

PHYSIQUE DES MATÉRIAUX

HAMADA Samira

Les propriétés structurales et électroniques des Composés $GeCCr_3$ et

$GeNCr_3$

Compilé le 21 juin 2016

« PHISIQUE »

dédicace

A tous ceux qui me sont chers,.....

Remerciements

Je remercie chaleureusement l'ensemble des responsables et enseignants qui nous ont aidés durant le cycle de notre formation. J'exprime toute ma profonde à Me^{lle}. F.SAADAOUI qui ma guidé avec beaucoup de compétence et de gentillesse. J'adresse mes remerciements à messieurs membres de jury : M. M. ZEMOULI, M. M.ELKEURTI, M.A.ABADA , qui ont bien voulu examiner ce travail et faire partie de jury.

Saida

juin, 2016

Samira HAMADA

Résumé

Nous avons effectué des calculs ab-initio des propriétés structurale et électronique des matériaux antiperoviskite $GeCCr_3$ et $GeNCr_3$ en utilisant la méthode des ondes planes linéairement augmentées avec potentiel total (FP-LAPW) basée sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) et implémentée dans le code wien2K. Pour estimer le potentiel d'échange et de corrélation, nous avons utilisé l'approximation de la densité locale (LSDA) et les approximations du gradient généralisé GGA-PBE et GGA-PBESol. Ceci nous a permis d'étudier les propriétés structurales telles que la constante du réseau à l'équilibre et le module de compressibilité et sa dérivée. Les propriétés électroniques comme les densités d'états totale et partielle et la structure de bande des matériaux antiperoviskite $GeCCr_3$ et $GeNCr_3$ ont étées calculées par l'approximation du gradient généralisé GGA-PBE.

Nos résultats montrent Les paramètres d'équilibre du réseau de $GeCCr_3$ et $GeNCr_3$ obtenus avec GGA-PBE sont en bon accord avec les données expérimentales et les résultats obtenus avec la GGA-PBE devraient être plus précis que ceux obtenus avec la LSDA et la GGA-PBESol. D'autre part, Nos résultats obtenus montrent que les deux matériaux $GeCCr_3$ et $GeNCr_3$ sont de nature métallique.

Mots-clés : paramètre de réseau, FP-LAPW, propriétés structurales, structure de bande, densité d'états.

Abstract

We performed *ab-initio* calculations of structural and electronic properties of GeCCr_3 and GeNCr_3 antiperoviskite materials using the linearised augmented plane wave's method with full potential (FP-LAPW) based on the density functional theory (DFT) and implemented in the WIEN2k code. To estimate the exchange and correlation potential, we used the approximation of the local density (LSDA) and the generalized gradient approximations of the (GGA-PBE) and GGA-PBESol. This allowed us to study the structural properties such as the equilibrium lattice constant, the compressibility modulus and its pressure derivative. The electronic properties such as total and partial density of states and band structure of GeCCr_3 and GeNCr_3 antiperoviskite materials and have been calculated by the generalized gradient approximation GGA-PBE.

Our results show the equilibrium lattice parameters of GeCCr_3 and GeNCr_3 obtained by GGA-PBE are in good agreement with the experimental data and the results obtained with the GGA-PBE should be more accurate than those obtained with the LSDA and GGA- PBESol. On the other hand, our results show that both GeCCr_3 and GeNCr_3 materials are of metallic nature.

Key words: lattice parameter, FP-LAPW, structural, band structure, density of states.

Table des figures

0.1	La structure cristalline de GeCCr ₃ et GeNCr ₃	9
2.1	Partition de l'espace selon la méthode APW	26
2.2	Organisation des programmes dans Wien2k	33
3.1	Variation de l'énergie totale en fonction du nombre de points k de GeCCr ₃ et GeNCr ₃	37
3.2	Variation de l'énergie totale en fonction de $R_{mt} * K_{max}$ de GeCCr ₃ et GeNCr ₃	38
3.3	Variation de l'énergie totale en fonction du volume de GeCCr ₃ et GeNCr ₃ pour le système FM et PM	41
3.4	Variation de l'énergie totale en fonction du volume de GeCCr ₃ et GeNCr ₃	42
3.5	Variation de l'énergie totale en fonction du b/a de GeCCr ₃	43
3.6	Variation de l'énergie totale en fonction du c/a de GeCCr ₃	43
3.7	Variation de l'énergie totale en fonction du b/a de GeCCr ₃	44
3.8	Variation de l'énergie totale en fonction du c/a de GeCCr ₃	44
3.9	Variation de l'énergie totale en fonction du c/a de GeCCr ₃	45
3.10	Variation de l'énergie totale en fonction du b/a de GeCCr ₃	45
3.11	Variation de l'énergie totale en fonction du c/a de GeNCr ₃	46
3.12	Variation de l'énergie totale en fonction du c/a de GeNCr ₃	46
3.13	Variation de l'énergie totale en fonction du c/a de GeNCr ₃	47
3.14	la structure de bande du composé GeCCr ₃	48
3.15	la structure de bande du composé GeNCr ₃	49
3.16	La densités d'états totales et partielles de GeCCr ₃	50
3.17	La densités d'états totales et partielles de GeNCr ₃	51

Liste des tableaux

0.1	les positions des wyckoff de GeCCr ₃ et GeNCr ₃	9
3.1	Paramètre de réseau (a_0 , b , c en Å), module de compressibilité (B_0 , en GPa) et dérivée par rapport à la pression du module de compressibilité (B'_0), à P=0GPa et T = 0K.	42

Table des matières

dédicace	i
Remerciements	ii
Résumé	iii
Abstract	iv
Introduction	7
CHAPITRE 1 – La théorie de la fonctionnelle de la densité	11
1.1 Introduction	12
1.1.1 L'équation de Schrödinger	12
1.1.2 Approximation de Born-Oppenheimer	13
1.1.3 Approximation de Hartree	14
1.1.4 Approximation de Hartree-Fock	15
1.2 La théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)	17
1.2.1 Théorèmes de Hohenberg et Kohn	17
1.2.2 Les équations de Kohn-Sham	19
1.3 Fonctionnelle d'échange et corrélation	22
1.3.1 L'approximation de la densité Locale (LDA)	22
1.3.2 Approximation de Gradient généralisé (GGA)	22
Bibliographie	24

CHAPITRE 2 – La méthode des ondes planes augmentées linéarisées Fp-LAPW	25
2.1 Introduction	26
2.1.1 La méthode des ondes planes augmentées (APW)	26
2.1.2 Principe de la méthode LAPW	29
2.2 Développement en orbitales locales	30
2.2.1 La méthode LAPW+LO	30
2.2.2 La méthode APW+LO	31
2.3 Wien2k	32
Bibliographie	34
CHAPITRE 3 – Résultats et discussions	35
3.1 Introduction	36
3.2 Détails de calcul	36
3.2.1 Calcul des propriétés structurales	39
3.3 Résultats et discussion	40
3.3.1 Propriétés structurales	40
3.3.2 Propriétés électroniques	47
3.3.3 structure de bande du GeCCr ₃	47
3.3.4 structure de bande du GeNCr ₃	49
3.3.5 La densité d'état de GeCCr ₃	50
3.3.6 La densité d'état <i>GeNCr₃</i>	51
Bibliographie	52
conclusion générale	53

INTRODUCTION

Au cours des dernières années, les composés antipérovskites de formule générale AXM_3 où A et M sont des métaux et (X=C, N) ont été largement étudiés [1-2]. Toutefois, de récentes travaux de AXM_3 sont principalement axés sur les composés antipérovskites à base de Ni, Mn, Fe, et A ce jour, et au meilleur de nos connaissances, il ya des recherches expérimentales sur des composés antipérovskites à base de Cr ($CXCr_3$) à l'exception de quelques travaux théoriques [3-4].

En général, la symétrie de la structure cristalline est cubique (groupe spatial : $Pm\bar{3}m$) pour la plupart des composés anti pérovskites AXM_3 [5]. Cependant, les symétries orthorhombiques et tétragonales existent aussi dans certains composés AXM_3 . Par exemple, une symétrie tétragonale est observée dans $GeNMn_3$ et $GeNFe_3$, et une symétrie orthorhombique apparaît dans $AsCCr_3$ [6-7]. De même, pour les composés à base de Ge-Cr avec la formule $GeXCr_3$ (X = C et N), $GeCCr_3$ est de symétrie orthorhombique tandis que $GeNCr_3$ est tétragonale [8,9], qui sont différents de la symétrie cubique universelle des composés antipérovskite AXM_3 . En même temps, aucun rapport détaillé sur la synthèse et la caractérisation de $GeXCr_3$ (X = C et N) ne sont disponibles dans la littérature, à l'exception de l'information de la structure cristalline [8,9]. Ainsi, il est nécessaire et important d'étudier les propriétés physiques de $GeCCr_3$ orthorhombique et de $GeNCr_3$ tétragonale . Dans les composés antipérovskites AXM_3 (M = Mn et Fe) à base de Mn, la concentration de X peut affecter les propriétés de transport magnétiques et électriques [10,11].

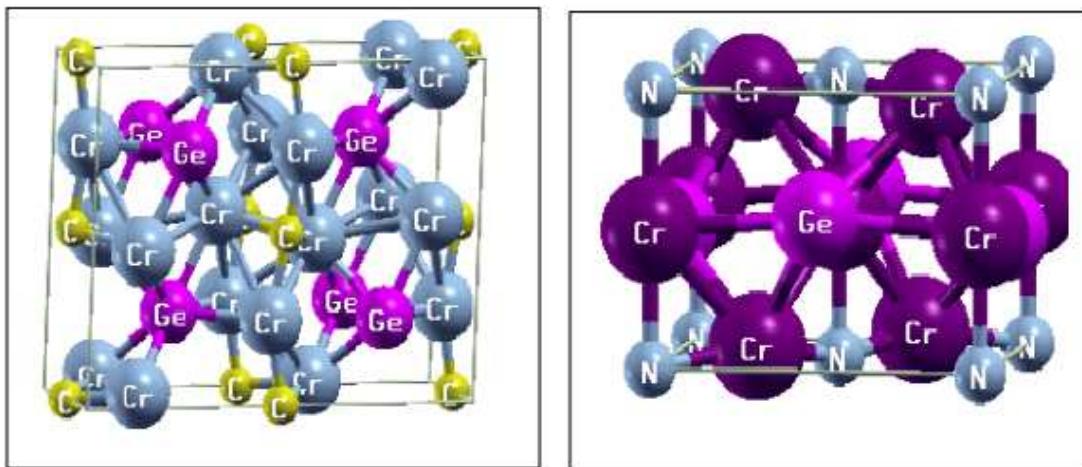
Les échantillons polycristallins de GeCCr_3 , et GeNCr_3 ont été préparés par la réaction classique à l'état solide. Les poudres de Ge (5N), Or (3N), X (3 N) et CrN (3N) ont été mélangés dans les proportions voulues en pressant le mélange en pastilles (à une pression de 25 MPa), scellé dans des tubes de quartz sous vide ($\sim 10^{-3}$ Pa), puis recuite à 1073-1123 K pendant environ 5 à 7 jours. Après trempe des tubes à la température ambiante, les produits ont été pulvérisées, mélangés, pressés en pastillés, et à nouveau recuit à 1173 à 1223 K pendant environ 6-8 jours pour obtenir une bonne homogénéité et une cristallinité de nos échantillons.

Une diffraction des rayons X par la poudre (XRD) a été effectuée en utilisant un diffractomètre Philips Expert PRO rayons X avec le rayonnement Cu Ka ($k = 0,15406$ nm) à la température ambiante. Les compositions de nos échantillons ont été détectées en utilisant microanalyse électronique par sonde (EPMA). La calorimétrie différentielle à balayage (DSC) a été mesurée en utilisant un DSC diamant entre 273 et 573 K. Les mesures magnétiques ont été réalisées à l'aide d'un magnétomètre à dispositif supraconducteur à interférence quantique (SQUID-5T). Les propriétés de transport électrique / thermique ont été caractérisées sur un modèle quantique de système de mesure des propriétés physiques (PPMS-9T). Les mesures de transport électrique ont été réalisées par un procédé à quatre sondes pour éliminer la résistance de contact. La mesure de la chaleur spécifique a été réalisée par une méthode de relaxation chaleur impulsion sur PPMS-9T. Le coefficient de Hall est mesurée par un courant alternatif effectué dans l'intervalle de température de 100 à 300 K par de l'inversion du sens d'un champ magnétique de 5 T sur PPMS-9T.

Les matériaux GeCCr_3 et GeNCr_3 possèdent la structure orthorhombique et tétragonale avec groupes spatiaux Cmcm classe 63 et $p\bar{4}21m$ classe 113 dans le tableau cristallographie respectivement. Les positions atomiques sont montrées dans le tableau suivant :

TAB. 0.1 – les positions des wyckoff de GeCCr₃ et GeNCr₃

		Wyckoff symbol	X	Y	Z
GeCCr ₃	<i>Ge</i>	<i>4c</i>	0	0.7601	0.25
	<i>C</i>	<i>4b</i>	0	0.5	0
	<i>Cr1</i>	<i>8f</i>	0	0.128	0.0426
	<i>Cr2</i>	<i>4c</i>	0	0.4663	0.25
GeNCr ₃	<i>Ge</i>	<i>2c</i>	0	0.5	0.548
	<i>N</i>	<i>2a</i>	0	0	0
	<i>Cr1</i>	<i>4e</i>	0.2041	0.7041	0.0655
	<i>Cr2</i>	<i>2b</i>	0	0	0.5

**FIG. 0.1 –** La structure cristalline de GeCCr₃ et GeNCr₃

Ce mémoire est essentiellement basé sur un ensemble de chapitres, nous présentons dans un premier chapitre le cadre théorique. Le deuxième chapitre présente la méthode utilisée. l'étude des propriétés structurales c.à.d. le paramètre de réseau, le module de compressibilité et leurs dérivées. L'étude des propriétés électroniques (la densité d'états et la structure de bande pour les deux matériaux GeCCr₃ et GeNCr₃) est présentée dans le troisième chapitre. est consacré aux résultats obtenus comparé aux valeurs expérimentales et à d'autres calculs théoriques disponibles dans la littérature. Finalement, une conclusion générale.

Bibliographies

- [1] :T. He, Q. Huang, A.P. Ramirez, Y. Wang, K.A. Regan, N. Rogado, M.A. Hayward, M.K. Haas, J.S. Slusky, K. Inumara, H.W. Zandbergen, N.P. Ong, R.J. Cava, Nature (London) **411** (2001) 54.
- [2] :S. Lin, B.S. Wang, J.C. Lin, Y.N. Huang, W.J. Lu, B.C. Zhao, P. Tong, W.H. Song, Y.P. Sun, Appl. Phys. Lett. **101**(2012) 011908.
- [3] :H.M. Tütüncü, G. P. Srivastava, J. Appl. Phys. **112** (2012) 093914.
- [4] :B. Wiendlocha, J. Tobola, S. Kaprzyk, D. Fruchart, J. Alloys. Comp. **442**(2007) 289.
- [5] :Ph. L'Héritier, D. Fruchart, R. Madar, R. Fruchart, 1.5.6.2 Crystallographic properties of McXMf_3 compounds. in : H.P.J. Wijn (ed.), SpringerMaterials – The Landolt-Börnstein Database. <<http://www.springermaterials.com>>. doi :10.1007/1035320169.
- [6] :D. Fruchart, E.F. Bertaut, J. Phys. Soc. Jpn. **44** (1978) 781..
- [7] :H. Boller, H. Nowotny, Monatsh. Chem. **99** (1968) 721.
- [8] :H. Boller, Monatsh. Chem. **102** (1971) 431.
- [9] :H. Boller, Monatsh. Chem. **100** (1969) 1471.
- [10] :L.H. Lewis, D. Yoder, A.R. Moodenbaugh, D.A. Fischer, M.-H. Yu, J. Phys. : Condens. Matter **18** (2006) 1677.
- [11] :S. Lin, B.S. Wang, T. Pong, L. Hu, Y.N. Huang, B.C. Zhao, W.J. Lu, W.H. Song, Y.P. Sun, J. Appl. Phys. **113** (2013) 103906.

