

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



N° d'Ordre

كلية العلوم
Faculté des Sciences
قسم الفيزياء
Département de Physique

Mémoire pour l'obtention du diplôme de Master

En physique

Spécialité : Physique des matériaux

Thème

Calculs des propriétés structurales, électroniques et thermoélectriques du matériau pérovskite ABO_3

Présenté par :

■ Mr : BOUDERBALA Houssam Eddine Ali

Soutenu le : 26/04/2024

Devant le jury composé de :

Président

Mr. SAHABI Toufik

MCA Université SAIDA

Examinatrice

Mme. BENMEDDAH Nabila

MCB Université SAIDA

Examinatrice

Mme. SAADAoui Fatiha

MCA Université SAIDA

Rapporteuse

Mme. TEMMAR Fatma

MCB Université SAIDA

Année universitaire 2023/2024

Remerciements

Le travail présenté dans ce mémoire de master a été réalisé au laboratoire D'Etude Physico-chimiques de l'université Docteur Moulay Tahar de SAIDA, sous la direction de Mm Temmar Fatma.

Je tiens, en tout premier lieu, à remercier le Professeur ELKEURTI Mohammed, directeur du LEPC de m'avoir accueilli au sein de son laboratoire.

Je tiens à exprimer ma profonde reconnaissance à madame TEMMAR Fatma rapporteuse de ce mémoire,

Mes sincères remerciements au président du jury Mr SAHABI Toufik d'avoir accepté de présider le jury.

J'adresse également mes remerciements à Mm BELMEDDAH Nabila et Mm SAADAOUI Fatiha pour l'honneur qu'ils m'ont rendue en acceptant de juger ce travail.

Je remercie sincèrement ma famille, en particulier Mes parents, sœurs et frères qui m'ont toujours aidé et m'encouragé.

Enfin je remercie toutes personnes qui ont de près ou de loin contribué à ce résultat.

Dédicaces

À mes chers parents

À mes sœurs

À mon cher frère Muhammad, que Dieu lui fasse miséricorde

À mes chers amis

Je dédie ce modeste travail.

Houssam Eldin Ali

Table de matières

Introduction générale	02
Chapitre I : Etude bibliographique	
Introductions	04
I.1 Généralités sur les Pérovskite ABO_3	04
I.2 Structure des pérovskites de type ABO_3	04
I.3 Pérovskite simple	04
I.4 Double Pérovskite	05
I.4.1 Pérovskite en couches	06
I.4.2 La structure du composé pérovskite idéale ABO_3	06
I.4.3 Stabilité de la structure	07
I.4.4 Importance technologique des pérovskites	08
I.4.5 L'électronique de spin	08
Références	10
Chapitre II : Théorie de la fonctionnelle de la densité	
II. Théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)	12
II.1 Introduction	12
II.2 Les bases de la théorie	13
II.3 Le problème à N corps.....	14
II.4 L'approximation de Born-Oppenheimer	15
II.5 Approximation de Hartree.....	16
II.6 Approximation de Hartree-Fock.....	17
II.7 La théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT).....	19
II.7.1 Origine de la DFT	19
II.7.2 Cadre de la DFT	20
II.7.3 La densité électronique	21
II.7.4 Théorèmes de Hohenberg et Kohn	22
II.7.5 Les équations de Kohn et Sham	24
II.7.6 Différents types de fonctionnelles	26
II.7.6.1 Approximation de la densité locale (LDA)	27
II.7.6.2 Approximation de gradient généralisé (GGA).....	28
II.8 Résolution des équations de Kohn et Sham	28
II.8.1 Le cycle auto-cohérent	29
Références	30
Chapitre III : La méthode des ondes planes linéairement augmentées à potentiel complet	
III.1 Introduction	33
III.2 La méthode des ondes planes augmentées (APW).....	34

III.3	Principe de la méthode LAPW	36
III.4	La méthode LAPW avec les orbitales locales (LAPW+L0).....	37
III.5	Le concept de la méthode FP-LAPW	38
III.6	Le code Wien2K	38
	Références	41

Chapitre IV : Etude des propriétés structurales, électroniques et thermoélectriques

IV.1	Méthode de calcul	43
IV.2	Propriétés structurales	45
IV.3	Les propriétés électroniques.....	49
IV.3.1	Introduction	49
IV.3.2	La structure de bande et la densité d'états (DOS).....	49
IV.4	les propriétés thermoélectriques	52
IV.4.1	Introduction	52
IV.4.2	L'effet Seebeck	53
IV.4.3	Le facteur de mérite	54
IV.4.4	La conductivité thermique	54
IV.4.5	Résultats et discussion	56
	Références	61
	Conclusion générale	63

Liste des Tableaux

IV.1	Paramètres structuraux calculés dans ce travail présenté avec d'autres résultats pour le SrTiO ₃	48
IV.2	Le coefficient de Seebeck (S, en mV/K), le facteur de mérite (ZT), la conductivité électronique (σ/τ , en $10^{20} (\Omega \text{ m s})^{-1}$) et la conductivité thermique (κ/τ , en $10^{15}(\text{W/m.K.s})$) de la pérovskite cubique SrTiO ₃ à la température ambiante (300k).....	60

Liste des figures

I.1	Structure cristalline de pérovskite simple.....	05
I.2	Structure cristalline d'une double pérovskite	05
I.3	Pérovskite en couche de Ruddlesden-Popper.	06
I.4	Représentations de la structure idéale de pérovskite.....	06
I.5	Directions de déformations privilégiées dues au déplacement de l'ion B dans l'octaèdre des ions d'oxygènes	07
II.1	Mise en œuvre d'algorithmique de l'approximation de Born-Oppenheimer	16
II.2	Représentation de la densité électronique de la molécule d'eau [39]. a) Relief carte montrant les valeurs de $\rho(\vec{r})$ projetée dans le plan, qui contient les noyaux. b) Représentation de la molécule à trois dimensions.....	21
II.3	a) Système réel constitué de plusieurs électrons en interaction mutuelle, (b) Système fictif de fermions indépendants de même énergie et de même densité électronique que le système réel.	24
II.4	Cycle auto-cohérent de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT).	29
III. 1	Répartition de la maille unitaire en sphères MT (I) et en région interstitielle (II).....	35
III. 2	Programme du code Wien2K	40
IV.1	Structure de la pérovskite cubique de SrTiO ₃ présenté par XCrySDen	43
IV.2	Variation de l'énergie totale en fonction du produit $R_{\text{mt}}*K_{\text{max}}$ dans la première zone de Brillouin pour le SrTiO ₃	44
IV.3	Variation de l'énergie totale en fonction du nombre de points-k sélectionnés dans la première zone de Brillouin pour le SrTiO ₃	44
IV.4	L'énergie totale en fonction du volume calculée par LDA pour la pérovskite cubique SrTiO ₃	46
IV.5	L'énergie totale en fonction du volume calculée par GGA(08) pour la pérovskite cubique SrTiO ₃	46

IV.6	L'énergie totale en fonction du volume calculée par GGA(96) pour la pérovskite cubique SrTiO ₃	47
IV.7	Les points de haute symétrie de la structure cubique	50
IV.8	Structure de bandes de la pérovskite cubique SrTiO ₃ calculée avec GGA-PBEsol	51
IV.9	Structure de bandes de la pérovskite cubique SrTiO ₃ calculée avec GGA-PBEsol combiné avec TB-mBJ.	51
IV.10	Densités d'état total et partiel (DOS) de la pérovskite cubique SrTiO ₃ calculée avec GGA-PBEsol combiné avec TB-mBJ	52
IV.11	Module thermoélectrique en mode Seebeck	54
IV.12	Le coefficient de Seebeck (S) en fonctions du potentiel chimique pour différentes températures de la pérovskite cubique SrTiO ₃	57
IV.13	Le facteur de mérite (ZT) en fonctions du potentiel chimique pour différentes températures de la pérovskite cubique SrTiO ₃	57
IV.14	La conductivité électronique (σ/τ) en fonctions du potentiel chimique pour différentes températures de la pérovskite cubique SrTiO ₃	58
IV.15	La conductivité thermique (κ_e/τ) en fonctions du potentiel chimique pour différentes températures de la pérovskite cubique SrTiO ₃	58

Introduction

Introduction :

Dans notre époque actuelle, l'intérêt pour les sources d'énergie renouvelables et propres ne cesse de croître. Cela est nécessaire pour répondre à la demande croissante en énergie tout en réduisant les effets environnementaux néfastes de l'utilisation continue des combustibles fossiles. Parmi ces sources, l'énergie solaire se distingue comme une option essentielle. Elle représente une source inépuisable d'énergie, pouvant être efficacement utilisée pour produire de l'électricité et fournir de la chaleur.

Avec l'évolution de la technologie solaire, les matériaux utilisés dans la fabrication des cellules solaires sont devenus de plus en plus importants. Les titanates de strontium font partie de ces matériaux prometteurs. Ils possèdent des propriétés uniques qui les rendent intéressants pour les applications solaires, notamment leur forte capacité d'absorption de la lumière solaire et leur efficacité élevée dans la conversion de celle-ci en électricité.

De plus, la pérovskite, en particulier la pérovskite hybride organique-inorganique, représente la dernière innovation prometteuse dans le domaine de l'énergie solaire. Elle offre de nouvelles opportunités pour développer des cellules solaires efficaces à faible coût, avec la possibilité d'atteindre des rendements de conversion élevés de la lumière en électricité.

Ainsi, l'association des titanates de strontium avec la pérovskite dans les applications solaires constitue une combinaison stratégique prometteuse. Elle pourrait contribuer à améliorer l'efficacité des cellules solaires tout en réduisant leurs coûts, renforçant ainsi l'attrait de l'énergie solaire en tant qu'alternative propre et durable aux combustibles fossiles traditionnels.

Le but de ce mémoire est l'investigation des propriétés structurales, électroniques, et thermoélectriques du composé pérovskite SrTiO_3 dans la structure cubique. Notre étude est basée sur les calculs de premier principe de la Théorie de la Fonctionnelle de la Densité (DFT) implémentée dans le code Wien2k. Après une introduction générale, notre mémoire est organisé comme suit ; dans le premier chapitre, nous avons présenté la classe des matériaux pérovskites de type ABO_3 ainsi que leurs propriétés physiques et applications. Le deuxième chapitre et le troisième chapitre rappelle le principe de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) et la méthode des ondes planes linéairement augmentées avec potentiel complet (FP-LAPW). Les résultats et leurs interprétations de nos calculs sont présentés dans le dernier chapitre. Enfin, une conclusion générale qui résume l'ensemble des résultats trouvés.

Chapitre I

Etude bibliographique

I. 1 Introduction

La pérovskite a été décrite en 1839 par le minéralogiste allemand *Gustave Rose* à partir d'échantillons découvert dans les montagnes de l'Oural, son nom provient de minéralogiste russe Lev Alexeïevitch Perovski (1792–1856) [1], ce nom a d'abord désigné le titanate de calcium de formule CaTiO_3 , avant d'être étendu à l'ensemble des oxydes de formule générale ABO_3 présentant la même structure. Cette espèce minérale précieuse présente un aspect métallique avec une structure cubique simple et une couleur noir ou brun-rouge. Elle peut parfois être légèrement transparente.

Dans la symétrie cubique idéale les cations B forment un cristal cubique. Les propriétés essentielles de ces composés pour leurs applications technologiques dépendent en grande partie de choix des éléments A et B et de la coordination des ions dans la structure pérovskite. Par conséquent, la compréhension de diverses propriétés de ces composés est cruciale dans la compréhension de ces pérovskites.

I. 2 Généralités sur les Pérovskite ABO_3

I.2.1 Structure des pérovskites de type ABO_3

Les matériaux pérovskites ABO_3 attirent une attention croissante depuis de nombreuses années en raison de la facilité avec laquelle les cations A et B de la structure peuvent être dénaturés selon les besoins. Les changements de ces éléments entraînent une modification des propriétés fondamentales de la matière, Produisant ainsi de nouvelles propriétés physiques basées sur la nature chimique et électronique des atomes A et B. Nous pouvons également obtenir le même réseau en répétant la structure cubique, où les atomes A occupent le centre du cube, les atomes B occupent les sommets et les atomes B occupent le centre des arêtes du cube [2].

I.2.1.1 Pérovskite simple

La structure cristalline de base de la pérovskite ABO_3 est généralement cubique. Il est constitué d'un octaèdre constitué de 6 anions oxygène, de cations alcalino-terreux situés au sommet du cube (coordination 12) et de cations de transition B au centre (coordination octaédrique).

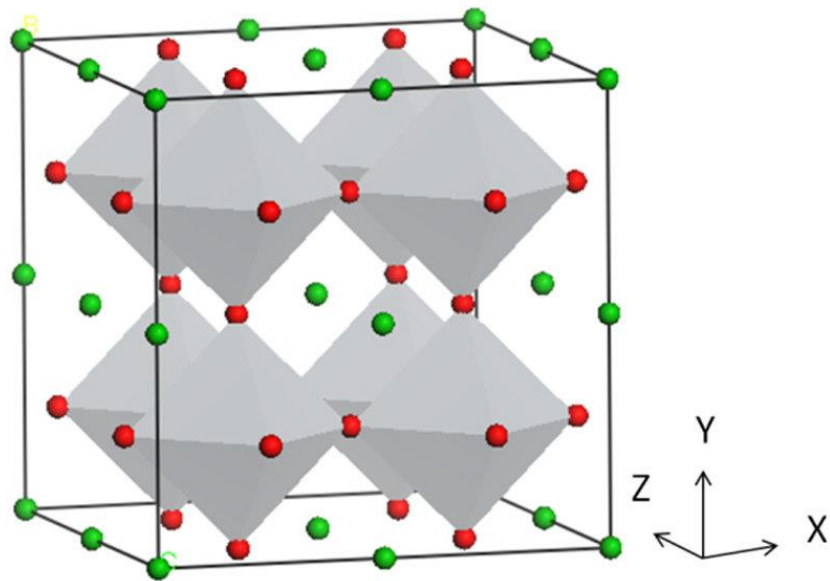


Figure I.1 : structure cristalline de pérovskite simple

I.2.1.2. Double Pérovskite

Les doubles paires de formule $A_2BB'O_6$ ont été identifiées pour la première fois en 1950 [3]. La principale différence entre les pérovskites doubles et les pérovskites simples réside dans la répartition des métaux de transition dans les coins de la structure cristalline, comme le montre la figure I.2. Dans la pérovskite simple, le même métal de transition est présent à tous les coins de la structure, le long des trois axes cristallins définis par les arêtes du cube.

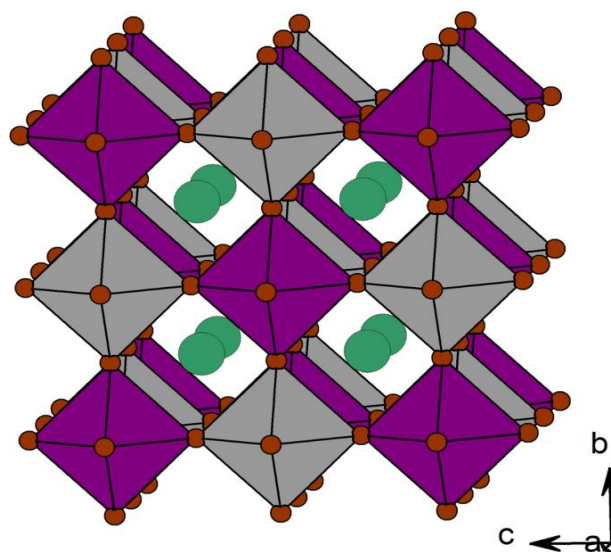


Figure I.2 : structure cristalline d'une double pérovskite

I.2.1.3 Pérovskite en couches

Au sein des familles de pérovskites feuilletées, il est possible d'identifier deux classes principales grâce aux formules générales $A_{n-1}B_nO_{3n+1}$ et $A_nB_nO_{3n+1}$.

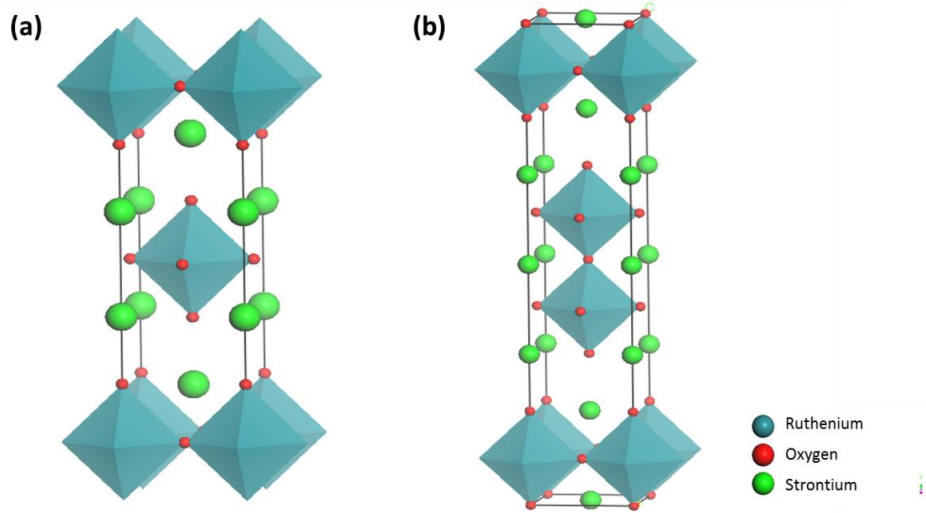


Figure IV.3 : Pérovskite en couche de Ruddlesden-Popper.

I.3 La structure du composé pérovskite idéale ABO₃

La Figure I.4 illustre la structure idéale d'un composé pérovskite ABO₃. Dans cette structure, le cation A est représenté par un cation de grand rayon ayant un nombre de coordination de 12, tels que Ba, Ca, Pb, Rb, Sr, Na, K, etc. Le cation B, quant à lui, est un cation de rayon plus faible et de charge plus importante, avec un nombre de coordination de 6, tels que Ti, Sn, W, Zr, Nb, Ta, etc. L'ion O représente l'oxygène.

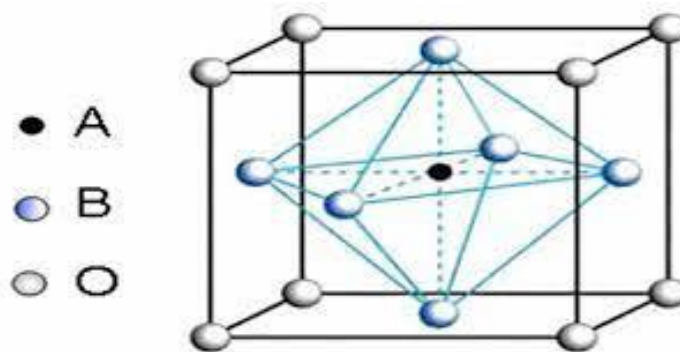


Figure I.4 : Représentations de la structure idéale de pérovskite.

