  et  $m$  comme:

$$\phi_{lms} = \begin{bmatrix} g_l Y_{lm} \chi_s \\ \frac{i}{2Mc} \sigma_r \left( -g'_l + \frac{1}{r} g_l \sigma \cdot L \right) Y_{lm} \chi_s \end{bmatrix} \quad (\text{II-22})$$

où  $\chi_s$  est la composante spin-orbite non relativiste. En posant  $P_l = r g_l$  et  $Q_l = r c \phi_l$ , les équations scalaires relativistes deviennent:

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

et

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

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

$$\lim_{r \rightarrow 0} \frac{Q}{P} = c \frac{[l(l+1) + 1 - (2Z/c)^2]^{1/2} - 1}{(2Z/c)} \quad (\text{II-25})$$

Le terme de l'interaction spin-orbite  $-\left(\frac{V'}{4M^2c^2}\right)(k+1)P$  doit être ajouté à l'équation (II-24). La dérivée par rapport à l'énergie donne des équations semblables à celles du cas non relativiste :

$$\dot{P}'_l = 2(\dot{M}Q_l + M\dot{Q}_l) + \frac{1}{r}\dot{P}_l \quad (\text{II-26})$$

$$\dot{Q}'_l = -\frac{1}{r}\dot{Q}_l + \left[\frac{l(l+1)}{2Mr^2} + (V - E_l)\right]\dot{P}_l - \left[\frac{l(l+1)\dot{M}}{2M^2r^2} + 1\right]P_l \quad (\text{II-27})$$

Les composantes  $g_l$  et  $f_l$  peuvent être déterminées en utilisant les définitions de  $P_l$ ,  $Q_l$ , et  $\phi_l$ . Ces deux composantes sont utilisées dans la construction de la densité de charge ou dans l'évaluation des éléments de matrice. Donc la quantité qui remplace  $U^2$  dans l'équation (II-11), est  $g^2 + f^2$ .

### III-3-3 Détermination des coefficients $A_{lm}$ et $B_{lm}$

Les fonctions de base de la méthode LAPW sont construites de façon qu'elles soient continues aux limites des sphères muffin-tin ainsi que leurs dérivées premières. Ceci permet de déterminer les coefficients  $A_{lm}$  et  $B_{lm}$  pour chaque onde plane et atome. Pour atteindre ce but, on utilise :

- La valeur et la dérivée radiale de la décomposition du moment angulaire des ondes planes.
- La valeur et la dérivée radiale des fonctions  $U_l$  et  $\dot{U}_l$  à la limite de la sphère ( $r=R_a$ ).

Les fonctions de base s'écrivent sous la forme :

- Dans la région interstitielle :

$$\phi(k_n) = \frac{1}{\sqrt{\Omega}} \exp(ik_n \cdot r) \quad (\text{II-28})$$

où  $\Omega$  est le volume de la cellule élémentaire,  $k$  est le vecteur d'onde et  $K_n$  est un vecteur du réseau réciproque. avec :  $k_n = k + K_n$ .

- Dans la région sphérique :

$$\phi(k_n) = \sum_{lm} [A_{lm} U_l(E_l) + B_{lm} \dot{U}_l(E_l)] Y_{lm}(r) \quad (\text{II-29})$$

La condition aux limites à la surface de la sphère muffin-tin permet d'utiliser un développement en ondes planes de Rayleigh.

$$\phi(k_n, R_\alpha) = \frac{4\pi}{\sqrt{\Omega}} \sum_{lm} i^l j(K_n, R_\alpha) Y_{lm}^*(K_n) Y_{lm}(R_\alpha) \quad (\text{II-30})$$

En tenant compte de la continuité du moment angulaire, on obtient :

$$A_{lm}(k_n) = \frac{4\pi}{\sqrt{\Omega}} R_\alpha^{2-l} Y_{lm}^*(k_n) \cdot a_l(k_n) \quad (\text{II-31})$$

où

$$a_l(k_n) = \frac{\dot{U} \left( \frac{d}{dr} \right) j_l(k_n R_\alpha) - \left( \frac{d\dot{U}_l}{dr} \right) j_l(k_n R_\alpha)}{R_\alpha^2 \left[ \left( \frac{dU_l}{dr} \right) \dot{U}_l - U_l \left( \frac{d\dot{U}_l}{dr} \right) \right]} \quad (\text{II-32})$$

et

$$B_{lm}(k_n) = \frac{4\pi}{\sqrt{\Omega}} R_\alpha^{2-l} Y_{lm}^*(k_n) \cdot b_l(k_n) \quad (\text{II-33})$$

où

$$b_l(k_n) = \frac{\left( \frac{dU_l}{dr} \right) j_l(k_n R_\alpha) - U_l \left( \frac{d}{dr} \right) j_l(k_n R_\alpha)}{R_\alpha^2 \left[ \left( \frac{dU_l}{dr} \right) \dot{U}_l - U_l \left( \frac{d\dot{U}_l}{dr} \right) \right]} \quad (\text{II-34})$$

et compte tenu de l'équation (II-15), les équations (II-31, II-32, II-33 et II-34) deviennent :

$$A_{lm}(k_n) = \frac{4\pi}{\sqrt{\Omega}} R_\alpha^{2-l} Y_{lm}^*(k_n) \cdot a_l(k_n) \quad (\text{II-35})$$

$$a_l(k_n) = \left[ \dot{U}_l j'_l(n) - \dot{U}'_l j_l(n) \right] \quad (\text{II-36})$$

$$B_{lm}(k_n) = \frac{4\pi}{\sqrt{\Omega}} R_\alpha^{2-l} Y_{lm}^*(k_n) \cdot b_l(k_n) \quad (\text{II-37})$$

$$b_l(k_n) = \left[ U'_l j_l(n) - U_l j'_l(n) \right] \quad (\text{II-38})$$

où  $j_l(k_n, R_\alpha)$  est remplacé par  $j_l(n)$ .

Contrairement au formalisme de la méthode APW standard, où l'énergie  $E_l$  est constante, la méthode LAPW a permis de choisir des valeurs différentes du paramètre  $E_l$  suivant la valeur du moment angulaire, elle a ainsi éliminé le problème de l'asymptote qui apparaît dans la méthode APW.

#### II-4 Représentation de la densité de charge et du potentiel

Dans la méthode des ondes planes augmentées linéarisées à potentiel total (Full Potential Linearized Augmented Plane Waves : FP-LAPW) aucune approximation n'est faite pour la forme du potentiel ni de la densité de charge. Ils sont plutôt développés en harmoniques de réseau à l'intérieur de chaque sphère atomique, et en séries de Fourier dans les régions interstitielles [6]. Dans la méthode LAPW, le potentiel est à tous électrons (Full-Potential).

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

$$V(r) = \begin{cases} \sum_{lm} V_{lm}(r) Y_{lm}(r) & r \in I \\ \sum_k V_k e^{ikr} & r \in II \end{cases} \quad (\text{II-39})$$

Afin de simplifier la construction de la densité de charge et réduire la matrice de l'Hamiltonien ainsi le temps de calcul, l'utilisation des symétries du réseau est nécessaire.

Les symétries utilisées sont :

- La densité à l'intérieur de la sphère possède la symétrie du site.
- La densité à l'extérieur, c.à.d, la région interstitielle possède la symétrie du groupe d'espace.
- La densité est une quantité réelle.
- La densité est identique à l'intérieur des atomes équivalents (atomes reliés par l'opération de symétrie).

L'utilisation des symétries adaptées est nécessaire. Donc, on utilise des étoiles dans la région interstitielle et les harmoniques du réseau à l'intérieur des sphères.

### II-4-1 La construction des étoiles (Stars)

L'ensemble des vecteurs non équivalents forme ce qu'on appelle l'étoile (Star). La définition des étoiles  $\phi_s$  [7], est donnée par :

$$\phi_s = \frac{1}{N_{op}} \sum_R e^{iRG(r-t_r)} = \frac{1}{m_s} \sum_m \varphi_m e^{iR_m Gr} \quad (\text{II-40})$$

où

$R$  : sont les composants de rotation des opérations du groupe spatial.

$N_{op}$  : est le nombre des opérateurs du groupe d'espace.

$m_s$  : est le nombre des ondes planes dans l'étoile.

$\varphi_m$  : est le facteur de phase qui assure la symétrie totale du réseau pour chaque étoile.

Il est important de noter que :

- Les réseaux de haute symétrie possèdent plus d'étoiles que d'ondes planes.
- Toutes les composantes des étoiles ont le même  $G$ , par contre toutes les ondes planes ayant le même  $G$  ne font pas partie forcément de la même étoile.

La condition d'orthogonalité des étoiles est présentée sous la forme suivante :

$$\frac{1}{\Omega} \int \phi_s^* \phi_s d^3 r = \frac{1}{m_s} \delta_{ss'} \quad (\text{II-41})$$

où  $\Omega$  est le volume de la maille unitaire.

La boîte qui contient toutes les ondes planes jusqu'à la limite  $G_{\max}$ , est construite dans le réseau réciproque.

L'utilisation des opérateurs du groupe d'espace, permet la construction des facteurs de phase :

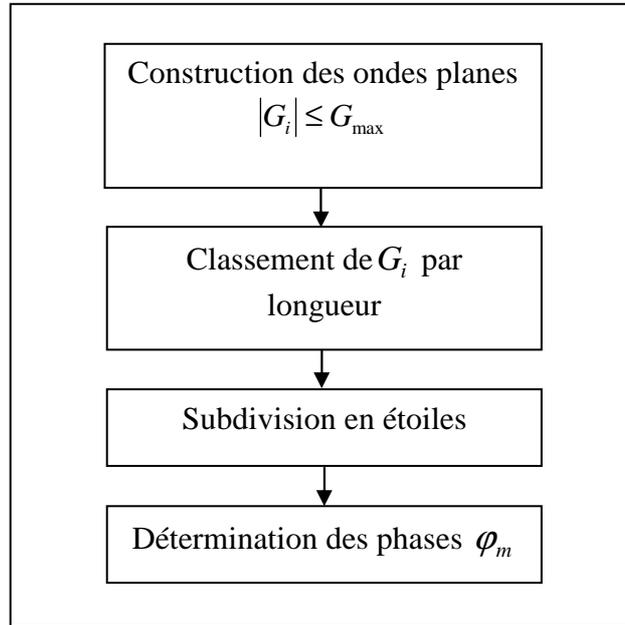
$$\left\{ \begin{matrix} R \\ t \end{matrix} \right\} r = Rr + t \quad (\text{II-42})$$

et de l'équation (II-40) on obtient :

$$\varphi_m = \frac{m_s}{N_{op}} \sum_{R \in m} e^{-iRGt} \quad (\text{II-43})$$

où la somme est sur les opérations du groupe d'espace qui transforme  $G$  en  $RG$ .

La construction des étoiles est représentée sur la figure II-2.



**Figure II-2** : Construction des étoiles.

#### II-4-2 La construction des harmoniques du réseau

Les harmoniques du réseau  $K_{v,\alpha}$  sont de symétrie sphérique, elles sont utilisées à l'intérieur des sphères. Cependant, les harmoniques du réseau sont référencées au centre de la sphère traitée du fait qu'elles sont construites en utilisant la symétrie des sites. Elles sont données par :

$$K_{v,\alpha}(r - R_\alpha) = \sum_m C_{v,m}^\alpha Y_{lm}(r - R_\alpha) \quad (\text{II-44})$$

$R_\alpha$  : est la position du centre de l'atome  $\alpha$ .

Il faut que les harmoniques du réseau soient réelles et invariantes sous les opérations de rotation correspondantes au site considéré, afin de déterminer les coefficients  $C_{v,m}^\alpha$ , en plus il faut qu'elles soient orthogonales.

Les  $K_v$  sont construites à partir de la matrice de rotation suivante :

$$D(R) = (-1)^{lp} D(\alpha, \beta, \gamma) \quad (\text{II-45})$$

$\alpha$ ,  $\beta$  et  $\gamma$  sont les angles d'Euler.

$p$  : est le déterminant de  $R$  qui peut prendre une des deux valeurs  $\pm 1$ .

L'harmonique du réseau ( $l=0$ ) est toujours présente, et elle a un seul coefficient. Si la densité de charge et le potentiel sont presque sphériques à l'intérieur de la sphère, et les composantes ( $l \neq 0$ ) sont négligées, à ce moment, la composante sphérique peut être calculée séparément.

Les éléments de la matrice  $D(\alpha, \beta, \gamma)$  sont donnés par :

$$D_{mm'}(\alpha, \beta, \gamma) = e^{-im\alpha} d_{mm'}(\beta) e^{-im'\gamma} \quad (\text{II-46})$$

avec :

$$d_{mm'}(\beta) = \sum_t (-1)^t \frac{[(l+m)!(l-m)!(l+m')!(l-m')!]^{\frac{1}{2}}}{(l+m-t)!(l-m'-t)!t!(t+m'-m)!} \times \left(\cos \frac{\beta}{2}\right)^{2l+m-m'-2t} \left(\sin \frac{\beta}{2}\right)^{2t+m'-m} \quad (\text{I-47})$$

Les harmoniques du réseau sont obtenues par l'application de toutes les opérations de rotation aux harmoniques sphériques réelles et par la sommation sur les opérations  $R$  de la symétrie du site.

$$C_m^M = \begin{cases} \left[ \sum_R [D_{mM}(R) + (-1)^M D_{m-M}(R)] \right] & M \geq 0 \\ \left[ \sum_R i [D_{m-M}(R) - (-1)^M D_{mM}(R)] \right] & M < 0 \end{cases} \quad (\text{II-48})$$

Les  $C_m^M$  sont les coefficients de Gramm-Schmidt orthogonalisés, et ceux qui ont une norme nulle sont écartés, et les coefficients restants sont exactement les  $C_\nu$  recherchés, où  $\nu$  est juste un indice de classement séquentiel.

Les densités de charge sphériques sont développées en harmoniques de réseau dans une maille radiale  $r_i$  qui est la même que celle des fonctions d'ondes. Une présentation précise nécessite un nombre suffisant d'harmoniques sphériques et une maille radiale suffisamment dense. Pratiquement on utilise la maille logarithmique.

$$r_{i+1} = r_i e^{\delta_x} \quad (\text{II-49})$$

avec le dernier point de maille  $r_{im} = R_\alpha$ .

L'utilisation de cette maille logarithmique est particulièrement pratique pour l'intégration et les solutions numériques des équations différentielles.

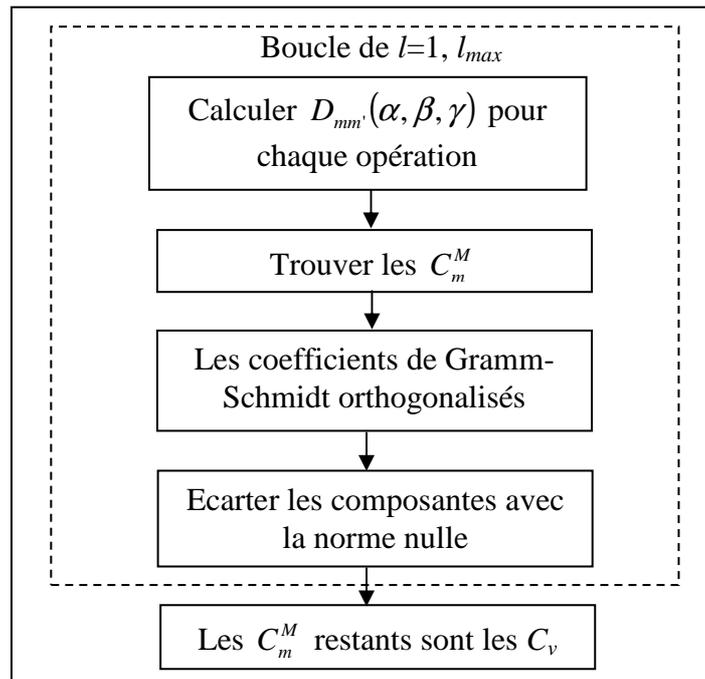


Figure II-3 : La construction des harmoniques du réseau.

## II-5 Détermination des potentiels

Kohn et Sham ont utilisé un potentiel composé d'un terme d'échange et de corrélation, et un autre coulombien  $V_c(r)$ .

### II-5-1 Le potentiel coulombien

Le potentiel coulombien  $V_c(r)$  est la somme du potentiel de Hartree et du potentiel nucléaire. Ce potentiel est déterminé par l'équation de poisson à partir de la densité de charge comme suit :

$$\nabla^2 V_c(r) = 4\pi\rho(r) \quad (\text{II-50})$$

La résolution de cette équation se fait avec la méthode dite de la Pseudo-charge proposée par Hamann [8] et Weinert [9] (la procédure est illustrée sur la figure II-4), basée sur deux observations :

- La densité de charge est continue, elle varie lentement dans la région interstitielle par contre sa variation est rapide dans la région sphérique.
- Le potentiel coulombien dans la région interstitielle dépend à la fois de la charge interstitielle et du multi-pôle de la charge à l'intérieur de la sphère.

L'intégration de l'équation de Poisson se fait dans l'espace réciproque et la densité de charge dans la région interstitielle est développée en série de Fourier.

$$\rho(r) = \sum_G \rho(G) e^{iGr} \quad (\text{II-51})$$

Les ondes planes  $e^{iGr}$  sont exprimées en termes de fonctions de Bessel  $j_l$ .

$$\int_0^R r^{l+2} j_l(Gr) dr = \begin{cases} \frac{R^{l+3} j_l(Gr)}{Gr} & G \neq 0 \\ \frac{R^3}{3} \delta_{l,0} & G = 0 \end{cases} \quad (\text{II-52})$$

$$e^{iGr} = 4\pi e^{iGr_\alpha} \sum_{lm} i^l j_l(|G||r - r_\alpha|) Y_{lm}^*(G) Y_{lm}(r - r_\alpha) \quad (\text{II-53})$$

où  $r$  est la coordonnée radiale,  $r_\alpha$  la position de la sphère  $\alpha$  de rayon  $R_\alpha$ .

$$V_c(G) = \frac{4\pi\rho(G)}{G^2} \quad (\text{II-54})$$

Le potentiel interstitiel  $V_{pw}$  est donné par :

$$V_{pw} = \sum_{lm} V_{lm}^{pw}(r) Y_{lm}(r) = \sum_v V_v^{pw}(r) K_v(r) \quad (\text{II-55})$$

Soit :

$$K_v(r) = \sum_m C_{vm} Y_{lm}(r) \quad (\text{II-56})$$

$K_v(r)$  sont les harmoniques sphériques symétriques (les harmoniques du réseau).