Chapitre 1

LA THÉORIE DE LA FONCTIONNELLE DE LA DENSITÉ

1.1 Introduction

Depuis l'avènement de la mécanique quantique, la description d'un système de particules en interactions (ou problème à N corps) a fait l'objet d'incessantes recherches, qui sont d'une importance extrême lorsque l'on veut décrire le plus fidèlement la structure électronique d'un solide. Le problème à N corps n'admettant pas de solution analytique, plusieurs méthodes ont été proposées afin de résoudre l'équation de Schrödinger.

1.1.1 L'équation de Schrödinger

L'équation de Schrödinger décrit une particule par sa fonction d'onde $\psi(\vec{r}, t)$:

$$\hat{H}\psi(\vec{r}, t) = -i\hbar \frac{\partial \psi(\vec{r}, t)}{\partial t} \quad (1.1)$$

Où \hat{H} est l'opérateur hamiltonien du système défini par :

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + \hat{V}(\vec{r}, t) \quad (1.2)$$

Le premier terme correspond à l'énergie cinétique, le deuxième au potentiel. Dans notre cas, nous utiliserons l'équation de Schrödinger indépendante du temps (stationnaire) qui, pour un système à N électrons et M noyaux, s'écrit sous la forme :

$$\hat{H}\psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N, \vec{R}_1, \vec{R}_2, \dots, \vec{R}_M) = E_i \psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N, \vec{R}_1, \vec{R}_2, \dots, \vec{R}_M) \quad (1.3)$$

\hat{H} étant l'opérateur hamiltonien pour le système formé de M noyaux et de N électrons. Les Coordonnées \vec{r}_i regroupent les variables d'espace et de spin de l'électron i, les coordonnées \vec{R}_j celles du noyau k. \hat{H} peut se décomposer ainsi :

$$H_{total} = T_n + T_e + V_{nn} + V_{ne} + V_{ee} \quad (1.4)$$

Le premier terme désignant l'énergie cinétique des noyaux, le second celui des électrons et les trois derniers représentant les énergies potentielles d'interaction entre : noyaux-noyaux, noyaux-électrons et électrons-électrons [1].

Vu le nombre élevé de degrés de liberté ($3N + 3M$) et d'interactions mises en jeu dans ce type de problèmes (tridimensionnels à plusieurs corps), leur traitement exact s'est révélé

une tâche impossible à réaliser. Devant l'impossibilité à trouver une solution exacte de l'équation (1.4) dans le cas des systèmes de N corps, il est nécessaire d'utiliser des approches simplificatrices.

1.1.2 Approximation de Born-Oppenheimer

L'approximation de Born-Oppenheimer [2], suppose que l'on peut découpler le mouvement des électrons de celui des noyaux, partant du simple constat que les électrons sont beaucoup moins lourds que les noyaux et que leur mouvement est beaucoup plus rapide, une première approximation prend en compte une évolution des électrons dans un potentiel créé par des atomes fixes [3]. La fonction d'onde nucléaire s'écrit :

$$\psi(\vec{r}_i, \vec{R}_j) = \psi_n(\vec{R}_j) \psi_e(\vec{r}_i, \vec{R}_j) \quad (1.5)$$

L'hamiltonien de l'équation (1.4) peut donc se réduire à un hamiltonien électronique :

$$H_{total} = T_e + V_{ne} + V_{ee} \quad (1.6)$$

Ce qui permet l'élimination de nombreux termes de l'équation de Schrödinger. En outre, tous les termes de l'hamiltonien impliquant les noyaux sont éliminés. L'énergie totale est la somme des contributions électroniques et des noyaux. Cette approximation ne suffit cependant pas à elle seule à permettre la résolution de l'équation de Schrödinger, à cause de la complexité des interactions électron-électron. C'est pourquoi elle est très souvent couplée à l'approximation de Hartree [4].

1.1.3 Approximation de Hartree

On considère les électrons comme indépendants, dans lequel chaque électron se déplace dans un champ moyen créé par les noyaux et les autres électrons ; désignant par Ω_i l'énergie potentielle de l'électron dans ce champ, à chaque électron correspond une orbitale et la fonction d'onde totale s'écrit comme un produit de fonction d'onde mono-électronique, de sorte que [5] :

$$\psi(r_1, r_2, \dots, r_n) = \phi_1(r_1) \phi_2(r_2) \dots \phi_n(r_n) \quad (1.7)$$

L'énergie d'interaction de toutes ces paires d'électrons du cristal peut être mise sous la forme d'une somme des termes d'énergie Ω_i .

$$\frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \frac{ke^2}{|r_i - r_j|} \rightarrow \sum_{i=1}^n \Omega_i(r_i)$$

L'Hamiltonien électronique s'écrit de la forme suivante :

$$\begin{aligned} H_l &= \sum_{i=1}^n \left(\frac{-\hbar^2 \nabla_i^2}{2m} \right) + \frac{1}{2} \sum_{i,i \neq j} \frac{ke^2}{|r_i - r_j|} - \sum_{i=1}^n \sum_{\alpha=1}^N \frac{Z_\alpha ke^2}{|r_i - R_\alpha|} = \\ &\sum_{i=1}^n \left(\frac{-\hbar^2 \nabla_i^2}{2m} \right) + \sum_{i=1}^n \Omega_i(r_i) + \sum_{i=1}^n \left(\sum_{\alpha=1}^N \frac{Z_\alpha ke^2}{|r_i - R_\alpha|} \right) = \sum_{i=1}^n H_i \end{aligned} \quad (1.8)$$

L'énergie potentielle $\Omega_i(r_i)$ d'un électron i dépend non seulement des mouvements de tous les autres électrons, mais aussi indirectement de son propre mouvement.

L'équation de Schrödinger à un électron s'écrit de la forme suivante :

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 \phi_i(r) + \left[\frac{1}{2} \sum_{i \neq j} |\phi_j(r_j)|^2 \frac{ke^2}{r_{ij}} \right] \phi_i(r) + \left(\sum_{\alpha=1}^N \frac{Z_\alpha ke^2}{|r_i - R_\alpha|} \right) \phi_i(r) = \varepsilon_i \phi_i(r) \quad (1.9)$$

Le premier terme correspond à l'énergie cinétique de l'électron et le second représente le potentiel que subit l'électron (potentiel de Hartree), le troisième terme est le potentiel créé par les noyaux.

1.1.4 Approximation de Hartree-Fock

Le système électronique dans l'approximation de Hartree est non complètement décrit. En 1930, Fock [6] a montré que la fonction d'onde de Hartree (1.7) viole le principe d'exclusion de Pauli parce qu'elle n'est pas antisymétrique par rapport à l'échange de deux électrons. Il a remplacé la fonction d'onde $\phi(r_1, r_2, \dots, r_n)$ par un déterminant de Slater [5].

$$\phi(r_1, r_2, \dots, r_n) = \frac{1}{\sqrt{n!}} \begin{vmatrix} \phi_1(r_1) & \phi_2(r_1) & \dots & \phi_n(r_1) \\ \phi_1(r_2) & \phi_2(r_2) & \dots & \vdots \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \phi_1(r_n) & \phi_2(r_n) & \dots & \phi_n(r_n) \end{vmatrix} \quad (1.10)$$

Ce déterminant comprend des fonctions d'onde mono électroniques comme combinaison linéaire de toutes les fonctions de Hartree, qui sont antisymétrique par rapport à l'échange.

En utilisant ce déterminant, nous trouvons l'expression de l'énergie suivante :

$$E = \int \phi^*(r_1, r_2, \dots) \left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 + U_i(r_i, \dots) \right] \phi(r_1, r_2, \dots) dr \quad (1.11)$$

Notons que la première intégrale de cette équation est identique au terme correspondant de l'équation de Hartree, le deuxième terme contient des intégrales d'échange qui n'existent pas dans l'équation de Hartree.

$$\frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \int \phi^*(r_1, \dots) \frac{e^2}{r_{ij}} \phi(r_1, \dots) dr = \frac{1}{2} \sum_{ij} \sum_{kl} (-1)^{k+l} \int \phi_k^*(r_i) \phi_l^*(r_j) \frac{e^2}{r_{ij}} \phi_k(r_j) \phi_l(r_i) dr_i dr_j \quad (1.12)$$

Lorsque ($k = l$) nous retrouvons l'énergie d'interaction électrostatique moyenne de Hartree E_H , et lorsque ($k \neq l$) nous obtenons l'énergie d'échange E_x

$$E_H = \frac{1}{2} \sum_{k,l} \int \frac{\int \phi_k^*(r_i) \phi_l^*(r_j) \phi_k(r_i) \phi_l(r_j)}{|r_i - r_j|} dr_i dr_j \quad (1.13)$$

$$E_x = \frac{1}{2} \sum_{k,l} \int \frac{\int \phi_k^*(r_i) \phi_l^*(r_j) \phi_k(r_i) \phi_l(r_j)}{|r - r'|} dr_i dr_j \quad (1.14)$$

On voit donc que l’Hamiltonien mono-électtronique contient un terme qui décrit l’interaction coulombienne classique entre électrons (terme de Hartree) et un terme purement quantique (terme d’échange) qui résulte de l’application du principe de Pauli. Ce terme, qui est attractif, atténue le caractère répulsif des interactions coulombiennes entre électrons. Il traduit le fait que deux électrons de même spin ne peuvent occuper la même position. Ainsi chaque électron est entouré d’un trou d’échange qui maintient les autres électrons à une certaine distance, ce qui diminue la répulsion coulombienne qui est une fonction décroissante de la distance entre particules ayant une charge de même signe. L’approximation d’Hartree-Fock permet donc d’aborder le problème à N corps comme un problème à un seul corps, dans lequel chaque électron est soumis à un potentiel effectif qui est en partie généré par les autres électrons.

C’est pourquoi il faut résoudre l’Hamiltonien mono-électtronique de façon autocohérente : à partir d’un ensemble d’états initiaux. Pour cela on procède de la façon suivante :

1. On suppose une distribution spatiale des noyaux, ce qui détermine l’énergie d’interaction entre noyaux ainsi que le potentiel de Hartree en tout point de l’espace.

2. On résout de façon cohérente les équations mono-électroniques (1.5).

- Pour cela on choisit une base initiale d’orbitales, généralement des orbitales atomiques ou ondes planes. A l’aide de cette base, on calcule les potentiels d’interactions $V_H(r)$ et $V_x(r)$ que l’on introduit dans les équations mono-électroniques.

- On réitère la procédure jusqu’à ce que l’on obtienne un jeu de fonctions mono-électroniques ainsi que les valeurs propres qui n’évoluent plus (valeurs stationnaires).

3. On calcule alors l’énergie totale du système d’atomes et l’on ajuste la distribution spatiale des noyaux de façon à minimiser cette énergie totale.

Cette méthode, qui est assez lourde, n’est pas pour autant exacte. En effet l’état fondamental correspond à un minimum global sur un ensemble de fonctions beaucoup plus

étendues que celui couvert par un déterminant de Slater. On montre néanmoins que l'on s'approche graduellement de l'état fondamental en écrivant comme une somme de déterminants de Slater. Cela rendrait le calcul très lourd du point de vue numérique. C'est pourquoi la méthode de la fonctionnelle de densité est souvent utilisée car elle simplifie considérablement et de manière étonnante les calculs.

1.2 La théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)

La théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) s'est donné pour objectif de déterminer, à l'aide de la seule connaissance de la densité électronique, les propriétés de l'état fondamental d'un système composé d'un nombre fixe d'électrons, en interaction coulombienne avec des noyaux ponctuels. Beaucoup de livres sont consacrés à expliquer la théorie de la fonctionnelle de la densité [7, 8, 9].

1.2.1 Théorèmes de Hohenberg et Kohn

Cette théorie repose sur deux théorèmes fondamentaux, démontrés en 1964 par Hohenberg et Kohn [10].

Théorème 1

Deux potentiels extérieurs $V(r)$ et $V'(r)$ tels que $V = V' + C$, où C est une constante, ne peuvent conduire à la même densité $n(r)$ pour l'état fondamental. Ce théorème peut être démontré à l'aide du principe variationnel, en considérant un état fondamental non dégénéré, l'Hamiltonien du système s'écrit :

$$H = T + V + V_{ee} \quad (1.15)$$

T et V_{ee} sont l'énergie cinétique des électrons et l'interaction électron-électron respectivement. V est le potentiel extérieur (l'interaction ions-électrons dans ce cas), considérons qu'il existe un

potentiel différent V' permettant de générer la même densité $n(r)$ l'Hamiltonien pour le nouveau potentiel serait :

$$H = T + V' + V_{ee} \quad (1.16)$$

Si ψ et ψ' sont les fonctions d'onde de l'état fondamental associée a l'Hamiltonien H et H' respectivement. D'après le principe variationnel on peut écrire :

$$E = \langle \psi | H | \psi \rangle < \langle \psi' | H | \psi' \rangle = \langle \psi' | H' + V - V' | \psi' \rangle \quad (1.17)$$

$$E \langle E' + \int n'(r) [v(r) - v'(r)] dr \rangle \quad (1.18)$$

D'autre part on peut écrire aussi :

$$E' = \langle \psi' | H' | \psi' \rangle < \langle \psi | H' | \psi \rangle = \langle \psi | H + V' - V | \psi \rangle \quad (1.19)$$

$$E' \langle E + \int n(r) [v'(r) - v(r)] dr \rangle \quad (1.20)$$

L'addition de (1.18) et (1.20) en supposant que $n(r) = n(r')$ conduit à la contradiction $E + E' < E + E'$. Par conséquent, il existe une seule densité électronique pour l'état fondamental. D'après ce théorème la variable de base n'est plus nécessairement la fonction d'onde ; la variable de base est désormais la densité électronique $n(r)$ qui décrit complètement l'état fondamental et toutes ses propriétés, ceci conduit a la formulation du second théorème de Hohenberg et Kohn.

Théorème 2

Il existe une fonctionnelle universelle de la densité $F_{HK}[n]$ indépendante du potentiel extérieur, qui peut être formellement définie par :

$$F_{HK}[n(r)] = \langle \psi[n] | T + V_{ee} | \psi[n] \rangle = T[n(r)] + V_{ee}[n(r)] \quad (1.21)$$

Ou T , V_{ee} et ψ représentent respectivement l'opérateur d'énergie cinétique, l'opérateur d'interaction électron-électron et la fonction d'onde associée à l'état fondamental. L'énergie totale du système est donc une fonctionnelles de la densité, qui s'écrit :

$$E[n] = F_{HK}[n(r)] + \int dr v(r) n(r) \quad (1.22)$$

Le terme $\int dr v(r) n(r)$ représente l'interaction noyaux-électrons.

La fonctionnelle E_n est minimal lorsque $n(r)$ correspond à la densité électronique de l'état fondamental, cette propriété est aussi connue sous le nom du principe variationnel de Hohenberg et Kohn. Assertion importante, puisqu'elle permet connaissant la fonctionnelle de déterminer la densité $n(r)$ associée à l'état fondamental de n'importe quel système.

