**Résumé**

Dans ce travail, nous avons calculé les propriétés structurales et élastiques de pérovskite cubique LaTiO3 en utilisant la théorie de la fonctionnelle de la densité (Density Functional Theory ou simplement DFT) et la méthode des ondes planes linéairement augmentées (LAPW), en traitant l’énergie d’échange et de corrélation par l’approximation de densité locale (LDA) et par l’approximation du gradient généralisé (Generalized Gradient Approximation ou simplement GGA). Nos résultats trouvés concernant les propriétés structurales, élastiques et électroniques sont en bon accord avec ceux qui sont obtenus théoriquement.

**Mots clé** : DFT, pérovskites ABO3, PP, énergie de gap.

**Abstract**

In this work, we have calculated structural and elastic properties of cubic perovskites LaTiO3 using the density functional theory (DFT) and linearized augmented plane waves methods (LAPW), by studying the exchange and correlation energy by the local density approximation (LDA) and generalized gradient approximation (GGA). The results of our study of structural, elastic and electronic properties are in good agreement with theoritical values ​​available in the literature.

**Key words:** DFT, perovskites ABO3, PP, gap energy.

**ملخص**

في هذا العمل، قمنا بحساب الخصائص البنيوية و الخصائص المرنة للبيروفسكيتات المكعبة LaTiO3 باستخدام النظرية الوظيفية للكثافة (DFT) و طريقة الأمواج السطحية التزايدة خطياً (LAPW)، حيث تم استخدام تقريب الكثافة المحلية (LDA) و تقريب التدرج المعمم (GGA). نتائج دراستنا للخصائص البنيوية و المرنة والالكترونية تتوافق بشكل جيد مع القيم النظرية المتاحة في الدراسات المعروفة في هذا المجال.

**الكلمات المفتاحية:** النظرية الوظيفية للكثافة، بيروفسكيت ABO3، طاقة الحد.

**Remerciements**

Re

TABLE DES MATIERES

Table des matières

[Introduction générale 1](#_Toc514747695)

[Chapitre I. Généralités sur la structure des pérovskites 3](#_Toc514747696)

[I.1. Introduction 3](#_Toc514747697)

[I.2. Description de la structure 4](#_Toc514747698)

[I.3. Facteur de tolérance de Goldschmidt 5](#_Toc514747699)

[I.4. Applications 9](#_Toc514747700)

[I.5. Références 11](#_Toc514747701)

[Chapitre II. Théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) 13](#_Toc514747702)

[II.1. Introduction 13](#_Toc514747704)

[II.2. Equation de Schrödinger et problème à plusieurs corps 14](#_Toc514747705)

[II.2.1. Approximation de Born-Oppenheimer 15](#_Toc514747706)

[II.2.2. Densité électronique 17](#_Toc514747707)

[II.2.3. Modèle de Thomas-Fermi 17](#_Toc514747708)

[II.3. Premier théorème de Hohenberg et Kohn 19](#_Toc514747709)

[II.4. Deuxième théorème de Hohenberg et Kohn 21](#_Toc514747710)

[II.5. Equations de Kohn-Sham 21](#_Toc514747711)

[II.6. Fonctionnelles d’échange-corrélation 24](#_Toc514747712)

[II.6.1. Approximation de la densité locale (LDA) 25](#_Toc514747713)

[II.6.2. Approximation du gradient généralisé (GGA) 26](#_Toc514747714)

[II.6.3. Au-delà de l’approximation du gradient généralisé, l'échelle de Jacob 26](#_Toc514747715)

[II.7. Référence 28](#_Toc514747716)

[Chapitre III. Implémentations pratiques par la méthode des ondes planes 37](#_Toc514747717)

[III.1. Introduction 37](#_Toc514747719)

[III.2. Implémentations pratiques de la DFT 37](#_Toc514747720)

[III.2.1. Panorama des principaux choix d’implémentation 37](#_Toc514747721)

[III.2.2. Théorème de Bloch et bases d’ondes planes 39](#_Toc514747722)

[III.3. La méthode LAPW 41](#_Toc514747723)

[III.3.1. La méthode APW : 41](#_Toc514747724)

[III.3.2. La méthode LAPW : 44](#_Toc514747725)

[III.3.3. La méthode LAPW+LO 46](#_Toc514747726)

[III.4. La méthode APW+lo 47](#_Toc514747727)

[III.5. Le code Wien2k 48](#_Toc514747728)

[III.6. Références 49](#_Toc514747729)

[Chapitre VI. Résultats et discussions 74](#_Toc514747730)

[VI.1. Introduction 74](#_Toc514747734)

[VI.2. Méthode de calcul 74](#_Toc514747735)

[VI.3. Propriétés structurales et élastiques 74](#_Toc514747736)

[VI.4. Propriétés électroniques 77](#_Toc514747737)

[VI.5. Références 83](#_Toc514747738)

[Conclusion générale 85](#_Toc514747739)

Liste des figures

**Chapitre I**

[Fig. I.1. Les deux façons de représenter la structure pérovskite cubique. (a) positions d'atomes avec situé au centre du cube ; (b) polyèdre de coordination octaédrique ; (c) positions d'atomes avec situé au centre du cube ; (d) structure de polyèdre octaédrique ; (e) cavité cuboctaédrique ; cavité octaédrique. 8](#_Toc514747782)

**Chapitre II**

[Fig. II.1. Le processus itératif pour la résolution des équations de Kohn-Sham 24](#_Toc514747791)

**Chapitre III**

[Fig. III.1. Partition de l’espace selon la méthode APW : I : zone « Muffin-Tin », II : zone interstitielle. 42](#_Toc497393768)

**Chapitre IV**

[Fig. IV.1. Variation de l'énergie totale en fonction du volume pour la pérovskite cubique](#_Toc497393768)

[LaTiO3 (LDA). 76](#_Toc497393768)

[Fig. IV.2. Variation de l'énergie totale en fonction du volume pour la pérovskite cubique](#_Toc497393769)

[LaTiO3 (GAA) 76](#_Toc497393769)

[Fig. IV.3. Les points de haute symétrie pour une structure cubique. 78](#_Toc497393768)

[Fig. IV.4. Structure de bandes des pérovskites cubiques (LDA). 79](#_Toc497393768)

[Fig. IV.5. Structure de bandes des pérovskites cubiques (GGA). 79](#_Toc497393768)

[Fig. IV.6. Densités d’états partielles (PDOS) et totales (TDOS) des pérovskites cubiques LaTiO3. 81](#_Toc497393768)

[Fig. IV.7. Projection de structure de bandes et la densité d’états totales. 82](#_Toc497393768)

**Liste des tableaux**

**Chapitre I**

[Tableau I.1. Les cations les plus communs formant les oxydes de structure pérovskite et leurs rayons ioniques. Rayons ioniques pris dans Ref. [7]. 6](#_Toc496723583)

[Tableau I.2. Quelques composés pérovskites et leurs facteurs de tolérance (calculés selon le site [8]). 7](#_Toc496723584)

[Tableau I.3. Quelques applications des matériaux pérovskites. 10](#_Toc496723585)

**Chapitre III**

[Tableau III.1. Les principes de l’implémentation numérique de la théorie de DFT. 38](#_Toc496723820)

**Chapitre IV**

[Tableau IV.1. Propriétés structurales et élastiques des pérovskites cubiques LaTiO3. 77](#_Toc496723895)

INTRODUCTION GENERALE

# Introduction générale

Les oxydes complexes de structure pérovskite ABO3 forment une gamme de composés, qui ont été utilisés dans plusieurs domaines technologiques, et ce depuis la découverte des propriétés ferroélectriques de l’oxyde BaTiO3. A haute température, les pérovskites ont la même structure cubique. Mais à basse température, ils peuvent développer des distorsions structurales, qui peuvent être de type : magnétique, ferroélectrique, piézoélectrique, optique non linéaire, transition métal-isolant et supraconducteur. Chaque distorsion développe des propriétés propres à certaines applications (stockage d’énergie et de données, mémoire non volatile, DRAM, doubleurs de fréquences, sonars, condensateurs,). Les applications technologiques des oxydes pérovskites suscite un grand intérêt pour une meilleure connaissance de leurs propriétés physiques.

Le progrès effréné de l’outil informatique et la conception de nouveaux algorithmes, de plus en plus performants, ont contribué à l’élaboration des techniques permettant la modélisation des matériaux à l’échelle nanométrique. En effet, en appliquant des algorithmes utilisant les lois fondamentales de la mécanique quantique, il est possible de caractériser les propriétés de plusieurs matériaux.

La chimie quantique et la physique de la matière condensée font appel à la théorie de la fonctionnelle de la densité (Density fonctional theory, DFT). Aujourd’hui, cette théorie est la plus utilisée dans les calculs premiers principes (ab-initio). En effet, elle permet d’avoir un éventail d’informations sur l’origine microscopique des propriétés des matériaux. La DFT apporte une nouvelle méthode de calcul quantique, alternative à celle de Hartree-Fock. Le formalisme DFT a comme intérêt principal la modélisation des systèmes physiques de dimensions relativement grandes (molécules de taille importante, cristallites) avec une bonne précision comparée à la méthode Hartree-Fock. Toutefois, ceci nécessite un effort numérique épuisable pour prendre en compte les corrélations électroniques. L’avantage de la DFT est la prise en considération de la corrélation électronique d’une façon directe au sein de son formalisme. Cet aspect est d’une importance aussi particulière pour traiter les oxydes pérovskites considérés dans cette étude. L’élaboration des bases de calcul appropriées au traitement des matériaux présente une avancée considérable sur le plan de l’application de ce modèle théorique à l’étude des oxydes pérovskites. Cette approche numérique permet une exploration plus précise des propriétés des matériaux, dans des conditions extrêmes, et ce en absence de données expérimentales.

Ce travail est subdivisée en quatre chapitres. Le premier chapitre fait le tour des propriétés générales des oxydes pérovskites ABO3. Il présente une vue globale de ces matériaux. Le deuxième chapitre porte sur les bases de la théorie de DFT. Le troisième chapitre est consacré à l’implantation de DFT par la méthode des ondes planes. Le dernier chapitre discute les résultats obtenus concernant les propriétés structurales, élastiques et électroniques des pérovskites.

CHAPITRE I

Généralités sur la structure des pérovskites

# Chapitre I. Généralités sur la structure des pérovskites

## Introduction

La pérovskite est un minéral de titanate de calcium (CaTiO3). Il prête son nom à la classe des composés qui ont le même type de structure cristalline que CaTiO3, connue sous le nom de structure pérovskite. Le minéral a été découvert dans les montagnes de l'Oural en Russie par Gustav Rose en 1839 [22]. Les cristaux naturels ont une dureté de 5,5 à 6 sur l’échelle Mohs et une densité de 4000 à 4300 kg.m-3. Leurs couleurs varient du brun foncé au noir en raison des impuretés ; les cristaux purs sont clairs, leur indice de réfraction est d'environ 2,38. La structure cristalline de ce composé, initialement considérée comme cubique, s’est révélée par la suite orthorhombique.

La pérovskite a donné son nom à une famille de composés appelés pérovskites, qui ont une formule générale proche de ABO3. À l'heure actuelle, on connaît plusieurs centaines de composés qui adoptent la structure de la pérovskite. En fait, la pérovskite de structure (Fe, MgSiO3 (bridgmanite), est la plus abondante à l'intérieur de la Terre. Cette phase solide se forme à des profondeurs de 660 à 2900 km mais n'est stable qu’à des températures et à des pressions élevées.