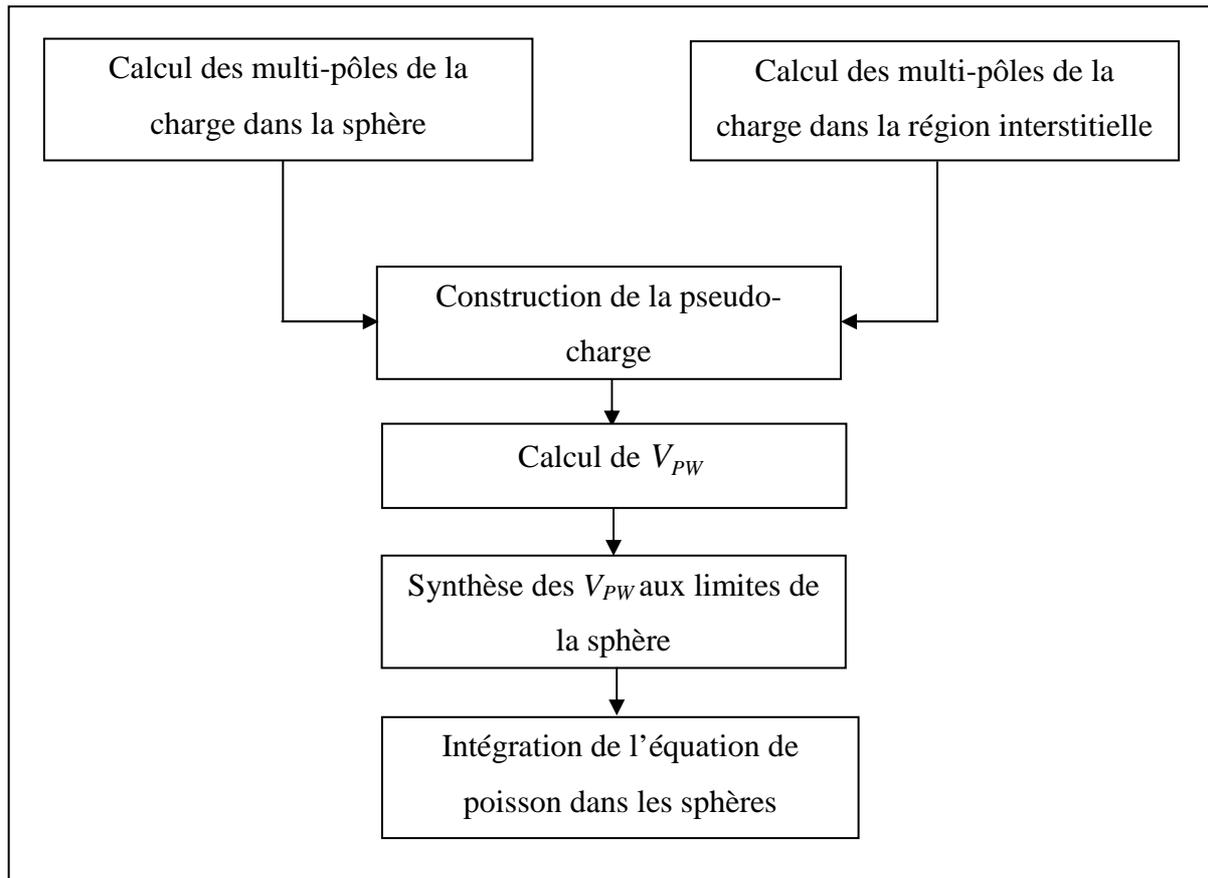
Donc :

$$V_v^{pw}(r) = \sum_{lm} C_{vm} V_{lm}^{pw}(r) \quad (\text{II-57})$$

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

$$V_r(r) = V_{lm}^{pw}(r) \left[ \frac{r}{R} \right]^l + \frac{4\pi}{2l+1} \left\{ \frac{1}{r^{l+1}} \int_0^r dr' r'^{l+2} \rho_v(r') + r^l \int_r^R dr' r'^{l-1} \rho_v(r') - \frac{r^l}{R^{2l+1}} \int_0^{Rr} dr' r'^{l+2} \rho_v(r') \right\} \quad (\text{II-58})$$

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



**Figure II-4 :** La résolution de l'équation de poisson par la méthode de la pseudo-charge.

### II-5-2 Le potentiel d'échange et de corrélation

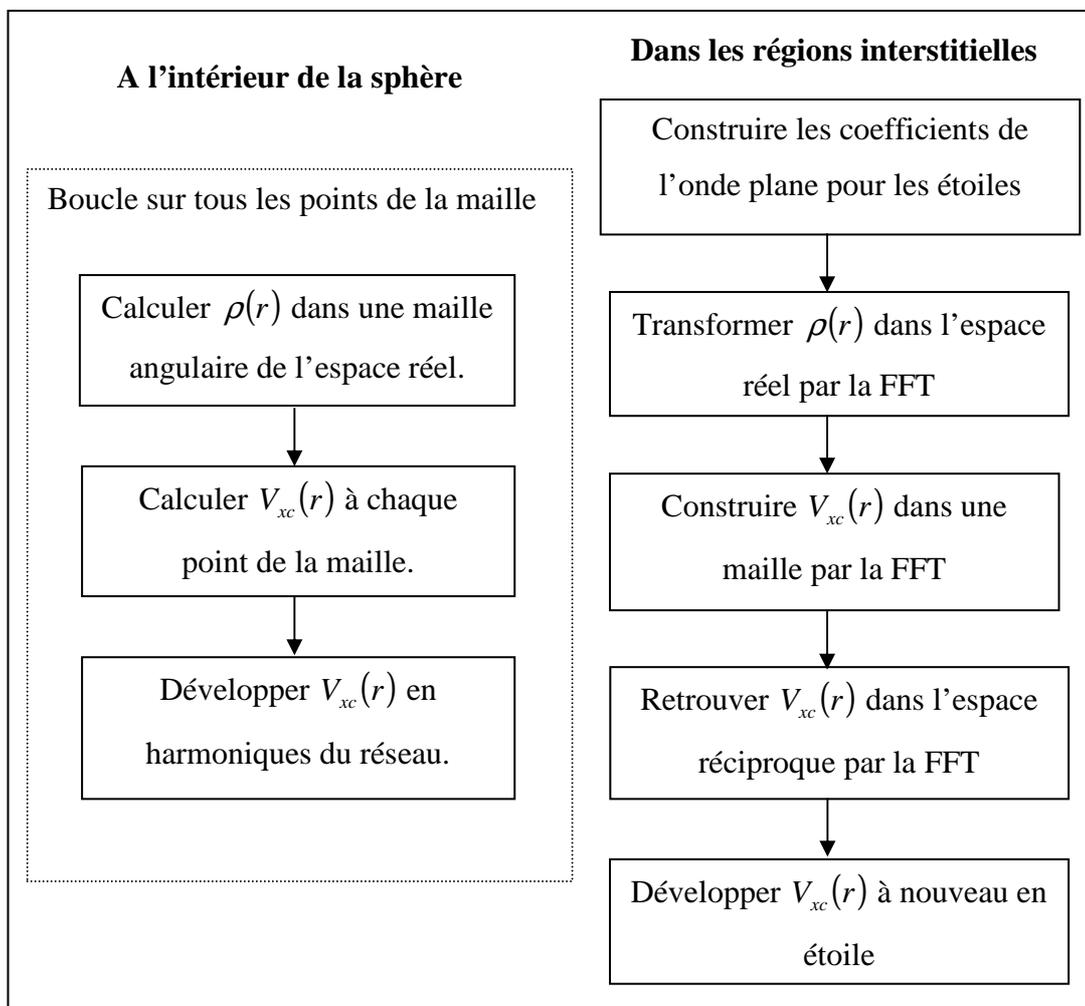
Le potentiel d'échange et de corrélation traité par l'approximation de la densité locale (LDA) ou l'approximation du gradient généralisé (GGA) est non linéaire, de ce fait, il doit être calculé dans l'espace réel ou il est linéaire et diagonal. Le problème donc consiste à transformer la densité de charge dans l'espace réel, ce qui permet le calcul de  $V_{eff}$  qui contient le potentiel d'échange et de corrélation  $V_{xc}$ , puis on le transforme à nouveau dans la représentation LAPW (la procédure est illustrée sur la figure (II-5)).

La procédure qui doit être appliquée dans la région interstitielle consiste à utiliser la transformée de Fourier [10,11] pour obtenir directement la charge interstitielle dans l'espace réel.

Les coefficients des ondes planes sont construits à partir de la représentation en étoile de la charge interstitielle. Ensuite une transformation de Fourier rapide *FFT* est utilisée pour

transformer ces valeurs dans la grille de l'espace réel. Le potentiel d'échange et de corrélation  $V_{xc}$  est calculé à chaque point de la maille. La transformée de Fourier rapide est utilisée par la suite pour transformer  $V_{xc}$  en une représentation d'ondes planes, pour laquelle les coefficients des étoiles sont obtenus.

Une procédure similaire est utilisée à l'intérieur de la sphère, sauf que les transformations sont différentes à cause des différentes représentations de  $\rho$ . Puisque la variation radiale est déjà sur la maille de l'espace réel et les transformations ne sont pas nécessaires pour ces coordonnées, alors le potentiel d'échange et de corrélation  $V_{xc}$  peut être calculé séparément pour chaque valeur de la grille radiale. Ainsi, les transformations sont intervenues entre la représentation en harmoniques du réseau et la maille de l'espace réel.



**Figure II-5 :** Calcul du potentiel d'échange et de corrélation.

## II-6 Les équations variationnelles (synthèse de l'hamiltonien et des matrices de chevauchement)

Dans la méthode LAPW la résolution des équations de Khon-Sham se fait par la méthode variationnelle [12] en utilisant la solution générale :

$$\psi = \sum_G C_G \phi_G(k_G) \quad (\text{II-59})$$

Les éléments de matrices  $S_{GG'}$  et  $H_{GG'}$  de l'équation séculaire :

$$H_{GG'} = ES_{GG'} \quad (\text{II-60})$$

sont donné par :

$$S_{GG'} = \langle \phi_G | \phi_{G'} \rangle \quad (\text{II-61})$$

$$H_{GG'} = \langle \phi_G^* | H | \phi_{G'} \rangle \quad (\text{II-62})$$

Ils sont décomposés en composés interstitiels et sphériques, le dernier est en plus décomposé en termes sphériques, énergie cinétique plus la partie  $l = 0$  du potentiel, et non sphériques dans le cas de l'Hamiltonien.

$$S_{GG'} = \frac{1}{\Omega} \int_{\Omega} d^3r e^{i(G'-G)r} \Theta(r) + \sum_{\alpha} S_{\alpha}(G, G') \quad (\text{II-63})$$

et

$$H_{GG'} = \frac{1}{\Omega} \int_{\Omega} d^3r \Theta(r) e^{-i(G+k)r} [T + V_{pw}] e^{i(G'+k)r} + \sum_{\alpha} [H_{\alpha}(G, G') + V_{\alpha}^{NS}(G, G')] \quad (\text{II-64})$$

$T$  est l'énergie cinétique.

Les  $S_{\alpha}(G, G')$  sont les contributions au chevauchement de la sphère  $\alpha$ .

$H_{\alpha}(G, G')$  sont les contributions à l'Hamiltonien.

$V_{\alpha}^{NS}(G, G')$  sont les contributions pour le potentiel  $l \neq 0$ .

et  $\Theta(r)$  est une fonction de pas définie comme étant nulle à l'intérieur de n'importe quelle sphère et égale à l'unité dans l'interstitiel.

## II-7 Amélioration de la méthode FP-LAPW

### II-7-1 La méthode LAPW avec les orbitales locales (LAPW+LO)

Les états de valence sont situés à l'extérieur de la sphère muffin-tin et participent à la liaison chimique. Par contre, les états de cœur sont complètement enfermés à l'intérieur de la sphère muffin-tin. Ils sont caractérisés par le fait qu'ils ne participent pas directement dans la liaison chimique. Mais à cause des hybridations électroniques, certains états appelés « semi-cœur » sont des états intermédiaires entre l'état de valence et l'état de cœur participent à la liaison mais avec une faible contribution.

La méthode FP-LAPW donne généralement des énergies de bande précises au voisinage des énergies de linéarisation  $E_l$  [1] et dans la plupart des matériaux, il suffit de choisir ces énergies au voisinage du centre des bandes. Afin d'améliorer la linéarisation et rendre possible le traitement des états de valence et de semi-cœur dans une seule fenêtre d'énergie, des orbitales dites locales (LO) sont ajoutées dans la base LAPW [13], et se composent d'une combinaison linéaire de deux fonctions radiales correspondant à deux énergies différentes et de la dérivée par rapport à l'énergie de l'une de ces deux fonctions. Une orbitale locale (LO) est définie par :

$$\phi_{lm}^{LO}(\mathbf{r}) = \begin{cases} \left( A_{lm}^{LO} U_l(r, E_{1,l}) + B_{lm}^{LO} \dot{U}_l(r, E_{1,l}) + C_{lm}^{LO} U_l(r, E_{2,l}) \right) Y_{lm}(\mathbf{r}) & r \in I \\ 0 & r \notin I \end{cases} \quad (\text{II-65})$$

où :

$C_{lm}^{LO}$  : sont des coefficients possédant la même nature des coefficients  $A_{lm}^{LO}$  et  $B_{lm}^{LO}$  .

Une orbitale locale est définie pour un atome donné pour chaque  $l$  et  $m$ . Elle est appelée locale car elle est nulle partout sauf dans la sphère muffin-tin à laquelle se rapporte. Ces orbitales locales sont alors ajoutées à la base LAPW. Donc l'addition des orbitales locales augmente la taille de la base LAPW.

### II-7-2 La méthode APW+lo

Le problème de la méthode APW est la dépendance en énergie des fonctions de base. Cette dépendance est écartée dans la méthode LAPW+LO, mais au prix de l'utilisation d'une base légèrement plus grande, ceci impose des limitations aux méthodes APW et LAPW+LO.

Récemment, une méthode proposée par Sjöstedt et al. [14], appelée la méthode APW+lo, et correspond à une base indépendante de l'énergie et a toujours la même taille que celui de la méthode APW. Cette méthode combine les avantages de la méthode APW et ceux de la méthode LAPW+LO. La base APW+lo contient des deux types de fonctions d'ondes. Le premier étant les ondes planes augmentées APW, avec un ensemble d'énergie  $E_l$  fixées :

$$\phi(r) = \begin{cases} \sum_{lm} A_{lm} U_l(r, E_{1,l}) Y_{lm}(r) & r \in I \\ \frac{1}{\Omega^{1/2}} \sum_G C_G e^{i(G+K)r} & r \in II \end{cases} \quad (\text{II-66})$$

L'utilisation d'une base d'énergies fixées ne permet pas une bonne description des fonctions propres, on y ajoute alors un deuxième type de fonctions, appelé : orbitales locales « lo », qui permettent d'assurer une flexibilité variationnelle au niveau des fonctions de base radiales.

Le deuxième type de fonctions (lo) sont différentes de celles de la méthode LAPW+LO, définie par :

$$\phi(r) = \begin{cases} \left( A_{lm}^{lo} U_l(r, E_{1,l}) + B_{lm}^{lo} \dot{U}(r, E_{1,l}) \right) Y_{lm}(r) & r \in I \\ 0 & r \notin I \end{cases} \quad (\text{II-67})$$

Les coefficients  $A_{lm}^{lo}$  et  $B_{lm}^{lo}$  sont déterminés par normalisations, et en considérant que l'orbitale locale ait une valeur zéro à la limite de la sphère muffin-tin (mais sa dérivée est non nulle).

Cette base donne des résultats aussi satisfaisants que ceux de la méthode LAPW+LO, tout en permettant de réduire le produit  $R_{\min} \times K_{\max}$ .

## II-8 Le code WIEN2k

Le code WIEN2k est un programme de calcul de la structure électronique des solides dans le cadre de la Théorie de la Fonctionnelle de la Densité (DFT) basé sur la méthode FP-LAPW. Il a été développé par P. Blaha, K. Schwarz, G. Madsen, D. Kvasnicka et J. Luitz [15] (Vienna University of Technology, Austria).

Le code WIEN2k est formé de plusieurs programmes indépendants (figure (II-6)) qui sont liés par C. Shell Script :

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

**LSTART:** Un programme qui génère les densités atomiques et détermine comment les différentes orbitales sont traitées dans le calcul de la structure de bandes, comme des états du cœur avec ou sans orbitales locales.

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

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

**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:** Calcule les bandes de valence, les valeurs propres et les vecteurs propres.

**LAPW2:** Calcule les densités de valence à partir des vecteurs propres.

**LCORE:** Calcule les états du cœur et les densités.

**MIXER:** Mélange les densités d'entrée et de sortie.

La plus importante étape dans le calcul est l'initialisation. Un bon calcul qui donne un bon résultat nécessite un choix judicieux des paramètres de calcul ( $R_{mt} \times k_{max}$ ,  $G_{max}$  et  $N_{kpt}$ ). Ces paramètres jouent un rôle important dans le calcul notamment dans la précision et le temps de calcul.

$R_{mt} \times k_{max}$  : le cut-off des fonctions d'ondes qui limite le nombre des vecteurs du réseau réciproque qui entre dans le développement des fonctions d'ondes de Kohn-Sham sur les fonctions de la base LAPW, donc il limite la taille de la matrice de l'Hamiltonien. Le nombre de la base LAPW est proportionnel à  $(k_{max})^3$  et le temps nécessaire pour résoudre l'équation séculaire est proportionnel à  $(k_{max})^9$ .

$G_{max}$  : le cut-off dans l'espace réciproque qui limite le nombre d'ondes planes utilisées dans le développement de la densité de charge et le potentiel dans la région interstitielle.

$l_{max}$  : limite le nombre des harmoniques du réseau utilisé pour le développement de la densité de charge et le potentiel dans les sphères muffin-tin.

$R_{mt}$  : le rayon de la sphère muffin-tin.

$N_{kpt}$  : le nombre de points spéciaux (de haute symétrie) dans la zone irréductible de Brillouin utilisés pour l'intégration par la méthode des tétraèdres.

$E_l$  : l'énergie de linéarisation.

Une fois l'autocohérence atteinte, il est possible de calculer les différentes propriétés du solide telles que la densité d'états totale (DOS), les densités d'états partielles ou projetées (par type d'atome et d'orbitale), la structure de bandes électroniques, les constantes élastiques et les propriétés optiques.