1.2.2 Les équations de Kohn-Sham

Malheureusement, le théorème de Hohenberg-Kohn ne nous dit pas comment construire l'application $n(r) \rightarrow \psi[n]$, qui permet de déterminer la fonctionnelle $F_{HK}[n]$ et reste donc d'un intérêt limité. Après une quarantaine d'année d'effort, c'est finalement l'approche de Kohn et Sham [11] qui s'est imposé, car le seul terme qu'elle laisse indéterminé est le plus petit de l'énergie totale c'est le terme d'échange corrélation ; elle comporte deux étapes :

Premièrement

$$T[n(r)] = T_s[n(r)] + (T[n(r)] - T_s[n(r)]) \quad (1.23)$$

$T_s[n(r)]$ est l'énergie cinétique d'un gaz d'électrons sans interaction . On ne connaît pas l'expression de T_s en fonction de $n(r)$, on sait en revanche la calculer en réintroduisant une description orbitale.

$$T_s[n(r)] = T \sum_i^n \int dr \psi^*(r) \left[-\frac{\nabla^2}{2} \right] \psi_i(r) \quad (1.24)$$

Deuxièmement

$$V_{ee}[n(r)] = E_H[n(r)] + (V_{ee}[n(r)] - E_H[n(r)]) \quad (1.25)$$

$E_H[n(r)]$:est l'énergie coulombienne d'interaction électron-électron, ou encore l'énergie de Hartree qui s'écrit :

$$E_H[n(r)] = \frac{1}{2} \int dr dr' \frac{n(r)n(r')}{|r-r'|} \quad (1.26)$$

Finalement, $F_{HK}[n(r)]$ se sépare en trois parties :

$$F_{HK}[n(r)] = T_s[n(r)] + E_H[n(r)] + E_{xc}[n(r)] \quad (1.27)$$

Où on définit le terme d'échange et de corrélation

$$E_{xc}[n(r)] = \{V_{ee}[n(r)] - E_H[n(r)]\} + \{T[n(r)] - T_s[n(r)]\} \quad (1.28)$$

$E_{xc}[n(r)]$ Comprend la correction à l'énergie cinétique pour un gaz d'électrons en interaction et la correction à l'énergie de Hartree dans l'interaction électron-électron.

Donc la fonctionnelle de la densité définie par l'équation (1.22) s'écrit comme :

$$E[n(r)] = T_s[n(r)] + \frac{1}{2} \int dr dr' \frac{n(r)n(r')}{|r-r'|} + \int dr v(r) n(r) + E_{xc}[n(r)] \quad (1.29)$$

En appliquant le principe variationnel à cette fonctionnelle on trouve :

$$\frac{\partial E[n(r)]}{\partial n(r)} = \frac{\partial T_s[n(r)]}{\partial n(r)} + \int \frac{n(r')}{|r-r'|} dr + v(r) + \frac{\partial E_{xc}[n(r)]}{\partial n(r)} \quad (1.30)$$

La détermination de l'état fondamental du système revient alors à résoudre un ensemble d'équations appelées équations de Kohn -Sham.

$$\left[-\frac{\nabla^2}{2} + v(r) + \int \frac{n(r')}{|r-r'|} dr + \frac{\partial E_{xc}[n(r)]}{\partial n(r)} \right] \psi_i(r) = \epsilon_i \psi_i(r) \quad (1.31)$$

Ces équations diffèrent des équations de Hartree par le terme $\frac{\partial E_{xc}[n(r)]}{\partial n(r)} = V_{XC}(r)$, encore appelé potentiel d'échange-corrélation.

On peut encore réécrire ces équations sous la forme :

$$\left[-\frac{\nabla^2}{2} + V_{eff}(r) \right] \psi_i(r) = \varepsilon_i \psi_i(r) \quad (1.32)$$

Avec :

$$V_{eff}(r) = v(r) + \int dr' \frac{n(r')}{|r - r'|} + V_{xc}(r) \quad (1.33)$$

et

$$n(r) = \sum_i |\psi_i(r)|^2 \quad (1.34)$$

L'énergie de l'état fondamental est, donc donné par :

$$E = \sum_i^N \varepsilon_i + - \int V_{xc}(r) n(r) dr + E_{xc}[n(r)] \quad (1.35)$$

L'équation (1.32) peut être vue comme une équation de Schrödinger à une particule où le potentiel externe a été remplacée par le potentiel effectif défini en (1.33). Ces équations doivent être résolu de façon itérative et permettent d'établir une correspondance entre le problème à N électrons interagissant et évoluant dans un potentiel extérieur V et le problème fictif beaucoup plus simple de N électrons n'interagissant pas et évoluant dans un potentiel effectif. Par construction, la densité du système fictif est la même que la densité associée à l'état fondamental du problème réel. D'un point de vue pratique on part d'un potentiel effectif V_{eff} , on calcule les fonctions $\psi_i(r)$ en résolvant l'équation (1.32). On en déduit la densité $n(r)$ à partir de l'équation (1.34), puis un nouveau potentiel effectif $V_{eff}(r)$ à partir de l'équation (1.33), qui est en général différente du potentiel d'entrée. Ce procédé est itéré jusqu'à ce que l'autocohérence soit atteinte (V_{eff} ne varie plus). En principe, si l'expression exactes de $E_{xc}[n]$ était connue, la densité $n(r)$ et l'énergie totale E serait exactes. Malheureusement, comme il est impossible de donner une expression de $E_{xc}[n(r)]$ est indispensable de recourir à une approximation pour définir la fonctionnelle $E_{xc}[n(r)]$.

1.3 Fonctionnelle d'échange et corrélation

Pour pouvoir faire le calcul il nous faut maintenant une approximation pour le terme d'échange et corrélation, qui est le dernier terme pour lequel on ne connaît pas l'expression exacte de l'énergie totale. la recherche d'approximation précise pour l'échange et corrélation est toujours d'actualité et on ne présente ici que les fonctionnelles qui ont été utilisées dans le cadre de cette mémoire.

1.3.1 L'approximation de la densité Locale (LDA)

Afin d'obtenir une bonne approximation de la fonctionnelle d'échange-corrélation $E_{xc}[n]$, Kohn et Sham proposait dès 1965 l'approximation de la densité local (LDA). dans cette approximation ,on suppose que la densité électronique varie suffisamment lentement à l'intérieur du système pour que l'on puisse écrire [12] :

$$E_{xc}^{LDA} = \int \epsilon_{xc}[n(r)]n(r) dr \quad (1.36)$$

Où ϵ_{xc} est l'énergie d'échange-corrélation par électron d'un gaz homogène d'électrons de densité $n(r)$. En d'autres termes, on postule qu'autour de chaque point r , on peut remplacer le système réel par un gaz homogène d'électrons de densité $n(r)$. L'idée de base de la LDA est qu'il est possible d'estimer l'énergie d'échange-corrélation d'un système inhomogène en utilisant, sur des portions infinitésimales, les résultats d'un gaz homogène d'électrons de densité égale à la densité locale du système inhomogène. Cette approximation est raisonnable pour des systèmes faiblement inhomogènes, elle permet d'obtenir dans de très nombreux cas une bonne description des propriétés de l'état fondamental, cette observation doit néanmoins être tempérée en plusieurs domaines.

1.3.2 Approximation de Gradient généralisé (GGA)

La plupart des corrections apportées à la LDA sont nées de l'idée consistant à tenir compte des variations locales de la densité $n(r)$ à travers son gradient $\nabla n(r)$, dans le but de prendre en compte l'inhomogénéité du système. L'énergie d'échange-corrélation

dans l'approximation du gradient généralisé (GGA) est une fonctionnelle des densités de charges locales et de leurs gradients s'écrivent de la forme générale suivante [13] :

$$E_{xc}^{GGA}[n(r)] = \int \epsilon_{xc}(n(r), \nabla n(r)) n(r) dr \quad (1.37)$$

Les différentes GGA qui existent diffèrent l'une de l'autre par le choix de la fonctionnelle $\epsilon(n(r), \nabla n(r))$.

Bibliographies

- [1] :P. Gütlich, H.A. Goodwin, Spin Crossover in Transition Metal Compounds, Top.Curr. Chem., 234-235, Springer-Verlag, 2004.
- [2] :H.A. Goodwin, Top. Curr. Chem. **234** (2004).
- [3] :Y. Garcia, P. Gütlich, Top. Curr. Chem. **234** (2004) 49.
- [4] :O. Kahn, Molecular Magnetism ; Wiley - VCH, (1993).
- [5] :P. Kiréev. La physique des semiconducteurs. 2e édition, édition Mir. Moscou, (1975)
- [6] : V. Fock, Z. Phys. **61**, 126 (1930).
- [7] : R. M. Dreizler and E. K. U. Gross, Density Functional Theory, An Approach to the Quantum many- Body Problem. Springer-Verlag, Berlin, 1990).
- [8] : Robert G. Parr and Weitao Yang, Density-Functional Theory of atoms and molecules, university of North Carolina, Oxford university press, New York 1989.
- [9] :J. Callaway, N. H. March. Density Functional Methods : Theory and Applications. University of Oxford, England.
- [10] :P. C. Hohenberg and W. Kohn, Phys. Rev. B. **136**. 864 (1964).
- [11] : W. Kohn and L. J. Sham, Phys. Rev. **140**, A1133 (1965).
- [12] :V. Sahni, Physical interpretation of electron correlation in the local-density approximation. , New York
- [13] :W. Kohn, Reviews of Modern Physics, Vol. **71**, No. 5, p 1253 (1999)

Chapitre 2

LA MÉTHODE DES ONDES PLANES AUGMENTÉES LINÉARISÉES FP-LAPW

2.1 Introduction

La méthode LAPW (Linearized Augmented Plane Wave) correspond à une amélioration de la méthode dite des ondes planes augmentées (APW) élaborée par Slater [1,2,3]. Rappelons en premier lieu les bases de la méthode APW. Dans cette méthode de construction d'une base appropriée pour la description du réseau cristallin, l'espace réel est partagé en différentes régions selon la forme prise par le potentiel

2.1.1 La méthode des ondes planes augmentées (APW)

L'élaboration de la méthode APW est basée sur l'observation de Slater que :

1- à proximité des noyaux, le potentiel et les fonctions d'ondes sont similaires à ceux d'un atome ; ils varient fortement mais selon une symétrie sphérique.

2- entre les atomes, le potentiel et les fonctions d'onde sont lisses.

Par conséquent, l'espace peut être divisé en deux régions :

1- des sphères appelées (muffintin) englobant les atomes
2- une région intersticielle délimitant l'espace résiduel non occupé par les sphères (Figure II.1).

Dans lesquelles deux catégories appropriées de base sont utilisées :

1- des fonctions radiales multipliées par des harmoniques sphériques dans les sphères atomiques (muffin-Tin).

2- des ondes planes pour la région intersticielle.

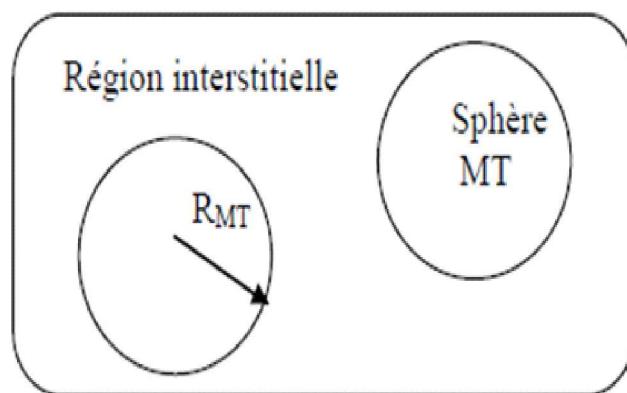


FIG. 2.1 – Partition de l'espace selon la méthode APW

Alors la fonction d'onde $\phi(r)$ est de la forme :

$$\phi(r) = \begin{cases} \frac{1}{\Omega^{1/2}} \sum_G C_G e^{i(G+\vec{K}) \cdot r} & r > R_{MT} \\ \sum_{lm} A_{lm} U_1(r) Y_{lm}(r) & r < R_{MT} \end{cases} \quad (2.1)$$

Où Ω est le volume de la cellule, C_G et A_{lm} les coefficients de développement et $U_1(r)$ la solution régulière de l'équation de Schrödinger pour la partie radiale donnée par :

$$\left\{ -\frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} + V(r) - E_l \right\} r U_l(r) = 0 \quad (2.2)$$

$V(r)$ représente le potentiel Muffin-Tin, c'est la composante sphérique du potentiel dans la sphère et E_l est l'énergie de linéarisation. Les fonctions radiales définies par cette équation sont orthogonales à tout état propre du cœur, mais cette orthogonalité disparaît en limite de sphère [4] comme le montre l'équation de Schrödinger suivante :

$$(E_2 - E_1) r U_1 U_2 = U_2 \frac{d^2 r U_1}{dr^2} - U_1 \frac{d^2 r U_2}{dr^2} \quad (2.3)$$

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

Le recouvrement étant construit en utilisant l'équation (2.4) et en l'intégrant par parties. Slater justifie le choix particulier de ces fonctions en notant que les ondes planes sont des solutions de l'équation de Schrödinger lorsque le potentiel est constant, tandis que les fonctions radiales sont des solutions dans le cas d'un potentiel sphérique, lorsque E_l est une valeur propre. Cette approximation est très bonne pour les matériaux à structure cubique à faces centrées, et de moins en moins bonne lorsque la symétrie du matériau diminue.

L'origine est prise au centre de la sphère, les coefficients A_{lm} sont déterminés une fois donnés les coefficients C_G des ondes planes et les paramètres d'énergie E_l , ces deux derniers étant des coefficients variationnels dans la méthode APW.

On impose la continuité de la fonction d'onde à la limite de la sphère muffin-tin. Pour ce faire on développe l'onde plane en fonction des fonctions de Bessel sphériques, et on obtient :

$$A_{lm} = \frac{4\pi i^l}{\Omega^{1/2} U_l(R_{MT})} \sum_G C_G j_l(|k + g| R_{MT}) Y_{lm}^*(K + G) \quad (2.4)$$

A_{lm} sont complètement déterminés par les coefficients des ondes planes C_G et les paramètres d'énergie E_l : ce sont les coefficients variationnels de la méthode APW. Les fonctions individuelles, étiquetées par G , se composent d'ondes planes dans la région interstitielle deviennent ainsi compatibles avec les fonctions radiales dans les sphères, et on obtient alors des ondes planes augmentées (APWs).

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

Parmi les problèmes qu'on rencontre dans la méthode APW on cite :

1 – Le manque de liberté variationnelle dû à la fixation de E_l qui conduit à ce que les énergies dans les différentes bandes d'énergie pour un point k donné ne peuvent pas être obtenues par une seule diagonalisation. Il est alors nécessaire de traiter le déterminant séculaire comme une fonction de l'énergie, d'où une augmentation du temps de calcul.

2 – La fonction $U_l(R_{MT})$ qui apparaît dans l'équation (2-4) est dépendante de l'énergie E_l , et peut devenir nulle à la surface de la sphère MT. Ce qui entraîne une séparation des fonctions radiales par rapport aux fonctions d'onde plane. C'est ce qu'on appelle le problème de l'asymptote. Afin de surmonter ce problème plusieurs modifications à la méthode APW ont été apportées, notamment celles proposées par Koelling [5] et par Andersen [4].

En 1975, Anderson a proposé une méthode dans laquelle les fonctions de base et leurs dérivées sont continues pour une énergie donnée. Ce choix résout les problèmes rencontrés dans la méthode APW en donnant ainsi une méthode de structure de bandes, flexible et précise. La modification consiste à représenter la fonction d'onde $\phi(r)$ à l'intérieur des sphères par une combinaison linéaire des fonctions radiales $U_l(r)$ et de leurs dérivées par rapport à l'énergie $\dot{U}_l(r)$, donnant ainsi naissance à la méthode FP-LAPW.

2.1.2 Principe de la méthode LAPW

Dans la méthode LAPW, les fonctions de base dans les sphères MT sont des combinaisons linéaires des fonctions radiales $U_l(r)$ $Y_{lm}(r)$ et de leurs dérivées par rapport à l'énergie $\dot{U}_l(r)$ $Y_{lm}(r)$. Les fonctions U sont définies comme dans la méthode APW (Equation (2.3)), et la fonction $\dot{U}_l(r)$ $Y_{lm}(r)$ doit satisfaire la

$$\left\{ -\frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} + V(r) - E_l \right\} r \dot{U}_l(r) = r U_l(r) \quad (2.5)$$

Dans le cas non relativiste, ces fonctions radiales $U_l(r)$ et $\dot{U}_l(r)$ assurent, à la surface de la sphère MT, la continuité avec les ondes planes de l'extérieur.

