

الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية
وزارة التعليم العالي والبحث العلمي

BADJI MOKHTAR UNIVERSITY ANNABA
UNIVERSITÉ BADJI MOKHTAR ANNABA



جامعة باجي مختار- عنابة

Faculté des Sciences
Département de Physique

Année 2019

THESE

Présentée en vue de l'obtention du diplôme de
DOCTORAT

Thème :

*Etude ab-initio des propriétés physiques des
matériaux pour la photonique*

*Option : Etude des nano structures et matériaux fonctionnelles
Par*

Rachida KHEMICI

Directeur de thèse : Zohra CHOUAHDA Prof. Université Badji Mokhtar Annaba

Devant le jury :

Président : Sebti GHEMID Prof. Université Badji Mokhtar Annaba

Examineurs : Bariza BOUTARFA Prof. Université 8 Mai 1945 Guelma

Hafid BELKHIR Prof. Université Badji Mokhtar Annaba

Sabah CHETTIBI Prof. Université 8 Mai 1945 Guelma

Membre invité : Hocine MERADJI Prof. Université Badji Mokhtar Annaba

*Une théorie qui a donné de tels résultats doit contenir une
grande part de vérité (H.A. Lorentz)*

Remerciements

Je remercie tout d'abord le bon dieu tout puissant pour son aide et sa bénédiction.

Ce travail a été effectué au laboratoire de physique des rayonnements (LPR), faculté des sciences, Département de physique, Université de Badji Mokhtar ANNABA.

J'adresse ma profonde gratitude à Monsieur **Hocine MERADJI**, Professeur à l'université d'Annaba et directeur du laboratoire de m'avoir bien accueilli au sein de son laboratoire. Je le remercie pour ses conseils et ses qualités humaines, ses discussions scientifiques et fructueuses et qui n'a cessé de m'encourager tout le long de la préparation de cette thèse.

J'exprime mes profonds remerciements particulièrement à mon encadreur Madame **Zohra CHOUAHDA**, Professeur à l'Université d'Annaba qui m'a guidé tout le long de ce travail, avec beaucoup d'attention, de disponibilité et de bonne humeur. Travailler avec elle fut réellement un plaisir, ses discussions de qualité et ses nombreux conseils avisés pour la rédaction de cette thèse, ont permis de rendre ce manuscrit aussi didactique que possible.

J'adresse mes sincères remerciements à Monsieur **Sebti GUEMID**, professeur à l'université Badji Mokhtar de Annaba pour son aide précieuse dans le domaine de la simulation en utilisant le code Wien2k et l'honneur qu'il m'a fait d'accepter la présidence du jury de thèse.

Je tiens à remercier les membres du jury, Madame **Bariza BOUTARFA**, Professeur à l'université de Guelma, Monsieur **Hafid BELKHIR**, professeur à l'université Badji Mokhtar de Annaba, Madame **Sabah CHETTIBI** professeur à l'université de Guelma, qui ont accepté de juger et examiner ce travail.

J'adresse un vif remerciement à Monsieur **Drici Abdelaziz** et Monsieur **AMARA Abdelaziz** Professeurs à l'université Badji Mokhtar et responsables du laboratoire d'étude et de recherche des états condensés «LEREC» pour leurs soutien et leur encouragements.

Mes sincères remerciements à tous les membres du laboratoire LPR chercheurs et thésards, avec qui j'ai passé de bons moments.

Dédicace

*Toutes les lettres ne sauraient trouver les mots qu'il faut.
Tous les mots ne sauraient exprimer la gratitude, l'amour,
le respect, la reconnaissance, aussi, c'est tout simplement
que, je dédie ce travail*

A mes chers parents

*Je vous remercie pour tout le soutien et l'amour que vous
me portez depuis mon enfance et j'espère que votre
bénédictioin m'accompagne toujours.*

A mon très cher mari,

*Que sans son aide, ses conseils et ses encouragements
ce travail n'aurait vu le jour,*

A mes enfants : Mohamed Taha et Mayacine,

À mes chers et adorables frères et sœurs.

À mes chères nièces et neveux.

À ma grande mère.

À mes amis de toujours.

À tous ceux qui me sont chers et proches

*A tous les personnes qui ont contribué de près ou de loin à la
réalisation de ce travail.*

Abstract

The structural, electronic and optical properties of the cubic fluorides CdF_2 , SrF_2 and their mixed fluoride $\text{Sr}_x\text{Cd}_{1-x}\text{F}_2$ were calculated using the FP-LAPW method based on the DFT. To calculate the structural properties, we took the WC-GGA approximation as the exchange and correlation potential. On the other hand, in order to calculate the electronic properties of $\text{Sr}_x\text{Cd}_{1-x}\text{F}_2$, in addition to the WC-GGA approximation, EV-GGA and the approximation of the modified Becke and Johnson mBJ potential proposed by Tran and Blaha are used. The optical properties have been calculated by limiting it to the latter.

The compounds $\text{M}_{1-x}\text{Pr}_x\text{F}_{2+x}$ ($\text{M} = \text{Sr}, \text{Cd}$ and $x = 0.25$) and PrF_3 are characterized by 4f localized electrons of the rare earth. The different properties are calculated using the two approximations LSDA and LSDA + U implemented in the code Wien2k.

Keywords

Wien2k, DFT, FP-LAPW, Hubbard, Fluorite, rare earth trifluoride, fluorides strongly substituted in praseodymium, optical properties.

Résumé

Les propriétés structurales, électroniques et optiques des fluorures cubiques CdF_2 , SrF_2 et de leur fluorure mixte $\text{Sr}_x\text{Cd}_{1-x}\text{F}_2$ ont été calculées en utilisant la méthode FP-LAPW basée sur la DFT. Pour calculer les propriétés structurales, nous avons pris comme terme de potentiel d'échange et de corrélation l'approximation WC-GGA. Pour calculer les propriétés électroniques de $\text{Sr}_x\text{Cd}_{1-x}\text{F}_2$, en plus de l'approximation WC-GGA les deux approches EV-GGA et l'approximation du potentiel modifié de Becke et Johnson (mBJ) sont également utilisés. Les propriétés optiques ont été calculées en se limitant à cette dernière.

Les composés $\text{M}_{1-x}\text{Pr}_x\text{F}_{2+x}$ ($\text{M}=\text{Sr}$, Cd et $x=0.25$) et PrF_3 contenant une terre rare sont caractérisés par des électrons 4f fortement localisés. Les différentes propriétés sont calculées en utilisant les deux approximations LSDA et LSDA+U implémentées dans le code Wien2k.

Mots clés

Wien2k, DFT, FP-LAPW, Hubbard, Fluorine, trifluorure de terre rare, fluorures fortement substitués en praséodyme, propriétés électroniques, propriétés optiques.

ملخص

تم حساب الخواص البنيوية والإلكترونية والبصرية للفلوريدات المكعبة CdF_2 و SrF_2 والفلوريد المختلط $\text{Sr}_x\text{Cd}_{1-x}\text{F}_2$ باستخدام طريقة الأمواج المستوية FP-LAPW التي تركز على نظرية الكثافة الدالة DFT. لحساب الخواص البنيوية، أخذنا تقريب WC-GGA كإمكانية للتبادل والارتباط. من ناحية أخرى، من أجل حساب الخواص الإلكترونية لـ $\text{Sr}_x\text{Cd}_{1-x}\text{F}_2$ ، بالإضافة إلى تقريب WC-GGA، يتم استخدام EV-GGA، وتقريب إمكانات Becke و Johnson mBJ المعدلة المقترحة من قبل Tran و Blaha. تم حساب الخصائص البصرية عن طريق قصرها على التقريب الأخير. تتميز المركبات $\text{M}_{1-x}\text{Pr}_x\text{F}_{2+x}$ ($\text{M} = \text{Sr}, \text{Cd}$ ، $x=0.25$) و PrF_3 بالإلكترونات 4f الخاصة بالعناصر الترابية النادرة. يتم حساب الخصائص المختلفة باستخدام التقريبين LSDA + U و LSDA اللذين تم تطبيقهما في الكود Wien2k.

الكلمات المفتاحية

Wien2k، DFT، FP-LAPW، Hubbard، ثلاثي الفلوريد للعناصر الترابية النادرة، ثلاثي الفلوريد المستبدل بالبراسيوديميوم، الخصائص الإلكترونية، الخصائص البصرية.

Sommaire

Introduction générale

Chapitre I : Structures cristallines et considérations théoriques

I.1 introduction	8
I.2 Structure fluorine	8
I.2.1 Fluorures MF ₂	8
I.2.1.1 Les ions F ⁻ en insertion	8
I.2.1.1.a Sites tétraédriques	8
I.2.1.1.b Sites octaédriques	9
I.2.2 Structures cristallines des fluorures MF ₂	9
I.2.3 Structure cristalline du Fluorure mixte Sr _x Cd _{1-x} F ₂	10
I.2.4 Configuration électronique	11
I.2.5 Diagramme de phase	11
I.2.6 Propriétés des fluorures MF ₂	12
I.3 Structure des fluorures de terres rares	14
I.3.1 Les terres rares	14
I.3.2 Structure électronique	14
I.3.3 Propriétés optiques des ions de terres rares dans un matériau massif	15
I.3.4 Structure des fluorures de type tysonite RF ₃ (R=TR)	15
I.3.5 Fluorures fortement substitués en Pr ³⁺ (M _{1-x} Pr _x F _{2+x})	18
I.4 Zone de Brillouin	19
I.5 Propriétés optiques	20
I.5.1 Grandeurs et définitions	21
I.5.2 Constante diélectrique complexe	23
I.5.3 Nature de la spectroscopie par perte d'énergie des électrons	26
I.5.3.1 Interactions électron-noyau	26
I.5.3.2 Interactions électrons-électrons	27
I.5.4 Equation de propagation des ondes électromagnétiques	29
I.5.5 Semi-métaux, demi-métaux et isolants de Mott	30
I.6 Conclusion	32
Références	33

Chapitre II : Formalismes théoriques

II.1 la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)	37
---	----

II.1.1	Introduction	37
II.1.2	Equation de Schrödinger	37
II.1.3	Approximation de Born-Oppenheimer (1927)	38
II.1.4	Approximation de Hartree et de Hartree-Fock	39
II.1.5	Théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)	41
II.1.5.1	Théorèmes de Hohenberg et Khon	41
II.1.5.2.	Equations de Kohn et Sham	43
II.1.5.3	L'énergie d'échange-corrélation	46
II.1.5.3.1	Self-interaction	46
II.1.5.3.2	L'effet d'échange-corrélation	46
II.1.5.3.3	Notion de trou d'échange-corrélation	47
II.1.5.3.4	Approximation de la densité locale (LDA)	48
II.1.5.3.5	Approximation du gradient généralisé (GGA)	49
a.	L'approximation WC-GGA	49
b.	L'approximation EV-GGA	50
c.	L'approximation du potentiel modifié mBJ-GGA	50
II.1.5.3.6.	Approximation DFT+U	51
II.1.5.4.	Résolution des équations de Kohn-Sham	54
II.2	La méthode des ondes planes augmentées et linéarisées (FP-LAPW)	57
II.2.1	Introduction	57
II.2.2	Théorème de Block	58
II.2.2.1	Les ondes planes	58
II.2.3	La méthode des ondes planes augmentées (APW)	60
II.2.4	Les fonctions de base de la méthode LAPW	63
II.2.5	Le rôle des énergies de linéarisation E_l	65
II.2.5.1	Développement en orbitales locales	66
II.2.5.1.1	La méthode LAPW+LO	66
II.2.5.1.2	La méthode APW+lo	67
II.2.5.2	Concept de la méthode FP-LAPW	67
II.2.5.3	Limitation de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)	68
II.2.5.4	Code Wien2k	68
	Références	72
	Chapitre III : Application de la DFT à l'étude des propriétés des fluorures	
III.1	Introduction	77