La présence d'autres structures que la structure cubique idéale des oxydes pérovskites est due à la variation des cations des sites A et B (ayant des rayons ioniques, des charges ioniques et des électronégativités différentes). Ces oxydes pérovskites avec d'autres structures sont souvent observés à température ambiante, mais il existe des exemples où la structure cubique se transforme à des températures élevées. Par exemple, l'oxyde pérovskite SrTiO_3 adopte une structure orthorhombique avec le groupe d'espace Pbnm en dessous de 1380 K [4].

De nombreuses pérovskites déformées sont répertoriées. Leur symétrie est inférieure à celle de la structure idéale. Les plus courantes se distinguent soit par un déplacement du cation dans l'octaèdre, soit par la déformation des octaèdres [5].

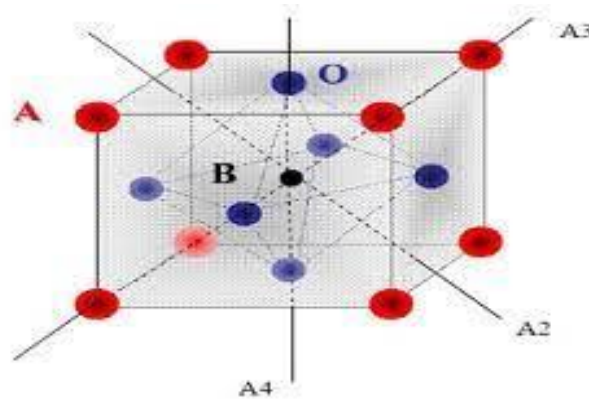


Figure I.5 : Directions de déformations privilégiées dues au déplacement de l'ion B dans l'octaèdre des ions d'oxygènes.

I.3 Stabilité de la structure

Il convient de souligner que la stabilité de la structure pérovskite repose principalement sur deux paramètres, à savoir le facteur de tolérance t et l'ionicité des liaisons. Cette dernière est directement liée à la différence d'électronégativité entre les cations et les anions [6].

$$t = \frac{(r_A + r_O)}{\sqrt{2}(r_B r_O)}$$

Où t est le facteur de tolérance.

r_A , r_B et r_O désignent les rayons des ions A, B, O respectivement.

D'après Poix [7], la structure n'est stable que pour $0.8 \leq t \leq 1.08$. Toutefois, la structure pérovskite sera d'autant plus stable que t est proche de 1.

- Pour $t = 1$: tous les ions sont en contact, on aura un empilement compact parfait.
- Pour $t > 1$: l'ion B peut être mobile dans le réseau.
- Pour $t < 1$: l'ion A peut -être mobile dans le réseau.

I.4 Importance technologique des pérovskites

Les pérovskites jouent un rôle important dans la technologie de l'industrie. Elles sont utilisées dans les mémoires, les condensateurs [8], les appareils à micro-ondes [9], les manomètres et l'électronique ultrarapide [10] Elles sont supraconductrices à des températures relativement élevées [11], elles transforment la pression mécanique ou la chaleur en électricité (piézoélectricité) [12], Accélèrent les réactions chimiques (catalyseurs) [13] et changent soudainement leur résistance électrique lorsqu'elles sont placées dans un champ magnétique (magnétorésistance) [14].

Les pérovskites avec les ions de métaux de transition (MT) occupants le site B, montrent une variété énorme de propriétés électroniques ou magnétiques intrigantes [15]. Cette variété est non seulement liée à leur flexibilité chimique, mais également au plus grand degré relié au caractère complexe que les ions de métaux de transition jouent dans certaines coordinations avec l'oxygène ou les halogénures [16]. Tandis que le magnétisme et les corrélations électroniques sont habituellement liés aux couches d'électrons 3d non remplies, des propriétés diélectriques prononcées sont reliées aux couches d'électrons 3d remplies [17].

Ces matériaux très prometteurs trouvent de plus en plus des applications dans les céramiques transparentes [18], les colorants non polluants [19], les cellules photovoltaïques [20] ou les piles à combustibles [21]. Les pérovskites ont des possibilités d'utilisation quasi universelles car il est possible de faire varier dans des limites très larges leurs propriétés, pour cette raison A. Reller et T. Williams les ont appelées les caméléons chimiques « Pérovskites – chemical chameleons » [22].

I.4 L'électronique de spin

L'électronique de spin, également appelée magnéto électronique ou électronique de spin, est une nouvelle technologie qui utilise à la fois la charge et le spin d'un électron avec les moments magnétiques associés pour créer une nouvelle classe de dispositifs modernes [23]. Le GMR a été découvert par Orsay [24] et Julich [25] et en 1988, une étude a été menée pour

exploiter l'effet du spin électronique sur la conductivité électrique dans une multicouche magnétique composée d'une alternance de couches ferromagnétiques et non ferromagnétiques, telles que le fer (Fe) et du chrome (Cr). Des recherches ultérieures se sont concentrées sur l'effet de la magnéto-résistance tunnel (TMR) dans les vannes rotatives métal/oxyde. Cette découverte a eu un impact technologique majeur dans le domaine de la micro-informatique.

Ainsi la MRAM (Magnetic Random Acces Memory) a connu un intérêt grandissant car elle offre des caractéristiques intéressantes alliant la rapidité, la réinscribilité et lanon volatilité de l'information même en l'absence de tension d'alimentation. D'autres possibilités permettant d'intégrer le spintropique à technologies semi-conducteur ont suscité ces dernières années une vive activité de recherche, dont la Spin LED (Spin Light Meeting Diode) et le Spin FET (Spin Field Effet Transistor) [26]. De récentes recherches passionnantes sur la manipulation cohérente de spin dans le graphène, le diamant, les isolants topologiques et d'autres matériaux 2D accéléreront le développement du traitement de l'information quantique et de la nouvelle génération de spintronique quantique, au-delà de notre imagination [27].

Références bibliographiques :

- [1] Rose, Ann. Phys 48, 558 (1839).
- [2] B. Ilschner et Ch. Janot, Matériaux émergents, 19,118 (2001)
- [3] Tezuka, H, PhysicaC : 468(15-20) : p. 1152-1154.5 (2008).
- [4] L. S. Cavalcante, V. S. Marques, J. C. Sczancoski, M. T. Escote, M. R. Joya, J.A. Varela, M. R. M. C. Santos, P. S. Pizani and E. Longo, Chemical Engineering 143 299-307, (2008).
- [5] I. CHADLI. Thèse doctorat, université Mohamed Khider de Biskra, (2017).
- [6] H. LIDJICI, Thèse doctorat, université de Toulouse, (2011).
- [7] Lichtenberg, F, A. Catana, J.M. Schlom, Applied Physic Letters, 60(9): p.1138-1140 (1992).
- [8] H. Bali, and B. Raveau, Mat. Chem.and Phys., 8, 469 (1983).
- [9] G. Demazeau, J. Développements Technologiques et Scientifiques, 12, 933 (2009).
- [10] M. Ghedira, J. Marcus, J. Mercier, and C. Schlenker, J. Chim. Sol. 47, 113 (1983).
- [11] S. Gariglio et J.M. Triscone, Compte Rendu Physique, 59, 1 (2011).
- [12] R. Von Der et al. Solides State Communications, 3, 151 (1979).
- [13] P. Guillaume et al. Comptes Rendus Chimie, 12, 731 (2009).
- [14] Chun-lian Hu et al. Solide State Communications, 149, 334 (2009).
- [15] S. Nirpendra, J. R. Yul, Journal of the Korean Physical Society, 53, 806 (2008).
- [16] J.P. Monthéard et al. European Polymer Journal, 12, 1158M, (1988).
- [17] Site web: www.newtonphysics.on.ca/info/author.htm.
- [18] Ph. Courty, H. Ajot, Ch. Marcilly, and B. Delmon, Powder Technology, 7, 21 (1973).
- [19] J. G. Mc Carty and H. Wise, Catal.Today 8, 231 (1990).
- [20] A. Kunioka and Y. Sakai, Solid-State Electronics, 8, 961 (1965).
- [21] N. Q. Minh, Ceramic fuel cells, J. Am. Ceram. Soc. 76, 563 (1993)
- [22] A. Reller, T. Williams, Chemistry in Britain, 25, 1227 (1989).
- [23] Mahmood Q, Alay-e-Abbas SM, Yaseen M, Mahmood A, Rashid M, Noor NA. J Supercond Nov Magn 29(5):1387e97, (2016).
- [24] M.N. Baibich, J.M. Broto, A. Fert, F. Nguyen Van Dau, F. Petroff, P. Etienne, G. Creuzet, A. Friederich, J. Chazelas, Phys. Rev. Lett. 61, 2472 (1988).
- [25] G. Binash, P. Grünberg, F. Saurenbach, W. Zinn, Phys. Rev., B 39, 4828(1989)
- [26] Thomas Chanier, Thèse de doctorat, Université de Provence Aix Marseille 1, (2008).
- [27] Y. Xu, D.D. Awschalom, J. Nitta, Handbook of Spintronics (Berlin: Springer), (2016).

Chapitre II

Théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)

II. Théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)

II.1. Introduction

La physique des solides implique l'application de la mécanique quantique à des systèmes moléculaires dans le but d'analyser les différentes propriétés chimiques et physiques, telles que les propriétés structurales, élastiques, thermiques, magnétiques et électroniques. L'évolution de la mécanique quantique a débuté au début du XXe siècle avec la découverte de la quantification du rayonnement du corps noir par le physicien allemand Max Planck, et s'est poursuivie avec l'explication de l'effet photoélectrique par Albert Einstein. Suite à ce phénomène et à ses conséquences, le modèle atomique de Bohr a été proposé en 1913 [1, 2]. La révolution scientifique du siècle dernier a été marquée par l'application des idées novatrices de Planck et d'Einstein concernant la quantification de l'énergie. Grâce à ces avancées, l'atome est devenu un objet étudiable par la science. Il est apparu clairement que la lumière possède une dualité onde-corpuscule, une vision qui a ensuite été étendue à toutes les composantes de la matière quantique. Cette révolution scientifique majeure a profondément modifié la manière d'appréhender la physique, avec des implications à la fois physiques et philosophiques considérables.

Dans les années vingt, il est apparue la formalisation mathématique par Erwin Schrödinger du mouvement d'un ensemble d'électrons et d'atomes sous la forme d'une équation d'onde. Cette équation est la clé de voûte de la physique quantique. Mais malheureusement, elle possède une solution exacte seulement pour des systèmes atomiques ou moléculaires qui comporte un seul électron. Pour ce fait, dans la majorité des cas l'équation est trop compliqués pour admettre une solution analytique de sorte que sa résolution est approchée et/ou numérique, c-à-d pour des systèmes possédant un nombre d'électrons plus important, on doit penser se contenté d'une solution approchée.

L'objectif de la physique quantique est d'obtenir une solution de l'équation de Schrödinger qui soit la plus proche possible à celle du système physique réel.

L'un des problèmes de la physique de solides qui présente un défi d'actualité pour les physiciens de la matière, c'est de comprendre et maîtriser l'organisation intime de ces particules qui composent des cristaux.

Dans ce chapitre, nous introduisons les principales idées physiques qui sont en jeu dans ce domaine. A partir d'un bref rappel des notions élémentaires, nous entamons l'équation de Schrödinger, ensuite nous détaillons les approximations utilisés pour simplifier la complexité de cette équation où nous montrons les limites d'une résolution directe (exacte ou approché) basé sur la fonction d'onde, nous présentons les théorèmes de Hohenberg-Kohn qu'ils constituent les fondements de la DFT et sont basés sur le concept de la densité électronique qui remplace la fonction d'onde. Puis, nous discutons le terme d'échange-corrélation, dont nous définissons les principales approximations utilisés en matière condensée. Nous introduisons la résolution des équations de la DFT dans une base d'ondes planes en présentant les différentes contributions à l'énergie totale du système.

II.2 Les bases de la théorie

La structure géométrique, les modes de vibration ainsi que d'autres observables décrivent de la structure électronique du système étudié à « N électrons » et « N noyaux ». La mécanique classique reste insuffisante et il faut faire appel à la mécanique quantique dont la base est la résolution de l'équation de Schrödinger. Cette structure électronique se déduit de l'équation de Schrödinger multi-électronique indépendante du temps.

D'une manière générale, on cherche à modéliser un système quantique formé de N_n noyaux (situés en R_n , de charge Z_n et de masse m_n), et de N_e électrons (situés en r_i) en interaction coulombienne. On détermine l'état fondamental d'un système quantique en résolvant l'équation de Schrödinger sous la forme suivante :

$$H \Psi(\vec{r}_i, \vec{r}_j) = E \Psi(\vec{r}_i, \vec{r}_j) \quad (1)$$

Avec : H l'opérateur Hamiltonien

Ψ : La fonction d'onde du système

E : Son propre énergie

L'hamiltonien exact du cristal est un opérateur différentiel non relativiste résulte de la présence des forces électrostatiques d'interaction : répulsion où l'attraction suivant la charge des particules (ions, électrons). Il comprend tous les formes d'énergie et il pourra être présenté sous la forme :

$$\hat{H} = \hat{T}_e + \hat{T}_n + \hat{V}_e + \hat{V}_n + \hat{V}_{ne} \quad (2)$$

L'énergie cinétique des électrons \hat{T}_e :

$$\hat{T}_e = \sum_i \left(-\frac{\hbar^2}{2m} \Delta_i \right) \quad (3)$$

L'énergie cinétique des noyaux \hat{T}_n :

$$\hat{T}_n = \sum_n \left(-\frac{\hbar^2}{2M_n} \Delta_n \right) \quad (4)$$

L'énergie de répulsion entre des électrons (deux par deux) \hat{V}_e :

$$\hat{V}_e = \frac{1}{2} \sum_{i,j} \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 |r_i - r_j|} = \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \hat{V}_{ij} \quad (5)$$

L'énergie d'interaction entre des noyaux (deux par deux) \hat{V}_n :

$$\hat{V}_n = \frac{1}{2} \sum_{\alpha \neq \beta} \frac{Z_\alpha Z_\beta e^2}{4\pi\epsilon_0 |R_\alpha - R_\beta|} = \frac{1}{2} \sum_{\alpha \neq \beta} \hat{V}_{\alpha\beta} \quad (6)$$

Où Z_α et Z_β sont les charges des noyaux α et β :

L'énergie d'attraction noyaux – électrons \hat{V}_{ne} :

$$\hat{V}_{ne} = \frac{1}{2} \sum_{i,\alpha} \frac{Z_\alpha e^2}{4\pi\epsilon_0 |r_i - R_\alpha|} = \frac{1}{2} \sum_{i,\alpha} \hat{V}_{i\alpha} \quad (7)$$

Généralement, pour une molécule donnée, il y a plusieurs fonctions propres ψ acceptables caractérisées par les différentes valeurs propres E associés.

Le calcul de l'énergie de l'état fondamental du système, c-à-d. le minimum global de l'énergie est analytiquement très difficile pour la plupart des systèmes. Et malgré les connaissances mathématiques actuelles la résolution de l'équation (1) reste impossible.

II.3 Le problème à N corps

La fonction d'onde de N électrons dépende de $3N$ coordonnées spatial et de N coordonnées de spins. Où N est le nombre d'électrons. Par exemple, nous prenons l'atome d'oxygène qui possède $Z=8$ électrons.

$$\Psi(X_1, X_2, \dots, X_7, X_8) \quad (8)$$

Donc, sa fonction d'onde contient $4 \times 8 = 32$ variables. Pour stocker cette fonction sur un tableau de 10 valeurs par coordonnées des 8 électrons, il faut $101 \times 4 \times 8 = 1032$ octets soit 1020 To! (si l'on admet que chaque valeur est stockée sur 1 octet). En postulant un moyen de stockage futuriste ayant un débit de 1 To/s, il faudra tout de même 3169 milliards d'années pour écrire la fonction d'onde (sachant que l'univers est vieux d'environ 13,7 milliards d'années !) [3].

Plusieurs questions sont apparues autour de ce problème : Comment résoudre le problème à N corps ? Autrement dit, comment obtenir l'état fondamental du système à partir de l'équation de Schrödinger ?, sachant qu'à partir de trois corps en interaction, il est impossible de répondre à cette question exactement.

Pour répondre à toutes ces questions des nombreuses approches ont été développées pour franchir cette difficulté. Premièrement, on trouve l'approximation de Born-Oppenheimer suivi par approximation de Hartree et aussi l'approximation de Hartree-Fock. En suite la Théorie de la Fonctionnelle de la Densité qui repose sur la notion de la densité comme une quantité dépendante de 3 variables seulement.

II.4 Approximation de Born-Oppenheimer

Selon la théorie de Born-Oppenheimer (Max Born (1882-1970) et Robert Oppenheimer (1904-1967)) la seule possibilité de simplifier le problème et de résoudre l'équation de Schrödinger est de traiter les électrons et le noyau séparément, c'est à dire par en considérant une partie nucléaire et une partie électronique. Cette approche est basée sur l'approximation adiabatique dite « approximation adiabatique BO » [4]. Cela dépend de la grande différence de masse entre les électrons et les noyaux [5].

Les électrons peuvent se déplacer beaucoup plus rapidement dans le solide que les noyaux, car ces derniers sont beaucoup plus lourds (environ 2000 fois). Ainsi, le mouvement des noyaux est négligeable, leur énergie cinétique est nulle et l'énergie potentielle d'interaction entre les noyaux devient constante [6].

Cette approche conduit à un Hamiltonien pour lequel les électrons se déplacent dans un champ créé par une configuration statique des noyaux [7].

Le hamiltonien électronique peut ainsi être défini comme :

$$\hat{H} = \hat{T}_e + \hat{V}_e + \hat{V}_{ne} \quad (9)$$

La résolution par Born-Oppenheimer peut se traduire par l'organigramme suivant :

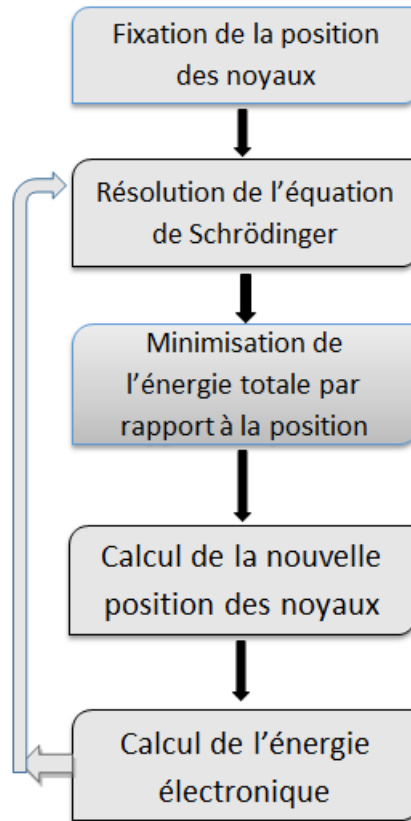


Figure II.1 : Mise en œuvre d'algorithmique de l'approximation de Born-Oppenheimer.

