**RÉPUBLIQUE ALGÉRIENNE DÉMOCRATIQUE ET POPULAIRE**

**MINISTÈRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPÉRIEUR ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE**

****

** UNIVERSITÉ IBN-KHALDOUN – TIARET-**

 **FACULTÉ DES SCIENCES DE LA MATIÈRE**

 Annex sougeur

**MÉMOIRE DE FIN D’ÉTUDES**

**Pour l’obtention du diplôme de Master**

**Filière : PHYSIQUE**

**Spécialité : Physique Energétique & Energies Renouvelables**

**Par :**

**M lle smaili oumelkheir**

**THÈME**

 **Étude Ab – inition Des Propriétés Structurals**

 **Élastique et Électronique Des Péroveskites**

 **SrTiO3 , KMgF3 .**

BOUAFIA Hamza M. C .A Université de Tiaret

BOUSMAHA Mohamed M. C .A Université de Tiaret

MOUSSA Hanane M. A.A Université de Tiaret Encadreur

 **PROMOTION 2019/2020**

**Dédicaces**

 je commence mon dédicace pour remercier ALLAH ,Parce qu’il ma guidé dans ma

carrière et ma Donne une forte volonté pour terminer Mes études.

Je dédie ce modeste travail en signe de reconnaissance et de respect :

A mon père et ma mère ,Allah yahfadhoum .

A mes chers frères et sœurs.

A toute ma famille smaili

A mes amis et tous collègues de promotion 2020 du Master

 **Remercient**

Je remercie tout d’abord Dieu tout puissant de je avoir donné le courage, la force et la patience d’achever ce modest travait en tout premiere lieu .

Je tiens à remercie chaleuresement et respectivement nos en cadreur Moussa Hanane pour l’aide les remarques, ses encouragement et précieux conteils

mes remercie vout à l’endroit Bouafia hamza et Bousmaha Mohamed à université tiaret

accéptés d’etre notre jury et pour leur disponiblité leur suggesions etre commandation

je tiens à remercie tous les en sgnans que ont participé à nos formations tout au long universitaire.

j’éxprime également nos sincéres

Enfin je ne voudrais pas non plus oublié tout les pervions que je peux rencontre au long de ces années universitaire .

 **Sommaire**

 Dédicaces

Remerciements

Résumé

Table des matières

Liste des abréviations

Liste des figures

Liste des tableaux

 **Chapitre I** **Introduction générale**

 Références bibliographiques

 **Chapitre II : La Théorie de la Fonctionnelle de la Densité**

 **II**-1 Introduction

 **II** -2 Equation de Schrödinger

 **II** -3 approximation de Born-Oppenheimer

 **II** -4 Théorème de Hohenberg et Kohn

 **II** -4-1 Premier théorème de Hohenberg et Kohn

 **II** -4-2 Deuxième théorème de Hohenberg et Kohn

 **II** -5 La théorie de la fonctionnelle de la densités

 **II** I-6 Equation de Kohn-Sham

 **II** -7 La fonctionnelle d’échange et de corrélation

 -**II** -7-1 L’approximation de la densité locale (LDA)

 **II** - 7-2 Approximation de Ceperley et Alder

 **II** -7-3 *Approximation de Hedin et Lunqdvist*

**II** *-7-4 Introduction du spin (LSDA)*

**II** -7-5 *L’approximation du gradient généralisé (GGA)*

 **II** -8 *Résolution numérique des équations de Kohn et Sham*

Références Bibliographiques

  **Chapitre III : La méthode des ondes planes augmentées et linéarisée**  **( FP-LAPW )**

**III -1**Introduction

**III -2** La méthode FP-LAPW

**III -3**La méthode des ondes planes augmentées(APW)

**III -4**les inconvénients de la méthode APW par rapport LAPW

**III -5**Les roles les énergies de linéarisation **(**$E\_{l}$**)**

**III -6**Développement en orbitales locales

**III -7**Méthode LAPW+LO

**III -8**Méthode APW + LO

**III -**Le concept de la méthode FP-LAPW

**III -10**Wien2k

 Références bibliographique

**Liste des abréviations**

 A**PW : Augmented Plane Wave**

 **APW + lo : Augmented Plane Wave + local orbitals**

 **DFT : Density Functional Theory**

 **DOS : Density of States**

 **FP-LAPW: Full Potential - Linear Augmented Plane Wave**

**GGA : Generalized Gradient Approximation**

**LAPW : Linear Augmented Plane Wave**

**LAPW + LO : Linear Augmented Plane Wave + local orbitals**

**LDA : Local Density Approximation**

**MT : Muffin-Tin**

**Liste des figures**

**Figure I-1 :** Structure cristalline des pérovskites ABO3.

 **Figure II-1** : Schéma décrivant le processus itératif de résolution des équations de Kohn-Sham

**Figure III-1**  « Potentiel  Muffin-Tin»

**Liste des tableaux**

**TableII .5** : comparaison ente les deux methodes APW et LAPW

**Introduction Générale**

La science des matériaux comporte un grand nombre de domaines importants dont celui des polymères, des matériaux composites et des semi-conducteurs. Elle constitue à ce titre un domaine très actif de la recherche et technologie modernes. Cette thèse s’inscrit dans le domaine de la modélisation théorique à l’échelle atomique des propriétés des matériaux pérovskites de type **ABX3 (X= O, F).**

 À l’origine, Les composés **ABX3 (X= O, F)** de structure pérovskite forment une famille de composés fascinants, qui sont déjà utilisés dans de nombreuses applications technologiques dans le domaine des capteurs et de l’électronique. Cet intérêt démontre la grande richesse de cette famille de matériaux. Leur nom provient du minéral **CaTiO3**qui présente une structure cristalline analogue. Ce minéral fut décrit pour la première fois en 1830 par le géologue **Gustav Rose**qui l'a nommé en l'honneur d'un grand minéralogiste russe, le comte **Lev Aleksevich von Petrovski [1].** Par suite aux différentes possibilités de combinaisons chimiques, les matériaux pérovskites présentent une variété de propriétés physico-chimiques d’un isolant à grand gap à un ferroélectrique jusqu’au supraconducteur, comme ils présentent aussi une large gamme d'instabilité structurale et d’autres propriétés physiques intéressantes comme la conduction ionique, transition isolant→métal et métal→isolant, changement de structure sous pression et température, propriétés diélectrique et optique,... etc. aussi la structure des fluoro-pérovskites, ABF3 est l’une des structures communes de la pérovskite. Les éléments A et B sont des métaux alcalino-terreux,

respectivement, et F est du fluor, considéré comme l'élément électronégatif le plus élevé. Les

composés de fluoro-pérovskite ont de nombreuses applications en raison de leurs propriétés

uniques de laser accordable, d’interactions champs-cristaux **[2].**

 Nos matériaux cristallisent dans la structure idéale est cubique simple et appartient au groupe d’espace Pm3m (No 221). Les atomes qui correspond A se trouve à l’origine (0, 0, 0), les atomes qui correspond B au centre du cube (0.5, 0.5, 0.5) et l’atome de oxygène ou fluor au milieu de chaque face (0.5, 0.5, 0), (0.5, 0, 0.5) et (0, 0.5, 0.5). **Figure I-1**