III.2	Détails d calculs	77
III.3	Propriétés structurales	78
III.4	Propriétés électroniques	82
III.4.1	Structure de bande	83
III.4.2	Densité d'états	91
III.5	Propriétés optiques	93
III.5.1	Détail des calculs (wien2k)	93
III.5.2	Partie réelle de la fonction diélectrique $\epsilon_1(\omega)$	93
III.5.2.a	$\text{Sr}_x\text{Cd}_{1-x}\text{F}_2$ pour ($x=0, 0.25, 0.75$ et 1)	93
III.5.2.b	$\text{Sr}_x\text{Cd}_{1-x}\text{F}_2$ pour ($x=0.5$)	95
III.5.3	Absorption	96
III.5.3.a	$\text{Sr}_x\text{Cd}_{1-x}\text{F}_2$ pour ($x=0, 0.25, 0.75$ et 1)	96
III.5.3.b	$\text{Sr}_x\text{Cd}_{1-x}\text{F}_2$ pour ($x=0.5$)	97
III.5.4	Indice de réfraction	98
III.5.4.a	$\text{Sr}_x\text{Cd}_{1-x}\text{F}_2$ pour ($x=0, 0.25, 0.75$ et 1)	98
III.5.4.b	$\text{Sr}_x\text{Cd}_{1-x}\text{F}_2$ ($x=0.5$)	99
III.5.5	Coefficient d'Extinction	100
III.5.6	Réflexivité	104
III.5.6.a	$\text{Sr}_x\text{Cd}_{1-x}\text{F}_2$ pour ($x=0, 0.25, 0.75$ et 1)	104
III.5.6.b	$\text{Sr}_x\text{Cd}_{1-x}\text{F}_2$ pour ($x=0.5$)	105
III.5.7	Le spectre de perte d'énergie électronique $L(\omega)$	106
III.5.7.a	$\text{Sr}_x\text{Cd}_{1-x}\text{F}_2$ pour ($x=0, 0.25, 0.75$ et 1)	106
III.5.7.b	$\text{Sr}_x\text{Cd}_{1-x}\text{F}_2$ pour ($x=0.5$)	106
III.6	Conclusion	108
	Références	109
Chapitre IV : Etude en DFT+U du comportement des fluorures $\text{M}_{1-x}\text{Pr}_x\text{F}_{2+x}$ ($x=0.25$)		
IV.1	Introduction	112
IV.2	Détail de calculs	112
IV.3	Propriétés structurales	113
IV.3.1	Calcul du paramètre du réseau	113
IV.3.1.1	PrF_3	113
IV.3.1.2	$\text{M}_{1-x}\text{Pr}_x\text{F}_{2+x}$	114
IV.4	Propriétés électroniques	115

IV.4.1	PrF₃	116
IV.4.1.1	Structures de bande	116
IV.4.1.2	Densité d'états	118
IV.4.2	M_{1-x}Pr_xF_{2+x} (x=0.25, M=Sr, Cd)	118
IV.4.2.1	Structures de bandes	118
IV.4.2.2	Densité d'états	119
IV.5	Propriétés optiques	126
IV.5.1	PrF₃	127
IV.5.1.1	Partie réelle de la fonction diélectrique	127
IV.5.1.2	Indice de réfraction	129
IV.5.1.3	Réflexivité	131
IV.5.1.4	Absorption	132
IV.5.1.5	Coefficient d'extinction	133
IV.5.1.6	Fonction des pertes d'énergie d'électrons	133
IV.5.2	M_{1-x}Pr_xF_{2+x}	136
IV.5.2.1	Cd_{0.75}Pr_{0.25}F_{2.25}	136
IV.5.2.1.1	Partie réelle de la fonction diélectrique	136
IV.5.2.1.2	Indice de réfraction	137
IV.5.2.1.3	Réflexivité	137
IV.5.2.1.4	Absorption	138
IV.5.2.1.5	Coefficient d'extinction	140
IV.5.2.1.6	Spectre de la fonction des pertes d'énergie d'électrons	140
IV.5.2.2	Sr_{0.75}Pr_{0.25}F_{2.25}	141
IV.5.2.2.1	Partie réelle de la fonction diélectrique	141
IV.5.2.2.2	Indice de réfraction	142
IV.5.2.2.3	Réflexivité	143
IV.5.2.2.4	Absorption	143
IV.5.2.2.5	Coefficient d'extinction	144
IV.5.2.2.6	Spectre de la fonction des pertes d'énergie d'électrons	145
IV.6	Comparaison	147
IV.7	Conclusion	150
	Références	151
	Conclusion générale	153

Liste des tableaux

Tableau	Titre	Pages
Chapitre I		
Tableau I.1	Configurations électroniques des éléments étudiés	11
Tableau I.2	Principales caractéristiques physiques et structurales	16
Tableau I.3	Positions des atomes dans le réseau LaF ₃	17
Tableau I.4	Points de haute symétrie de la première zone de Brillouin.	22
Chapitre III		
Tableau III.1	Paramètres structuraux à l'équilibre : paramètre du réseau (a), module de compressibilité (B) et R _{MT} comparés avec d'autres calculs théoriques et données expérimentales.	82
Tableau III.2	Gap énergétique de Sr _x Cd _{1-x} F ₂ à différentes concentrations.	90
Tableau III.3	La fonction diélectrique statique $\epsilon_1(0)$ et l'indice de réfraction statique n(0)	100
Chapitre IV		
Tableau IV.1	Paramètres structuraux à l'équilibre : paramètre du réseau (a), module de compressibilité (B) et R _{MT} .	114
Tableau IV.2	Gap énergétique de matériaux étudiés.	126
Tableau IV.3	La fonction diélectrique statique $\epsilon_1(0)$ et l'indice de réfraction statique n(0) calculés	147

Figure	Titre	Pages
Chapitre I		
Figure I.1	Sites tétraédriques (en bleu) et octaédriques (en rouge) pour des mailles cubiques à faces centrées	9
Figure I.2	Structure de la fluorine CaF_2	10
Figure I.3	Structure cristalline de $\text{Sr}_x\text{Cd}_{1-x}\text{F}_2$	11
Figure I.4	Diagramme d'équilibre liquide- solide du système $\text{CdF}_2\text{-SrF}_2$	12
Figure I.5	variation du paramètre de maille de la solution solide $\text{Sr}_x\text{Cd}_{1-x}\text{F}_2$ en fonction de la concentration x	13
Figure I.6	Transitions énergétiques du Praséodyme dans $\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{NbO}_3\text{-CaTiO}_3$	14
Figure I.7	Structure cristalline de LaF_3	17
Figure I.8	projection de la structure LaF_3 sur le plan xOy	18
Figure I.9	Solution solide $\text{M}_{1-x}\text{Pr}_x\text{F}_{2+x}$	19
Figure I.10	Première zone de Brillouin pour la structure cubique à faces centrées (a) et la structure hexagonale (b).	21
Figure I.11	Spectre électromagnétique couvert en EELS	28
Figure I.12	Diagramme représentant la distribution des électrons dans les bandes de différents types de matériaux à l'équilibre.	30
Figure I.13	Diagramme d'énergie d'un métal, métal ferromagnétique et demi-métal	31
Figure I.14	Représentation schématique de l'apparition d'une transition Métal-Isolant avec la variation de la distance entre deux centres.	32
Chapitre II		
Figure II.1	Schéma de comparaison entre un système réel et l'approche de Kohn et Sham.	43
Figure II.2	Exemple de trou d'échange-corrélation	47
Figure II.3	Schéma itératif du traitement auto-cohérent (self-consistent) pour la résolution des équations de Kohn et Sham.	57
Figure II.4	Partition de l'espace selon la méthode APW.	61
Figure II.5	Structure du code Wien2k	71

Chapitre III		
Figure III.1	Structures adoptées par $Sr_xCd_{1-x}F_2$ [Cubique (a) : $x=0.25$, (b) : $x=0.75$, et tétragonale (c) : $x=0.5$]	78
Figure III.2	Variation de l'énergie totale en fonction du volume des composés $Sr_xCd_{1-x}F_2$ ($x=1, 0, 0.25, 0.50$ et 0.75)	81
Figure III.3	Variation du paramètre du réseau en fonction de la concentration.	83
Figure III.4	Variation du module de compressibilité en fonction de la concentration.	83
Figure III.5.a	Structure de bande de composé CdF_2	85
Figure III.5.b	Structure de bande de composé ($x=0.25$) $Sr_xCd_{1-x}F_2$.	86
Figure III.5.c	Structure de bande de composé ($x=0.5$) $Sr_xCd_{1-x}F_2$.	87
Figure III.5.d	Structure de bande de composé ($x=0.75$) $Sr_xCd_{1-x}F_2$.	88
Figure III.5.e	Structure de bande de composé SrF_2	89
Figure III.6	Variation des gaps énergétiques des fluorures $Sr_xCd_{1-x}F_2$ en fonction de la composition x .	90
Figure III.7	Densité d'états totale et partielle utilisant l'approximation mBJ	92
Figure III.8	Schéma des différentes étapes du calcul de la constante diélectrique complexe avec le logiciel Wien2k.	94
Figure III.9.a	Variation de la partie réelle de la fonction diélectrique en fonction de l'énergie pour $x=0, 0.25, 0.75$ et 1 (mBJ).	95
Figure III.9.b	Variation de la partie réelle de la fonction diélectrique en fonction de l'énergie pour $x=0.5$ (mBJ)	96
Figure III.9.c	Variation de l'anisotropie en fonction de l'énergie pour $x=0, 0.25, 0.5$	96
Figure III.10.a	Variation du coefficient d'absorption en fonction de l'énergie pour $x=0, 0.25, 0.75$ et 1 (mBJ)	94
Figure III.10.b	Variation du coefficient d'absorption en fonction de l'énergie pour $x=0.5$ (mBJ)	97
Figure III.11.a	Variation de l'indice de réfraction en fonction de l'énergie pour $x=0, 0.25, 0.75$ et 1 (mBJ)	98
Figure III.11.b	Variation de l'indice de réfraction en fonction de l'énergie pour $x=0.5$ (mBJ)	99
Figure III.11.c	Variation de la biréfringence en fonction de l'énergie pour $x=0.5$ (mBJ)	100
Figure III.12.a	Variation de la partie imaginaire de la fonction diélectrique en fonction de l'énergie pour $x=0, 0.25, 0.75$ et 1 (mBJ).	101