Cette approximation réduit d'une façon significative le degré de complexité mais aussi la nouvelle fonction d'onde du système dépend de N corps alors que d'autres approximations supplémentaires sont requises pour pouvoir résoudre effectivement cette équation.

II.5. Approximation de Hartree :

En électronique, nous sommes confrontés à un problème à N corps en raison du terme d'interaction électron-électron. Ce problème ne peut pas être résolu exactement pour un seul électron. Cette observation a été faite par Douglas Hartree en 1927 [8]. Il proposa une méthode permettant de calculer les fonctions d'onde et les énergies approchées d'ions et d'atomes. Pour cela, l'idée de base de cette approximation consiste à considérer que les électrons se déplacent indépendamment les uns des autres, leur mouvement est décorrélé. Ainsi, si on considère deux électrons 1 et 2, la probabilité de présence de l'électron de coordonnées r_1 dans l'orbitale 1 est indépendante de celle de l'électron de coordonnées r_2 . L'Hamiltonien d'un tel système s'écrit :

$$H = \sum_{i=1}^N h(i) \quad (10)$$

Où h est l'hamiltonien mono-électronique.

La fonction d'onde électronique qui permet de résoudre ce Hamiltonien est constituée d'un produit mono-électronique. Elle est appelée produit de Hartree [9] (Hartree Product (HP))

$$\Psi^{HP}(x_1, x_2, \dots, x_N) = |\varphi_i(x_i)\varphi_j(x_j) \dots \varphi_k(x_N)| \quad (11)$$

Cette approximation est basée sur l'hypothèse d'électrons libres ce qui ne prend pas en considération les interactions entre les électrons et des états de spin. Un grand mérite de cette approche est d'avoir proposé une solution auto-cohérente au problème du système électronique [10]. Elle a quatre conséquences importantes :

La répulsion coulombienne totale V_{ee} du système électronique est surestimée.

Simple à résoudre, mais ne donne pas de très bons résultats.

Chaque électron ressent sa propre charge.

Le principe d'exclusion de Pauli n'est pas pris en compte.

Une fonction d'onde plus raisonnable doit être antisymétrique lorsqu'on fait un échange de deux électrons. Cette dernière conséquence étant plus grave, l'approximation de «Hartree-Fock » [11] prend en compte le spin pour la résolution de l'équation de Schrödinger.

II.6 Approximation de Hartree-Fock

L'approximation de Hartree ne résout pas encore l'équation de Schrödinger. En effet, pour que le système décrit soit physiquement valide, les électrons doivent se conformer au principe d'exclusion de Pauli (antisymétrique), ce qui signifie que l'échange de deux électrons dans la fonction d'onde doit entraîner l'apparition d'un signe négatif :

$$\Psi(x_1, x_2) = -\Psi(x_2, x_1)$$

D'abord, on cherche une solution approximative pour l'équation de Schrödinger électronique [12].

La généralisation de la méthode de Hartree qui prend en considération ces derniers critères est proposée en 1930 par Fock [11], Slater est connue par la méthode de Hartree Fock [9]. Cette généralisation est assurée en remplaçant les fonctions d'onde de Hartree par un déterminant de Slater ; on définit le déterminant de Slater comme un déterminant d'ordre N formé sur N spin-

orbitales distinctes qui sont des fonctions mono-électroniques des variables d'espace et de spin [13]. Ce théorème permet d'exprimer les fonctions d'ondes poly-électroniques en termes de combinaison linéaire de déterminant de Slater, c-à-d le déterminant comprend les fonctions d'onde mono-électroniques comme combinaison linéaire de toutes les fonctions de Hartree. On écrit le déterminant de Slater comme [14] :

$$\Psi^S(X_1, X_2, \dots, X_N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \phi_i(X_1) & \phi_j(X_1) & \phi_k(X_1) \\ \phi_i(X_2) & \phi_j(X_2) & \phi_k(X_2) \\ \dots & \dots & \dots \\ \phi_i(X_N) & \phi_j(X_N) & \phi_k(X_N) \end{vmatrix} \quad (12)$$

Sous la forme développée, ce déterminant de Slater s'exprime :

$$\Psi^S(X_1, X_2, \dots, X_N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \sum_{q=1}^{N!} (-1)^{p_q} p_q \{ \phi_i(X_1) \phi_j(X_2) \dots \phi_k(X_N) \} \quad (13)$$

Où P_q est un opérateur de permutation et c 'est le nombre de transpositions nécessaires pour obtenir la permutation.

Dans l'équation (I.13), le facteur $\frac{1}{\sqrt{N!}}$ s'assure que la condition de normalisation est réalisée [15], comme pour les spin-orbitales. Ce déterminant présente la propriété d'être orthonormé :

$$\langle \Psi^S / \Psi^S \rangle = 1 \quad (14)$$

La permutation des coordonnées de deux électrons correspond à la permutation de deux lignes ou deux colonnes où le déterminant change le signe c-à-d le déterminant satisfait le principe d'antisymétrie.

Cette méthode cherche l'état fondamental à partir du principe variationnel [16] pour trouver la plus petite valeur de l'énergie. On fait varier les $\{\chi_i\}$ à condition qu'ils gardent l'orthonormalité pour obtenir l'énergie minimale [17, 18] :

$$E_{HF} = \min_{\phi_{SD}} E[\phi_{SD}] \quad (15)$$

Qui est :

$$E_{HF} = \min_{\phi_{SD}} \langle \phi_{SD} | \hat{T}_e + \hat{V}_{ee} + \hat{V}_{ext} | \phi_{SD} \rangle \quad (16)$$

La première contribution est l'énergie cinétique des orbitaux non interactifs, le dernier est l'énergie du potentiel externe.

Dans le déterminant de Slater, l'interaction coulombienne produit deux termes :

$$\langle \phi_{SD} | \hat{V}_{ee} | \phi_{SD} \rangle = E_H[\phi_{SD}] + E_X[\phi_{SD}] \quad (17)$$

Le premier terme est la contribution de Hartree.

Le deuxième terme est l'intégrale d'échange [19].

Notons que cette méthode néglige toute corrélation entre les positions relatives de deux électrons en dehors de celle qui introduite par la forme antisymétrique, ceci peut avoir une influence non négligeable sur la précision des calculs. Les équations de Hartree Fock sont différentes de celles de Hartree par le terme d'échange avec une forme intégrale d'opérateur [20].

II.7 La Théorie de la Fonctionnelle de la Densité (DFT)

La Théorie de la Fonctionnelle de la Densité (que l'on appellera en anglais Density Functional Theory) [21, 22, 23, 24] est devenue, au fil des dernières décennies, un outil théorique qui a pris une place très importante parmi les méthodes utilisées pour la description et l'analyse des propriétés physiques et chimiques pour les systèmes complexes, particulièrement pour les systèmes contenant un grand nombre d'électrons. La DFT est une reformulation du problème quantique à N corps et comme son nom l'indique, c'est une théorie qui utilise uniquement la densité électronique en tant que la fonction fondamentale au lieu de la fonction d'onde comme le cas dans la méthode de Hartree et Hartree-Fock [9, 11].

II.7.1 Origine de la DFT

La DFT trouve ses origines dans le modèle développé par Llewellyn Thomas [25] et Enrico Fermi [26, 27]. Elle est basée sur le postulat référencé à la fin des années 1920. Il est mentionné que les caractéristiques électroniques peuvent être décrites en termes de fonctionnelles de la densité électronique, en représentant l'énergie cinétique selon une fonctionnelle de cette grandeur. Néanmoins, cette approche présente des limites en termes de précision et d'incapacité à traiter des systèmes moléculaires complexes. En effet, la faiblesse de cette méthode résidait dans l'absence de prise en compte des orbitales atomiques dans l'expression de l'énergie cinétique. De plus, la précision obtenue était inférieure à celle de la méthode de Hartree-Fock en raison de l'absence du terme d'échange-corrélation.

Dirac a apporté des améliorations à cette théorie en incorporant une énergie d'échange fonctionnelle de la densité électronique. Cependant, le concept de corrélation électronique demeurait toujours absent dans cette nouvelle approche.

Cependant, il a fallu attendre le milieu des années 1960 pour que les contributions de Pierre Hohenberg, Walter Kohn et Lu Sham établissent le formalisme théorique sur lequel repose la méthode actuelle. En 1998, Walter Kohn (1923) a été récompensé du prix Nobel de Chimie pour "son développement de la Théorie de la Fonctionnelle de la Densité".

II.7.2 Cadre de la DFT

Le but principal de la DFT est de substituer la fonction d'onde multiélectronique par la densité électronique comme quantité de base pour les calculs. Alors que la fonction d'onde multiélectronique dépend de $3N$ variables (où N est le nombre total de particules du système), la densité dépend de trois variables, ce qui en fait une quantité plus facile à manipuler à la fois mathématiquement et conceptuellement.

La DFT nous permet de résoudre l'équation de Schrödinger pour un système à N corps en utilisant uniquement l'observable $\rho(r)$ définie dans l'espace physique R^3 , remplaçant ainsi un espace de configurations à $3N$ variables dans lequel la fonction d'onde (Hartree-Fock) est définie.

Le formalisme de la DFT est basé sur le théorème de Hohenberg et Kohn [28]. L'hamiltonien d'un système de N électrons qui se déplacent dans un potentiel extérieur fixe V_{ext} est donné par :

$$H = T + V_{ee} + V_{\text{ext}} \quad (18)$$

Où T : l'énergie cinétique, V_{ee} : la répulsion coulombienne électron-électron et V_{ext} : l'interaction avec le potentiel extérieur.

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

II.7.3 La densité électronique

La densité électronique $\rho(r)$ est la probabilité de trouver l'un des N électrons dans l'élément de volume $d\vec{r}$. Donc, elle est définie comme l'intégrale multiple sur les coordonnées d'espace et de spin de tous les électrons :

$$\rho(\vec{r}) = N \int \dots \int |\psi(\vec{x}_1 \dots \vec{x}_N)|^2 d\sigma_1 d\sigma_2 dr_2 \dots dr_N. \quad (19)$$

$\rho(\vec{r})$ est une fonction positive dépendant seulement des 3 coordonnées (x, y, z) de l'espace (3 variables) qui tend vers zéro quand r tend vers l'infini et dont l'intégrale sur tout l'espace donne le nombre N d'électrons :

$$\rho(\vec{r} \rightarrow \infty) = 0 \quad , \quad \int \rho(\vec{r}) d\vec{r} = N \quad (20)$$

Sur chaque position atomique, le gradient présente une discontinuité :

$$\lim_{r_i, a \rightarrow 0} [\nabla_a 2Z_a] \bar{\rho}(\vec{r}) = 0$$

$\bar{\rho}(\vec{r})$ Représente la moyenne sphérique de $\rho(\vec{r})$

Une des caractéristiques de la densité est que chaque position d'un atome $\rho(\vec{r})$ représente un maximum avec une valeur finie. Cette configuration résulte de la force attractive exercée par les noyaux. Le gradient est discontinu ce qui implique l'apparition des points de rebroussement (cuspidés) [29].

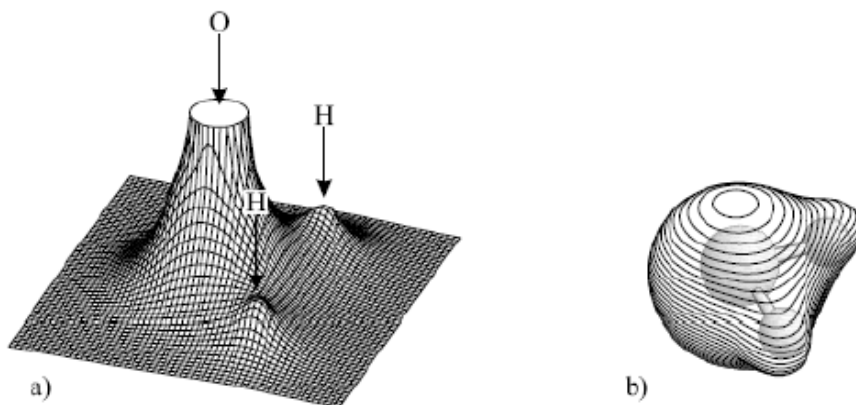


Figure II.2 : Représentation de la densité électronique de la molécule d'eau [39]. a) Relief carte montrant les valeurs de $\rho(\vec{r})$ projetée dans le plan, qui contient les noyaux. b) Représentation de la molécule à trois dimensions.

II.7.4 Théorèmes de Hohenberg et Kohn (1964)

Une fois la densité électronique définie, il est nécessaire de poser les fondements de la DFT. Ils ont été exprimés pour la première fois par Hohenberg et Kohn [28] en 1964 sur lequel repose toute la DFT qui se résume en deux théorèmes.

Premier théorème :

Les principes de base peuvent s'exprimer d'après Hohenberg et Kohn en considérant un système de N_e électrons en interaction soumis à un potentiel extérieur V_{ext} . L'hamiltonien est alors :

$$H_{el} = T + V_{ee} + \sum_{i=1}^{N_e} V_{ext}(\vec{r}_i) \quad (21)$$

Où T et V_{ee} sont respectivement les termes d'énergie cinétique et d'interaction électrons-électrons.

Rappelons que pour un système électronique décrit par l'hamiltonien H_{el} , l'énergie et la fonction d'onde de l'état fondamental sont déterminées par la minimisation de la fonctionnelle $E[\psi]$. Si nous connaissons le potentiel externe ainsi que le nombre d'électrons N du système, nous pouvons déterminer de façon unique l'hamiltonien et accéder à l'énergie et à la fonction d'onde de l'état fondamental.

Il existe deux façons d'envisager un système atomique, soit à partir de son nuage électronique via la densité électronique, ou bien à travers les noyaux via le potentiel extérieur. Il apparaît très clairement une étroite relation entre ces deux quantités. Ce résultat obtenu par Hohenberg et Kohn montre qu'il existe une correspondance biunivoque entre le potentiel extérieur et la densité électronique c-à-d l'une semblant être l'image de l'autre.

$$E_0 = E[\rho_0(\vec{r})]$$

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

Deuxième théorème :

Le deuxième théorème de Hohenberg et Khon est un principe variationnel analogue à celui proposé initialement dans l'approche Hartee-Fock pour une fonctionnelle de la fonction d'onde ($\left. \frac{\delta E[\Psi]}{\delta \psi} \right|_{\rho_0(r)} = 0$) mais appliqué cette fois à une fonctionnelle de la densité électronique :

$$\left(\frac{\delta E[\Psi]}{\delta \psi} \right) \Big|_{\rho_0(r)} = 0 \quad (22)$$

Où $\rho(\vec{r})$ est la densité électronique exacte de l'état fondamental du système.

Ce deuxième théorème stipule que pour tout système multiélectronique avec un nombre d'électron N et un potentiel extérieur $V_{\text{ext}}(r)$; la fonctionnelle $E[\rho]$ atteint sa valeur minimal lorsque la densité électronique $\rho(r)$ correspond à la densité exacte de l'état fondamental $\rho_0(r)$:

$$E(\rho_0) = \min E(\rho) \quad (23)$$

La démonstration du fait que l'énergie totale d'un système à l'état fondamental soit une fonctionnelle de la densité électronique a permis à Hohenberg et Khon d'exprimer cette fonctionnelle $E[\rho(r)]$ selon l'expression suivante :

$$E[\rho(\vec{r})] = F_{HX}[\rho(\vec{r})] + \int V_{\text{ext}} \rho(\vec{r}) d\vec{r} \quad (24)$$

Dans laquelle $V_{\text{ext}} \rho(\vec{r})$ représente le potentiel externe agissant sur ces particules et $F_{HX}[\rho(\vec{r})]$ représente la fonctionnelle universelle de Hohenberg et Khon, avec :

$$F[\rho(\vec{r})] = \langle \psi | T + V_{\text{ext}} | \psi \rangle \quad (25)$$

La connaissance de la fonctionnelle $F_{HX}[\rho(\vec{r})]$ permet de déterminer l'énergie total et la densité de charge de l'état fondamental pour un potentiel externe donné, en utilisant le principe variationnel. Malheureusement, le théorème de Hohenberg et Khon ne donne aucune indication de la forme de $F_{HX}[\rho(\vec{r})]$ et que cette fonctionnelle demeure inconnue à ce jour.

Il n'existe pas une formulation exacte pour exprimer l'énergie cinétique comme une fonctionnelle de la densité électronique. Les équations de Khon et Sham [30] présentent la seule solution de ce problème qui est établies dans l'objectif de fournir des fondements nécessaires pour exploiter de façon effective les théorèmes de Hohenberg et Khon [28].

II.7.5 Les équations de Kohn et Sham

La résolution des équations de Kohn et Sham constitue la base des calculs DFT, comme nous avons déjà mentionné la forme exacte de potentiel d'échange-corrélation V_{xc} est inconnue. C'est en 1967 que Walter Kohn et Lu Sham proposent de ramener le problème à un système d'équations mono-électroniques pouvant être résolu de la même manière que la méthode Hartree-Fock. Kohn et Sham ont pensé qu'il était primordial d'avoir une expression aussi précise que possible pour le terme énergie cinétique. Pour ce faire, ils ont introduit un développement supplémentaire qui consiste à remplacer le système réel interactif en un système fictif non interactif dont l'état fondamental est caractérisé en tout point par la même densité $\rho(r)$ que le système d'électrons en interaction.

Cette approche réalise une correspondance exacte entre la densité électronique, l'énergie de l'état fondamental d'un système constitué de fermions non interactifs placés dans un potentiel effectif et le système réel à plusieurs électrons en interaction soumis au potentiel réel. De ce fait, la densité électronique et l'énergie du système réel sont conservées dans ce système fictif.

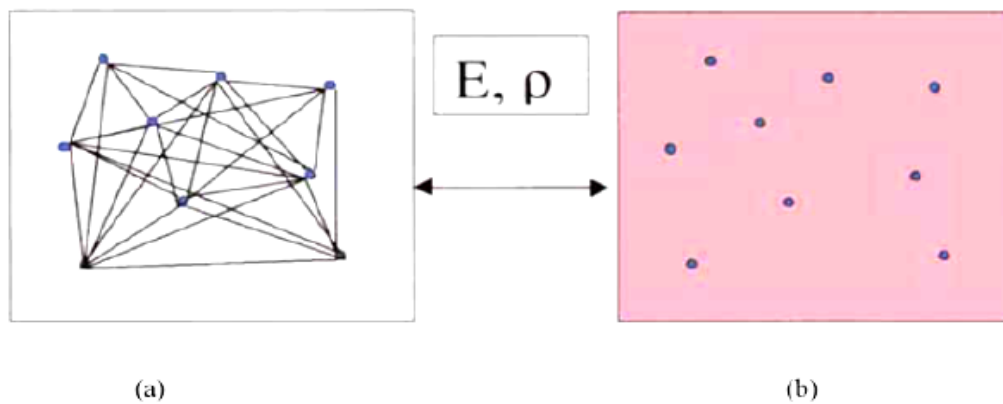


Figure II.3 : (a) Système réel constitué de plusieurs électrons en interaction mutuelle, (b) Système fictif de fermions indépendants de même énergie et de même densité électronique que le système réel.