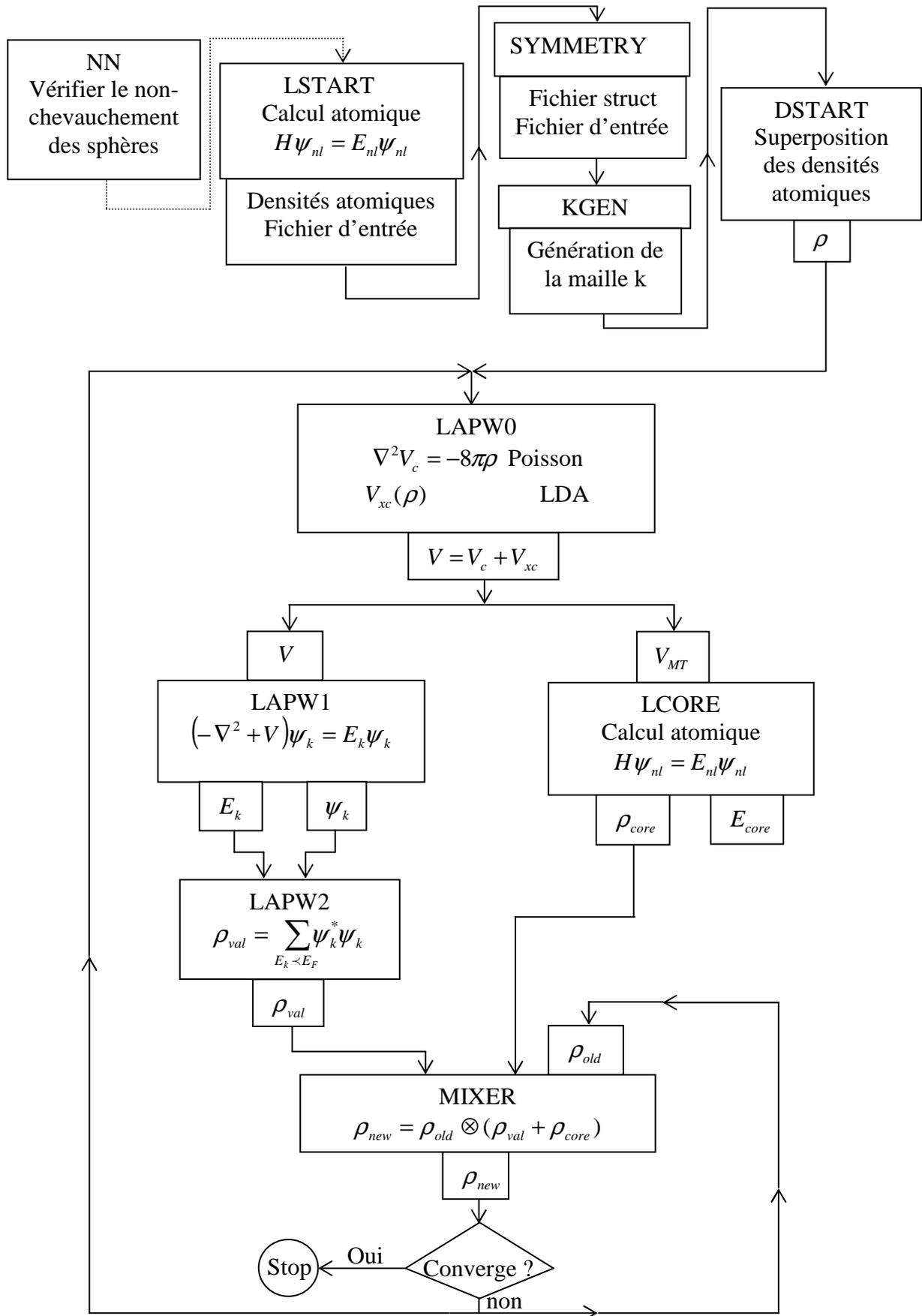


Figure II-6: Schéma du code WIEN2k.

**Références**

- [1] O.K. Andersen, Phys. Rev B 12, 3060 (1975).
- [2] J.C. Slater, Phys. Rev, 51, 846 (1937).
- [3] D.D. Koelling and G.O. Arbman, J. Phys. F 5, 2041 (1975).
- [4] P. Novak, "Calculation of spin-orbit coupling". Institute of Physics, Cukrovarnick 10, 16253 Praha 6, Czech Republic.
- [5] D.D. Koelling and B. Harmon, J. Phys. C 10, 3107 (1977).
- [6] D. Singh, Planes waves, pseudo-potentials and the LAPW method, (Kluwer Academic Publishers 1994).
- [7] J.C. Slater, Phys. Rev. 81, 385 (1951).
- [8] D.R. Hamann, Phys. Rev. Lett. 42, 662 (1979).
- [9] M. Weinert, J. Math. Phys. 22, 2433 (1981).
- [10] R.C. Singleton, IEEE Trans, Audio Electroacoust. AU. 17, AU. 17, (1969).
- [11] A.D. McLaren, Math. Comp. 17, 361 (1963).
- [12] J.C. Slater. Phys. Rev. 51, 846 (1937).
- [13] D.J. Singh Krakauer, Phys. Rev. B 43, 1441 (1991).
- [14] E. Sjöstedt, L. Nordström et D.J. Singh, Solid State Commun.114, 15 (2000).
- [15] P. Blaha, K. Schwarz, G.K.H. Madsen, D. Hvasnicka, J. Luitz, WIEN2k, An Augmented Plane Wave plus Local Orbitals Program for Calculating Crystal Properties, Vienna University of Technology, Austria, 2001.

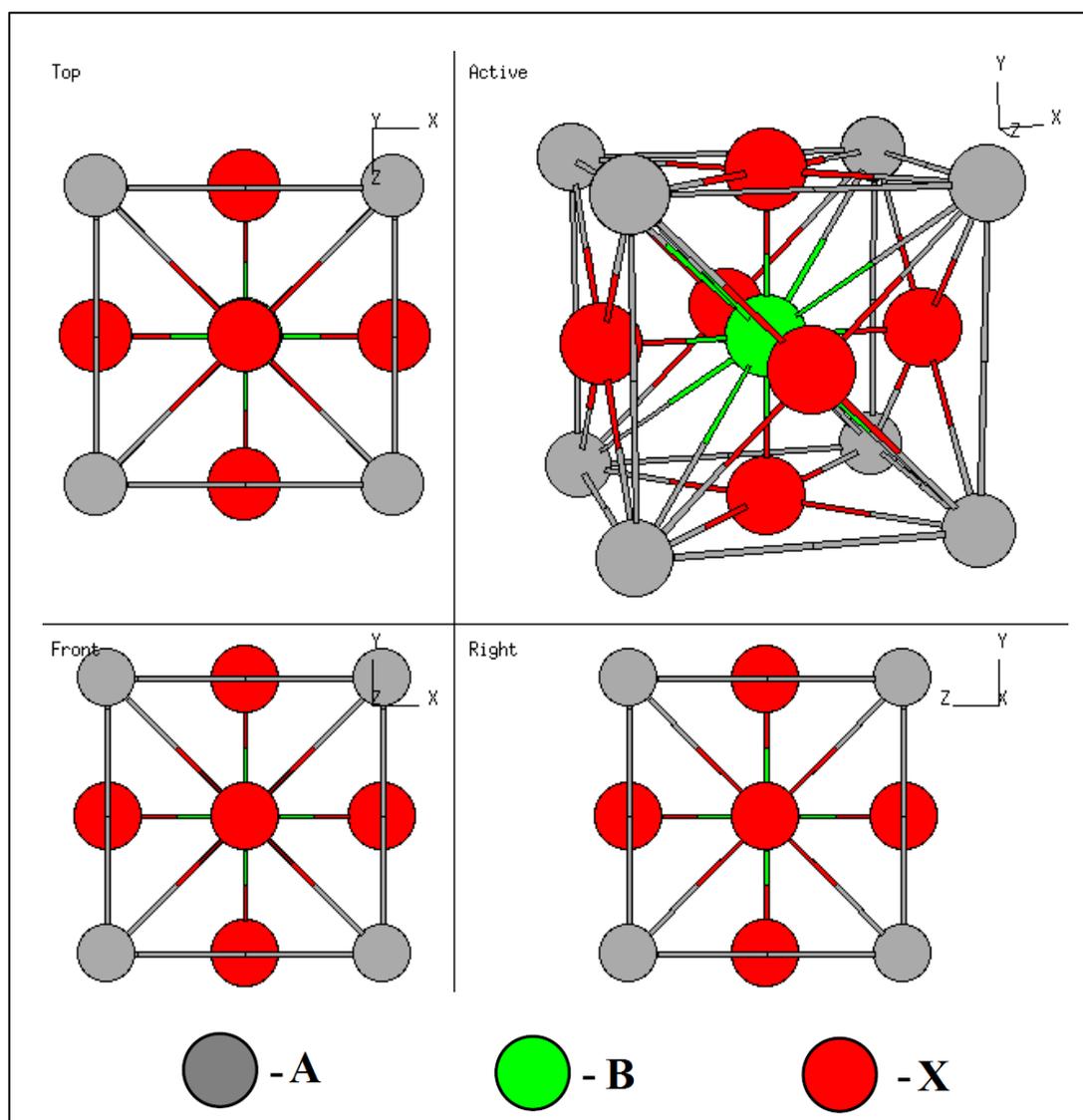
## **CHAPITRE III**

# **RESULTATS ET DISCUSSIONS**

### III-1 Matériaux étudiés et détails de calcul

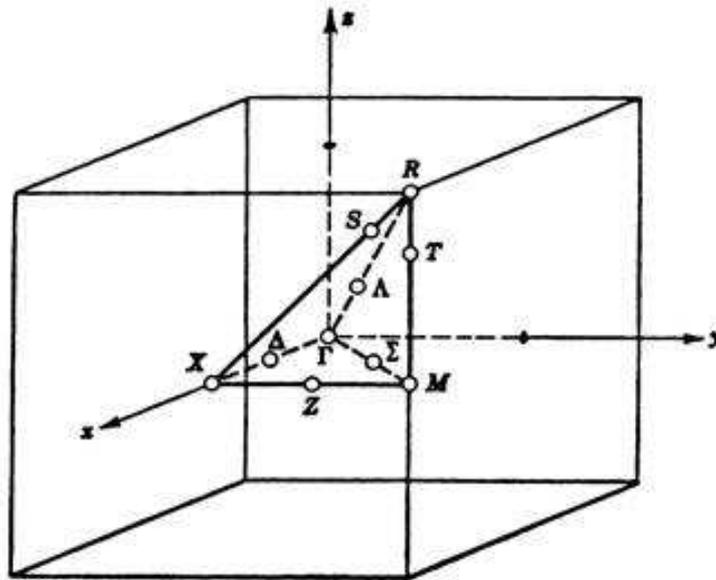
#### III-1-1 Structure pérovskite et matériaux étudiés

La structure pérovskite idéale est cubique simple et appartient au groupe d'espace  $Pm\bar{3}m$  (N° 221). Elle est décrite par un réseau formé d'un empilement tridimensionnel d'octaèdres  $BX_6$  reliés entre eux par des atomes X pontants comme le montre la figure III-1. Le motif cristalllographique de la pérovskite  $ABX_3$  contient 5 atomes.



**Figure III-1** : Réseau cristallin de la structure pérovskite idéale et ses projections selon différents axes.

Le réseau réciproque associé à la structure de type pérovskite idéale est cubique simple. Sa maille élémentaire qui correspond à la première zone de Brillouin est représentée sur la figure III-2. Les points de haute symétrie sont :  $\Gamma : \pi/a(0.0.0)$ ,  $X : \pi/a(1.0.0)$ ,  $M : \pi/a(1.1.0)$  et  $R : \pi/a(1.1.1)$ .



**Figure III-2 :** La première zone de Brillouin d'un réseau cubique simple.

Dans ce travail nous avons étudié deux composés fluoro-pérovskites de type  $ABF_3$  ( $A = Cs$  et  $K$ ,  $B = Cd$  et  $Zn$ ). Les atomes de césium ( $Cs$ ) et de potassium ( $K$ ) occupent les sommets de cube, le cadmium ( $Cd$ ) et le zinc ( $Zn$ ) le centre et les atomes du fluor ( $F$ ) les centres des faces du cube. La figure III-3 représente la structure cristalline du composé  $CsCdF_3$ .

Les positions atomiques sont:

$Cs, K: (0, 0, 0)a,$

$Cd, Zn: (1/2, 1/2, 1/2)a$  et

$F: (0, 1/2, 1/2)a, (1/2, 0, 1/2)a$  et  $(1/2, 1/2, 0)a.$

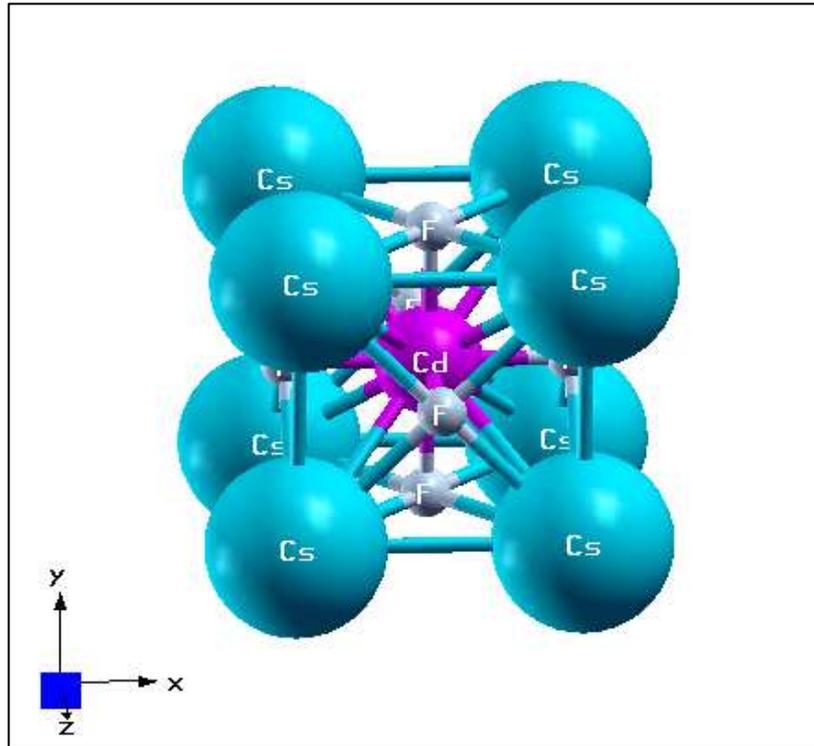


Figure III-3 : La structure cristalline du composé CsCdF<sub>3</sub>.

### III-1-2 Détails de calcul

Dans ce travail, les calculs sont effectués par la méthode des ondes planes augmentées linéarisées à potentiel total [1] dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) implémenté dans le code WIEN2k [2]. Le potentiel d'échange et de corrélation est calculé par l'approximation de la densité locale (LDA) [3] et par l'approximation du gradient généralisé (GGA) [4]. Dans cette méthode l'espace est divisé en sphères muffin-tin (MT) qui ne se chevauchent pas et en région interstitielle. Les fonctions de bases, les densités électroniques et les potentiels sont développés en harmoniques sphériques autour des sites atomiques et en série de Fourier dans la région interstitielle. Dans ce travail les ondes planes sont limitées à  $R_{mt} \times k_{max} = 7$  (ou  $R_{mt}$  est le plus petit rayon des sphères MT et  $k_{max}$  est le maximum du vecteur d'onde K) et le développement des fonctions d'ondes se fait jusqu'à  $l_{max}=10$  à l'intérieur des sphères muffin-tin. Pour l'intégration on a utilisé une maille de  $8 \times 8 \times 8$  points-k dans la première zone de Brillouin. Les valeurs des rayons des sphères muffin-tin ( $R_{mt}$ ) des atomes Cs, Cd et F dans le composé CsCdF<sub>3</sub> sont respectivement 2.5, 2.09 et 1.85 Bohr, et 2.5, 1.9 et 1.68 Bohr pour K, Zn et F, respectivement dans le composé KZnF<sub>3</sub>.

La configuration électronique de chaque élément est:

Cs: [Xe]6s<sup>1</sup>, Cd: [Kr]4d<sup>10</sup>5s<sup>2</sup>, K:[Ar]4s<sup>1</sup>, Zn:[Ar]3d<sup>10</sup>4s<sup>2</sup> et F: 1s<sup>2</sup>2s<sup>2</sup>2p<sup>5</sup>.

Il est important de noter que dans tous les calculs ab-initio, le choix de certains paramètres est crucial pour l'obtention de fiables résultats. Ainsi dans nos calculs le rayon de coupure ( $R_{mt} \times k_{max}$ ) et le nombre de points spéciaux (Nkpt) utilisés pour l'intégration dans la zone irréductible de Brillouin ont été choisis après des tests de convergence. Nous avons calculé la variation de l'énergie totale en fonction du paramètre  $R_{mt} \times k_{max}$  et le nombre de points spéciaux (Nkpt). Nous avons trouvé que l'énergie totale converge à partir de  $R_{mt} \times k_{max} = 7$  et de 35 k-points dans la zone irréductible de Brillouin.

### III-2 Etude des propriétés structurales

Dans le but de déterminer les propriétés structurales à l'équilibre (tel que le paramètre du réseau  $a_0$ , le module de compressibilité  $B$  et sa dérivée par rapport à la pression  $B'$ ), nous avons effectué un calcul auto-cohérent de l'énergie totale pour plusieurs paramètres du réseau " $a$ " au voisinage du paramètre expérimental  $a_{exp}$ , ensuite nous avons interpolé ces valeurs à l'aide de l'équation d'état de Murnaghan [5] donnée par:

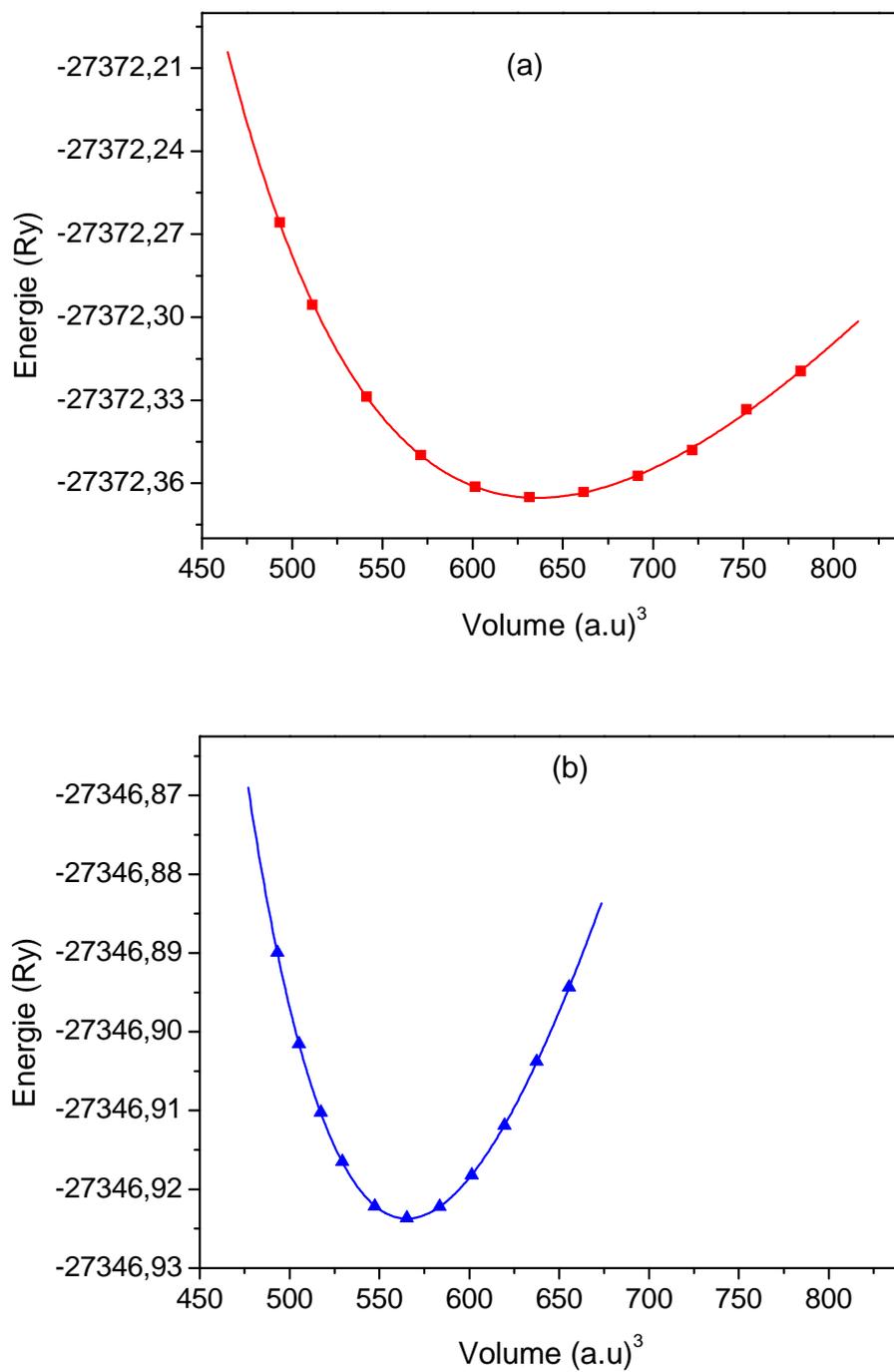
$$E(V) = E_0 + \frac{B}{B'(B'-1)} \left[ V \left( \frac{V_0}{V} \right)^{B'} - V_0 \right] + \frac{B}{B'} (V - V_0) \quad (\text{III-1})$$

$E_0$  et  $V_0$  sont l'énergie et le volume d'équilibre,  $B$  et  $B'$  sont le module de compressibilité et sa dérivée par rapport à la pression.