**Figure I-1 :** Structure cristalline des pérovskites ABO3.

Le titanate de strontium SrTiO3 qui a suscité beaucoup d’intérêt au cours des dernières décennies, car il a fait l’objet de plusieurs études pour les mécanismes **[3,4]**. L’oxyde SrTiO3 est aussi utilisé comme substrats pour la croissance des couches minces de matériaux ferroélectriques, notamment pour l’élaboration de mémoires ferroélectriques **(FERAM)** à très grande capacité de stockage par unité de surface. A température ambiante, **SrTiO3** est cubique, de groupe spatial ***Pm* 3 *m***et de paramètre de maille **3.905 Å [5-7]**. La pérovskite SrTiO3 subit une transition de phase à **105 K** et devient tétragonale (a = b ≠ c). Le point de fusion de **SrTiO3** est à **2350 K**. Dans **SrTiO3** cubique, l’ion **Sr** est entouré de douze ions oxygène. L’ion **Ti**, plus petit, est entouré de six ions oxygène **[8]**.

pérovskite cubique avec une molécule par cellule unitaire, avec un paramètre de réseau

a = 3,978 ± 0,05 A. Sa structure est programmée stable par plusieurs ˚

critères [15,16] et, en fait, aucune transition de phase n'a été

observé pour ce composé. Les constantes élastiques de ce

matériel ont été rapportés par Reshchikova [17] et Rosenberg

 Ab initio, vient de la signification latine premiers principes, est un groupe de méthodes permettant de calculer les propriétés des matériaux en n’utilisant rien d’autre que l’équation de Schrödinger et les valeurs des constantes fondamentales. La théorie de la densité fonctionnelle (DFT) **[9,10]** a été formulée par Hohenberg ,Kohn et Sham qui ont fourni les fondations pour des calculs précis. En DFT, l’énergie totale est décomposée en trois contributions, une énergie cinétique, une énergie classique de Coulomb dû à des interactions électrostatiques entre toutes les particules chargées dans le système, et un terme appelé l’énergie d’échange-corrélation qui assure toutes les interactions à plusieurs corps.

Ce mémoire de master a pour but de contribuer à la détermination par la méthode FP-LAPW des propriétés structurales (pas de réseau, module de rigidité), les propriétés élastiques (modules d’élasticité ) et les propriétés électroniques (bandes d’énergie et densité d’états) de composés pérovskites KMgF3 , SrTiO3 et de tester l’efficacité et la précision de la méthode employée et cela en comparant nos résultats aux données expérimentales et théoriques disponibles dans la littérature

La présentation de ce travail va donc s’articuler autour des chapitres suivants :

* Le chapitre I, nous représentons les généralités sur les matériaux des types pérovskites.
* Le chapitre II, est destiné au fondement de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT), l’approximation de la densité locale (LDA) et l’approximation du gradient généralisé (GGA).
* Dans le chapitre III, présente la méthode FP-(LAPW) (full potential (Linearized) augmented plane wave plus local orbitals).
* Dans le chapitre IV, nous présentons et discutons les résultats de nos calculs concernant les propriétés structurales, élastiques, électroniques.
* Enfin, nous terminons notre travail par une conclusion

**Référence :**

**[1]** Ciprian Bogdan JURCA << Synthèse et caractérisation de pérovskites double

 Magnétorésistives dérivées de Sr2FeMoO6 >> thèse doctorat, Université Paris XI (2004).

**[2]** J.M.Garcia –Lastra, J.Y. Buzaré, M.T.Barriuso, J.A. Aramburu, M.Moreno, phys. Rev.B75,155101(2007).

**[3]** E.Z.Fermi,Z.Phys.48,73(1928).

**[4]** W.Kohn,L.J.Sham, Phys.Rev.140,A113351956).

**[5]** A. Ohkubo, A. Ohmoto, J. Nishimura, T. Makino, Y. Segawa, and M. Kawasaki, Appl. Surf. Sci. 52, 2488 (2006).

**[6]** O. Nakagawara, M. Kobayashi, Y. Yoshino, Y. Katayama, H. Tabata, and T. Kawai, J. Appl. Phys. 78, 7226 (1995).

**[7]** Y. Deng, Y.L. Du, M.S. Zhang, J.H. Han, and Z. Yin, Solid State Commun. 135, 221 (2005).

 **[8]** J.W. Liu, G. Chen, Z.H. Li, and Z.G. Zhang, J. Solid State Chemistry 179, 3704 (2006) ;

K. van Benthem, C. Elsässer, and R.H. French, J. Appl. Phys. 90, 6156 (2001) ; A. Dejneka,

M. Tyunina, J. Narkilahti, J. Levoska, D. Chvostova, L. Jastrabik, and V.A. Trepakov, Physics of the Solid State 52, 2082 (2010).

 **[9]**  P.Hohenberg and W.Kohn, Phys.Rev.B 864, 136 (1964).

**[10]** W. Kohn and L. J. Sham, Phys. Rev. 140, A 1133 (1965).

**II -1 Introduction**

 Initiée en 1926 par Thomas et Fermi la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) est l’une des méthodes quantiques les plus couramment utilisées dans les domaines de la physique du solide et de la chimie quantique pour la détermination de la structure électronique de la matière. C’est une méthode dite du premier principe. En effet, elle repose sur les fondements de la mécanique quantique et ne fait intervenir qu’un nombre limité de données d’entrées, indépendantes des mesures expérimentales : pour un système donné à plusieurs corps, elle permet de résoudre l’équation de Schrödinger sans introduction de paramètres ajustés par l’expérience. Pour ce faire, elle a recourt à des approximations comme par exemple l’approximation de Born-Oppenheimer et elle repose sur un certain nombre de résultats formels essentiellement les théorèmes d Hohemberg, Khon et Sham **[1,2]**

**II -2 Equation de Schrödinger**

Afin d'étudier théoriquement les propriétés d'un matériau solide composé d'un grand nombre denoyaux et d'électrons (M : noyaux et N : électrons) en interaction, l'équation den Schrödinger mentionnée ci-dessous **(éq II-2))** devrait être résolue

$ΨΗ=ΕΨ$ **(II-2)**

cette équation, E est l'énergie totale du système, H est l'Hamiltonien et Ψ est la fonction

 d'onde. L'Hamiltonien total du système comme le montre l’équation,  **(II-2)**contient plusieurs termes : les énergies cinétiques des électrons $T\_{e}$et des noyaux $T\_{n}$et les énergies potentielles représentant les interactions coulombiennes répulsives entre les électrons $v\_{éé}$, entre les noyauxet attractives entre les électrons et les noyaux $V\_{nn}$

Dans

 $Η=Τ\_{e}+Τ\_{n}+v\_{ne}+v\_{éé}+v\_{nn}$ **(II-3 )**

Avec :

L’énergie cinétique des noyaux :

$$T\_{n}=\frac{ℏ^{2}}{2}\sum\_{i}^{}\frac{∇^{2}\overset{\to }{R}\_{i}}{M\_{n}}$$

L’énergie cinétique des électrons :

$$T\_{e}=\frac{ℏ^{2}}{2}\sum\_{i}^{}\frac{∇^{2}\overset{\to }{r}\_{i}}{M\_{e}}$$

L’énergie potentielle d’interaction entre les noyaux :

$$V\_{n-n}=\frac{-1}{8πε\_{0}}\sum\_{i=j}^{}\frac{e^{2}}{|\overset{\to }{R}\_{i}-\overset{\to }{R}\_{i}|}$$

L’énergie potentielle d’attraction noyaux \_ électrons :

$$V\_{ne}=\frac{-1}{4πε\_{0}}\sum\_{i,j}^{}\frac{e^{2}Z\_{i}}{|\overset{\to }{R}\_{i}-\overset{\to }{r}\_{j}|}$$