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

$$F[\rho(\vec{r})] = T_0[\rho(\vec{r})] + E_H[\rho(\vec{r})] + E_{xc}[\rho(\vec{r})] + V_{ext}[\rho(\vec{r})] \quad (26)$$

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

$E_H[\rho(\vec{r})]$: Le terme de Hartree.

$E_{Xc}[\rho(\vec{r})]$: Énergie d'échange-corrélation est une fonctionnelle additionnelle qui décrit l'interaction inter-électronique.

$V_{ext}[\rho(\vec{r})]$: inclut l'interaction coulombienne des électrons avec les noyaux.

Le terme de Hartree et celui de l'énergie cinétique jouent un rôle important dans la description des états des électrons libres. La différence entre l'énergie cinétique réelle et celle des électrons non interagissant ainsi que la différence entre l'énergie d'interaction réelle et celle de Hartree sont prises en compte dans l'énergie d'échange et corrélation $E_{Xc}[\rho(\vec{r})]$.

Le terme de Hartree et celui de l'énergie cinétique jouent un rôle important dans la description des états des électrons libres. La différence entre l'énergie cinétique réelle et celle des électrons non interagissant ainsi que la différence entre l'énergie d'interaction réelle et celle de Hartree sont prises en compte dans l'énergie d'échange et corrélation $E_{Xc}[\rho(\vec{r})]$.

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \vec{\nabla}_i^2 + V_{eff}(\vec{r}) \right] \varphi(\vec{r}) = \varepsilon_i |\varphi_i(\vec{r})\rangle, i = 1, \dots, N \quad (27)$$

Où le potentiel effectif est de la forme :

$$V_{eff} = V_{ext} + \int \frac{\rho(\vec{r}')}{|\vec{r}-\vec{r}'|} d\vec{r}' + V_{xc} \quad (28)$$

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

$$V_{xc}(\vec{r}) = \frac{\delta E_{xc}[\rho(\vec{r})]}{\delta \rho(\vec{r})} \quad (29)$$

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

$$\rho(\vec{r}) = \sum_{i=1}^N |\varphi_i(\vec{r})|^2 \quad (30)$$

Il faut penser à la forme la plus exacte possible de terme échange-corrélation, ce qui reste toujours à l'heure actuelle un véritable défi. Cependant, l'inclusion de la corrélation électronique est intrinsèque à la méthode KS, ce qui représente un avantage du temps de calcul (comparable à HF) et considéré comme des atouts majeurs de cette approche en comparaison des méthodes post-HF.

Dans l'expression du Hamiltonien de Kohn-Sham, la seule inconnue est le potentiel d'échange-corrélation $V_{XC}[\rho]$. Plus la connaissance de cette dernière sera précise, plus φ sera connue avec précision, plus l'énergie sera proche de l'énergie exacte. Cela implique qu'il est nécessaire de trouver une expression pour le terme d'échange-corrélation qui se rapproche plus de l'expression exacte. Pour cela, il existe plusieurs approximations. La plus simple est l'approximation de la densité locale (LDA) qui consiste à considérer la densité comme celle d'un gaz d'électrons homogènes, c-à-d la densité varie lentement en fonction de position. Vient ensuite l'approximation de la densité locale Spin (LSDA) qui présente le modèle LDA prenant en compte le spin, puis les méthodes d'Approximation du Gradient Généralisé (GGA) où l'énergie d'échange-corrélation dépend non seulement de la densité mais aussi de ses dérivées.

I.7.6 Différents types de fonctionnelles

Comme nous avons dit, tous les termes de l'énergie et leur potentiel associé peuvent être évalués, sauf celui d'échange et de corrélation qui présentent la principale difficulté de la DFT. Il faut alors avoir recours à une approximation pour l'évaluer. Il existe de nombreuses approximations de la fonctionnelle d'échange-corrélation. Pour cela, trois classes de fonctionnelles sont disponibles.

I.7.6.1 Approximation de la densité locale (LDA)

L'approximation LDA est l'approximation la plus simple qui présente la continuité de la démarche de Kohn et Sham. L'idée de LDA est de considérer le potentiel d'échange-corrélation comme une quantité locale définie en un point r , dépendant faiblement des variations de la densité autour de ce même point r .

L'approximation LDA consiste à considérer la densité comme étant équivalente à celle d'un gaz d'électrons homogènes. Elle varie lentement en fonction de la coordonnée r_1 . Le système est assimilé à un nuage d'électrons de densité constante fluctue assez lentement à l'intérieur du système étudié, alors on suppose qu'elle est localement uniforme. L'énergie d'échange-corrélation s'exprime selon l'équation suivante :

$$E_{xc}^{LDA}[\rho(\vec{r})] = \int \rho(\vec{r}) \epsilon_{xc}^{hom}[\rho(\vec{r})] d^3\vec{r} \quad (31)$$

$E_{xc}^{LDA}[\rho(\vec{r})]$: L'énergie d'échange et de corrélation d'un gaz homogène d'électrons de densité constante est égale à sa valeur en \vec{r} .

Cet approximation est à la base de toutes les fonctionnelles d'échange-corrélation modernes ; Il nous faut de présenter une forme algébrique à ϵ_{xc} qui permettant de prendre en compte de façon satisfaisante les corrélations entre les mouvements des différents électrons.

C'est la fonctionnelle pour laquelle une forme exacte est presque connue, l'approximation LDA est basée sur le modèle du gaz d'électron uniforme où le terme $\epsilon_{xc}[\rho(\vec{r})]$ indique l'énergie d'échange-corrélation par particule du gaz d'électron uniforme de densité $\rho(\vec{r})$ de plus, $\epsilon_{xc}[\rho(\vec{r})]$ peut être considérée comme la somme d'une contribution d'échange et de corrélation :

$$\epsilon_{xc}(\rho(r)) = \epsilon_x(\rho(r)) + \epsilon_c(\rho(r)) \quad (32)$$

Où $\epsilon_x(\rho(r))$: fonctionnelle d'échange et $\epsilon_c(\rho(r))$: fonctionnelle de corrélation Le terme d'échange, communément appelé échange de Dirac [31] (symbolisé par S fait que cette expression fut reprise par Slater) est connu exactement :

$$\epsilon_x^s(\rho(r)) = -\frac{3}{4} \left(\frac{3\rho(r)}{\pi} \right)^{1/3} \quad (33)$$

La partie corrélation $\epsilon_c(\rho(r))$ ne peut pas être exprimée exacte. L'approximation de ce terme a obtenu plus de succès, elle est basée sur une interpolation des résultats de calculs Monte-Carlo quantiques très précis sur le gaz uniforme d'électrons réalisés par Ceperly et Alder [32]. L'efficacité de cette approximation est apparue à partir des années 1970 avec les travaux de Zunger et Freeman [33], ainsi que ceux de Moruzzi et al [34], elle est mieux adaptée pour les systèmes périodiques fortement liés.

I.7.6.2 Approximation du Gradient Généralisé (GGA)

Au niveau moléculaire, les inhomogénéités de la densité peuvent se révéler les conséquentes et le besoin d'introduire ces effets dans la fonctionnelle d'échange-corrélation.

Une autre approximation très intéressante est l'approximation du gradient généralisé (GGA) [35] qui consiste à rendre dépendante non seulement de la densité électronique mais également de son gradient c-à-d inclure une correction de gradient, pour prendre en compte localement des inhomogénéités des densités dans le traitement de l'énergie d'échange-corrélation.

Dans cette approximation, l'expression d'Exc s'écrit en fonction de la densité électronique et son gradient sera sous la forme suivante [36] :

$$E_{xc}^{GGA}(\rho(\vec{r})) = \int \rho(\vec{r}) f_{xc}(\rho(\vec{r}), \nabla\rho(\vec{r})) d^3\vec{r} \quad (34)$$

Où $f_{xc}(\rho(\vec{r}), \nabla\rho(\vec{r}))$ est une fonction de la densité locale et du gradient de la densité.

Comme le terme ε_{xc}^{hom} en LDA. La GGA conduit à une augmentation significative des paramètres de maille de certains matériaux contenant des éléments lourds (métaux de transition).

I.8 Résolution des équations de Kohn et Sham

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

$$\varphi_i(\vec{r}) = \sum C_{ij} \phi_j(\vec{r}) \quad (35)$$

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

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

I.8.1 Le cycle auto-cohérent

La résolution se fait d'une manière itérative en utilisant un cycle d'itérations auto-cohérent montré dans la figure II.4, Nous résumons ce cycle par les étapes suivantes :

1. Commencer par une densité d'essai pour la première itération.
2. Calculer la densité et du potentiel d'échange corrélation pour un point.
3. Résoudre l'équation de Kohn-Sham
4. Calculer la nouvelle densité.
5. Vérifier le critère de convergence (en comparant l'ancienne et la nouvelle densité).
6. Calculer les différents grandeurs physiques (Energie, forces, ...); Fin de calcul.

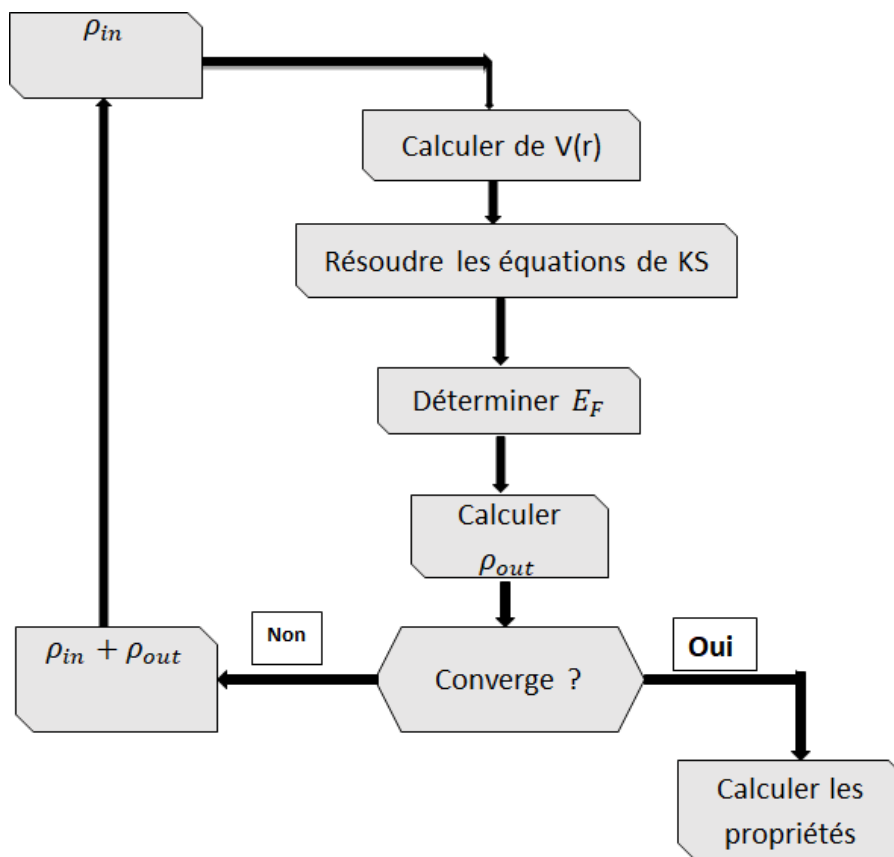


Figure II.4 : Cycle auto-cohérent de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT).

Références bibliographiques :

- [1] N.Bohr. Phil.Mag. I, 26:1,1913
- [2] N.Bohr. Phil.Mag. I, 26:857, 1913.
- [3] J.M. Thijssen, Delft University of Technology, Computational Physics, Cambridge University press (1999).
- [4] P. Hohenberg, W. Kohn, Phys. Rev. 136 (1964) 864.
- [3] R. M. Dreizler, E. K. U. Gross, Density Functional Theory: An Approach to the Quantum Many-Body Problem, Springer-Verlag, Berlin, 1990.
- [4] M. Born et R. Oppenheimer, «Zur Quantentheorie der Molekeln», dans *Annealen der Physik*, vol. 389, p. 457-484, 1927
- [5] W. Kohn, Rev. Mod. Phys. 71 (1999) 12531266.
- [6] Frank Jensen, Introduction to Computational Chemistry 2 nd ed, Wiley (2007).
- [7] J.M. Thijssen, Delft University of Technology, Computational Physics, Cambridge University press (1999).
- [8] C.J.Cramer, "Essentials of Computational "Chemistry Theories and Models (England: John Wiley & Sons Ltd, 2004).
- [9] D. R. Hartree, Proc. Cambridge Philos. Soc. 24: 89 (1928).
- [10] Samir Matar, Approches Monoélectronique, Institut de chimie de matière condensée du Bordeaux (14 sep 2004).
- [11] V. Fock, Z. Phys. 61, 126(1930); 62, 795 (1930).
- [12] Walter Kohn, Electronic Structure of Matter, Wave functions and Density Functionals, Nobel Lecture (January 28, 1999).
- [13] Cottenier, Density Functional Theory and the Family of (L) APW Methods, a step-by-step introduction, Instituut voor Kern- en Stralingsfysica, K.U. Leuven, Belgium (2002).
- [14] X. Blase, DFT- les fondements, Ecole Semat (2000).
- [15] Richard M. Martin, electronic structure Basic Theory and practical methods, Cambridge University Press (2004).
- [16] Rodolf Pollet, Théorie de la Fonctionnelle de la Densité, Cours M2, Paris sud.
- [17] Christofer J. Cramer, Essentials of Computational Chemistry 2 nd ed, Wiley (2004).
- [18] ML. Doublet, Les Méthodes Corrélés de la Chimie Quantique Hartree Fock et DFT, Qalern (1999).
- [19] O.K. Andesen, Phys.Rev, B41, 7892 (1990).
- [20] Charles Kittel, Physique de l'Etat Solide 7 e ed, Dunod (1998).
- [21] P. Hohenberg, W. Kohn, Phys. Rev. 136 (1964) 864.
- [22] R. M. Dreizler, E. K. U. Gross, Density Functional Theory: An Approach to the Quantum Many-Body Problem, Springer-Verlag, Berlin, 1990.
- [23] R. G. Parr, W. Yang, Density-Functional Theory of Atoms and Molecules, Oxford University Press, Oxford, 1989.
- [24] W. Kohn, Rev. Mod. Phys. 71 (1999) 12531266
- [25] L.H. Thomas, Proc. Cam. Phil. Soc., 26, 376 (1930)

- [26] E. Fermi, Z. Phys., 48, 73 (1928). [37] : Yves Depeursing, Thèse de Doctora N° 297 Soutenue pour l'obtention du Grade de Docteur à l'Ecole Polytechnique Fédérale de Laussane (1978).
- [27] E. Schrödinger, "The Energy-impulse Hypothesis of Material Waves ", Ann. Phys. (Leipzig) 82: 265, 1927.
- [28] P. Hohenberg and W. Kohn, " Inhomogeneous electron gas ", Phys. Rev.B 136 : 864, 1964
- [29] Wolfram Koch, Max C. Holthausen, A Chemist's Guide to Density Functional Theory 2 nd ed, Wiley (2001).
- [30] W. Kohn L.J. Sham, Phys. Rev. 140, B1133 (1965).
- [31] P. A. M. Dirac, "Note on Exchange Phenomena in the Thomas Atom", Proc. Camb. Phil. Soc. 26- 376, 1930
Vosko, Wilk et Nussair
- [32] D. M. Ceperely, B .J .Alder, Phys.Rev. Lett 45.566 (1980)
- [33] A. Zunger and A. J. Freeman, Phys. Rev. B15, 5049 (1977).
- [34] V.L. Moruzzi, J. F. Janak and A. R. Williams, « Calculated electronic properties of metals », pergamon, New York (1978).
- [35] J. P. Perdew, K. Burke, et M Ernzerhof, «Generalized Gradient Approximation Made Simple», Phys. Rev. Lett, vol 77, 18, p. 3865-3868 (1996).
- [36] J. A. White and D.M.Bird "Implementation of gradient _corrected exchange correlation potentielin Car-Parinelle total-energy calculations, Phys. Rev. B. 50(7): 4954-4957.Aug 1994.

Chapitre III

La méthode de calcul des ondes Planes augmentées linéaire (FP-LAPW)

III.1 Introduction

Les méthodes ab-initio [1] ont été très utilisées pendant plus d'une décennie déjà. La plupart de ces méthodes de calcul ab-initio sont un outil très puissant pour la prédiction et l'étude de nouveaux matériaux, sous différentes conditions où l'expérience est presque impossible à réaliser, voir même dangereuse, destructive ou polluante.

La méthode FP-LAPW (Full Potential-Linearized Augmented Plane Wave) est considérée comme l'une des méthodes ab-initio les plus précises pour calculer l'énergie totale des solides. Elle a conservé sa position de méthode la plus utilisée et la plus efficace pendant de nombreuses années.

Son avantage réside dans le fait qu'elle peut traiter un grand nombre d'atomes. Ce dernier atteint actuellement une dizaine de centaines d'atomes et pourrait atteindre de milliers d'atomes dans les prochaines années.

Cette méthode a démontré son efficacité dans l'étude de nombreuses propriétés des matériaux, qu'il s'agisse de métaux, d'isolants ou de semi-conducteurs, et c'est cette méthode qui sera utilisée dans la présente étude.

Les méthodes ab-initio consistent à résoudre de manière auto-cohérente les trois équations de Kohn et Sham. Leurs spécificités respectives résident dans la manière de représenter le potentiel, la densité électronique et surtout les orbitales monoélectroniques de Kohn et Sham. En général, une méthode est définie par sa base. Par exemple, les trois méthodes suivantes : LMTO, FPLAPW et PW/PP.

Le premier acronyme signifie orbitales de type Muffin-tin linéarisées (Linear Muffin-tin Type Orbital), le deuxième indique que le potentiel est complet et que la base est constituée d'ondes planes augmentées linéarisées (Full Potential Linearized Augmented Plane Waves), et le dernier acronyme signifie que les fonctions de base sont des ondes planes et que des pseudo-potentiels sont utilisés (Plane Waves / Pseudo-Potentiel).

