

الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية

République Algérienne Démocratique et Populaire

وزارة التعليم العالي والبحث العلمي

Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique

جامعة سعيدة د. مولاي الطاهر

Université de Saida Dr MOULAY Tahar



كلية العلوم

Faculté des Sciences

قسم الفيزياء

Département de Physique

Mémoire pour l'obtention du diplôme de Master

En physique

Spécialité : Physique des matineux

Thème

Etude des propriétés structurales, élastique, électroniques et des antis pérovskites Li_3XO [$\text{X}=\text{Cl}, \text{Br}$]

Présenté par :

▪ RAHMANI Assia

Soutenu le : 06/06/2024

Devant le jury composé de :

Président	Mr. EL KEURTI Mohammed	Pr	Université de Saida Dr. Moulay Tahar
Examineur	Mr. BOUTALEB Habib	Pr	Université de Saida Dr. Moulay Tahar
Co-Rapporteur	Mr. ZEMOULI Mostefa	Pr	Université de Saida Dr. Moulay Tahar
Rapporteur	Mlle. SAADAOUI Fatiha	MCA	Université de Saida Dr. Moulay Tahar

Année universitaire 2023/2024

Dédicace

Je dédie ce travail à :

Mes très chers parents.

Mes enfants.

A tous mes enseignants.

A tous mes amis, mes collègues et à tous ceux qui m'aiment

Remerciements

Au terme de ce travail, je tiens à remercier très vivement tous ceux qui m'ont permis de le mener à bien.

Tout d'abord, je tiens plus particulièrement à exprimer toute ma profonde gratitude à Melle. SAADAOUI Fatiha et Monsieur ZEMOULI Mostefa., de l'université de Saida Dr. Tahar Moulay qui m'ont énormément appris et guidée avec beaucoup de compétence et de gentillesse.

Je remercie monsieur EL KEURTI Mohammed, Professeur à l'université de Saida Dr Tahar Moulay, d'avoir accepté de présider le jury.

Je remercie également Monsieur BOUTALEB Habib maitre de conférences à l'université de Saida, d'avoir bien voulu examiner ce travail.

Je remercie l'ensemble des membres du Laboratoire d'Etudes Physico-chimiques de Saïda pour la bonne ambiance et l'aide qu'ils m'ont apportées.

RAHMANI Assia

Liste des tableaux

- Tableau 3-1 : Les paramètres de maille d'équilibre $a_0(\text{Å})$, le module de compressibilité $B(\text{GPa})$, la dérivée du module de compressibilité B' pour les composés $\text{Li}_3\text{XO}(\text{X}=\text{Cl}, \text{Br})$.
- Tableau. 3.2 : Constantes élastiques calculées (C_{ij} , en GPa) et paramètres élastiques pour Li_3ClO et Li_3BrO , modules de compressibilité (GPa), pression de Cauchy (CP, en GPa) facteur d'anisotropie de Zener (A).
- Tableau. 3.3: Paramètres élastiques de Li_3ClO et Li_3BrO : module de cisaillement de Reuss (G_R , en GPa), module de cisaillement de Voigt (G_V , en GPa), module de cisaillement de Hill (G_H , en GPa), rapport de Pugh (G_H/B), module de Young (E, en GPa), coefficient de Poisson (σ)
- Tableau.3. 4: Vitesse longitudinale v_l , vitesse transversale v_T , vitesse moyenne v_m et température de Debye θ_D calculées pour $\text{Li}_3\text{XO} (\text{X}=\text{Cl}, \text{Br})$.

Liste des figures

- Figure I-1 : Organigramme représentant le principe de la résolution d'équation de Kohn.
- Figure. II.1 : Représentation de la partition de « le espace suivant l'approximation Muffin-Tin.
- Figure. III-1: Cellule unitaire des antiperovskites Cubiques Li_3ClO et Li_3BrO .
- Figure. III-2: Variation de l'énergie totale en fonction de volume.
- Figure.III.3: Variation de l'énergie totale en fonction de volume.
- Figure.III.4: Structure de bande de Li_3BrO
- Figure.III.5: Structure de bande de Li_3ClO
- Figure.III.6: Densités d'états partielles et totale de Li_3BrO
- Figure.III.7: Densités d'états partielles et totale de Li_3BrO

Table des matières

Dédicace

Remerciements

Table des figures

Introduction générale

I. CHAPITRE 1 : Théorie de la Fonctionnelle de la Densité

I.1 .Introduction

I.2. L'équation de Schrödinger d'un solide cristallin

I.3. L'approximation de Born-Oppenheimer

I.4. L'approximation de Hartree

I.5. Approximation de Hartree-Fock

I.6. Théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)

I.7 .Principes de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)

I.8.Théorèmes de Hohenberg et Kohn

I.9.Fonctionnelle d'échange –corrélation

I.10. Approximation de la densité locale (LDA ; Local Densité Approximation)

I.11.Approximation par gradient généralisé (GGA)

I.12. Détermination de l'état fondamental électronique par diagonalisation de l'Hamiltonien :

II) Chapitre 02 : la méthode FP-LAPW

II .1. La méthode des ondes planes augmentées linéarisées à potentiel total (FP-LAPW)

II .2. Méthode des ondes planes augmentées (APW)

II .3. Historique de la méthode Des ondes planes augmentées(APW)

II .4.Principe de la méthode des Ondes Planes Augmentées(APW)

II .5.La méthode des ondes planes augmentées linéarisées (LAPW)

II .6. Quelques avantages de la méthode FP-LAPW par rapport à la méthode APW

II .7. Développement en orbitales locales

II.8.La méthode LAPW+LO

III) Chapitre 3 : Résultats et discussions

III.1.Détails de calcul

III.2.Propriétés structurelles

III.3 .Propriétés élastiques

III.3.1. Constantes élastiques

III .4 Propriétés électroniques

III .4.1. Structure de bandes et densité d'états

Conclusion générale

Résumé

Introduction Générale

Introduction générale

Les composés d'oxydes de pérovskite ont fait l'objet de plusieurs études théoriques et expérimentales. Ces composés peuvent cristalliser dans différentes phases acquérant ainsi une multitude de propriétés intéressantes telles que condensateurs, piézoélectriques, isolants, conducteurs métalliques, catalyseurs, supraconducteurs, magnétorésistance géante,... [1-4]. Ces composés ont également une fonction aussi prononcée que les coefficients de température de résistance sont proches de zéro [5], dilatation thermique négative [6,7], Magnétostriction [8] et effet calorique magnétique [9]. En même temps, les matériaux antipérovskites jouent un rôle important dans la résolution des problèmes d'énergie, car ils ont d'excellentes propriétés thermoélectriques [10]. Récemment, des études théoriques ont montré que les antipérovskites sont des candidats en tant qu'isolants topologiques [11,12] dans le système électronique tridimensionnel de Dirac [13, 14].

Les composés antipérovskites qui cristallisent dans une structure cubique. La formule générale du composé antipérovskite est M_3XY où M est un métal ; X représente un élément semi-métallique et Y=B, C, N,O). Dans cette structure, Les anions occupent le sommet du cube et l'oxygène au centre de la maille. Les oxydes antipérovskites A_3BO où A=Ca, Sr, Ba et B=Sn, Pb ont été synthétisés Pour la première fois en 1980 par Widera et Schaefer [15,16], M_3TtO (M = Ca, Sr, B A, Eu; Tt=Si, Ge, Sn, Pb) ont été préparés par Jurgen Nuss et al. [1]. D'autre part en utilisant des mesures de diffraction des rayons X et de résistivité, Y. Okamoto et all. [17] ont montré que Ca_3Pbo et Ca_3Sno sont de nouveaux matériaux antipérovskites. Thermoélectriques avec un facteur de puissance thermique élevée et une faible résistance électrique. Des études structurales plus systématiques basées sur La diffraction des rayons X ont été rapportées par Velden Jansen [18]. Il est nécessaire de noter que peu de recherche sont été effectuées sur les oxydes antipérovskites à base de terre rares : c'est grâce à M. Kirchner et coll. [19] que des oxydes antipérovskites a base d'éléments de terres rares ont pu être synthétisés.

Dans le présent travail, nous nous proposons d'étudier davantage d'autres propriétés physiques telles que les propriétés structurales, élastiques et électroniques du matériau antipérovskite Li_3XO [X=Cl, Br]. Ce travail est organisé comme suit : Le chapitre 1 décrit la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT), le chapitre 2 détaille la méthode des ondes planes augmentées FP-LAPW. Le chapitre 3 est consacré aux détails de calculs et les résultats trouvés avec leurs interprétations. Enfin une conclusion générale résume l'essentiel des résultats trouvés dans ce travail.

CHAPITRE 1

Théorie de la Fonctionnelle de la Densité

Introduction

Ce chapitre commence par rappeler l'équation de Schrödinger, qui est le point de départ de tous les développements de la méthode de calcul ab-initio. L'approximation de Born-Oppenheimer est également brièvement discutée. Les fondements de la théorie de Hartree, de la théorie de Hartree-Fock et de la théorie de la fonctionnelle de la densité seront également discutés.

I.1) L'équation de Schrödinger d'un solide cristallin

Les solides sont composés d'un grand nombre de particules élémentaires : des ions et des électrons. Le problème théorique fondamental de la physique des solides est de comprendre l'organisation intime de ces particules qui confèrent leurs propriétés aux solides. La mécanique classique ne suffit pas et il faut recourir la mécanique quantique. Ceci est basé sur la solution de l'équation de Schrödinger :

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

où :

E : l'énergie totale du système, Ψ : sa fonction d'onde (fonction propre) et \hat{H} :son Hamiltonien.

Le problème général peut être posé sous la forme d'une équation du mouvement pour toutes les particules présentes dans le cristal. Le Hamiltonien exact du cristal est dû à l'existence de forces d'interaction électrostatiques. [1]

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

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

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

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

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

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

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

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

La solution de l'équation (I.2) conduit à la solution du problème à N corps. Mais avec un grand nombre de particules induisant un très grands nombre de variable, la résolution de l'équation de Schrödinger s'avère très difficile, voire impossible. Des approximations sont donc nécessaires pour simplifier le problème. Ces approximations sont basées sur certaines données physiques. La réalité physique doit être prise en compte.

I.2) L'approximation de Born-Oppenheimer

Selon Born et Oppenheimer [2], les noyaux sont plus lourds et donc plus lents que les électrons, donc le mouvement des noyaux peut être négligé par rapport à celui des électrons. Cela permet d'ignorer l'énergie cinétique du noyau et L'énergie potentielle du noyau est une constante. Ainsi, un nouvel hamiltonien H_e peut être défini:

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

Alors :

$$H_e = -\frac{\hbar^2}{2m} \sum_i^n (\nabla_i)^2 + \frac{1}{2} \sum_i^n \sum_{i \neq j}^n \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{ij}} - \sum_1^N \sum_K^N \frac{Z_k e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{ik}} \quad (I. 5)$$

L'équation de Schrödinger s'écrit alors :

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \sum_i^n (\nabla_i)^2 + \frac{1}{2} \sum_i^n \sum_{i \neq j}^n \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{ij}} - \sum_1^N \sum_1^N \frac{Z_k e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{ik}} \right] \Psi_e = E_e \Psi_e \quad (I. 6)$$

À ce niveau, il existe plusieurs façons de résoudre l'équation (I.6). en se basant sur l'hypothèse de l'électron libre (Interaction avec le noyau et tous les autres électrons du système), Hartree [3] et Hartree- Fock [4] ont pu considérablement apporter des simplifications à l'équation (I-6).