Les pérovskites sont des composés ioniques simples, où A est habituellement un grand cation, B est généralement un cation de taille moyenne et O est un anion. Naturellement, la structure ionique globale doit être électriquement neutre. Si les charges sur les ions sont désignées par , et , alors, on a :

|  |  |
| --- | --- |
|  |  |

Les combinaisons fréquemment rencontrées (mais pas exclusives) sont :

; par exemple, NaNbO3;

; par exemple, CaTiO3;

; par exemple, LaAlO3;

L'importance des pérovskites est apparue avec la découverte des propriétés diélectriques et ferroélectriques du titanate de baryum, BaTiO3, dans les années 40. Ce matériau a été utilisé rapidement dans l'électronique sous forme de condensateurs et de transducteurs. Au cours des décennies qui ont suivi, des tentatives d'améliorer les propriétés de BaTiO3 ont conduit à la synthèse de plusieurs phases de pérovskite. Rapidement, il s’est avéré que ces matériaux (ABO3) possédaient des propriétés physiques et chimiques très utiles et beaucoup plus importantes que celles du BaTiO3.

## Description de la structure

La structure pérovskite idéale est cubique de formule chimique ABO3, comme le montre la figure I.1 :

* L’atome , un cation de grand rayon, avec une valence nominale variant entre +1 et +3, est un élément à caractère ionique (gros ion alcalin, ion alcalinoterreux ou ion de terre rare).
* L’atome B, un cation de rayon plus faible, avec une valence nominale variant entre +3 et +5, est un élément de transition à caractère plus covalent.
* L’atome de l’oxygène , un anion .

La pérovskite idéale ABO3 est décrite dans le groupe d’espace (groupe spatial n° 221 dans les tables cristallographiques internationales). Il existe deux manières de représenter la structure pérovskite ABO3 qui dépendent de l’origine de la maille et des positions des ions. Le cation A se trouve au milieu de huit octaèdres d’oxygènes, appelé « cavité cuboctaédrique », avec douze oxygènes comme premiers voisins, et l’atome B a comme premiers voisins six oxygènes qui forment un octaèdre autour de lui, appelé « cavité octaèdrique BO6».

Les positions des atomes pour la première représentation (Fig I.1 (a,b,d)) sont données par la configuration suivante [21] :

* L’atome de cation A est situé sur les sommets des cubes (0.0,0.0,0.0) ;
* L’atome de cation B est situé sur les centres des cubes (0.5,0.5,0.5). ;
* L’atome de l’anion O est situé sur les centres des faces des cubes (0.5,0.5,0.0).

Par contre, les positions des atomes pour la deuxième représentation (Fig I.1 (c,e)) sont données par la configuration suivante :

* L’atome de cation B est situé sur les sommets des cubes (0.0,0.0,0.0);
* L’atome de cation A est situé dans les centres des cubes (0.5,0.5,0.5) ;
* L’atome de l’anion O est situé dans le milieu des côtes des cubes (0.5,0.0,0.0).

Lorsque la température varie, les transitions de phase des pérovskites sont bien connues. On peut citer le cas de titanate de baryum BaTiO3 qui est cubique à haute température et qui devient quadratique puis orthorhombique et enfin rhomboédrique lorsque la température diminue [1].

## Facteur de tolérance de Goldschmidt

La structure pérovskite ABO3 est assez flexible, de telle sorte qu’elle se prête à une large gamme d’applications, selon le choix des positions des atomes A et B. La relation entre les longueurs A-O et B-O est d’un rôle très important dans la détermination des propriétés élastiques du matériau. La structure cubique idéale se caractérise par une distance de entre les ions B et O ( est le paramètre de la maille), tandis que la distance entre les ions A et O est , ce qui donne la relation entre les rayons de A et de B : . Or, pour les composés pérovskites ABO3, cette égalité n’est pas toujours respectée. En 1926, [Victor Moritz Goldschmidt](https://en.wikipedia.org/wiki/Victor_Goldschmidt) [2] a proposé une idée sur la mesure de la stabilité structurale des pérovskites en fonction des distances interatomiques et par un facteur (dite par la suite facteur de tolérance) [21].

|  |  |
| --- | --- |
|  |  |

Les structures pérovskites dépendent du facteur . Ainsi, si le facteur est proche de 1, les contraintes sont faibles et la symétrie est cubique. Pour , la liaison A-O est allongée et la symétrie est rhomboédrique, alors que pour , la liaison A-O est retractée et la structure est plutôt tétragonale ou orthorhombique.

Si , la structure pérovskite 3D est instable et on obtient alors des phases en couches de type LiNbO3. Le relâchement des contraintes induit des distorsions du réseau, notamment des rotations des octaèdres BO6, que l’on désignera par le mot anglais *tilting*. Afin de minimiser les contraintes, les octaèdres BO6 tournent autour des axes cristallographiques de plus haute symétrie. Glazer [3,4] a réalisé une étude détaillée de la structure de quelques composés pérovskites, une autre étude structurale de ces composés a été menée par Woodward [5,6]. Les travaux de ces auteurs ont notamment permis de caractériser et classifier les directions des *tiltings* possibles selon une nomenclature qui prend en considération le nombre d’axes de rotation des octaèdres. Deux modes de brisure de symétrie sont à signaler : le premier est induit par une modification des directions du *tilting* des octaèdres BO6, le deuxième est dû à un déplacement des cations [22].

Une liste d’ions qui forment la plupart des pérovskites avec leurs rayons ioniques est donnée dans le Tableau I.1. Le Tableau I.2 présente quelques pérovskites et leurs facteurs de tolérance.

Tableau I.1. Les atomes les plus fréquents et leurs rayons ioniques qui forment la structure pérovskite [9,21].

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| Site du cation A | Rayon ionique (Å) pour [7] | Site du cation B | Rayon ionique (Å) pour [8] |
| Bi3+ | 1.11 | Ti4+ | 0.605 |
| Na+ | 1.32 | Nb5+ | 0.64 |
| Ca2+ | 1.35 | Fe3+ | 0.645 |
| Sr2+ | 1.44 | Ta5+ | 0.68 |
| Pb2+ | 1.49 | Zr4+ | 0.72 |
| Ba2+ | 1.60 | Sc3+ | 0.73 |
| K+ | 1.60 | Pb4+ | 0.775 |

Tableau I.2. Le facteur de tolérance de quelques oxydes pérovskites [10,21]





Fig. I.1. Les deux façons de représenter la structure pérovskite cubique. (a) positions d'atomes avec situé au centre du cube ; (b) polyèdre de coordination octaédrique ; (c) positions d'atomes avec situé au centre du cube ; (d) structure de polyèdre octaédrique ; (e) cavité cuboctaédrique ; cavité octaédrique.

## Applications

Les pérovskites ont une grande application dans le domaine de la microélectronique, en effet, ces composés présentent un coefficient piézoélectrique élevé et une bonne permittivité diélectrique [11-13], ils se caractérisent aussi par leur semi-conductivité [16], leur ferroélectricité [14,15], leur thermoélectricité [18] et leur activité catalytique [17].

Ces propriétés trouvent une large gamme d’applications technologiques dont, les sondes à oxygène à haute températures, les guides d’ondes optiques, les mémoires à accès sélectives dynamiques, les dispositifs d'onde acoustique de surface, les doubleurs de fréquence [19,20].

Dans le domaine de l’optoélectronique, les pérovskites sont utilisées en tant que diélectriques. Le Tableau I.3 donne quelques applications technologiques de ces composés.

Tableau I.3. Les applications connues pour les oxydes pérovskites [21].



## Références

[1] G. Burns and A. M. Glazer, *Space groups for solid state scientists*, Academic Press, New

York (1978).

[2] V. M. Goldschmidt, Die Naturwissenschaften 21, 477-485 (1926).

[3] A. M. Glazer, Acta Cryst. B 28, 3384 (1972).

[4] A. M. Glazer, Acta Cryst. A 31, 756 (1975).

[5] P. Woodward, Acta Cryst. B 53, 32 (1997).

[6] P. Woodward, Acta Cryst. B 53, 44 (1997).

[7] W. Cochran, Adv. Phys. 9, 387 (1960).

[8] D. M. Smyth, Annu. Rev. Mater. Sci. 15, 329 (1985).

[9] R. D. Shannon and C. T. Prewitt, Acta Cryst. B 25, 925 (1969).

[10] <http://www.me.utexas.edu/~benedekgroup/ToleranceFactorCalculator/#home>

[11] R. E. Eitel, C. A. Randall, T. R. Shrout, P. W. Rehrig, W. Hackenberger and S.-E. Park, Jpn, J. Appl. Phys., Part 1 40, 5999 (2001).

[12] S. J. Zhang, R. Xia, C. A. Randall, T. R. Shrout, R. R. Duan, and R. F. Speyer, J. Mater. Res. 20, 2067 (2005).

[13] S. J. Zhang, R. Xia, C. A. Randall, T. R. Shrout, R. R. Duan, and R. F. Speyer,

J. Mater. Res. 20, 2067 (2005).

[14] J. G. Bednorz and K. A. Muller, Phys. Rev. Lett. 52, 2289 (1984).

[15] C. B. Samantaray, H. Sim, and H. Hwang, Physica B 351, 158 (2004).

[16] H. P. R. Frederikse, W. R. Thurber, and W. R. Hosler, Phys. Rev. 134, A442 (1964).

[17] C. S. Koonce, M. L. Cohen, J. F. Schooley, W. R. Hosler, and E. R. Pfeiffer, Phys. Rev.

163, 380 (1967).

[18] V. E. Henrich, Rep. Prog. Phys. 48, 1481 (1985).

[19] V. E. Henrichand and P. A. Cox, *The Surface Science of Metals Oxides*, Cambridge

University Press, New York (1994).

[20] E. Mete, R. Shaltaf, and S. Ellialtioglu, Phys. Rev. B 68, 035119 (2003).

[21] AMISI Safari, *Étude ab-initio d’oxydes antiferroélectriques de structure Pérovskite*, Thèse de doctorat, Université de Liège (2013).

[22] BOUDALI Abdelkader*, Etude des propriétés structurales, élastiques, électroniques et optiques des pérovskites cubiques LaAlO3 et XTiO3 (X = Ca, Sr, Bb)*,Thèse de doctorat, Université d’Oran (2011).

CHAPITRE II

Théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)

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



## Introduction

Depuis les années 1960, les sciences physiques faisaient appel au calcul numérique, actuellement, il permet d’explorer les propriétés structurales et électriques de la matière sans une connaissance expérimentale préalable des matériaux étudiés. Aujourd’hui, la théorie de la fonctionnelle de la densité ou DFT (Density Functional Theory) et la théorie de la fonctionnelle de la densité dépendant du temps ou TDDFT (Time-Dependent Density Functional Theory) sont considérées comme des méthodes les plus utilisées dans les calculs des propriétés structurales, élastiques, électriques, optiques et thermodynamiques de la matière, aussi bien en chimie quantique qu’en physique de la matière condensée. En 1927, Thomas [1] et Fermi [2] ont mené des travaux dont le but d’introduire la densité électronique dans l’étude des propriétés physique des matériaux. Néanmoins, le formalisme actuel sur lequel repose la méthode DFT n’est apparu qu’au milieu des années 1960, suite aux travaux de Hohenberg, Kohn et Sham [3].