Figure III.12.b	Variation de la partie imaginaire de la fonction diélectrique en fonction de l'énergie pour $x=0.5$ (mBJ).	102
Figure III.13.a	Variation de coefficient d'extinction en fonction de l'énergie pour $x=0, 0.25, 0.75$ et 1 (mBJ).	103
Figure III.13.b	Variation de coefficient d'extinction en fonction de l'énergie pour $x=0, 0.25, 0.75$ et 1 (mBJ).	103
Figure III.14.a	Variation de la réflectivité en fonction de l'énergie pour $x=0, 0.25, 0.5, 0.75$ et 1 (mBJ).	104
Figure III.14.b	Variation de la réflectivité en fonction de l'énergie pour $x= 0.5$ (mBJ)	105
Figure III.15.a	Variation de la fonction de perte d'énergie électronique en fonction de l'énergie pour $x=0, 0.25, 0.75$ et 1 (mBJ)	105
Figure III.15.b	Variation de la fonction de perte d'énergie électronique en fonction de l'énergie pour $x= 0.5$ (mBJ)	107
Chapitre IV		
Figure IV.1	Variation de l'énergie totale en fonction du volume des composés étudiés (LDA)	115
Figure VI.2	Structure de bande du composé PrF_3 en utilisant les approximations LSDA et LSDA+U .	117
Figure VI.3	Densité d'états totale du composé PrF_3 en utilisant les approximations LSDA et LSDA+U .	120
Figure VI.4.1	Structure de bande du composé $\text{Cd}_{0.75}\text{Pr}_{0.25}\text{F}_{2.25}$ en utilisant les approximations LSDA et LSDA+U .	122
Figure IV.4.2	Structure de bande du composé $\text{Sr}_{0.75}\text{Pr}_{0.25}\text{F}_{2.25}$ en utilisant les approximations LSDA et LSDA+U .	123
Figure VI.5.1	Densité d'états totale du composé $\text{Cd}_{0.75}\text{Pr}_{0.25}\text{F}_{2.25}$ en utilisant les approximations LSDA et LSDA+U .	124
Figure VI.5.2	Densité d'états totale du composé $\text{Sr}_{0.75}\text{Pr}_{0.25}\text{F}_{2.25}$ en utilisant les approximations LSDA et LSDA+U .	125
Figure IV.6.1	Variation de la partie réelle de la fonction diélectrique en fonction de l'énergie du photon incident pour PrF_3 (LSDA et LSDA+U).	128
Figure IV.6.2	Variation de l'indice de réfraction en fonction de l'énergie du photon incident pour PrF_3 (LSDA et LSDA+U)	129
Figure IV.6.3	Variation de l'anisotropie en fonction de l'énergie du photon incident dans PrF_3	130

Figure IV.6.4	Variation de la biréfringence en fonction de l'énergie du photon incident dans PrF ₃	130
Figure IV.6.5	Variation de la réflectivité en fonction de l'énergie du photon incident pour PrF ₃ (LSDA et LSDA+U)	131
Figure IV.6.6	Variation du coefficient d'absorption en fonction de l'énergie du photon incident pour PrF ₃ (LSDA et LSDA+U)	133
Figure IV.6.7	Variation de coefficient d'extinction en fonction de l'énergie du photon incident pour PrF ₃ (LSDA et LSDA+U)	134
Figure IV.6.8	Variation de la fonction de perte d'énergie électronique en fonction de l'énergie du photon incident pour PrF ₃ (LSDA et LSDA+U)	135
Figure IV.7.1	Variation de la partie réelle de la fonction diélectrique en fonction de l'énergie du photon pour Cd _{0.75} Pr _{0.25} F _{2.25} (LSDA et LSDA+U).	137
Figure IV.7.2	Variation de l'indice de réfraction en fonction de l'énergie du photon incident pour Cd _{0.75} Pr _{0.25} F _{2.25} (LSDA et LSDA+U).	138
Figure IV.7.3	Variation de l'indice de la réflectivité en fonction de l'énergie du photon incident pour Cd _{0.75} Pr _{0.25} F _{2.25} (LSDA et LSDA+U).	139
Figure IV.7.4	Variation du coefficient d'absorption en fonction de l'énergie du photon pour Cd _{0.75} Pr _{0.25} F _{2.25} (LSDA et LSDA+U).	139
Figure IV.7.5	Variation du coefficient d'Extinction en fonction de l'énergie du photon pour Cd _{0.75} Pr _{0.25} F _{2.25} (LSDA et LSDA+U).	140
Figure IV.7.6	Variation de la fonction de perte d'énergie électronique en fonction de l'énergie du photon pour Cd _{0.75} Pr _{0.25} F _{2.25} (LSDA et LSDA+U).	141
Figure IV.8.1	Variation de la partie réelle de la fonction diélectrique en fonction de l'énergie du photon incident pour Sr _{0.75} Pr _{0.25} F _{2.25} (LSDA et LSDA+U).	142
Figure IV.8.2	Variation de l'indice de réfraction en fonction de l'énergie du photon incident pour Sr _{0.75} Pr _{0.25} F _{2.25} (LSDA et LSDA+U).	143
Figure IV.8.3	Variation de l'indice de la réflectivité en fonction de l'énergie du photon incident pour Sr _{0.75} Pr _{0.25} F _{2.25} (LSDA et LSDA+U).	144
Figure IV.8.4	Variation du coefficient d'absorption en fonction de l'énergie du photon incident pour Sr _{0.75} Pr _{0.25} F _{2.25} (LSDA et LSDA+U).	145
Figure IV.8.5	Variation de coefficient d'extinction en fonction de l'énergie du photon incident pour Sr _{0.75} Pr _{0.25} F _{2.25} (LSDA et LSDA+U).	146
Figure IV.8.6	Variation de la fonction de perte d'énergie électronique en fonction de l'énergie du photon pour Sr _{0.75} Pr _{0.25} F _{2.25} (LSDA et LSDA+U).	146
Figure IV.9	Comparaison des grandeurs optiques entre MF ₂ (mBJ) et M _{0.75} Pr _{0.25} F _{2.25} (M= Sr, Cd) (LSDA+U).	148 149

Liste des figures

Introduction générale

Depuis sa découverte, en 1962, le laser est au cœur du développement actuel des nouvelles technologies. Les efforts en vue de concevoir de nouveaux matériaux lasers est en croissance constante. Les composés possédant une large bande interdite d'énergie suscitent un grand intérêt en raison de leurs applications dans divers domaines technologiques et particulièrement dans le domaine de la spectroscopie où ils sont utilisés comme matrices hôtes pour accueillir les ions des terres rares [1]. Les matrices hôtes solides dopés aux ions de terres rares ont été largement étudiées, avec des applications allant de la spectroscopie laser [2,3], la détection biotechnologique [4,5], les capteurs de température [6,7] au traitement de l'information quantique [8-12]. Les composés fluorés, qui font l'objet de ce travail, présentent les propriétés nécessaires à l'émission laser dans le visible des ions terres rares, de par leurs transparences, leurs larges bandes interdites et leurs faibles énergies de phonons [13, 14]. De nombreuses longueurs d'ondes sont aujourd'hui disponibles et permettent de couvrir bon nombre d'applications en particulier, le développement d'internet et les technologies d'affichages vidéo (ordinateurs, téléphones portables, tablettes, vidéoprojecteurs, etc.). Les sources laser sont particulièrement adaptées à la vidéoprojection [15-18]. La reconstitution d'une image par projection, nécessite trois couleurs : le bleu, le vert et le rouge. On parle de sources RGB pour Red – Green – Blue [19, 20]. L'utilisation de lasers solides pompés par diodes laser apparaît comme l'alternative la plus prometteuse. La miniaturisation des sources lasers fait l'objet de recherches de pointe et est liée au développement des nanotechnologies. Plusieurs terres rares présentent des longueurs d'onde d'émission dans le visible. Le Praséodyme apparaît comme la terre rare la plus appropriée pour les applications de vidéoprojection. En effet, il présente quatre transitions intéressantes pour la réalisation de sources RGB, autour de 480, 520, 600 et 630 nm. De plus, ces émissions sont issues des mêmes niveaux d'énergie : 3P_0 et 3P_1 et 1I_6 [21, 14].

Parmi les matériaux à larges bandes interdites, caractérisés par une grande transparence dans une large gamme d'énergies, on peut citer les cristaux de fluorure type MF_2 et les fluorures mixtes de type $M_xM'_{1-x}F_2$ qui font l'objet de ce travail ($M = Sr$, $M' = Cd$). Les matériaux MF_2 sont des isolants ioniques qui cristallisent dans la structure de la fluorine cubique avec le groupe spatial $Fm-3m$ [9,10]. Les alliages $Sr_xCd_{1-x}F_2$ sont obtenus en substituant les atomes de Cd par des atomes de Sr jusqu'à ce que tous les atomes de Cd soient remplacés par les atomes Sr. La substitution des atomes Cd par les atomes Sr modifie le réseau cristallin et par conséquent le groupe d'espace est modifié. On trouve que pour $x = 0,25$ et $0,75$, les alliages

cristallisent dans le groupe d'espace de structure cubique simple Pm-3m alors que pour $x = 0,5$, les alliages cristallisent dans la structure tétragonale avec le groupe d'espace P4/mmm. Les propriétés spectroscopiques des fluorures dopés terres rares ont été largement étudiées expérimentalement [11,12]. Des études théoriques ont été également réalisées sur les fluorures MF_2 (M=Sr, Ba, Ca, Cd) [22, 23] en utilisant le code de calcul Wien2K. Cependant, à notre connaissance, il n'existe pas d'études théoriques disponibles concernant les fluorures MF_2 dopés terres rares ainsi que les fluorures mixtes $Sr_xCd_{1-x}F_2$.

Ces dernières années l'outil informatique est devenu indispensable pour l'exploitation théorique des propriétés physiques des matériaux. Il aide à modéliser et à la simuler numériquement les systèmes physiques les plus complexes en décrivant les propriétés structurales, électroniques, optiques, etc. des matériaux. Les méthodes *ab-initio* sont un moyen de choix pour les simulations et modélisations des propriétés des matériaux. Elles ont la particularité de ne considérer que les caractéristiques fondamentales des matériaux (les positions atomiques, le numéro atomique, etc.). Elles peuvent prédire des phénomènes physiques ou chimiques liés à la structure cristalline, complètent et confirment les informations obtenues par l'expérience, remplacent des expériences très coûteuses et sont aussi utilisées pour la conception de nouveaux matériaux.

L'objectif du présent travail est d'utiliser la méthode des ondes planes augmentées et linéarisées à potentiel complet (FP-LAPW) dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de la densité [24] pour déterminer les propriétés structurales, électroniques et optiques de plusieurs fluorures non dopés et dopés praséodyme en utilisant le code Wien2k [25].

Le manuscrit est composé de 4 chapitres :

Le début du chapitre I porte sur un rappel sur la description des structures cristallines des composés étudiés. Les structures adoptées par les fluorures ainsi que le trifluorure PrF_3 sont exposées. Les composés MF_2 cristallisent dans la structure fluorine qui est une structure cubique à faces centrées dans laquelle les ions F^- occupent les 8/8 des sites tétraédriques. Quant à PrF_3 il cristallise dans la structure hexagonale (tysonite). Un rappel sur les éléments des terres rares a suivi cette première étude. La deuxième partie décrit les généralités sur les propriétés optiques à travers la fonction diélectrique $\epsilon(\omega)$. Les relations des grandeurs dérivant de $\epsilon(\omega)$ telles que l'indice de réfraction $n(\omega)$, le coefficient d'extinction $k(\omega)$, le coefficient d'absorption $\alpha(\omega)$, la réflectivité $R(\omega)$ et le spectre $L(\omega)$ qui représente la fonction des pertes d'énergie d'électrons (Electron Energy Loss Spectroscopy, EELS) sont exposées.