I.3) L'approximation de Hartree

L'approximation de Born-Oppenheimer ne traite que la partie électronique, mais se heurte à un problème de corps N en raison du terme d'interaction électron-électron. Elle ne peut être résolue exactement pour un seul électron. Douglas Hartree (1927) [10] a proposé une méthode pour calculer les fonctions d'onde et les énergies approximatives des ions et des atomes. L'idée de base de cette approximation est de considérer que les électrons se déplacent

indépendamment les uns des autres et que leurs mouvements sont décorrélés. Ainsi, en considérant deux électrons 1 et 2, la probabilité de présence d'un électron dans la coordonnée r_1 de l'orbite 1 est indépendante de la présence d'un électron dans la coordonnée r_2 . Le hamiltonien d'un tel système s'écrit comme suit.

$$H = \sum_{i=1}^N h(i) \quad (\text{I. 7})$$

où h est le Hamiltonien mono-électronique.

La fonction d'onde électronique utilisée pour résoudre ce hamiltonien consiste en un produit de fonction d'onde monoélectronique. Elle est appelée produit de Hartree (HP) [5] :

$$\Psi^{HP}(\vec{r}_1; \vec{r}_2; \dots; \vec{r}_N) = |\varphi_i(\vec{r}_1)\varphi_j(\vec{r}_2) \dots \dots \varphi_k(\vec{r}_N)| \quad (\text{I. 8})$$

Cette approximation est basée sur l'hypothèse de l'électron libre et ne tient pas compte de l'interaction entre les électrons et les états de spin. Le principal avantage de cette approche est qu'elle est qu'elle propose une solution cohérente au problème du système électronique [6]. Cela a quatre conséquences importantes :

- ✓ La répulsion de Coulomb totale V_{e-e} du système électronique est surestimée.
- ✓ Elle est facile à résoudre, mais ne donne pas de très bons résultats.
- ✓ Chaque électron ressent une charge.
- ✓ Le principe d'exclusion de Pauli n'est pas pris en compte.

La fonction d'onde la plus rationnelle doit être antisymétrique lorsque deux électrons sont interchangés [7]. Ce dernier résultat est plus grave et l'approximation "Hartree-Fock" [8] prend en compte le spin lors de la résolution de Schrödinger. Équation de Schrödinger.

I.4) Approximation de Hartree-Fock

En 1930, Fock [9] a montré que la solution du hamiltonien (I.2) viole le principe d'exclusion de Pauli. L'antisymétrisation de la fonction d'onde de l'électron peut être écrite comme suit.

$$\Psi(\vec{r}_1; \vec{r}_2; \dots, \vec{r}_i; \dots \vec{r}_j \dots; \vec{r}_N) = -\Psi(\vec{r}_1; \vec{r}_2; \dots, \vec{r}_j; \dots \vec{r}_i \dots; \vec{r}_N) \quad (\text{I. 9})$$

Cette affirmation découle donc du principe d'exclusion de Pauli. Deux électrons ayant les mêmes nombres quantiques ne peuvent pas occuper simultanément le même état quantique. C'est le fait que les deux électrons sont indiscernables l'un de l'autre. Cependant, dans la formulation de Hartree de la fonction d'onde l'électron i occupe précisément l'état i . Hartree et

Fock ont généralisé ce concept et ont montré que Le principe est respecté si la fonction d'onde s'écrit sous la forme d'un déterminant de Slater.

$$\Psi^S(\vec{r}_1, \vec{r}_2; \dots; \vec{r}_N) = |\phi_i(\vec{r}_1, \sigma)\phi_j(\vec{r}_2, \sigma) \dots \phi_k(\vec{r}_N, \sigma)\rangle$$

$$\Psi^S(\vec{r}_1, \vec{r}_2; \dots; \vec{r}_N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \phi_i(\vec{r}_1) & \phi_j(\vec{r}_1) & \dots & \phi_k(\vec{r}_1) \\ \phi_i(\vec{r}_2) & \phi_j(\vec{r}_2) & \dots & \phi_k(\vec{r}_2) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \phi_i(\vec{r}_N) & \phi_j(\vec{r}_N) & \dots & \phi_k(\vec{r}_N) \end{vmatrix} \quad (1.10)$$

Où σ est le spin.

La fonction Ψ^S donnée par l'équation (I.9) conduit à l'équation de Hartree-Fock comme suit. L'équation conduit à :

$$\left(-\frac{1}{2}\Delta_i + V_{ext}(\vec{r}) + \sum_{j \neq i}^N \int d^3\vec{r}' \frac{|\phi_j(\vec{r}')|^2}{|\vec{r}-\vec{r}'|} \right) \phi_i(\vec{r}) - \sum_{j \neq i}^N \delta\sigma_i\sigma_j \int d^3\vec{r}' \frac{\phi_j^*(\vec{r}')\phi_i(\vec{r}')}{|\vec{r}-\vec{r}'|} \phi_j(\vec{r}) = \varepsilon_i \phi_i(\vec{r}) \quad (I. 11)$$

Ces équations de Hartree-Fock sont difficiles à résoudre puisque que le système étudié contient un grand nombre d'électrons.

Les interactions électron-électron génèrent des termes d'énergie supplémentaires dans l'approximation de Hartree-Fock (AHF), appelé terme énergétique de corrélation [10]

Toute la catégorie de méthodes connues sous le nom d'interaction de configuration (CI) repose sur cette approche. Ses objectifs consistent à trouver une solution exacte à l'équation de Schrödinger. Malheureusement, le nombre de configurations augmente rapidement en proportion du nombre d'électrons impliqués. Pour cette raison, les calculs sont limités à de très petits systèmes.

En principe, l'approximation de Hartree-Fock pose un problème du fait du caractère non local du potentiel d'échange. De plus, cette méthode ne tient pas compte des effets de corrélation entre électrons de spins antiparallèles.

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

Dans cette partie, toutes les équations sont écrites en unités atomiques où $\hbar = m_e = e = 1$, m_e est la masse de l'électron et e la charge élémentaire (l'électron a une charge égale à (-1)).

Dans toutes les méthodes Ab-initio décrivant des systèmes avec des électrons, nous cherchons une approximation de la fonction d'onde exacte qui inclut toutes les informations accessibles sur le système. Cependant, ces calculs sont très coûteux en termes de temps et de mémoire, surtout lorsque l'on souhaite étudier des systèmes relativement grands. C'est pourquoi, il est légitime d'essayer de développer des théories moins coûteuses, même au risque de perdre une partie de l'information. Le but de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) est de développer une densité $\rho(\vec{r})$ comme une variable de base.

Historiquement, l'énergie a été exprimée pour la première fois en fonction de la densité par Thomas [11, 12] et Fermi [13, 14]. Dans leur modèle, l'interaction électronique est traitée classiquement par l'énergie cinétique et calculée en supposant que la densité électronique est homogène. Ce modèle a été amélioré par Dirac [15] en ajoutant un terme d'échange, mais il n'a pas permis de rendre compte de la stabilité du système étudié (solide, molécule, ...) contre la dissociation. Un peu plus tard, Slater [16] a proposé un modèle basé sur l'étude de gaz uniformes améliorés avec des potentiels.

La DFT a débuté avec le théorème fondamental de Hohenberg et Kohn en 1964[17]. Ce théorème établit une relation fonctionnelle entre l'énergie de l'état fondamental et sa densité.

Dans cette section, les principes de la DFT et ses applications à la physique sont brièvement présentés et leurs propriétés sont examinées. Enfin, les succès et les limites de la DFT sont brièvement évoqués.

I.6) Principes de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)

Dans les paragraphes précédents, les électrons ont été définis comme des particules indiscernables et ne pouvant pas être localisés en tant que particules individuelles. Cependant, la probabilité qu'un électron soit présent dans un élément de volume donné peut être estimée. Cela correspond à une densité d'électrons $\rho(\vec{r})$. Les électrons sont donc considérés dans leur aspect collectif (nuage électronique). La région de l'espace où les électrons sont les plus abondants peut être identifiée [18].

La densité électronique $\rho(\vec{r})$ est une fonction positive qui ne dépend que de trois coordonnées (x, y, z). Cette quantité s'annule à l'infini et lorsqu'elle est intégrée sur le nombre total d'électrons, elle est égal à N_e .

$$\begin{cases} \rho(\vec{r} \rightarrow \infty) = 0 \\ \int \rho(\vec{r}) d\vec{r} = N_e \end{cases} \quad (\text{I. 12})$$

où : $\rho(\vec{r})$ est, par définition, la probabilité de trouver un électron dans l'unité de volume définie par $d\vec{r}$. En d'autres termes, la densité d'électrons est une observable qui peut être mesurée expérimentalement (par diffraction des rayons \mathbf{X}).

Enfin, bien que $\rho(\vec{r})$ semble contenir suffisamment d'informations pour décrire le système. En revanche, la fonction d'onde Ψ contient suffisamment d'informations pour décrire le système. Certaines de ces informations ne sont pas nécessaires à la description des liaisons chimiques.

C'est pourquoi plusieurs tentatives de construction d'un formalisme quantique basé sur cette quantité ont été proposées. Cependant, nous devons beaucoup aux propositions de Hohenberg et Kohn [19].

I.7) 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.[20]. Premièrement, Hohenberg et Kohn ont montré qu'il existe une correspondance biunivoque entre le potentiel externe et la densité électronique $\rho(\vec{r})$. Il est possible d'exprimer le premier comme une fonctionnelle de l'état fondamental de $\rho(\vec{r})$. Par conséquent. L'énergie totale du système dans l'état fondamental est également une fonction de la densité électronique. End'autres termes :

$$E = E[\rho(\vec{r})] \quad (\text{I. 13})$$

Ce théorème est à la base de la théorie de la fonctionnelle de la densité et explique pourquoi elle est appelée fonctionnelle de la densité. Cette méthode diffère de la méthode de Hartree-Fock, dans laquelle l'énergie totale du système est une fonction de la fonction d'onde.

Une conséquence directe de ce théorème est que la densité électronique détermine de manière unique l'opérateur hamiltonien du système.

Deuxièmement, Hohenberg et Kohn ont montré que L'énergie totale du système atteint un minimum lorsque $\rho(\vec{r})$ est la densité exacte de l'état fondamental $\rho_0(\vec{r})$

$$E(\rho_0) = \min E(\rho) \quad (\text{I. 14})$$

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

$$E[\rho(\vec{r})] = F[\rho(\vec{r})] + \int \hat{V}_{ext}(\vec{r})\rho(\vec{r})d^3\vec{r} \quad (\text{I. 15})$$

où $V_{ext}(\vec{r})$ représente le potentiel externe agissant sur la particule

$F[\rho(\vec{r})]$ désigne la fonctionnelle universelle de Hohenberg et Kohn :

$$F[\rho(\vec{r})] = \langle \Psi | \hat{T} + \hat{V} | \Psi \rangle \quad (\text{I. 16})$$

Une fois cette fonctionnelle connue, l'énergie totale et la densité de charge de l'état fondamental d'une particule donnée peuvent être déterminées. Le principe variationnel est utilisé pour déterminer l'état fondamental pour un potentiel externe donné. Malheureusement, le théorème de Hohenberg et Kohn ne donne aucune indication sur la forme de $F[\rho(\vec{r})]$

I.8) La fonctionnelle d'échange –corrélation

Le but de la méthode de la fonctionnelle de la densité est de déterminer la fonctionnelle d'échange-corrélation dont l'expression n'est pas connue (la densité et de l'orbite ne sont pas connues). La recherche d'approximations de la fonctionnelle d'échange-corrélation est toujours d'actualité. Seule la fonctionnel standard est présentée.

I.9) Approximation de la densité locale (LDA ; Local Density Approximation)

L'approximation de la densité locale LDA est l'approximation utilisée dans pratiquement toutes les approches actuellement utilisées. Elle a été proposée pour la première fois par Kohn et Sham, mais la philosophie de cette approximation était déjà présente dans les travaux de Thomas et Fermi.

Pour comprendre le concept de LDA, il a d'abord été suggéré que l'énergie cinétique $T_s[n]$ d'un système constitué de particules indépendantes est traitée dans l'approximation de Thomas et Fermi [5, 6]. Pour un systèmes homogènes de densité électronique n :

$$T_s^{Thom}(n) = \frac{3h^2}{10m} (3\pi^2)^{2/3} n^{5/3} \quad (\text{I. 17})$$

où: n est constante.