Le but essentiel de la théorie de la fonctionnelle de la densité est de déterminer la fonction d’onde multiélectronique et l’énergie d’un système quantique, en résolvant l'équation de Schrödinger numériquement sans connaître les valeurs expérimentales. L'idée principale de la théorie de DFT est de remplacer la fonction d'onde multi-électron qui dépend de 3N variables (N est le nombre total de particules dans le système) par la densité électronique qui dépend de trois coordonnées spatiales ou la limite de six coordonnées si on considérer les deux valeurs possibles des spins (up et down) pour décrire le système dans l'état magnétique ; c'est-à-dire, traiter facilement la fonction d'onde à la fois conceptuellement et mathématiquement.

La théorie de DFT a été développée pour la première fois dans le contexte de l'approximation de Born-Oppenheimer et la théorie quantique non-relativiste (équation de Schrödinger stationnaire ou indépendante du temps). Notons que cette théorie a été développée pour étudier le système quantique dépendante du temps (TDDFT) et par la suite au système relativiste. Les théories DFT et TDDFT sont également utilisées pour étudier l’état thermodynamique des fluides classique et quantique [27].

Ce chapitre constitue une introduction aux principes généraux de théorie de la Fonctionnelle de la Densité. Il permet tout d’abord d’indiquer les fondements théoriques (théorème de Hohenberg-Kohn et les équations de Kohn-Sham). Par ailleurs, cette présentation donnera un aperçu des diverses approximations fondamentales (approximation de Born et Oppenheimer, les fonctionnelles d’échange-corrélation) et implémentation numérique que l’on doit sélectionner en vue de son utilisation d’un point de vue pratique, en particulier pour l’étude des réseaux cristallins.

## Equation de Schrödinger et problème à plusieurs corps

En mécanique quantique, l’équation de Schrödinger [4] d’écrit l’état d’un système solide ou moléculaire de électrons en présence de noyaux interagissent entre eux. Dans le cas indépendant du temps, l’énergie et la fonction d’onde multiélectronique sont déterminés par l’équation :

|  |  |
| --- | --- |
|  |  |

Avec

–  : L’opérateur hamiltonien non-relativiste total à plusieurs corps ;

– : L’énergie du système ;

–  : La fonction d’onde multiélectronique indépendante du temps des coordonnées électroniques et nucléaires ;

– : Les coordonnées des électrons et/ou de leurs spins, et les coordonnées des noyaux.

L’Hamiltonien de système s’écrit sous la forme suivante :

|  |  |
| --- | --- |
|  |  |

Les termes apparaissant dans l’hamiltonien prennent la forme suivante :

|  |  |
| --- | --- |
|  |  |
|  |  |
|  |  |
|  |  |
|  |  |

Où et sont les opérateurs respectivement de l’énergie cinétique et de l’énergie potentielle des noyaux ; et sont les opérateurs d’énergie cinétique et de l’énergie potentielle des électrons et est l’opérateur de l’énergie d’interaction entre les électrons et les noyaux. , , , et représentent respectivement le nombre atomique de l’atome , la masse de l’atome , la masse de l’électron et le module de la charge de l’électron. Les opérateurs nabla , représentent respectivement la dérivée partielle par rapport aux coordonnées cartésiennes de noyau et de l’électron .

On peut trouver les propriétés physiques d’un système quantique, en résolvant l’équation de Schrödinger. Cependant, le potentiel qui affecte chaque électron est imposé par les autres électrons du système. En effet, une mole de solide contient un très grand nombre d’électrons (de l’ordre de ) qui interagissent dans les champs, électrique et magnétique produits par ions qui sont également en interaction entre eux. Donc, la résolution de l’équation de Schrödinger de ce système nécessite une fonction d’onde multiélectronique de plus de variables indépendantes. C’est-à-dire, qu’on est en situation d’incapacité de résoudre une telle équation, même en utilisant des puissants calculateurs, cela nous amène à appliquer quelques approximations [26].

### Approximation de Born-Oppenheimer

La première approximation appliquée dans la simplification de l’équation de Schrödinger (2.1) est l’approximation de Born-Oppenheimer [5]. Cette approximation offre la possibilité de traiter séparément les noyaux et les électrons de système, elle se base sur le fait que la masse d'un électron est nettement inférieur à celle de noyau . Ainsi, le mouvement des noyaux devient négligeable devant le mouvement des électrons, c'est-à-dire que les noyaux sont considérés comme immobiles. Par conséquent, cette observation offre la possibilité de découpler les mouvements électroniques et nucléaires de sorte que les variables nucléaires et électroniques puissent être séparées. La fonction d’onde multiélectronique totale du système étudié peut être écrite comme le produit d’une fonction d’onde décrivant les électrons, et d’une autre fonction d’onde décrivant les noyaux, c’est-à-dire :

|  |  |
| --- | --- |
|  |  |

Dans ce cas, la résolution de l’équation de Schrödinger revient à calculer les énergies électroniques pour des positions nucléaires figé (d’où ). Donc le problème à () corps a été réduit dans la mesure où les seules particules à considérer sont désormais les électrons, chargés négativement, et se déplaçant dans le potentiel des noyaux (considéré maintenant comme un potentiel externe). Les simplifications portées à cette approximation peuvent être considérées en évaluant les grandeurs contenues dans l’hamiltonien total du système (équation (2.2)) et le nouvel hamiltonien résultant de l’approximation de Born-Oppenheimer :

|  |  |
| --- | --- |
|  |  |

Avec

|  |  |
| --- | --- |
|  |  |

Cette approximation est acceptable, étant donné que les termes négligés dans cette approximation sont inférieurs à (le rapport entre la masse effective des électrons et celle des ions ).

Malgré que l’approximation de Born-Oppenheimer permet de réduire le nombre des variables de l’équation de Schrödinger, le Hamiltonien électronique (2.10) reste compliqué à cause du problème à corps. De plus, on ne peut pas découpler la nouvelle fonction d’onde totale du système quantique étudié en termes d’une seule variable, en raison des interactions entre les électrons, c’est-à-dire que le problème reste encore compliqué. D’où la nécessité de l’utilisation d’approximations supplémentaires.

### Densité électronique

En mécanique quantique, un électron ne peut être localisé en tant que particule individuelle, par contre sa probabilité de présence dans un élément de volume peut être estimée et correspond à la densité électronique . Les électrons doivent donc être considérés dans leur aspect collectif (nuage électronique).

En physique statistique, et en particulier en chimie quantique, la densité électronique est une mesure de la probabilité d'un électron occupant un élément infinitésimal de l'espace entourant un point donné [27] :

|  |  |
| --- | --- |
|  |  |

Les propriétés importantes de la densité électronique sont :

|  |  |
| --- | --- |
|  |  |

On peut dire que la densité électronique, à la différence de la fonction d'onde, est une observable. De plus, elle est définie dans l'espace physique à 3 dimensions alors que Ψ est définie dans l'espace des configurations à dimensions.

### Modèle de Thomas-Fermi

Le modèle de Thomas et Fermi (1927-1928) est une approximation semi-classique qui utilise la statistique de Fermi-Dirac pour décrire la densité électronique. Dans ce modèle, on suppose que le gaz d’électrons comme un gaz de Fermi, c’est-à-dire occupent des niveaux énergétiques caractérisés par de grands nombres quantiques, il donne une densité électronique homogène et sphérique dans l’espace de phase. L’idée générale utilisée repose sur le fait que les électrons sont distribués d’une manière uniforme dans l’espace des phases, avec deux états électroniques (deux états de spin, up et down) dans chaque élément volumique de cet espaceLe remplissage d’une sphère uniforme de volume et du rayon maximum (dite sphère de Fermi) est comme suit [27] :

|  |  |
| --- | --- |
|  |  |

La densité électronique dans l’espace de phase est donnée par :

|  |  |
| --- | --- |
|  |  |

L’énergie cinétique totale de ce système est obtenue directement par la résolution de l’équation (2.14) en et la substitution dans l’énergie cinétique classique , ce qui conduit à représenter cette énergie comme une fonctionnelle de la densité électrique (à l’unité atomique ) :

|  |  |
| --- | --- |
|  |  |

Il est possible maintenant de calculer l’énergie totale de ce système en combinant la fonctionnelle de l’énergie cinétique totale (2.15) avec l’énergie de l’interaction directe électron-électron et l’énergie externe noyau-électron, ce qui conduit aussi à exprimer cette énergie en fonctionnelle de la densité électronique :

|  |  |
| --- | --- |
|  |  |

L’erreur de calcul de l’énergie selon le modèle de Thomas-Fermi (2.16) est importante, car ce modèle ne tient pas compte de l’énergie d’échange, ni de la corrélation électronique. Ce modèle nous donne l’idée d’inclure la densité électronique comme un fonctionnelle d’énergie.

Paul Dirac en 1930 [6] a introduit la fonctionnelle énergie d’échange. Néanmoins, le modèle de Thomas-Fermi-Dirac reste relativement imprécis pour la plupart des applications.

En 1935, Carl Von Weizsäcker a proposé une nouvelle écriture de la fonctionnelle de l’énergie cinétique qui tient compte du gradient de la densité électronique [7] :

|  |  |
| --- | --- |
|  |  |

Le modèle de Thomas-Fermi se limite particulièrement à l’étude des propriétés des éléments chimiques [8], il ne peut être généralisé à d’autres applications. En 1935, Sheldon [9] remarque l’instabilité du formalisme de Thomas-Fermi sur les molécules d’azote, alors que Edward Teller montre en 1962 que le modèle de Thomas-Fermi est inapplicable dans la description de la liaison moléculaire [10].

## Premier théorème de Hohenberg et Kohn

Pour tout système, le potentiel externe , et donc l'énergie totale , est une fonction unique de la densité électronique , c’est-à-dire [22,26].

L’état fondamental d’un système composé d’un gaz d’électrons et sa densité de charge correspondante sont déterminés par le potentiel externe agissant sur ces électrons. Hohenberg et Kohn [11] ont déjà démontré que toutes les grandeurs physiques relatives à ce système (à l’instar de l’énergie totale du système) sont des fonctionnelles du potentiel externe, en considérant la correspondance biunivoque existant entre la densité électronique de l’état fondamental et le potentiel externe . En d’autres termes, en connaissant la densité de l'état fondamental, nous pouvons déduire le potentiel externe, et une fois le potentiel externe connu, nous pouvons résoudre l'équation de Schrödinger à plusieurs électrons et en fin tout savoir sur le système.

Le but général de la théorie de la fonctionnelle de la densité est d’exprimer l’énergie du système quantique comme une fonctionnelle de la densité électronique au lieu de la fonction d’onde multiélectronique. C’est-à-dire, la base de la théorie de DFT est que toutes les observables d’un système multiélectronique sont fonctionnelles uniques de la densité électronique. A titre d’exemple, le potentiel externe à un corps est le potentiel . Ceci signifie que le potentiel total à un corps de ce système représente l'interaction d’un électron avec le réseau cristallin. D'après ce théorème, on peut maintenant déduire que l'énergie de l'état fondamental de ce système s'écrit comme une fonctionnelle unique de la densité électronique [22,26] :

|  |  |
| --- | --- |
|  |  |

La densité électronique exacte de l’état fondamental peut être obtenue par minimisation de l’énergie totale du système :

|  |  |
| --- | --- |
|  |  |

Ce résultat est le premier théorème de Hohenberg et Kohn [11].