L’énergie potentielle de répulsion entre les électrons**:**

$$T\_{nn}=\frac{1}{2}\sum\_{i<j}^{}\frac{e^{2}}{|\overset{\to }{r}\_{i}-\overset{\to }{r}\_{i}|}$$

Malheureusement, à part quelques systèmes, il est impossible de résoudre cette équation en raison du grand nombre de particules impliquées (M noyaux plus N électrons), la fonction d’onde comptant (3N+3M) variables. A cause de cette difficulté, des approximations ont été mises au point et dont la première a été établie en 1927 par Max Born et Julius Robert Oppenheimer **[3]**

**II-3 approximation de Born-Oppenheimer**

Born et Oppenheimer ont pris en compte la grande masse des noyaux par-rapport à celle des électrons. Dans ces conditions les noyaux peuvent être considérés immobiles, c’est- à-dire que leur énergie cinétique ($T\_{n}$) est nulle et leur énergie potentielle résultant de l’interaction répulsive entre eux ($v\_{nn}$) est constante. Autrement dit, les mouvements nucléaire et électronique sont séparés. Ce concept a permis d’établir un Hamiltonien électronique $H\_{\begin{array}{c}é\\\end{array}}$(**II-4** ): et une fonction d'onde électronique $φ\_{é}$**[4]**

 $H\_{é}$= $T\_{é}$+ $V\_{éé}$+ $V\_{én}$  **(II-4)**

**II-4 Théorème de Hohenberg et Kohn**

Le développement de la théorie de la fonctionnelle de densité a commencé dans les années 1964 et 1965 avec les publications de Hohenberg et Kohn (1964) **[5]**. Les deux théorèmes sont comme suit  :

**II-4-1 Premier théorème de Hohenberg et Kohn**

« L’énergie totale de l’état fondamental $E$est une fonctionnelle unique de la densité des particules ρ(r) pour un potentiel externe $V\_{ext}(r)$donné. »

Ce théorème met en évidence une correspondance unique entre le potentiel extérieur et la densité électronique. Puisque celle-ci fixe le nombre d’électrons, alors elle détermine aussi de manière unique la fonction d’onde et par là les propriétés électroniques du système.

Ainsi, pour un système donné, l’énergie s’écrit comme suit :

$E[ρ(r)]=T[ρ(r)]+V\_{e-e}[ρ(r)]+V\_{ext}[ρ(r)]$  **(II-5)**

$ ⇒E[ρ(r)]=F\_{HK}[ρ(r)]+∫ρ(\overset{\to }{r})V\_{ext}dr$  **(II-6)**

Avec $F\_{HK}=T\_{e}[ρ(r)]+V\_{e-e}[ρ(r)]$, qui est la fonctionnelle de Hohenberg-Kohn contenant l’énergie cinétique et l’énergie potentielle dues à l’interaction répulsive électron-électron

**II-4-2 Deuxième théorème de Hohenberg et Kohn**

Le deuxième théorème fondateur de la DFT s’énonce : « L’énergie atteint son minimum pour la densité réelle. Par conséquent, la densité de l’état fondamental peut être obtenue à partir du principe variationnel ».

Ce deuxième théorème découle du fait que, la fonctionnelle de l’énergie totale de tout système à plusieurs particules possède un minimum qui correspond à l’état fondamental. La densité de particules de l’état fondamental vérifie :

$E[ρ\_{0}]=minE[ρ]$ **(II-7)**

Hohenberg et Kohn ont montré que la vraie densité de l’état fondamental c’est celle qui minimise l’énergie E[ρ], et toutes les autres propriétés sont aussi une fonctionnelle de cette densité. L’énergie de l’état fondamental d’un système électronique dans un potentiel extérieur est déterminée par la méthode variationnelle.

**II-5 La théorie de la fonctionnelle de la densités**

 L’idée fondamentale de la DFT est de prendre la densité électronique del’état fondamental ρ( r) comme la variable principale, et décrire toutes les autres grandeurs en fonction de cette variable. La base de cette théorie c’est le principe variationnel, qui impose à l’énergie totale d’être une seule et unique fonctionnelle de la densité, et que cette énergie est minimale pour la densité de l’état fondamental. La DFT s’est donnée pour but de déterminer, à l’aide de la seule connaissance de la densité électronique ρ( r ) , les propriétés de l’état fondamental d’un système composé d‟un nombre fixés d’électrons en interaction avec les noyaux.

La meilleure procédure de réalisation de la DFT est celle de Kohn - Sham **[6]**. Ils ont traité le problème de N corps à l’aide des équations de Schrödinger à une seule particule, nommées les équations de Kohn - Sham, la résolution de ces équations conduit directement à l’énergie E (ρ) et la densité ρ(r ) de l’état fondamental. La fonctionnelle E (ρ) contient une contribution non classe que, qu’on appelle énergie d‟échange et de corrélation $E\_{xc}(ρ)$et sa dérivée par rapport à ρ( r ) qui représente le potentiel d’échange et de corrélation

**II-6 Equation de Kohn-Sham**

En 1965, Kohn et Sham **[6]** ont écrit la densité des électrons comme une densité à une particule, et ont attaché l‟énergie cinétique à la densité tenant compte $F[ρ]=T[ρ]+V\_{ee}[ρ]$Ils ont utilisé un

 principe variationnel pour déterminer l‟énergie fondamentale du système. La formule de Kohn et Sham est donnée par :

$(\frac{ℏ^{2}}{2m}∇^{2}+V\_{ion}(r)+V\_{xc}(r)+V\_{H}(r))ψ\_{i}(r)=ε\_{i}ψ\_{i}(r)$  **(II- 8 )**

Avec :$V\_{H}(r)=\frac{e^{2}}{2}∫(\frac{ρ(r\_{1})⋅ρ(r\_{2})}{|r\_{1}-r\_{2}|}d^{3}r\_{1}d^{3\_{}}r\_{2})$C’est

$V\_{xc}(r)=∂E\_{xc}\frac{[ρ(r)]}{∂ρ(r)}$ : C‟est le potentiel d‟échange et de corrélation.

L‟énergie du système s‟écrit en fonction des orbitales $ψ\_{i}$de Kohn-Sham sous la forme :

$$E[ψ\_{i}]=2\sum\_{i}^{}∫ψ\_{i}(\frac{-ℏ^{2}}{2m})ψ\_{i}d^{3}r+∫V\_{ion}(r)ρ(r)d^{3}r+\frac{e^{2}}{2}∫(\frac{ρ(r\_{1})ρ(r\_{2})}{|r\_{1}-r\_{2}|}d^{3}r\_{1}d^{3}r)+E\_{xc}[ρ(r)]+E\_{ion}[(R\_{i})]$$

Avec : $ρ(r)=\sum\_{i=1}^{N}|ψ\_{i}(r)^{2}|$densité électronique de l état fondamental. **(II-9)**

sont probablement les plus importantes de la DFT à travers les quelles le traitement du problème à plusieurs électrons en interaction, se réduit à l‟étude d‟un système d‟électrons indépendants plongé dans un potentiel effectif, qui contient toutes les interactions entre les électrons ,

**II-7 La fonctionnelle d’échange et de corrélation**

 Les approximations les plus utilisées sont: l’approximation de la densité locale (LDA) et l’approximation du gradient généralisé (GGA).

**II-7-1 L’approximation de la densité locale (LDA)**

L’approximation de la densité locale (LDA) **[7-10]** consiste à traiter un système inhomogène, comme localement homogène (gaz uniforme d’électrons en interaction où est ρ constante); par suite l’énergie d’échange et de corrélation dépend uniquement de la densité électronique en un point r, négligeant toute influence de l’inhomogénéité du système (on considère que la densité varie très lentement).