Le second chapitre présente le cadre théorique de la fonctionnelle de la densité (DFT) ainsi que les approximations utilisés pour déterminer le potentiel d'échange et de corrélation. L'auto-interaction qui présente l'interaction d'un électron avec lui-même utilisée dans les approximations LDA et GGA, est non significative dans le cas des électrons itinérants mais peut devenir importante dans le cas des électrons localisés près des noyaux et donc fortement corrélés comme dans le cas des fluorures dopés de terre rare (TR). Cette auto-interaction est prise en compte en utilisant la combinaison de la LSDA avec de terme de Hubbard (LSDA+U). La fin de ce chapitre décrit les principes de base de la méthode des ondes planes augmentées et linéarisées (FP-LAPW).

Les résultats obtenus pour les composés étudiés $M_xM'_{1-x}F_2$ ($M=\text{Sr}$, $M'=\text{Cd}$; $x=0, 0.25, 0.50, 0.75$ et 1) sont exposés au troisième chapitre. Les propriétés structurales, électroniques et optiques sont déterminées. Il a été montré que la variation du paramètre du réseau en fonction de la concentration x suit la loi de Vegard. L'évolution du gap d'énergie en fonction de x a montré que celui-ci présente un écart à la linéarité (bowing). L'étude des propriétés électroniques montre que les matériaux étudiés présentent un large gap d'où leur utilisation comme matrice hôte pour accueillir les ions de terres rares et la possibilité d'émission de rayonnement laser. Les grandeurs optiques en fonction de l'énergie du photon incident telles que la constante diélectrique, l'indice de réfraction, l'absorption, la réflectivité et la fonction de pertes d'énergie d'électrons sont également déterminées.

Le trifluorure PrF_3 , ainsi que les composés fortement substitués en praséodyme $M_{1-x}\text{Pr}_x\text{F}_{2+x}$ ($M=\text{Sr}$, Cd) sont étudiés pour la concentration $x=0.25$ et constituent l'objectif du quatrième chapitre. Pour tenir compte de la forte corrélation qui existe entre les électrons à l'intérieur de la couche 4f du praséodyme, les propriétés structurales, électroniques et optiques sont calculées en utilisant l'approximation LSDA+U et en introduisant le terme de Hubbard U , dont la valeur est estimée à 5eV [23]. Les calculs sont également réalisés moyennant la LSDA. La comparaison des résultats obtenus avec les deux approximations montre que les structures de bandes présentent des différences. En effet pour le trifluorure PrF_3 , la LSDA et la LSDA+U donnent un caractère métallique pour les spin majoritaires alors que pour les spin minoritaires, les valeurs des gap ont pour valeurs 5.39 eV (LSDA) et 5.21 eV (LSDA+U). En utilisant la LSDA, $\text{Cd}_{0.75}\text{Pr}_{0.25}\text{F}_{2.25}$ possède un caractère métallique pour les deux états de spin. Par contre la LSDA+U montre un caractère semi-conducteur pour les deux états de spin (0.27 eV pour les spin up et 1.27 eV pour les spin down). Concernant le deuxième composé $\text{Sr}_{0.75}\text{Pr}_{0.25}\text{F}_{2.25}$,

les approximations donnent un caractère métallique pour les spin majoritaires et des gap non nuls pour les spin minoritaires : 3 eV(LSDA) et 5 eV (LSDA+U).

Les résultats obtenus en utilisant les deux approximations, montrent que les deux fluorures PrF_3 et $\text{Sr}_{0.75}\text{Pr}_{0.25}\text{F}_{2.25}$ subissent des transitions de Mott (Métal – isolant). Quant à $\text{Cd}_{0.75}\text{Pr}_{0.25}\text{F}_{2.25}$ possède un caractère semi-conducteur.

Les propriétés optiques telles la fonction diélectrique $\epsilon(\omega)$ ainsi que les propriétés dérivées de cette dernière sont également calculées. A partir des spectres d'absorption et de réflexion obtenus avec le code Wien2K, les composés $\text{M}_x\text{M}'_{1-x}\text{F}_2$ (M=Sr, Cd) sont transparents dans le domaine spectral [0-8] eV. Pour $\text{M}_{0.75}\text{Pr}_{0.25}\text{F}_{2.25}$ (M=Sr, Cd) les calculs montrent que dans la zone spectrale [11-40] eV, les courbes sont quasi identiques ; toutefois des décalages en énergie sont signalés. Par contre dans l'intervalle spectral [0-11] eV les courbes présentent des pics supplémentaires par rapport à ceux de MF_2 indiquant les transitions inter-bandes du praséodyme.

Nous terminerons ce manuscrit par une synthèse globale des résultats obtenus, donnée sous forme de conclusion générale.

Références

- [1] Liu G., Jacquier B. (Eds.). Spectroscopic properties of rare earths in optical materials (83).Springer Science and Business Media (2006).
- [2] Ikesue A., Kinoshita T., Kamata K., Yoshida K. Fabrication and optical properties of high-Performance polycrystalline Nd: YAG ceramics for solid-State lasers. *J. Am. Ceram.Soc.*, 78(4), 1033 (1995).
- [3] Krupke W. F. Ytterbium solid-state lasers. The first decade.IEEE Journal of Selected Topics in Quantum Electronics.,6(6), 1287 (2000).
- [4] Idris N. M., Gnanasammandhan M. K., Zhang J. Ho. P. C., Mahendran, R., Zhang Y. In vivo photodynamic therapy using upconversion nanoparticles as remote-controlled nano-transducers. *Naturemedicine.*, 18(10), 1580 (2012).
- [5] Kolesov R., Reuter R., Xia K., Stöhr R., Zappe A., Wrachtrup J. Super-resolution.,25, 1584 (1992)upconversion microscopy of praseodymium-doped yttrium aluminum garnet nanoparticles. *Phys. Rev., B*, 84(15), 153413 (2011).
- [6] Chouahda Z., Duvaut T., Jouart J. P., Diaf M. Temperature rise monitoring through red-to-green up conversion in Er^{3+} : $\text{Sr}_{0.3}\text{Cd}_{0.7}\text{F}_2$ crystals. *Opt.Mater.*, 3(7), 1044(2008).
- [7] Chouahda Z., Jouart J. P., Duvaut T., DiafM.The use of the green emission in Er^{3+} doped CaF_2 crystals for thermometry application. *J.Phys. : Condens.Matter*, 21(24), 245504 (2009).
- [8] Thiel C. W., Böttger T., Cone R. L. Rare-earth-doped materials for applications in quantum information storage and signal processing. *J. Lumin.*, 131(3), 353(2011).
- [9] Gerward L., Malinowski M., AsbrinkS.,Waskowska A.J. *Appl. Crystallogr.*, 25, 587 (1992).
- [10] Hazen R. M., Finger L. W. Calcium fluoride as an internal pressure standard in high-pressure crystallography. *J. Appl. Crystallogr.*, 14(4), 234 (1981).
- [11] Bouffard M., Jouart J.P., Joubert M.F. Red-to-blue up-conversion spectroscopy of Tm^{3+} in SrF_2 , CaF_2 , BaF_2 and CdF_2 . *Opt. Mater.*14(1), (1994).
- [12] C.W. Thiel, T. Böttger, R.L. Cone, Rare-earth-doped materials for applications in quantum information storage and signal processing, *J. Lumin* 131 353–361(2011).
- [13] W. Hayes, *Crystal's with fluorite structure*, Clarendon Press Oxford (1974)
- [14] A. Kaminskii, *Laser crystals*. Springer series in optical sciences (ed. D.L. Mac Adam), (1981)
- [15] T. Clynick, *SMPTE Journal* 107, 90 (1998),.
- [16] H. Moench, *New markets and new light-sources for projection*, *Emerging Liquid Crystal*

Technologies III, SPIE, San Jose, CA, USA (2008).

[17] A.V. Shchegrov, J. P. Watson, D. Lee, A. Umbrasas, S. Hallstein, G. P. Carey, W. R. Hitchens, K. Scholz, B. D. Cantos, G. Niven, M. Jansen, J.-M. Pelaprat and A. Mooradian, Development of compact blue-green lasers for projection display based on Novalux extended-cavity surface emitting laser technology, Proc. of SPIE (2005).

[18] Melinda Olivier. Guides d'ondes ZBLA dopés Praséodyme réalisées par échange ionique pour émission dans le visible. Material chemistry. Université Rennes 1 (France) 2012.

[19] J. P. Laval and A. Abaouz, Crystal chemistry of anion-excess ReO_3 -related phases: II. Crystal structure of $\text{PrZr}_2\text{F}_{11}$, Journal of Solid State Chemistry 100 (1992), p. 90.

[20] J. P. Laval and A. Abouz, Crystal structure of $\text{BaNaZr}_2\text{F}_{11}$: A phase recrystallizing from fluorozirconate glasses, Journal of Solid State Chemistry 96 (1992), p. 324.

[21] O. Greis and J. M. Haschke, in: K. A. Gschneidner Jr. and L. Eyring (Ed.), Handbook on the Physics and Chemistry of Rare earths, vol.1 North-Holland, Amsterdam (1982) 387.

[22] Khenata R., Daoudi B., Sahnoun M., Baltache H., Rérat M., Reshak A. H., Driz M., Bouhafis B., Abid H. Structural, electronic and optical properties of fluorite-type compounds. Eur. Phys. J. B 47, 63 (2005).

[23] Mattila, T., Pöykkö, S., & Nieminen, R. M. Ab initio study of point defects in CdF_2 . Physical Review B, 56(24), 15665. (1997).

[24] K. A Gshneidner Jr, L.Eyring in Handbook on the physics and chemistry of rare earth, North Holland, Vol20. Amesterdam (1995).

[25] Blaha, P., Schwarz, K., Madsen, G. K. H., Kvasnicka, D., & Luitz, J. Wien2K, Vienna University of Technology, Austria. ISBN 3-9501031-1-2. (2002).

Chapitre I

*Structures cristallines
et considérations
théoriques*

I.1 introduction

Dans la première partie de ce chapitre, nous présentons un aperçu sur les structures cristallines des fluorures MF_2 qui cristallisent dans la structure cubique à faces centrées (type fluorine) et les trifluorures de terre rare TRF_3 qui adoptent la structure hexagonale (type Tysonite). Les structures des fluorures mixtes $M_xM'_{1-x}F_2$ ($M=Sr$ et $M'=Cd$) et des fluorures fortement substitués en Praséodyme $M_{1-x}Pr_xF_{2+x}$ ($M=Sr, Cd$) sont également présentées. Dans la seconde partie, nous présenterons les phénomènes physiques entrant en jeu lorsqu'un diélectrique est soumis à un champ électrique. Nous présenterons ensuite le lien entre les parties réelle et imaginaire de la constante diélectrique et de l'indice complexe à travers les relations de Kramers-Kronig. Le coefficient d'absorption, le coefficient de réflexion ainsi que le spectre qui représente la fonction de perte d'énergie d'électrons (Electron Energy Loss Spectroscopy, EELS) seront également présentés.