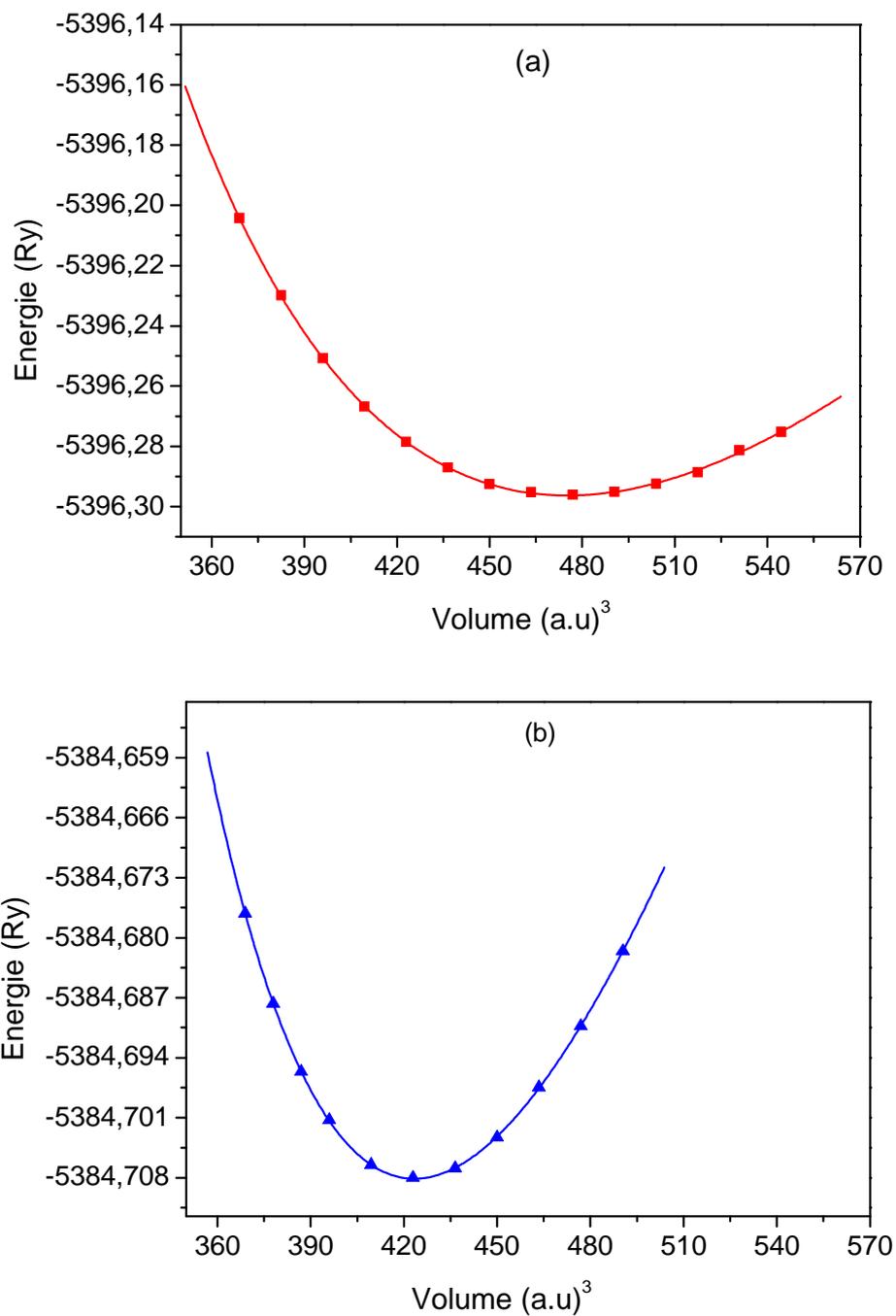
$$B = V \frac{\partial^2 E}{\partial V^2} \quad (\text{III-2})$$

Le paramètre du réseau d'équilibre  $a_0$  est donné par le minimum de la courbe de l'énergie totale  $E_{tot}$  en fonction du volume.

Les figures III-4 et III-5 montrent la variation de l'énergie totale en fonction du volume des composés CsCdF<sub>3</sub> et KZnF<sub>3</sub>, respectivement. Les grandeurs structurales à l'équilibre à savoir le paramètre du réseau ( $a_0$ ), le module de compressibilité ( $B$ ) et sa dérivée ( $B'$ ) calculées à l'aide des deux approximations la LDA et la GGA sont données dans le tableau III-1.



**Figure III-4 :** Variation de l'énergie totale en fonction du volume du composé  $\text{CsCdF}_3$   
(a) LDA, (b) GGA.



**Figure III-5 :** Variation de l'énergie totale en fonction du volume du composé  $\text{KZnF}_3$   
(a) LDA, (b) GGA.

**Tableau III-1 :** Paramètres structuraux à l'équilibre (paramètre du réseau  $a_0(\text{Å})$ , module de compressibilité  $B$  et sa dérivée  $B'$  (GPa)) calculés par la LDA et la GGA comparés avec d'autres calculs théoriques et données expérimentales pour les composés CsCdF<sub>3</sub> et KZnF<sub>3</sub>.

	Ce travail		Théorie		Expt.
	LDA	GGA	LDA	GGA	
<b>CsCdF<sub>3</sub></b>					
$a_0$	4.375	4.55	4.397 <sup>a</sup>	4.567 <sup>a</sup>	4.46695 <sup>a</sup> , 4.452 <sup>b</sup> , 4.4662 <sup>c</sup> , 4.47 <sup>d</sup>
$B(B(V_0^{\text{exp}}))$	80.5	57.1	75.6 <sup>a</sup> (59.70) <sup>a</sup>	53.3 <sup>a</sup> (73.6) <sup>a</sup>	79 <sup>a</sup>
$B'$	5.265	4.264	4.9 <sup>a</sup>	4.9 <sup>a</sup>	3.8 <sup>a</sup>
<b>KZnF<sub>3</sub></b>					
$a_0$	3.973	4.129		3.897 <sup>e</sup>	4.055 <sup>f</sup> , 4.055 <sup>g</sup> , 4.0563 <sup>h</sup> , 4.055 <sup>i</sup>
$B$	97.614	75.915		85.485 <sup>e</sup>	77.600 <sup>j</sup>
$B'$	5.032	3.663		-	-

<sup>a</sup> Ref. [6]: FP-LMTO, <sup>b</sup> Ref. [7], <sup>c</sup> Ref. [8], <sup>d</sup> Ref. [9], <sup>e</sup> Ref [10] : Hartree-Fock, <sup>f</sup> Ref. [11],  
<sup>g</sup> Ref. [12], <sup>h</sup> Ref. [13], <sup>i</sup> Ref. [14], <sup>j</sup> Ref. [15].

D'après les résultats présentés dans le tableau III-1, on constate qu'ils sont en bon accord avec les données disponibles pour les deux composés.

En ce qui concerne le composé CsCdF<sub>3</sub>, le paramètre du réseau a été trouvé égal à 4.375Å à l'aide de la LDA et à 4.55 Å à l'aide de la GGA. En comparaison avec les données expérimentales [7], nous constatons que la LDA sous-estime le paramètre du réseau de 1.73%, tandis que la GGA le surestime de 2.2%. Nos résultats obtenus à l'aide deux approximations concordent bien avec les résultats obtenus par le calcul FP-LMTO [6].

Tandis que le module de compressibilité calculé par la LDA est supérieur de 1.95% par rapport l'expérimental [6] et sa valeur obtenue par la GGA est inférieure de 27.7%.

Une remarque qui mérite d'être notée est le résultat obtenu sur le module de compressibilité. À l'aide de la méthode FP-LAPW, nous avons obtenu  $B_{(GGA)} \langle B_{(\text{exp})} \langle B_{(LDA)} \rangle$ , tandis que la méthode FP-LMTO [6] donne  $B_{(LDA)}(V_0^{\text{exp}}) \langle B_{(\text{exp})} \langle B_{(GGA)}(V_0^{\text{exp}}) \rangle$ .

Pour le composé  $\text{KZnF}_3$ , le paramètre du réseau a été trouvé égal à 3.973 Å à l'aide de la LDA et à 4.129 Å à l'aide de la GGA. En comparant nos résultats avec l'expérimental, on trouve que la LDA sous-estime le paramètre du réseau de 2%, tandis que la GGA le surestime de 1.8%. Le module de compressibilité calculé à l'aide de la GGA concorde bien avec expérimental [15].

### III-3 Etude des propriétés électroniques

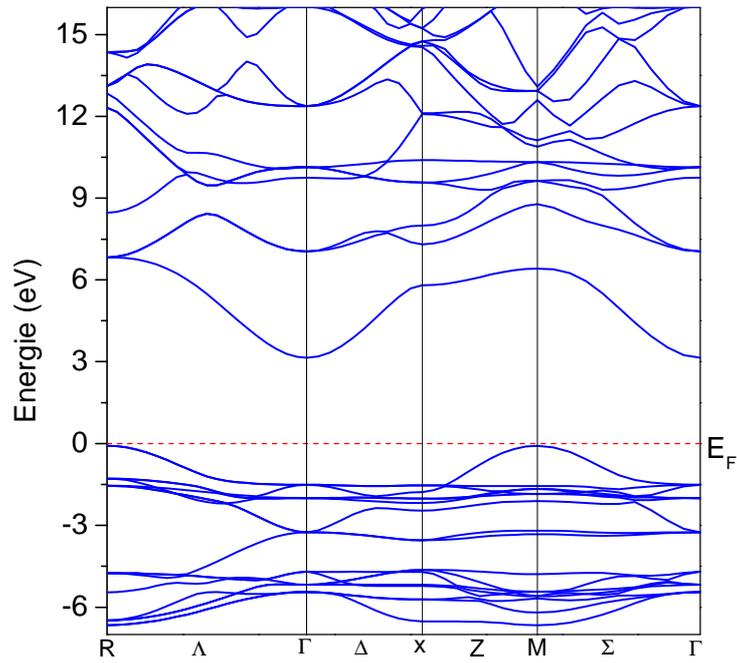
#### III-3-1 Structure de bandes

Nous avons calculé la structure de bandes des composés  $\text{CsCdF}_3$  et  $\text{KZnF}_3$  le long des lignes de haute symétrie dans la première zone de Brillouin à l'aide des deux approximations la LDA et la GGA. Comme les structures de bandes obtenues par l'utilisation de la LDA et la GGA ont des allures très similaires avec seulement un léger déplacement de quelques bandes, nous présentons seulement les courbes obtenues en utilisant la LDA.

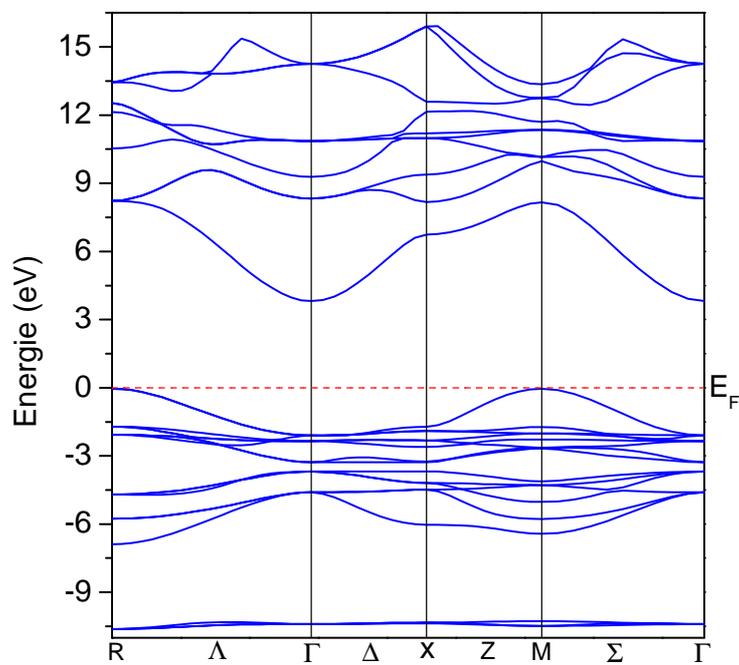
Les figures III-6 et III-7 montrent la structure de bandes en utilisant la LDA pour les composés  $\text{CsCdF}_3$  et  $\text{KZnF}_3$ , respectivement. Nos résultats concernant les gaps d'énergie et la largeur de la bande de valence (VBW) sont regroupés dans le tableau III-2, comparés avec les calculs théoriques disponibles.

On constate que le maximum de bandes de valence se trouve au point R tandis que le minimum de bandes de conduction se trouve au point  $\Gamma$ , et par conséquent les composés  $\text{CsCdF}_3$  et  $\text{KZnF}_3$  possèdent un gap indirect (R- $\Gamma$ ). Sa valeur énergétique a été calculée à l'aide des deux approximations la LDA et la GGA, elle vaut respectivement 3.145 eV et 3.188eV pour  $\text{CsCdF}_3$  et 3.81 eV et 3.681 eV pour  $\text{KZnF}_3$ .

En ce qui concerne le composé  $\text{CsCdF}_3$ , l'allure des bandes est presque identique au schéma de bandes obtenu théoriquement avec la méthode FP-LMTO [6]. À notre connaissance aucun travail expérimental n'a été fait jusqu'à présent pour le comparer avec nos résultats.



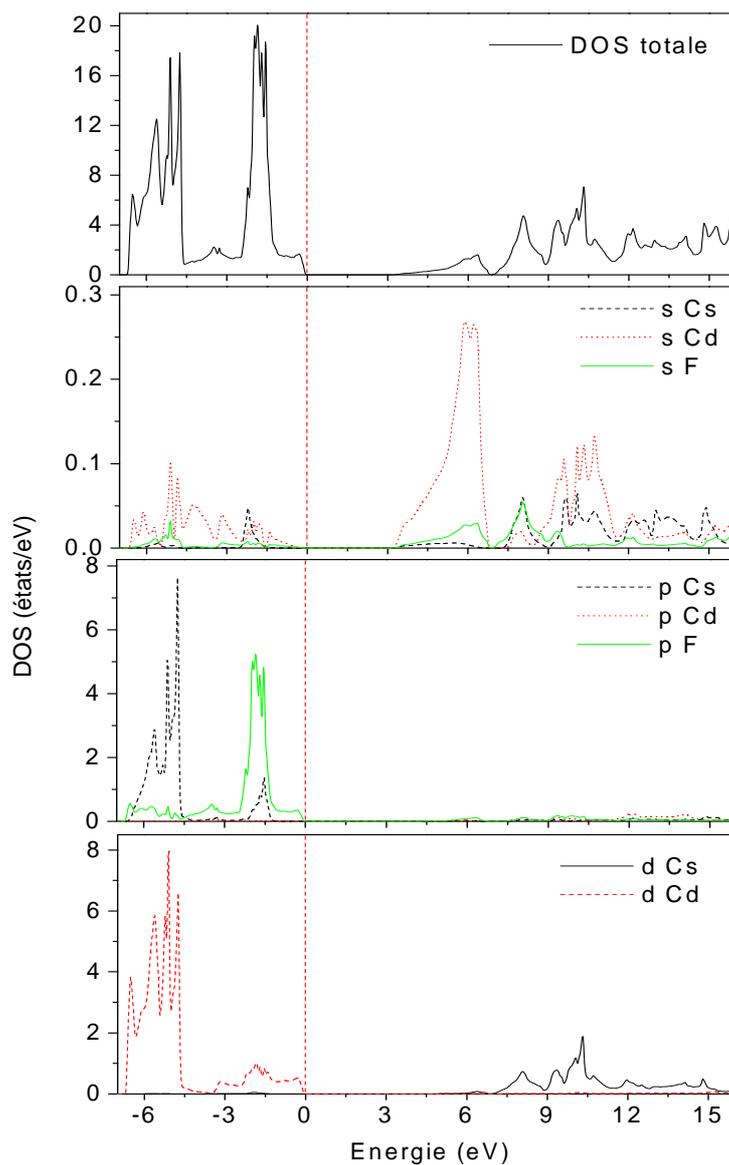
**Figure III-6** : La structure de bandes du composé CsCdF<sub>3</sub> en utilisant la LDA.



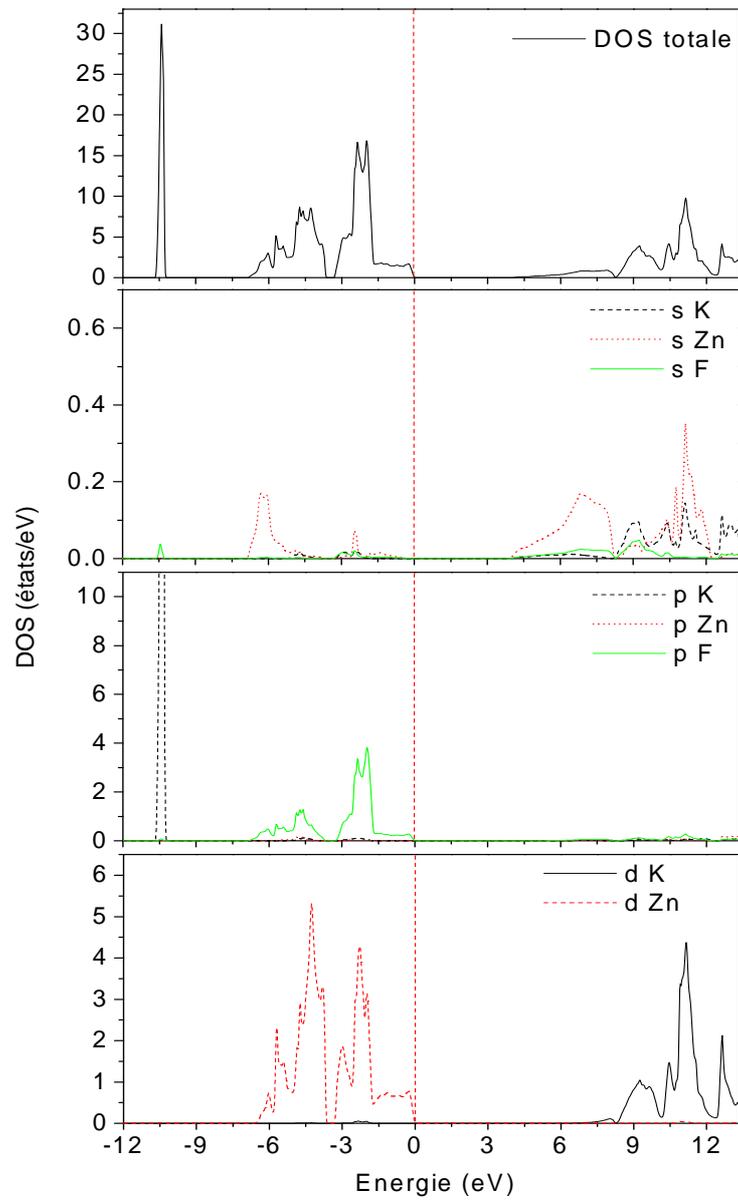
**Figure III-7** : La structure de bandes du composé KZnF<sub>3</sub> en utilisant la LDA.