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

 $E\_{XC}^{LDA}[ρ]=∫ε\_{xc}[ρ(r)]ρ(r)d^{3}r$  **(II-10)**

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

 $ε\_{xc}(ρ)=ε\_{x}(ρ)+ε\_{c}(ρ)$

où $ε\_{x}$est l’énergie d’échange et $ε\_{c}$est l’énergie de corrélation

Il existe plusieurs formes pour le terme d’échange et de corrélation d’un gaz d’électrons homogène, entre autre celles de Kohn et Sham **[11]** , Wigner **[12]** , Ceperly et Alder **[13]**,Perdew et Wang **[14]** Hedin et Lundqvist **[15] .**

**I- 7-2 Approximation de Ceperley et Alder**

Dans cette approximation **[16]** l’énergie$ε\_{x}(ρ)$ est considérée comme étant l’énergie de Dirac :

$ε\_{x}(ρ)=\frac{-3}{4}(\frac{3}{Π}ρ)^{^{1}/\_{3}}$ **(II-11)**

ce qui donne :

 $V\_{x}=\frac{1}{4Π}(3Π^{2}ρ)^{^{1}/\_{3}}$  **(II-12)**

 L’énergie de corrélation$ε\_{c}$( ρ ) est paramétrisée par Perdew et Zunger **[17]** par uncalcul de Monte Carlo ,

 Ainsi en posant :

 $r\_{s}=(\frac{3}{4ρΠ})^{^{1}/\_{3}}$,ou $r\_{s}$est le paramètre de séparation interélectronique. On a :

$V\_{C}=0,03111ln(r\_{s})-0,0583+0,0013r\_{s}ln(r\_{s})-0,0084r\_{s}$ $r\_{s}<1$ **(II-13)**

$V\_{C}=-0,1423\frac{(1+1,2284\sqrt{r\_{s}}+0,4445r\_{s})}{(1+1,0529\sqrt{r\_{s}}+0,3334)^{2}}$ $r\_{s}\geq 1$

**I-7-3 *Approximation de Hedin et Lunqdvist***

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

Le terme d’échange est donné par :

 $ε\_{x}=\frac{3e^{2}}{4Π}(3Π^{2}ρ)^{{1}/{3}}$=-$\frac{3e^{2}}{4Παr\_{s}}$ **(II-14 )**

où $r\_{s}$est le paramètre d’un gaz d’électrons vérifiant la condition :

 $\frac{4Π}{3}(r\_{s}a\_{B})^{3}=\frac{1}{ρ}$

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

$V\_{x}(r\_{s})=ε\_{x}(r\_{s})-\frac{r\_{s}}{3}\frac{dε\_{x}(r\_{s})}{dr\_{s}}=\frac{4}{3}ε\_{x}(r\_{s})$  **(II-15)**

L’énergie de corrélation est exprimée par la relation:

$ε\_{c}(r\_{s})=\frac{ce^{2}}{2}[(1+x^{3})log(1+^{1}/\_{x})+\frac{x}{2}-x^{2}-\frac{1}{3}]$  **(II-16)**

où c=0,045 et x=$\frac{r\_{s}}{21}$

Et le potentiel de corrélation est donné par :

$V\_{C}(r\_{s})=ε\_{c}(r\_{s})-\frac{r\_{s}}{3}\frac{dε\_{c}(r\_{s})}{dr\_{s}}=\frac{ce^{2}}{2}log(1+{1}/{x})$ ( **II-17)**

**II-7-4 Introduction du spin (LSDA):**

La généralisation de la LDA au cas où une polarisation des spins est prise en compte conduit à la LSDA. L’introduction du spin consiste à rendre en compte deux populations $ρ(\uparrow )$et $ρ(\downright )$

dans la matrice densité. Le système et $ε\_{xc}$sont alors décrits par ces deux fonction Dans cette approximation, l’énergie d’échange-corrélation est définie par **[18,19]**:

$E\_{XC}^{LDA}[ρ\uparrow ,ρ\downright ]=∫ε\_{xc}(ρ\uparrow (r),ρ\downright (r))ρ(r)dr$  **(II-18)**

ou $ε\_{xc}(ρ\uparrow (r),ρ\downright (r))$ est l’énergie d’échange-corrélation par particule d’un gaz d’électrons homogène.

**II-7-5 L’approximation du gradient généralisé (GGA)**

L’approximation du gradient généralisé a été introduite pour améliorer la précision des résultats de la LDA Elle consiste à écrire l’énergie d’échange et de corrélation non seulement en fonction de la densité électronique ρ ( r ) mais aussi de son gradient $∇ρ(r)$pour prendre en compte le caractère non uniforme du gaz d’électrons.

Elle s’écrit comme suit :

 $E\_{XC}^{GGA}(ρ)=∫[ρ(r),∇ρ(r)]d^{3}r$  **(II-19)**

La GGA est donnée pour différentes paramétrisations parmi elles celle de Perdew et ses collaborateurs **[21,22]**.

**II-8 Résolution numérique des équations de Kohn et Sham**

Le processus de Kohn et Sham permet d'aboutir à un ensemble d'équations de Schrödinger monoélectroniques connues sous le nom d'équations de Kohn-Sham :

$[\frac{-∇^{2}}{2m}+V\_{ext}+V\_{H}+V\_{XC}]ϕ\_{i}=E\_{i}ϕ\_{i}$ **(II-20)**

Celles-ci doivent être résolues numériquement selon un processus itératif **(figure II-1)**. Pour cela, un certain nombre d'approximations peuvent ou doivent être envisagées. Klaus Capelle recense ainsi deux types d'approximations qui peuvent globalement être distinguées en DFT **[23]**. Dans le premier type d’approximations, celles-ci sont purement conceptuelles et concernent l'interprétation à donner aux valeurs propres obtenues après résolution. Il ne s'agit donc pas exactement d'approximations mais plutôt de réflexions sur la signification physique des valeurs propres. Le second type d'approximations est d'ordre technique et concerne les choix effectués pour simplifier la résolution des équations ; il s'agit principalement du choix des fonctions de base et de la réduction du nombre d'électrons à prendre en considération dans les calculs.

****

  **Figure II-1** : Schéma décrivant le processus itératif de résolution des équations de Kohn-Sham

 **Références Bibliographiques**

[1] P. Hohenberg And W. Khon, Phys. Rev. B136, (1964) 864.

[2] W. Khon And L.J. Sham, Phys. Rev. A140, (1965) 1133

[3 ]- Born, M., & Oppenheimer, R. (1927). Zur quantentheorie der molekeln. Annalen der

Physik, 389(20), 457-484

[4]\*\*\*\*\*\*\*

[5] P. Hohenberg , W. Kohn, Phys. Rev. B 136 (1964) 864.

[6] W. Kohn and L.J. Sham „Self-Consistent Equations Including Exchange and

Correlation

Effects‟ Phys. Rev. 140: A, 1133 (1965)

[7] K. Schwarz and P. Blaha : Lecture Notes in Chemistry 67,139 (1996).

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

[9] J. Callaway and N.H. March, Solid State Physics 38, 135 (1984).

[10] R.M. Dreizler and J. da Provincia, Density Functional Methods in Physics (Plenum, NewYork) (1985)

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

[12] E. Wigner, Phys. Rev. 46, 1001 (1934).