I.2 Structure fluorine

I.2.1 Fluorures MF_2

Le réseau des fluorures alcalino-terreux de type MF_2 ($M=Ca, Ba, Sr, Cd$) possède la structure "fluorine", qui est celle de la fluorine naturelle CaF_2 . Il s'agit de la structure cubique à faces centrées dont le groupe d'espace est O_5^h (notation shoeflies) ou $Fm\bar{3}m [1]$ (notation internationale). Le réseau cubique à faces centrées contient des cavités pouvant accueillir des ions F^- .

I.2.1.1 Ions F^- en insertion

Pour chaque réseau de Bravais on dénombre plusieurs sites possibles d'insertion. Ainsi, par exemple, dans le cas du système cubique à faces centrées, on identifie deux types de sites tétraédriques et les sites octaédriques.

1.2.1.1.a Sites tétraédriques

On appelle site tétraédrique, noté T, une cavité située au centre d'un tétraèdre régulier défini par 4 atomes en contact. Le centre du tétraèdre se trouve à égale distance de 4 atomes (figure I.1). On peut dire aussi qu'il est localisé au centre d'un petit cube d'arête $a/2$. Il existe 8 sites tétraédriques dans un cube.

I.2.1.1.b Sites octaédriques

On appelle site octaédrique, noté O, une cavité située au centre d'un octaèdre régulier défini par 6 atomes en contact. Par exemple les centres des faces d'un cube forment un octaèdre régulier. Dans la structure cubique à faces centrées, le nombre de sites octaédriques est égal à 4 : un au centre du cube et $(3 \times 12/4)$ au milieu de chaque arête.

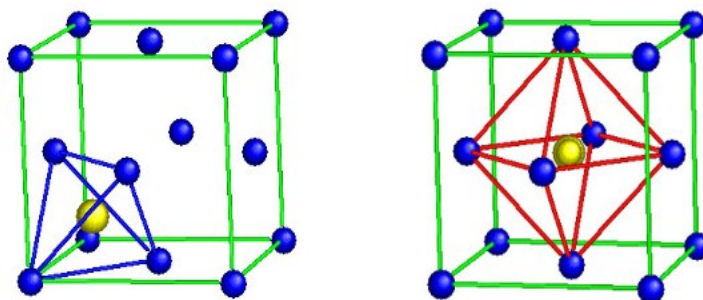


Figure I.1 : Sites tétraédriques (en bleu) et octaédriques (en rouge) pour des mailles cubiques à faces centrées

I.2.2 Structures cristallines des fluorures MF₂

Dans la structure MF₂, les cations M²⁺ forment la maille cubique à faces centrées et les ions fluorures F⁻ occupent les huit sites tétraédriques. Elle contient quatre ions M²⁺ et huit ions fluor. Elle comporte donc quatre motifs MF₂. Les constantes du réseau des deux fluorures CdF₂ et SrF₂, mesurées par diffraction des rayons X ont pour valeurs : 5.39 Å [1] et 5.80 Å [2] respectivement.

Le réseau complet peut être décomposé en trois sous-réseaux de structure cubique à faces centrées dont les cubes ont pour côté a et qui contiennent un sous-réseau d'ion alcalino-terreux (cations M²⁺) ayant son origine en $(0, 0, 0)$ et deux réseaux d'ion fluor (anion F⁻) dont les origines sont respectivement situées en $(\frac{a}{4}, \frac{a}{4}, \frac{a}{4})$ et en $(\frac{3a}{4}, \frac{3a}{4}, \frac{3a}{4})$.

Ces trois sous-réseaux cubiques faces centrées sont décalés le long de la diagonale principale et imbriqués les uns les autres. En fait, les ions fluorures forment également un réseau cubique dont le cube élémentaire a pour côté $\frac{a}{4}$. Le centre de ces cubes est occupé une fois sur deux par un ion M²⁺ et laisse autant de places non occupées. Chaque cation M²⁺ est entouré par 8 ions F⁻ aux

sommets du cube de côté $\frac{a}{4}$ donc à une distance de $\frac{a\sqrt{3}}{2}$, puis par 12 cations M^{2+} à une distance $\frac{a\sqrt{2}}{2}$, 24 ions F^- à une distance $\frac{a\sqrt{11}}{2}$ et 6 M^{2+} à une distance a , etc.....

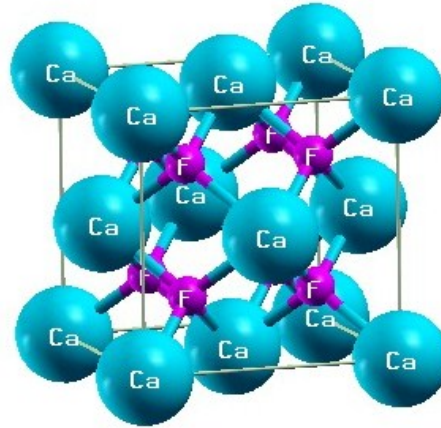


Figure I.2 : Structure de la fluorine CaF_2 (obtenu par wien2k)

I.2.3 Structure cristalline du fluorure mixte $Sr_xCd_{1-x}F_2$

La solution solide $Sr_xCd_{1-x}F_2$ est obtenue en substituant dans la matrice CdF_2 , les cations Cd^{2+} par des cations Sr^{2+} . Les ions Cd^{2+} et Sr^{2+} constituent un réseau cubique à faces centrées, tandis que les ions F^- forment un réseau cubique simple de paramètre cristallin égal à $a/2$ avec un cube sur deux occupé par un cation Cd^{2+} et Sr^{2+} (Figure I.3).

Des études expérimentales de spectroscopie ont été réalisées sur le fluorure mixte $Sr_xCd_{1-x}F_2$ ($x=0.3$) dopé Erbium [3] en gardant le groupe d'espace $Fm\bar{3}m$. Mais la substitution de Cd^{2+} par Sr^{2+} modifie le réseau cristallin et par conséquent le réseau initial est aussi modifié en fonction de la concentration étudiée.

La substitution d'un (trois) atome Cd ($x=0.25, 0.75$) par un (trois) atome Sr conduit à l'obtention d'un réseau cubique primitif et dont le groupe d'espace est $Pm\bar{3}m$.

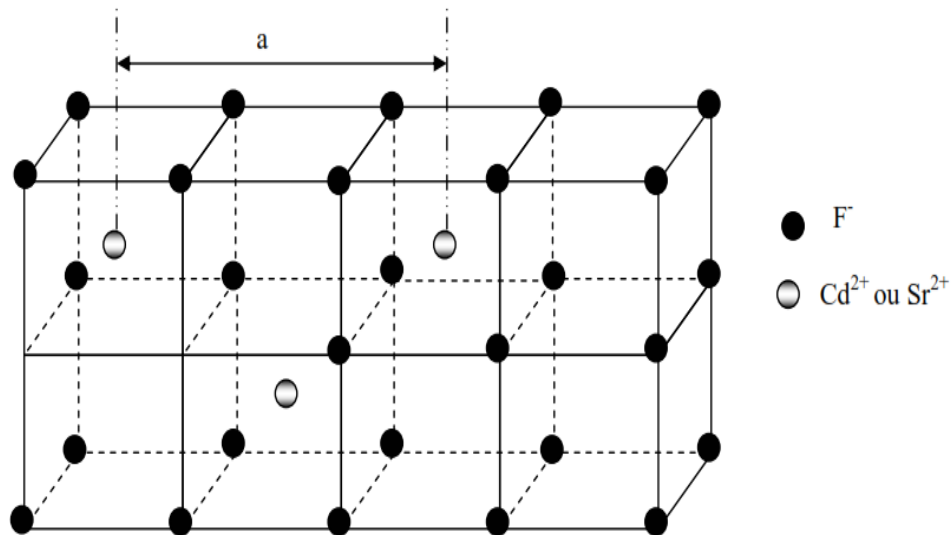


Figure I.3 : Structure cristalline de $Sr_xCd_{1-x}F_2$

Quand deux atomes Sr occupent les positions de deux atomes Cd ($x=0.5$), le réseau devient tétragonale primitif et dont le groupe d'espace est $P4/mmm$. En tenant compte de ces constatations fournies par le code Wien2k, tous les calculs ont été menés en utilisant ces nouveaux groupes d'espace. A notre connaissance aucune étude théorique n'a été réalisée sur ces matériaux.

I.2.4 Configuration électronique

La configuration électronique atomique et le numéro atomique des atomes constituant les composés étudiés sont illustrés dans le tableau I.1.

Tableau I.1 : Configurations électroniques des éléments étudiés

Elément	Nombre atomique Z	Configuration électronique
Fluor (F)	9	$1s^2 2s^2 2p^5$
Cadmium (Cd)	48	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^6 5s^2 4d^{10}$
Strontium (Sr)	38	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^6 5s^2$
Praséodyme (Pr)	59	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^6 5s^2 4d^{10} 4f^3 5p^6 6s^2$

I.2.5 Diagramme de phase

Le diagramme d'équilibre liquide-solide de $Sr_xCd_{1-x}F_2$ (figure I.4) présente deux fuseaux avec un minimum à 1025° de la courbe de solidus pour 75 moles % CdF_2 [4]. CdF_2 et SrF_2

crystallisent dans le système cubique à faces centrées du type fluorine ; ils sont miscibles en toutes proportions

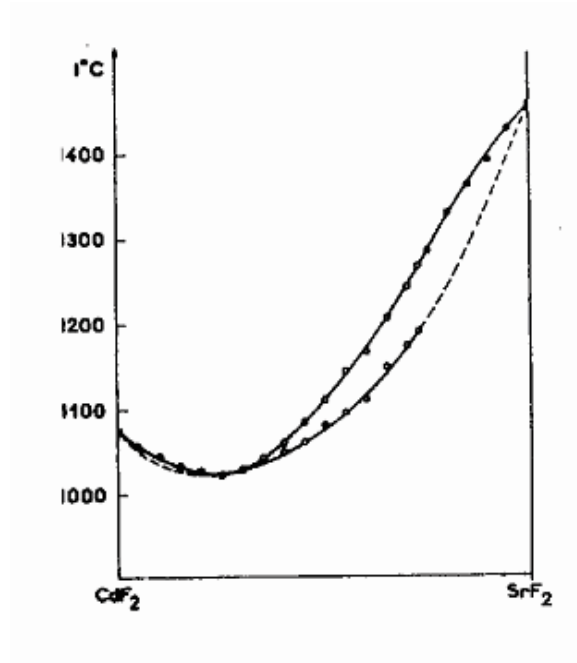


Figure I.4 : Diagramme d'équilibre liquide- solide du système CdF₂-SrF₂ [4].

La variation du paramètre de maille de la solution solide Sr_xCd_{1-x}F₂, en fonction de la concentration x, suit rigoureusement la loi de Vegard qui dit que le paramètre de maille est une fonction linéaire de la concentration x [4] (figure I.5).