Dans la théorie de la fonctionnelle de la densité, le nombre total d’électrons, , peut être calculé à partir de la densité électronique simplement en intégrant sur tout l’espace. De plus, l’hamiltonien est spécifié par le potentiel externe . Ainsi, la valeur de l’état fondamental de toute observable est une fonctionnelle unique de la densité électronique à l’état fondamental, c’est-à-dire, . En général, la connaissance de la densité électronique , détermine de façon unique, le hamiltonien de ce système, ce qui conduit à exprimer toute les observables :

|  |  |
| --- | --- |
|  |  |

Le théorème de Hohenberg et Kohn peut être étendu aux systèmes de la densité de spin up et de la densité de spin down :

|  |  |
| --- | --- |
|  |  |

De plus, ce premier théorème de Hohenberg et Kohn exprime la fonctionnelle de l’énergie dans un potentiel externe donné selon l’égalité :

|  |  |
| --- | --- |
|  |  |

Dans laquelle représente la fonctionnelle universelle de Hohenberg et Kohn qui n’est pas liée au potentiel externe, c’est-à-dire :

|  |  |
| --- | --- |
|  |  |

## Deuxième théorème de Hohenberg et Kohn

Auparavant, l’approche variationnel de Hartree-Fock utilisée pour une fonctionnelle de l’état propre, c’est-à-dire . Le même principe annoncé par le deuxième théorème de Hohenberg et Kohn [11] mais appliqué ici à une fonctionnelle de la densité électronique, ce qui signifié [26] :

|  |  |
| --- | --- |
|  |  |

Ici indique la densité électronique de système à l’état fondamental.

Cette théorie peut être énoncé comme suit :

*Pour tout nombre N d’électrons donnés et un potentiel externe , il existe une fonctionnelle générale de l’énergie, , en fonction de la densité électronique, . Cette énergie atteint sa valeur minimale lorsque la densité correspond à la densité exacte de l’état fondamental* [22,26]*.*

L’analyse menée par les deux théorèmes a permis de souligner le fait que la connaissance de la densité électronique suffirait à déterminer l’énergie totale du système quantique ainsi que ses propriétés à l’état fondamental. Cependant, cette fonctionnelle demeure inconnue à l’heure actuelle de façon exacte.

## Equations de Kohn-Sham

En 1965, Walter Kohn et Lu Sham [3] ont proposé une nouvelle méthode pratique permettant d’utiliser la théorie de la fonctionnelle de la densité qui consiste à remplacer le système d'électrons en interaction, par un système d'électrons indépendants évoluant dans un potentiel externe connue . C’est-à-dire, exprimer la fonctionnelle de l’énergie totale de Hohenberg et Kohn, par l’expression :

|  |  |
| --- | --- |
|  |  |

Avec,  : l'énergie cinétique des électrons sans interaction.

Le potentiel externe de Sham est défini comme la somme du potentiel externe ressenti par les électrons et potentiel d'interaction électron-électron (Potentiel de Hartree) :

|  |  |
| --- | --- |
|  |  |

Où est la correction à l'énergie cinétique suite au processus de Kohn et Sham.

Par l’analogue de l’équation de Schrödinger à une seule particule, on peut maintenant définir le hamiltonien mono-électronique du système et écrire les équations de Kohn-Sham qui peuvent être résolues de façon auto-cohérente [27] :

|  |  |
| --- | --- |
|  |  |

Les solutions des équations de Kohn-Sham (2.27) permettent de trouver les orbites , et ceci conduit à déterminer la densité électronique [27]:

|  |  |
| --- | --- |
|  |  |

Le potentiel effectif mono-électronique de Sham apparaissant dans l'équation (2.27) peut être exprimé sous la formule [27] :

|  |  |
| --- | --- |
|  |  |

Où,

: Le potentiel externe des noyaux.

: Le potentiel de Hartree qui définie l’interaction coulombienne entre les électrons.

Le nouveau terme , qui apparaît dans la dernière relation (2.29), est appelé le *potentiel d'échange-corrélation*, obtenu par différentiation de l’énergie d’échange-corrélation par rapport à la densité .

|  |  |
| --- | --- |
|  |  |

De plus, , est uniquement fonction de la densité de charge . Celle-ci n’est pas connue exactement, le choix d’une fonction d’échange-corrélation approximée constitue la principale limitation en DFT dans l’approche Kohn-Sham.

Les équations (2.27) doivent être résolues de façon auto-cohérente, c’est-à-dire, en débutant à partir d’une certaine densité initiale, un potentiel est obtenu pour lequel l’équation (2.27) et une nouvelle densité électronique est alors déterminée. A partir de cette nouvelle densité, un nouveau potentiel amélioré peut être calculé. Ce processus est répété de façon auto-cohérente jusqu’à ce que la convergence soit atteinte. Cette approche est dit *self-consistent field* (ou *méthode du champ auto-cohérent*).

Le coût de la résolution des équations de Kohn-Sham (2.27) est de l’ordre de , et cette approche implique que la théorie de DFT est beaucoup plus adoptée pour le traitement des systèmes plus complexe (molécules, solides) contrairement au formalisme Hartree-Fock dont le coût est exponentiel vis-à-vis du nombre d’électrons.

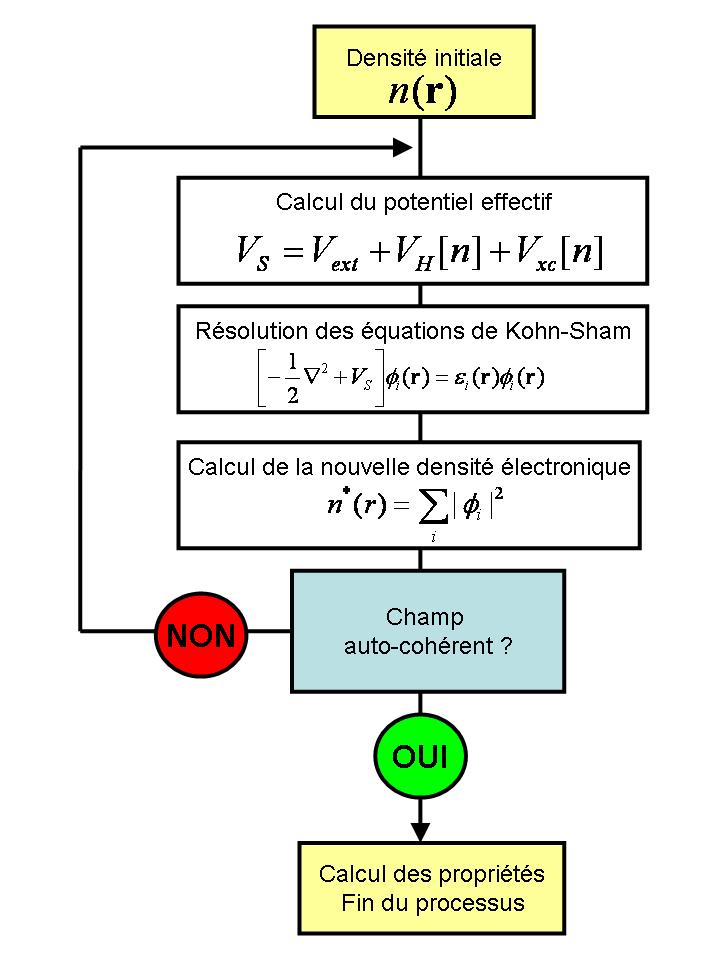


Fig. II.1. Le processus itératif pour la résolution des équations de Kohn-Sham

## Fonctionnelles d’échange-corrélation

Le développement des équations de Kohn-Sham (2.27) a permis de mettre en évidence le fait que la seule densité fonctionnelle restant inconnue dans ce formalisme correspond à la fonctionnelle d'échange-corrélation. Malheureusement, on est obligé d’utiliser des approximations pour ce terme. La première fonctionnelle proposée correspond à celle considère le système électronique comme un gaz d’électrons localement uniforme (LDA) [13, 14]. Par la suite, d’autres fonctionnelles ont été proposées dans l’objectif d’améliorer l’approximation de traitement de la corrélation au niveau de LDA.

### Approximation de la densité locale (LDA)

Dans l’approximation de la densité locale, il est supposé que la densité électronique puisse être traitée localementsous la forme d’un gaz d’électrons uniforme. En d’autres termes, celle-ci est décrite comme suit :

|  |  |
| --- | --- |
|  |  |

Avec, désigne la densité de l'énergie d'échange-corrélation pour une particule d'un gaz homogène d'électrons. Celle-là, peut être décomposée en une somme de l’énergie d'échange, , et une autre de corrélation,

|  |  |
| --- | --- |
|  |  |

La contribution de l’énergie l'échange formulée par Dirac :

|  |  |
| --- | --- |
|  |  |

Dans le cas des matériaux magnétiques, le spin électronique fournit un degré de liberté supplémentaire et la LDA doit alors être étendue à l’Approximation de la Densité de Spin Locale (dite LSDA : Local Spin Density Approximation). Cette reformalisassions proposée initialement par John C. Slater [12]et permet de résoudre certains problèmes liés à l’approche LDA. La fonctionnelle d’énergie d'échange dans l’approche de LSDA est exprimée sous la formule suivant :

|  |  |
| --- | --- |
|  |  |

Où *α* et *β* expriment les indices de spins up et down.

L’énergie de corrélation d’un gaz uniforme est généralement déterminée à partir de calculs Monte Carlo quantiques variationnels (VQMC) de D.M. Ceperley [13]et de D.M. Ceperley et B.J. Alder [14]et dont les résultats peuvent être interpolés afin d'obtenir une forme analytique. Il existe notamment de nombreuses paramétrisations pour la fonctionnelle de l'énergie de corrélation dont celles de Perdew-Zunger [15]et Volko-Wilkes-Nusair [16].

### Approximation du gradient généralisé (GGA)

En général, tous les systèmes atomiques ou moléculaires réels sont inhomogènes, contrairement le cas d’un gaz d’électrons homogène. L’objectif de l’approximation du gradient généralisé (GGA) est d’améliorer le traitement de l’énergie d’échange-corrélation et, en principe, étudiés ces systèmes. Cette approximation, possède une densité électronique à une variation spatiale inhomogène. D'autre façon, les fonctionnalités de GGA dépendent uniquement de la densité et de ses premières dérivées en un point donné, **,** et non d'un volume d'espace. Dans l’approximation de GGA, la contribution de l’énergie d’échange à l’énergie totale du système peut être ajoutée de façon empilée à partir de chaque zone du gaz inhomogène non uniforme. De manière générale, la fonctionnelle de l’énergie d'échange-corrélation est définie dans cette approximation comme suite :

|  |  |
| --- | --- |
|  |  |

Les fonctionnelles de type GGA sont globalement élaborées selon deux processives différentes. La première consiste à construire empiriquement l'interpolation numérique des résultats expérimentaux obtenus sur un nombre suffisant de molécules. Les fonctionnelles d’échange de Becke [17] (notées B), Perdew-Wang (PW) ou Perdew-Wang modifié (mPW) [18] sont construites de cette procédure. La deuxième procédure est construite selon les lois de la mécanique quantique. Par exemple, les fonctionnelles qui sont définies selon ce processus, sont les fonctionnelles d’échange de Becke [17] (notées B88), Perdew (P) ou bien encore Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE) [19,27].