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

[14] J.P. Perdew and Y. Wang, Phys. Rev. B 45, 13244 (1992).

[15] L. Hedin and B. Lundqvist, J. Phys. C 4, 2064 (1971).

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

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

[18] P.M.Marcus, Int. J. Quant. Chem. Symp.1, (1967) 567.

[19] N. Elyashar and D.D. koelling, Phys. Rev. B13, (1976) 5362.

[20] J.P. Perdew, J. A. Chevary, S. H. Vosko, K.A. Jackson, M.R. Pederson, D.J. Singh, and

C. Fiolhais, Phys. Rev. B 46, 6671 (1992).

[21] P. Perdew, S. Burke and M. Ernzerhof, Phys. Rev. Let.77, 3865 (1996)

[22] K. Capelle, Braz. J. Phys. 36 (4A), 1318 (2006).

**III -1 Introduction**

La méthode FPLAPW est fondamentalement la méthode LAPW utilisée avec un potentiel

complet qui résulte d’une modification améliorée de la méthodes dite des ondes planes augmentéesAPW élaborée par Slater**[1].**

**III -2 Calculs ab-initio**

La détermination des propriétés électroniques d’un système à N électrons revient en principe à ladétermination de la fonction d’onde Ψ(r 1 , ..., r N ), où r i représente la position de chaque

 électroni. La fonction d’onde Ψ(r 1 , ..., r N ) est la solution de l’équation de Schrödinger[ **2].**

**III- 3 La méthode FP-LAPW**

La méthode FP-LAPW (full potential -LAPW) **[3]** combine le choix d’un ensemble de base LAPW avec le potentiel complet et la densité de charge sans aucune approximation de forme dans la région interstitielle et { l’intérieur des sphères MT} :

$V(\overset{\to }{r})=\sum\_{K}^{}V\_{\overset{\to }{K}}e^{i\overset{\to }{k}\overset{\to }{r}}$ r > Ra  **(III-1 )**

$V(\overset{\to }{r})=\sum\_{L}^{}V\_{L}(r)Y\_{L}(\overset{̂}{r})$ r < Ra  **(III-2)**

La densité de charge est développée sous la forme :

$ρ(\overset{\to }{r})=\sum\_{Lm}^{}ρ\_{Lm}(\overset{\to }{r})Y\_{Lm}(\overset{\to }{r})$  **(3 )**

* $ρ(\overset{\to }{r})=\sum\_{k}^{}ρ\_{\overset{\to }{k}}(r)e^{i\overset{\to }{k}\overset{\to }{r}}$  **(III-4)**

Cette méthode est possible avec le développement d’une technique d’obtension du potentiel de Coulomb pour une densité de charge périodique sans approximation de forme et avec l’inclusion des éléments de la matrice Hamiltonienne.

L’Hamiltonienne FP-LAPW est composé de deux contributions des deux régions dans les

quelles l’espace est dévisé (MT et Intersticielle) . Ces deux contributions doivent etre

calculés séparément**[4]**

$Η=Η\_{Ι}+Η\_{ΜΤ}$  **(III-5)**

**III-4** **La méthode des ondes planes augmentées(APW)**

 Slater expose la méthode APW (augmented plane wave) dans son article **[5].** En 1937, Au

voisinage d’un noyau atomique, le potentiel et les fonctions d’onde sont de la forme «Muffin-Tin » (MT) présentant une symétrie sphérique à l’intérieur de la sphère MT de rayon $R\_{α}$.

En conséquence, les fonctions d’onde du cristal sont développées dans des bases différentes selon la région considérée : Solutions radiales de l’équation de Schrödinger à l’intérieur de la sphère MT et ondes planes dans la région interstitielle **(Figure (III-1)**



 **Figure III-1 «**Potentiel  Muffin-Tin »

ors la fonction d’onde $ϕ$( r ) est de la form :

$Φ(r)=\frac{1}{\sqrt{G}}\sum\_{G}^{}C\_{G}e^{i(G+K)r}$ $r>R\_{α}$  **(III-6)**

$Φ(r)=\sum\_{lm}^{}A\_{lm}U\_{l}(r)Y\_{lm}(r)$ r<$R\_{α}$

Où $R\_{α}$représente le rayon de la sphère MT,$Ω$le volume de la cellule, $C\_{G}$ et $A\_{lm}$les coefficients du développement la fonction $U\_{l}$(r) est une solution régulière de l’équation de Schrödinger pour la partie radiale qui s’écrit sous la forme:

$\{\frac{d^{2}}{dr^{2}}+\frac{l(l+1)}{d^{2}}+V(r)-E\_{l}\}rU\_{l}(r)=0$  **(III-7)**

V(r) représente le potentiel Muffin-Tin et $E\_{l}$l’énergie de linéarisation. Les fonctions radiales définies par (II.2) sont orthogonales à tout état propre du cœur. Cette orthogonalité disparaît en limite de sphère **[7]** comme lemontre l’équation de Schrödinger suivante:

$(E\_{2}-E\_{1})rU\_{1}U\_{2}=U\_{2}\frac{d^{2}rU\_{1}}{dr^{2}}-U\_{1}\frac{d^{2}rU\_{2}}{dr^{2}}$ **(III-8)**

Où $U\_{1}$et$U\_{2}$ sont des solutions radiales pour les énergies $E\_{1}$et $E\_{2}$. Le recouvrement étant en utilisant l’équation **(III-3)** et en l’intégrant par partie.

Slater introduit la solution de L’équation de Schrödinger dans un potontieil canstante ,selon ce choix partticulier present les ondes ,cette approximations du potentiel ,assurer à l’approximations « MT » et nécessaire les matériau, pour a structure cubique et diminuéé de symétrie ,et basé la continuité de la fonction $ϕ(r)$, les $A\_{lm}$A lm doivent être définis en termes des $C\_{G}$ des ondes planes existantes dans les régions interstitielles. Ainsi, après quelques calculs algébriques, et on obtines des ondes planes augmentées (APW) alor que :

$A\_{lm}=\frac{4Πi^{l}}{Ω^{{1}/{2}}U\_{l}(R\_{α})}∑C\_{G}j\_{l}(|k+g|R\_{α})Y\_{lm}^{̂}(k+G)$  **(III-10)**

Les fonctions APW sont des solutions de l’équation de Schrödinger dans les sphères, mais seulement pour l’énergie $E\_{l}$. La méthode APW, ainsi construite, présente quelques difficultés liées à la fonction $U\_{l}$($R\_{α}$ )

qui apparaît au dénominateur de l’équation**(III.4)** . Il donc possible de trouve l’energer car la valeur de$U\_{α}$ ($R\_{α}$)peut devenir nulle à la surface de la sphère MT, entraînant une séparation des fonctions radiales par rapport aux fonctions d’onde plane. Afin de surmonter ce problème plusieurs modifications à la méthode APW ont été apportées, notamment celles proposées par Koelling **[6]**et par Andersen **[7]**.