### III-3-2 Densités d'états totale et partielles (DOS)

Dans le but d'identifier avec précision les états formant chaque bande nous avons tracé les densités d'états totale et partielles (DOS), les résultats sont représentés sur les figures III-8 et III-9 pour les composés  $\text{CsCdF}_3$  et  $\text{KZnF}_3$ , respectivement.



**Figure III-8** : Densités d'états totale et partielles (DOS) du composé  $\text{CsCdF}_3$  en utilisant la LDA.



**Figure III-9** : Densités d'états totale et partielles (DOS) du composé  $\text{KZnF}_3$  en utilisant la LDA.

**i) Identification des bandes du CsCdF<sub>3</sub>:** On peut maintenant déduire de la figure III-8 que le haut des bandes de valence situées entre 0 et -3.5 eV est formé essentiellement des états 2p de l'atome F avec une faible contribution des états 5p de l'atome Cs et 4d de l'atome Cd. Les plus basses bandes de valence sont formées principalement des états 5p de l'atome Cs et les états 4d de l'atome Cd avec une légère hybridation. Le bas de la bande de conduction est formé entièrement par les états 5s du Cd. Au-dessus de cette bande on trouve les états 6s du Cs.

La plus haute bande de valence est plus dispersive que celles qui sont en dessous, ceci indique que les états 2p(F) sont responsables des principales hybridations.

Comme la plus basse bande de conduction est formée entièrement des états (5s) du Cd, tandis que les états (6s) du Cs apparaissent au-delà 7.5 eV, ceci signifie que l'hybridation dans CsCdF<sub>3</sub> est plus importante entre l'ion F<sup>-</sup> et l'ion Cd<sup>+2</sup> qu'entre F<sup>-</sup> et Cs<sup>+</sup>.

**ii) Identification des bandes du KZnF<sub>3</sub>:** D'après la figure III-9, le pic situé autour de -10.4 eV est formé totalement des orbitales 3p du K. La structure située entre -6.8 et -3.6 eV ainsi que les bandes de valence se trouvent entre -3.31 et 0 eV sont essentiellement formées par les orbitales 2p de F hybridées avec les orbitales 3d de Zn. La plus basse bande de conduction est formée par les états 4s de Zn. Les bandes supérieures sont essentiellement dominées par les orbitales vides 3d du K avec une faible contribution des états 2p de F et 4p de Zn. La forte hybridation entre les orbitales 2p du F et 3d du Zn dans la région de valence, suggère une liaison covalente Zn-F dans le composé KZnF<sub>3</sub>.

**Tableau III-2 :** Valeurs des gaps d'énergie et la largeur de la bande de valence (VBW) (en eV) calculées par la LDA et la GGA pour les composés CsCdF<sub>3</sub> et KZnF<sub>3</sub>.

	R- $\Gamma$	$\Gamma$ - $\Gamma$	R-X	R-M	M-M	R-R	X-X	VBW
<b>CsCdF<sub>3</sub></b>								
Ce travail LDA	3.145	4.655	5.804	6.417	6.500	6.831	7.338	6.757
GGA	3.188	4.202	5.466	6.284	6.384	7.247	6.511	6.153
FP-LMTO [6] LDA	3.160	-	-	-	-	-	-	-
GGA	3.670	-	-	-	-	-	-	-
<b>KZnF<sub>3</sub></b>								
Ce travail LDA	3.810	5.910	6.740	8.160	8.206	8.224	8.455	10.712
GGA	3.681	5.170	6.292	7.808	7.858	8.636	7.737	11.000

### III-4 Effet de la pression sur les propriétés électroniques

Il est admis que les propriétés électroniques changent d'une manière sensible lorsque le matériau est soumis à une pression hydrostatique. La pression engendre une modification du volume de la maille élémentaire et par conséquent un décalage des bandes d'énergie est induit. Ce dernier provoque une variation des gaps dans les différentes directions. En plus des écarts énergétiques relevés sur les gaps, on peut même dans certains cas changer la nature du gap direct à indirect et vice-versa.

Les valeurs des pressions appliquées à chacun de nos composés sont décrites par l'équation de Murnaghan [5] :

$$p = \frac{B}{B'} \left[ \left( \frac{a_0}{a(p)} \right)^{3B'} - 1 \right] \quad (\text{III-3})$$

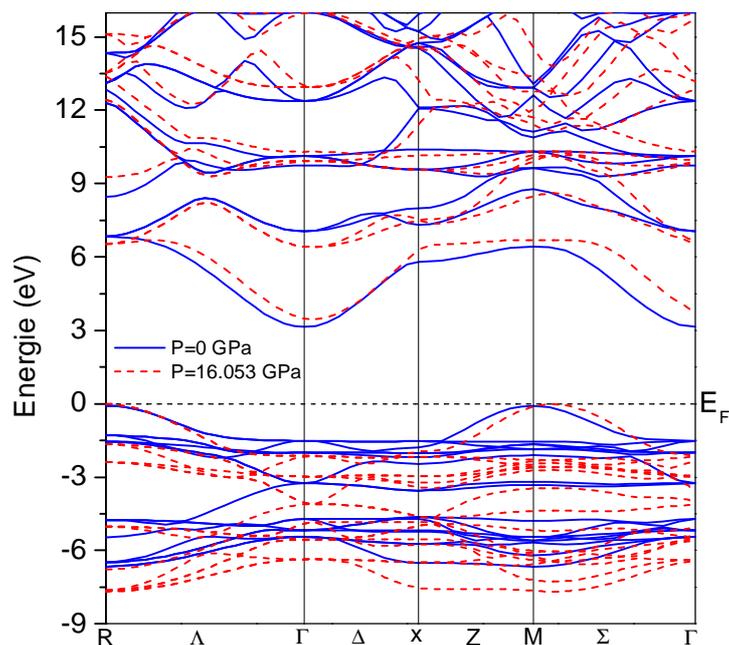
où  $a_0$  et  $a(p)$  sont les constantes du réseau à une pression normale et à une pression  $p$ , respectivement.

$B$  et  $B'$  sont le module de compression et sa dérivée, respectivement.

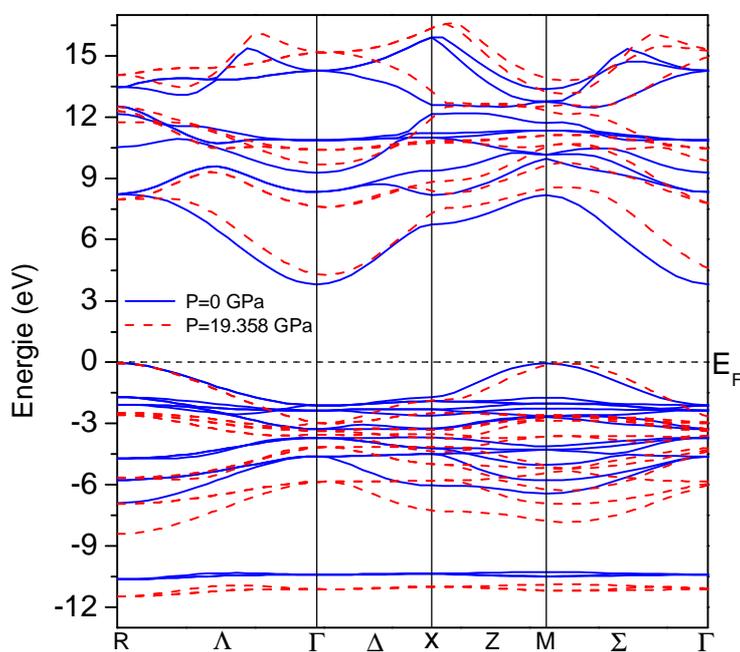
Nous avons étudié l'effet de la pression sur les propriétés électroniques des composés CsCdF<sub>3</sub> et KZnF<sub>3</sub> en utilisant l'approximation de la densité locale (LDA).

Les structures des bandes sous pression des composés CsCdF<sub>3</sub> et KZnF<sub>3</sub> sont calculées et les résultats obtenus sont illustrés sur les figures III-10 et III-11 comparés avec les structures de bandes à pression normale.

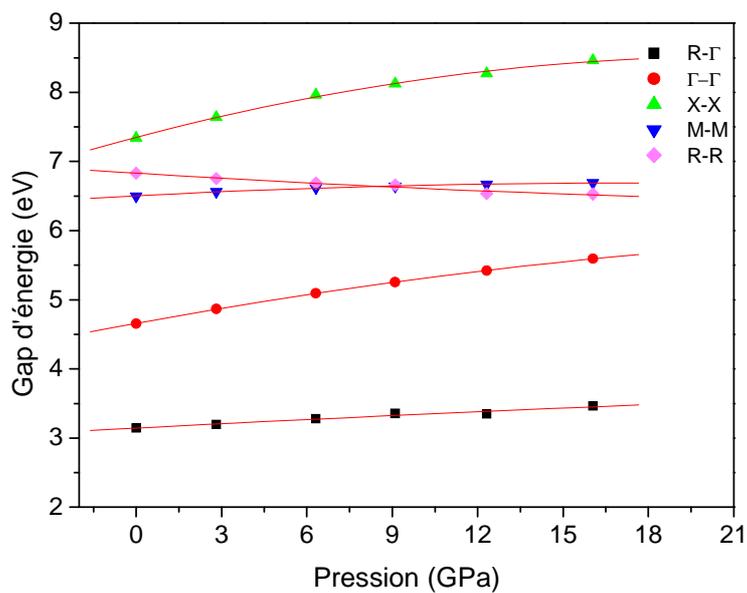
Nous avons représenté sur les figures III-12 et III-13 la variation des gaps directs et le gap fondamental en fonction de la pression pour les composés CsCdF<sub>3</sub> et KZnF<sub>3</sub>, respectivement.



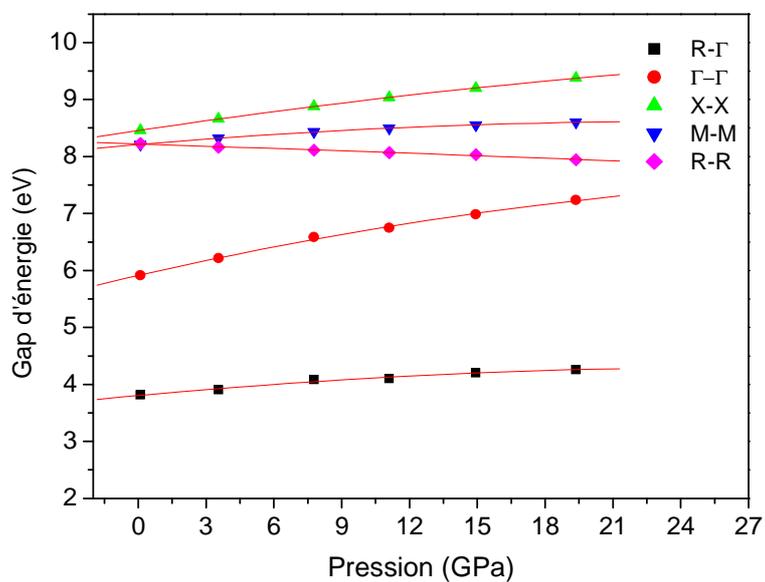
**Figure III-10:** La structure des bandes du composé CsCdF<sub>3</sub> à l'équilibre et sous pression (P=16.053 GPa).



**Figure III-11:** La structure des bandes du composé KZnF<sub>3</sub> à l'équilibre et sous pression (P=19.358 GPa).



**Figure III-12 :** La variation des gaps énergétiques en fonction de la pression du composé CsCdF<sub>3</sub>.



**Figure III-13 :** La variation des gaps énergétiques en fonction de la pression du composé KZnF<sub>3</sub>.

Pour les deux composés on constate que tous les gaps R- $\Gamma$ , X-X, M-M et  $\Gamma$ - $\Gamma$  ont augmenté avec la croissance de la pression sauf le gap direct R-R diminue. Ceci signifie qu'il y a un décalage de la bande de valence vers les basses énergies, tandis que la bande de conduction a subi un shift vers les hautes énergies sauf au point de haute symétrie R (voir les figures III-10 et III-11).

Les coefficients linéaires et quadratiques des pressions  $a$  et  $b$  sont déterminés par l'ajustement des courbes obtenues à l'aide de la relation:  $E_g(p) = E_g(0) + ap + bp^2$ , ou  $E_g(p)$  et  $E_g(0)$  sont respectivement les gaps d'énergie sous pression  $p$  et sous pression atmosphérique. Les coefficients sont donnés par :  $a = dE_g/dp$  en (eV/GPa) et  $b = d^2E_g/dp^2$  en (eV/GPa<sup>2</sup>). Les valeurs obtenues sont portées dans le tableau III-3.

**Tableau III-3 :** Valeurs des coefficients linéaires et quadratiques des pressions  $a$  et  $b$ , respectivement calculées par la LDA pour les composés CsCdF<sub>3</sub> et KZnF<sub>3</sub>.

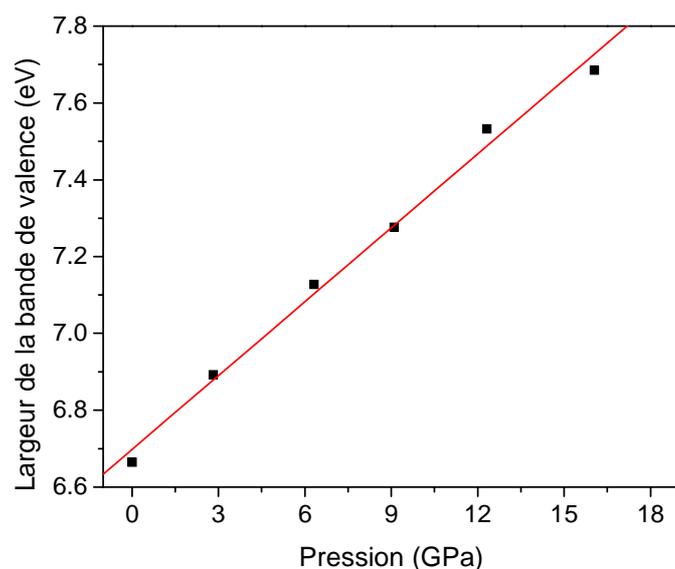
$$E_g(p) = E_g(0) + ap + bp^2 : a = dE_g/dp \text{ en (eV/GPa) et } b = d^2E_g/dp^2 \text{ en (eV/GPa}^2\text{)}.$$

	R- $\Gamma$	$\Gamma$ - $\Gamma$	$\Gamma$ -X	M-M	R-R
<b>CsCdF<sub>3</sub></b>					
$E_g(0)$	3.14434	4.65866	7.34862	6.50265	6.82931
$a$	0.0214	0.07567	0.10866	0.02146	-0.02654
$b$	-0.0001426	-0.00109	-0.00252	-0.000624	0.0003646
<b>KZnF<sub>3</sub></b>					
$E_g(0)$	3.8065	5.91336	8.45613	8.20897	8.22099
$a$	0.03647	0.09028	0.05881	0.03394	-0.01306
$b$	-0.000674598	-0.00116	-0.000589406	-0.00071395	0.0000447413

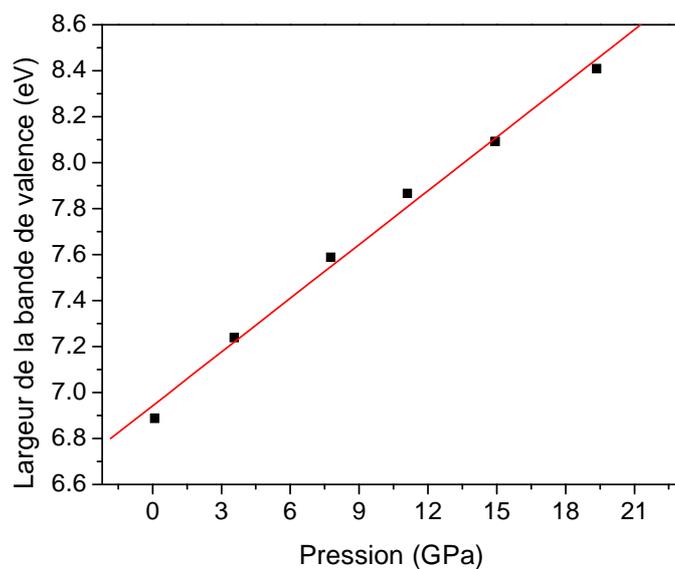
D'après les grandeurs des coefficients de pression  $a$  et  $b$ , on peut remarquer que les valeurs des coefficients quadratiques ( $b$ ) sont très faibles devant les valeurs des coefficients linéaires ( $a$ ), on peut donc considérer que la variation des gaps énergétiques est presque linéaire, ce qui explique les valeurs positives du coefficient linéaire  $a$  dans le cas d'une croissance et deviennent négatives dans le cas d'une décroissance.

Il est intéressant de noter que la nature du gap fondamental reste indirecte au-delà de la pression 16.053 GPa pour le composé CsCdF<sub>3</sub> et 19.358 GPa pour le composé KZnF<sub>3</sub>.

L'effet de la pression sur la largeur de la bande de valence a été aussi calculé, il est illustré sur les figures III-14 et III-15. Pour les deux composés, on peut constater que la largeur de la bande de valence augmente avec l'augmentation de la pression, suggérant une décroissance du caractère ionique et l'apparition du caractère covalent. Généralement, cet effet est dû aux fortes hybridations entre les plus proches orbitales sous l'effet de la pression.



**Figure III-14 :** La variation de la largeur de la bande de valence en fonction de la pression du composé CsCdF<sub>3</sub>.



**Figure III-15 :** La variation de la largeur de la bande de valence en fonction de la pression du composé KZnF<sub>3</sub>.

### III-5 Etude des propriétés élastiques

Les propriétés élastiques des solides sont de près liées à plusieurs propriétés fondamentales de l'état solide, telles que l'équation d'état (eos), la chaleur spécifique, la dilatation thermique, la température de Debye et le point de fusion. À partir des constantes élastiques, on peut obtenir des informations sur les caractéristiques des liaisons entre les plans atomiques adjacents, et sur le caractère anisotrope de la liaison et de la stabilité structurale.

#### III-5-1 Les constantes et les modules élastiques

Nous avons calculé les constantes élastiques à partir de l'énergie totale selon la méthode développée par Thomas CHARPIN et implémentée dans le code WIEN2k [2]. Les constantes élastiques exigent la connaissance de la courbe de l'énergie en fonction de la déformation de la maille élémentaire. Les matériaux à structure cristalline cubique possèdent trois constantes élastiques indépendantes :  $C_{11}$ ,  $C_{12}$  et  $C_{44}$ . Donc, un ensemble de trois équations est nécessaire pour les calculer.

La première équation implique le calcul du module de compressibilité  $B$ , qui est relié aux constantes élastiques par la formule suivante [16]:

$$B = \frac{1}{3}(C_{11} + 2C_{12}) \quad (\text{III-4})$$

La seconde implique l'application d'un tenseur de contraintes tétraogonales à volume conservé pour calculer  $C_{11}$ - $C_{12}$  données par l'expression suivante :

$$\vec{\varepsilon} \equiv \begin{pmatrix} \delta & 0 & 0 \\ 0 & \delta & 0 \\ 0 & 0 & \frac{1}{(1+\delta)^2} - 1 \end{pmatrix} \quad (\text{III-5})$$

ou  $\delta$  est la contrainte appliquée.