III.2 La méthode des ondes planes augmentées (APW)

Slater a développé [2] en 1937 la méthode APW, où dans le solide, les électrons à proximité du noyau se comportent comme s'ils étaient dans un atome libre, et ils sont décrits par des orbitales atomiques, et dans les régions éloignées du noyau, les électrons sont plus ou moins libres de sorte qu'on convienne de les décrire par des ondes planes. Ainsi, on divise l'espace en deux régions distinctes : une sphère de rayon $R\alpha$ centrée, sur le noyau de chaque atome, communément appelée 'sphère muffin-tin', et l'espace restant à l'extérieur de ces sphères appelé la région interstitielle [3]. Slater proposa comme base les fonctions d'ondes planes augmentées (APW) pour résoudre l'équation de Schrödinger à un seul électron, cette dernière correspond à l'équation de Kohn et Sham basée sur la DFT. La méthode APW basée sur l'approximation «Muffin-tin» pour décrire le potentiel cristallin, selon cette approximation la cellule unitaire est divisée en deux régions :

La région près du noyau a un potentiel et une fonction d'onde similaire à ceux d'un atome isolé (alors, le potentiel varie fortement). Cette région est limitée par une sphère atomique (S) de rayon r et le potentiel possède la symétrie sphérique. Dans la région interstitielle les fonctions d'ondes sont planes et le potentiel est constant. Donc la fonction d'onde s'écrit sous la forme :

$$\phi(r) = \begin{cases} \sum_{lm} A_{lm} U_l(r) Y_{lm}(r) & r < R \\ \frac{1}{\sqrt{\Omega}} \sum_G C_G e^{i(G+k)r} & r > R \end{cases} \quad (1)$$

où Ω , $u_l(r, E_l)$, $Y_{lm}(r)$, et A_{lm} représentent respectivement le volume de la cellule unitaire de simulation, la fonction radiale, l'harmonique sphérique et les coefficients du développement en harmoniques sphériques.

La fonction $u_l(r, E)$ est une solution régulière de l'équation de Schrödinger pour la partie radiale l'énergie de linéarisation E_l dans le cas d'un atome libre α qui s'écrit sous la forme :

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

Où : E_l paramètre de l'énergie.

$V(r)$ représente la composante sphérique du potentiel à l'intérieur de la sphère « Muffin-Tin ».

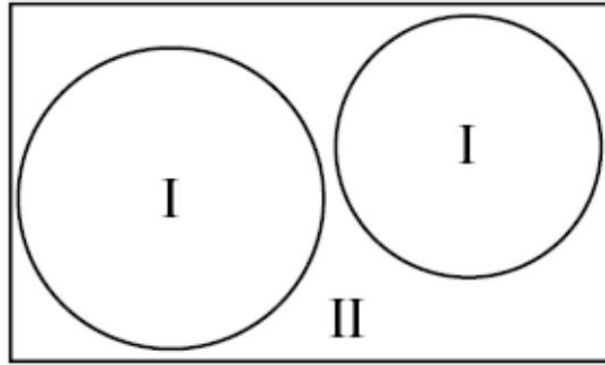


Figure III.1 : Répartition de la maille unitaire en sphères MT (I) et en région interstitielle (II).

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

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

où u_1 et u_2 sont des solutions radiales pour les énergies E_1 et E_2 .

Slater a fait un choix particulier pour les fonctions d'ondes, il montre que les ondes planes sont les solutions de l'équation de Schrödinger dans un potentiel constant. Tandis que, les fonctions radiales sont la solution dans le cas du potentiel sphérique. Donc, il prouve que E_1 est égale à la valeur propre E .

Cette approximation est très bonne pour les matériaux à structure cubique à face centrée, et de moins en moins satisfaisante avec la diminution de symétrie du matériau. Pour assurer la continuité de la fonction $\varphi(\mathbf{r})$ à la surface de la sphère MT, les coefficients A_{lm} doivent être développés en fonction des coefficients $C_{\vec{g}}$ des ondes planes existantes dans les régions interstitielles ceci est exprimé par l'expression suivante :

$$A_{lm} = \frac{4\pi i^l}{\sqrt{\Omega}} \sum_G C_G j_l(|K + g|R_\alpha) Y_{lm}^*(K + G) \quad (4)$$

j_l : Les fonctions de Bessel sphériques.

Donc on peut écrit les solutions sous la forme :

$$\varphi(r) = \frac{4\pi}{\sqrt{\Omega}} \sum_{l,m} J^l \frac{J_l(|\vec{k}+\vec{G}|r)}{u_l(E,r)} U_l(E,r) Y_{lm} \dot{Y}_{lm}(\theta_{\vec{g}} \theta_{\vec{g}}) \quad (5)$$

Les fonctions d'ondes se comportent comme des ondes planes dans la région interstitielle, et elles augmentent dans la région de cœur et se comportent comme des fonctions radiales. Les fonctions APW sont des solutions de l'équation de Schrödinger, avec E_l est égale à la bande d'énergie indiquée par G. Ceci signifiait que les bandes d'énergie ne peuvent pas obtenues par une simple diagonalisation, et ceci implique de traiter le déterminant séculaire comme une fonction de l'énergie. La fonction $u_l(r)$ peut devenir nulle à la surface de la sphère MT, cela conduit à la séparation entre les fonctions radiales et les ondes planes. Pour résoudre ce problème, plusieurs modifications ont été apportés sur la méthode APW, notamment celles proposées par Anderson [3], ainsi que celui de Koelling et Abrman [5].

III.3 Principe de la méthode LAPW

Ainsi que celui de Koelling et Abrman [5] ont proposé une méthode dans laquelle les fonctions de base et leurs dérivées sont continués en les égalisant pour une énergie E_l fixe. Ce choix résout les problèmes rencontrés dans la méthode APW en donnant ainsi naissance d'une méthode de structure de bande flexible.

Cette technique est connue sous le nom de méthode LAPW. Les performances et la précision de cette méthode ont été largement démontrées à travers de nombreux calculs de surfaces et de structures électroniques, en particulier avec les versions récentes FP-LAPW et LAPW+lo, comme nous le verrons. Pour résoudre les équations de Kohn et Sham et obtenir une densité d'état fondamental ainsi que des données propres pour un système à plusieurs électrons, il est nécessaire d'introduire des bases spécialement adaptées à ce problème.

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

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

Dans le cas non relativiste, ces fonctions radiales U_l et \dot{U}_l 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 (LAPW) de la méthode (FPLAPW).

La fonction d'onde s'écrit comme suit :

$$\phi(r) = \begin{cases} \sum_{lm} [A_{lm} U_l(r, E_l) + B_{lm} \dot{U}_l(r, E_l)] Y_{lm}(r) & r < R_{MT} \\ \frac{1}{\Omega^{1/2}} \sum_G C_G e^{i(G+K)r} & r > R_{MT} \end{cases} \quad (7)$$

A_{lm} : Sont des coefficients correspondant à la fonction U_l .

B_{lm} : Sont des coefficients correspondant à la fonction \dot{U} .

On remarque que dans la méthode (LAPW), on utilise toujours des ondes planes dans la région interstitielle (comme dans la méthode APW), par contre à l'intérieur de la sphère, on utilise des ondes planes linéairement augmentées (LAPW's) qui possèdent plus de liberté variation elle que les ondes planes augmentées (APW) dans la méthode (APW).

III.4 La méthode LAPW avec les orbitales locales (LAPW+LO)

Jusqu'ici n'a pas été spécifié quel état électronique serait calculé par la méthode LAPW. Il faut en effet séparer les états de cœur qui ne participent pas directement à la liaison atomique des états de valence qui s'y impliquent. Les états de cœur se devient de rester à l'intérieur de la sphère muffin-tin. Mais à cause des hybridations électroniques, certains états sont appelés « semi cœur » puisqu'ils participent à la liaison mais pour une faibles part. Afin de résoudre ce problème de gestion des divers états, des orbitales dites locales (Local Orbital : LO) sont introduits dans la base LAPW [6]. Un orbitale locale est définie par :

$$\varphi(r) = \begin{cases} 0 & r > R_{MT} \\ [A_{lm} U_l(r, E_{l,1}) + B_{lm} \dot{U}_l(r, E_{l,1}) + C_{lm}(r, E_{l,2})] Y_{lm}(r) & r < R_{MT} \end{cases} \quad (8)$$

Où les coefficients C_{lm} sont de la même nature que les coefficients A_{lm} et B_{lm} définis précédemment. Par ailleurs, cette modification diminue l'erreur commise dans le calcul des bandes de conduction et de valence. Ces orbitales locales sont alors ajoutées à la base LAPW. L'addition des orbitales locales augmente la taille de la base LAPW.

III.5 Le concept de la méthode FP-LAPW

Dans la méthode des ondes planes augmentées linéarisées à potentiel total (Full Potential Linearized Augmented Plane Waves : FP-LAPW) [6] aucune approximation n'est faite sur la forme du potentiel ni sur la densité de charge. Ils sont plutôt développés en des harmoniques sphériques du réseau à l'intérieur de chaque sphère atomique, et en des séries de Fourier dans les régions interstitielles. Ce qui est à l'origine du nom « Full-Potential ». Cette méthode assure donc la continuité du potentiel et la densité de charge à la surface de la sphère MT et les développe sous la forme suivante :

$$V(r) = \begin{cases} \sum_{lm} V_{lm}(r) Y_{lm}(\vec{r}) & r < R_\alpha \\ \sum_K V_K e^{iKr} & r > R_\alpha \end{cases} \quad (9)$$

$$\rho(r) = \begin{cases} \sum_{lm} \rho_{lm}(r) Y_{lm}(\vec{r}) & r < R_\alpha \\ \sum_K \rho_K e^{iKr} & r > R_\alpha \end{cases} \quad (10)$$

III.6 Le code Wien2K

Ce programme a été conçu par Blaha et ses collaborateurs [7]. Ses applications sont nombreuses, Le code Wien2K est une implémentation de la méthode FP-LAPW, telles que le gradient du champ électrique, les systèmes supraconducteurs à haute température, les minéraux, les surfaces des métaux de transition [8], les oxydes non ferromagnétiques et les molécules. Le code Wien2K est constitué de plusieurs programmes indépendants liés par le C-SHELL SCRIPT. Le rôle des différents programmes est montré sur la figure (III.2).

Le calcul se fait en trois étapes :

1. **Initialisation** : Pour déterminer les propriétés d'un matériau donné, il faut générer les données de départ qui se trouvent dans le fichier case. Struct. Ce dernier contient le paramètre du réseau, la structure cristalline, les rayons muffin-tin, les opérations de symétrie...etc. Cette étape est faite pour la préparation du cycle SCF. Ces éléments sont générés par une série de petits programmes :

NN : donne les distances entre plus proches voisins et aide à déterminer le rayon de la sphère muffin-tin.

LSTART : génère les densités atomiques et détermine comment les différentes orbitales sont traitées dans le calcul de la structure de bande (c'est à dire états de cœur et états de valence, avec ou sans orbitales locales ...).

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

KGGEN : génère une maille k dans la zone de Brillouin.

DSTART : génère une densité de départ pour le cycle SCF par la superposition des densités atomiques générées dans LSTART.

2. Calcul SCF : le cycle SCF comprend les étapes suivantes :

LAPW0 : génère le potentiel à partir de la densité.

LAPW1 : calcule les bandes de valence (les valeurs propres et les vecteurs propres)

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

LCORE : calcule les états de cœur et les densités.

MIXER : mélange les densités de valence et du cœur pour produire une nouvelle densité.

3. Calcul des propriétés : le calcul des propriétés physiques se fait à l'aide des programmes :

OPTIMISE : détermine l'énergie totale en fonction du volume qui sert à calculer le paramètre du réseau, le module de compressibilité et sa dérivée.

TETRA : calcule la densité d'état totale et partielle.

SPAGHETTI : calcule la structure de bandes en utilisant les valeurs propres générées par LAPW1.

OPTIC : calcule les propriétés optiques.

XSPEC : calcule les structures des spectres d'absorption et émission des rayons X.

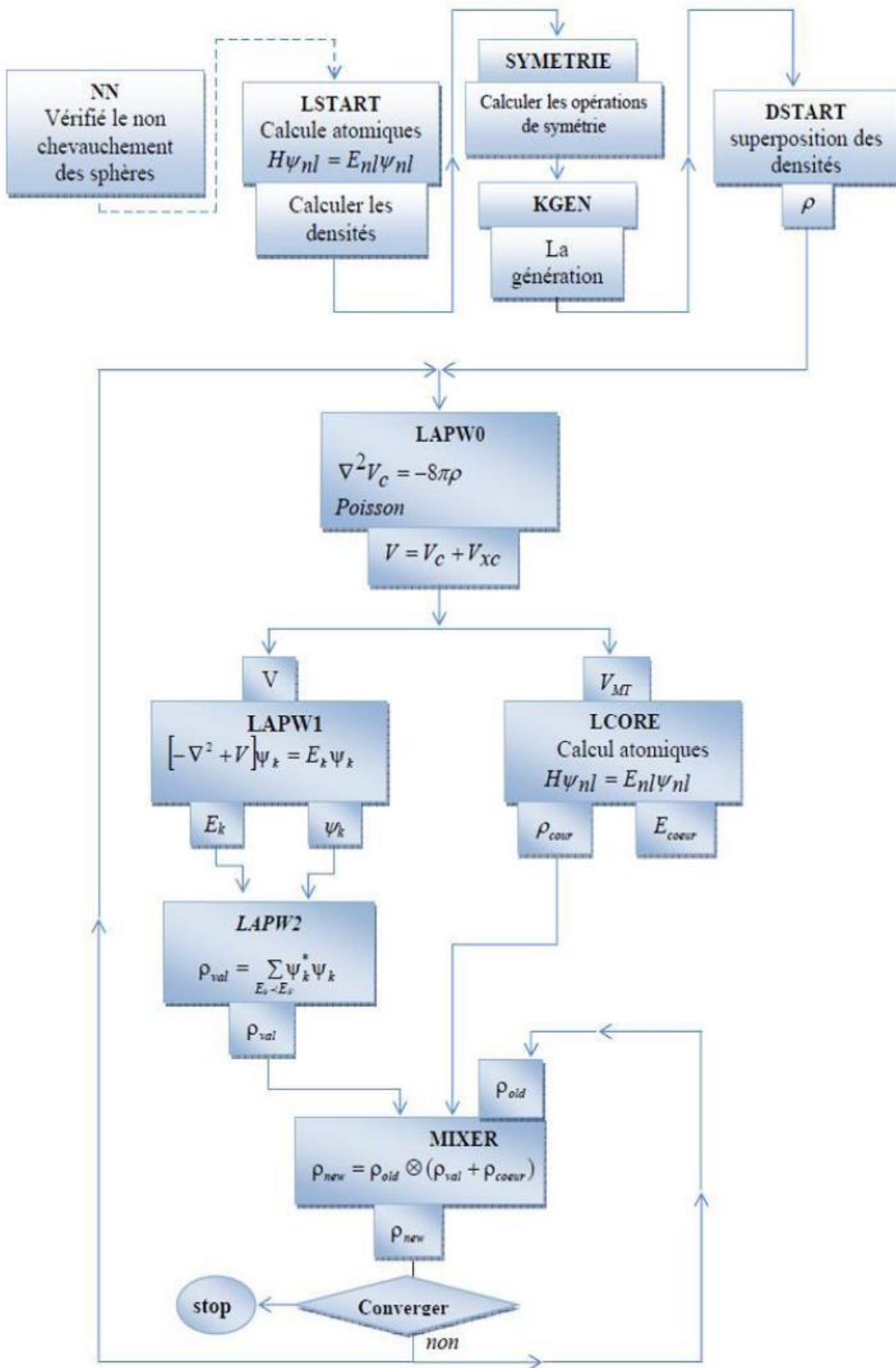


Figure III.2 : Programme du code Wien2K.

Références bibliographiques :

- [1] C. Pisani, R. Dovesi and C. Roetti, Hartree-Fock, ab-initio treatment of crystallinesystems, springer-Verlag (1986).
- [2] J. C. Slater, Wave Functions in a Periodic Potentia, Phys. Rev. 51 (1937) 846–851.
- [3] O. K. Andersen, Phys. Rev. B12 (1975) 3060.
- [4] J. C. Slater, Phys. Rev. 51 (1937) 151.
- [5] D.D. Koelling, G.O. Arbman, Use of energy derivative of the radial solution in an augmented plane wave method: Application to copper, J. Phys. F Met. Phys. 5 (1975) 2041–2054.
- [6] D. R Hamann, Phys. Rev. Lett. 212, 662 (1979).
- [7] P. Blaha, K. Schwarz and R. Augustyn, Computer Code WIEN93, Technical University, Vienna, (1993).
- [8] D. Shifert, Phys. Rev. B 10, 3316 (1974)

Chapitre IV

Résultats et discussions

IV. 1 Méthode de calcul :

Nous avons calculés les propriétés structurales, électroniques et thermoélectriques de la pérovskite cubique SrTiO_3 , en utilisant la méthode des ondes planes linéairement augmentées avec potentielle complet (FP-LAPW) [1] implémentée dans le code Wien2k [2], dans le cadre de la fonctionnelle de la densité (DFT), en traitant l'énergie d'échange et de corrélation par l'approximation du gradient généralisé (GGA-PPE) [3], l'approximation GGA-PPEsol [4] et LDA [5]. D'après les figure (IV.2 et 3) qui représente la variation de l'énergie totale en fonction du produit de $R_{\text{mt}} * K_{\text{max}}$ sélectionnés dans la première zone de Brillouin et l'énergie totale en fonction du nombre de points-k en utilisant la constante de réseau expérimentale $a = 3.92 \text{ \AA}$ [5] comme paramètre de départ, le paramètre $R_{\text{mt}} * K_{\text{max}}$ qui contrôle la taille de l'ensemble de base dans le calcul est égale à 7 et les K-points égale à 1000. Les états Ba : $\text{Sr}^{38} : 3d^{10}4s^24p^65s^2$, $\text{Ti}^{22} : 4s^24p^2$ et $\text{O}^8 : 2s^22p^4$ ont été traité comme des états de valence. Les rayons des sphères muffin-tin (R_{mt}) ont été fixés à 2.47 \AA , 1.84 \AA et 1.66 \AA pour Sr, Ti et O respectivement.

La maille élémentaire cubique, présenté dans la figure IV.3, contient une molécule avec l'atome Sr située à l'origine (0,0, 0), le Ti au centre du cube (0.5, 0.5, 0.5) et les atomes d'oxygène aux centres des faces (0,5, 0.5, 0.0), (0.0, 0.5, 0.5) et (0.5, 0.0, 0.5).

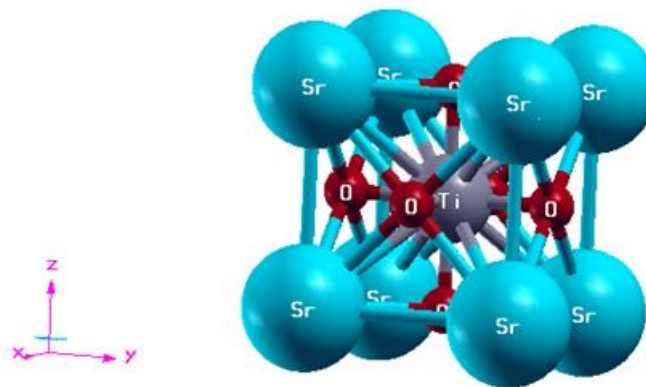


Figure IV.1 : Structure de la pérovskite cubique de SrTiO_3 présenté par XCrySDen.