### Au-delà de l’approximation du gradient généralisé, l'échelle de Jacob

Au cours de la période (1990-2000), des nouvelles fonctionnelles sont apparus de manière dépasser des résultats obtenus par les approches GGA, afin d’améliorer encore les performances de ces fonctionnelles. Les fonctionnalités d'échange-corrélation de méta-GGA (appelées mGGA) prennent en compte la dérivée seconde de la densité électronique au lieu de la dérivée première classique uniquement. Ces méthodes déterminent les propriétés physiques des molécules et des matériaux avec une précision plus efficace, mais dans certains cas, elles aggravent la stabilité numérique des calculs. La fonctionnelle de l’échange-corrélation de Becke [20] (dite B95) découvrit les fonctionnelles mGGA pour la première fois. Plus récemment, des nouvelles méthodes sont développées en combinant les fonctionnelles de l'échange-corrélation obtenues par des approximations GGA et LDA avec un certain pourcentage d'échange décrit par la théorie Hartree-Fock. Ces principes de combinaison sont appelés fonctionnelles *hybrides*, ou *H-GGA* (*hybrid-GGA*) [27].

D’autres fonctionnelles ont également été développées par Perdew, Burke et Ernzerhof (PBE) sur des bases purement théoriques. Leurs performances sont tout à fait comparables à celles des fonctionnelles semi-empiriques actuellement utilisées et semblent très prometteuses pour l’étude des propriétés magnétiques. La fonctionnelle d'échange-corrélation hybride B3LYP représentait ainsi 70% d'utilisation sur la période 1990-2006. Les fonctionnelles HM-GGA (*Hybrid-Meta GGA functional*) représentent une nouvelle méthode de fonctionnelles et font actuellement l'objet de nombreux développements. Les développements actuels visent à corriger une bonne fois pour tout le problème de *self-interaction* et considèrent des termes d’ordre plus élevé dans le développement du gradient de la densité électronique, constituant ainsi une étape nouvelle à la suite des GGA. De leur côté, Hamprecht, Cohen, Tozer et Handy (HTCH) ont mis au point une fonctionnelle n’utilisant pas une fraction de l’échange exact mais qui donne de meilleurs résultats que B3LYP pour de nombreux systèmes, concernant les énergies mais aussi les géométries. Elle est basée sur la reparamétrisassions d’une fonctionnelle proposée par Becke et a récemment subi des améliorations afin d’élargir son champ d’application.

## Référence

[1]L. H. Thomas, Proc. Cambridge Phil. Roy. Soc. 23, 542 (1927).

[2]E. Fermi, Rend. Accad. Naz. Lincei 6, 602 (1927).

[3]W. Kohn and L. J. Sham, Phys. Rev. 140, A1133 (1965).

[4]E. Schrödinger, Phys. Rev. 28, 1049 (1926).

[5]M. Born and R. Oppenheimer, Annealen der Phyzik 389, 457 (1927).

[6]P. A. M. Dirac, Proc. Cambridge Phil. Roy. Soc. 26, 376 (1930).

[7]C. F. von Weizsacker, Z. Phys. 96, 431 (1935).

[8]R. P. Feynman, N. Metropolis, and E. Teller, Phys. Rev. 75, 1561 (1949).

[9] J. W. Sheldon, Phys. Rev. 99, 1291 (1955).

[10]E. Teller, Rev. Mod. Phys. 34, 627 (1962).

[11] P. Hohenberg and W. Kohn, Phys. Rev. 136, B864 (1964).

[12]J. C. Slater, Phys. Rev. 81, 385 (1951).

[13]D. M. Ceperley, Phys. Rev. B 18, 3126 (1978).

[14]D. M. Ceperley and B. J. Alder, Phys. Rev. Lett. 45, 566 (1980).

[15]J. P. Perdew and A. Zunger, Phys. Rev. B 23, 5048 (1981).

[16]S. H. Vosko, L. Wilk, and M. Nusair, Can. J. Phys. 58, 1200 (1980).

[17]A. D. Becke, Phys. Rev. A 38, 3098 (1988).

[18]J. P. Perdew and Y. Wang, Phys. Rev. B 33, 8800 (1986).

[19]J. P. Perdew, K. Burke, and M. Ernzerhof, Phys. Rev. Lett. 77, 3865 (1996).

[20]A. D. Becke, J. Chem. Phys. 104, 1040 (1996).

[21] R. M. Martin, *Electronic structure: Basic theory and practical methods*, Cambridge University Press (1993).

[22] Ch. Frayret, *Application de la Théorie de la Fonctionnelle de la Densité à la modélisation de la diffusion de l’ion oxygène dans des électrolytes solides modèles et des conducteurs mixtes*, PhD thesis, Université de Bordeaux I (2004).

[23] H. J. Monkhorst and J. D. Pack, Phys. Rev. B 13, 5188 (1976).

[24] W. E. Pickett, Comp. Phys. Rep. 9, 115 (1989).

[25] D. Vanderbilt, Phys. Rev. B 41, 7892 (1990).

[26] AMISI Safari, *Étude ab-initio d’oxydes antiferroélectriques de structure Pérovskite*, Thèse de doctorat, Université de Liège (2013).

[27] BOUDALI Abdelkader*, Etude des propriétés structurales, élastiques, électroniques et optiques des pérovskites cubiques LaAlO3 et XTiO3 (X = Ca, Sr, Bb)*,Thèse de doctorat, Université d’Oran (2011).

CHAPITRE III

Implémentations pratiques par la méthode des ondes planes

# Chapitre III. Implémentations pratiques par la méthode des ondes planes



## Introduction

Dans la première partie de ce chapitre, nous avons introduit le panorama d’implémentation de théorie de la fonctionnelle de la densité et les bases le plus fréquents. Une des procédures les plus performantes pour effectuer de tels calculs correspond à la méthode LAPW (Linearized

Augmented Plane Wave) ou FP-LAPW (FP indique Full potentiel) qui est présentée dans ce chapitre. La méthode « APW+lo », qui correspond à une variante plus efficace de cette méthode, sera décrite dans le dernier partie de ce chapitre.

## Implémentations pratiques de la DFT

Dans le but d’appliquer la théorie de la fonctionnelle de densité, selon l’approximation de Born-Oppenheimer, il était nécessaire d’utiliser une forme approximative de la fonctionnelle d’échange-corrélation. L’approximation fondamentale est celle du terme d’échange-corrélation, alors que les approximations supplémentaires, introduites par le traitement numérique, sont nécessaires pour résoudre les équations de Kohn et Sham, elles sont néanmoins maîtrisées par l’utilisation d’un code de calcul ab-initio.

Dans la suite, une vue générale des principaux choix d’implémentation de la théorie DFT sera donnée, nous allons introduire aussi les deux approximations numériques : l’échantillonnage de la zone de Brillouin et l’énergie de coupure et en fin, la méthode de LAPW sera traitée en détail.

### Panorama des principaux choix d’implémentation

Le Tableau III.1 illustre la description des principaux choix d’implémentation disponibles dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de la densité pour des calculs des propriétés des atomes, des molécules et des solides. Les critères de l’implémentation numérique de la théorie de DFT sont constitués de potentiel de traitement, de la fonctionnelle d’échange-corrélation et la forme de la base utilisée.

Tableau III. 1. Les principes de l’implémentation numérique de la théorie de DFT.



Le choix des caractéristiques techniques est basé sur quatre principes généraux [1-3] :

1. **Les bases** d’ondes planes (PW, LAPW, LAPW+LO, APW+lo, numérique) sont utilisées pour traiter les systèmes périodiques uniquement (réseaux cristallins). Les bases de type Slater et de type Gaussienne (orbitale localisée ou orbitales atomiques) peuvent être utilisées à la fois pour des systèmes non périodiques (molécules) et des systèmes périodiques (macromolécules).
2. **Le fonctionnelle de l’échange-corrélation** est généralement indépendant au choix des conditions de l’implémentation.
3. Le choix de la base et le **potentiel du traitement** utilisé sont infiniment liés. Par exemple, une base "ondes planes augmentées" (APW) n’a pas d’utilisation que dans un traitement en appliquant les conditions aux limites "tous électrons". De plus, la base d’ondes planes (PW) est utilisée dans la méthode "pseudopotentiel".
4. Le traitement relativiste de **l’énergie cinétique** optimise les calculs particuliers pour des systèmes quantiques contenant des éléments lourds. En revanche, dans le cas des éléments légers, le traitement s’établir de façon non relativiste.

### Théorème de Bloch et bases d’ondes planes

#### Théorème de Bloch

Un système réel contient un nombre extrêmement grand d’atomes et d’électrons, on se trouve donc dans un problème impossible à résoudre à cause du trop grand nombre de degré de liberté mais pour une structure cristalline la périodicité entraîne des simplifications importantes, en effet pour un potentiel périodique, le théorème de Bloch permet d’écrire un potentiel externe agissant sur les électrons d’un tel système, comme suit :

|  |  |
| --- | --- |
|  |  |

Où ***R*** est un vecteur de translation du réseau direct **.**

En physique quantique, l’invariance par translation d’un ensemble de particules en interaction coulombienne est une propriété fondamentale, car l’hamiltonien électronique qui décrit ce système est commute avec tous les opérateurs des translations.

Ainsi, toute fonction propre peut-être écrite comme le produit d’une fonction qui possède la périodicité du réseau et la fonction d’onde plane ,

|  |  |
| --- | --- |
|  |  |

Où tout vecteur dans l’espace réciproque :

Le théorème de Bloch décrit, d’une façon plus claire, la propriété d’invariance par translation, il est énoncé comme suit :

*Pour un Hamiltonien périodique, tout état propre d’un réseau cristallin peut être mise sous la forme d’une onde plane modulée en amplitude par une fonction ayant la symétrie de périodicité du réseau*:

|  |  |
| --- | --- |
|  |  |

Avec :

|  |  |
| --- | --- |
|  |  |

Où, n représente l’indice de bande et le vecteur d’onde de la première zone de Brillouin du réseau périodique.

Pour déterminer la fonction d’onde du réseau réciproque , l’idée la plus simple est de la décomposée en onde planes à l’aide de la série de Fourier

|  |  |
| --- | --- |
|  |  |

Avec  : Le volume de l’échantillon.

L’application de la relation (2.38) avec la transformation de Fourier (2.40) conduit à :

|  |  |
| --- | --- |
|  |  |

Les seules constantes à déterminer, dans la formule (3.6), sont les coefficients .

En conséquence, le théorème de Bloch permet de réduire de manière efficace le problème de résolution d’un nombre infini des équations propres en un problème de résolution d’un nombre fini d’équations pour un somme infini de k-points dans un volume fini de l’échantillon. De plus, des techniques développées permettent de réaliser un choix parfait de grille discret de l’espace de k-points dans le but d’avoir une interpolation optimale. En effet, on peut simplement choisir ces points dans la partie irréductible de la zone de Brillouin, et cela en utilisant les propriétés de symétrie du cristal étudié, ce qui peut grandement simplifier le problème [2,3].

Afin de faciliter le choix des k-points, la technique proposée par Monkhorst et Pack [4] offre la possibilité de définir cette grille de points. Cela signifie essentiellement que les k-points d'échantillonnage sont répartis de manière homogène dans la zone de Brillouin.

#### Méthode ondes planes : énergie de coupure

Théoriquement, la base d’onde planes utilisée est infinie. Alors que celle employée en pratique est finie. A partir du nombre de vecteurs et on peut obtenir le nombre d’ondes planes,

La manière standard de choisir la base d’ondes planes est de considérer toutes les ondes planes dont l’énergie cinétique est inférieure à une certaine limite, l’énergie de coupure (ou *cut-off*) :

|  |  |
| --- | --- |
|  |  |

A partir de (3.7) on peut déduire le nombre d’ondes planes, :

|  |  |
| --- | --- |
|  |  |

Où est le nombre de vecteurs de la zone de Brillouin.