Les fonctions d'onde ainsi augmentées deviennent les fonctions de base (LAPWs) de la méthode FP-LAPW :

$$\phi(r) = \begin{cases} \frac{1}{\Omega^{1/2}} \sum_G C_G e^{i(G+K).r} & r > R_{MT} \\ \sum_{lm} [A_{lm} U_l(r) + B_{lm} \dot{U}_l(r)] Y_{lm}(r) & r < R_{MT} \end{cases} \quad (2.6)$$

Où les coefficients B_{lm} correspondent à la fonction $\dot{U}_l(r)$ et sont de même nature que les coefficients A_{lm} . Les fonctions LAPW sont des ondes planes uniquement dans les zones interstitielles comme dans la méthode APW.

Les fonctions radiales peuvent être développées au voisinage de E_l comme suit :

$$U_l(E, r) = U_l(E_l, r) + (E - E_l) \dot{U}_l(E, r) + O((E - E_l)^2) \quad (2.7)$$

$O((E - E_l)^2)$: est l'erreur quadratique en énergie.

La méthode LAPW assure ainsi la continuité de la fonction d'onde à la surface de la sphère MT. Mais, avec une erreur sur les fonctions d'onde de l'ordre de $(E - E_l)^2$ et une autre sur les énergies de bandes de l'ordre de $(E - E_l)^4$. Nous pouvons obtenir toutes les bandes de valence dans une grande région d'énergie E_l par un seul. Dans le cas de l'impossibilité, on divise la fenêtre énergétique au deux parties.

2.2 Développement en orbitales locales

Le but de la méthode LAPW est d'obtenir des énergies de bande précises au voisinage des énergies de linéarisation E_l [4]. Dans la plupart des matériaux, il suffit de choisir ces énergies au voisinage du centre des bandes. Ceci n'est pas toujours possible et il existe des matériaux lesquels le choix d'une seule valeur de E_l n'est pas suffisant pour calculer toutes les bandes d'énergie, c'est le cas pour les matériaux ayant des orbitales 4f [6,7] et les métaux de transition [8,9]. C'est le problème fondamental de l'état de semi-cœur qui est intermédiaire entre l'état de valence et celui de cœur. Pour pouvoir remédier cette situation on a recours soit à l'usage des fenêtres d'énergies multiples, soit à l'utilisation d'un développement en orbitales locales.

2.2.1 La méthode LAPW+LO

Le développement de la méthode LAPW en orbitales locales consiste à modifier les orbitales de sa base pour éviter l'utilisation de plusieurs fenêtres, en utilisant une troisième catégorie de fonctions de base. Le principe est de traiter l'ensemble des bandes à partir d'une seule fenêtre d'énergie. Singh [10] a donné ces orbitales, notées " LO " sous forme d'une combinaison linéaire de deux fonctions radiales correspondant à deux énergies différentes et de la dérivée par rapport à l'énergie de l'une des de ces fonctions :

$$\phi(\vec{r}) = \begin{cases} 0 & r \succ R_{MT} \\ [A_{lm}U_l(r, E_{l,1}) + B_{lm}\dot{U}_l(r, E_{l,1}) + C_{lm}U_l(r, E_{l,2})] Y_{lm}(r) & r \langle R_{MT} \end{cases} \quad (2.8)$$

Les coefficients C_{lm} sont de la même nature que les coefficients A_{lm} et B_{lm} définis précédemment.

Une orbitale locale est définie pour un l et un m donnés et également pour un atome donné (dans la cellule unitaire, tous les atomes étant considérés et non seulement les atomes inéquivalents). Ces orbitales locales peuvent également être utilisées au-delà du

traitement des états de semi-cœur pour améliorer la base vis-à-vis des bandes de conduction. Cette amélioration de la méthode LAPW est à l'origine du succès de la méthode de linéarisation basée sur la méthode LAPW dans la mesure où elle permet d'étendre cette méthode à une catégorie de composés beaucoup plus large

2.2.2 La méthode APW+LO

Une base APW+lo et donc définie par l'association des fonctions suivantes :

1 – fonctions APWs pour un jeu d'énergies fixées E_l^α

$$\phi(r) = \begin{cases} \frac{1}{\Omega^{1/2}} \sum_G C_G e^{i(G+K).r} & r \succ R_{MT} \\ \sum_{lm} [A_{lm} U_l(r) + B_{lm} \dot{U}_l(r)] Y_{lm}(r) & r < R_{MT} \end{cases} \quad (2.9)$$

2 – des orbitales locales :

$$\phi(r) = \begin{cases} 0 & r \succ R_{MT} \\ [A_{lm} U_l(r, E_l) + B_{lm} \dot{U}_l(r, E_l)] Y_{lm}(r) & r < R_{MT} \end{cases} \quad (2.10)$$

Les orbitales locales ne sont plus notées " LO" comme dans le cadre de la méthode LAPW+LO mais " Lo" de manière à les différencier .

Les orbitales locales " Lo" sont relativement similaires aux orbitales " LO" mais elles se distinguent de ces dernières par le fait que les coefficients A_{lm} et B_{lm} ne dépendent plus de \vec{k} et sont désormais déterminés par la condition que ces orbitales " Lo" sont nulles en limite sphère et normalisées. Ainsi, les orbitales APW et les orbitales " Lo" sont tous deux continues en limite de sphère tandis que leurs dérivées premières sont discontinues.

Cette base donne des résultats aussi satisfaisants que la méthode LAPW+LO tout en permettant de réduire le produit $R_\alpha^{\min} \cdot K_{\max}$ d'une valeur environ égale à un. Ce qui correspond à une diminution de la taille de base d'environ 50

2.3 Wien2k

Dans cette section on va présenter l'architecture et les différents programmes qui s'exécutent lors d'un calcul auto-cohérent effectué avec le code FP-LAPW Wien2k.

En partant d'une densité initiale définie à partir d'une somme de densités atomiques, Wien2k va donc exécuter une série de programmes pour converger de faiMcon auto-cohérente. Tout d'abord les différents potentiels vont être générés 'a partir de la densité électronique (programme lapw0), les fonctions d'onde sont ensuite développées sur la base d'ondes planes augmentées et les valeurs propres sont trouvées par diagonalisation (lapw1). Enfin, le code détermine la densité de charge des électrons de valence et l'énergie du niveau de Fermi (lapw2), ainsi que la densité de charge des états de cœur (lcore).

La succession de ces programmes constitue une itération. Chaque itération se termine par le programme mixer qui va réunir les densités de charge pour les électrons de cœur, de semi-cœur et de valence pour chaque type de spin (dans le cas d'un calcul polarisé en spin, lapw1, lapw2 et lcore sont exécutés indépendamment pour chaque type de spin). La figure 2.2 résume le fonctionnement et la structure de Wien2k. Plusieurs paramètres vont donc être déterminants pour la précision du calcul. Tout d'abord il convient de déterminer une énergie pour délimiter les états électroniques qui vont être traités comme états de cœur ou comme états de valence.

Les Méthodes de calcul de la structure électronique Ry séparera ces deux types d'états). Un paramètre essentiel est $R_\alpha^{\min} \cdot K_{\max}$ qui correspond au produit entre le plus petit rayon de sphère atomique choisi et la plus grande valeur de \vec{k} . Les vecteurs \vec{k} qui déterminent la base d'ondes planes dans la région (I) sont choisis dans une sphère de rayon K_{\max} .

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

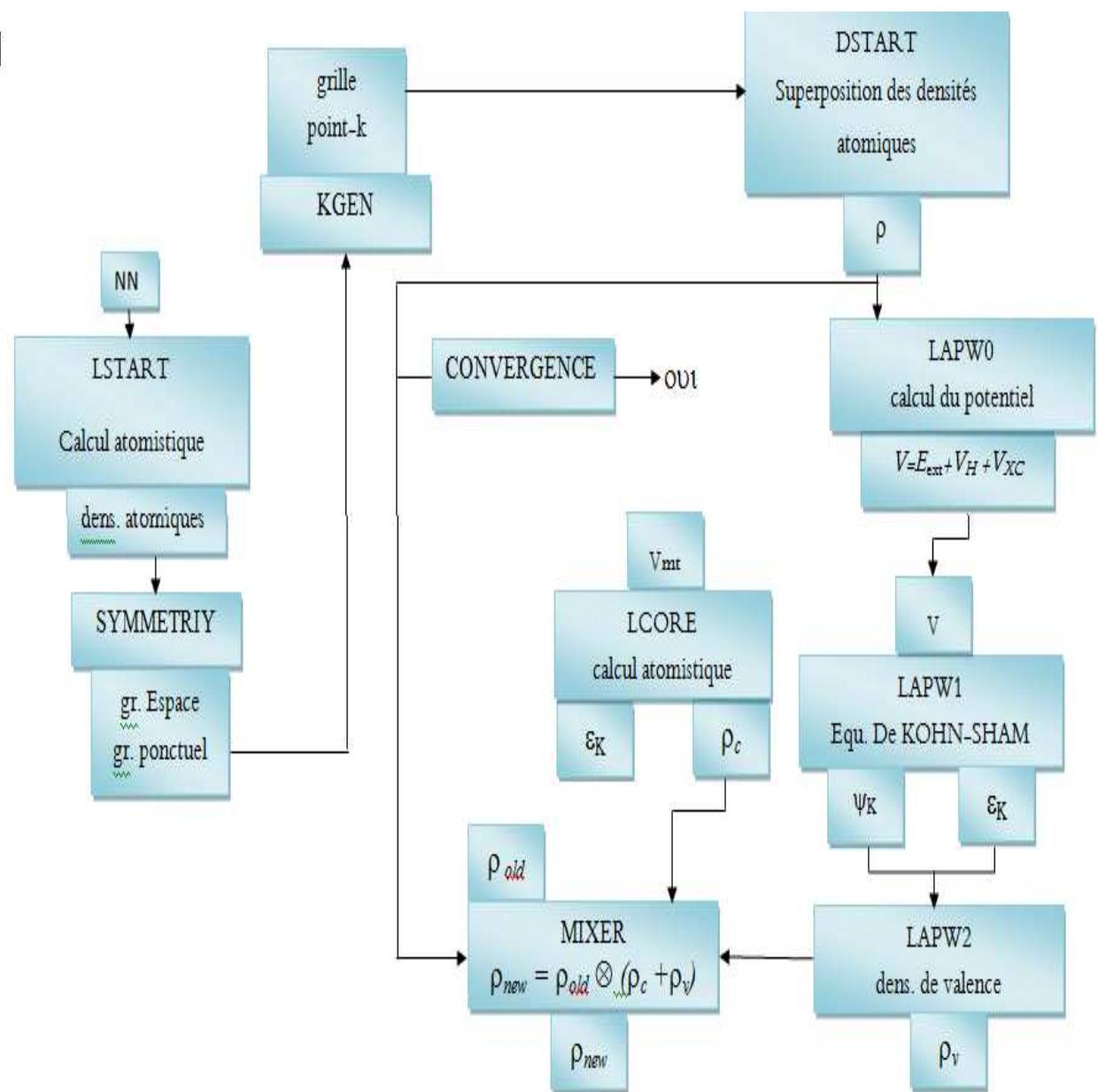


FIG. 2.2 – Organisation des programmes dans Wien2k

Bibliographies

- [1] : J.C. Slater, Phys. Rev. **51**, (1937) 846.
- [2] : J.C. Slater, Advances in Quantum Chemistry 1, (1964) 35.
- [3] : T.L. Loucks, " The Augmented Plane Wave Method ", Benjamin, New York (1967).
- [4] : O.K. Andersen ,Phys.Rev.,B **12**,3060(1975).
- [5] : D.D. Koelling and G.O. Arbman, J. Phys. F**5**, 2041 (1975).
- [6] : D. J. Singh, Phys. Rev. B **44**, (1991) 7451.
- [7] : S. Goedecker and K. Maschke, Phys. Rev. B **42**, (1990) 8858.
- [8] : D. J. Singh and H. Krakauer, Phys. Rev. B **43**, (1991) 1441
- [9] : D. J. Singh, K Schwarz and P. Blaha, Phys. Rev. B **46**, (1992) 5849.
- [10] : D. Singh, Phys. Rev. B **43**, (1991) 6388.

Chapitre 3

RÉSULTATS ET DISCUSSIONS

3.1 Introduction

Nous avons utilisé des calculs ab-initio des propriétés structurale et électronique des matériaux antiperoviskite GeCCr_3 et GeNCr_3 avec la méthode des ondes planes linéairement augmentées (FP-LAPW) basée sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)[1] et implémentée dans le code wien2K [2]. Pour estimer le potentiel d'échange et de corrélation, nous avons utilisé l'approximation de LSDA[3] et GGA-PBE [4] et GGA-PBEsol [5]. Ceci nous a permis d'étudier les propriétés structurales à l'état l'équilibre et le module de compressibilité et sa dérivée. Les propriétés électroniques comme les densités d'états totale et partielle et la structure de bande des matériaux antiperoviskite GeCCr_3 et GeNCr_3 ont étées calculées par l'approximation GGA-PBE.

3.2 Détails de calcul

Avant de passer au calcul des propriétés structurale et électronique, nous avons effectue le test de convergence qui consiste à choisir le nombre de points K et la valeur de $R_{mt} * K_{max}$ ou R_{MT} est le plus petit rayon des sphères muffin-tin et K_{max} est le plus grands vecteur d'onde. Ceci nous permet d'obtenir les bonnes valeurs des paramètres du réseau à l'équilibre nécessaires à la détermination des grandeurs définissant les propriétés électroniques avec une meilleure précision. La figure (3.1) illustre la Variation de l'énergie totale en fonction du nombre de points k de GeCCr_3 et GeNCr_3 . Cette figure montre que, pour GeCCr_3 , l'énergie totale converge pour un de points k égale à 500 dans la première zone de Brillouin en utilisant une grille de Monkhorst-Pack [6] $11 \times 11 \times 4$, correspondant à 72 points spéciaux irréductibles. Par contre pour GeNCr_3 , la convergence de l'énergie totale nécessite un nombre de points k de 500 dans la première zone de Brillouin en utilisant une grille de Monkhorst-Pack $7 \times 7 \times 9$ correspondant à 50 points spéciaux irréductibles. La valeur de $R_{mt} * K_{max}$ est choisie en fixant le nombre de points k à 500. On trace ensuite la variation de l'énergie totale en fonction de $R_{mt} * K_{max}$ en variant ce dernier de 5 à 10. La figure (3.2) montre que l'énergie devient constante à $R_{mt} * K_{max}=8$ pour les deux matériaux étudiés. Le critère de convergence de l'énergie est pris égale à 10^{-5} Ry et les valeurs de

du rayon de Muffin-tin de Ge, Cr, C et N sont 2.2, 1.89, 1.55 et 1.46 a.u respectivement. L'énergie de séparation l'électrons de valence des électrons de cœur égale -6.0Ry.