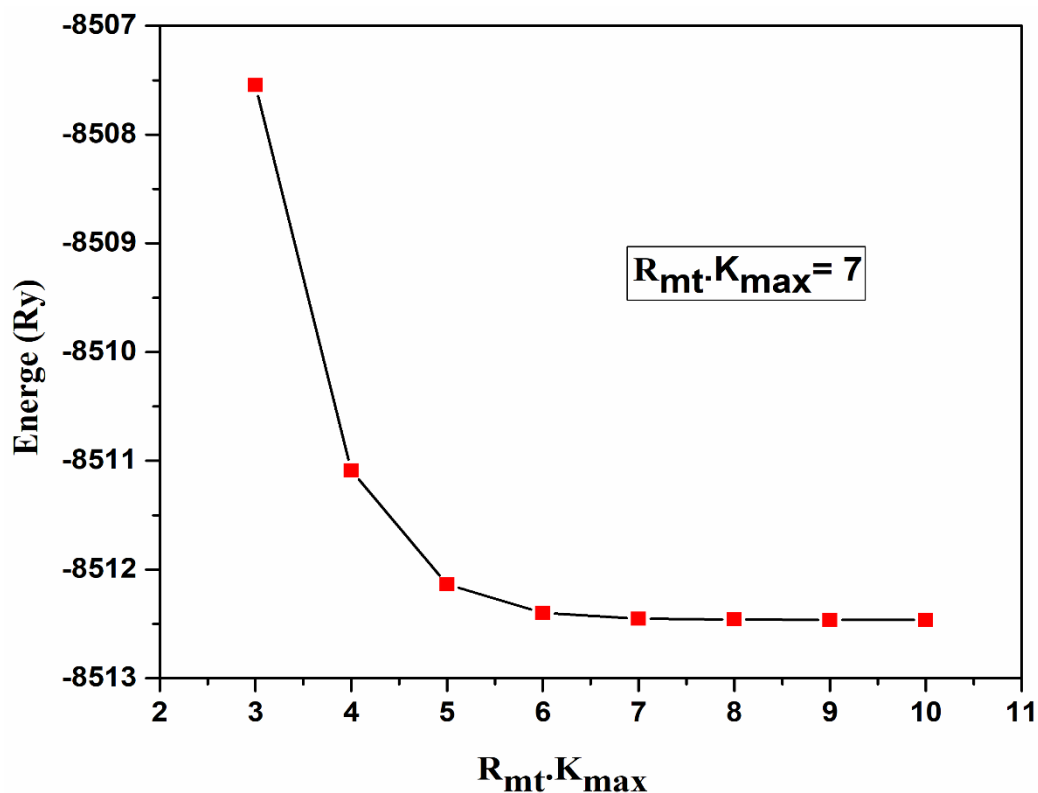


Figure IV.2 : Variation de l'énergie totale en fonction du produit $R_{mt} \cdot K_{max}$ dans la première zone de Brillouin pour le SrTiO₃.

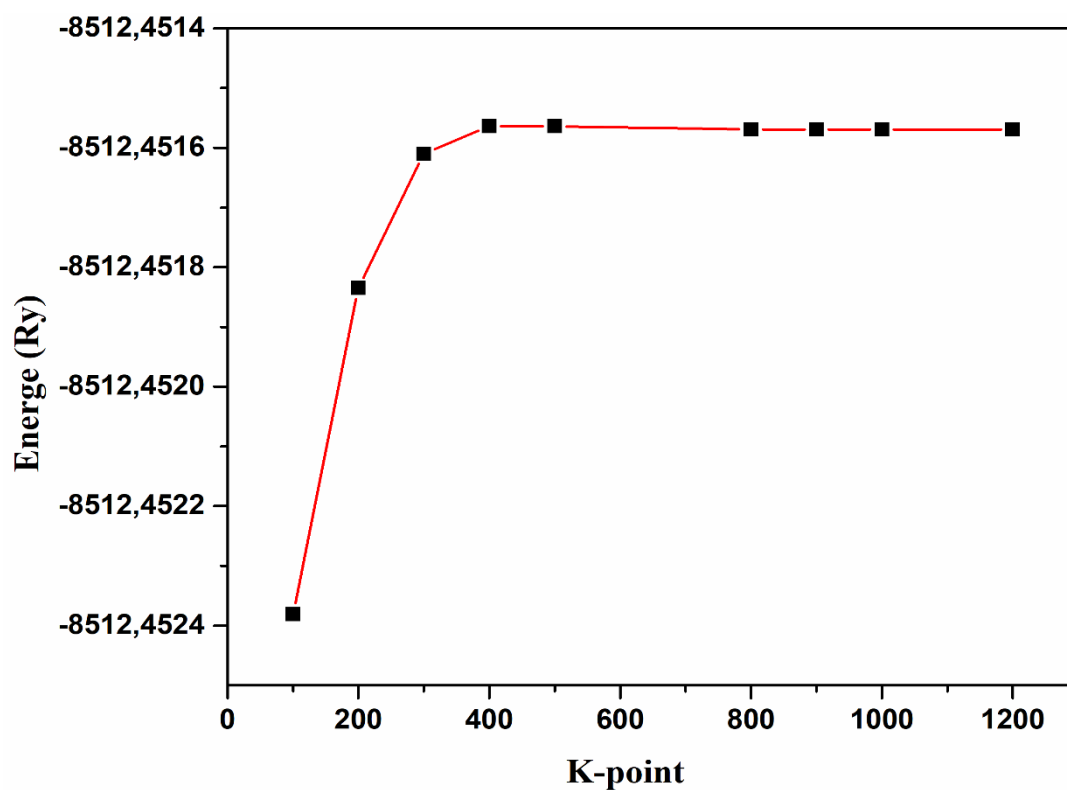


Figure IV.3 : Variation de l'énergie totale en fonction du nombre de points-k sélectionnés dans la première zone de Brillouin pour le SrTiO₃

IV.2 Propriétés structurales :

Les paramètres de réseau d'un cristal sont les paramètres de maille qui minimisent l'énergie totale. La minimisation de cette énergie en fonction du volume nécessite la convergence de chacun des cycles auto-cohérents de sorte que le processus d'itération se répète jusqu'à ce que l'énergie totale calculée du système converge à moins de 10^{-4} Ry.

L'interprétation de l'énergie totale du système en fonction du volume V_0 de l'équation d'état de Birch-Murnaghan [6], conduit à la détermination du paramètre de maille (a).

L'équation d'état de Birch-Murnaghan s'écrit sous la forme :

$$E(V) = E_0 + \frac{9}{16} \frac{B_0 V_0}{14703.6} \left\{ \left[\left(\frac{V_0}{V} \right)^{\frac{2}{3}} - 1 \right]^3 B'_0 + \left[\left(\frac{V_0}{V} \right)^{\frac{2}{3}} - 1 \right]^2 \left[6 - 4 \left(\frac{V_0}{V} \right)^{\frac{2}{3}} \right] \right\} \quad (1)$$

Le module de compressibilité B_0 et sa dérivée par rapport à la pression B'_0 sont généralement obtenus à partir d'ajustements aux données expérimentales et sont définis comme :

$$B_0 = -V \left(\frac{\partial P}{\partial V} \right)_{P=0} \quad \text{Et} \quad B'_0 = \left(\frac{\partial B}{\partial P} \right)_{P=0} \quad (2)$$

La variation de l'énergie totale en fonction de la variation du volume calculé par les trois approximations pour la pérovskite cubique SrTiO_3 est présentée dans les figures **IV.4**, **IV.5** et **IV.6**, on rappelle que ce matériau à un caractère paramagnétique comme mentionné dans la référence [18].

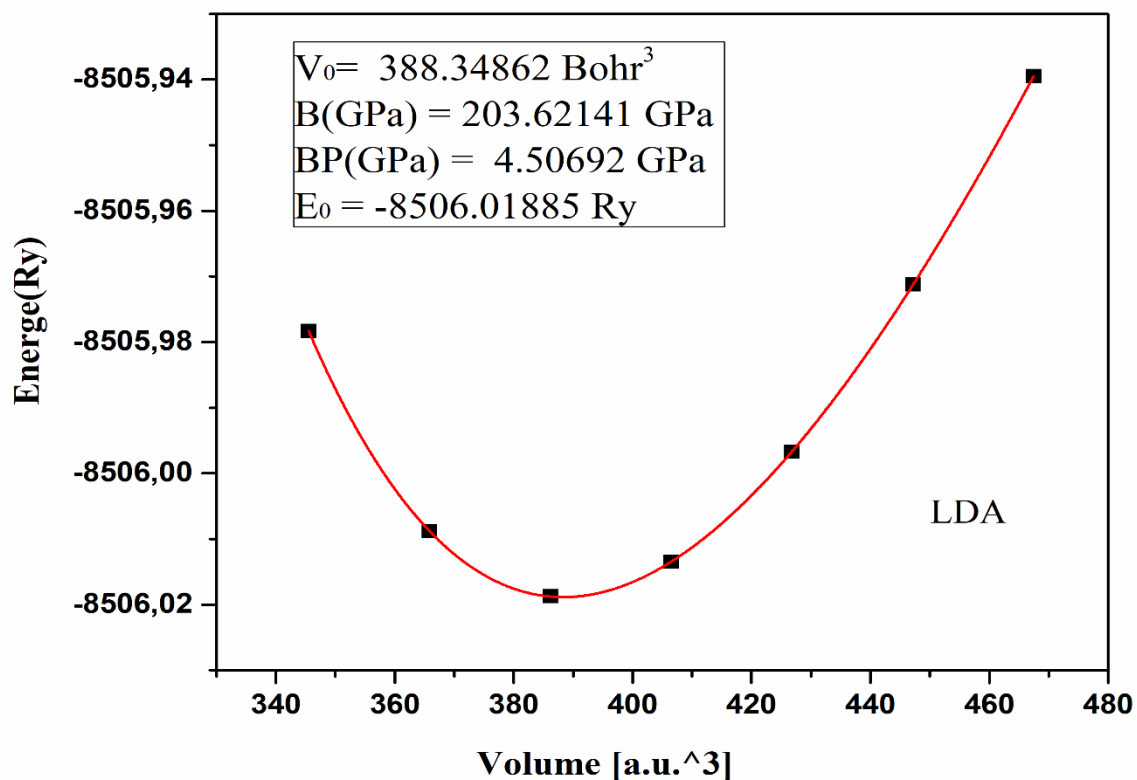


Figure IV.4 : L'énergie totale en fonction du volume calculée par LDA pour la pérovskite cubique SrTiO_3

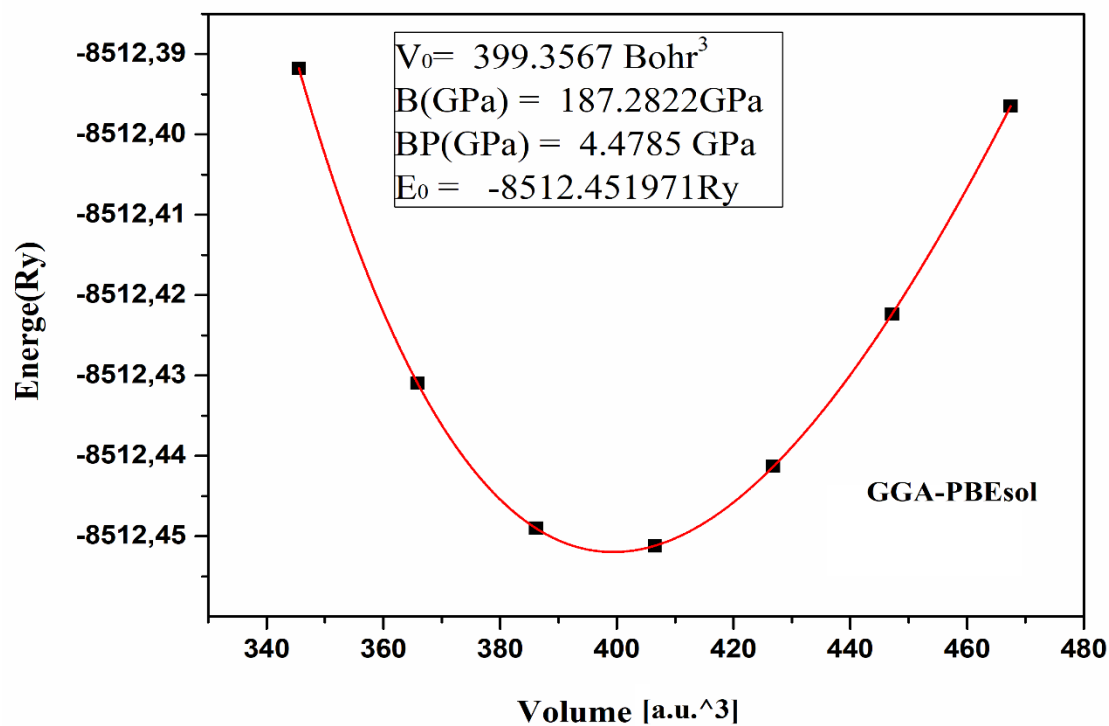


Figure IV.5 : L'énergie totale en fonction du volume calculée par GGA-PBESol pour la pérovskite cubique SrTiO_3

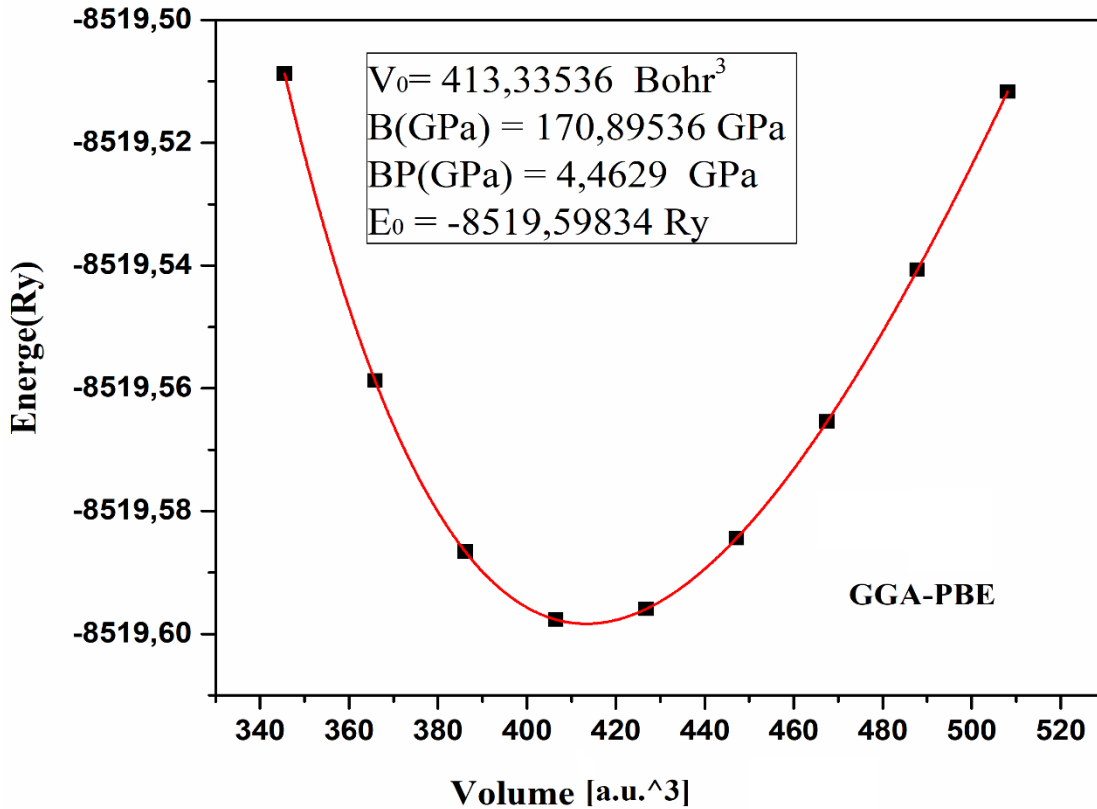


Figure IV.6 : L'énergie totale en fonction du volume calculée par GGA-PBE pour la pérovskite cubique SrTiO_3

D'après les courbes de l'optimisation du volume, on a pu relever les valeurs des paramètres de réseau de la structure cubique et sont regroupé dans le tableau (IV.1) avec d'autres paramètres théoriques et expérimentaux.

Le volume de la cellule unitaire d'une structure cubique est calculé par la relation :

$$V = a^3$$

Ce qui permet de trouver assez facilement le paramètre de maille d'équilibre pour ce composé.

D'après les résultats mentionnée sur le tableau, on peut relever les points suivant :

- ✓ Globalement, la valeur de paramètre de réseau calculer par l'approximation GGA-PPEsol concorde parfaitement avec l'expérience de la référence [5] par contre LDA sous-estime le paramètre et GGA-PPE sur-estime.
- ✓ La valeur de module de compressibilité calculée par l'approximation GGA-PPEsol est très proche de ceux trouvés expérimentalement [7, 8] que celles calculé par LDA

et GGA-PPE, en remarque que LDA sur-estime le paramètre B et GGA-PPE le sous-estime.

- ✓ Nos valeurs de la dérivée du module de compressibilité (B'_0) calculée par les trois approximations LDA, GGA-PPE et GGA-PPEsol sont plus proche est largement supérieure au résultat théorique [9].

Avec la valeur optimisée du paramètre de réseau (a) de notre système cristallin et qui est calculé par l'approximation GGA-PPEsol, on peut alors passer à l'étude des propriétés électronique et thermoélectriques du composé SrTiO₃.

Paramètres	a (Å)	B (GPa)	B'
GGA-PPEsol	3.8969	187.2822	4.4785
GGA-PPE	3.94	171.5485	4.4489
LDA	3.8608	203.9810	4.4638
Autres calculs			
Expérience	3.90 [7, 8]	183 [7, 8]	
LDA	3.70 [10]	173 [10]	
GGA-PPE	3.94 [9]	168.7 [9]	5.37 [9]

Table IV.1 : Paramètres structuraux calculés dans ce travail présenté avec d'autres résultats pour le SrTiO₃.

IV.4 Les propriétés électroniques

IV.4.1 Introduction

L'étude des propriétés électroniques prennent une place très importante parce qu'elles nous permettent d'analyser et de comprendre la nature des liaisons qui se forment entre les différents éléments de ce matériau, ces propriétés incluent la structure de bande et la densité d'états.

IV.4.2 La structure de bande et la densité d'états (DOS).

La structure de bande et la densité d'état du composé SrTiO_3 , étudié dans ce chapitre, a été calculée avec l'approximation GGA-PPEsol en utilisant une grille de $[17 \times 17 \times 17]$ avec 165 point spéciaux, correspondant à 5000 points K dans la première zone de Brillouin.

Pour atteint une valeur du gap plus proche de l'expérience, on a calculé la structure de bande par GGA-PPEsol combinée avec l'approximation modifiée de Becke-Johnson (mBJ) proposé par Tran et Blaha [19], cette dernière approximation (mBJ) a atteint un succès considérable en décrivant les calculs de structure de bande de beaucoup de matériaux.