Dans un système non uniforme avec $n=n(r)$, l'énergie cinétique par unité de volume peut être approximée localement comme suit :

$$T_s(r) = T_s^{hom}[n(r)] = \frac{3h^2}{10m} (3\pi^2)^{2/3} n(r)^{5/3} \quad (\text{I. 18})$$

L'énergie cinétique totale du système peut être trouvée en intégrant sur tout l'espace :

$$T_s^{LDA}[n(r)] = \int d^3r T_s^{hom}[n(r)] = \frac{3h^2}{10m} (3\pi^2)^{2/3} \int d^3r n(r)^{5/3} \quad (\text{I. 19})$$

En utilisant l'approximation $T_s[n] = T_s^{LDA}[n]$, la valeur de l'énergie cinétique est donnée par la loi de Kohn-Sham. Traiter T_s donne des valeurs d'énergie cinétique plus faibles que traiter T_s avec la trajectoire donnée par l'équation de Kohn-Sham, mais depuis lors, le concept de la LDA s'est concentré sur une autre composante de l'énergie totale pour être plus précis. Il s'agit du terme d'échange et du terme de corrélation. C'est le terme de corrélation qui est traité par la LDA.

L'approximation LDA consiste à utiliser directement les résultats énergétiques exacts pour chaque particule du gaz d'électrons homogène afin de déterminer les énergies d'échange et de corrélation du gaz d'électrons non uniforme. On néglige ainsi l'effet des variations de densité. En d'autres termes. Le terme de d'échange- corrélation ne dépend que de la valeur locale de $n(r)$. L'énergie d'échange-corrélation s'exprime comme suit

$$E_{xc}^{LDA} = \int E_{xc}[n(\vec{r})]n(\vec{r})d^3r \quad (\text{I. 20})$$

où $E_{xc}[n(\vec{r})]$ est l'énergie d'échange-corrélation par particule de gaz d'électrons uniformes. Elle est paramétrée pour différentes valeurs de la densité électronique.

Ces approximations ne sont pas basées sur les lois de la physique et ne devraient donc donner des résultats corrects que dans des cas très particuliers, où la densité ne change pratiquement pas. Par contre, l'expérience a montré que dans un très grand nombre de cas, cette approximation est aussi précise que l'approximation de Hartley-Fock et certainement meilleure que cette dernière.

I.10. Approximation du Gradient Généralisé (GGA)

Dans certains cas, l'approximation LDA donne des résultats fiables ,tandis que dans d'autres cas, la précision par rapport aux résultats expérimentaux était faible. La LDA a reproduit fidèlement les résultats expérimentaux ; la plupart des corrections introduites dans la LDA sont basées sur l'idée de la prise en compte d'un certain nombre de facteurs. la GGA sont

basées sur l'idée de prendre en compte les variations locales de densité. C'est pourquoi un gradient de densité électronique a été introduit. L'approximation du gradient généralisé (GGA) a été introduite. Les énergies d'échange et de corrélation sont des fonctions de la densité électronique et de son gradient:

$$E_{xc}^{GGA}[\rho(\vec{r})] = \int \rho(\vec{r}) \varepsilon_{xc}[\rho(\vec{r}), |\nabla\rho(\vec{r})|] d^3r \quad (\text{I. 21})$$

où $\varepsilon_{xc}[\rho(\mathbf{r}), |\nabla\rho(\mathbf{r})|]$ est la fonction d'échange-corrélation, qui dépend de la densité électronique et de son gradient, et en tenant compte du spin, Eq.(II.22) s'écrit comme suit:

$$E_{xc}^{GGA}[\rho_{\uparrow}\rho_{\downarrow}] = \int d^3 \varepsilon_{xc}[\rho_{\uparrow}, \rho_{\downarrow}, \nabla\rho_{\uparrow}, \nabla\rho_{\downarrow}] \quad (\text{I. 22})$$

Plusieurs paramètres sont utilisés dans les GGA. Il existe plusieurs versions de GGA, mais les plus utilisées sont celles de Perdew et Wang [23] et Perdew [24].

I.11) Détermination de l'état fondamental électronique par diagonalisation de l'Hamiltonien

Le principe de détermination de l'état fondamental est d'annuler les forces agissant sur les atomes afin d'obtenir le minimum absolu de l'énergie totale du système. L'équation de Kohn-Sham est utilisée. Pour mieux comprendre les propriétés de l'état fondamental du système il est nécessaire de déterminer les orbitales de Kohn-Sham qui minimisent l'énergie totale. Une méthode consiste à utiliser la fonction d'onde initiale la densité électronique et le hamiltonien de Kohn-Sham correspondant. Le hamiltonien est construit et les états propres sont obtenus en diagonalisant le hamiltonien. Ceux-ci sont utilisés pour construire une nouvelle densité et un nouveau hamiltonien, jusqu'à ce que l'auto-consistance illustrée à la figure II.1 soit atteinte.

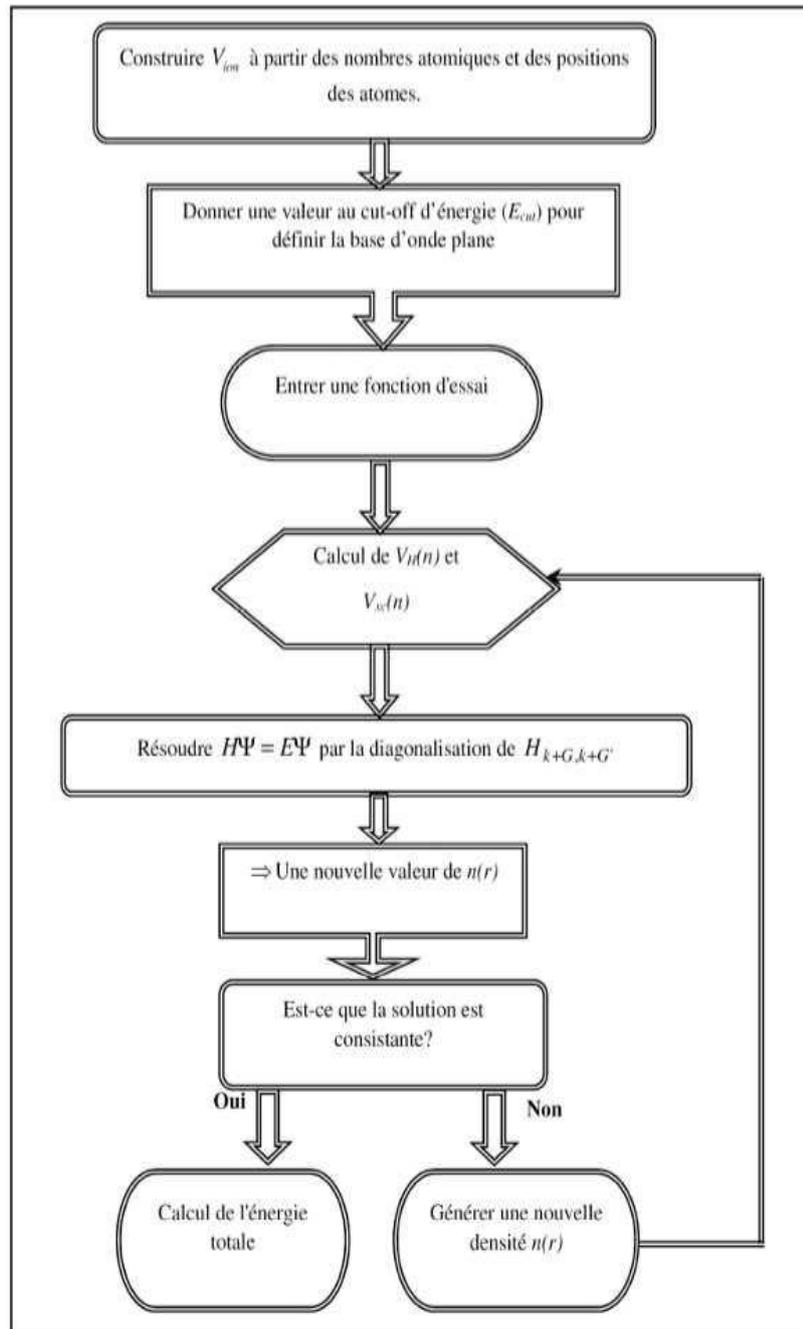


Figure II.1 : Organigramme représentant le principe de la résolution des équations de Kohn-

Références

- [1] E. Schrödinger, *Ann. Phys.*, 79, 489, (1926); E. Schrödinger, *Ann. Phys.*, 79, 361, (1926)
- [2] M. Born, J.R. Oppenheimer, *Ann. Phys.* 87, 457 (1927)
- [3] D.R. Hartree, *Proc. Cambridge Philos. Soc.* 24, 89 (1928)
- [4] V. Fock, *Z. Phys.* 61, 126 (1930); 62, 795 (1930).....11
- [5] D. R. Hartree, *Proc. Cambridge Philos. Soc.* 24: 89 (1928)
- [6] Samir Matar, *Approches Mono électronique*, Institut de chimie de matière condensée du Bordeaux (14 sep 2004)
- [7] M. MA, 1984. G. Silk : *Ultrasonic transducers for nondestructive testing*. Adam Hilger Ltd., Accord.
- [8] V. Fock, *Z. Phys.* 61, 126(1930); 62, 795 (1930)
- [9] V. Fock, *Z. Phys.* 61, 126(1930) ; 62, 795 (1930)
- [10] J. P. Perdew and A. Zunger, *Phys. Rev. B* 23, 5048 (1981)
- [11] L. H. Thomas. *The calculations of Atomic fields, Proc. Cam. Phil. Soc.*, 23, p 542 (1927)
- [12] L. H. Thomas, *Proc. Cambridge Philos. Soc.*, 23: 542 (1928)
- [13] E. Fermi. *Accad. Lincei*, 6, p 602 (1927)
- [14] E. Fermi, *Z. Phys.* 48 : 73 (1928)
- [15] P. A. M. Dirac. *Proc. Cambridge Philos. Soc.*, 26 : 376 (1930)
- [16] J. C. Slater, *Rev.* 81, 385 (1951)
- [17] P. Hohenberg, W. Kohn, *Phys. Rev. B* 136, 864 (1964)
- [18] W. Heizenberg, *Z. Physik* 43, 172 (1927)
- [19] P. Hohenberg, W. Kohn, *Phys. Rev. B* 136, 864 (1964)
- [20] P. Hohenberg and W. Kohn, *Phys. Rev.* 136, B864 (1964)
- [21] W. Kohn L.J. Sham, *Phys. Rev.* 140, A1133 (1965)
- [22] J. P. Perdew and Y. Wang, *Phys. Rev. B* 45, 13244 (1992)
- [23] J. P. PERDEW, S. BURKE AND M. ERNZERHOF, *PHYS. REV. LETT.* 77, 3865(1996)
- [24] J. P. PERDEW AND Y. WANG, *PHYS. REV. B* 33, 8800 (1986)

Chapitre 02

LA MÉTHODE FP-LAPW

II .1) La méthode des ondes planes augmentées linéarisées à potentiel total (FP-LAPW)

La méthode des ondes planes augmentées linéarisées (LAPW : Linearized Augmented Plane Waves), développée par Andersen [1], est fondamentalement une amélioration de la méthode dite des ondes planes augmentées (APW : Augmented Plane Waves) élaborée par Slater [2 ,3] (cette méthode est détaillée encore plus dans le livre de Loucks [4]).

Dans cette approche, la cellule unitaire dans le solide est divisée en deux régions .A savoir, une régions sphérique proche du noyau (connue sous le nom des sphère MT "muffin-tin") et une région inter-réseaux ou la région interstitielle (voir figure (II.1)).