L'application de cette contrainte a un effet sur l'énergie totale à partir de sa valeur sans contrainte comme suit :

$$E(\delta) = E(0) + 3(C_{11} - C_{12})V_0\delta^2 + O(\delta^3) \quad (\text{III-6})$$

avec  $E(0)$  l'énergie du cristal sans contrainte et  $V_0$  le volume de la maille élémentaire non déformée.

Finalement, on utilise un tenseur de contraintes rhomboédriques à volume conservé pour calculer  $C_{44}$  donné par l'expression suivante :

$$\vec{\varepsilon} \equiv \frac{\delta}{3} \begin{pmatrix} 1 & 1 & 1 \\ 1 & 1 & 1 \\ 1 & 1 & 1 \end{pmatrix} \quad (\text{III-7})$$

Ceci change l'énergie totale à :

$$E(\delta) = E(0) + \frac{1}{6}(C_{11} + 2C_{12} + 4C_{44})V_0\delta^2 + O(\delta^3) \quad (\text{III-8})$$

Les valeurs calculées des constantes élastiques  $C_{ij}$  et le module de compressibilité obtenu à partir des constantes élastiques des composés  $\text{CsCdF}_3$  et  $\text{KZnF}_3$ , en utilisant la LDA et la GGA, sont illustrés dans le tableau III-4.

**Tableau III-4 :** Valeurs calculées des constantes élastiques  $C_{11}$ ,  $C_{12}$ ,  $C_{44}$  (en GPa) et module de compressibilité  $B = (1/3)(C_{11}+2C_{12})$  (en GPa) comparées aux données expérimentales et aux valeurs calculées disponibles.

	$C_{11}$	$C_{12}$	$C_{44}$	$B$
<b>CsCdF<sub>3</sub></b>				
Ce travail LDA	146.879	49.079	32.191	81.677
GGA	91.831	37.653	20.221	55.713
Expt. [7]	107.800	40.500	25.000	-
FP-LMTO [6] LDA	150.200	38.300	27.500	-
GGA	105.800	27.000	27.700	-
<b>KZnF<sub>3</sub></b>				
Ce travail LDA	170.718	63.543	45.046	99.268
GGA	111.753	49.762	31.373	70.426
Expt. [17]	134.500	52.700	38.100	-

Pour les deux composés, on constate que :

- Les constantes élastiques calculées avec la LDA sont supérieures aux valeurs expérimentales, tandis que celles qui sont calculées avec la GGA, en sont inférieures, ce qui prouve que les constantes élastiques dépendent fortement du module de compressibilité. La LDA surestime le module de compressibilité tandis que la GGA le sous-estime.

- Les constantes élastiques sont positives et satisfont les critères de stabilité mécanique des cristaux cubiques [18]:  $(C_{11}-C_{12})>0$ ;  $(C_{11}+2C_{12})>0$ ;  $C_{11}>0$ ;  $C_{44}>0$ . Le module de compressibilité satisfait aussi la condition  $C_{12}<B<C_{11}$ , et par conséquent nos composés sont considérés stables.
- Le module de compressibilité calculé avec la LDA et la GGA à partir des constantes élastiques concorde bien avec celui obtenu par la minimisation de l'énergie totale (tableau III.1).

En ce qui concerne le composé CsCdF<sub>3</sub>, les valeurs calculées des constantes élastiques  $C_{11}$ ,  $C_{12}$  et  $C_{44}$  par la LDA sont supérieures de 36.251%, 21.182% et 28.764%, respectivement par rapport aux données expérimentales [7]. Tandis que celles qui ont été calculées à l'aide de la GGA sont inférieures de 14.813%, 7.029% et 19.116%, respectivement par rapport aux données expérimentales.

Pour le composé KZnF<sub>3</sub>, la LDA sous-estime les constantes élastiques  $C_{11}$ ,  $C_{12}$  et  $C_{44}$  de 26.92%, 20.57% et 18.23%, respectivement, tandis que la GGA les surestime de 16.91%, 5.57% et 17.65%, respectivement par rapport aux données expérimentales [17].

La compressibilité ( $\beta = 1/B$ ), l'anisotropie  $A$ , le module de cisaillement  $G$ , le module de Young  $E$  et le coefficient de Poisson  $\nu$ , qui sont des propriétés élastiques très intéressantes ont été calculés à partir des constantes élastiques en utilisant les équations suivantes [19]:

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

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

et

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

ou

$$G = \frac{1}{2}(G_V + G_R) \quad (\text{III-12})$$

Sachant que  $G_V$  est le module de cisaillement de Voigt correspondant à la limite supérieur de  $G$  donné par la relation :

$$G_V = \frac{1}{5}(C_{11} - C_{12} + 3C_{44}) \quad (\text{III-13})$$

et  $G_R$  est le module de cisaillement de Reuss correspondant à la limite inférieure de  $G$  donné par la relation :

$$G_R = \frac{5C_{44}(C_{11} - C_{12})}{4C_{44} + 3(C_{11} - C_{12})} \quad (\text{III-14})$$

Nos résultats concernant la compressibilité ( $\beta=1/B$ ), le facteur d'anisotropie ( $A$ ), le module de Young ( $E$ ), le module de cisaillement ( $G$ ) et le coefficient de Poisson ( $\nu$ ) des composés  $\text{CsCdF}_3$  et  $\text{KZnF}_3$  en utilisant les deux approximations la LDA et la GGA sont donnés dans le tableau III-5.

**Tableau III-5 :** Valeurs de la compressibilité  $\beta=1/B$  (en  $\text{GPa}^{-1}$ ), l'anisotropie  $A$ , module de cisaillement  $G$  (en  $\text{GPa}$ ), module de Young  $E$  (en  $\text{GPa}$ ) et le coefficient de Poisson  $\nu$  calculées par la LDA et la GGA comparées avec d'autres calculs et données expérimentales disponibles.

	$\beta$	$A$	$G$	$E$	$\nu$	$B/G$
<b>CsCdF<sub>3</sub></b>						
Ce travail LDA	0.012	0.658	38.081	98.876	0.298	2.14
GGA	0.017	0.746	22.735	60.039	0.320	2.45
Expt [7]	-	0.743	28.500	-	-	-
FP-LMTO [6] LDA	-	0.490	38.900	-	-	-
GGA	-	0.700	32.400	-	-	-
<b>KZnF<sub>3</sub></b>						
Ce travail LDA	0.010	0.840	48.288	124.652	0.290	2.055
GGA	0.0141	1.0121	31.221	81.605	0.306	2.255
Expt [17]	-	0.932	-	-	-	-

En utilisant les valeurs de  $B$  et  $G$  on trouve le rapport  $B/G=2.14$  avec la LDA et 2.45 avec la GGA pour  $\text{CsCdF}_3$ . Par contre pour  $\text{KZnF}_3$  on trouve  $B/G=2.055$  avec la LDA et 2.255 avec la GGA.

On sait que la valeur du rapport  $B/G$  est utilisée comme critère qui permet la séparation entre la ductilité et la fragilité des matériaux. Lorsque ce rapport  $B/G \geq 1.75$  on peut considérer

le matériau comme ductile sinon il est fragile [20]. D'autres auteurs [21] prennent un rapport plus grand  $B/G \geq 2.67$ .

Afin de vérifier la crédibilité de ce rapport  $B/G$  on peut déterminer par voie expérimentale le rapport de Poisson  $\nu$ .

$$\nu = \frac{3B/G - 2}{2(3B/G + 1)}, \text{ si } B/G = 1.75 \text{ (2.67); } \nu = 0.26 \text{ (1/3); c.à.d, si } \nu > 0.26 \text{ (1/3) le matériau est}$$

ductile, sinon il est fragile.

Si on se réfère au premier critère nos matériaux sont ductiles par contre avec le deuxième critère ils sont fragiles. Mais il est connu que les pérovskites sont en général fragiles, donc c'est le deuxième critère qui semble le plus probable.

Nos résultats montrent que le module de Young ( $E$ ) de  $\text{KZnF}_3$  est plus grand que celui de  $\text{CsCdF}_3$ , donc  $\text{KZnF}_3$  est plus dur que  $\text{CsCdF}_3$ .

### III-5-2 La température de Debye $\theta_D$

Nous avons estimé la température de Debye  $\theta_D$  à partir de la vitesse moyenne du son  $v_m$ , calculée à partir des modules élastiques, en utilisant les relations suivantes [22]:

$$\theta_D = \frac{h}{k} \left[ \frac{3n}{4\pi} \left( \frac{N_A \rho}{M} \right) \right]^{1/3} v_m \quad \text{(III-15)}$$

où  $h$  est la constante de Planck,  $k$  est la constante de Boltzmann,  $\rho$  est la densité et  $n$  est le nombre d'atomes par unité de volume. La vitesse moyenne du son dans nos composés est donnée par l'équation:

$$v_m = \left[ \frac{1}{3} \left( \frac{2}{v_t^3} + \frac{1}{v_l^3} \right) \right]^{-1/3} \quad \text{(III-16)}$$

où  $v_l$  et  $v_t$  sont les vitesses longitudinale et transversale du son obtenues en utilisant le module de cisaillement  $G$  et le module de compressibilité  $B$  à partir des équations de Navier [17]:

$$v_t = \left( \frac{3B + 4G}{3\rho} \right)^{1/2} \quad \text{(III-17)}$$

$$v_l = \left( \frac{G}{\rho} \right)^{1/2} \quad \text{(III-18)}$$

où  $\rho$  est la densité des composés obtenue à partir des constantes du réseau et des masses moléculaires du cristal.

Les valeurs de la température de Debye  $\theta_D$  des composés CsCdF<sub>3</sub> et KZnF<sub>3</sub> calculées par l'utilisation de la LDA et la GGA sont illustrées dans le tableau III-6.

**Tableau III-6 :** Valeurs calculées de densités ( $\rho$  en g/cm<sup>3</sup>), vitesses d'ondes ( $v_t$ ,  $v_l$  et  $v_m$  en m/s) et la température de Debye ( $\theta_D$  en K) comparées avec les données expérimentales disponibles.

	$\rho$	$v_t$	$v_l$	$v_m$	$\theta_D$
<b>CsCdF<sub>3</sub></b>					
Ce travail LDA	5.9960	2526.93958	4704.87117	2821.56946	328.522
GGA	5.3310	2065.10975	4017.06483	2312.73420	258.929
Expt. [7]	5.6392	-	-	-	284.260
<b>KZnF<sub>3</sub></b>					
Ce travail LDA	4.277	3360.08283	6185.73105	3748.75549	480.645
GGA	3.81	2862.60165	5423.14472	3200.26409	394.807
Expt. [17]	4.0242	-	-	-	437.07

À partir du tableau III-6, on remarque que les valeurs de la température de Debye  $\theta_D$  calculées par la LDA et pour les deux composés sont supérieures à la valeur expérimentale. Par contre celles obtenues par la GGA en sont inférieures. La température de Debye est directement reliée aux constantes élastiques par le biais de la vitesse moyenne, ce qui explique qu'elles ont les mêmes variations en passant de la LDA à la GGA.

En comparant nos résultats avec l'expérimental, pour le composé CsCdF<sub>3</sub> nous trouvons que la LDA surestime la température de Debye de 15.57%, tandis que la GGA la sous-estime de 8.911% par rapport aux données expérimentales [7].

En ce qui concerne KZnF<sub>3</sub>, La LDA surestime la température de Debye de 9.96%, par rapport à la valeur expérimentale [17], tandis que la GGA la sous-estime de 9.67%.

### III-6 Etude des propriétés optiques

Les propriétés optiques linéaires dans les solides peuvent être décrites par la fonction diélectrique complexe:  $\varepsilon(\omega) = \varepsilon_1(\omega) + i\varepsilon_2(\omega)$ , où  $\varepsilon_1(\omega)$  et  $\varepsilon_2(\omega)$  sont les parties réelle et imaginaire de la fonction diélectrique, respectivement.

La partie imaginaire  $\varepsilon_2(\omega)$  est calculée à partir des éléments de matrice du moment entre des états occupés et les états inoccupés donnée par l'équation suivante [23]:

$$\text{Im } \varepsilon(\omega) = \varepsilon_2(\omega) = \frac{4\pi^2 e^2}{m^2 \omega^2} \sum_{i,j} \int |\langle i | M | j \rangle|^2 \times (f_i(1-f_j)) \delta(E_f - E_i - \hbar\omega) d^3k \quad (\text{III-19})$$

avec  $e$  et  $m$  sont la charge et la masse de l'électron, respectivement,  $\omega$  est la fréquence du photon,  $M$  est l'opérateur du moment,  $|i\rangle$  est la fonction d'onde correspondante à la valeur propre  $E_i$  et  $f_i$  est la distribution de Fermi pour l'état  $|i\rangle$ .

La partie réelle de la fonction diélectrique  $\varepsilon_1(\omega)$  peut être exprimée en fonction de la partie imaginaire en utilisant les relations de Kramers-Kronig:

$$\varepsilon_1(\omega) = 1 + \frac{2}{\pi} \int_0^\infty \frac{\varepsilon_2(\omega') \omega' d\omega'}{\omega'^2 - \omega^2} \quad (\text{III-20})$$

La connaissance des deux parties réelle et imaginaire de la fonction diélectrique permet de calculer d'autres constantes optiques comme l'indice de réfraction  $n(\omega)$ , le coefficient d'extinction  $k(\omega)$ , le coefficient d'absorption  $\alpha(\omega)$  et la réflectivité  $R(\omega)$  en utilisant les relations suivantes [24] :

$$n(\omega) = \left[ \frac{\sqrt{\varepsilon_1^2 + \varepsilon_2^2} + \varepsilon_1}{2} \right]^{1/2} \quad (\text{III-21})$$

$$k(\omega) = \left[ \frac{\sqrt{\varepsilon_1^2 + \varepsilon_2^2} - \varepsilon_1}{2} \right]^{1/2} \quad (\text{III-22})$$

$$\alpha(\omega) = \frac{2\pi\omega}{c} \sqrt{\frac{-\text{Re}(\omega) + |\varepsilon|}{2}} \quad (\text{III-23})$$

$$R(\omega) = \frac{(n-1)^2 + k^2}{(n+1)^2 + k^2} \quad (\text{III-24})$$

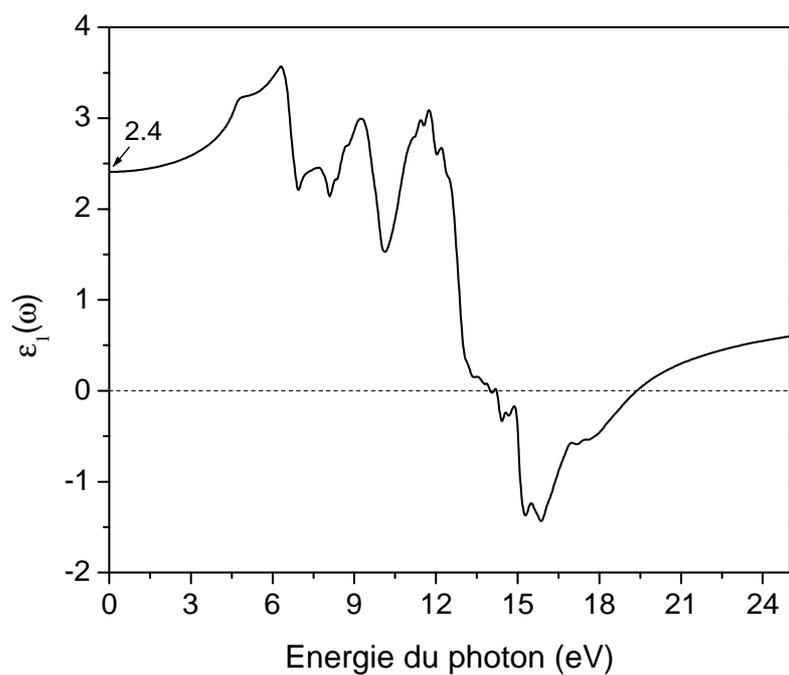
Les spectres optiques dépendent fortement du nombre de points  $k$ . Dans ce calcul on utilise une maille dense de  $(21 \times 21 \times 21)$  points- $k$ .

Toutes les propriétés optiques sont calculées en utilisant l'approximation de la densité locale (LDA) pour des énergies de photons allant jusqu'à 25 eV pour le composé  $\text{CsCdF}_3$  et jusqu'à 30 eV pour le composé  $\text{KZnF}_3$ .

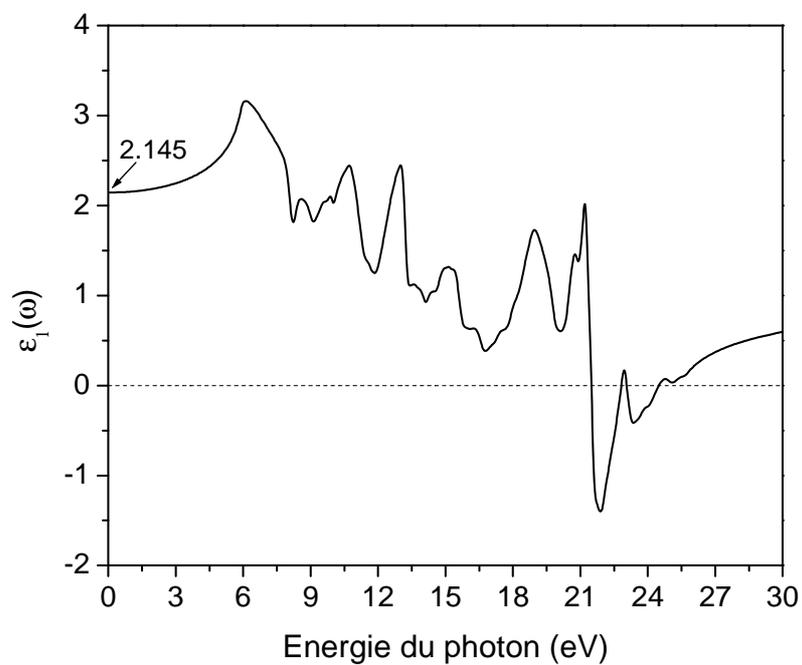
### III-6-1 La fonction diélectrique et le coefficient d'absorption

Les figures III-16 et III-17 montrent la partie réelle (la partie dispersive) de la fonction diélectrique  $\varepsilon_1(\omega)$  des deux composés  $\text{CsCdF}_3$  et  $\text{KZnF}_3$ . On constate que le passage à zéro de  $\varepsilon_1(\omega)$  c.-à-d. où  $\varepsilon_1 = 0$  et qui reflète l'absence de la dispersion, coïncide parfaitement avec le maximum d'absorption  $\alpha(\omega)$ . Ce dernier est situé dans l'intervalle d'énergie 13.5-16 eV pour  $\text{CsCdF}_3$  (figure III-18), et à 21.619 eV pour  $\text{KZnF}_3$  (figure III-19).