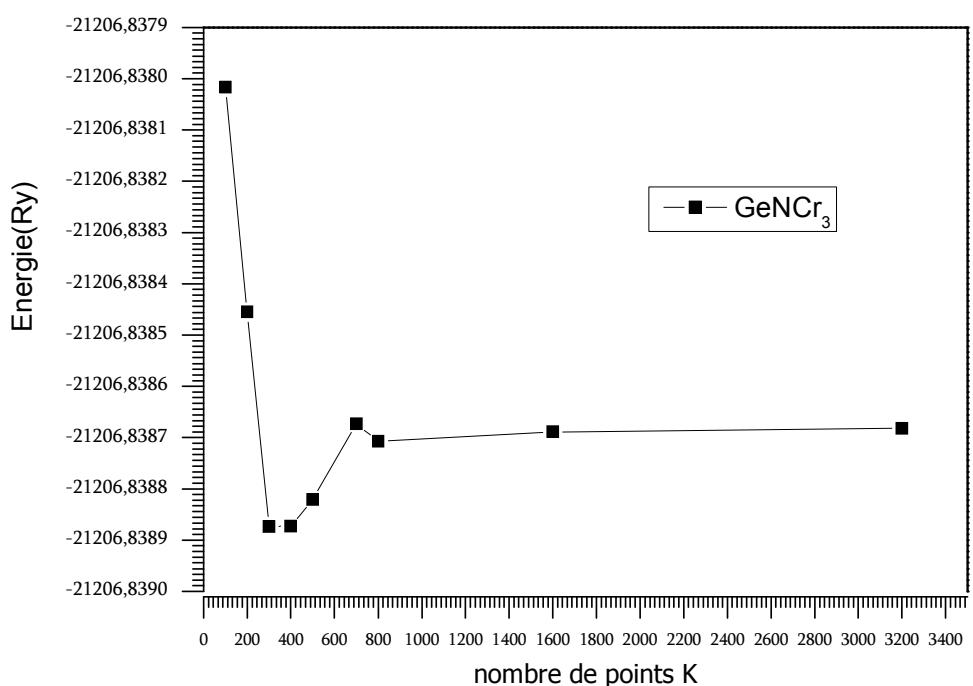
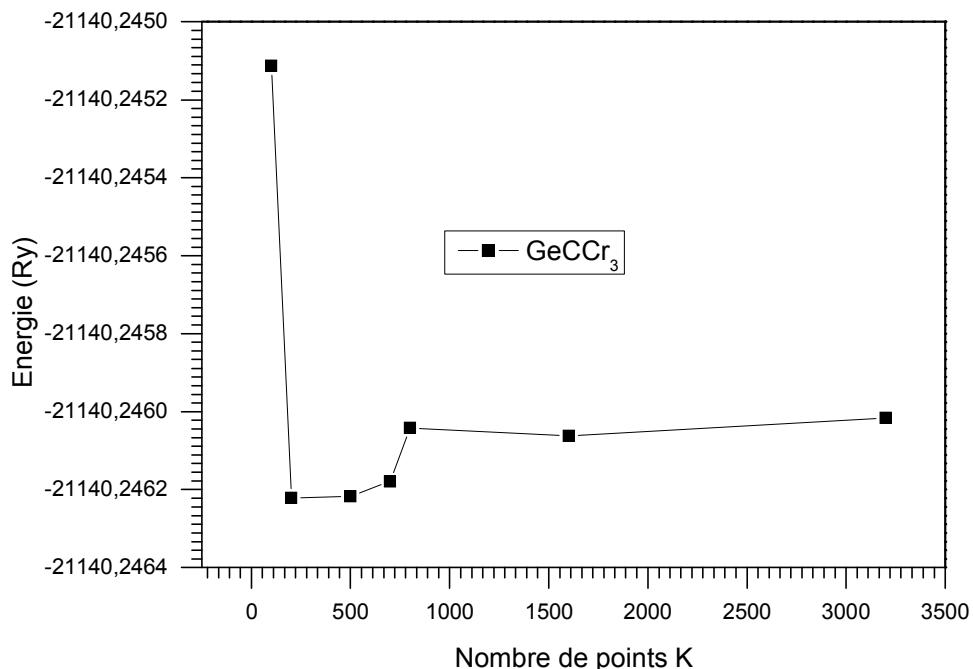


FIG. 3.1 – Variation de l'énergie totale en fonction du nombre de points k de GeCCr₃ et GeNCr₃

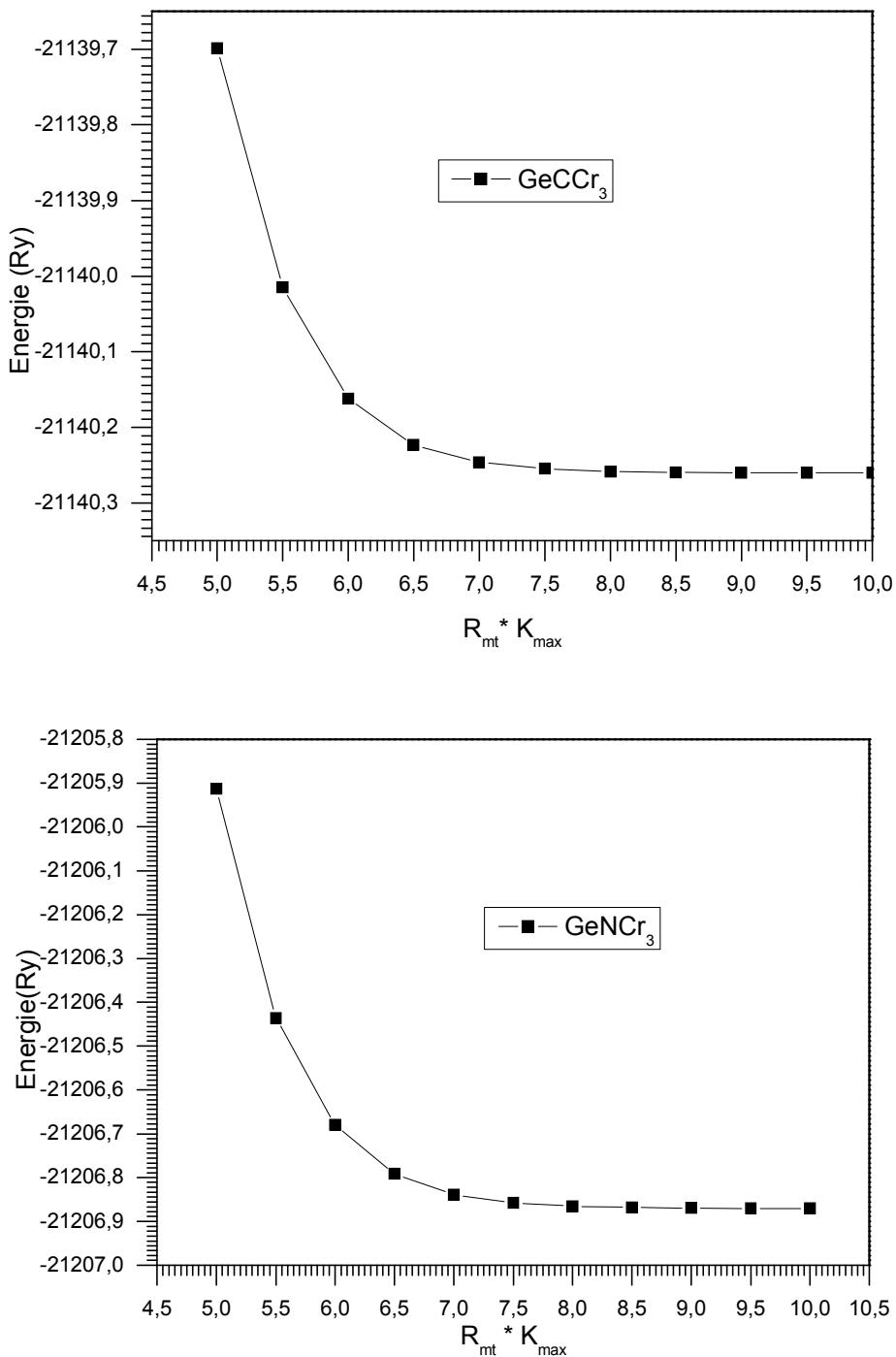


FIG. 3.2 – Variation de l'énergie totale en fonction de $R_{mt} * K_{max}$ de GeCCr₃ et GeNCr₃

3.2.1 Calcul des propriétés structurales

On à utiliser l'équation de Birch Murnaghan à été utilisée pour ajuster les énergies totales en fonction du volume pour obtenir le module de compressibilité et le paramètre de réseau d'équilibre.

L'équation d'état isotherme de Birch-Murnaghan [7] de troisième d'ordre est s'écrit par :

$$E(V) = E_0 + \frac{9V_0B}{16} \left\{ \left[\left(\frac{V_0}{V} \right)^{2/3} - 1 \right]^3 B' + \left[\left(\frac{V_0}{V} \right)^{2/3} - 1 \right]^2 \left[6 - 4 \left(\frac{V_0}{V} \right)^{2/3} \right] \right\} \quad (3.1)$$

B_0 est le module de compressibilité

B' est la dérivée du module de compressibilité par rapport à la pression.

V : volume de la maille

E : énergie totale $E_0 V_0$, (l'énergie et le volume d'équilibre).

Le module de compressibilité B_0 est déterminé par la courbure de la fonction $E(V)$ au minimum V_0 :

$$B_0 = -V \left(\frac{\partial P}{\partial V} \right)_{P=0} = V \left(\frac{\partial^2 E}{\partial V^2} \right)_{P=0} \quad (3.2)$$

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

$$B'_0 = \left(\frac{\partial B}{\partial P} \right)_{P=0} \quad (3.3)$$

3.3 Résultats et discussion

3.3.1 Propriétés structurales

La figure (3.3) représentent les variations de l'énergie totale en fonction de volume des composés GeCCr_3 et GeNCr_3 pour le système magnétique (Spin polarisé) et non magnétique(spin non polarisé). D'après le figure(3.3), nous constatons que la structure la plus stable est la structure ferromagnétique vu que l'énergie correspondant est la plus basse.

La détermination des propriétés structurales pour les matériaux GeCCr_3 et GeNCr_3 telles que les constantes du réseau, les modules de compressibilité et leurs dérivées par rapport à la pression, implique l'optimisation de l'énergie totale en fonction du volume, ainsi que les rapports b/a et c/a pour différentes valeurs du volume avec les approximations LSDA, GGA-PBE et GGA-PBESol suivie d'un fit de la courbe $E(V)$ par l'équation d'état de Birch-Murnaghan [7]. La courbe sont montrée dans la figure (3.4). L'énergie et le volume d'équilibre E_0 et V_0 respectivement sont donnés par le minimum de la courbe $E(V)$ tandis que le module de compressibilité est déterminé par la courbure de la fonction $E(V)$ au minimum V_0 .

Nos valeurs calculées de la constante du réseau à l'équilibre a_0 , des paramètres b et c , du module de compressibilité B_0 et sa dérivée par rapport à la pression B'_0 sont reportées dans le tableau (3.1) avec des données expérimentales [8] et théoriques [9,10] disponibles dans la littérature.

D'après les résultats obtenus des paramètres du réseau, on peut dire que les constantes de réseaux de GeCCr_3 obtenus par GGA-PBE sont en bon accord avec les données expérimentales [8] et proche à d'autres calculs théoriques [9]. Le calcul aven l'approximation GGA-PBESol donne des résultats légèrement inférieurs aux données expérimentales [8] et les autres calculs théoriques [9]. D'autre part, l'approximation LSDA aboutit à des valeurs nettement inférieures aux valeurs expérimentales et théoriques. Les valeurs de la GGA-PBE sol sont donc intermédiaires entre ceux trouvés entre les approximations GGA-PBE et LSDA.

En ce qui concerne le module de compressibilité et sa dérivée par rapport à la pression, il n'y a pas de données expérimentales ou théoriques pour la comparaison.

Pour le composé GeNCr_3 , les résultats concernant les paramètres a et c obtenus par l'approximation GGA-PBE concordent avec les données expérimentales [8] et théorique [10], tandis que les valeurs fournies par les approximations GGA PBE-sol et LSDA sont bien inférieures aux valeurs expérimentales et théoriques. Comme pour GeCCr_3 , aucune donnée expérimentale ou théorique n'est disponible pour comparer les valeurs calculées du module de compressibilité et sa dérivée.

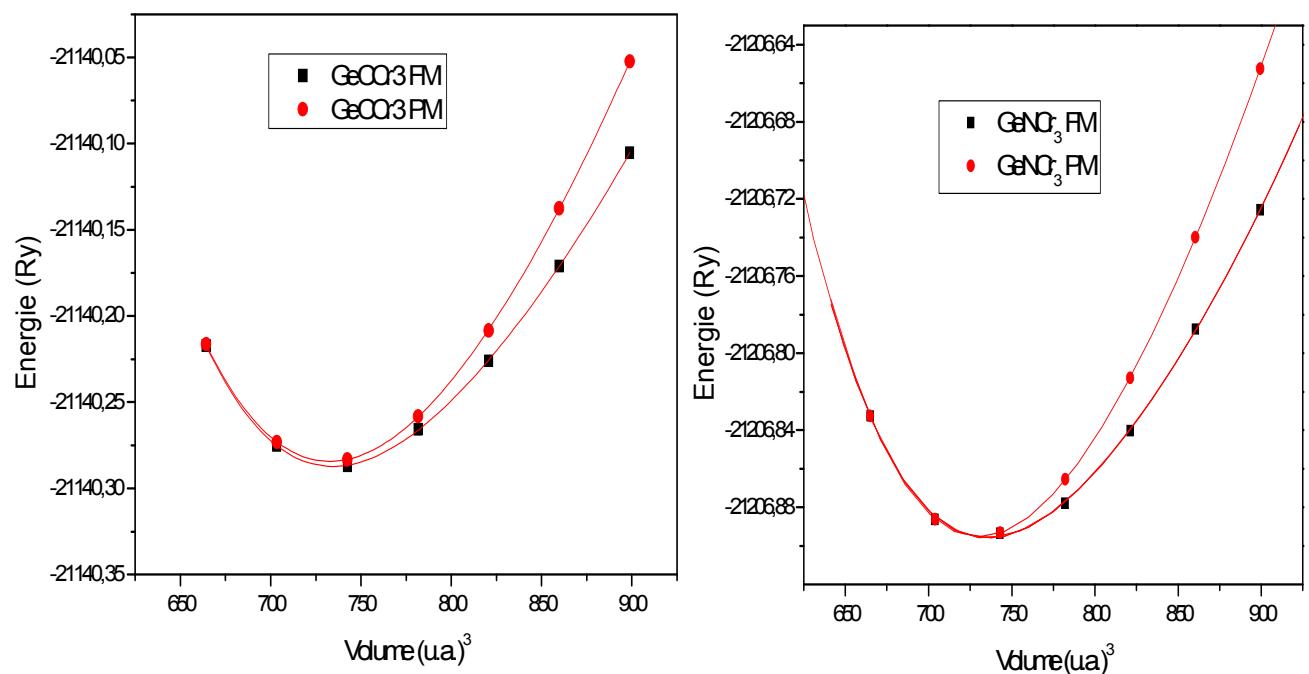


FIG. 3.3 – Variation de l'énergie totale en fonction du volume de GeCCr_3 et GeNCr_3 pour le système FM et PM

TAB. 3.1 – Paramètre de réseau (a_0 , b , c en Å), module de compressibilité (B_0 , en GPa) et dérivée par rapport à la pression du module de compressibilité (B'_0), à P=0GPa et T = 0K.