 **III-4 les inconvénients de la méthode APW par rapport LAPW :**

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
|  | La methode LAPW |  La methode APW |
|  | * les energies des bandes (au K-point donné) sont obtenues avec précision grace a une seule diagonalisation
 | * il est necessaire de calculer

l’énergie pour chaque bande . |
|  | * le probleme d’asymptote (a la frontiere de la sphere) ne se pose pas dans LAPW ,suite a l’introduction de la dérivée de la fonction radial ( la cre le ontinuité) assu non-découplement des ondes planes et les orbitales alloces .
 | * Il est possible de trouver des

valeurs de l’énergie pour lesquelles lavaleur s’annule { la limite de lasphère. Donc la continuité n’est pasassuré (C’est ce qu’on appelle leproblème de l’asymptote). |
|  | * les fonctions de base ont une grande flexibilité a l’interieur des spheres , ce qui présente une conséquence de la liberté

variationnelle | * les fonctions de base sont moin

flexibile a l’interieur des spheres, ou leparametre d’energie est prie fixe aulieu d’etre variationnelle |
|  | * le temps de calcule est

considerablement reduit et la convergencerapidement atteinte | * Le calcule prend plus de temps

et la convergence n’est pas rapide. |

 **TableIII .5** : comparaison ente les deux methodes APW et LAPW

**III-5 Les roles les énergies de linéarisation**$E\_{l}$**:**

Les fonctions $U\_{l}(r)Y\_{lm}$et $\overset{,}{U}\_{lm}(r)Y\_{lm}$sont orthogonales à n’importe quel état de cœur strictement limité à la sphère MT. Mais cette condition n’est satisfaite que dans le cas où il n’y a pas d’états de cœur avec le même l , et par conséquent, on prend le risque de confondre les états de semi-cœur avec les états de valence. Ce problème n’est pas traité par la méthode APW, alors que la nonorthogonalité de quelques états de cœur dans la méthode FP-LAPW exige unchoix délicat de$E\_{l}$. Dans ce cas, on ne peut pas effectuer le calcul sans demodifier$ E\_{l}$,La solution idéale dans de tels cas est d’utiliser un développement en orbitales locales. Cependant, cette option n’est pas disponible dans tous les programmes, et dans ce cas on doit choisir un rayon de la sphère le plus grand possible - Finalement, il faut remarquer que les divers$E\_{l}$devraient être définis indépendamment les unes des autres. Les bandes d’énergie ont des orbitales différentes. Pour un calcul précis de la structure électronique, $E\_{l}$doit être choisi le plus proche possible de l’énergie de labande, si la bande a le même **l [8]**

 **III-6 Développement en orbitales locales**

Le but de la méthode LAPW est d’obtenir des énergies de bande précises au voisinage des énergies de linéarisation **[9]**. Dans la plupart des matériaux, il suffit de choisir ces énergies au voisinage du centre des bandes. Ceci n’est pas toujours possible et il existe des matériaux pour lesquels le choix d’une seule valeur de $E\_{l}$n’est pas suffisant pour calculer toutes les bandes d’énergie, c’est le cas pour les matériaux ayant des orbitales 4f **[10,11]** et les métaux de transition**[[12,13]** . C’est le problème fondamental de l’état de semi-coeur qui est intermédiaire entre l’état de valence et celui de coeur Pour pouvoir remédier cette situation on a recours soit à l’usage des fenêtres d’énergies multiples, soit à l’utilisation d’un développement en orbitales locales,

 **III-7 Méthode LAPW+LO :**

La méthode des ondes planes augmentées linéarisées plus orbitales locales, noté (LAPW+LO), est introduite par Singh **[14]**dans le but de fournir une bonne description des états du semi-cœurs**.**

Les orbitales locales (LO) sont sous forme d’une combinaison linéaire de deux fonctions radiales correspondant à deux énergies différentes et de la dérivée par rapport à l’énergie de l’une de ces fonctions :

correspondant à deux énergies différentes et de la dérivée par rapport à l’énergie de l’une de ces fonctions :

$Φ(r)=0$ $r>R\_{α}$

$Φ(r)=[A\_{lm}U\_{i}(r,E\_{l,1})+Β\_{lm}U\_{i}(r,E\_{l,1})+C\_{lm}U\_{l}(r,E\_{l,2})]Y\_{lm}(r)$ $r<R\_{α}$ **(III-11)**

Où les coefficients ($C\_{lm}$ ) sont de même nature que les coefficients ($A\_{lm}$) et ($B\_{lm}$ ). Cette modification diminue l’erreur commise dans le calcul des bandes de conduction et de valence.

**III-8** **Méthode APW + lo :**

La combinaison des avantages des deux méthodes précédentes a été faite par Sjösted, Nordström et Singh**[15]**, donnent lieu à la naissance de la méthode « APW + lo», qui utilise une base indépendante de l’énergie, comme la méthode LAPW+LO, avec la même taille que la base utilisé dans la méthode APW. Les orbitales locales (lo) dans la méthode APW + lo sont définies comme suit :

$Φ(r)=0$ r>$R\_{α}$

$Φ(r)=\sum\_{lm}^{}[A\_{lm}U\_{i}(r,E\_{l,1})+\%\_{lm}U\_{i}(r,E\_{l,1})]Y\_{lm}(r)$ $r<R\_{α}$

Les APW’s avec un ensemble d’énergies $E\_{l}$fixées sont définies comme suit :

$Φ(r)=\frac{1}{Ω^{{1}/{2}}}\sum\_{G}^{}e^{i(G+K)r}$ $r>R\_{α}$ **(III-12)**

$Φ(r)=\sum\_{lm}^{}A\_{lm}U\_{i}(r)+Β\_{lm}U\_{i}(r)Y\_{lm}$ **r<**$R\_{α}$

 **III-9 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) **[16]**

aucune approximation n’est faite pour la forme du potential ni de la densité de charge. Ils sont plutôt développés en harmoniques du réseau à l’intérieur de chaque sphère atomique, et en séries de Fourrier dans les regions interstitielles. Ce qui est à l’origine du nom Full-Potential. Cette méthode assure donc la continuité du potentiel à la surface de la sphère MT et le développe sous la forme suivante:

$V(r)=\sum\_{k}^{}V\_{K}e^{ikr}$ $r>R\_{α}$

$V(r)=\sum\_{lm}^{}V\_{lm}(r)Y\_{lm}$ $r<R\_{α}$  **(III-13)**

De la même manière, la densité de charge est développée sous la forme:

 $ρ(r)=\sum\_{k}^{}ρ\_{k}e^{ikr}$ $r>R\_{α}$

$ρ(r)=\sum\_{lm}^{}ρ\_{lm}(r)Y\_{lm}$ $r>R\_{α}$

$r<R\_{α}$ **(III-14)**

 **III-10 Le code wien2k :**

Dans ce travail, nous avons utilisé la méthode FP-LAPW, implémentée dans le code Wien2k.

Le code Wien2k consiste en différents programmes indépendants voir( **la figure III.1**) qui sont

liés par un script C. Shell**:**

**NN** : C’est un programme qui donne les distances entre plus proches voisins, qui aide à

déterminer le rayon atomique de la sphère.

**SGROUP** : calcule les points de symétrie et le groupe d’espace de la structure introduite.

**SYMMETRY** : Il génère les opérations de symétrie du groupe spatial, détermine le groupe

ponctuel des sites atomiques individuels, génère l’expansion LM pour les harmoniques du

réseau et détermine les matrices de rotation locale.

**INSTGEN LAPW** : permet de définir la polarisation du spin de chaque atome. Ceci est très

important pour les calcules en spins polarisés et en particulier pour les cas anti-

ferromagnétique ; ou il est demandé d’inverser le spin des atomes AFM et/ou de fixer le

spin des atomes non-magnétique.

**LSTART** : Un programme qui génère les densités atomiques et détermine comment les

différentes orbitales sont traitées dans le calcul de la structure de bande, comme des états de

valence ou du cœur avec ou sans orbitales locales.

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

**DSTART** : Il génère une densité de départ pour le cycle SCF par la superposition des densités

atomiques générées dans LSTART.