La figure (IV.8 et 9) représente la structure de bande calculée selon les directions de haute symétrie de la zone de Brillouin associée à la structure cubique (Figure IV.7). D'après ces figures et la figure (IV.10) de la densité d'état partielle (PDOS) et totale (TDOS), on peut faire les remarques suivantes :

- La bande de valence s'étale sur une largeur de 5eV, dans la plage de $[-5 \rightarrow 0]$ cette région est constitué de neuf band provient au chevauchement des états majoritaire O 2p et les états minoritaires Sr 3d et Ti 3d avec une faible contribution des états Sr p et Ti p.
- Le maximum de la bande de valence (BV) se trouve au point M de la première zone de Brillouin.
- Le minimum de la bande de conduction (BC) se trouve au point gamma de la première zone de Brillouin dérivée du métal de transition d de l'atome Sr et Ti.
- Présence d'un gap d'énergie qui sépare les états de valence des états de conduction, ce qui prouve que ce matériau est un semi-conducteur avec un gap indirect entre les points $\Gamma \rightarrow M$, d'une valeur proche de 1.93 eV. Ce résultat est confirmé par la

discontinuité de la distribution de la densité d'états électronique au niveau de Fermi (figure IV.10).

- La valeur du gap de 1.93 eV calculé par GGA-PBEsol sous-estime fortement le gap expérimental de 3.2 eV [11] et inférieur au gap théorique calculé par GGA-PPE [9]. Ce dernier est calculé comme un gap direct selon la direction $\Gamma \mapsto \Gamma$.
- La valeur du gap calculée par l'approximation GGA-PBEsol combinée avec la correction TB-mBJ, égale à 2.86 eV, s'approche bien de celle de l'expérience

De manière générale, le calcul de la structure de bande et la densité d'état total et partiel de SrTiO₃ nous montre qu'il y a une similitude topologique dans la structure de bande et la densité d'état et donc nos calcul est en d'accord avec les travaux théoriques de la référence [9].

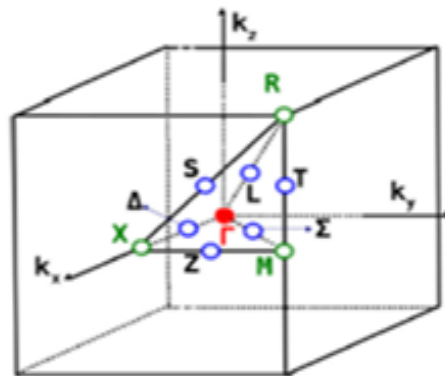


Figure IV.7 : Les points de haute symétrie de la structure cubique.

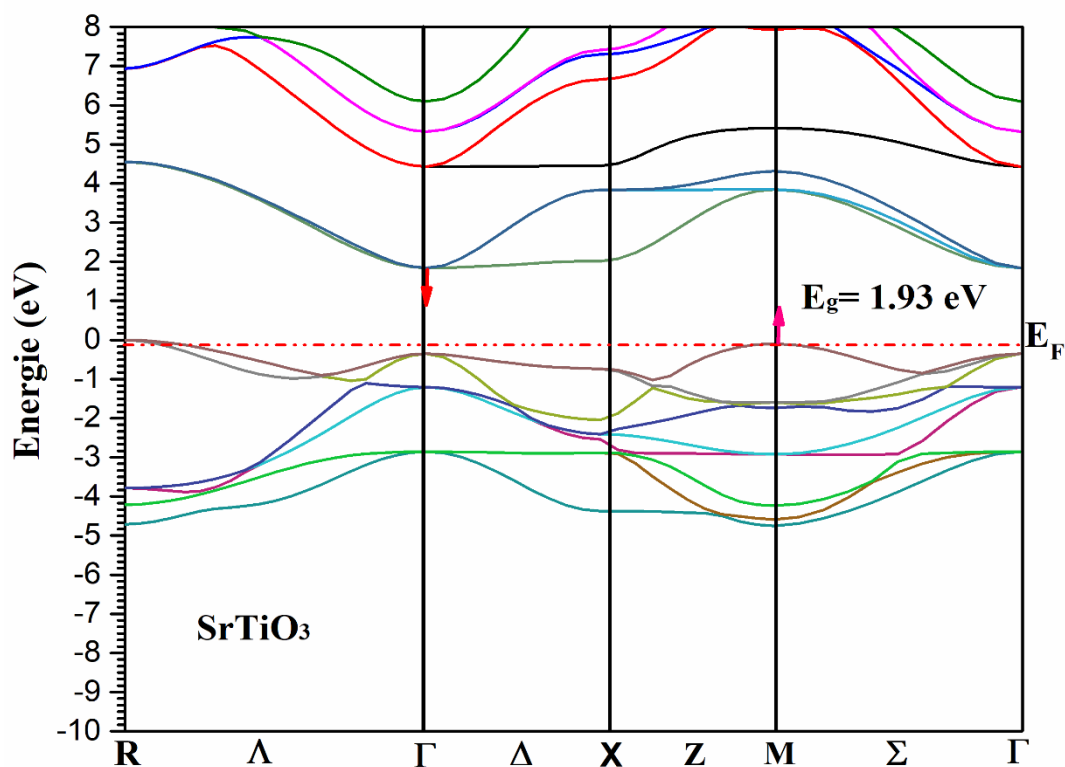


Figure IV.8 : Structure de bandes de la pérovskite cubique SrTiO₃ calculée avec GGA-PBEsol.

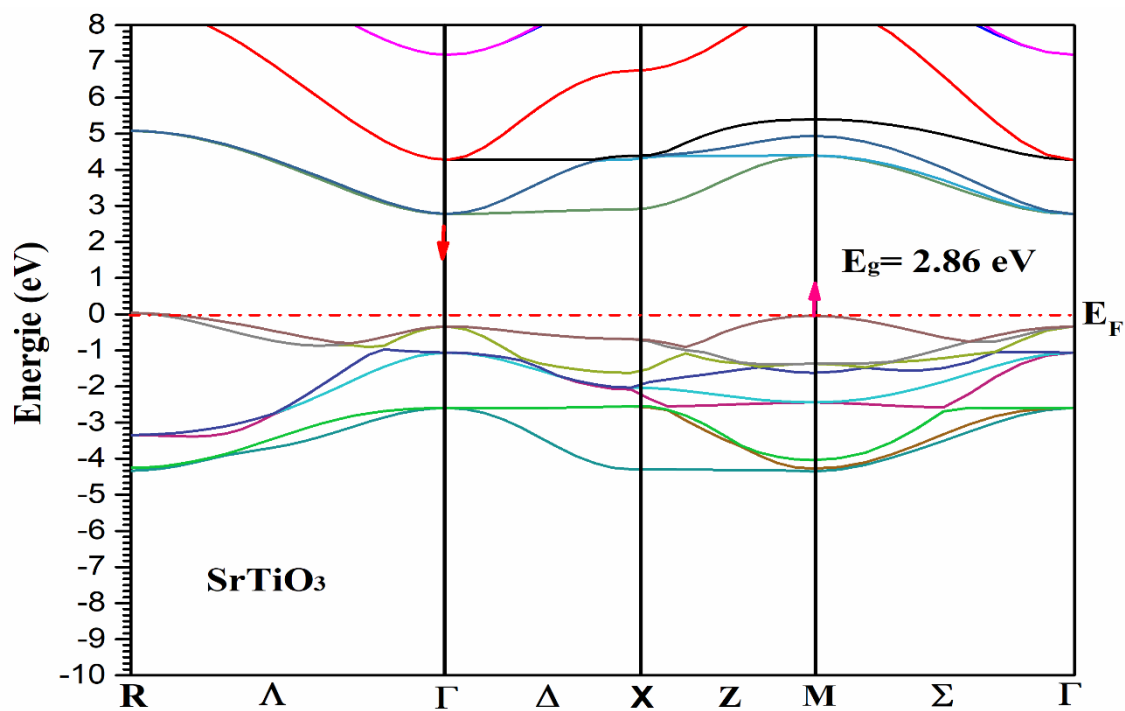


Figure IV.9 : Structure de bandes de la pérovskite cubique SrTiO₃ calculée avec GGA-PBEsol combiné avec TB-mBJ.

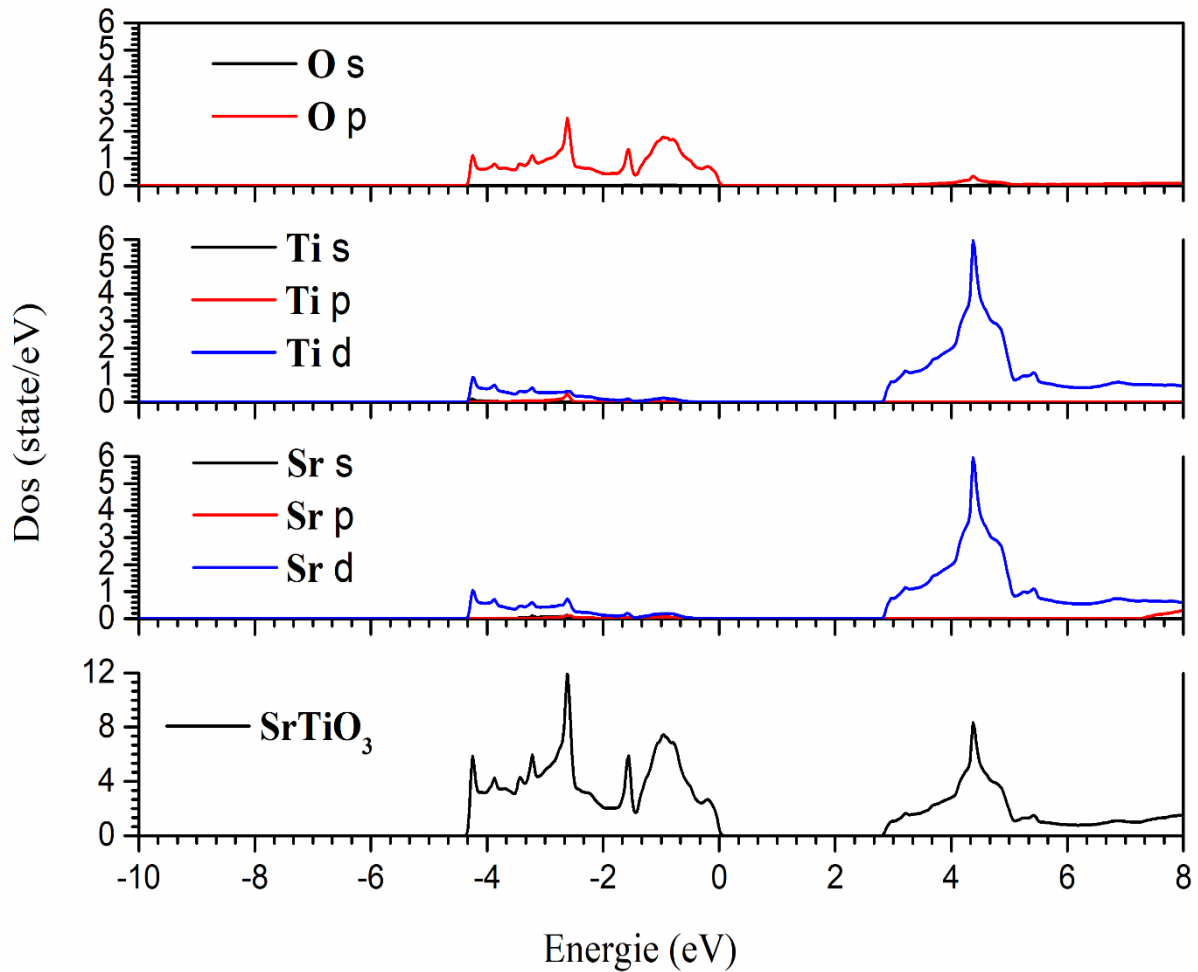


Figure IV.10 : Densités d'état total et partiel (DOS) de la pérovskite cubique SrTiO_3 calculée avec GGA-PBEsol combiné avec TB-mBJ.

IV.3 Les propriétés thermoélectriques

IV.3.1 Introduction

Les matériaux thermoélectriques peuvent convertir la chaleur directement en énergie électrique. Cette propriété est basée sur l'effet Seebeck, dans lequel une différence de température appliquée à un matériau génère une tension électrique. L'inverse est l'effet Peltier, un potentiel électrique crée une différence de température, qui est généralement utilisé pour le refroidissement. Un troisième effet thermoélectrique est l'effet Thomson, qui décrit le transport de chaleur le long d'un conducteur porteur de courant dans lequel existe un gradient de température [12].

En raison de la possibilité d'utiliser directement l'énergie thermique, les matériaux thermoélectriques sont devenus le centre d'intérêt de la recherche et du développement. D'une part, ils peuvent être utilisés pour générer de l'énergie électrique à partir de sources d'énergie primaire ; d'autre part, il est tentant de produire de l'électricité à partir de la chaleur perdue, ce qui permet de conserver les ressources en combustibles fossiles et de réduire en même temps la libération de CO₂.

Le physicien allemand Thomas Johann Seebeck montrait en 1821 [13], que certains matériaux soumis à un gradient de température génèrent des courants électriques. Ce phénomène est exploité dans les matériaux thermoélectriques qui permettent, de transformer l'énergie perdue sous forme de chaleur, comme dans un moteur ou des plaquettes de frein, en courant électrique pour alimenter des équipements électroniques et des capteurs. Pour bien fonctionner, ces matériaux doivent présenter une faible conductivité thermique, pour conserver le gradient de température, et une forte conductivité électrique, afin de transporter les charges électriques.

IV.3.2 L'effet Seebeck

Le dispositif de base fonctionnant comme un réfrigérateur (voir la figure **IV.11**). Lorsque l'un des deux conducteurs ou semi-conducteurs de type p-n est soumis à une différence de température ΔT , les porteurs de charges du côté chaud se déplacent vers le côté froid pour revenir vers un état d'équilibre, ce déplacement induit une différence de potentiel ΔV et permettant de générer un courant de diffusion i dans le circuit extérieur branché aux bornes du thermo-générateur et qui peut être observé par un ampèremètre. Le coefficient Seebeck permet de quantifier le rapport entre le potentiel électrique et le potentiel thermique, il s'exprime en V/K :

$$S = \nabla V / \nabla T, \text{ dans la limite } \nabla T = (T_c - T_f) \rightarrow 0. \quad (3)$$

Un Seebeck positif reflète un type-p de porteurs (trous) tandis qu'un Seebeck négatif reflète un type-n de porteurs (les électrons).

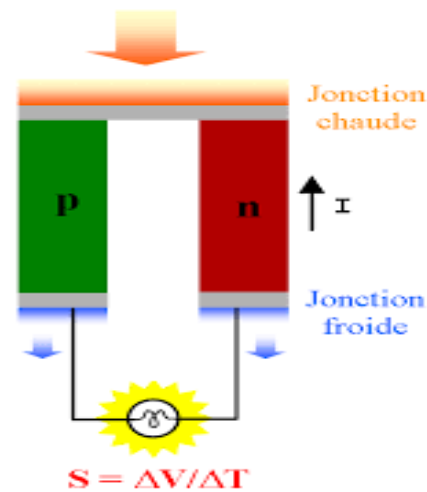


Figure IV.11 : Module thermoélectrique en mode Seebeck.

IV.3.3 Le facteur de mérite

Le facteur de mérite thermoélectrique “ ZT ” décrit l’adéquation des matériaux thermoélectriques et est défini comme suit :

$$ZT = S^2 T / \rho \kappa = S^2 \sigma T / \kappa \quad (4)$$

avec σ : la conductivité électrique [$(\Omega \text{ m s})^{-1}$] ($\sigma = \frac{1}{\rho}$, ρ : la résistivité électrique)

κ : la conductivité thermique [W/m.K.s].

S : coefficient de Seebeck [mV/K] à une température T .

Ce facteur de mérite Z [K^{-1}] est souvent remplacé par le terme sans dimension ZT , qui permet de caractériser l’efficacité du matériau.

Les matériaux thermoélectriques doivent présenter une faible conductivité thermique et une haute conductivité électrique, en plus d’un coefficient de Seebeck aussi élevé que possible. Des matériaux à haute conductivité thermique ne permettent pas de grands gradients de température ; si la conductivité électrique est faible, aucun courant utile ne peut être obtenu.

IV.3.4 La conductivité thermique

La conductivité thermique est une grandeur physique caractérisant le comportement des matériaux lors du transfert thermique par conduction. Elle représente

la quantité de chaleur transférée par unité de surface et par une unité de temps sous un gradient de température de 1 degré par mètre.

Dans le système international d'unités, la conductivité thermique est exprimée en watts par mètre par kelvin, ($\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$) où :

- le watt est l'unité de puissance
- le mètre est l'unité de longueur (épaisseur/surface, $\text{m}^{-1} = \text{m}/\text{m}^2$)
- le kelvin est l'unité de température

La conductivité dépend principalement de :

- La nature du matériau,
 - la température.
- D'autres paramètres comme l'humidité, la pression interviennent également.

En général, la conductivité thermique va de pair avec la conductivité électrique. Par exemple, les métaux, bons conducteurs d'électricité sont aussi de bons conducteurs thermiques. Il y a des exceptions, la plus exceptionnelle étant celle du diamant, qui a une conductivité thermique élevée (entre 1000 et 2600 $\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$) alors que sa conductivité électrique est basse.

D'un point de vue atomique, la conductivité thermique est liée à deux types de comportements :

- le mouvement des porteurs de charges, électrons ou trous.
- l'oscillation des atomes autour de leur position d'équilibre.

Mathématiquement, la conductivité thermique κ peut donc s'écrire comme la somme de deux contributions :

$$\kappa = \kappa_e + \kappa_p \quad (5)$$

où

- κ_e est la contribution des porteurs de charge (électrons ou trous)
- κ_p est la contribution des vibrations des atomes (phonons)

La contribution des porteurs de charge est liée à la conductivité électrique σ du matériau par la relation de Wiedemann-Franz :

$$\kappa_e = LT\sigma \quad (6)$$

Où L est appelé « Facteur de Lorentz ». Ce nombre L dépend des processus de diffusion des porteurs de charge ainsi que de la position du niveau de Fermi.

IV.3.5 Résultats et discussions

Nous présentons l'étude théorique des propriétés thermoélectriques des matériaux étudiés en utilisant la théorie de transport de Boltzmann sous l'approximation de constante de temps de relaxation (RTA) [14, 15, 16] pour des porteurs de charges mis en application dans le code de BoltzTrap [17] et Wien2K. L'énergie d'échange et de corrélation a été traitée par l'approximation de gradient généralisé (GGA-PBEsol) [4]. Les calculs sont exécutés, on utilisant une grille de (43×43×43) avec 120 k-points spéciaux correspond à 80000 k-points dans la première zone de Brillouin. Les graphes du coefficient de Seebeck (S), le facteur de mérite (ZT), la conductivité électrique (σ/τ) et la conductivité thermique (κ_e/τ) en fonction du potentiel chimique (μ eV), sous les températures 300, 600 et 800 K, sont tracé et montrés sur les figures de **IV.12** à **IV.15**.