matériau	<i>GGA-PBE</i>	<i>GGA-PBEsol</i>	LSDA	Expérience	théorie
GeCCr ₃	$a = 2.8801$	$a = 2.8449$	$a = 2.8184$	$a = 2.899[8]$	$a = 2.899[9]$
	$b = 10.25$	$b = 10.1226$	$b = 10.02$	$b = 10.319[8]$	$b = 10.339[9]$
	$c = 7.6962$	$c = 7.5775$	$c = 7.4800$	$c = 7.743[8]$	$c = 7.724[9]$
	$c/a = 2.6722$	$c/a = 2.667$	$c/a = 2.6602$		
	$b/a = 3.5592$	$b/a = 3.558$	$b/a = 3.5582$		
	$B = 229.0319$	$B = 226.0312$	$B = 278.3106$		
	$B' = 4.4929$	$B' = 5.09$	$B' = 4.3677$		
GeNCr ₃	$a = 5.334$	$a = 5.2515$	$a = 5.2084$	$a = 5.373[8]$	$a = 5.375[10]$
	$b = 5.334$	$b = 5.2515$	$b = 5.2084$	$b = 5.373[8]$	$b = 5.375[10]$
	$c = 4.013$	$c = 3.9559$	$c = 3.8906$	$c = 4.015[8]$	$c = 4.012[10]$
	$c/a = 0.7523$	$c/a = 0.7533$	$c/a = 0.7470$		
	$B = 175.0763$	$B = 265.7409$	$B = 286.8782$		
	$B' = 5.75$	$B' = 5.040$	$B' = 4.5720$		

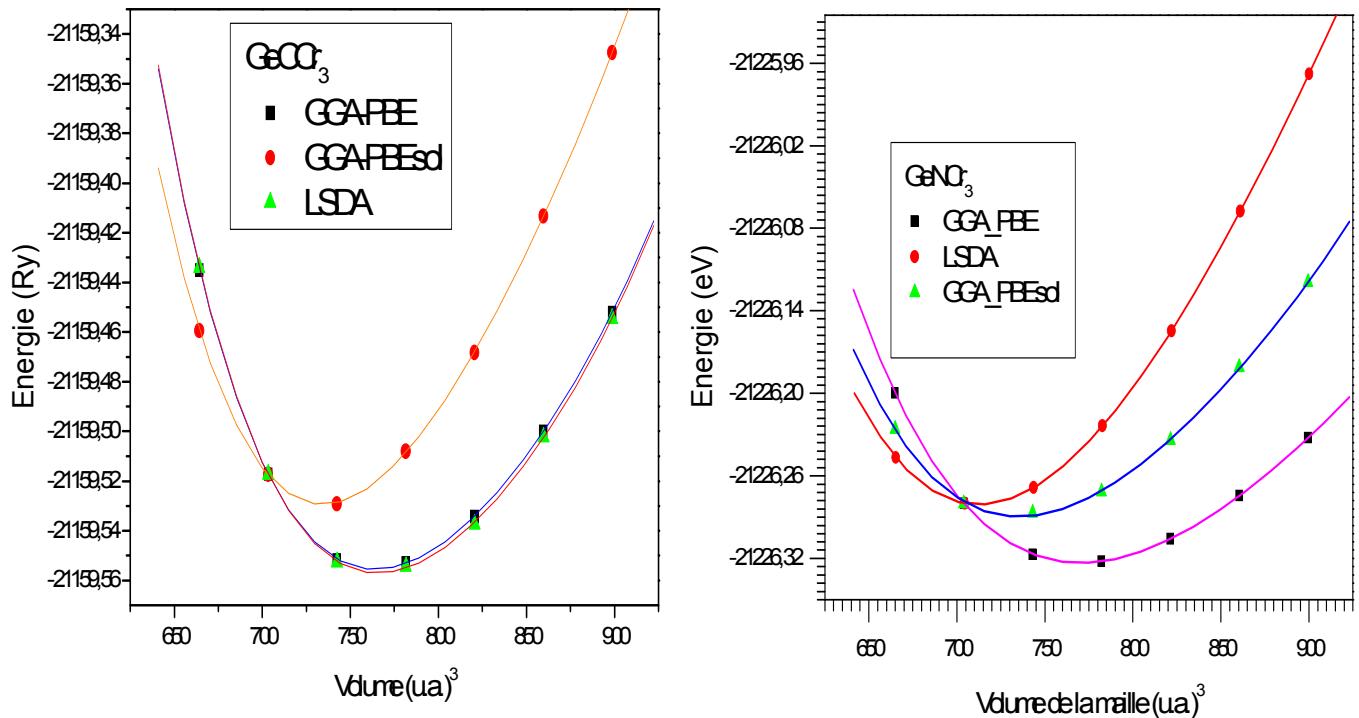


FIG. 3.4 – Variation de l'énergie totale en fonction du volume de GeCCr₃ et GeNCr₃