Alors un cycle self consistant est initialisé et répété jusqu'à ce que le critère de convergence

soit vérifié. Ce cycle s’inscrit dans les étapes suivantes :

**LAPW0** : Génère le potentiel pour la densité.

**LAPW1** : Calcul les bandes de valence, les valeurs propres et les vecteurs propres.

**LAPW2** : Calcul les densités de valence pour les vecteurs propres.

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

**MIXER** : Mélange les densités d’entré et de sortie.**[17]**



 **Figure (III.2)** : Structure du code Wien2k.

 **Références Bibliographiques**

[1]-J. C. Slater, Advances in Quantum Chemistry 1, 35, 1964

[2]-D.M, ((Étude ab initio de l’adsorption du monoxyde de carbonesur la surface Pt(001) propre et avec défauts. Application à l’étude de l’empoisonnement en CO des catalyseurs à base de platine ,Physique de l’interaction rayonnement matière))- UN-Mouloud Mammri de Tizi-Ouzou,2017.

[3]-S. Blиugel and G. Bihlmayer, "Full-potential linearized augmented planewave

method," 2006.

[4]D. Hamann, "Semiconductor charge densities with hard-core and soft-core

pseudopotentials," Physical Review Letters, vol. 42, p. 662, 1979.

[5] -J.C. Slater, Phys. Rev. 51, 846 (1937).

[6]- O.K. Andersen, Phys. Rev. B 12, 3060 (1975).

[7]- D.D. Koelling and G.O. Arbman, J. Phys. F 5, 2041 (1975).

[9] -O.K. Andersen, Phys. Rev. B 12, 3060 (1975).

[10] -D. J. Singh and H. Krakauer, Phys. Rev. B 43, 1441 (1991).

[11] -D. J. Singh, K Schwarz and P. Blaha, Phys. Rev. B 46, 5849 (1992).

[12] -D. Singh, Phys. Rev. B 43, 6388 (1991).

[13] -E. Sjösted, L. Nordström and D. J. Singh, Solid State Commun. 114, 15

(2000).

[14] - Singh, D. (1991). Ground-state properties of lanthanum: Treatment of extended corestates. Physical Review B, 43(8), 6388.

[15] - Sjöstedt, E., Nordström, L., & Singh, D. J. (2000). An alternative way of linearizing the

augmented plane-wave method. Solid state communications, 114(1), 15-20.

[16] -D. R Hamann, Phys. Rev. Lett. 212, 662 (1979)

[17]M.C.Payne, M.P.Teter, D.C.Allan, T.A.Arials,J.D.Joannopoulos, Rev. Mod.Phys.64(4)

(1992), 1045

Ce chapitre expose la partie importante de notre travail. Tous les résultats obtenus sont présentés avec leurs interprétations détaillées, notamment les propriétés structurales, l’étude de la stabilité mécanique par la détermination des propriétés élastiques, les propriétés électroniques par une analyse de la fonction diélectriques pour les deux composés : **KMgF3** et **SrTiO3.**

**IV-1 Détails de calcul**

Comme toute méthode basée sur les calculs ab-initio, le choix des paramètres d’entrée doit être optimal, basé sur les fondements de la méthode utilisée pour assurer d’une part, une précision adéquate des résultats obtenus et d’autre part, l’obtention des résultats dans un temps raisonnable selon les capacités des machines de calcul utilisées.

L’initialisation des calculs basés sur la méthode utilisée dans ce travail commence obligatoirement par le choix des rayons muffin-tin. Ces derniers représentent une limite qui sépare la région interstitielle de la région muffin-tin où les fonctions d’ondes et les potentiels sont décrits de façons différentes. Pour les composés étudiés, un choix optimal de 2.1, 1.9, 1.6 pour les atomes (K, Sr), (Mg, Ti), (F, O) voir le **Tableau IV.1.** Une valeur de 8.5 a été choisie pour RKmax, qui est proche de la valeur limite maximale de valeur 9. Ce dernier paramètre limite le nombre d’ondes planes, plus il est large, plus leur nombre est élevé, plus la précision est bonne. Les énergies totales et les résultats ont été adoptés après une convergence de 10-5 Ry. Nous notons que GGA Perdew-Burke-Ernzerhof (GGA-PBE) **[5]** a été choisie pour le potentiel d’échange-corrélation. Ce dernier choix est motivé principalement par le succès de cette fonctionnelle semi-locale pour la prédiction des propriétés structurales et mécaniques des matériaux solides.

 Notre objectif, dans ce modeste travail, est de fournir le maximum d’informations et
de réaliser à la fois une étude complémentaire et comparative des travaux qui ont déjà été réalisés expérimentalement ou théoriquement. Des calculs de premiers principes basés sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) utilisant la méthode des ondes planes augmentée linéarisées (FP-LAPW) telle qu’implémentée dans le code Wien2k [1] sont élaborés dans ce travail.

**Tableau IV.1:** Données structurales et les paramètres utilisées dans nos calculs pour les composés

|  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| **Matériaux** | **Rmt (u.a)** | **Rkmax** | **Nombre de****Kpoint** | **Gmax** | **Groupe d’espace** | **Lmax** |
|  |  |  |
| **KMgF3** | **2.1** | **1.9** | **1.6** | **8.5** | **1500** | **12** | **I42d (N221)** | **10** |
| **SrTiO3** | **2.1** | **1.9** | **1.6** |

**KMgF3, SrTiO3.**

**IV-2 Les Propriétés Structurales**

 Pour les méthodes du premier principe, la détermination des paramètres structuraux représente un point de départ et une étape inévitable, car ces grandeurs représentent la clé pour passer à l’étude de toute autre propriété physique. La connaissance de ces grandeurs structuraux, notamment les paramètres de réseau, le module de compressibilité à l’équilibre statique et sa pression dérivative ainsi que l’énergie totale, sont d’une très grande importance tant pour les théoriciens que pour les expérimentateurs car toutes les autres propriétés physiques en dépendent fortement. Pour un matériau de structure cubique, la procédure la plus connue pour l’estimation de ces grandeurs structurales à l’équilibre statique consiste à étudier la variation du volume de la maille élémentaire (ou bien conventionnelle) en fonction de son énergie E=F(V). L’ajustement de cette variation par l’équation de Murnaghan **[6]** permit de les déterminer. Son expression est donnée par:

$E\left(V\right)=E\_{0}+ \frac{B}{B^{'}(B^{'}- 1)} \left[V \left(\frac{V\_{0}}{V}\right)^{B^{'}}- V\_{0}\right]+ \frac{B}{B^{'}} \left(V-V\_{0}\right)$ (IV-1)

Où *B0* et *B’* représentent respectivement le module de compressibilité à l’équilibre statique et sa pression dérivative tandis-que *V0* étant le volume de la maille élémentaire à l’équilibre statique.