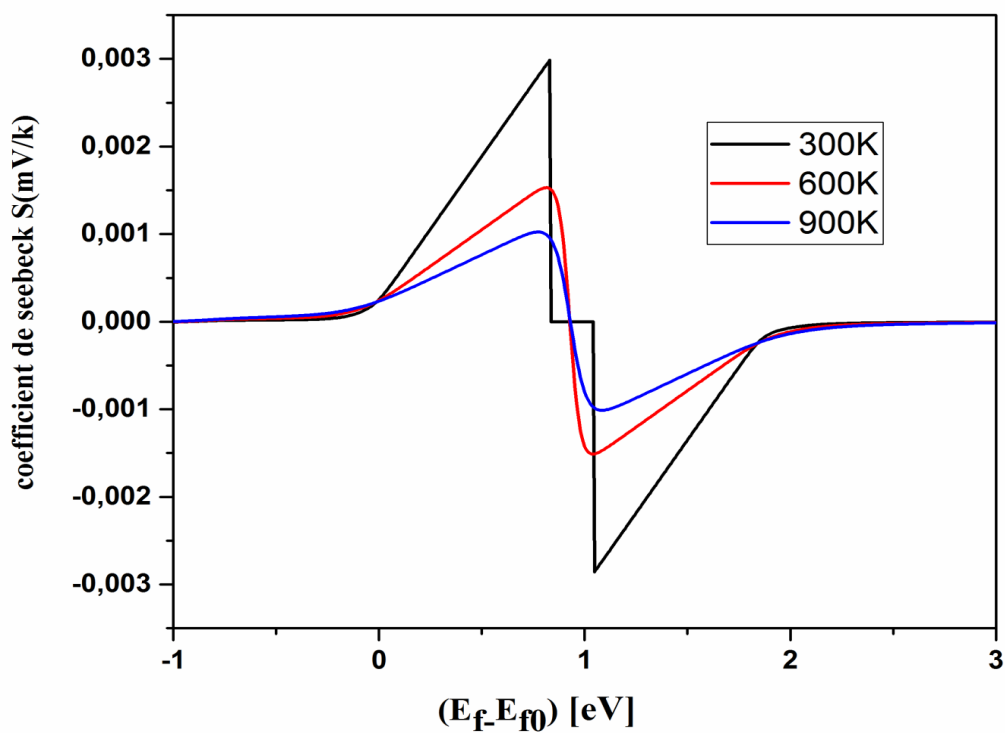


Figure IV.12 : Le coefficient de Seebeck (S) en fonctions du potentiel chimique pour différentes températures de la pérovskite cubique SrTiO_3 .

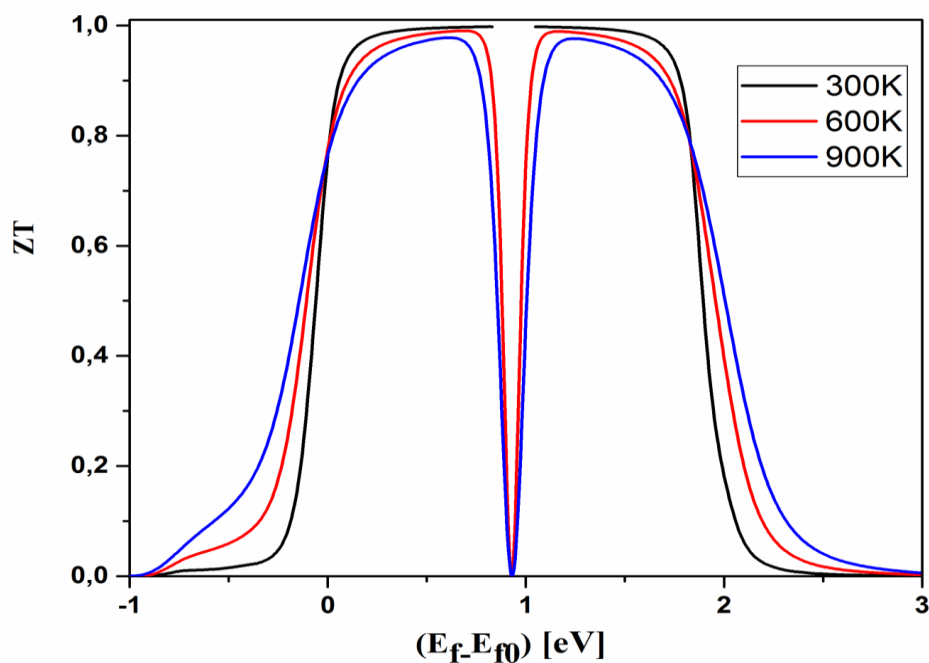


Figure IV.13 : Le facteur de mérite (ZT) en fonctions du potentiel chimique pour différentes températures de la pérovskite cubique SrTiO_3 .

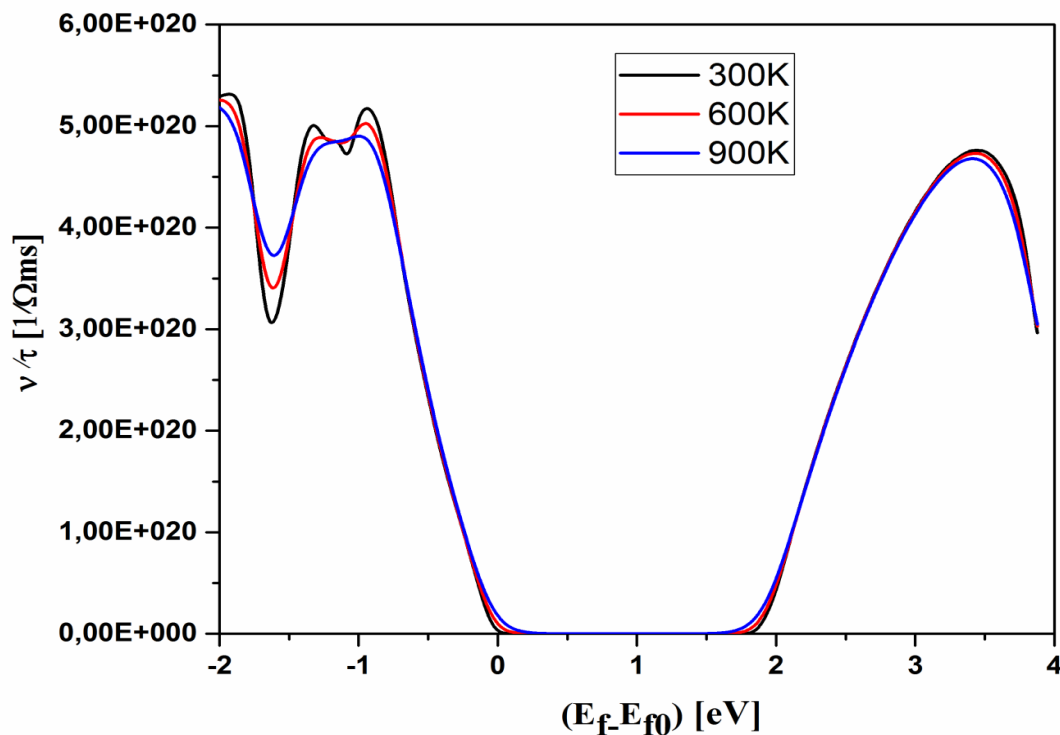


Figure IV.14 : La conductivité électronique (σ/τ) en fonctions du potentiel chimique pour différentes températures de la pérovskite cubique SrTiO_3 .

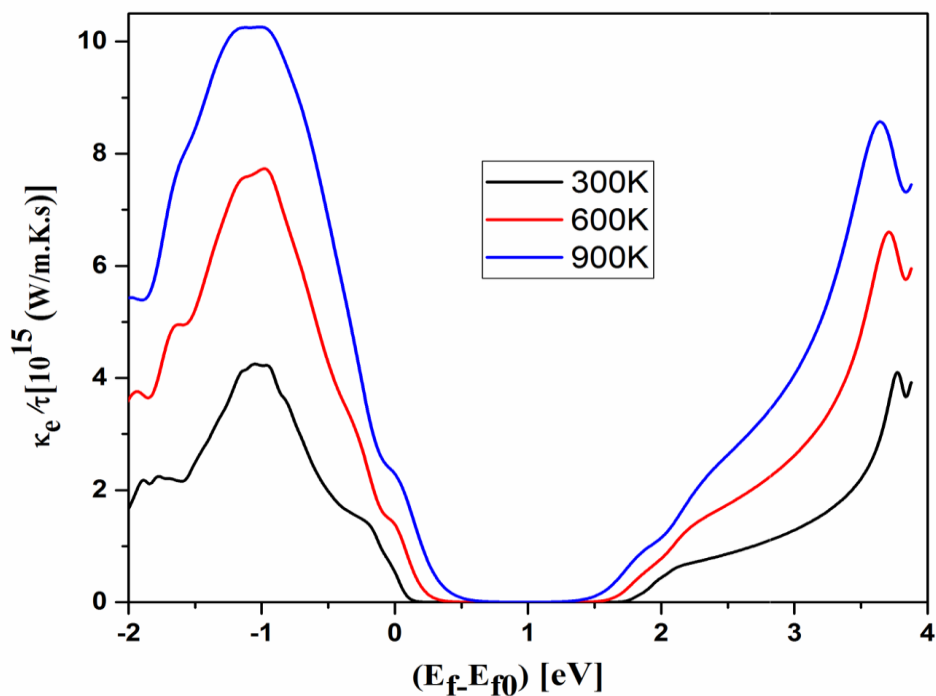


Figure IV.15 : La conductivité thermique (κ_e/τ) en fonctions du potentiel chimique pour différentes températures de la pérovskite cubique SrTiO_3 .

D'après les schémas présentés dans les figures **IV.12** à **IV.15**, on peut faire les remarques suivantes :

- Le coefficient de Seebeck présente deux pics opposés pour chaque température, les valeurs positives et négatives de ces deux pics correspondent aux dopages de type-p (porteurs trous) et de type-n (porteurs électrons) du système, respectivement (**Fig.IV.12**).
- Les valeurs des deux pics du coefficient de Seebeck diminuent avec l'augmentation de température et avoir le maximum à la température ambiante (300 K) avec une valeur à environ 0.00313 mV/K et -0.00284 mV/K pour le dopage de type-p et le dopage de type-n, respectivement. Donc d'après les valeurs de S_{\max} on observe que ce composé est un matériau thermoélectrique de type-p.
- Selon la figure **IV.13**, on voit que pendant la variation du potentiel chimique le facteur de mérite ZT augmente brusquement jusqu'à atteindre la valeur maximale correspond à l'unité. Ce résultat est très promoteurs vis-à-vis de tous les autres matériaux thermoélectriques.
- Dans l'intervalle de [0 - 2eV], on peut dire que ce composé à une faible valeur de conductivité thermique ce qui a permis d'avoir un facteur de mérite élevé (ZT étant inversement proportionnel à κ).
- D'après la figure **IV.14** on peut observer que l'allure de la conductivité électrique sur tau (τ étant le temps de relaxation des porteurs, généralement il est de l'ordre de 10^{-14} s) est presque identique pour les températures 300, 600 et 800 K. À température ambiante, elle atteint la valeur $5.336 \cdot 10^{20} (\Omega \text{ m s})^{-1}$ pour le dopage de type-p et $4.776 \cdot 10^{20} (\Omega \text{ m s})^{-1}$ pour le dopage de type-n.

Paramètres	$(E_f - E_{f0})$ [eV]	Valeur
S_{\max} { type p	0.833	0.00302
{ type n	1.047	-0.00284
σ/τ { type p	-1.833	5.336
{ type n	3.446	4.776
κ_e/τ { type p	[0, 2]	
{ type n		
ZT	[0, 2]	1.00

Table IV.2 : Le coefficient de Seebeck (S , en mV/K), la conductivité électronique (σ/τ , en 10^{20} ($\Omega \text{ m s}^{-1}$)), thermique (κ/τ , en 10^{15} (W/m.K.s)) et en fonction du potentiel chimique de la pérovskite cubique SrTiO_3 à la température ambiante (300k).

Références bibliographiques :

- [1] P. Hohenberg and W. Kohn, *Phys. Rev. B* 136, 864 (1964).
- [2] P. Blaha, K. Schwarz, G.K.H. Madsen, D. Kvasnicka, and J. Luitz, WIEN2k, An Augmented Plane Wave plus Local Orbitals Program for Calculating Crystal properties, (Karlheinz Schwarz, Techn. Universitat Vienna, Austria), ISBN 3-9501031-1-2. (2001).
- [3] J.P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.* 77, 3865 (1996).
- [4] J. P. Perdew, A. Ruzsinszky, G.I. Csonka, O.A. Vydrov, G.E. Scuseria, L.A. Constantin, X. Zhou, K. Burke, *Phys. Rev. Lett.* 100, 136406 (2008).
- [5] J. P. Perdew, Y. Wang, *Phys. Rev. B* 45, 13244 (1992).
- [6] F. Birch, *Phys. Rev.* 71, 809–824 (1947).
- [7] F. W. Lytle, “X-Ray Diffractometry of Low-Temperature Phase Transformations in Strontium Titanate,” *Journal of Applied Physics*, Vol. 35, No. 7, 1964, pp. 2212-2215. [doi:10.1063/1.1702820](https://doi.org/10.1063/1.1702820)
- [8] R. W. G. Wyckoff, “Crystal Structures,” 2nd Edition, Vol. 2, Chemical Catalog Company Incorporated, New York, 1964.
- [9] Hamdollah Salehi, *Journal of Modern Physics*, 2011, 2, 934-943
- [10] R. D. King-Smith and D. Vanderbilt, “First-Principles Investigation of Ferroelectricity in Perovskite Compounds,” *Physical Review B*, Vol. 49, No. 9, 1994, pp. 5828-5844. [doi:10.1103/PhysRevB.49.5828](https://doi.org/10.1103/PhysRevB.49.5828)
- [11] P. G. Perkins and D. M. Winter, “Calculation of Band Structures and Electronic Properties from Models of SrTiO₃,” *Journal of Physics C: Solid State Physics*, Vol. 16, No. 18, 1983, pp. 3481-3492. [doi:10.1088/0022-3719/16/18/018](https://doi.org/10.1088/0022-3719/16/18/018)
- [12] *Thermoelectric Handbook*, Ed. Rowe DM - Chemical Rubber Company, Boca Raton (Floride) 1995.
- [13] Seebeck. T, Evidence of Thermal Current of the Combination Ti-Cu by its Action on Magnetic Needle. Royal Academy of Science, Berlin (1822-1823), p. 265 (1823).
- [14] H. Gzyl, *J. Stat. Phys.* 29 617 (1982).
- [16] G.K.H. Madsen, *J. Am. Chem. Soc.* 128 12140 (2006).
- [17] G.K.H. Madsen, D.J. Singh, *Computer. Physics. Communications.* 175 67 (2006).
- [18] K. A. Muller, *et al.* “Indication for a Novel Phase in the Quantum Paraelectric Regime of SrTiO₃,” *Zeitschrift für Physik B*, Vol. 48, 1991, pp. 277-283.
- [19] F. Tran and P. Blaha, *Phys. Rev. Lett.* 102, 226401 (2009).

Conclusion générale

Conclusions

AU cours de cette mémoire, nous nous sommes intéressés à la famille des matériaux pérovskites, nous avons calculé les propriétés structurales, électroniques et les propriétés du transport à l'aide des calculs en théorie de la fonctionnelle de la densité et la méthode des ondes planes linéarisées à potentiel complet (FP-LAPW). Les calculs ont été simulés à l'aide du code wien2K. D'après ce qu'on a trouvé comme résultats, nous pouvons tirer certaines conclusions :

- L'approximation GGA-PBEsol donne de bon résultat qui s'accorde bien avec l'expérience, tandis que l'approximation LDA sous-estime le paramètre (a) et GGA-PBE le surestime.
- Ce composé, SrTiO_3 , est un semi-conducteur avec un gap indirect ($M - \Gamma$).
- L'emploi de la correction du gap par la méthode TB-mBJ a fourni une meilleure description du gap avec une valeur de 2.857 eV.
- Le matériau SrTiO_3 est de type-p et possède une bonne valeur de coefficient de Seebeck, donc il est performant pour les propriétés du transport avec un facteur de mérite égale à l'unité à température ambiante.

" دراسة الخصائص الهيكلية والإلكترونية والكهربائية الحرارية للبيروفسكات المكعبة ABO_3 "

الملخص:

تم إجراء العمليات الحسابية للمبادئ الأولى باستخدام طريقة FP-LAPW، التي يتم تنفيذها في كود WIEN2k بناءً على DFT. تم تطبيق الطريقة لدراسة الخصائص الهيكلية والإلكترونية والكهربائية الحرارية للبيروفسكات ذات البنية المكعبة. يتم حساب أمثلية معلمات الشبكة ووحدة الانضغاط B ومشتقاتها B من خلال تقريب التدرج المعمم لكل من ((96) Perdiew Burke-Ernzerhof) و ((GGA-) (2008) PBEsol) وتقريب الكثافة من تدور المحلية (LDA). يُظهر تحليل هياكل النطاق وكثافة الدولة أن $SrTiO_3$ لها فجوة غير مباشرة $M-\Gamma$ وهي أشباه موصلات، وتخلص دراسة خصائص النقل إلى أن أشباه الموصلات تظهر سلوكًا يساهم في خصائص النقل. كلمات مفتاحية: Wien2k، البيروفسكات، هيكل النطاق، خصائص النقل.

« Calculs des propriétés structurales, électroniques et thermoélectriques de la pérovskite cubique ABO_3 »

Résumé :

Les calculs du premier principe sont effectués avec la méthode FP-LAPW, mis en œuvre dans le code WIEN2k basé sur la DFT. La méthode a été appliquée pour étudier les propriétés structurales, électroniques et thermoélectriques de la pérovskite $SrTiO_3$ à la structure cubique. L'optimisation de paramètre de réseaux, le module de compressibilité B et son dérivé B' sont calculés par les trois approximations GGA-PBE de Perdiew Burke-Ernzerhof (96), GGA-PBEsol (2008), et l'approximation de la densité de spin local (LDA). L'analyse de la structure de bande et de densité d'état montre que ce matériau est un semi-conducteur, présente un gap indirect $M-\Gamma$. L'étude des propriétés du transport conclue que ce semi-conducteur montre un comportement qui contribue aux propriétés de transport.

Mots clés : Wien2k, Pérovskite, Structure de bande, Propriétés du transport.

« Study of the structural, electronic and thermoelectric properties of the cubic perovskite $SrTiO_3$ »

Abstract:

First principles calculations are performed using the FP-LAPW method, implemented in the WIEN2k code based on the DFT. The method was applied to study the structural, electronic and thermoelectric properties of the perovskite with the cubic structure. The lattice parameter optimization, the compressibility modulus B and its derivative B' are computed by the generalized gradient approximation of Perdiew Burke-Ernzerhof (96), PBEso-GGA (2008), and the density approximation of local spin (LDA). Band structures and state density analysis show that $SrTiO_3$ is semiconductor with indirect gap $M-\Gamma$. The study of transport properties concluded that this semiconductor exhibit behavior that contributes to transport properties.

Key words: Wien2k, perovskite, Band structure, transport properties.