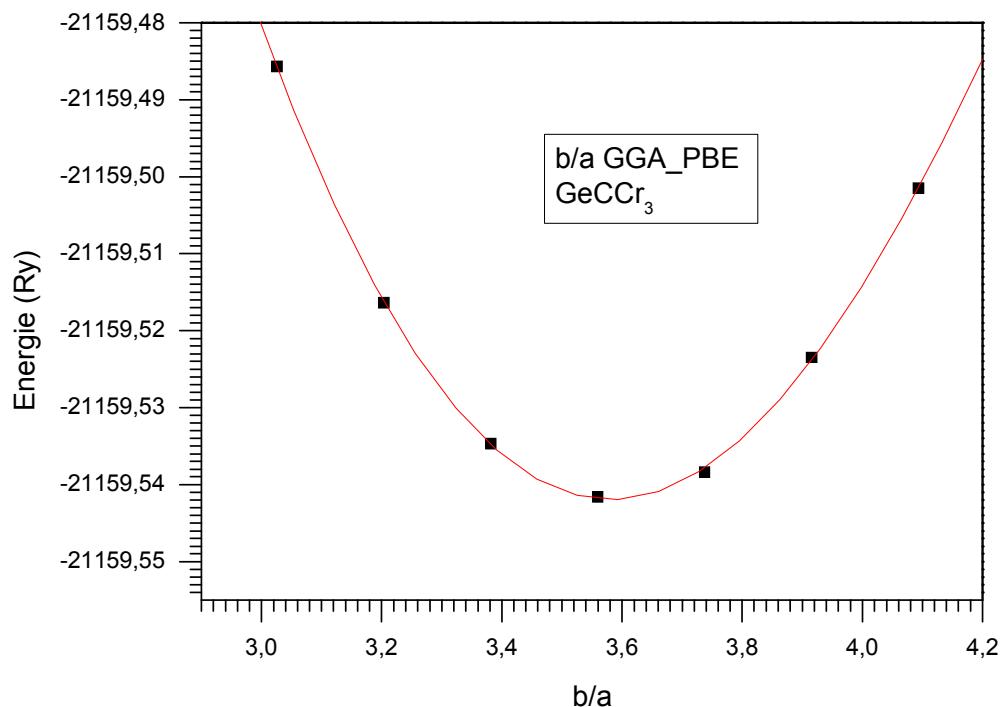


FIG. 3.5 – Variation de l'énergie totale en fonction du b/a de GeCCr_3

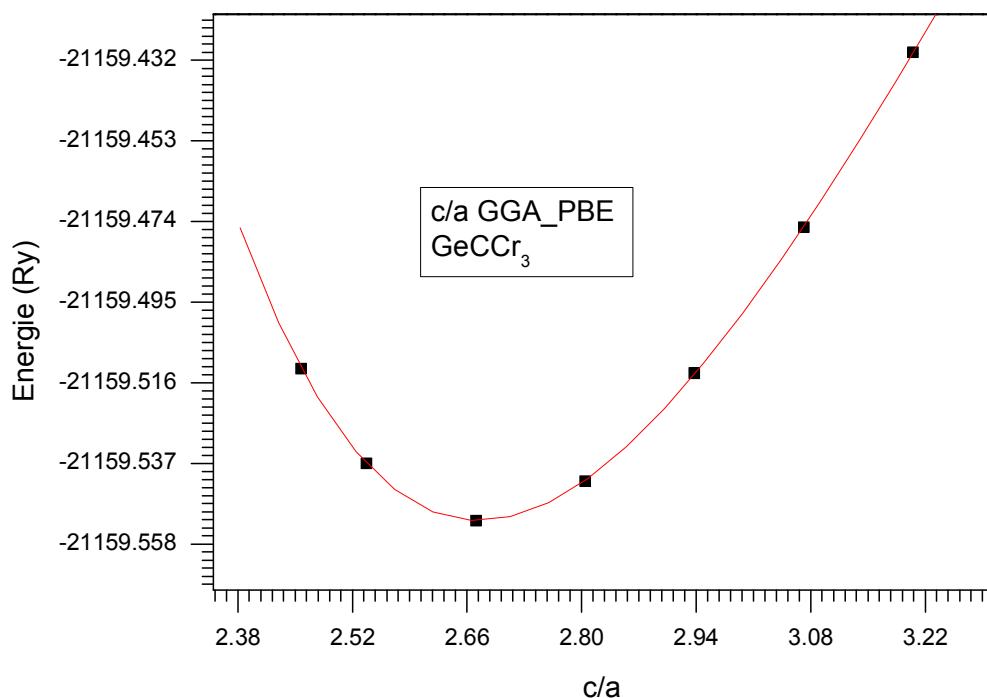


FIG. 3.6 – Variation de l'énergie totale en fonction du c/a de GeCCr_3

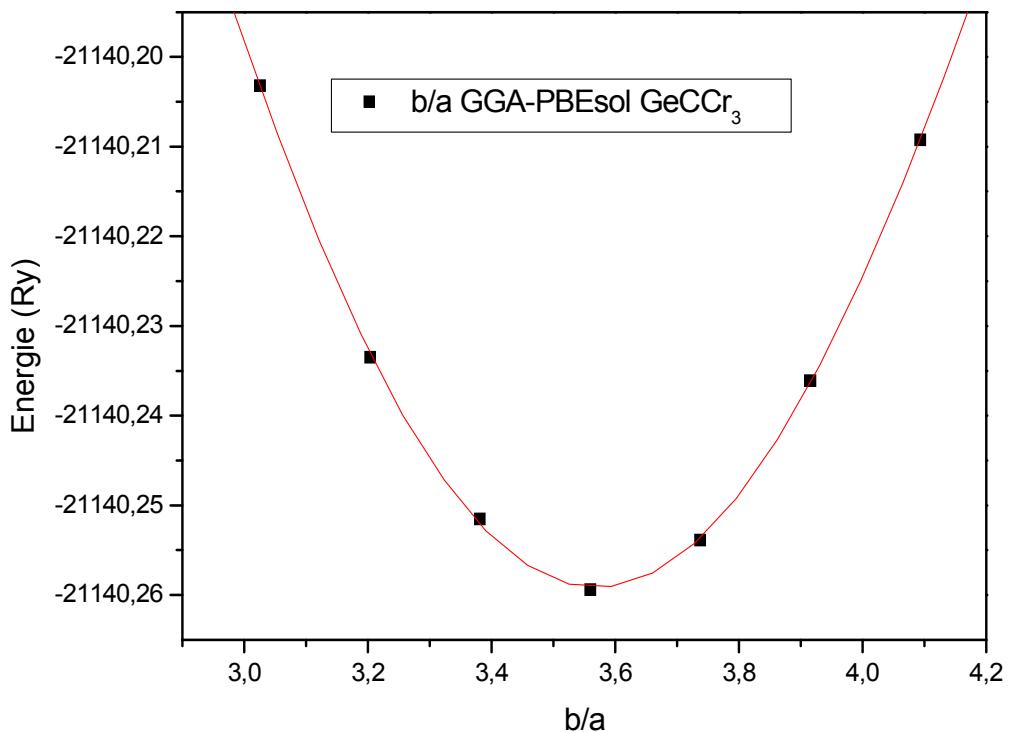


FIG. 3.7 – Variation de l'énergie totale en fonction du b/a de GeCCr₃

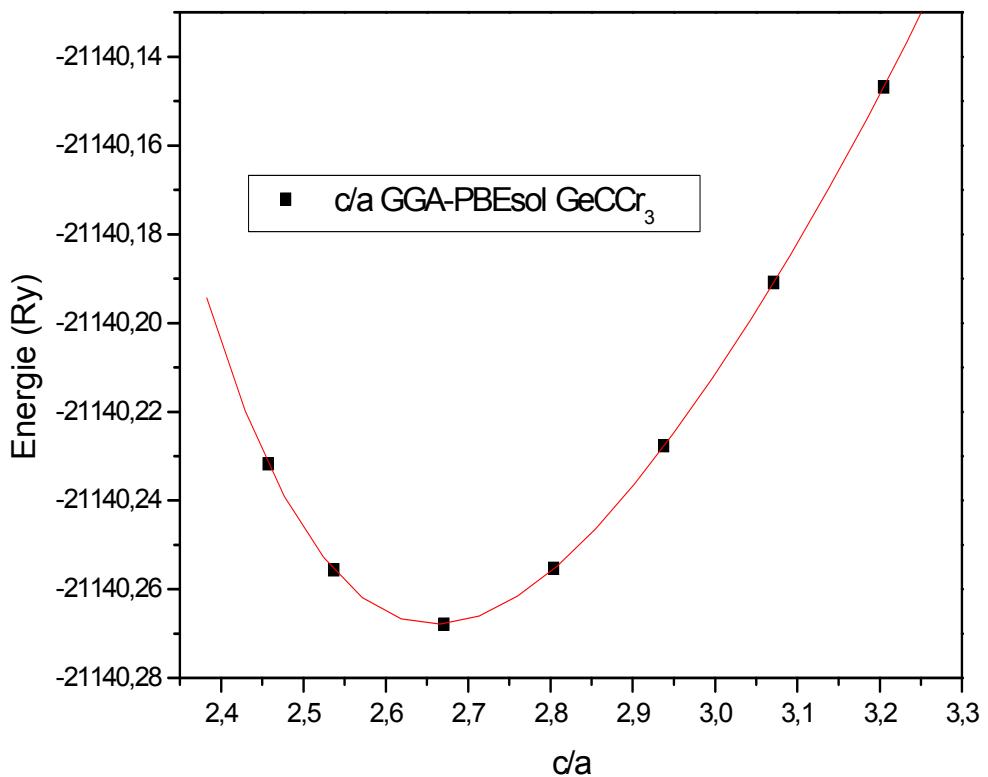


FIG. 3.8 – Variation de l'énergie totale en fonction du c/a de GeCCr₃

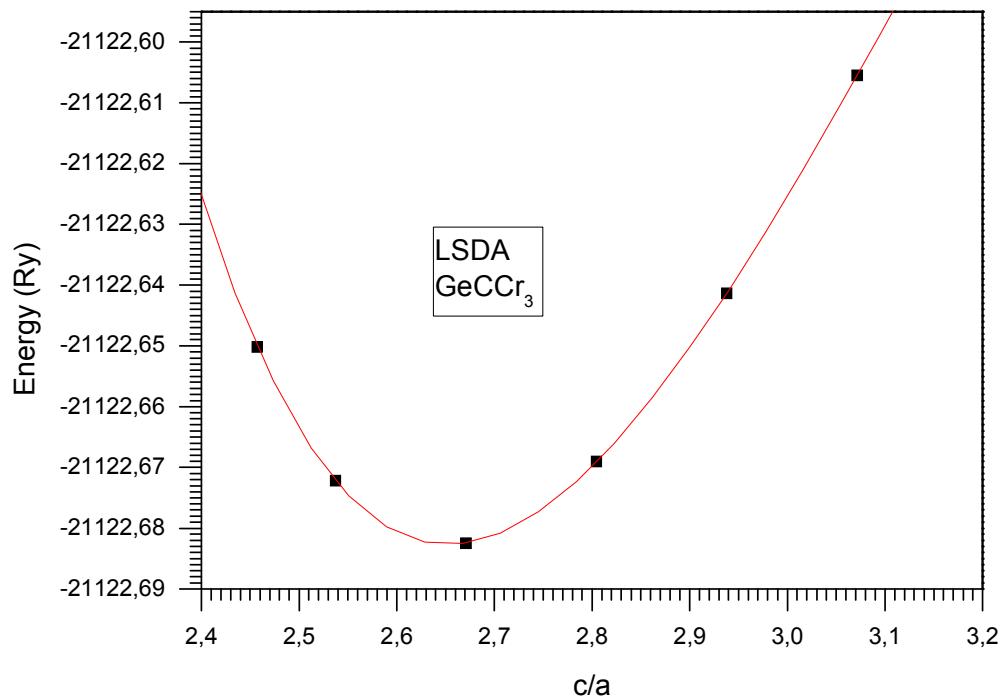


FIG. 3.9 – Variation de l'énergie totale en fonction du c/a de GeCCr₃

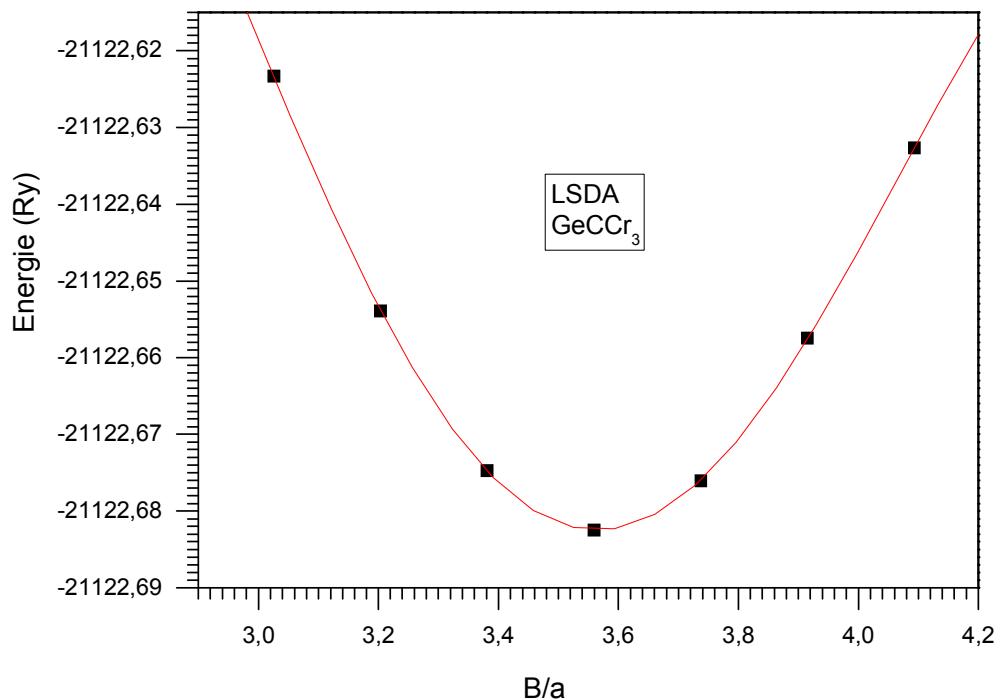


FIG. 3.10 – Variation de l'énergie totale en fonction du b/a de GeCCr₃

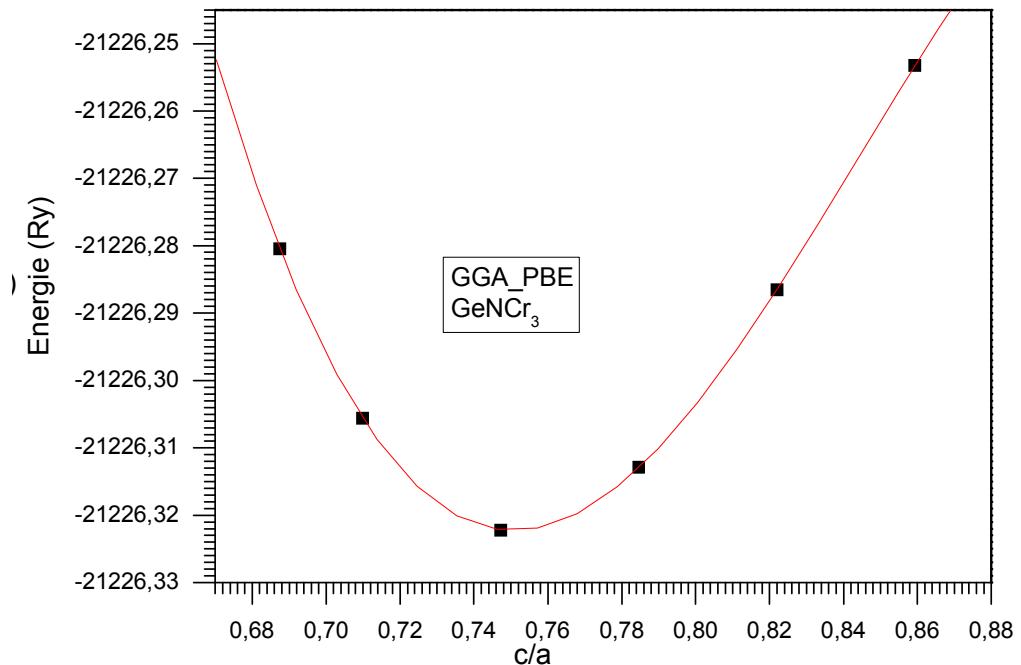


FIG. 3.11 – Variation de l'énergie totale en fonction du c/a de GeNCr₃

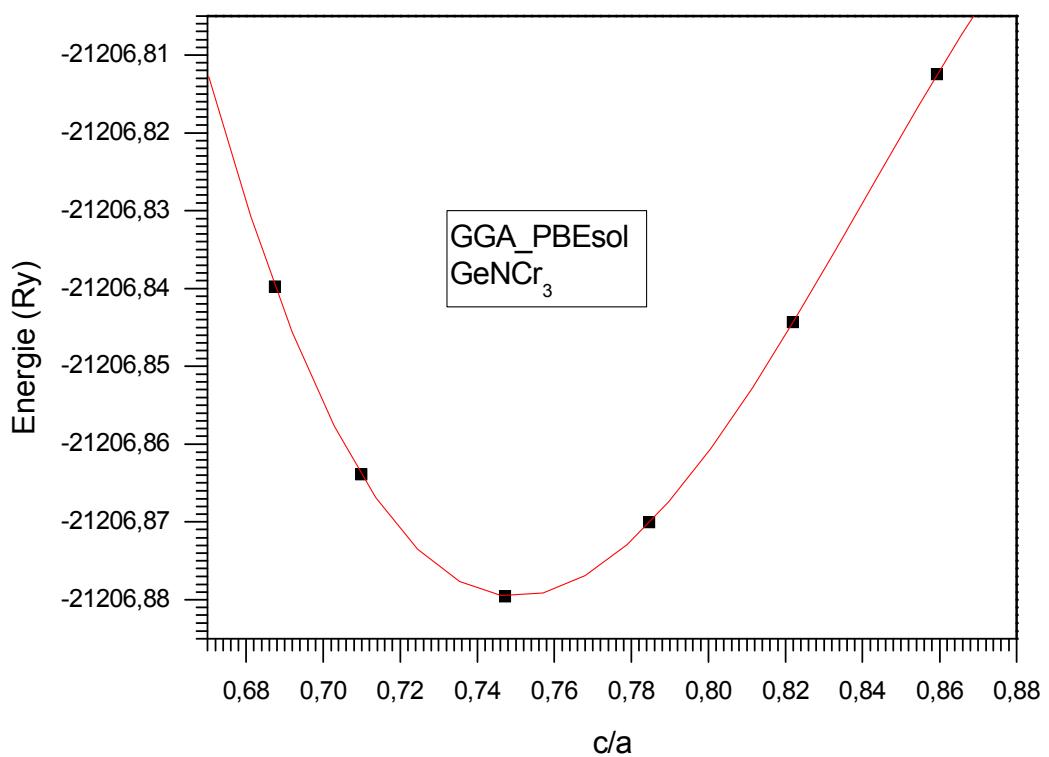


FIG. 3.12 – Variation de l'énergie totale en fonction du c/a de GeNCr₃

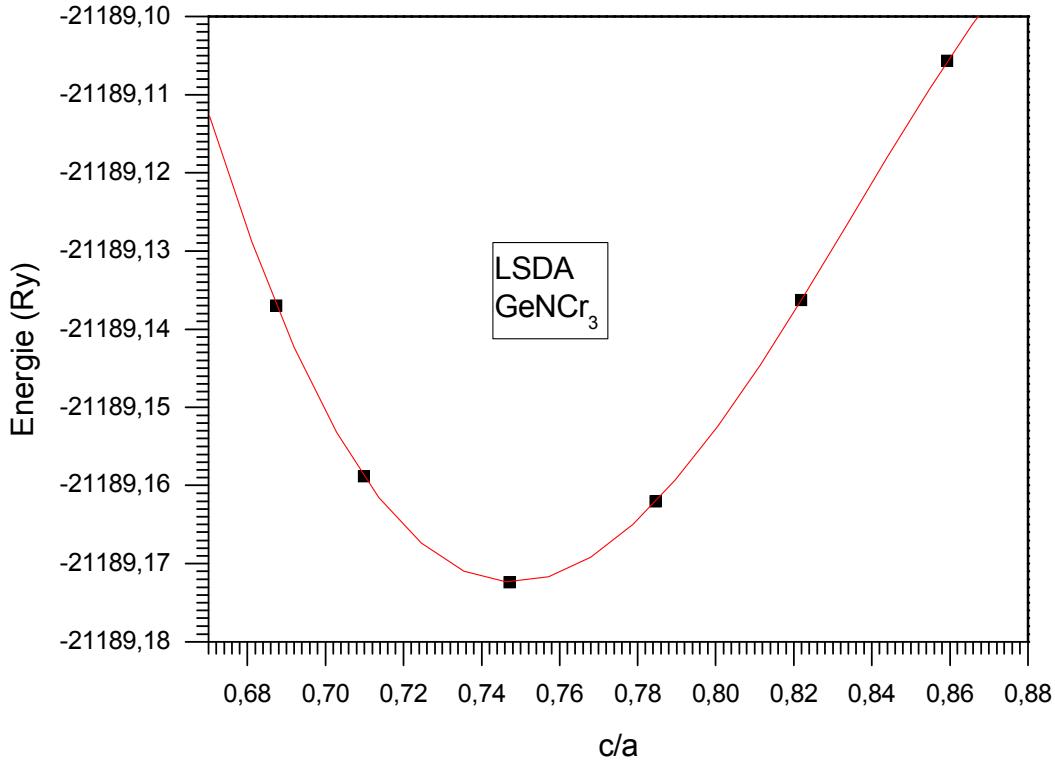


FIG. 3.13 – Variation de l'énergie totale en fonction du c/a de GeNCr₃

3.3.2 Propriétés électroniques

Dans cette partie nous avons étudiés la structure de bande et la densité d'états des composés GeCCr₃ et GeNCr₃. A partir des résultats obtenus avec les approximations GGA-PBE, GGA-PBESol et LSDA, on constate, que les valeurs obtenues avec GGA-PBE sont plus précises par rapport à ceux obtenus avec GGA-PBESol et LSDA. Par conséquent, nous avons utilisé l'approximation du gradient généralisé GGA-PBE pour le calcul des propriétés électroniques (structure de bande et densités d'états)

3.3.3 structure de bande du GeCCr₃

La figure (3.14) montre la structure de bande du GeCCr₃ de long des directions de haute symétrie $[\Gamma, Z, T, Y, S, X, R]$ de la structure orthorhombique pour les états majoritaire et minoritaire. Nous avons utilisé 1500 point k correspondant à $16 \times 16 \times 16$ points spéciaux dans la première zone de Brillouin irréductible (IBZ). On remarque bien un chevauchement clair entre la bande de valence et la bande de conduction, ceci indique que le

composé GeCCr_3 est un conducteur . D'autre part, la bande de valence est composée de deux régions séparée par un pseudogap d'environ 1.23 eV.

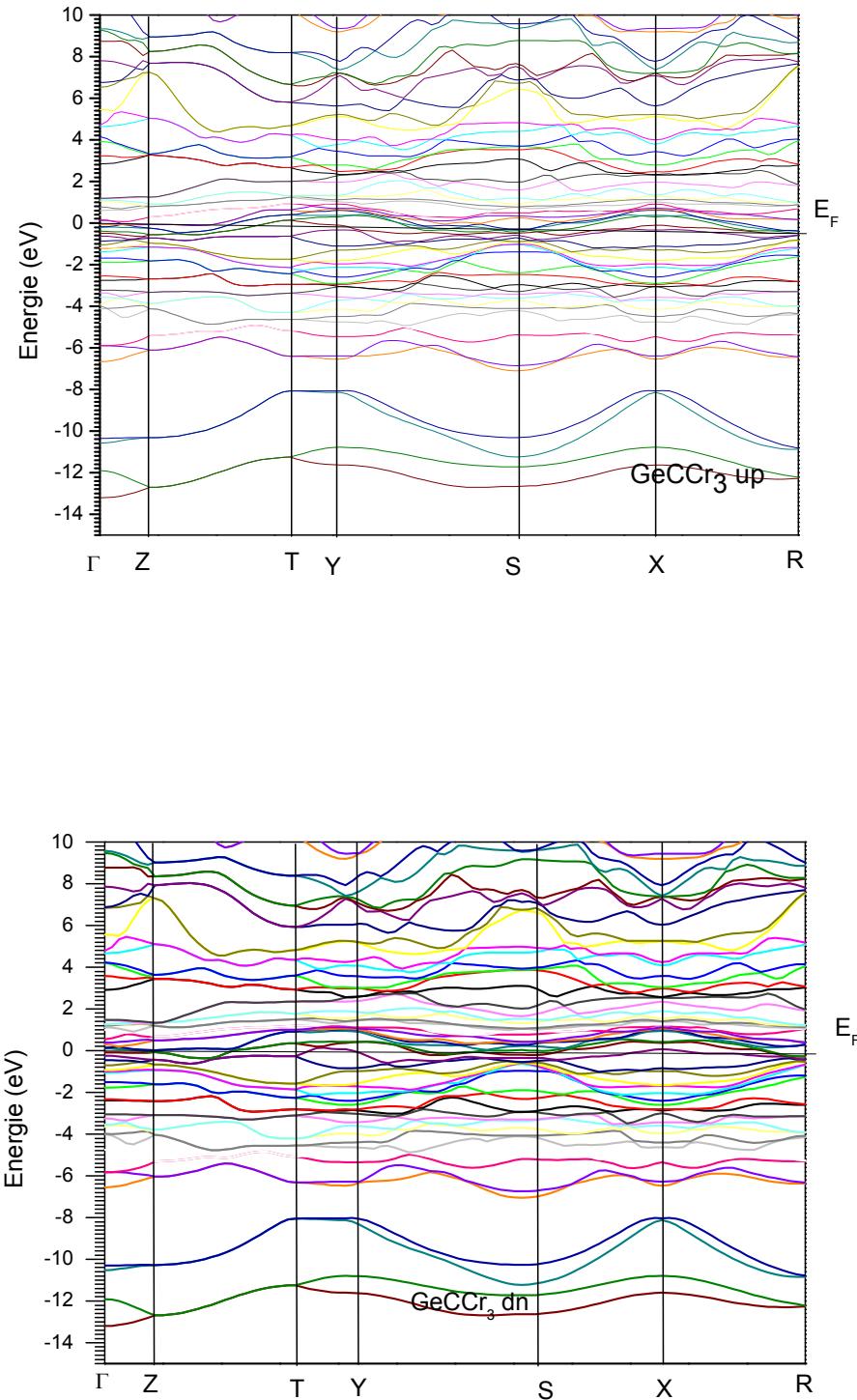


FIG. 3.14 – la structure de bande du composé GeCCr_3

3.3.4 structure de bande du GeNCr₃

La figure (3.15) représente la structure de bande du GeNCr₃ des états majoritaire et minoritaire suivants les points de hautes symétries [$\Gamma, Z, R, A, \Gamma, X, M$] du système tétragonal. Nous avons utilisé 1500 point k correspondant à $10 \times 10 \times 13$ points spéciaux dans la première zone de Brillouin irréductible (IBZ). On note, un chevauchement entre la bande de valence et la bande de conduction ce qui indique que le composé est un conducteur . D'un autre côté, la bande de valence est constituée de deux régions distinctes séparée par un pseudogap d'environ 1.08eV. Aucune étude théorique pour la comparaison.