Dans la méthode LAPW, le potentiel doit être continu à la surface de la sphère MT. Les potentiels atomiques s'écrivent sous la forme suivante :

$$V(r) = \begin{cases} \sum_{lm} V_{lm}(r) Y_{lm}(r) & \text{à l'intérieur de la sphère} \\ \sum_k V_k(r) e^{ikr} & \text{à l'extérieur de la sphère} \end{cases} \quad (\text{II .1})$$

C'est l'origine du nom de la méthode FP-LAPW" full potential LAPW". Avant de décrire la méthode FP-LAPW et d'en expliquer les principes, nous allons examiner les différents aspects de la méthode APW. Nous passerons en revue les bases de cette dernière.

II .2 Méthode des ondes planes augmentées (APW)

II .3) Historique de la méthode Des ondes planes augmentées (APW)

A la recherche d'une base utilisant des fonctions autres que les ondes planes Slater affirme que la solution de l'équation de Schrödinger pour un potentiel constant est une Onde plane augmentée, alors que pour les potentiels sphériques, il était spécifié qu'il s'agissait d'une fonction radiale.

En 1937, Slater a publié la méthode des ondes planes augmentées (APW). Dans ses articles [5,6], il a supposé que les rayons du potentiel et de l'onde plane sont constants au voisinage du noyau. Au voisinage du noyau, le potentiel et la fonction d'onde sont similaires à ceux d'un atome isolé. En effet, ils varient fortement, mais sont presque sphériques. Par contre, les électrons éloignés du noyau sont considérés comme libres et leur comportement est donc décrit par des ondes planes. Le comportement des électrons est donc décrit par des ondes planes. La méthode APW est basée sur l'approximation "Muffin-Tin" pour décrire le potentiel cristallin [7].

II .4) Principe de la méthode des Ondes Planes Augmentées(APW)

Selon cette approximation, la cellule unitaire est divisée en deux régions, comme le montre la figure (II.1).

- ❖ La première région décrit une sphère appelée sphère "Muffin Tin"[8]. Cette sphère ne se chevauche pas et est centrée sur chaque atome α (site atomique) de rayon R_α . Des solutions radiales de l'équation de Schrödinger sont utilisées.
- ❖ La deuxième région décrit la région lacunaire délimitant l'espace restant non occupé par la sphère. (voir figure (II.1)), où le potentiel est lisse ou change très lentement.

Dans cette région, deux types de base appropriés sont utilisés :

- ✓ Fonctions radiales avec harmoniques sphériques multipliées par la sphère atomique Muffin –Tin (région I).
- ✓ Ondes planes dans le domaine interstitiel (domaine II).

Les régions sphérique et interstitielle sont définies par les fonctions d'onde ϕ_I et ϕ_S définies par:

$$\varphi(\vec{r}) = \begin{cases} \phi_1(\vec{r}) = \frac{1}{\Omega^{1/2}} \sum_G C_G E^{i(\vec{K}+\vec{G}) \cdot \vec{r}} r > R_\alpha \\ \phi_S(\vec{r}) = \sum_{lm} A_{lm} U_l^\alpha(r, E_l) Y_{lm}(\hat{r}) r > R_\alpha \end{cases} \quad (\text{II .2})$$

$\varphi(\vec{r})$: La fonction d'onde.

Ω : Le volume de la cellule unitaire de simulation.

$U_l^\alpha(r, E_l)$: La fonction radiale.

$Y_{lm}(\hat{r})$: L'harmonique sphérique.

C_G, A_{lm} : Les coefficients du développement en ondes planes et en harmonique sphérique.

\vec{K} : Le vecteur d'onde dans la première zone irréductible de Brillouin(ZIB).

\vec{G} : Le vecteur de réseau réciproque.

\vec{r} : Les positions à l'intérieur des sphères α et β .

R_α, R_β : Les sphères Muffin tin α et β .

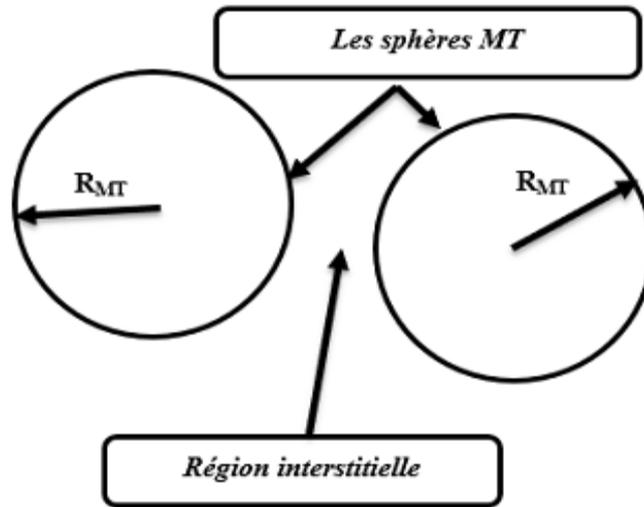


Figure (II-1) : Répartition de la maille unitaire en sphères MT et en région interstitielle

La fonction $U_l^\infty(r)$ est une solution régulière de l'équation de Schrödinger pour la partie radiale. Elle peut s'écrire comme suit :

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

$V(r)$ est la composante sphérique du potentiel de Muffin-Tin et E_l est l'énergie de linéarisation. La fonction radiale définie dans l'équation (II.3) est orthogonale à tout état propre du noyau orthogonal à la sphère. Cette orthogonalité disparaît à la frontière de la sphère [9]. Comme le montre l'équation de Schrödinger suivante :

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

où U_1 et U_2 sont des solutions radiales pour les énergies E_1 et E_2 . Le chevauchement est construit en utilisant l'équation (II.4) et en l'intégrant par parties.

Slater justifie le choix particulier de ces fonctions comme suit :

- ✓ C'est une solution de l'équation de Schrödinger lorsque le potentiel est constant.
- ✓ Les fonctions radiales sont des solutions dans le cas du potentiel sphérique, lorsque E_1 est une valeur propre.

Cette approximation est très bonne pour les matériaux à structure cubique à faces centrées, mais devient moins satisfaisante lorsque la symétrie est réduite.

Pour assurer la continuité des fonctions $\phi(r)$ sur la sphère, les coefficients A_{lm} , doivent être développés en fonction des coefficients C_G des ondes planes. Ainsi, après plusieurs calculs algébriques, on constate que :

$$A_{lm} = \frac{4\pi i'}{\Omega^{1/2} U_1(R_\alpha)} \sum C_G j_l(|\vec{k} + \vec{g}|) Y_{lm}^*(\vec{k} + \vec{G}) \quad (\text{II .5})$$

où R_α sont les fonctions sphériques de Bessel qui proviennent de la surface des sphères Muffin-Tin. [10].

D'après cette équation (II .5), les coefficients A_{lm} sont les coefficients des ondes planes. C_G et E_l (paramètre d'énergie) sont déterminés à partir des fonctions individuelles étiquetées avec G et sont donc ajustées avec la fonction radiale de la sphère. On obtient une onde plane augmentée (APW).

La fonction APW est une solution de l'équation de Schrödinger pour la sphère. Par conséquent, l'énergie E doit être égale à l'énergie de la bande d'indice G. Cela signifie que la bande d'énergie (en un point k) ne peut pas être obtenue par simple diagonalisation et doit être traitée en fonction de l'énergie.

La méthode APW ainsi construite présente un certain nombre de difficultés de calcul, notamment celles liées au problème asymptotique. Les coefficients donnés dans l'équation (II.5) contiennent des termes liés au problème asymptotique. En effet, le terme $U_l(R_\alpha)$ apparaît au dénominateur de l'équation. Par conséquent. Il est possible de trouver des valeurs d'énergie qui s'annulent aux limites des sphères. C'est ce qu'on appelle le problème asymptotique. La complexité du calcul est due au fait que si les bandes apparaissent près de l'asymptote, le calcul devient plus complexe. C'est pourquoi plusieurs améliorations ont été apportées à la méthode APW pour surmonter ce problème. En particulier, celles proposées par Koelling [11] et Andersen [12].

II .5) La méthode des ondes planes augmentées linéarisées (LAPW)

Dans la méthode des ondes planes augmentées linéarisées (LAPW), la fonction de base à l'intérieur de la sphère "muffin-tin" est une combinaison linéaire de la fonction radiale $U_{lm}^\alpha y_{lm}$ et de la dérivée par rapport à l'énergie $U_{lm}^\alpha y_{lm}$ où la fonction de base est donnée par :

$$\begin{cases} \frac{1}{\Omega} \sum_G C_G e^{i(\vec{G}+\vec{K})\vec{r}} & r > R_\alpha \\ \sum_{lm} [a_{lm}^\alpha U_{lm}(r) + b_{lm}^\alpha U_{lm}^\alpha(r)] V_{lm}(r) & r < R_\alpha \end{cases} \quad (\text{II-6})$$

Où b_{lm}^α sont les coefficients correspondant à la fonction U_l et sont de même nature que les coefficients a_{lm}^α . La méthode LAPW utilise des ondes planes dans la région inter-réseaux. En revanche, les ondes planes augmentées linéarisées sont utilisées dans la région de la sphère "Muffin-tin".

II .6) Quelques avantages de la méthode FP-LAPW par rapport à la méthode APW

- ✓ L'énergie de la bande au point k peut être obtenue avec une seule diagonalisation dans la méthode LAPW, alors que dans la méthode APW, l'énergie de chaque bande doit être calculée.
- ✓ La Méthode FP-LAPW ne pose pas problèmes asymptotiques. En Effet, les dérivées de la fonction radiale par rapport à l'énergie sont introduites. La non-segmentation des ondes planes est garantie.
- ✓ La fonction de base de FP-LAPW est très flexible dans la sphère. C'est une conséquence des degrés de liberté variationnel de la méthode APW.

II .7) Développement en orbitales locales

L'objectif de la méthode LAPW est d'obtenir l'énergie e bande exacte au voisinage de l'énergie de linéarisation [13]. Pour la plupart des matériaux, ces énergies au voisinage du centre de la bande sont suffisantes. Cependant, cela n'est pas toujours possible et pour certains matériaux, la sélection d'une seule valeur de E_l n'est pas suffisante pour calculer toutes les énergies de bande.

Les systèmes à orbitales 4f [14,15] et C'est le cas des métaux de transition [16,17] , par exemple, ont des bandes d'énergie plus larges.

Il s'agit d'un problème fondamental pour les états de demi-cœur , qui se situent entre les états de valence et de cœur. Pour remédier à cette situation, il est possible d'utiliser des fenêtres d'énergie multiples ou des expansions orbitales locales.

II.8) La méthode LAPW+LO

Le développement de la méthode LAPW en orbites locales consiste à modifier les orbites de sa base. Une troisième catégorie de fonctions de base est utilisée. Catégorie de fonctions de base. Le principe est de traiter toutes les bandes à partir d'une seule fenêtre

d'énergie. Singh [18] a donné ces trajectoires sous la forme d'une combinaison linéaire de deux fonctions radiales correspondant à deux énergies différentes, notées "LO" Dérivée de l'une de ces fonctions par rapport à une énergie.

$$\varphi(\vec{r}) = \begin{cases} 0 & , r > R_\alpha \\ [A_{lm}U_{lm}(r, E_l) + B_{lm}U_l(r, E_l) + C_{lm}U_l(r, E_l)] + Y_{lm}(\hat{r}) & , r < R_\alpha \end{cases}$$

Les coefficients C_{lm} sont de même nature que les coefficients A_{lm} et B_{lm} définis ci-dessus. Les orbitales locales sont définies pour un **l** et un **m** donnés, ainsi que pour un atome donné (dans la cellule unitaire, tous les atomes sont considérés, pas seulement les atomes). Cette amélioration de la méthode LAPW est le point de départ du succès de la méthode de linéarisation basée sur la méthode LAPW est à l'origine du succès des méthodes de linéarisation basées sur la méthode LAPW.