I.2.6 Propriétés des fluorures MF₂

La cristallogenèse des fluorures de type MF₂ (M=Ca, Sr, Ba, Cd) est bien maîtrisée [5] et que l'on fabrique à l'aide de différentes méthodes : soit sous forme de cristaux massifs (Bridgman, Czochralski), soit sous forme de couche minces (MBE) [6, 7]. Les propriétés optiques, structurales et thermomécaniques remarquables des matériaux encouragent beaucoup de chercheurs à les étudier et découvrir les horizons de leurs performances. Les fluorures de type MF₂ (M=Ca, Sr, Ba, Cd) dopés terres rares ont démontré leurs aptitudes à réaliser des matériaux lasers solides émettant dans un large domaine spectral qui s'étend de l'ultraviolet (0.15μm) à l'infrarouge (9μm) [8, 9]. Un nombre élevé de transitions optiques dans le domaine visible et infrarouge est observé dans ces matériaux.

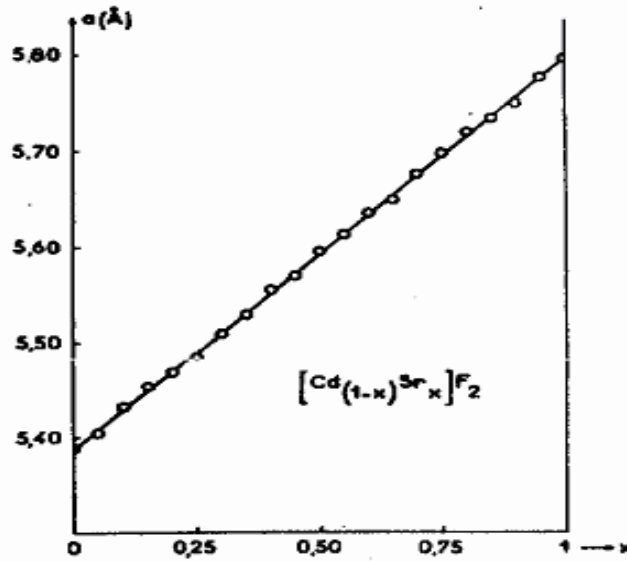


Figure I.5 : Loi de Vegard : variation du paramètre de maille de la solution solide $Sr_xCd_{1-x}F_2$ en fonction de la concentration x [4].

Les fluorures de type MF_2 présentent des propriétés optiques très proches des matériaux vitreux. La diversité des mises en formes possibles de ces matériaux (massif, couches minces, fibres) est un atout non négligeable. Ils peuvent être mis en forme de guides d'onde afin d'assurer une propagation et un confinement de la lumière. En effet, l'indice de réfraction du verre phosphaté est de 1.5 et celui de SrF_2 est de 1.4381 [10], et de 1.5758 ($\lambda=0,589$) [11] pour CdF_2 .

Les fluorures de types MF_2 occupent une position privilégiée dans le domaine des matériaux lasers solides. Ils sont considérés comme de bons candidats pour accueillir les ions de terres rares responsables de l'émission laser, en raison de leurs larges bandes interdites et leurs faibles énergies de phonon. Cette dernière propriété permet d'obtenir des rendements quantiques de fluorescence élevés en limitant les probabilités de désexcitations non radiatives. D'après la figure I.6, [12] on peut constater que la matrice hôte possède une large bande interdite. En dopant ce type de matériau avec une terre rare, les niveaux d'énergie de cette dernière vont se positionner dans la bande interdite de la matrice hôte et par conséquent le gap du matériau dopé diminue. Les matrices hôtes possédant un large gap sont donc susceptibles de donner un grand nombre de transitions conduisant à des émissions lasers dans un intervalle important.

Nous résumons dans le tableau I.2 les principales caractéristiques physiques et structurales des composés CdF_2 , SrF_2 collectées de la littérature.

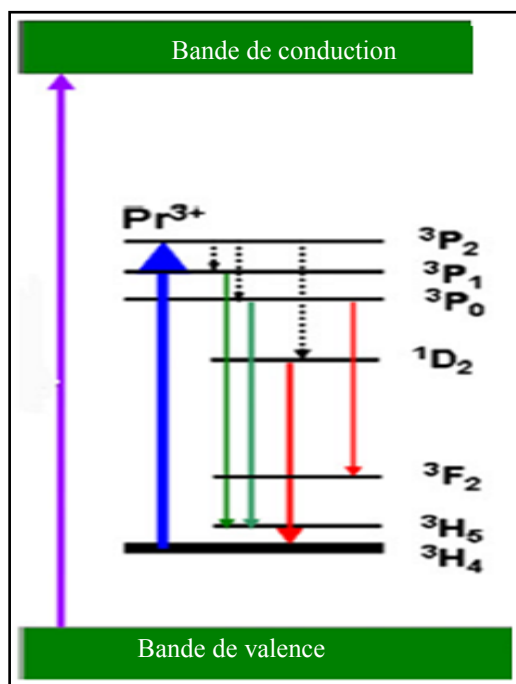


Figure I.6 : Transitions énergétiques du Praséodyme dans $(K_{0.5}Na_{0.5})NbO_3-CaTiO_3$ [12].

I.3 Structure des fluorures de terres rares

I.3.1 Les terres rares

Les Terres Rares ont été découverts à la fin du 18^{ième} siècle par C.A. Arrhenius. Les ions de terres rares (TR) sont classés par l'Union internationale de chimie pure et appliquée (UICPA) comme comprenant les quinze lanthanides du tableau périodique (du lanthane au lutécium, les numéros atomiques Z variant de 57 à 71), plus le scandium ($Z = 21$) et l'yttrium ($Z = 39$). Ces métaux sont abondants dans la croûte terrestre, chacun en quantités variables ; leur abondance individuelle diminue à mesure que leur nombre atomique augmente [13].

I.3.2 Structure électronique

La configuration électronique s'écrit alors : $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^{10} 4p^6 5s^2 4d^{10} 4f^n 5p^6 6s^2$, n variant de 0 à 14, (et éventuellement $5d^1$), elle peut aussi s'écrire sur la base de la configuration électronique du Xénon comme suit $[Xe] 6s^2 4f^n$ (et éventuellement $5d^1$) (n variant de 0 à 14).

Les électrons de la couche 4f partiellement remplie donnent des propriétés optiques intéressantes aux ions terres rares pour des applications dans le domaine de l'optique. Compte tenu de la structure électronique des terres rares, la forme trivalente est la valence la plus couramment

rencontrée. Les ions terres rares trivalents possèdent des couches 4f partiellement. Les sous couches saturées 6s et 5p formant un écran électrostatique entre les électrons du niveau f et l'environnement, l'intensité du champ cristallin provenant de l'interaction des ions de la matrice hôte avec les électrons 4f de la TR, est affaiblie. Les spectres d'absorption et d'émission sont formés de raies relativement étroites et les niveaux d'énergie d'un ion terre rare dans une matrice cristalline sont assez proches de ceux de l'ion libre.

Les ions de TR sont des éléments chimiques uniques, couvrant un très large éventail d'applications. Ils sont utilisés pour la fabrication d'aimants permanents (principalement Nd, Pr et Dy) et sont à la base du développement d'applications révolutionnaires tels que les véhicules électriques, les éoliennes, sources lasers etc.....

L'ion praséodyme trivalent, qui fait l'objet de ce travail, dans sa configuration fondamentale, possède 2 électrons, optiquement actifs dans la sous couche électronique 4f. Les transitions des électrons dans cette sous couche donnent lieu à des émissions dans le visible et le proche infrarouge (figure I.6).

I.3.3 Propriétés optiques des ions de terres rares dans un matériau massif

Lorsque les ions terre rare sont insérés dans un verre ou un cristal, l'état d'oxydation prépondérant est trivalent et les couches électroniques 5d et 6s sont vides. Les états bivalent (Eu^{2+} , Yb^{2+} et Sm^{2+}) et tétravalent (Ce^{4+} , Pr^{4+} et Tb^{4+}) sont aussi observés pour quelques ions.

Les propriétés de luminescence des ions de TR sont issues des transitions électroniques intraconfigurationnelles ($4f^n \rightarrow 4f^n$) et interconfigurationnelles ($4f^{n-1}5d^1 \rightarrow 4f^n$). Dans ce dernier cas, l'émission est dans le domaine bleu-UV (pour les ions Ce^{3+} , Pr^{3+} ou Eu^{2+}) ou à plus haute énergie (pour tous les autres ions de TR) alors que les transitions ($4f^n \rightarrow 4f^n$) couvrent la gamme visible-IR [14].

I.3.4 Structure des fluorures de type tysonite TRF_3

Les trifluorures TRF_3 tels que LaF_3 , PrF_3 et CeF_3 isomorphes du minéral tysonite possèdent d'excellentes performances électriques dues à la mobilité élevée de l'ion F^- dans ces matériaux [15]. Ils offrent à ce titre de nombreuses possibilités d'applications dans le domaine du stockage électrochimique de l'énergie et dans des dispositifs micro ioniques : piles et accumulateurs, capteurs de pressions, électrodes spécifiques.

Tableau.I.2 : Principales caractéristiques physiques et structurales des cristaux CdF₂, SrF₂

Matrice	CdF ₂	SrF ₂
Structure	Cubique [16, 17]	Cubique [20]
Groupe d'espace	Fm $\bar{3}$ m [16, 17]	Fm $\bar{3}$ m [20]
Paramètre de maille (Å)	5.388 [17, 18]	5,80 [20]
Nombre de motifs par maille	Z=4	Z=4
Volume de maille (Å) ³	162.9 [16, 17]	195,112 [20]
Symétrie du site cationique (Cd ⁺² , Sr ⁺²)	C _{4v}	C _{4v}
Indice de réfraction	1,5758 (0.589 nm) [11]	1.43792 [21]
Température de fusion (°C)	1100°C [19]	1736 °C [19]
Gap (eV)	8 [20]	11,2 [20]
Energie des phonons (cm ⁻¹)	412 [20]	395 [21]

La structure de la tysonite naturelle a été initialement déterminée par Oftedal [22] puis par Schlyter [23]. Elle cristallise dans le système hexagonal avec le groupe d'espace P6₃/mcm (Z = 6) selon Oftedal et P6₃/mmc (Z = 2) selon Schlyter. Les fluorures iso types TRF₃ eux-mêmes (TR = La, Ce, Pr, Nd) ont fait l'objet de nombreuses études aux résultats souvent contradictoires. Le

nombre élevé de résultats convergents relatifs à la symétrie trigonale et au groupe d'espace $P\bar{3}c1$, permettent de penser que ce groupe est le plus vraisemblable.

Dans le réseau de LaF_3 ($P\bar{3}c1$), les lanthananes forment des triangles isocèles pseudo-équilatéraux décalés de 60° l'un par rapport à l'autre, perpendiculaires à l'axe c et distants de $c/2$. Le sous-réseau anionique peut être considéré comme la superposition de trois sous-réseaux appelés respectivement F_1 , F_2 , F_3 et contenant les atomes de fluor dans les rapports 12 : 4 : 2 (figure I.7).