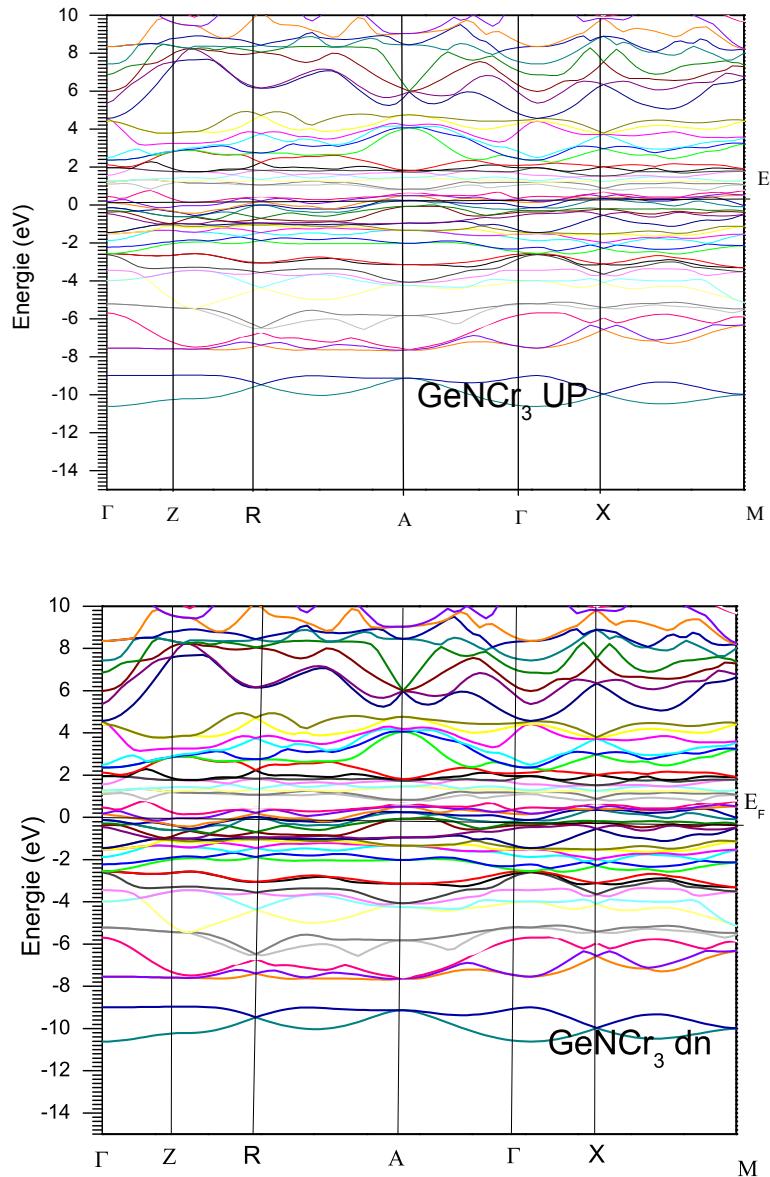


FIG. 3.15 – la structure de bande du composé GeNCr₃

3.3.5 La densité d'état de GeCCr₃

Les densités d'états totale et partielle des états majoritaire et minoritaire de GeCCr₃ sont illustrés dans la figure (3.16) dans l'intervalle [-15, 10 eV]. Cette courbe montre deux régions dans la bande de valence : La première région qui s'étend de -6.82 à 0 eV due principalement des états d des atomes Cr près de niveau de Fermi et le bas de la bande supérieure de la bande de valence est due essentiellement aux états s de l'atome C et partiellement aux états p de l'atome Ge. On note aussi l'intense prédominance des états Ge p et Cr d avec un mélange des états C p. Globalement, le bas de la bande de valence contient une faible contribution des états Ge s apparaissant entre -10 et -8.08eV. D'autre part les états C s prédominent dans l'intervalle [-10.84, -13.22]. Au dessus de niveau de Fermi et d'une manière générale, on constate une forte contribution des états Cr d et partielle des états p des atomes C et Ge. Au-delà de 5 eV, la densité d'états est formée d'une mixture des états Ge p, C p et Cr

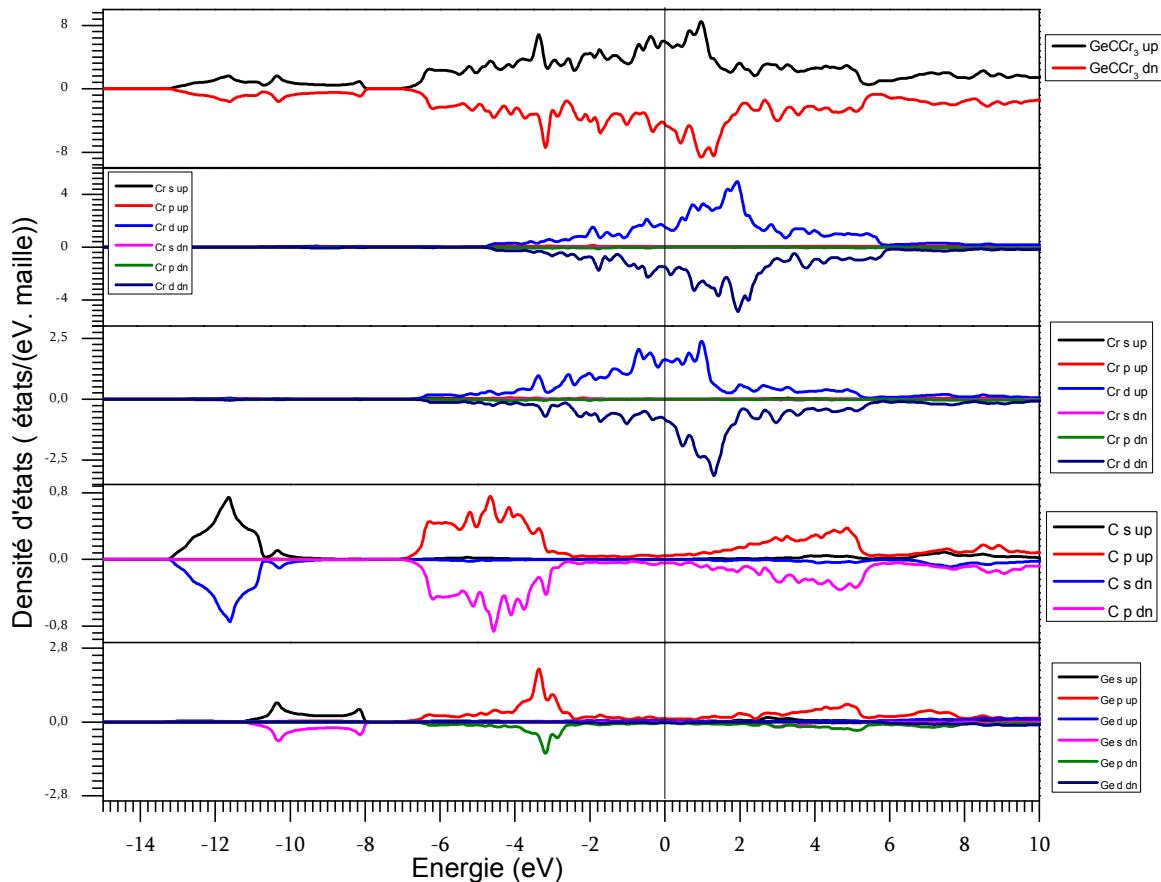


FIG. 3.16 – La densités d'états totales et partielles de GeCCr₃

3.3.6 La densité d'état $GeNCr_3$

Les densités d'états totale et partielle de $GeNCr_3$ sont illustrées dans la figure (3.17). On peut constater que le haut de la bande de valence se compose de trois régions. Une région comprise entre -2.54 et 0 eV due principalement aux états Cr d . La deuxième région qui s'étend de -2.54 à -5.02 eV est constituée principalement des états Cr d et une contribution partielle des états Ge p et N p . Cependant, la contribution des états N p prédomine dans la région -5.02 jusqu'à 7.72 eV avec un très faible mélange des états des atomes Cr et Ge. De la même manière, on note aussi un pseudo-gap de largeur 1.48 eV qui sépare la bande de valence supérieure du le bas de la bande de valence. Une région à basse énergie entre -10.63 et -8.89 eV proviennent partiellement des états Ge s . La bande de conduction est partiellement due aux états Cr d avec une faible hybridation des états Ge p et N p près de niveau de Fermi. Par contre, en haut de la bande de conduction entre 5 et 10 eV, la contribution est dominée par les états N p et N s .

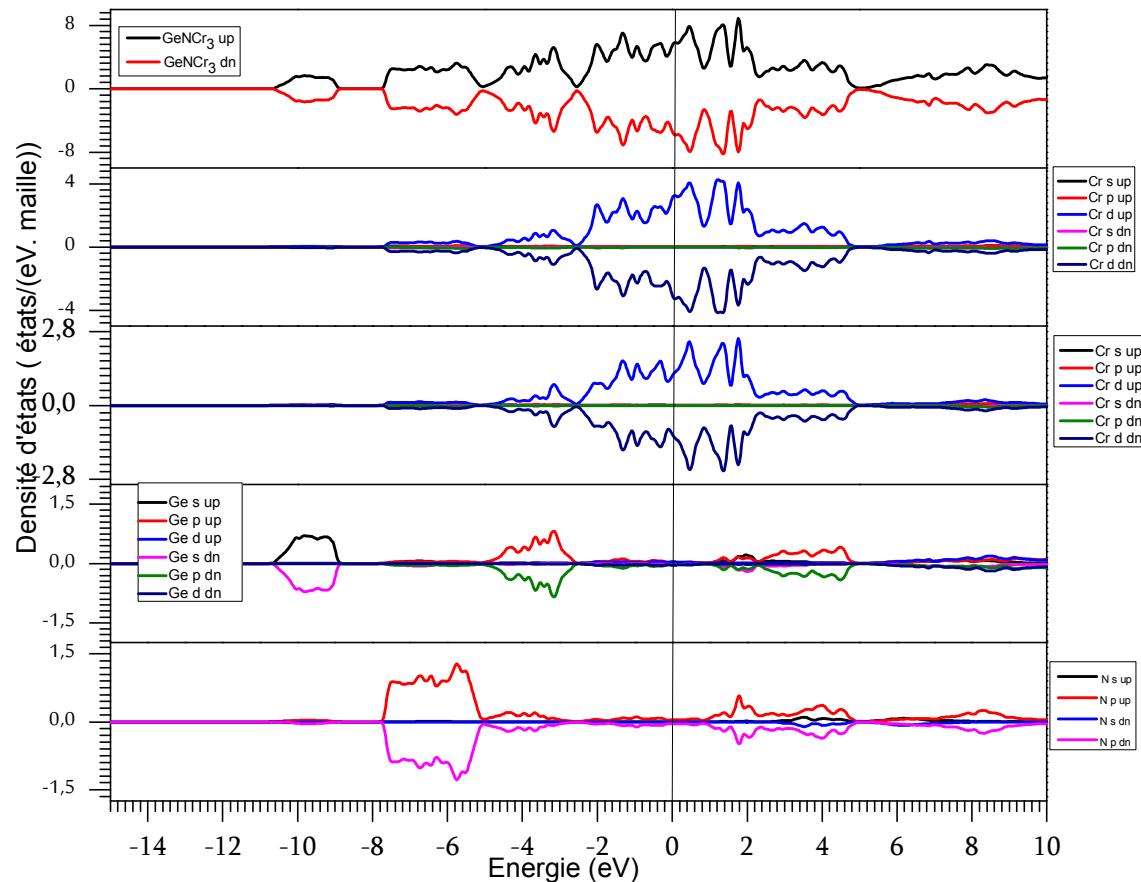


FIG. 3.17 – La densités d'états totales et partielles de $GeNCr_3$

Bibliographies

- [1] :P. Hohenberg and W. Kohn, Phys. Rev. 136 (1964) B864 ; W. Kohn and L.J. Sham, Phys.Rev. **140**(1965) A1133.
- [2] :P. Blaha, K. Schwarz, G.K.H. Madsen, D. Kvasnicka, and J. Luitz,
An Augmented PlaneWave + Local Orbitals Program for Calculating Crystal
Properties Karlheinz Schwarz, Techn. Universität Wien, Austria, 2001, ISBN
3-9501031-1-2.
- [3] :D.M. Ceperley and B.J. Alder, Phys. Rev. Lett. 45(1980) 566 ; J.P. Perdew and A. Zunger, Phys. Rev. **B 23**(1981) 5048.
- [4] J.P. Perdew, K. Burke, and M. Ernzerhof, Phys. Rev. Lett. **77**(1996) 3865.
- [5] :J.P. Perdew, A. Ruzsinszky, G.I. Csonka, O.A. Vydrov, G.E. Scuseria, L.A. Constantin, X. Zhou, and K. Burke, Phys. Rev. Lett. **100**(2008) 136406 ; J.P. Perdew, A. Ruzsinszky, M. Ernzerhof, G.I. Csonka, O.A. Vydrov, G.E. Scuseria, L.A. Constantin, X. Zhou, and K. Burke, Phys. Rev. Lett. **102**(2009)039902.
- [6] :H.J.Monkhorst.J.D.Pack. Phys.Rev. B **13**(1976) 5188.
- [7] :F. Birch, Phys. Rev. 71 (1947) 809 ; F.D. Murnaghan, Proc. Natl. Acad. Sci. **30**(1944) 244.
- [8] : S. Lin, P. Tong, B.S. Wang, Y.N. Huang, W.H. Song, Y.P. Sun, Journal of Alloys. and Compounds **584**(2014) 308-314
- [9] :H. Boller, Monatsh. Chem. **102**(1971) 431
- [10] : H. Boller, Monatsh. Chem. **100**(1969) 1471.

CONCLUSION GÉNÉRALE

Dans notre travail, nous avons étudié les propriétés structurale et électronique des mâtereaux antiperovksite GeCCr_3 et GeNCr_3 avec la méthode des ondes planes linéairement augmentées FP-LAPW basée sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) et implémentée dans le code wien2K. Les propriétés structurales des matériaux ont été calculés dans l'état ferromagnétique par les trois approximations : approximation de la densité de spin locale (LSDA) et les approximations du gradient généralisé (GGA-PBE) et (GGA-PBEsol). L'approximation du gradient généralisé GGA-PBE a été utilisée pour déterminer les propriétés électroniques.

Les matériaux GeCCr_3 et GeNCr_3 possèdent la structure orthorhombique et tétra-gonale respectivement avec les groupes spatiaux Cmcm classe 63 et $p\bar{4}21m$ classe 113 dans le tableau cristallographie respectivement. Les paramètres d'équilibre du réseau de GeCCr_3 et GeNCr_3 obtenus avec GGA-PBE sont en bon accord avec les données expéri-mentales et sont plus proche à d'autres calculs théoriques. Par contre, les valeurs obtenues par les approximations GGA PBEsol et LSDA sont bien inférieures aux valeurs expéri-mentales et théoriques. Aucune donnée expérimentale ou théorique n'est disponible pour comparer les valeurs calculées du module de compressibilité et de leur dérivée. Générale-ment nos résultats obtenus avec la GGA-PBE devraient être plus précis que ceux obtenus avec la LDA et la GGA-PBE. Par conséquent, nous avons étudié les propriétés électro-niques avec l'approximation du gradient généralisé GGA-PBE. Cependant Nos résultats obtenus montrent que les deux matériaux GeCCr_3 et GeNCr_3 sont de nature métallique à cause de l'existence des bandes croisées aux niveaux de Fermi et chevauchement entre la bande de valence et la bande de conduction .