Références

- [1]. K. Endo, K. Yamamoto, and K. Deguchi, J. Phys. Chem. Solids 54, 15 (1993).
- [2]. A. Y. Liu, R. M. Wentzcovitch, and M. L. Cohen, Phys. Rev. B 39, 1760 (1989).
- [3]. R. Wentzcovitch, K.J. Chang and M. L. Cohen, Phys. Rev. B 34, 107 1 (1 986).
- [4]. R. Wentzcovitch, M. L. Cohen, and Pui K. Lam, Phys. Rev. B 36,6058 (1987)
- [5]. J.C. Slater, Phys. Rev. 51, 846 (1937)
- [6]. R.M.Martin, "Electronic Structure" (Cambridge university press, 2004)
- [7] .Adrain P. Sutton, *Electronique Structure of Materials*, Clarendon Press. Oxford (1992).
- [8]. J.S Slater Wave function in a perdioidic potential,phy.Rev.51:846-851.(1937).
- [9] .Adrain P. Sutton, *électronique Structure of Materials*, Clarendon Press. Oxford (1992).
- [10] . D.D. Koelling and G.O. Arbman, J. Phys. F 5,2041 (1975)
- [11]. O. K. Andersen, "Linear Methods in Band Theory", Phys. Rev. B 12: 3060, 1975.
- [12]O.K. Andersen, Phys. Rev. B 12, 3060 (1975)
- [13]D. J. Singh, Phys. Rev. B 44, 7451 (1991)
- [14]S. Goedecker and K. Maschke, Phys. Rev. B 42, 8858 (1990)
- [15]D. J. Singh and H. Krakauer, Phys. Rev. B 43, 1441 (1991)
- [16]D. J. Singh, K Schwarz and P. Blaha, Phys. Rev. B 46, 5849 (1992)
- [17]D. Singh, Phys. Rev. B 43, 6388 (1991)

Chapitre 3

RÉSULTATS ET DISCUSSIONS

3.1 Détails de calcul

Les matériaux anti-pérovskites Li_3ClO et Li_3BrO cristallisent dans une structure cubique de groupe spatial Pm-3m classé 221 dans le tableau cristallographique. La figure III-1 montre la structure cristalline de ces matériaux. En utilisant le code WIEN2k[1], le calcul est exécutée dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de la densité DFT[2.3] en utilisant la méthode (FP-LAPW) qui est une modification de la méthode des ondes planes étendues(APW) développée par Slater [4]. Pour calculer les potentiels d'échange et de corrélation, les trois approximations suivantes sont utilisées: Gradient généralisé GGA-PBE [5], gradient généralisé de GGA-PBÉsol [6] et la densité locale LDA [7.8]. ces trois approximations sont testées pour trouver les meilleures propriétés structurelles Ses paramètres de réseau, le module de compressibilité et sa dérivée par rapport à la pression. Pour cela, le nombre de 3000 k-points correspondant à la grille Monkhorst-Pack : $14 \times 14 \times 14$ dans la première zone Brillouin est utilisé avec $R_{\text{mt}} \times K_{\text{max}} = 8$ où R_{mt} est le rayon minimum de la sphère du moule à muffins et K_{max} est le maximum vecteur d'onde. Les rayons muffin-étain des atomes K, Br, Cl et O sont respectivement de 2, 0 et 2,5, et 2,00 (ua). Mais nous utilisons l'approximation GGA-PBE, GGA-PBÉsol et LDA pour l'étude des propriétés élastiques. Les propriétés électroniques et optiques ont été calculées en utilisant l'approximation GGA-PBE avec 5000 k-points correspondant à la grille de Monkhorst-Pack $17 \times 17 \times 17$ avec des critères de convergence pour l'énergie est égale à 10^{-5}Ry . La valeur maximale de l de la fonction d'onde à l'intérieur de la sphère est: $l_{\text{max}} = 10$.

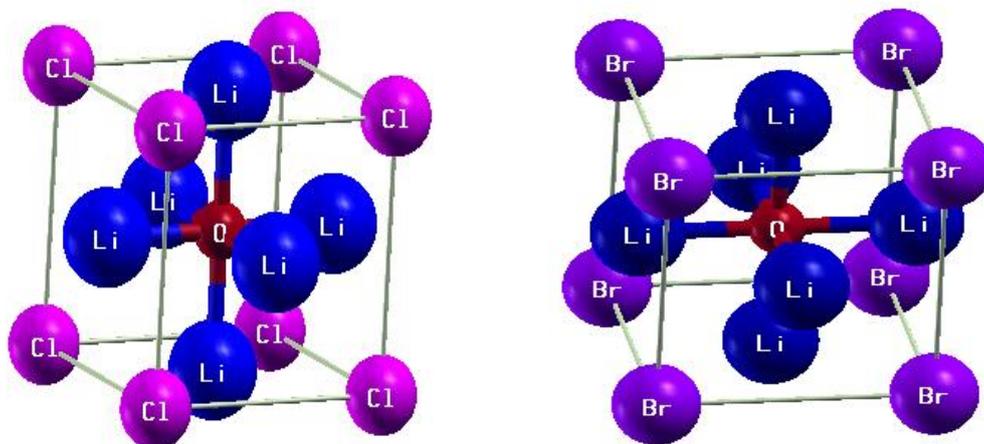


Figure III-1 : Cellules unitaires des antiperovskites cubiques Li_3ClO et Li_3BrO

3.2 Propriétés structurelles

En optimisant le volume de la cellule unitaire pour l'énergie totale à l'aide de l'approximation généralisée du gradient de Perdew-Burke-Erzerhof (GGA-PBE, GGA-PBEsol, LDA) et en l'ajustant avec l'équation de Burch-Murnaghan, des caractéristiques structurelles telles que paramètres de réseau, module de compressibilité et ses dérivés pour la pression sont obtenus [9].

$$E(V) = \frac{B_0}{B'} \left[\frac{V}{V_0} - 1 \right] + cte \quad (3.1)$$

$$V = V_0 \left[1 + \frac{B_0}{B'} \right]^{\frac{1}{B'}} \quad (3.2)$$

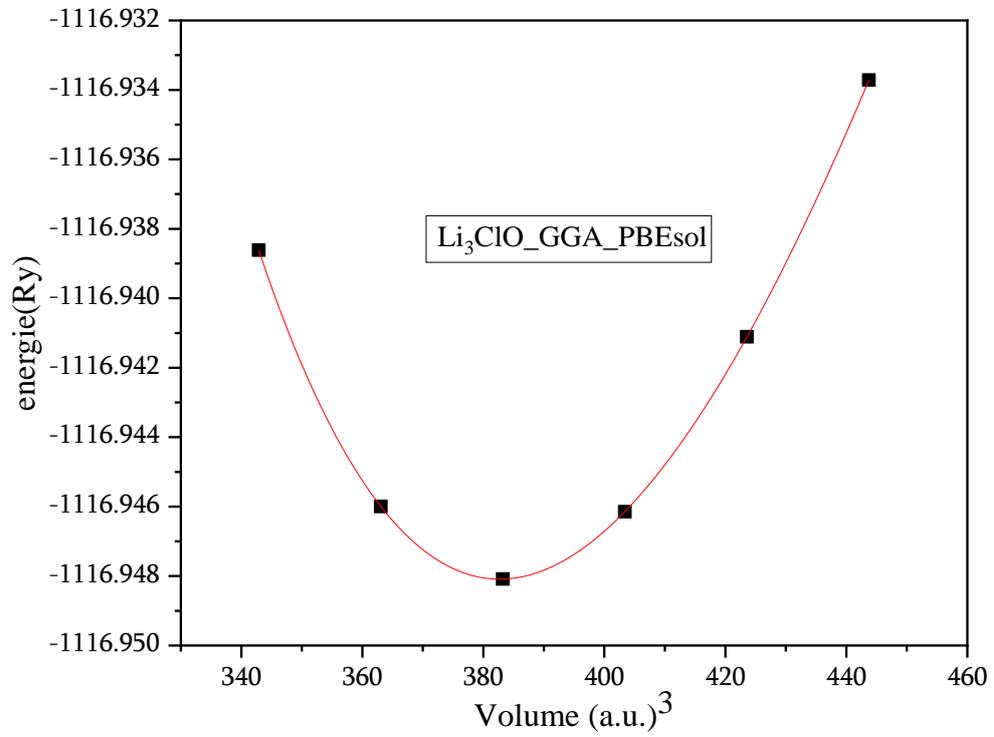
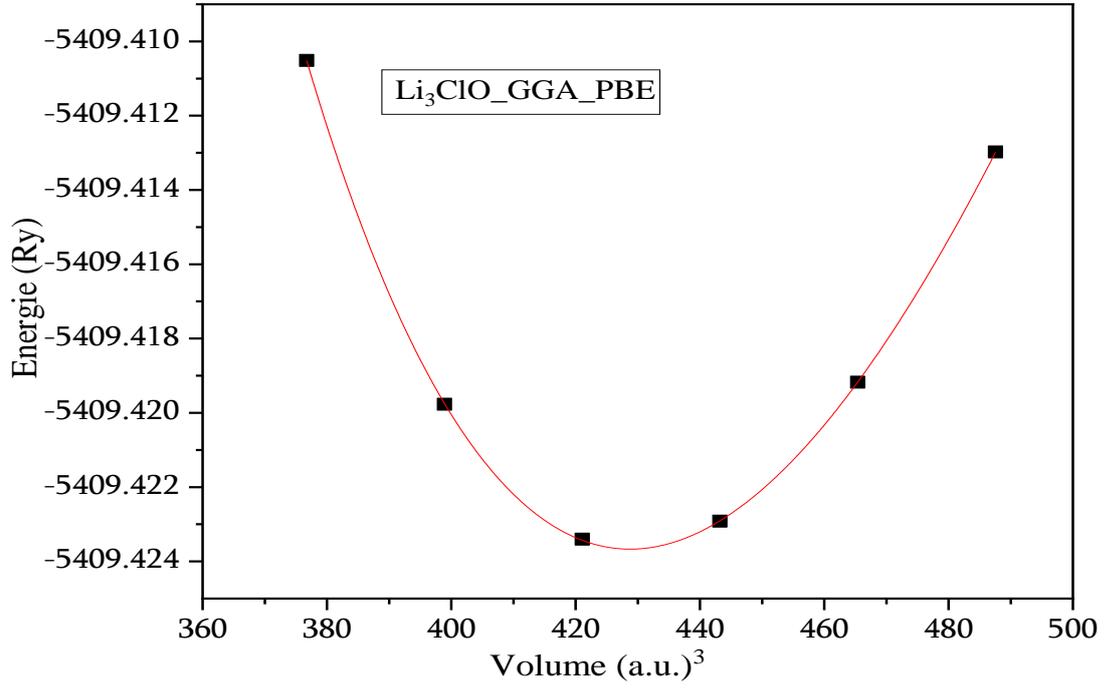
$$B = V \frac{\partial^2 E}{\partial V^2} \quad (3.3)$$

$$E(V) = E_0 + \frac{E_0}{B'(B'-1)} \left[V \left(\frac{V}{V_0} \right) - V_0 \right] + \frac{B_0}{B} (V - V_0) \quad (3.4)$$

E est l'énergie totale et V est le volume de la cellule unitaire. (E_0 et V_0): l'énergie et le volume de l'état fondamental, respectivement. Les résultats calculés sont rapportés dans le tableau 3.1. Évidemment, la constante de réseau calculée dans l'approximation Le GGA-PBEsol est en bon accord avec les données expérimentales [10] et d'autres données calculs théoriques [11], LDA sous-estime la valeur des constantes de réseau. D'autre part, la GGA-PBE légèrement surestime la valeur de la constante de réseau. En conséquence, la GGA-PBE devrait être plus approprié pour décrire l'état fondamental des composés étudiés. Malheureusement, il n'y a pas de données théoriques ou expérimentales disponibles pour les modules compressibles et leurs dérivés pour la comparaison.