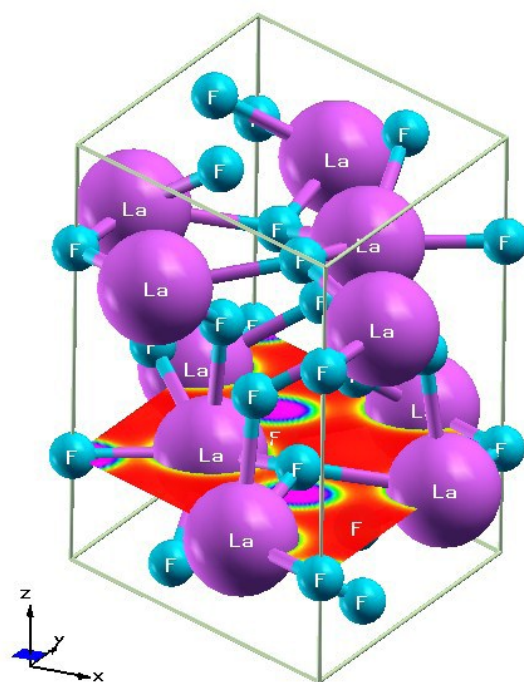


Figure I.7 : Structure cristalline de LaF_3 [24]

Tableau I.3 : Positions des atomes dans le réseau LaF_3 [24]

Atome	X	Y	Z
Pr	0.6597	0.0000	0.2500
F ₁	0.3333	0.6667	0.1856
F ₂	0.3656	0.0535	0.0813
F ₃	0.0000	0.0000	0.2500

La projection de la structure LaF_3 sur le plan xOy (Figure I.8) met en évidence que les sites F_2 et F_3 ne sont pas équivalents. Les deux fluors de type F_3 se placent au centre de triangles cationiques perpendiculaires à l'axe c . En revanche les quatre fluors F_2 se situent aux sommets de pyramides dont la base est formée de triangles cationiques. Les fluors F_1 se projettent sur le plan xOy selon des hexagones quasi-réguliers ayant pour centre la projection de F_2 . Un tel hexagone est placé à l'intérieur d'un second hexagone de même centre constitué par les projections des atomes de lanthane. Il semble que c'est la présence des anions F_1 qui entraîne pour des raisons électrostatiques le rejet des anions F_2 à l'extérieur des plans cationiques.

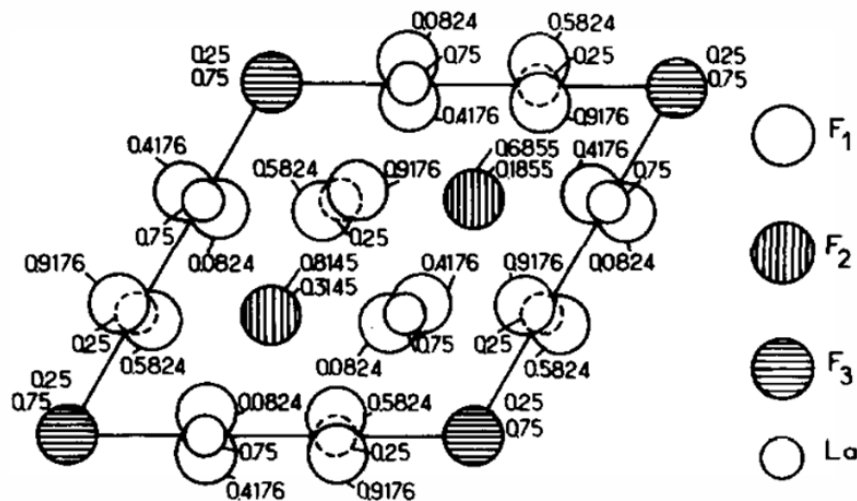


Figure I.8 : projection de la structure LaF_3 sur le plan xOy [24].

Le trifluorure du praséodyme PrF_3 , étudié dans ce travail, possède également la structure tysonite ; c'est pourquoi toutes les propriétés structurales de LaF_3 seront appliquées à PrF_3 .

I.3.5 Fluorures fortement substitués en Pr^{3+} ($\text{M}_{1-x}\text{Pr}_x\text{F}_{2+x}$)

Les fluorures fortement substitués en Praséodyme $\text{M}_{1-x}\text{Pr}_x\text{F}_{2+x}$ ($x \approx 35\%$) ($M = \text{Ca}, \text{Ba}, \text{Sr}$) [25-27] ont été largement étudiés expérimentalement dans le but de déterminer les propriétés spectroscopiques de l'ion Praséodyme dans ces matériaux.

Les solutions solides $M_{1-x}Pr_xF_{2+x}$ ($x \approx 35\%$) ($M=Ca, Ba, Sr$) sont obtenues en utilisant la technique de Bridgeman en mélangeant les fluorures MF_2 (fluorine) et TRF_3 (Tysonite). Malgré la différence entre les deux structures, on remarque, d'après la figure I.9, qu'il y a une solubilité réciproque élevée des MF_2 (fluorine) et TRF_3 (Tysonite). On constate aussi qu'on obtient une large plage de solution solide type fluorine quand la concentration du Praséodyme $x \leq 50\%$ [25].

Une étude théorique des solutions solides $M_{1-x}Pr_xF_{2+x}$ ($x=25\%$) ($M=Cd, Sr$) est abordée dans ce travail dans le but de déterminer les propriétés structurales et électroniques. Une attention particulière est réservée aux propriétés optiques de ces matériaux vu leur utilisation dans le domaine des lasers solides.

A notre connaissance aucune étude théorique n'a été réalisée sur $M_{1-x}Pr_xF_{2+x}$ ($x=25\%$) ($M=Cd, Sr$). Comme il a été dit précédemment, $M_{1-x}Pr_xF_{2+x}$ ($x=25\%$) ($M=Cd, Sr$) garde la structure fluorine quand la concentration $x < 50\%$ (Figure I.9). $M_{1-x}Pr_xF_{2+x}$ s'obtient en remplaçant un cation M^{2+} par un cation Pr^{3+} . La neutralité électronique est assurée par un anion F^- qui se place en position interstitielle F_i (0.5, 0.5, 0.5). Les cellules effectués en utilisant le code Wien2k montrent que le réseau cristallin est cubique simple dans lequel les ions Pr^{3+} occupent les sommets du cube, les cations M^{2+} se situent sur les milieux des faces et les anions F^- occupent toujours les huit sites tétraédriques. Le groupe d'espace est $Pm\bar{3}m$.

I.4 Zone de Brillouin

En physique du solide, la notion «zone de Brillouin» est nécessaire pour décrire les propriétés physiques d'un cristal dans lequel la symétrie de translation joue un rôle important [28]. La première zone de Brillouin pour la structure cubique à faces centrées a la forme d'un octaèdre tronqué par les six faces d'un cube. Celle de la structure hexagonale a la forme d'une maille hexagonale. La figure I.10 présente un centre de symétrie à l'origine noté : Γ , et des lignes de haute symétrie : $\Lambda \equiv (\Gamma L)$, $\Delta \equiv (\Gamma X)$ et $\Sigma \equiv (\Gamma K)$ dans le système cubique et $\Lambda \equiv (\Gamma K)$, $\Delta \equiv (\Gamma A)$ et $\Sigma \equiv (\Gamma M)$ dans le système hexagonal. Les points de croisement de chacun de ces axes avec les frontières de la première zone de Brillouin sont les points de haute symétrie et ils jouent un rôle majeur dans la théorie de structure de bande [29]. Ces points et lignes de haute symétrie sont résumés dans le tableau I.4.

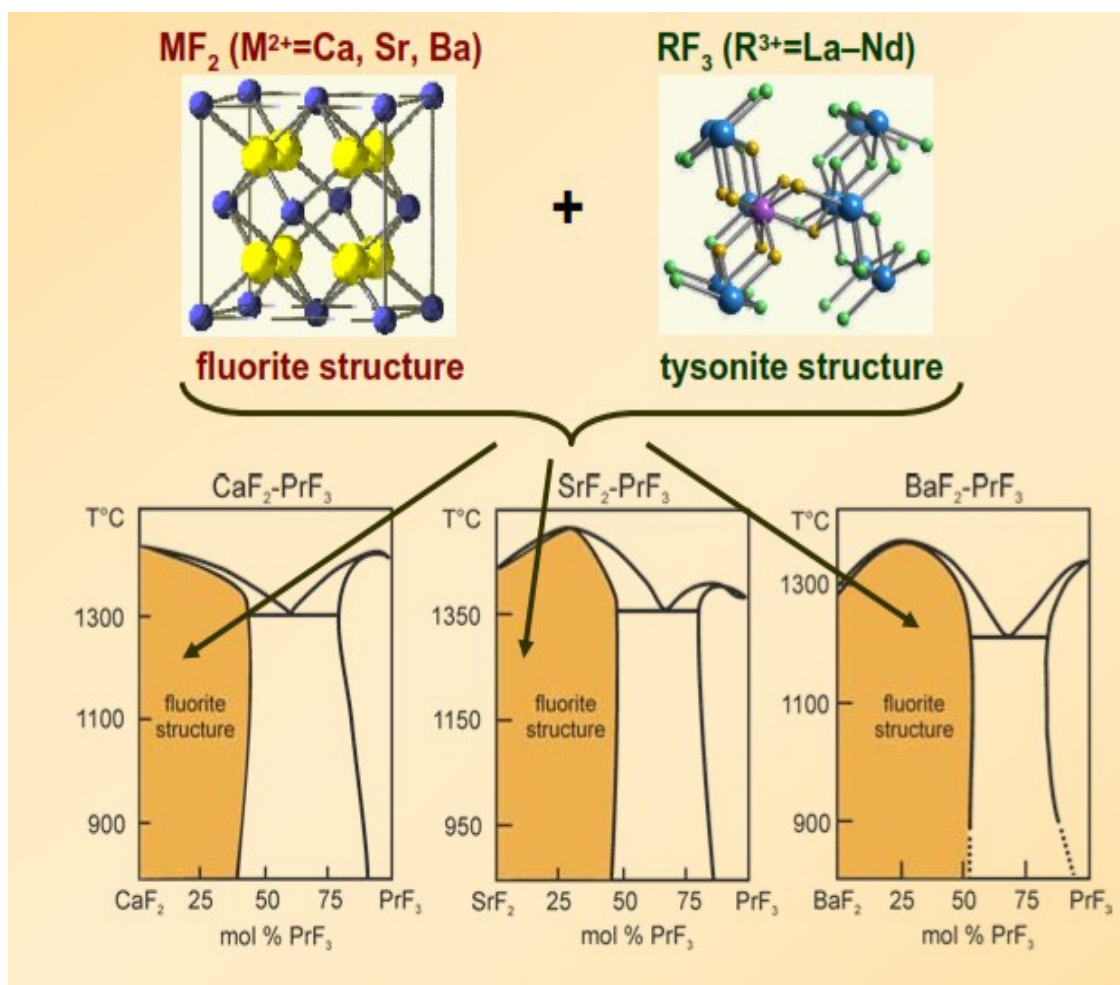


Figure I.9 : Solution solide $M_{1-x}\text{Pr}_x\text{F}_{2+x}$ [25]

I.5 Propriétés optiques

L'expression «propriété optique » renvoie au comportement que manifeste un matériau après avoir été exposé à un rayonnement électromagnétique, notamment à la lumière visible. Les phénomènes optiques qui se produisent au sein des matériaux solides résultent d'interactions entre le rayonnement électromagnétique, d'une part, et les atomes, les ions ou les électrons, d'autre part. La polarisation électronique et les transitions d'énergie électronique dans les atomes comptent parmi les plus importantes de ces interactions.