On peut améliorer la précision du calcul en augmentant le nombre d’ondes planes , ce qui demande beaucoup de temps de calcul.

## La méthode LAPW

La méthode LAPW (Linearized Augmented Plane Wave) développée par Andersen [5] constitue l’une des bases les plus précises pour le calcul des solides cristallins. Elle correspond à une amélioration de la méthode dite des ondes planes augmentées (Augmented Plane Wave (APW)), élaborée par Slater [6,7].

Dans cette méthode de construction d’une base appropriée pour la description du réseau cristallin, l’espace réel est partagé en différentes régions selon la *forme* prise par le potentiel. Dans chacune de ces régions, une base de fonctions d’onde optimale est choisie.

### La méthode APW :

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

(i) à proximité des noyaux, le potentiel et les fonctions d’onde sont similaires à ceux d’un atome ; ils varient fortement mais selon une symétrie sphérique ;

(ii) entre les atomes, le potentiel et les fonctions d’onde sont tous deux plus lisses.

Par conséquent, l’espace peut être divisé en deux régions : (i) des sphères appelées « **Muffin-Tin** » englobant les atomes et (ii) une **région interstitielle** délimitant l’espace résiduel non occupé par les sphères (Fig.III.1) dans lesquelles deux catégories appropriées de bases sont utilisées :

(i) des fonctions radiales multipliées par des harmoniques sphériques dans les sphères atomiques « Muffin-Tin » (région I);

(ii) des ondes planes pour la région interstitielle (région II).

Soit :

|  |  |
| --- | --- |
|  |  |

Où , , , et représentent respectivement le volume de la cellule unitaire de simulation, la fonction radiale, l’harmonique sphérique, les coefficients du développement en harmoniques sphériques et le rayon de la sphère « Muffin-Tin ». La base APW est une base dépendante de k, comme l’est la base d’ondes planes.

**II**

Fig. III.1. Partition de l’espace selon la méthode APW :

I : zone « Muffin-Tin », II : zone interstitielle.

La fonction est une solution régulière de l’équation de Schrödinger pour la partie radiale dans le cas d’un atome libre qui s’écrit sous la forme :

|  |  |
| --- | --- |
|  |  |

dans laquelle représente la composante sphérique du potentiel à l’intérieur de la sphère

« Muffin-Tin » et représente l’énergie de linéarisation.

Les fonctions radiales définies selon cette équation sont orthogonales à tout état propre du cœur [5]. Cette orthogonalité disparaît en limite de sphère comme on peut le remarquer à partir de l’équation de Schrödinger suivante :

|  |  |
| --- | --- |
|  |  |

dans laquelle et sont des solutions radiales pour les énergies et .

Slater a justifié l’utilisation de ces fonctions en remarquant que :

(i) les ondes planes sont les solutions de l’équation de Schrödinger lorsque le potentiel est constant ;

(ii) les fonctions radiales sont les solutions de l’équation de Schrödinger dans un potentiel sphérique lorsque est égale à une valeur propre.

De manière à assurer la continuité de la fonction , une condition de contrainte doit être appliquée. Elle correspond à exprimer les coefficients en fonction des à partir du développement en harmoniques sphériques des ondes planes. Cette procédure conduit à la condition :

|  |  |
| --- | --- |
|  |  |

De ce fait, les coefficients sont complètement déterminés par les coefficients et les paramètres qui constituent les coefficients variationnels dans cette méthode. Les fonctions individuelles, étiquetées par K, deviennent ainsi des ondes planes ajustées à des fonctions radiales dans les sphères « Muffin-Tin » et correspondent de ce fait à des ondes planes augmentées (Augmented Plane Waves).

Ce formalisme fournit une description relativement satisfaisante pour un empilement compact de structure cubique faces centrées ou pour un hexagonal compact. Il reste raisonnable pour les systèmes cubiques centrés (e.g. structure CsCl) et les matériaux reliés à ce type structural. En revanche, ce modèle devient beaucoup moins fiable à mesure que la symétrie et la coordination diminuent. En outre, les fonctions APW constituent des solutions de l’équation de Schrödinger mais uniquement pour l’énergie . Il leur manque ainsi une certaine flexibilité pour rendre compte des modifications de la fonction d’onde lorsque la bande d’énergie dévie de cette valeur de référence. En conséquence, l’énergie doit être égale à celle de la bande d’énergie d’indice K. Cela signifie que les bandes d’énergie (pour un point k donné) ne peuvent pas être obtenues par une simple diagonalisation et qu’il est nécessaire de traiter le déterminant séculaire comme une fonction de l’énergie.

### La méthode LAPW :

La méthode LAPW fournit une base plus flexible et plus précise pour le calcul de structure de bandes des réseaux cristallins. Cette procédure reprend la partition de l’espace en deux zones. L’amélioration apportée dans ce formalisme comparativement à la méthode APW concerne le fait que les fonctions de base dans les sphères MT sont des combinaisons linéaires des fonctions radiales multipliées par des harmoniques sphériques, , et de leurs dérivées, , par rapport à l’énergie.

Les fonctions sont définies comme dans la méthode APW et la fonction doit satisfaire la condition suivante :

|  |  |
| --- | --- |
|  |  |

Dans un traitement non-relativiste, les fonctions radiales et assurent, à la surface de la sphère MT, la continuité avec les ondes planes. Les fonctions d’onde ainsi augmentées constituent les fonctions de base de la méthode LAPW :

|  |  |
| --- | --- |
|  |  |

Où sont les coefficients correspondant à la fonction et sont de même nature que les coefficients . Les fonctions LAPW sont des ondes planes uniquement dans les zones interstitielles comme dans la méthode APW. A l’intérieur des sphères, les fonctions LAPW sont mieux adaptées que les fonctions APW. En effet, si diffère un peu de l’énergie de bande E, une combinaison linéaire de et reproduira mieux la fonction radiale que les fonctions APW constituées d’une seule fonction radiale. Les potentiels non sphériques à l’intérieur de la sphère « Muffin-Tin » peuvent désormais être traités sans difficulté. Pour un calcul de surface, utilisant une géométrie de « slab » (i.e. film mince) unique, trois régions sont nécessaires : des sphères autour des atomes, une région interstitielle entre ces sphères, et des régions de vide des deux côtés du « slab ». Les fonctions d’onde dans ces régions sont :

(i) des fonctions radiales multipliées par des harmoniques sphériques dans les sphères atomiques ;

(ii) des ondes planes pour la région interstitielle ;

(iii) des fonctions qui dépendent de la distance normale vis-à-vis de la surface (direction z), modulées avec des ondes planes parallèles à la surface.

Aux limites, les fonctions de base s’adaptent aux modifications de telle façon que les valeurs et les dérivées normales à travers toutes les limites soient continués. Les fonctions radiales et les fonctions dépendant de z sont recalculées dans chaque cycle de l’itération SCF. En d’autres termes, les fonctions de base s’adaptent au changement pendant la procédure SCF.

La précision d’une base d’onde plane est déterminée par . Il n’est pas incorrect d’utiliser ce même critère pour les méthodes APW et LAPW mais il est plus précis, dans le cadre de ces formalismes, de considérer le produit dans lequel représente le plus petit rayon de MT.

L’efficacité du calcul réalisé à partir de la base LAPW dépend, comme pour de nombreuses autres méthodes de calcul de structure de bandes électroniques, du nombre de fonctions de base utilisées. Dans cette méthode, le nombre de fonctions de base est déterminé par la forme de la densité électronique (ou du potentiel) sur les surfaces des sphères atomiques. Pour un matériau d’empilement compact typique, avec des tailles relativement similaires des sphères atomiques, environ 50 fonctions de base par atome sont nécessaires.

Tant que les sphères possèdent un comportement similaire (comme dans le cas d’un métal considéré en volume), la nature non-locale de la base d’ondes planes est capable de fournir suffisamment de flexibilité variationnelle à travers le système. Si certaines sphères atomiques requièrent une liberté variationnelle supplémentaire (e.g. : dans le cas d’une molécule adsorbée sur une surface de métal caractérisée par des distances interatomiques courtes), le nombre de fonctions de base employées dans le système global doit être augmenté puisque les ondes planes ne peuvent pas être ciblées sur des atomes spécifiques. Ce problème peut s’amplifier lorsque le système considéré est caractérisé par certaines distances interatomiques élevées tandis que d’autres distances de liaison appartenant à des régions différentes du système sont courtes, comme cela peut être le cas notamment dans l’étude des réactions chimiques sur une surface. Dans de tels systèmes, l’utilisation de jeux de bases locales (e.g. de type orbitales gaussiennes) semble plus appropriée. Par ailleurs, la méthode LAPW n’est pas adaptée au traitement des états de semi-cœur. En effet, la méthode LAPW a pour objectif d’obtenir des énergies de bande précises au voisinage des énergies de linéarisation . Pour de nombreux matériaux, cette condition peut être remplie en choisissant les valeurs d’énergie au centre des bandes. Cependant, dans les matériaux caractérisés par des états de semi-cœur, intermédiaires entre un état de valence et un état de cœur, le choix d’une seule valeur d’énergie peut s’avérer insuffisant. Dans ce cas de figure, la méthode LAPW+LO, établie par Singh [8] offre un meilleur traitement du problème comparativement à une résolution à partir de la méthode LAPW.

### La méthode LAPW+LO

La linéarisation de l’équation séculaire introduit le problème suivant : pour une valeur donnée de l, seuls les états d’un nombre quantique principal peuvent être décrits. Cela peut constituer une limitation importante pour le traitement des états de valence de faible énergie (i.e. états de semi-cœur). On peut citer à titre d’exemple les états p du cuivre : une option est de traiter les états de faible énergie 3p comme des états de cœur en construisant une base incluant les états 4p dans la valence. Cependant, il existe, dans ce cas, une fraction de charge en dehors de la sphère atomique MT dans la mesure où les états 3p sont d’énergie trop élevée pour être confinés dans cette sphère. Ce problème est rencontré notamment lorsque les faibles distances de liaison ne permettent pas d’agrandir suffisamment la sphère MT, en particulier lorsque le composé est étudié en fonction de la pression ou lorsque les atomes sont déplacés de leurs positions d’équilibre afin d’étudier les vibrations du réseau. Une autre possibilité serait d’envisager de traiter les états 3p et 4p dans la région de valence mais la base manquerait alors de flexibilité pour traiter une telle situation. Cette difficulté a été soulignée dans le cadre du calcul de gradients de champs électriques au niveau des positions du cuivre dans les supraconducteurs [9]. Une première façon de remédier à cette déficience de la méthode LAPW consiste à utiliser deux fenêtres d’énergie et à résoudre séparément les équations séculaires associées. Cependant, il existe, pour cette méthodologie, un risque de rencontrer des problèmes d’orthogonalité entre les fonctions propres des deux fenêtres. Une seconde méthode, plus intéressante, appelée LAPW+LO [8], correspond à l’utilisation d’une troisième catégorie de fonctions de base. Ces fonctions sont des orbitales locales notées « LO » :

|  |  |
| --- | --- |
|  |  |

Cette méthodologie permet de traiter l’ensemble des bandes à partir d’une fenêtre d’énergie unique. Une orbitale locale est définie pour un et un donnés et également pour un atome donné. Le indique que tous les atomes dans la cellule unitaire sont considérés et non plus uniquement les atomes inéquivalents. Au-delà du traitement des états de semi-cœur, ces orbitales locales « LO » peuvent être également utilisées pour améliorer la base vis-à-vis des bandes de conduction. Cette amélioration de la méthode LAPW est à l’origine du succès de la méthode de linéarisation basée sur la méthode LAPW dans la mesure où elle permet d’étendre cette méthode originelle à une catégorie de composés beaucoup plus large.