Tableau. 3-1 : Les paramètres de maille d'équilibre a_0 (Å), le module de compressibilité B (GPa), la dérivée du module de compressibilité B' pour les composés Li_3XO ($x=Cl$, $x=Br$)

		GGA-PBE	GGA-PBE sol	LDA	Autre calcul	Expérience
Li ₃ BrO	a_0	3,9904	3,9383	3,8711		4.03476[4]
	B	48,8588	52,6071	59,5832		
	B'	4,2515	4,1546	4,1557		
Li ₃ ClO	a_0	3,9802	3,8420	3,7753	3.907[6]	3.91[5]
	B	52,1581	55,8464	63,3786		
	B'	4,0559	4,0863	4,1202		



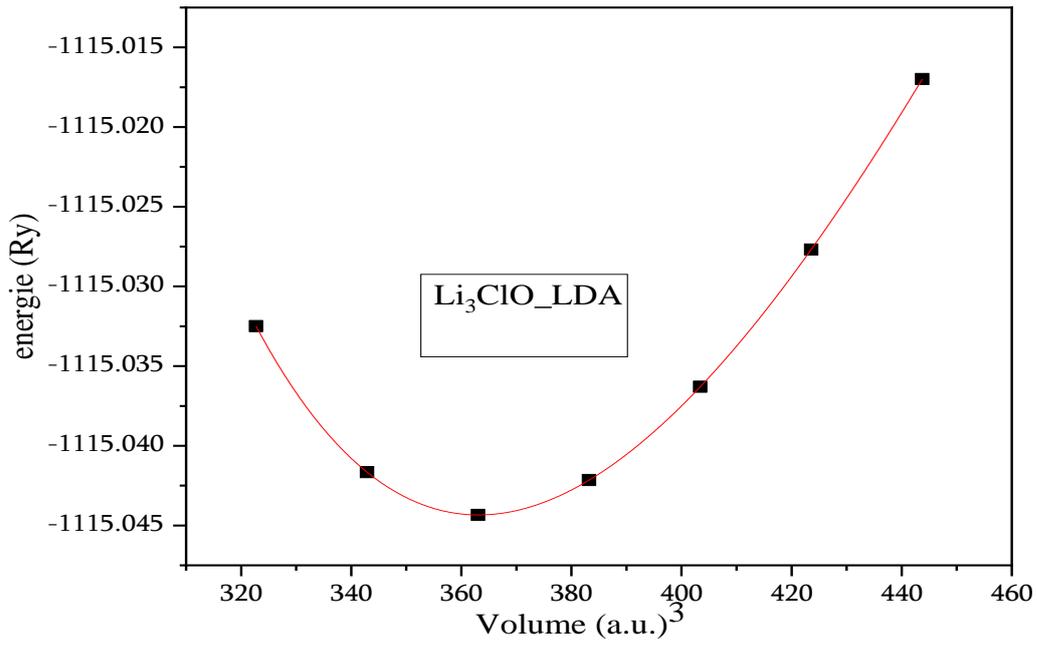
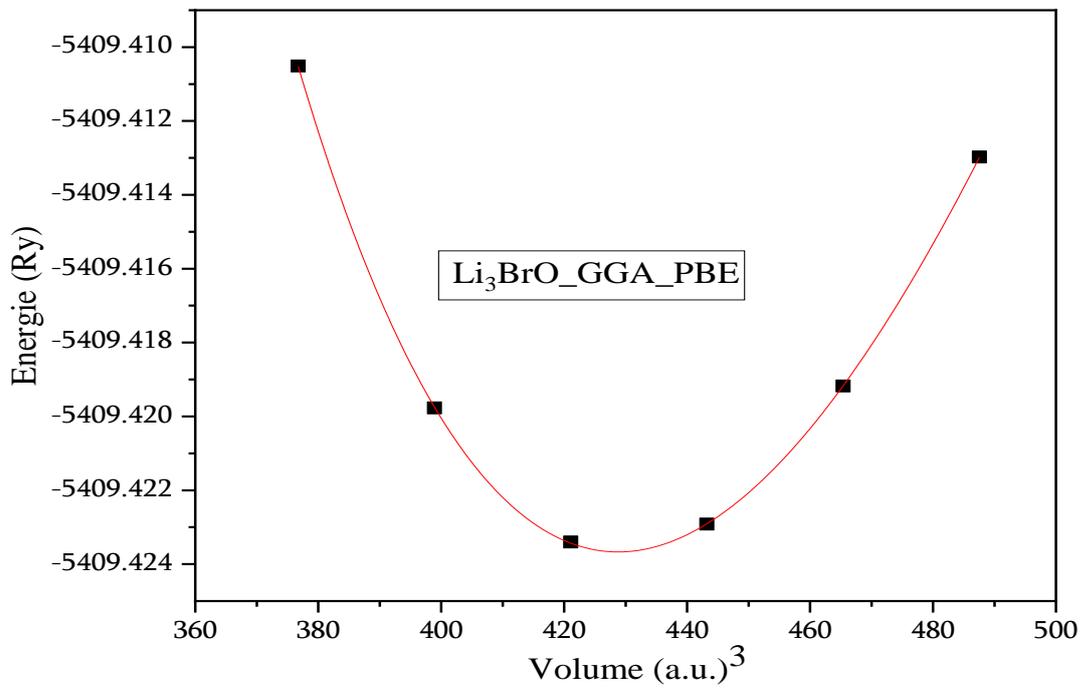


Figure III-2 – Variation de l'énergie totale en fonction du volume de la cellule unitaire pour l'antiperovskite Li_3ClO calculée par les approximations GGA-PBE, GGA-PBESol et LDA.



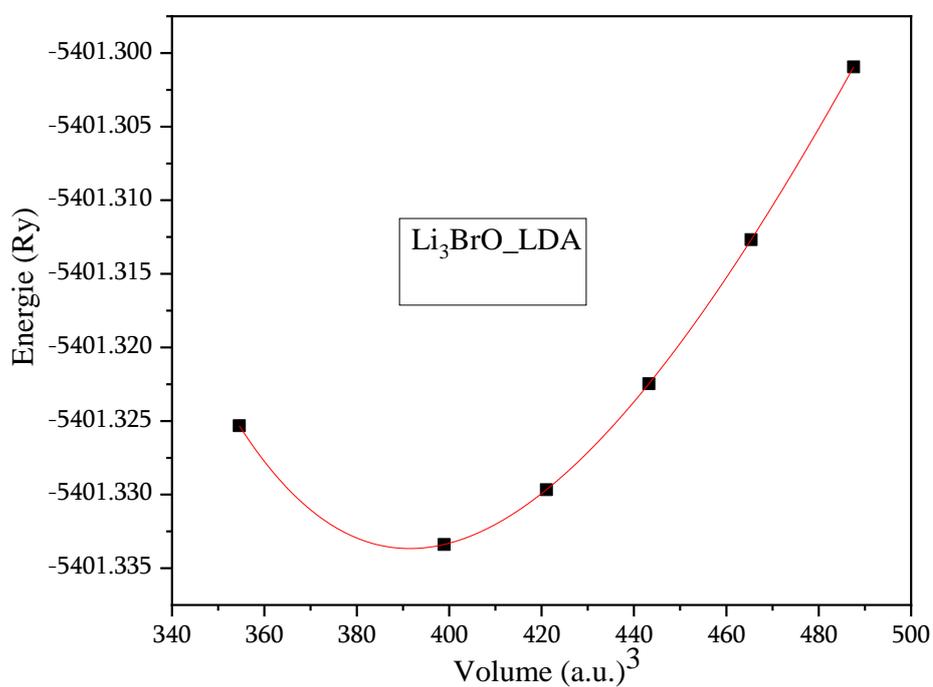
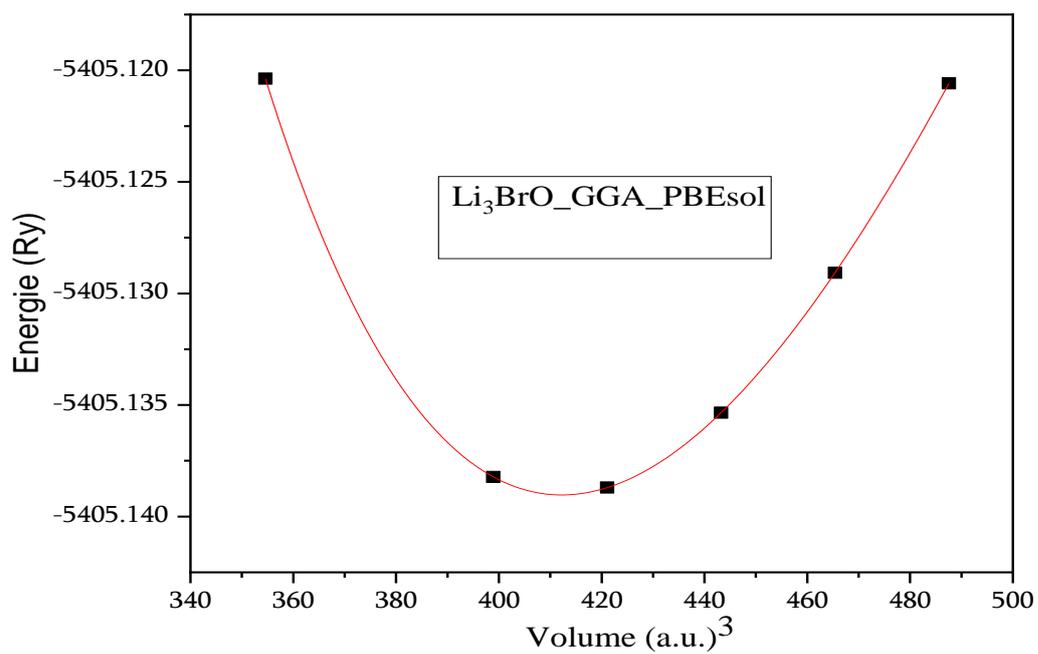


Figure III-3 – Variation de l'énergie totale en fonction du volume de la cellule unitaire pour l'antiperovskite Li₃BrO calculée par les approximations GGA-PBE, GGA-PBESol et LDA.

3.3 Propriétés élastiques

3.3.1 Constantes élastiques

Il est bien connu que les propriétés élastiques des cristaux cubiques peuvent être prédites par trois constantes élastiques indépendantes C_{11} , C_{12} et C_{44} , qui fournissent des informations importantes sur les propriétés des forces de liaison dans les composés et donnent des informations importantes sur la réponse des matériaux à la pression et à la résistance mécanique. Le calcul de ces constantes élastiques est effectué l'aide de la méthode IRelast et est intégré au package wien2k [12].