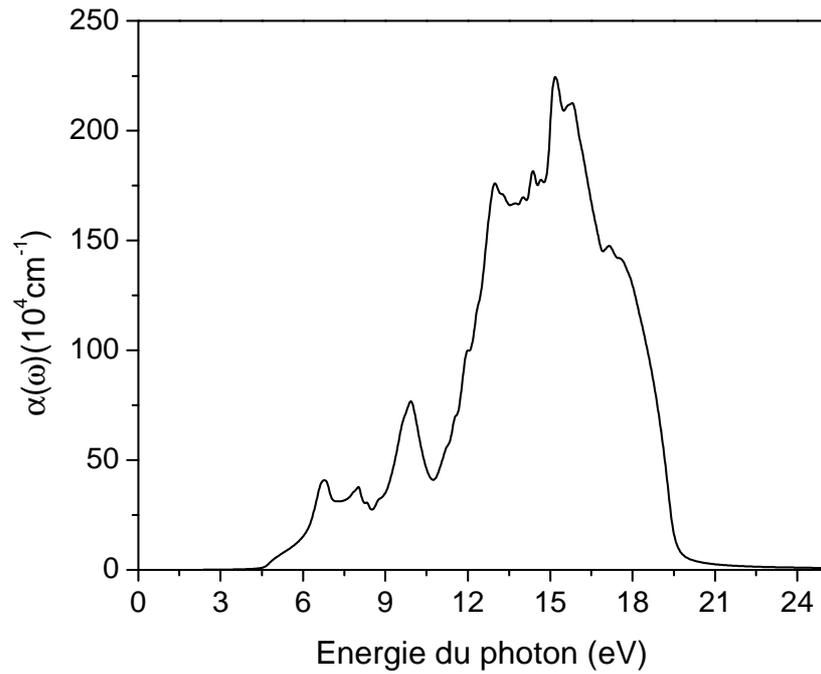
Les valeurs calculées de la constante diélectrique statique  $\varepsilon_1(0)$  sont 2.4 et 2.145 pour  $\text{CsCdF}_3$  et  $\text{KZnF}_3$ , respectivement.



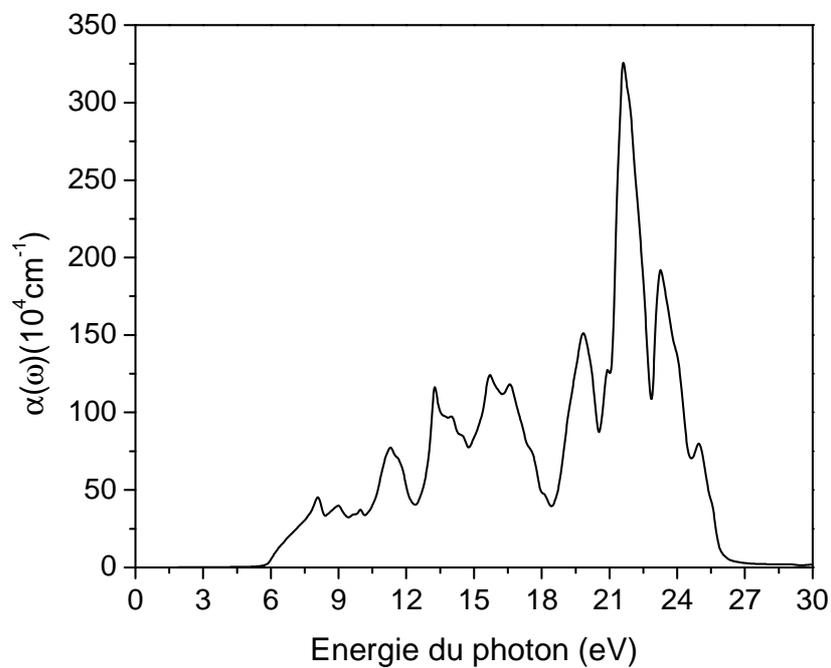
**Figure III-16 :** La variation de la partie réelle de la fonction diélectrique  $\varepsilon_1(\omega)$  en fonction de l'énergie du photon du composé  $\text{CsCdF}_3$ .



**Figure III-17 :** La variation de la partie réelle de la fonction diélectrique  $\varepsilon_1(\omega)$  en fonction de l'énergie du photon du composé  $\text{KZnF}_3$ .

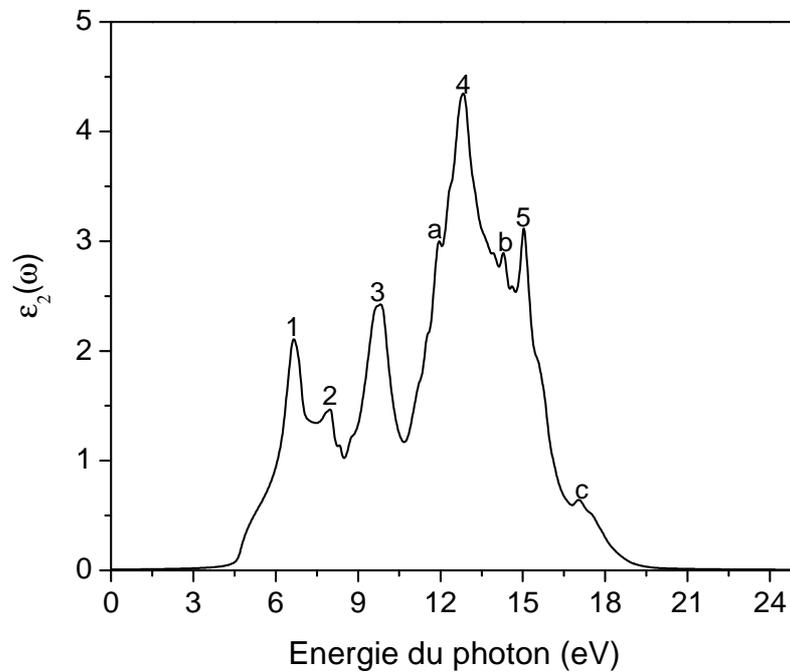


**Figure III-18 :** La variation du coefficient d'absorption  $\alpha(\omega)$  en fonction de l'énergie du photon du composé CsCdF<sub>3</sub>.

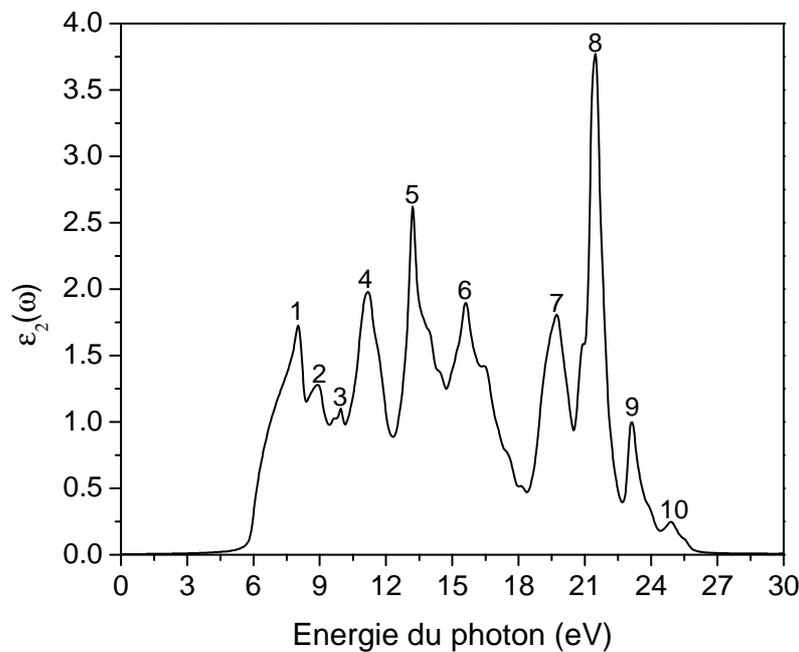


**Figure III-19 :** La variation du coefficient d'absorption  $\alpha(\omega)$  en fonction de l'énergie du photon du composé KZnF<sub>3</sub>.

La partie imaginaire de la fonction diélectrique  $\varepsilon_2(\omega)$  est illustrée sur les figures III-20 et III-21. On peut remarquer que le seuil d'absorption fondamental de valeur 4.569 et 5.6 eV pour CsCdF<sub>3</sub> et KZnF<sub>3</sub>, respectivement correspondent à la transition directe de la plus haute bande de valence à la plus basse bande de conduction au point  $\Gamma$  ( $\Gamma_v-\Gamma_c$ ).



**Figure III-20 :** La variation de la partie imaginaire de la fonction diélectrique  $\varepsilon_2(\omega)$  en fonction de l'énergie du photon du composé CsCdF<sub>3</sub>.



**Figure III-21 :** La variation de la partie imaginaire de la fonction diélectrique  $\varepsilon_2(\omega)$  en fonction de l'énergie du photon du composé KZnF<sub>3</sub>.

Nous avons essayé d'identifier les différentes structures des spectres optiques à l'aide du schéma de bandes et la densité d'états (DOS).

**i) Le composé CsCdF<sub>3</sub> :**

Le spectre de la partie imaginaire englobe un ensemble de structures formées de 5 pics clairement nets notés de 1 à 5 et 3 épaulements visibles notés a, b et c.

Le premier pic situé à 6.65 eV est dû aux transitions entre la plus haute bande de valence et la première bande de conduction ( $v_1 \rightarrow c_1$ ) (6.50 eV) au point M, et les transitions  $v_1 \rightarrow c_{1,2,3}$  (6.91 eV) et  $v_2 \rightarrow c_{2,3}$  (6.91 eV) au point R.

Le second pic est situé à 7.98 eV, il est dû principalement aux transitions suivantes:  $v_{4,5} \rightarrow c_1$  (7.82 eV) et  $v_6 \rightarrow c_1$  (7.98 eV) au point X,  $v_2 \rightarrow c_1$  (à 7.97 eV) et  $v_{3,4} \rightarrow c_1$  (8.07 eV) au point M.

Le troisième pic est situé à 9.8 eV, il est dû essentiellement aux transitions suivantes:  $v_1 \rightarrow c_3$  (9.71 eV) au point M,  $v_2 \rightarrow c_3$  (9.52 eV),  $v_3 \rightarrow c_3$  (9.77 eV) et  $v_{4,5} \rightarrow c_3$  (10.00 eV) au point X.

Le quatrième pic est situé à 12.83 eV, il est dû essentiellement aux transitions suivantes :  $v_8 \rightarrow c_3$  (12.81 eV) et  $v_9 \rightarrow c_{3,4}$  (12.95 eV) au point M.

Le cinquième pic est large et centré à 15 eV, il est probablement dû à un ensemble de transitions allant de 14 eV jusqu'à 15.5 eV et qui sont comme suit:  $v_9 \rightarrow c_7$  (14.21 eV) et  $v_9 \rightarrow c_8$  (14.44 eV) au point M,  $v_9 \rightarrow c_7$  (15.62 eV) et  $v_9 \rightarrow c_8$  (15.66 eV) au point X.

Les trois épaulements peuvent être attribués comme suit:

Epaulement (a) situé à 11.95 eV, il est dû probablement aux transitions  $v_8 \rightarrow c_2$  (11.96 eV) au point M.

Epaulement (b) situé à 14.2 eV est dû à la transition  $v_9 \rightarrow c_7$  (14.21 eV) au point M.

Epaulement (c) situé à 17 eV est dû à la transition  $v_9 \rightarrow c_6$  (17.06 eV) au point R.

**ii) Le composé KZnF<sub>3</sub> :**

Le premier pic situé à 8.103 eV correspond à la transition entre la plus haute bande de valence et la première bande de conduction ( $v_1 \rightarrow c_1$ ) (8.206 eV) au point M, et aux transitions  $v_{1,2} \rightarrow c_{1,2,3}$  (8.224 eV) au point R.

Le deuxième pic (8.911 eV) est dû aux transitions :  $v_{2,3} \rightarrow c_1$  (8.644 eV) et  $v_{4,5} \rightarrow c_1$  (9.054 eV) au point X.

Le troisième pic (à 9.945 eV) est essentiellement dû aux transitions suivantes :  $v_{3,4,5} \rightarrow c_{1,2,3}$  (9.934 eV) et  $v_{6,7,8} \rightarrow c_{1,2,3}$  (10.293 eV) au point R,  $v_2 \rightarrow c_1$  (9.889 eV),  $v_1 \rightarrow c_2$  (10.014 eV),  $v_{3,4} \rightarrow c_1$  (10,173 eV) et  $v_1 \rightarrow c_3$  (10.204 eV) au point M.

Le quatrième pic (à 11.197 eV) est essentiellement du aux transitions suivantes :  $v_{1,2,3} \rightarrow c_4$  (11.384 eV) au point  $\Gamma$ ,  $v_1 \rightarrow c_{5,6}$  (11.393 eV) au point M,  $v_1 \rightarrow c_3$  (11.095 eV),  $v_{2,3} \rightarrow c_3$  (11.284 eV) et  $v_{7,8} \rightarrow c_2$  (11.415 eV) au point X.

Le cinquième pic (à 13.211 eV) est du aux transitions:  $v_{4,5,6} \rightarrow c_5$  (13.21 eV),  $v_4 \rightarrow c_6$  (13.21 eV) et  $v_{4,5,6} \rightarrow c_7$  (13.21 eV) au point  $\Gamma$ ,  $v_{12} \rightarrow c_1$  (13.188 eV),  $v_2 \rightarrow c_{5,6}$  (13.078 eV) et  $v_3 \rightarrow c_{5,6}$  (13.363 eV) au point M.

Le sixième pic (15.605 eV) est du aux transitions:  $v_{10,11} \rightarrow c_{5,6}$  (15.634 eV),  $v_5 \rightarrow c_{10}$  (15.627 eV),  $v_{13} \rightarrow c_2$  (15.74 eV),  $v_9 \rightarrow c_{5,6}$  (15.474 eV) et  $v_8 \rightarrow c_{8,9}$  (15.408 eV) au point M.

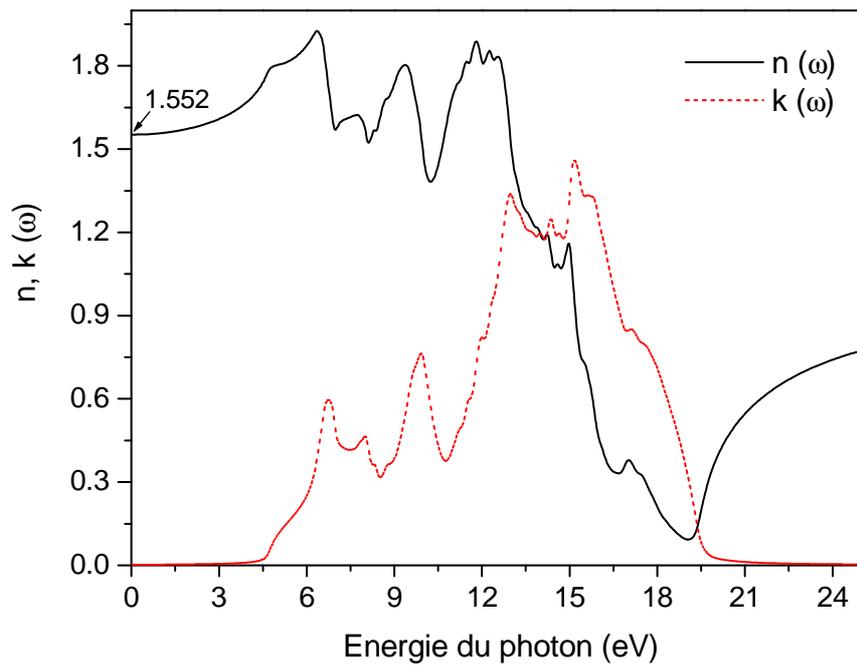
Le septième pic (19.714 eV) est du aux transitions :  $v_{14} \rightarrow c_{6,7}$  (19.416 eV) et  $v_{14} \rightarrow c_{8,9,10}$  (20.334 eV) au point R.  $v_{14} \rightarrow c_{10}$  (19.776 eV) au point M,  $v_9 \rightarrow c_{9,10}$  (19.585 eV) et  $v_{10,11} \rightarrow c_{8,9}$  (20.094 eV) au point X.

Le huitième pic (21.483 eV) est du aux transitions :  $v_{14} \rightarrow c_{9,10}$  (21.932 eV) et  $v_{12,13} \rightarrow c_{9,10}$  (20.739 eV) au point X.

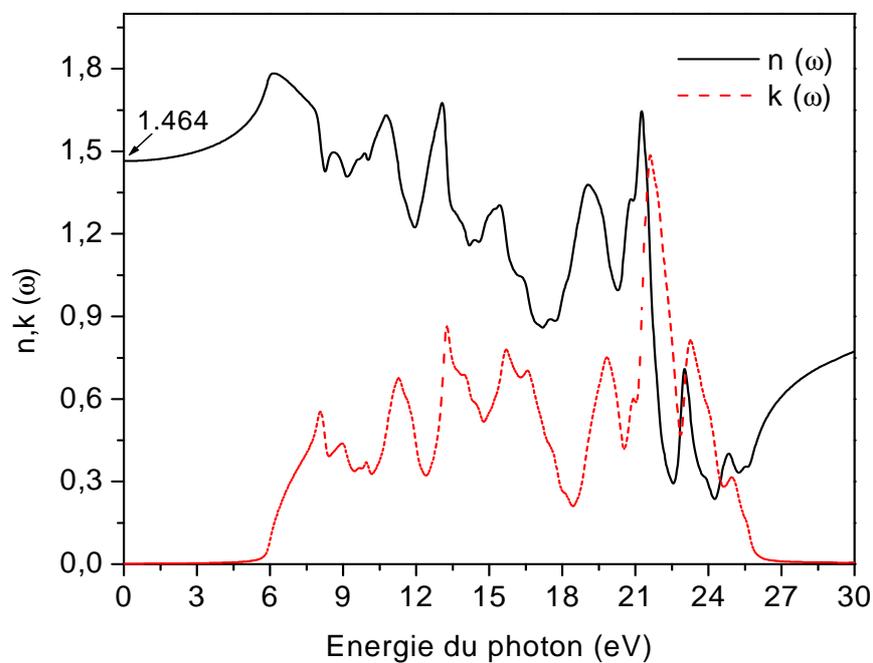
Le neuvième pic (23.116 eV) et le dixième pic (24.884 eV) sont probablement du aux transitions de la plus basse bande de valence située autour de -10.4 eV vers les bandes de conduction.

**III-6-2 L'indice de réfraction, le coefficient d'extinction et la réflectivité**

L'indice de réfraction  $n(\omega)$  et le coefficient d'extinction  $k(\omega)$  sont présentés sur les figures III-22 et III-23 pour les deux composés étudiés. D'après ces courbes, la valeur de l'indice de réfraction statique  $n(0)$  pour les deux composés CsCdF<sub>3</sub> et KZnF<sub>3</sub> est 1.552 et 1.464, respectivement.