## La méthode APW+lo

Le problème rencontré dans la méthode APW concernait la dépendance de la base vis-à-vis de l’énergie. Cette dépendance a été éliminée dans la méthode LAPW+LO mais au prix d’une base de taille plus importante, de sorte que les méthodes APW et LAPW+LO sont toutes deux caractérisées par une limitation importante. Sjöstedt, Nordström et Singh [10] ont récemment apporté une amélioration supplémentaire en réalisant une base qui combine les avantages de la méthode APW et ceux de la méthode LAPW+LO. Cette méthode est appelée « APW+lo » et correspond à une base indépendante de l’énergie (comme l’était la méthode LAPW+LO) mais qui ne requiert malgré tout qu’une énergie de coupure d’ondes plane très faiblement supérieure à celle nécessaire dans le cadre de la méthode APW. Elle consiste à utiliser une base APW standard mais en considérant maintenant pour une énergie fixée de manière à conserver l’avantage apporté par la linéarisation du problème aux valeurs propres. Etant donné qu’il a été démontré précédemment qu’une base d’énergies fixes ne fournit pas une description satisfaisante des fonctions propres, on y ajoute également des orbitales locales qui permettent d’assurer une flexibilité variationnelle au niveau des fonctions de base radiales.

Une base « APW+lo » est donc définie par l’association des fonctions suivantes :

(i) des fonctions APWs pour un jeu d’énergies fixées, :

|  |  |
| --- | --- |
|  |  |

(ii) des orbitales locales :

|  |  |
| --- | --- |
|  |  |

Les orbitales locales ne sont plus notées « LO » comme dans le cadre de la méthode LAPW+LO mais « lo » de manière à les différencier. Les orbitales locales « lo » sont relativement similaires aux orbitales « LO » mais elles se distinguent de ces dernières par le fait que les coefficients et ne dépendent plus de et sont désormais déterminés par la condition que ces orbitales « lo » sont nulles en limite de sphère et normalisées. Ainsi, les orbitales APW et les orbitales « lo » sont toutes deux continuent en limite de sphère tandis que leurs dérivées premières sont discontinues.

Cette base donne des résultats aussi satisfaisants que la méthode LAPW+LO tout en permettant de réduire le produit d’une valeur environ égale à un. Cela correspond à une diminution de la taille de base d’environ 50% qui permet d’abaisser le temps de calcul d’un ordre de grandeur comparativement à la méthode LAPW+LO.

## Le code Wien2k

La méthode des ondes planes linéairement augmentées (LAPW) s’est avérée être une des méthodes les plus précises pour le calcul de la structure électronique des solides dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de densité. La méthode des ondes planes linéairement augmentées avec un potentiel complet généré automatiquement (FP-LAPW) pour les solides cristallins a été développée pendant plus de vingt ans. Une première version, appelée wien, a été éditée par P. Blaha et *al.* [11]. Des versions mises à jour les années suivantes et sensiblement améliorées ont été développées par la suite (WIEN93, WIEN95 et WIEN97). Une version ultérieure, WIEN2k [12], est disponible. Elle est basée sur un ensemble de base alternatif qui permet une amélioration significative, particulièrement en termes de vitesse, d’universalité et de facilité d'emploi.

## Références

[1] R. M. Martin, *Electronic structure: Basic theory and practical methods*, Cambridge University Press (1993).

[2] Ch. Frayret, *Application de la Théorie de la Fonctionnelle de la Densité à la modélisation de la diffusion de l’ion oxygène dans des électrolytes solides modèles et des conducteurs mixtes*, PhD thesis, Université de Bordeaux I (2004).

[3] AMISI Safari, *Étude ab-initio d’oxydes antiferroélectriques de structure Pérovskite*, Thèse de doctorat, Université de Liège (2013).

[4] H. J. Monkhorst and J. D. Pack, Phys. Rev. B 13, 5188 (1976).

[5] O.K. Andersen, *Phys. Rev.*, **B 12**, 3060 (1975).

[6] J.C. Slater, *Quantum Theory of Molecules and Solids*, Vol. 2, Chap. 8 (1965).

[7] J.C. Slater, *Adv. Quantum Chem.*, **1**, 35 (1964).

[8] D. Singh, *Phys. Rev.*, **B 43**, 6388 (1991).

[9] K. Schwarz, C. Ambrosch-Draxl, P. Blaha, *Phys. Rev.*, **B 42**, 2051 (1990).

[10] E. Sjöstedt, L. Nordström et D.J. Singh, *Solid State Commun.*, **114**, 15 (2000).

[11] P. Blaha, K. Schwarz, and P. Herzig, Phys. Rev. Lett 54, 1192 (1985).

[12] Madsen G et al., Computer code WIEN2k>>, Technische Universitat Wien, Austria, 2001.

CHAPITRE IV

Résultats et discussions

# Chapitre VI. Résultats et discussions



## Introduction

Dans ce chapitre nous présentons nos résultats concernant les propriétés structurales, élastiques et électroniques des pérovskites , Nous utiliserons la méthode LDA et GGA pour trouver les propriétés structurales et élastiques. Finalement, on a fait une comparaison de nos résultats obtenus avec d’autres résultats théoriques.

## Méthode de calcul

Dans nos calculs, on utilise la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) basée sur la première principe de la méthode d'onde plane augmentée linéairement (FP-LAPW) [1-4] utilisant le code WIEN2k[5]. L'expansion des harmoniques sphériques a été définie dans une sphère muffin-tin de rayon autour de chaque noyau. Les valeurs du rayon muffin-tin sont de 2.50, 1.90 et 1.72 a.u. (unités atomiques) ont été utilisés pour les atomes de La, Ti et O, respectivement. Les calculs du potentiel de corrélation-échange ont été effectués en utilisant l’approximation LDA et GGA[6]. Des calculs relativistes d'états quantiques de valence de cœur ont été obtenus en gardant les effets spin-orbite à l'intérieur du domaine de 56 k-points. Pour obtenir la distribution d'auto-cohérent de k-points a été répartie le long d'une grille de mailles, soit l'équivalent de 2000 k-points dans l'ensemble du schéma de la zone de Brillouin. Les valeurs de pour l'expansion de la fonction d'onde ont été limitées à 12. Pour un degré de convergence satisfaisant, la densité de charge a été étendue dans une série de Fourier en dehors des sphères muffin-tin en considérant .

## Propriétés structurales et élastiques

La flexibilité du réseau cristallin est étroitement liée à la force des liaisons entre les atomes.

Les propriétés élastiques jouant un rôle important en fournissant des informations précieuses sur les contraintes entre les plans atomiques adjacents. Le caractère d’anisotropie des contraintes et la stabilité structurale sont souvent définis par les constantes élastiques . Elles permettent d’évaluer la vitesse de propagation des ondes élastiques.

Le module de compression d’un cristal de forme cubique simple (CS) s’écrit en fonction des constantes élastiquespar la relation :

|  |  |
| --- | --- |
|  |  |

Toutes les informations sur les défauts structuraux ou la structure des microfissures au cours du processus de croissance des cristaux sont étroitement liées à la connaissance de l'anisotropie élastique A du solide [7].

Pour le cristal de forme cubique simple (CS), le facteur d’anisotropie A s’écrit comme suit [8]:

|  |  |
| --- | --- |
|  |  |

L'échelle d'anisotropie élastique du matériau étudié est calculée à partir de l'écart négatif ou positif de la valeur du facteur par rapport à l'unité. Pour , le matériau est parfaitement isotopique [7].

Le module de compression *B* est déterminé par la courbure de la courbe *E*(*V*) :

|  |  |
| --- | --- |
|  |  |

La dérivée, par rapport à la pression, du module de compression, *B’*, est obtenue directement par le code Wien2k[5].

Nous avons effectué un calcul self-consistent de l’énergie totale en fonction du paramètre de maille . Le paramètre de maille à l’équilibre correspond au minimum de la courbe de variation de l’énergie totale .

Les figures (Fig.IV.1 et Fig.IV.2) représentent les variations de l’énergie totale en fonction du paramètre de maille pour le pérovskite LaTiO3. Dans le tableau IV.1, nous avons reporté nos valeurs calculées du paramètre de maille à l’équilibre , du module de compression et la dérivée de celui-ci par rapport à la pression (B’), et l’énergie fondamentale.

A close up of a map

Description generated with high confidence

Fig. IV.1. Variation de l'énergie totale en fonction du volume pour la pérovskite cubique

LaTiO3 (LDA)

A picture containing map

Description generated with very high confidence

Fig. IV.2. Variation de l'énergie totale en fonction du volume pour la pérovskite cubique

LaTiO3 (GAA)

Tableau IV. 1 Propriétés structurales et élastiques de la pérovskite cubique LaTiO3.

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
|  | vOLUME(a,u)3 | le module B (GPa) | le B' | energie Total | a parametre de maille (A°) |
| **LDA** | 393.3228 | 219.6004 | 4.7515 | -19136.202375 | 3.87 |
| **GGA** | 418.5464 | 181.7515 | 4.4763 | -19155.232571 | 3.95 |

Les figures (Fig. IV.1) et (Fig. IV.2) représentent les variations de l’énergie totale en fonction du volume pour la pérovskite cubique LaTiO3. Le paramètre de maille à l’équilibre correspond au minimum de la courbe de variation de l’énergie totale. Dans les tableau IV.1, nous avons reporté nos valeurs calculées du paramètre de maille à l’équilibre (*a*), du module de compression (*B*), de la dérivée de celui-ci par rapport à la pression (*B’*) et du l’énergie fondamental total de LaTiO3. Nous avons également reporté dans ce tableau des résultats théoriques disponibles dans la littérature [9].

Notre valeur calculée de la constante du réseau de LaTiO3 est égale à 3.95 Å utilisant l’approximation GGA et 3.87 par l’approximation LDA. Elle est en excellent accord avec la valeur théorique (3.96 Å) obtenue par S. Nadeem et al [9]. Notre valeur du paramètre du réseau par GGA est légèrement supérieure aux calculs utilisant l’approximation LDA.

Notre valeur calculée du module de compression de LaTiO3 est égale à 181.75 GPa par GGA est inférieur à celui de l’approximation LDA 219.60. Elle est très supérieure avec la valeur théorique de S. Nadeem et al [23] (135.23 GPa).

Notre valeur calculée de la dérivée du module de compression (*B’*) de LaTiO3 est égale à

4.47 par GGA et 4.75 par LDA est a bon accord avec le calcul théorique de [9].

Nos valeurs calculées sont globalement plus proches de l’autres valeurs théorique.

## Propriétés électroniques

La structure des bandes d’énergie donne les énergies possibles d’un électron en fonction du vecteur d’onde. Selon la répartition de ces bandes, il est possible de faire la distinction entre un conducteur, semi-conducteur...etc. On définit le gap d’énergie comme la différence entre le maximum de la bande de valence et le minimum de la bande de conduction. Nos calculs effectuent dans la première zone de Brillouin suivant les directions de haute symétrie représentée par la figure IV.3. On a utilisé les points de haute symétrie , et exprimés en unité .