C_{44} et C_{12} caractérisent l'élasticité de la forme, et C_{11} représente l'élasticité de la longueur. Le tableau 2 montre les valeurs calculées des paramètres élastiques de Li_3XO ($\text{X}=\text{Cl}, \text{Br}$) en utilisant à la fois les approximations GA-PBE, GGA-PBESol et LDA. De toute évidence, les conditions de stabilité mécanique du cristal cubique sont bien remplies.[13]

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

$$CP = C_{12} - C_{44} \quad (3.5)$$

$$E = \frac{9B G_H}{3B + G_H} \quad (3.6)$$

$$B = \frac{C_{11} + 2C_{12}}{3} \quad (3.7)$$

$$\beta = \frac{1}{B} \quad (3.8)$$

$$\sigma = \frac{1}{2} \frac{E}{6B} \quad (3.9)$$

$$A = \frac{G}{G'} = \frac{2C_{44}}{C_{11} - C_{12}} \quad (3.10)$$

$$G_R = \frac{5(C_{11} - C_{12})C_{44}}{4C_{44} + 3(C_{11} - C_{12})} \quad (3.11)$$

$$G_V = \frac{C_{11} - C_{12} + 3C_{44}}{5} \quad (3.12)$$

$$G_H = \frac{G_H + G_V}{2} \quad (3.13)$$

Le module de compression et sa dérivé décrivent la réaction d'un matériau qui uniformément comprimé [14]; plus le taux de compression est élevé la dureté cristalline est élevée. Valeur du taux de compression obtenue à partir de la constante élastique C_{ij} est proche de ce qui peut

être obtenu en ajustant l'équation d'état de Birch-Murnaghan. J. Haines et coll. Selon J. Haines et al. [14], les liaisons covalentes dans les solides correspondent à de petites valeurs du coefficient de Poisson (typiquement $\sigma = 0,1$), où G_H et B sont approximativement égaux ($G_H = 1,1B$). Pour les matériaux ioniques, σ prend une valeur typique de 0,25 et $G = 0,6B$. Pour les matériaux métalliques, σ est généralement de 0,33 et $G_H = 0,4B$. Le module de cisaillement G_H est lié à la relation avec le module de compressibilité B Poisson par la relation suivante :

$$G = \left(\frac{3}{2}\right) B(1 - 2V)/(1 + V) \quad (3.14)$$

Les tableaux (3.2) et (3.3) montrent les paramètres élastiques calculés. Coefficient de Poissons, environ 0,19, $G_H/B = 0,75$ (Li_3ClO) et $G_H/B = 0,72$ (Li_3BrO) sont calculés dans l'approximation GGA-PBE. De plus, le composé est considéré comme complètement isotrope si la valeur du coefficient d'anisotropie A est égal à 1. L'écart par rapport à cette valeur indique le degré d'anisotropie élastique des solides [15]. La valeur prédite de A est d'environ 1.427, 1.607, 1.462 et 1.509, 1.607, 1.5321, En utilisant GGA-PBE, GGA-PBEsol et LDA, respectivement, ce qui montre le caractère anisotrope de Li_3ClO et Li_3BrO .

L'analyse des paramètres élastiques des composés étudiés révèle la liaison entre les atomes comprennent des contributions ioniques, métalliques et covalentes. Ce fait est compatible avec les résultats des propriétés électroniques apparaissant dans la densité de charge. Le rapport de Pugh G_H/B indique la malléabilité du matériau [16], De plus si le rapport de Pugh est inférieur à 0,57, le matériau est considéré comme ductile, alors que l'inverse signifie que le matériau est fragile. La valeur de notre rapport de Pugh est supérieur à 0,57. Par conséquent, les composés étudiés sont fragiles.

Ce résultat est confirmé par les valeurs du coefficient de Poisson σ dans le tableau (3.3) qui confirme différents critères de ductilité [14-17] suggérant que le matériau est fragile Si $\sigma < 1/3$, alors qu'une valeur de $\sigma > 0,33$ conduit à matériau Ductile. La température de Debye θ_D est un paramètre physique important des solides. il est impliqué dans l'équation décrivant les propriétés résultant du comportement des phonons.

Tableau3.2 : Constantes élastiques calculées (C_{ij} , en GPa) et paramètres élastiques pour Li_3ClO et Li_3BrO , modules de compressibilités (GPa), pression de Cauchy (CP, en GPa) facteur d'anisotropie de Zener (A).

		C_{11}	C_{12}	C_{44}	B	β	CP	A
Li_3ClO	GGA-PBE	91,7397	31,3389	43,1025	48,138	0,02077	-11,7636	1,4272
	GGAPBE sol	91,6660	32,8529	52,457	52,457	0,0190	-14,4251	1,6077
	LDA	106,6326	36,5358	59,901	59,901	0,0166	-14,7314	1,4628
	Autres calculs	104.02	34.00	46.07	57.34	0.017	-12.07	1.3159
Li_3BrO	GGA-PBE	93,6658	31,6503	46,8129	52,322	0,0911	-15,1626	1,5097
	GGAPBE sol	84,5932	27,5679	42,7896	46,576	0,0214	-15,2217	1,5007
	LDA	80,3471	26,3389	41,3752	44,341	0,0225	-15,0363	1,5321
	Autres calculs Li_3BrO	110.40	33.29	47.31	58.99	0.017	-14.02	1.2271

Tableau. 3.3: Paramètres élastiques de Li_3ClO , Li_3BrO : module de cisaillement de Reuss (G_R , en GPa), module de cisaillement de Voigt (G_V , en GPa), module de cisaillement de Hill (G_H , en GPa), rapport de Pugh (G_H/B), module de Young (E, en GPa), coefficient de Poisson (σ)

	Li_3XO	G_R	G_V	G_H	G_H/B	E	σ
GGA-PBE	Li_3ClO	38,884	40,492	39,687	0,7585	95,033	0,197
	Li_3BrO	33,564	35,940	34,725	0,7219	84,033	0,197
GGA-PBESol	Li_3ClO	35,649	37,078	36,363	0,78658	86,561	0,190
	Li_3BrO	38,032	40,128	39,080	0,7449	93,917	0,201
LDA	Li_3ClO	34,113	35,626	34,869	0,7863	82,881	0,188
	Li_3BrO	43,259	44,779	44,019	0,7348	106,073	0,204

θ_D peut être prédit à partir des constantes élastiques, car elle est liée à la vitesse moyenne du son v_m par l'équation suivante :

$$\theta_D = \frac{h}{k_B} \left[\frac{3}{4\pi V_0} \right]^{\frac{1}{3}} V_m \quad (3.15)$$

où h est la constante de Planck, k_B est la constante de Boltzmann et V_0 est le volume de la maille unitaire à l'équilibre.

Il existe trois fonctions compliquées des composantes de contrainte (vitesses v_m , v_l et v_t) données par :

$$\frac{1}{v_m^3} = \frac{1}{3} \left(\frac{1}{v_l^3} + 2 \frac{1}{v_t^3} \right) \quad (3.16)$$

v_l et v_t sont respectivement les vitesses longitudinale et transversale du son, données par [18] :

$$V_l = \left[\frac{(3B+4G_H)}{3\rho} \right]^{\frac{1}{2}} \quad (3.17)$$

$$V_t = \left(\frac{G_H}{\rho} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (3.18)$$

Les vitesses moyennes (v_m), transversales (v_t) et longitudinales (v_l) et la température de Debye (θ_D) à $T = 0$ et $P = 0$ sont présentées dans le tableau 4. Malheureusement, aucune donnée expérimentale ou théorique de v_l, v_m, v_t et θ_D pour Li_3ClO , Li_3BrO n'est disponible pour la comparaison.

Tab .3.4: vitesse longitudinale v_l , vitesse transversale v_t , vitesse moyenne v_m et température de Debye Θ_D calculée pour Li_3XO ($\text{X}=\text{Cl}$, $\text{X}=\text{Br}$).

	Li_3XO	v_l	v_t	v_m	Θ_D
GGA-PBE	Li_3ClO	7184,9	4412,23	4869,61	637,272
	Li_3BrO	5565,04	3375,22	3729,83	475,865
GGA-PBE Sol	Li_3ClO	6880,83	4255,71	4693,35	611,095
	Li_3BrO	5740,6	3509,49	3875,09	500,915
LDA	Li_3ClO	6726,11	4167,36	4595,07	598,298
	Li_3BrO	5957,56	3629,6	4009,12	527,25

3.3.2. Propriétés électroniques

Structure de bandes et densité d'états

La structure de bande et les densités d'états totale et partielles des composé Li_3ClO et Li_3BrO sont présentées dans les figures (III,4),(III,5) et (III,6)(III,7) respectivement dans l'intervalle -6 à 10 eV en utilisant l'approximation GGA_PBE. D'après les figures (3,4) et (3,5), on note que les composé Li_3ClO et Li_3BrO présentent un large gap large gap indirect (Γ -M) de (4.74eV ,4.97eV) respectivement. Ces résultats apparaissent également dans les figures (III,6) et (III,7). Au niveau de Fermi entre (-1,1 et 0) eV pour Li_3ClO et (-1,13 et 0) pour Li_3BrO la densité d'états est principalement due aux états O p avec une faible contribution des états S p de l'atome Li/Cl et l'état p de Br respectivement Alors que dans le domaine d'énergie (-2,2 et -4,03) et (-1,90 et -4,03) pour Li_3ClO et Li_3BrO respectivement, on note les états p de l'atome Cl et Br est une prédominance des états s et p de l'atome Li. On constate l'existence de deux pics intenses entre -14,42 et -14,91 principalement dus aux états Cl s et Br s et des états O s respectivement. La bande de condition de 4,97 eV jusque 10 eV est composées principalement des états s et p de l'atome Li et une faible contribution des états s et p de l'atome Cl et Br respectives est l'orbital p de l'atome O.