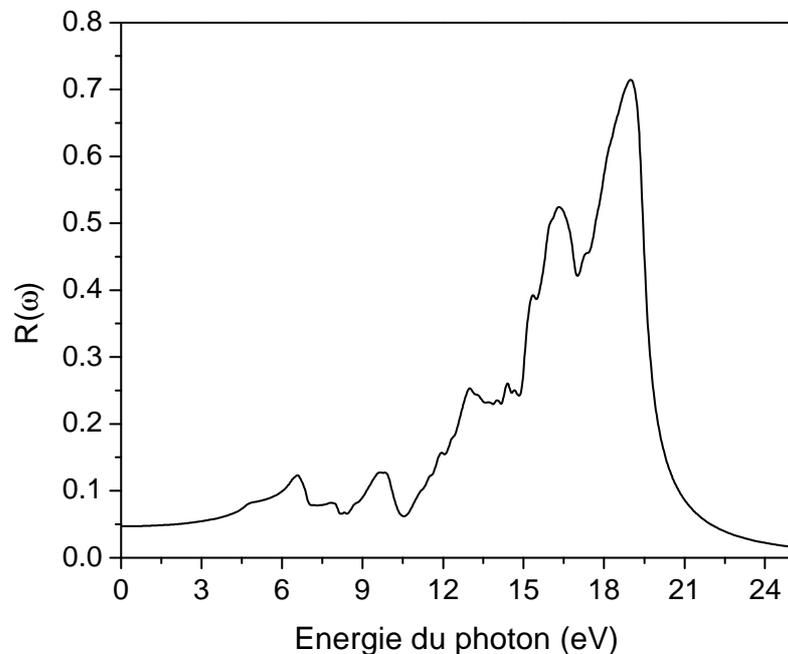


**Figure III-22 :** La variation de l'indice de réfraction  $n(\omega)$  et le coefficient d'extinction  $k(\omega)$  en fonction de l'énergie du photon du composé  $\text{CsCdF}_3$ .

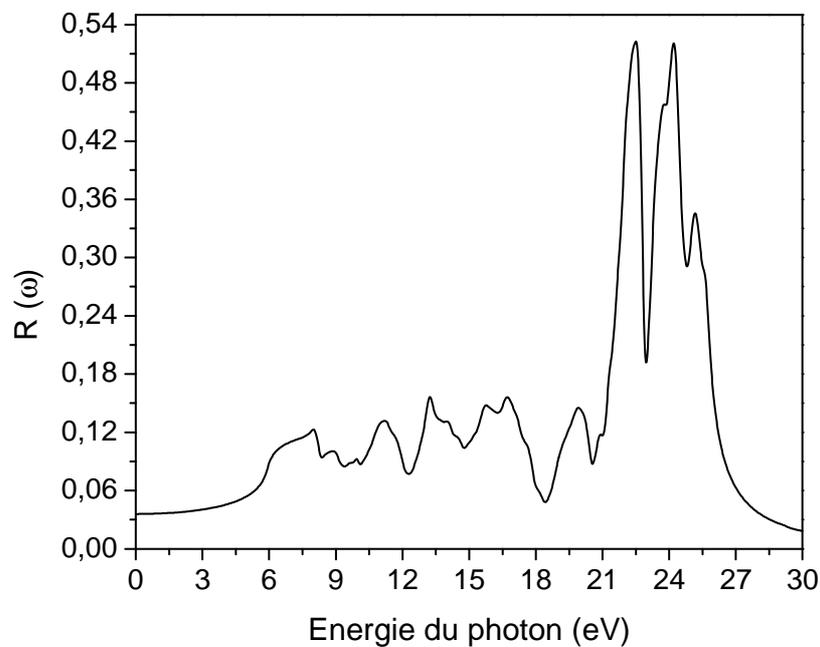


**Figure III-23 :** La variation de la l'indice de réfraction  $n(\omega)$  et le coefficient d'extinction  $k(\omega)$  en fonction de l'énergie du photon du composé  $\text{KZnF}_3$ .

Les figures III-24 et III-25 montrent la réflectivité  $R(\omega)$  en fonction de l'énergie des photons incidents. Pour le composé  $\text{CsCdF}_3$ ,  $R(\omega)$  indique un maximum de 71.356% à haute énergie (19 eV), et pour  $\text{KZnF}_3$ ,  $R(\omega)$  indique deux maximums de 52% à 22.49 et 24.2 eV. Donc nos matériaux étudiés sont a priori de bons candidats pour une utilisation dans le domaine de l'ultraviolet.



**Figure III-24 :** La variation de la réflectivité  $R(\omega)$  en fonction de l'énergie du photon du composé  $\text{CsCdF}_3$ .



**Figure III-25 :** La variation de la réflectivité  $R(\omega)$  en fonction de l'énergie du photon du composé  $\text{KZnF}_3$ .

### III-7 L'effet de la pression sur les propriétés optiques

L'effet de la pression sur les propriétés optiques de la matière solide peut nous renseigner sur le comportement des électrons de valence qui gouvernent l'ensemble des autres propriétés.

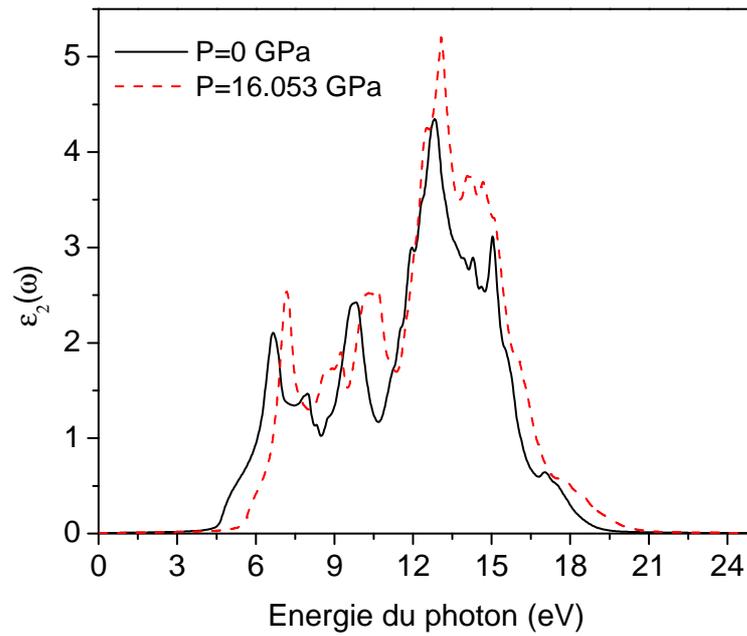
Les figures III-26 et III-27 montrent la partie imaginaire de la fonction diélectrique  $\epsilon_2(\omega)$  sous pression et à pression normale pour les deux composés  $\text{CsCdF}_3$  et  $\text{KZnF}_3$ , respectivement.

L'analyse des spectres de la partie imaginaire de la fonction diélectrique  $\epsilon_2(\omega)$  des deux composés montrent :

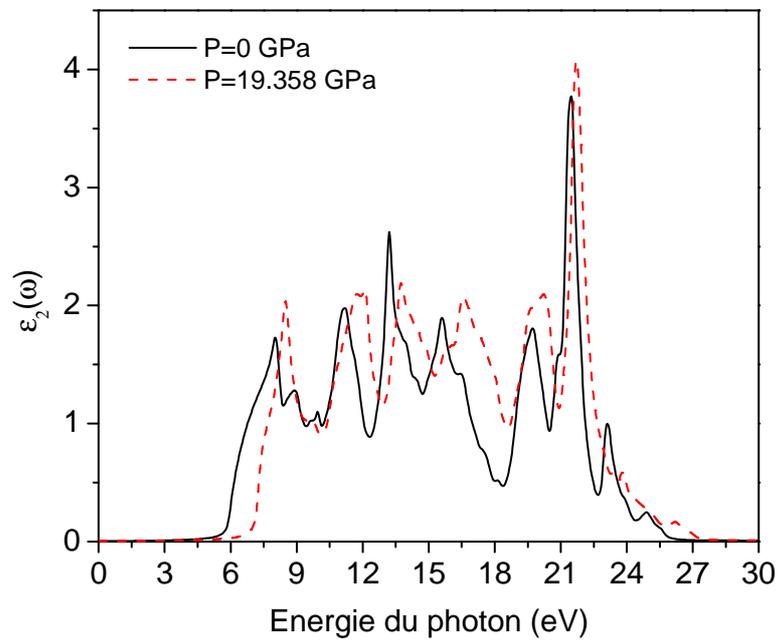
- 1) Un déplacement de la totalité des structures vers les hautes énergies, ceci est en parfait accord avec l'augmentation des gaps d'énergétiques lorsque la pression augmente.
- 2) Une augmentation des intensités des pics, ce qui signifie une augmentation de la densité des transitions interbandes du fait que la pression a rendu d'autres parties de bandes énergétiques (valence-conduction) parallèles.

Deux autres constatations peuvent être faites sur la courbe  $\epsilon_2(\omega)$  de  $\text{KZnF}_3$  :

- i) L'intensité de la transition située à haute énergie  $E=23$  eV a diminué sous l'effet de la pression ceci est dû à la diminution de la probabilité de transitions au fur et à mesure quand on s'éloigne vers les hautes énergies.
- ii) Sous l'effet de la pression les intensités des différents pics sont devenues presque égales, alors qu'elles étaient différentes à pression zéro.

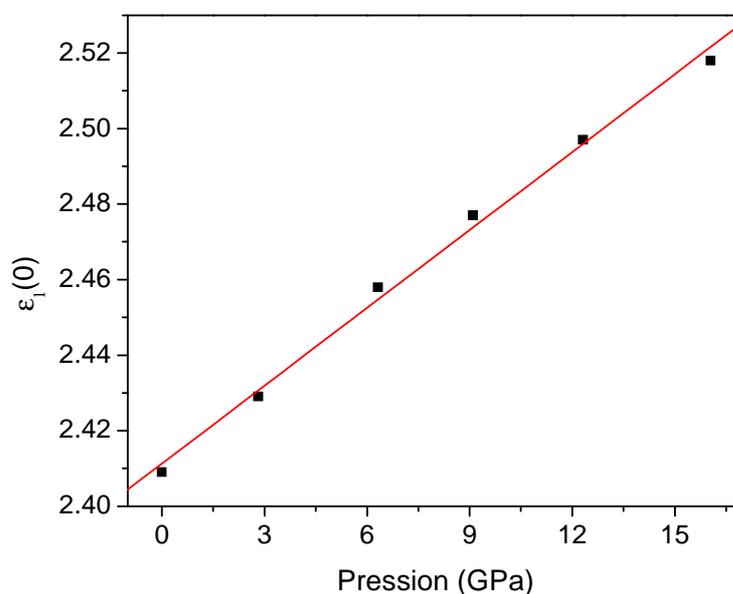


**Figure III-26:** La partie imaginaire de la fonction diélectrique  $\varepsilon_2(\omega)$  sous pression et à pression ambiante pour le composé CsCdF<sub>3</sub>.

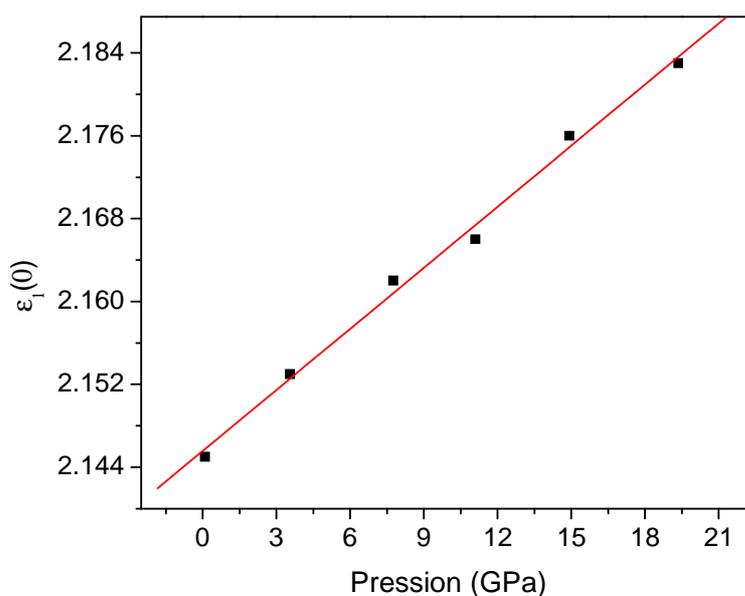


**Figure III-27:** La partie imaginaire de la fonction diélectrique  $\varepsilon_2(\omega)$  sous pression et à pression ambiante pour le composé KZnF<sub>3</sub>.

L'effet de la pression sur la constante diélectrique statique  $\varepsilon_1(0)$  est aussi significatif. On constate sur les figures III-28 et III-29, une croissance de  $\varepsilon_1(0)$  d'une manière presque linéaire avec l'augmentation de la pression pour les deux composés.



**Figure III-28:** Variations de la constante diélectrique statique  $\varepsilon_1(0)$  en fonction de la pression du composé CsCdF<sub>3</sub>.



**Figure III-29:** Variations de la constante diélectrique statique  $\varepsilon_1(0)$  en fonction de la pression du composé KZnF<sub>3</sub>.

**Références**

- [1] D. Singh, *Planes Waves, Pseudo-Potentials and the LAPW Method*, Kluwer Academic Publishers, Boston, Dordrecht, London, 1994.
- [2] P. Blaha, K. Schwarz, G.K.H. Madsen, D. Hvasnicka, J. Luitz, WIEN2k, *An Augmented Plane Wave + Local Orbitals Program for Calculating Crystal Properties*, Vienna University of Technology, Austria, 2001.
- [3] J.R. Perdew, Y. Wang, *Phys. Rev. B* 45, 13244 (1996).
- [4] J.P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.* 77, 3865 (1996).
- [5] F.D. Murnaghan, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA.* 30, 244 (1944).
- [6] G. Vaitheeswaran, V. Kanchana, Ravhi.S. Kumar, A.L. Cornelius, M.F. Nicol, A. Svane, N.E. Christensen and O. Eriksson, *Phys. Rev. B* 81, 075105 (2010).
- [7] M. Rousseau, J.Y. Gesland, J. Julliard, J. Nouet, J. Zarembowitch, and A. Zarembowitch, *Phys. Rev. B* 12, 1579 (1975).
- [8] K.D. Reddy, P. Kistaiah and L. Iyengar, *J. Less-Comm. Met.* 92, 81 (1983).
- [9] D. Muller and R. Roy, in R. Royed., *The major Ternary Structural parameters*, Springer, Berlin. 4, 347 (1974).
- [10] V. Luaña, A. Costales, A.M. Pendás, M. Flórez and V.M. García Fernández, *Solid State Commun.* 104 (I), 47-50 (1997).
- [11] K. Knox. *Acta cryst.* 14, 583-585 (1961).
- [12] R. Hua, Z. Jia, D. Xie, *Material Research Bulletin* 37, 1189-1195 (2002).
- [13] V. Manivannan, P. Parhi, J.W. Kramer, *Bull. Mater. Sci.*, 31, 987–993 (2008).
- [14] N. Tyagi, E. Ghanti, N. Gupta, N.P. Lalla, R. Nagarajan, *Bull. Mater. Sci.* 32, 583–587 (2009).
- [15] A.M. Hofmeister, *J. Geophys. Res.* 96, 16181 (1991).
- [16] E. Schreiber, O.L. Anderson and N. Soga, *Elastic Constants and their Measurement*, McGraw-Hill, New York, (1973).
- [17] M. Rousseau, J. Nouet, A. Zarembowitch, *J. Phys. Chem. Solids.* 35, 921 (1974).
- [18] G. Grimvall, *Thermophysical Properties of Materials*, enlarged and revised edition, Elsevier/North-Holland+ Amsterdam, 1999.
- [19] B. Mayer, H. Anton, E. Bott, M. Methfessel, J. Sticht, P.C. Schmidt, *Intermetallics* 11, 23 (2003).
- [20] S.F. Pugh, *Philos. Mag.* 45, 823 (1954).
- [21] I.N. Frantsevich, F.F. Voronov, S.A. Bokuta, *Elastic Constants and Elastic Moduli of Metals and Insulators Handbook*, edit by I.N. Frantsevich, Naukova Dumka, Kiev, 1983, pp. 60-180.
- [22] I. Johnston, G. Keeler, R. Rollins, S. Spicklemire, *Solid State Physics Simulations*, The Consortium for Upper-Level Physics Software, Jhon Wiley, New York, 1996.
- [23] C. Ambroch-Draxl, J.O. Sofo. *Linear optical properties of solids within full-potential augmented plane wave method*. Preprint, arxiv; cond-mat/0402523, Feb 2004.
- [24] F. Wooten, *optical properties of solids*, Academic New York, 1972.

# **CONCLUSION GENERALE**

## CONCLUSION GENERALE

Notre travail constitue une contribution à la caractérisation de deux composés ternaires de la famille des fluoro-pérovskites à savoir : le  $\text{CsCdF}_3$  et le  $\text{KZnF}_3$ .

Notre démarche a été guidée par un double objectif. Le premier se résume dans la détermination de différentes propriétés physiques des deux composés. Nous avons commencé par les propriétés structurales en calculant le paramètre du réseau, le module de compressibilité et sa dérivée. Ensuite, nous nous sommes attaqués aux propriétés électroniques en traçant les schémas de bandes et les densités d'états totale et partielles. Cette partie a été suivie par l'étude des propriétés élastiques où nous avons déterminé les constantes et les modules élastiques ainsi que la température de Debye. Nous avons achevé cette première démarche par l'étude des propriétés optiques.

L'autre objectif, c'est une investigation un peu plus approfondie où nous avons tenté de mettre en valeur l'effet de la pression sur les propriétés électroniques et optiques dans l'espoir d'apporter notre contribution dans la compréhension de cet effet vu que cette connaissance est très utile sur les retombées technologiques.

L'outil employé pour effectuer cette étude est la méthode des ondes planes augmentées linéarisées (FP-LAPW) dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT). Le potentiel d'échange-corrélation est traité par l'approximation de la densité locale (LDA) et l'approximation du gradient généralisé (GGA).

Les propriétés structurales telles que le paramètre du réseau, le module de compressibilité et sa dérivée sont en bon accord avec les données expérimentales et les valeurs théoriques disponibles. La LDA sous-estime le paramètre du réseau, par contre elle surestime le module de compressibilité. La GGA surestime le paramètre de réseau et sous-estime le module de compressibilité, c'est l'effet habituel de ces deux approximations.

La nature du gap fondamental est indirecte ( $R-\Gamma$ ) pour les deux composés. La variation des gaps énergétiques sous l'effet de la pression est presque linéaire. La largeur de la bande de valence augmente avec l'augmentation de la pression, ceci indique que nos composés deviennent covalents sous l'effet de la pression.

Nous avons calculé les coefficients de pression linéaires et quadratiques du gap fondamental et des gaps directs.

Les valeurs des constantes élastiques obtenues satisfont la condition de stabilité mécanique et par conséquent nos composés étudiés sont stables. Nous avons aussi évalué les modules élastiques et la température de Debye. Le rapport  $B/G$  indique que les composés  $\text{CsCdF}_3$  et  $\text{KZnF}_3$  sont fragiles, et le composé  $\text{KZnF}_3$  est plus dur que le composé  $\text{CsCdF}_3$ .

Les parties réelle et imaginaire de la fonction diélectrique ont été obtenues. Les structures des spectres optiques et l'origine de chaque pic ont été identifiées à l'aide de la structure de bandes et la densité d'états (DOS).

Nous avons calculé les différentes constantes optiques comme l'indice de réfraction, le coefficient d'extinction, le coefficient d'absorption et la réflectivité.

Sous l'effet de la pression, toutes les structures de la partie imaginaire sont décalées vers les hautes énergies. La constante diélectrique statique  $\epsilon_1(0)$  présente une augmentation linéaire avec l'augmentation de la pression.

Par ce travail nous avons pu atteindre les deux objectifs que nous nous étions fixés : caractérisation complète des deux composés et sondage de l'effet de la pression.

Un prolongement naturel de ce travail serait d'étudier les différentes propriétés physiques des composés fluoro-pérovskites de type  $\text{ABF}_3$  (A est un métal alcalin et B est un alcalin terreux ou bien métal de transition) afin d'en maîtriser au mieux les potentialités qui peuvent être offertes par cette famille de matériaux.