**Figure IV.1** et **Figure IV.2** montrent la variation de l’énergie totale de la maille élémentaire avec son ajustement par l’équation de Murnaghan pour les des deux composés étudiés dans ce travail (KMgF3 et SrTiO3). Tous les résultats obtenus sont regroupés dans le **Tableau IV-2** d’où on remarque que les valeurs du paramètre de réseau « a0 » trouvées sont en très bon accord avec celles trouvées théoriquement tandis qu’elles sont légèrement surestimées par rapport aux valeurs expérimentales. Cette différence dans les résultats est évidente, car il est connu que la fonctionnelle semi-locale GGA-PBE surestime légèrement le paramètre de réseau. Pour le module de compressibilité à l’équilibre statique B0 et sa pression dérivative B’, on note l’absence de valeurs expérimentales de comparaison et les résultats trouvés sont très proches des valeurs théoriques disponibles. On note aussi qu’à notre connaissance, la communauté scientifique ne dispose d’aucune valeur de comparaison pour l’énergie totale de la maille élémentaire des deux composés. Ces remarques témoignent du bon choix des paramètres d’entrée qu’on a utilisé et nous permettent de les adopter pour la réalisation du reste du ce travail

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| **Composé** | **Référence** | **a0** | **B0** | **B’** | **E0** |
| **KMgF3** | **Notre calcul** |   4.0639 | 65.4104 | 4.6685 | -2205.001308 |
| **Expérimental** | 3.973[h]3.990[w]3.984[s] | 71.120[i] | 4.70[i] | -- |
| **Théorie** | 4.081 [i] | 72.010 [i] | 4.650 [i] | -- |
|  |  |  |  | -- |
|  |  |  |  |  | -- |
| **SrTiO3** | **Notre calcul** | 3.9439 | 78.1819 | 4.5275 | -8519.610493 |
| **Experimental** | 3.90[a,b] | 169[c]175[m]178.8[d] | 4.31[d] | -- |
| **Théorie** | 3.94[e] | 169.72[e] | 4.44[e] | -- |
|  | 3.95[f] | 175 [f] |  | -- |
|  |  |  | 170[g]191[v] |  | -- |

[a,b]Réf[1,2], [c]Réf[3], [d]Réf[4],[ e]Réf[5],[f]Réf[6],[ g]Réf[7],[ h]Réf[8],[ i]Réf[9]

[m]Réf[10],[ v]Réf[11], [w]Réf[12],[ s]Réf[13],

***Tableau IV.2* :** *Le paramètre du réseau* ***a0*** *(****Å****), le module de compressibilité* ***B0*** *(****GPa****), sa pression dérivative* ***B’*** *et l’énergie totale de maille élémentaire* ***E0 (Ry)*** *pour les pérovskites* ***KMgF3*** *et* ***SrTiO3*** *comparés à d’autres résultats expérimentaux et théoriques.*



***Figure IV.1:****Variation de l’énergie totale en fonction du volume du composé KMgF3 Pérovskite obtenu par GGA-PBE*



***Figure IV.2:****Variation de l’énergie totale en fonction du volume du composé SrTiO3 Pérovskite obtenu par* GGA-PBE

**Réference**

1] A. Ohkubo, A. Ohmoto, J. Nishimura, T. Makino, Y. Segawa, and M. Kawasaki, Appl.

Surf. Sci. 52, 2488 (2006).

[2] Y. Deng, Y.L. Du, M.S. Zhang, J.H. Han, and Z. Yin, Solid State Commun. 135, 221

(2005).

[3] S. Piskunov, E. Heifets, R.I. Eglitis, G. Borstel, Comput.Mater.Sci.

29 (2004) 165.

[4] G.J. Fischer, Z. Wang, and S.-I. Karato, Phys. Chem. Minerals 20, 97 (1993)

[10] M. Fischer, B. Bonello, A. Polian, and J.M. Leger, in Perovskite : A Structure of Great

Interest to Geophysics and Materials Science, A. Navrotsky and D.J. Weidner (eds), AGU,

Washington DC (1987) pp. 125-130.

[5] A. Boudali, M. DrissKhodja, B. Amrani, D. Bourbie, K. Amara, A. Abada, First-

principles study of structural, elastic, electronic, and thermal properties of SrTiO3 perovskite

cubic, Physics Letters A, Vol. 373 (2009) , 879-884.

[6] A. P. Sakhya et al.,Electronic structure and elastic properties of ATiO3 (A = Ba, Sr, Ca)

perovskites: A first principles study,Indian Journal of Pure and Applid Physics Vol. 53 (2015)

, 102-109.

[7] S. Piskunov, E. Heifets, R.I Eglits, G. Borstel, Comput. Mater.Sci. 29(2004) 165.

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

[8] H. Remy, F. Hansen, Z3. Anorg. Allg. Chem. 283 (1956) 277.

[9] G. Vaitheeswaran, V. Kanchana, R.S. Kumar, A.L. Cornelius, M.F. Nicol, A. Svane,A.

Delin, B. Johansson, Phys. Rev. B 76 (2007) 014107.

[12] C.D. Martin, S. Chaudhuri, C.P. Grey, J.B. Parise, Am. Miner. 90 (2005)1522.

[14] A.R. Chakhmouradian, K. Ross, R.H. Mitchell, I. Swainson, Phys. Chem. Miner.

28(2001) 277.

[13] Jones, L., Phys. Chem. Miner., 4, (1979) 23.

|  |
| --- |
|  |

Composé référence  **C11 C12 C44**

|  |
| --- |
|  |

 Notre calcul 306,273 96,954 114,965

**SrTiO3** Expérimental 317.2 **[a]**  102.5 **[a]**  123.5  **[a]**

 317.2 **[c]**  102.5 **[c]**  123.5 **[c]**

 Autres calculs 312.9 **[a]** GGA 102.5 **[a]** GGA 123.5 **[a]** GGA

 319.3 **[b]** LD A 97.5 **[b]** LDA 113. **[b]** LDA

 378.2 **[d]**  LD A 114.1 **[d]**LDA 117.2 **[d]** LDA

 312.9 **[e]** GGA 98.0**[e]**  GGA 113.4 **[e]**GGA

|  |
| --- |
|  |

 Notre calcul 119,167 36,199 124,182

 Expérimental 132 **[g]** 39.6 **[g]**  48.5**[g]**

**KMgF3**

 Autres calculs 127.70 **[f]** 37.72 **[f]**  43.65 **[f]**

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

[a]Réf [1]; [b]Réf [2] ; [c]Réf [3] ;[d] Réf[4] ; Réf[5] ; [g]Réf[6] ; [f]Réf [7]

**Référence**

**[1]-** R.O. Bell, G. Rupprecht, Phys. Rev. 129 (1963) 90.

**[2]-** S. Piskunov, E. Heifets, R.I. Eglitis, G. Borstel, Comput. Mater. Sci. 29

(2004) 165.

**[3]** -R.O. Bell and G. Rupprecht, Phys. Rev. 129, 90 (1963).

**[4]** -O. Diéguez, K.M. Rabe, and D. Vanderbilt, Phys. Rev. B 72, 144101 (2005).

**[5]** -S. Piskunov, E. Heifets, R.I. Eglitis, and G. Borstel, Comput. Mater. Sci. 29, 165 (2004).

[6] H.M. Rosenberg, J.K. Wigmore, Phys. Lett. 24A (1967) 317

[7] Shouxin Cui, Journal of Alloys and Compounds 484 (2009) 597.

**Conclusion générale**

Dans ce travail, nous avons étudié les propriétés structurales, électroniques, élastique,

 des deux à structure pérovskite, SrTiO3 et KMgF3, en utilisant une méthode ab-initio dite méthode des ondes planes linéairement augmentées (FP-LAPW) implémentée par le code Wien2k et dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de la densité. Le potentiel d’échange et de corrélation a été traité dans le cadre des deux approximations: l’approximation de la densité locale (LDA) et l’approximation du gradient généralisé (GGA).

Dans un premier temps, nous nous sommes intéressés à l’étude des propriétés structurales à

l’équilibre en déterminant le paramètre du réseau et le module de compressibilité et sa

dérivée. Les résultats obtenus pour les deux composés sont en bon accord avec ceux

déterminés théoriquement.