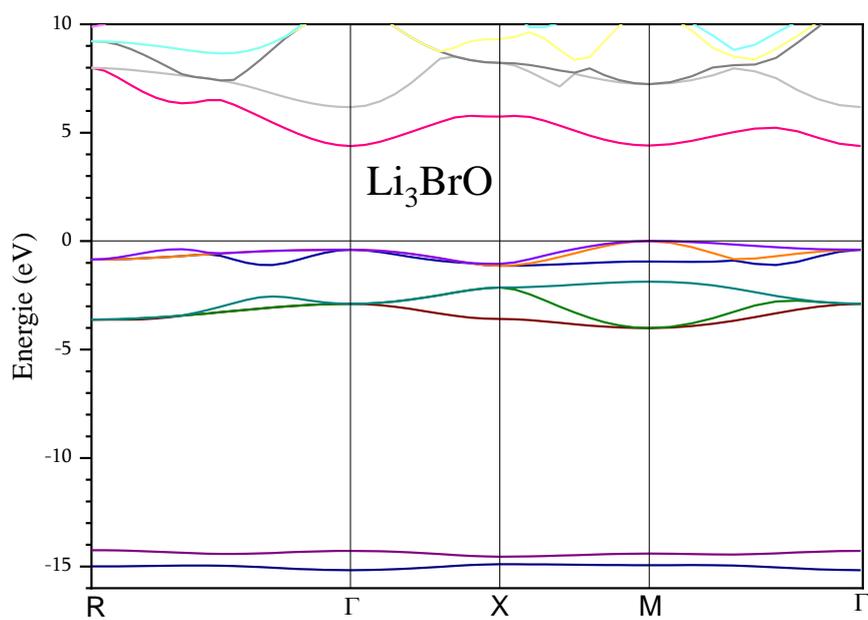


Figure III.4 : Structure de bande de Li_3BrO

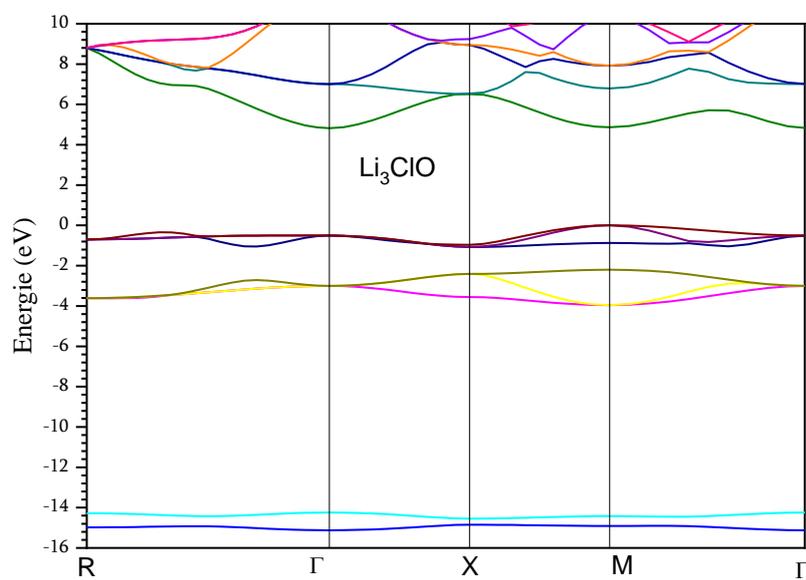


Figure III.5 : Structure de bande de Li_3ClO

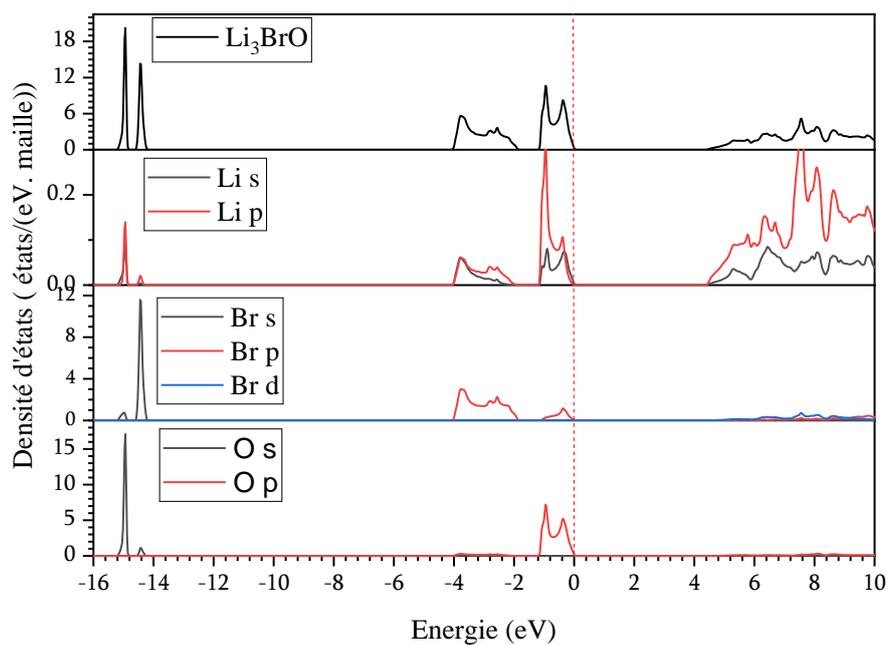


Figure III.6 : Densités d'états partielles et totales de Li_3BrO

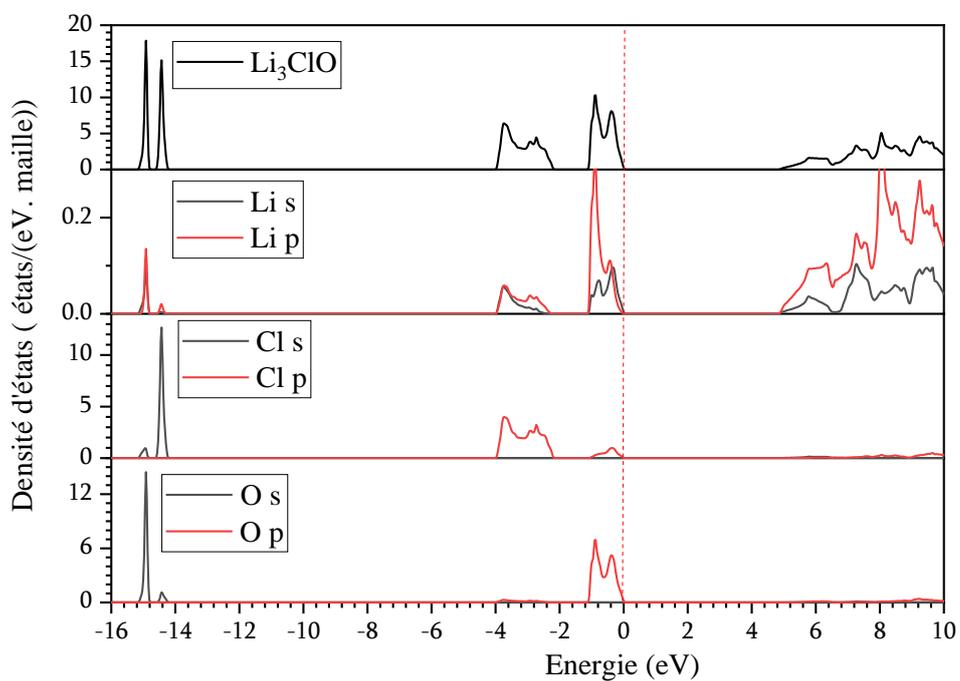


Figure III.7 : Densités d'états partielles et totales de Li_3ClO

Références

- [1] P. Blaha, K. Schwarz, G. Madsen, D. Kvasnicka, and J. Luitz, An augmented plane wave+ local orbitals program for calculating crystal properties (2001).
- [2] P. Hohenberg and W. Kohn, Physical review. 136 (1964) B864.
<https://doi.org/10.1103/PhysRev.136.8864>
- [3] W. Kohn and I. J. Sham, Physical review. 140 (1965) A1133.
- [4] J. C. Slater, Physical Review. 51 (1937) 846, <https://doi.org/10.1103/PhysRev.51.846>
- [5] J. P. Perdew, K. Burke, and M. Ernzerhof, Physical review letters. 77 (1996) 3865.
<https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.77.3865>
- [6] J. P. Perdew, A. Ruzsinszky, G. I. Csonka, O. A. Vydrov, G. E. Scuseria, L. A. Constantin, X. Zhou, and K. Burke, Physical Review Letters. 100 (2008) 136406.
<https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.100.136406>
- [7] D. M. Ceperley and B. Alder, Physical Review Letters. 45 (1980) 566.
<https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.45.566>
- [8] J. P. Perdew and A. Zunger, Rev. B 23 (1981) 5048.
<https://doi.org/10.1103/PhysRevB.23.5048>
- [9] F. Birch, Physical review. 71 (1947) 809. <https://doi.org/10.1103/PhysRev.71.809>
- [10] S. Sitta, K. Hippler, 19 Vogt, H. Sabrowsky, Z. anorg. allg. Chem. 597 (1991) 197 [11]
[Yinchang Zhao, Chao Lian, Shuming Zeng, Zhenhong Dai, Sheng Meng and Jun Ni
PHYSICAL REVIEW B101, 184303 (2020)]
- [12] M. Jamal, M. Bilal, I. Ahmad, S. Jalali-Asadabadi, Journal of Alloys and Compounds 735, 569 (2018).
- [13] M. Born and R. Fürth, The stability of crystal lattices. III: An attempt to calculate the tensile strength of a cubic lattice by purely static considerations, in Mathematical Proceedings of the Cambridge Philosophical Society, Vol 36, Cambridge University Press, Britain, 1940. p. 454-465.
- [14] J. Haines, J.M. Peger and G. Bocquillon, Synthesis and design of superhard materials. Annu. Rev. Mater. Res. 31 (2001), pp. 1-23.
- [15] K. Bidai, M. Ameri, S. Amel, I. Ameri, Y. Al-Douri, D. Varshney and C.H. Voon, Firstprinciples calculations of pressure and temperature dependence of thermodynamic properties of anti-perovskite BiNBa₃ compound. Chin. J. Phys. 55 (2017), pp. 2144-2155.
- [16] S.F. Pugh, XCII. Relations between the elastic moduli and the plastic properties of polycrystalline pure metals. Philos. Mag. 45 (1954), pp. 823-843.

[17] LN. Frantsevich, F.F. Voronov and S.A. Bokuta, Elastic Constants and Elastic Moduli of Metals and Insulators, in Handbook, I.N. Frantsevich, eds., Naukova Dumka, Kiev, 1983, p. 60-180.

[18] E. Schreiber, O.L. Anderson and N. Soga, Elastic Constants and Their . McGraw-Hill Book Company, New York, 1973.

Conclusion générale

Conclusion générale

Dans cette étude, nous avons examiné les propriétés structurales, élastiques (constantes élastiques, modules élastiques) et électroniques (structure de bande, densité d'états) des composés antiperovskites Li_3ClO et Li_3BrO . Cette étude est réalisée en utilisant la méthode des ondes planes linearisées à potentiel total (FP-LAPW) dans le cadre de la DFT, implémentée dans le code Wien2k. Les effets d'échange et de corrélation ont été traités avec deux approximations : l'approximation de la densité locale (LDA) ainsi que l'approximation du gradient généralisé (GGA). Les propriétés structurales ont été déterminées par la GGA-PBE et GGA_PBEsol. Pour les propriétés élastiques, l'approximation GGA_PBEsol a été utilisée. Les calculs des propriétés électroniques est effectué à l'aide de l'approximation du gradient généralisé GGA-PBE. Nos principales conclusions sont les suivantes :

Les paramètres structurels de l'état fondamental (a_0) des composés Li_3ClO et Li_3BrO sont en bon accord avec les mesures expérimentales existantes. Nous avons constaté que GGA surestime légèrement les paramètres du réseau, tandis que LDA les sous-estime.

Les paramètres élastique ont été calculés et discutés. A partir des constantes C_{ij} , nous déduisons que ces matériaux sont mécaniquement stables à $P = 0$ GPa et $T=0$. Notre analyse des modules élastiques prédit que Li_3ClO et Li_3BrO se comporte de manière fragile à 0 GPa.

Pour Li_3ClO , les valeurs calculées des constantes élastiques et modules élastiques isotropes (B , ν , G et E) à l'aide de LDA sont légèrement supérieures à celles calculées à l'aide de GGA. Tandis que pour Li_3BrO ces valeurs calculées par LDA sont légèrement inférieures par rapport à celle de GGA

Pour les deux matériaux, les constantes C_{ij} donnent un rapport B/G inférieur à 1,75, indiquant un caractère fragile de ces matériaux et suggérant qu'il ne résistera pas aux chocs thermiques.

L'analyse des propriétés électroniques montre que les matériaux en question sont des semiconducteurs à gaps indirect suivant la direction Γ -M de 4.74eV, 4.97eV pour Li_3ClO et Li_3BrO respectivement.

Résumé

Dans ce travail, nous avons étudié les propriétés structurales, élastiques et électroniques des matériaux antiperovskites Li_3ClO et Li_3BrO avec la méthode des ondes planes augmentées linéarisées à potentiel total (FP-LAPW), basée sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT), implémentée dans le code Wien2k. Pour traiter le potentiel d'échange-corrélation, nous avons utilisé l'approximation de la densité locale (LDA) ainsi que l'approximation du gradient généralisé GGA-PBE et GGA_PBEsol lors du calcul des propriétés structurales. Pour les propriétés élastiques, l'approximation GGA_PBEsol a été utilisée. Les calculs des propriétés électroniques est effectué à l'aide de l'approximation du gradient généralisé GGA-PBE. Nos résultats sont discutés et comparés à d'autres résultats disponibles dans la littérature.

Abstract

In this work, we studied the structural, elastic and electronic properties of Li_3ClO and Li_3BrO antiperovskite materials with the total potential linearized augmented plane wave (FP-LAPW) method, based on density functional theory (DFT). , implemented in the Wien2k code. To address the potential exchange-correlation, we used the local density approximation (LDA) as well as the generalized gradient approximation GGA-PBE and GGA_PBEsol when calculating the structural properties. For the elastic properties, the GGA_PBEsol approximation was used. Calculations of electronic properties are performed using the GGA-PBE generalized gradient approximation. Our results are discussed and compared to other results available in the literature.

المخلص

في هذا العمل، قمنا بدراسة الخواص البنيوية، المرورية والإلكترونية لمواد الليبروفسكايت العكسي Li_3BrO و Li_3ClO باستخدام طريقة الموجة المستوية الخطية (FP-LAPW)، بناءً على نظرية الكثافة الوظيفية (DFT) المطبقة في البرنامج Wien2k. لمعالجة ارتباط التبادل المحتمل، استخدمنا تقريب الكثافة المحلية (LDA) بالإضافة إلى تقريب التدرج المعمم GGA-PBE و GGA_PBEsol عند حساب الخواص البنيوية. بالنسبة للخصائص المرورية، تم استخدام تقريب GGA_PBEsol. يتم إجراء حسابات الخصائص الإلكترونية باستخدام تقريب التدرج المعمم GGA-PBE. تمت مناقشة نتائجنا ومقارنتها بالنتائج الأخرى المتاحة