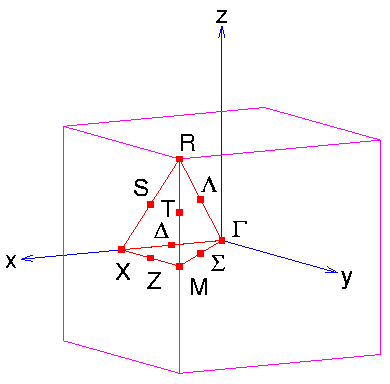


Fig. IV.3. Les points de haute symétrie pour une structure cubique

Nous avons calculé la structure de bandes, pour les pérovskites cubiques (4.1) notamment en ce qui concerne les propriétés électroniques. Toutefois, sa sous-estimation de la largeur du gap reste importante [10], de 30 à 50% généralement en utilisant la méthode LDA et GGA. Cette sous-estimation du gap est un artefact bien connu [11]qui n’affecte pas la validité des résultats des calculs des propriétés électroniques.



Fig. IV.4. Structure de bandes des pérovskites cubiques (LDA)

A close up of a map

Description generated with high confidence

Fig. IV.5. Structure de bandes des pérovskites cubiques (GGA)

Notre structure de bandes de LaTiO3 (Fig. IV.4 et Fig. IV.5) montre que ce matériau a un gap direct égale à 2.70 par l’approximation LDA et égale à 2.85 eV par l’approximation GGA. Le calcul théorique de S. Nadeem et *al* [9] trouvent que LaTiO3 a un gap direct égal à 2.79 eV. A notre connaissance, aucune valeur expérimentale des gaps indirects ou direct de LaTiO3 cubique n’est disponible dans la littérature.

Ce semi-conducteur à large bande interdite est utile pour certaines nouvelles applications électroniques telles que les transducteurs électroniques, les condensateurs céramiques multicouches, les actionneurs et les dispositifs de stockage en mémoire [12,13]. Nous avons ici exposé la bande interdite électronique pour la configuration de spin up qui est similaire à la configuration électronique spin-down, donc le moment magnétique total de spin est nul.

Il a été observé que les DOS pour les états d'électrons de spin montrent des réflexions de miroir pour faire tourner des états d'électrons qui ont confirmé davantage la nature non magnétique de LTO dans la phase cubique.

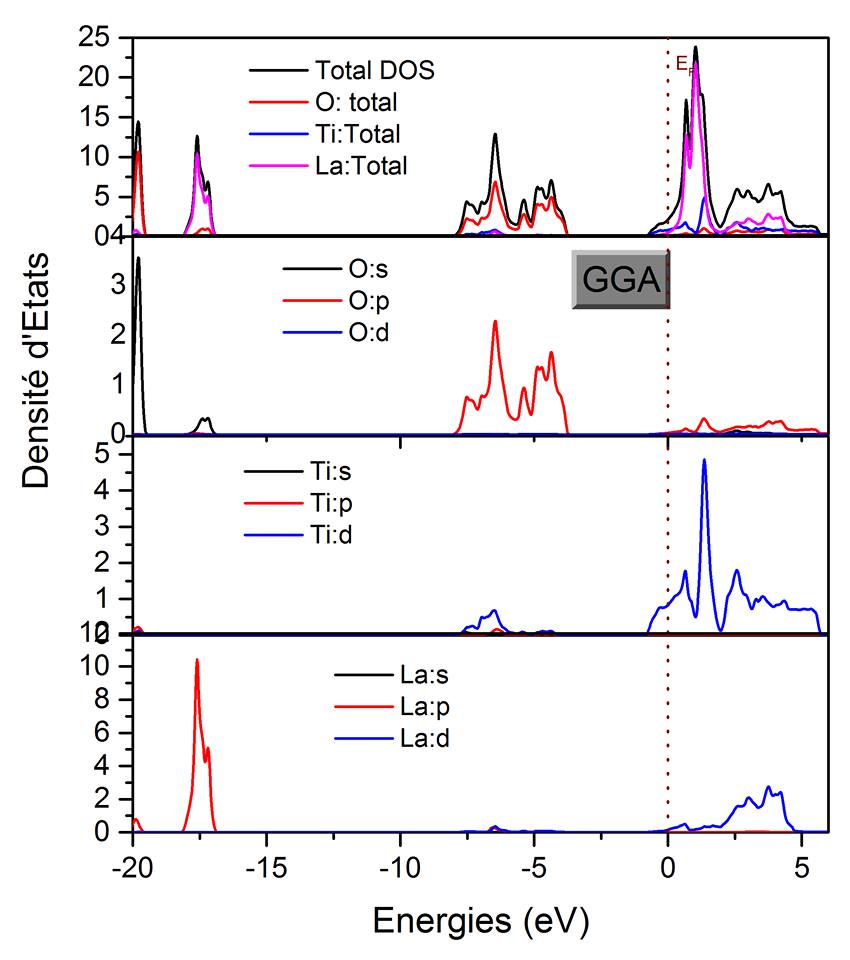


Fig. IV.6. Densités d’états partielles (PDOS) et totales (TDOS) des pérovskites cubiques LaTiO3

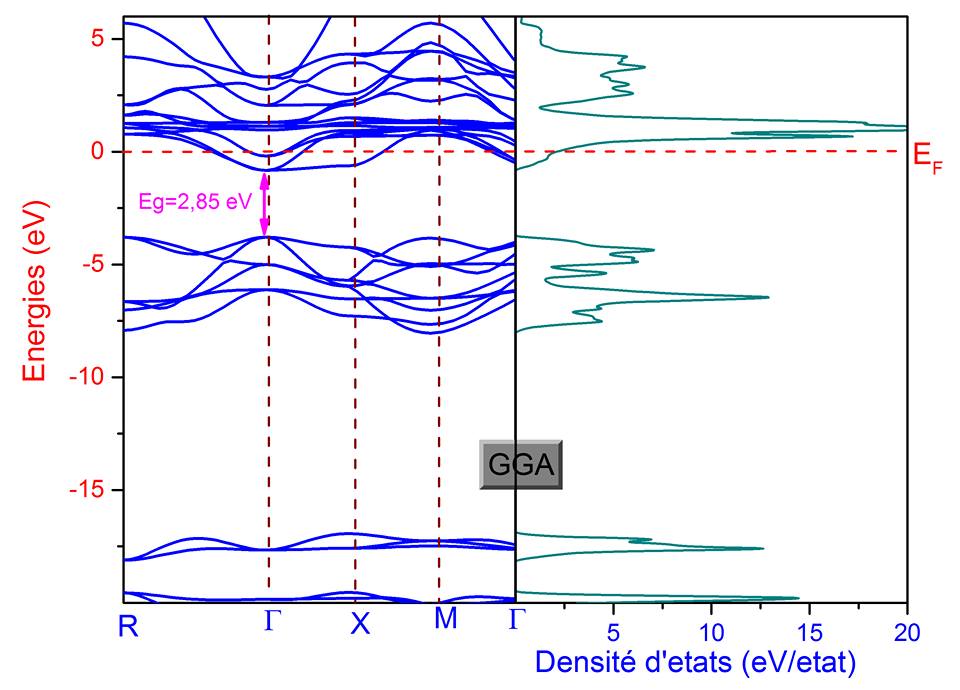


Fig. IV.7. Projection de structure de bandes et la densité d’états totales

L'examen des courbes des densités d'états partielles et totale de LaTiO3 (Fig.IV.6 et Fig.IV.7) montre que la bande de valence de LaTiO3 est constituée de trois structures :

- la bande de valence supérieure, notée A, large de 4.91 eV. Elle est due essentiellement aux états O 2*p*, faiblement mélangés à des états Ti 3*d*. Cette hybridation *p-d* est révélatrice du caractère covalent des liaisons Ti-O. L’absence d’états du lanthane indique que la liaison La-O est ionique. On peutconfirmer que les liaisons Ti-O et La-O sont respectivement covalentes et ioniques.

L’atome La étant un ion de métal lourd, la division d’orbite d a eu lieu comme prévu. Dans la bande de valence, les états de valences sont dus aux états La-p et aux états La-s. Ainsi, le haut de la bande de valence de LaTiO3 est dominé par les états O 2*p* alors que le bas de la bande de conduction de LaTiO3 est dominé par les états Ti 3*d*.

## Références

[1] Perry C, Khanna B, Rupprecht G, Infrared studies of perovskite titanates, Phys Rev 135

(2A):A408, 1964.

[2] Andersen, OK, Linear methods in band theory, Phys Rev B 12(8):3060, 1975.

[3] Perdew JP et al., Atoms, molecules, solids, and surfaces: Applications of the generalized

gradient approximation for exchange and correlation, Phys Rev B 46(10):6671, 1992.

[4] Singh DJ, Nordstrom L, Planewaves, Pseudopotentials, and the LAPW Method, Springer

Science & Business Media, 2006.

[5] Madsen G et al., Computer code WIEN2k>>, Technische Universit€at Wien, Austria, 2001.

[6] Perdew JP, Burke K, Ernzerhof M, Generalized gradient approximation made simple,

Phys Rev Lett 77(18):3865, 1996.

[7] D. Iotova, N. Kioussis, J. Blanco, S. P. Lim, and R. Wu, *Properties of Complex Inorganic Solids*, Springer (1997), pp. 389–395.

[8] Z. Sun, S. Li, R. Ahuja, and J. M. Schneider, Solid. State. Commun. 129, 589–592 (2004).

[9] S. Nadeem et al, *J. Theor. Comput. Chem.* **15**, 1650044 (2016).

[10] S. Fahy, K. J. Chang, S. G. Louie, and M. L. Cohen, Phys. Rev. B 35, 5856 (1987).

[11] R. O. Jones and O. Gunnarsson, Rev. Mod. Phys. 61, 689 (1989).

[12] Teraoka Y et al., Mixed ionic-electronic conductivity of La1-xSrxCo1-yFeyO3-d perovskite-type oxides, Mater Res Bull 23(1):51–58, 1988.

[13] Souza ECCd, Muccillo R, Properties and applications of perovskite proton conductors,

Mater Res 13(3):385–394.

Conclusion générale

# Conclusion générale

Les propriétés structurales et élastiques de pérovskite cubique LaTiO3 ont été calculées par la théorie de la fonctionnelle de la densité (Density Functional Theory ou DFT) en utilisant la méthode des ondes planes linéairement augmentées avec potentiel complet (FP-LAPW), en traitant l’énergie d’échange et de corrélation par l’approximation de la densité locale (Local density approximation ou LDA) et l’approximation du gradient généralisé (Generalized Gradient Approximation ou GGA).

Les propriétés structurales et élastiques des pérovskites ont été étudiées dans ce travail, tels que le paramètre de maille à l’équilibre, le module de compression à l’équilibre, la dérivée de celui-ci par rapport à la pression (*B0’*) et l’énergie fondamentale. Le calcul de ces paramètres est en bon accord avec ceux qui sont obtenus théoriquement. La méthode utilisée dans cette étude est très importante et efficace puisqu’elle permette de trouver les paramètres des propriétés structurales et élastiques des pérovskites dans le cas où aucun résultat expérimental de ces propriétés. En ce qui concerne l’étude des propriétés électroniques, nous avons calculé la bande d’énergie de ce pérovskite par l’approximation GGA et LDA.

Il est à noter qu’il n’y a pas suffisamment de résultats expérimentaux concernant le calcul de l’énergie de gap pour pouvoir faire une bonne comparaison avec nos résultats. Les effets relativistes sur les orbitales atomiques et leurs conséquences sur la structure électronique sont négligés dans cette étude et ceci influe sur nos résultats.