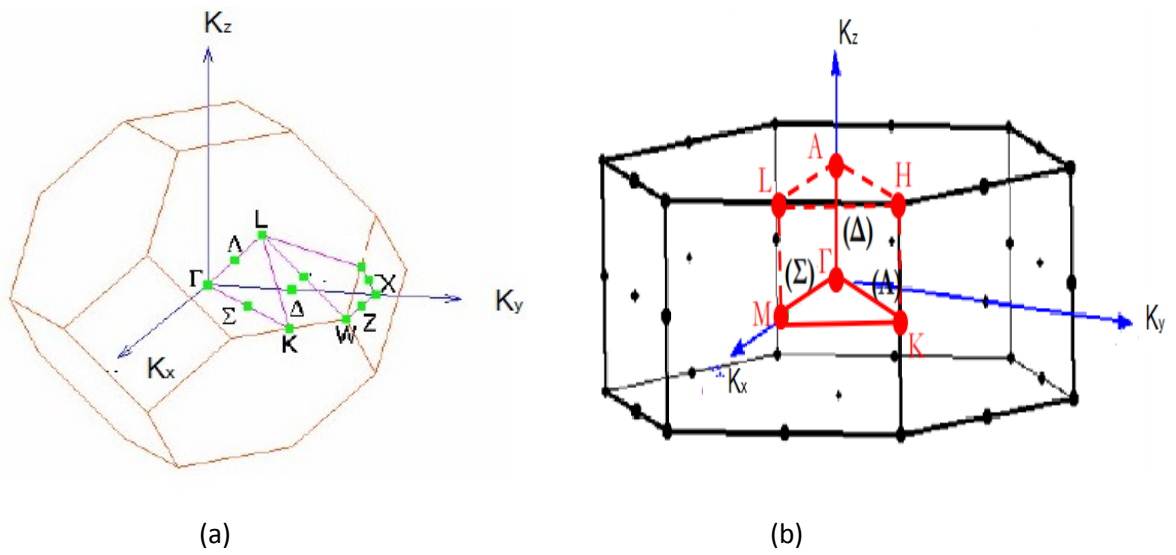


Figure I.10 : Première zone de Brillouin pour la structure cubique à faces centrées (a) et la structure hexagonale (b).

I.5.1 Grandeurs et définitions

Sous l'action d'un champ électrique, un milieu diélectrique va être polarisé, c'est-à-dire que les barycentres des charges positives et négatives vont être décalés. Ce décalage induit un moment dipolaire \vec{P} . Dans le cas d'un diélectrique linéaire, homogène et non magnétique, \vec{P} est relié au champ électrique \vec{E} par l'équation :

$$\vec{P} = \varepsilon_0 \chi \vec{E} \quad (\text{I.1})$$

ε_0 est la permittivité du vide ($= \frac{1}{4\pi\varepsilon_0} = 9 \cdot 10^9$).

χ est la susceptibilité électrique (sans dimensions), elle représente la capacité du diélectrique à être polarisé par un champ électrique.

L'induction électrique dans le solide \vec{D} est donné par :

$$\vec{D} = \varepsilon_0 \vec{E} + \vec{P} = \varepsilon_0 (\chi + 1) \vec{E} = \varepsilon_0 \varepsilon_r \vec{E} \quad (\text{I.2})$$

Tableau I.4 : Points de haute symétrie de la première zone de Brillouin.

	Symboles	Définition	Cordonnées	
Hexagonal				
Points de haute symétrie	Γ	Centre de la première zone de Brillouin	(0, 0,0)	
	M	Centre d'une face rectangulaire	$\frac{2\pi}{a}(0, \frac{1}{2}, 0)$	
	K	Milieu d'une arête joignant deux faces rectangulaires	$\frac{2\pi}{a}(\frac{1}{3}, \frac{1}{3}, 0)$	
	A	Centre d'une face hexagonale	$\frac{2\pi}{a}(0, 0, \frac{1}{2})$	
	L	Milieu d'une arête joignant une face hexagonale et une face rectangulaire	$\frac{2\pi}{a}(0, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$	
	H	Sommets	$\frac{2\pi}{a}(\frac{1}{3}, \frac{1}{3}, \frac{1}{2})$	
	Cubique à faces centrées			
	K	Milieu d'une arête joignant deux faces rectangulaires	$\frac{2\pi}{a}(\frac{1}{3}, \frac{1}{3}, 0)$	
	L	Centre d'une face hexagonale de l'octaèdre	$\frac{2\pi}{a}(1, 1, 1)$	
	X	Centre d'une face carrée de l'octaèdre	$\frac{2\pi}{a}(\pm 1, 0, 0)$ $\frac{2\pi}{a}(0, \pm 1, 0)$ $\frac{2\pi}{a}(0, 0, \pm 1)$	
	W	Sommets des faces carrées	$\frac{2\pi}{a}(0, \frac{1}{2}, 1)$	
	Z	Situé sur la ligne qui joint le centre d'une face carrée à l'un des coins de l'octaèdre	$\frac{2\pi}{a}(1, \frac{1}{2}, 1)$	

$\epsilon_r = 1 + \chi$ est la permittivité électrique (constante diélectrique relative, sans dimensions) qui relie le champ total au sein du solide au champ extérieur appliqué et à la polarisation. On pose $\epsilon = \epsilon_0 \epsilon_r$.

La relation I.2 sera vraie pour un solide isotrope, c'est à dire quand toutes les directions seront équivalentes. Dans ce cas, χ et ϵ_r sont des scalaires et la polarisation \vec{P} est parallèle au champ \vec{E} , ainsi que \vec{D} .

Dans le cas général, χ , ϵ_r ou ϵ sont des tenseurs, avec 9 composantes, et on devra écrire :

$$\begin{pmatrix} D_1 \\ D_2 \\ D_3 \end{pmatrix} = \begin{bmatrix} \epsilon_{11} & \epsilon_{12} & \epsilon_{13} \\ \epsilon_{21} & \epsilon_{22} & \epsilon_{23} \\ \epsilon_{31} & \epsilon_{32} & \epsilon_{33} \end{bmatrix} \begin{pmatrix} E_1 \\ E_2 \\ E_3 \end{pmatrix}$$

$$\text{D'où } D_i = \sum_j \epsilon_{ij} E_j$$

On aurait de même :

$$P_i = \epsilon_0 \sum_j \chi_{ij} E_j$$

Dans ce cas, \vec{P} ou \vec{D} ne sont plus parallèles à \vec{E} .

Le tenseur ϵ (ou χ , ou ϵ_r) est une propriété du matériau cristallin considéré. Il ne sera scalaire que si $\epsilon_{ij} = 0$ pour $i \neq j$ et $\epsilon_{11} = \epsilon_{22} = \epsilon_{33}$ (ce qui arrive heureusement pour un certain nombre de corps).

I.5.2 Constante diélectrique complexe

Pour un champ électrique \vec{E} qui varie sinusoïdalement on peut écrire :

$$\vec{E} = \vec{E}_0 e^{i\omega t} \quad \text{et} \quad \vec{D} = \epsilon \vec{E} = \epsilon \vec{E}_0 e^{i\omega t} \quad (\text{I.3})$$

Avec : E_0 : amplitude du champ

ω : la pulsation du champ ($\omega = 2\pi\nu$),

t : le temps

k : le vecteur d'onde ($k = \omega/c = 2\pi n/\lambda$)

Un solide est caractérisé du point de vue optique par son indice complexe $N = (n + ik)$, ou par sa constante diélectrique complexe $\varepsilon = \varepsilon_1 + i\varepsilon_2$, qui représente sa réponse au champ électromagnétique appliqué.

ε est une fonction complexe de la fréquence du champ électrique [29]. La partie réelle ε_1 est liée à la polarisation du milieu. La partie imaginaire ε_2 traduit l'absorption du matériau. ε_2 à la fréquence ω est proportionnelle à la somme de toutes les transitions entre états occupés et états vides séparés en énergie par $\hbar\omega$ [30, 31].

$$\varepsilon_2(\omega) = \frac{4\pi^2 e^2}{m^2 \omega^2} \sum_{i,j} |\langle i|M|j\rangle|^2 * f_i(1 - f_i(\omega) - \hbar\omega) d^3k \quad (\text{I.4})$$

Elle est directement liée à l'absorption optique. Le coefficient d'absorption α , quantité utilisée de préférence à ε_2 dans les régions de faible absorption où n varie peu avec la fréquence. Les parties réelles et imaginaires de la fonction diélectrique complexe ne sont pas indépendants, elles sont liées par les relations de kramers-kronig [32]:

$$\varepsilon_1(\omega) = 1 + \frac{2}{\pi} P \int_0^{+\infty} \frac{\omega' \varepsilon_2(\omega')}{\omega'^2 - \omega^2} d\omega' \quad (\text{I.5})$$

$$\varepsilon_2(\omega) = 1 + \frac{2\omega}{\pi} P \int_0^{+\infty} \frac{\varepsilon_1(\omega')}{\omega'^2 - \omega^2} d\omega' \quad (\text{I.6})$$

Où ω est la fréquence et P la partie principale de l'intégrale de Cauchy.

Le coefficient d'absorption α correspond à l'énergie absorbée par unité de temps et de volume divisée par le flux énergétique.

$$\alpha(\omega) = \frac{2\omega k(\omega)}{c} = \frac{\varepsilon_2(\omega)\omega}{n(\omega)c} \quad (\text{I.7})$$

L'absorbance mesure la capacité d'un milieu à absorber la lumière qui le traverse. On l'appelle également la densité optique ou extinction, c'est l'inverse de la transparence. Il s'agit d'une grandeur sans unité donnée par la relation :

$$A = \log_{10} \left(\frac{I_0}{I} \right) \text{ où } I_0 \text{ et } I \text{ représentent l'intensité lumineuse incidente et transmise.}$$

Le coefficient d'extinction $K(\omega)$, appelé aussi coefficient d'atténuation, mesure la perte d'énergie d'un rayonnement électromagnétique traversant le milieu. Analogue au coefficient d'absorption, il prend en compte, en plus de l'absorbance, les effets dus à la diffusion et à la luminescence. Il dépend du matériau et de la longueur d'onde. Les milieux transparents possèdent un coefficient d'extinction faible tandis que les matériaux opaques ont un coefficient élevé. C'est la partie imaginaire de l'indice de réfraction complexe $N(\omega)$.

Il est aussi possible de relier les parties réelle et imaginaire entre elles selon les formules :

L'indice de réfraction complexe $N(\omega) = n(\omega) + ik(\omega)$ est relié à ε par la relation :

$$\tilde{\varepsilon} = N^2$$

Il est aussi possible de relier les parties réelle et imaginaire entre elles selon les formules :

$$\varepsilon_1 = n^2 - k^2 \quad (\text{I.8})$$

$$\varepsilon_2 = 2nk \quad (\text{I.9})$$

N est l'indice de réfraction complexe.

n est l'indice de réfraction réel.

Les grandeurs $n(\omega)$ et $k(\omega)$ sont appelées respectivement l'indice de réfraction et le coefficient d'extinction. Elles sont définies par les relations suivantes [33, 34].

$$n(\omega) = \frac{1}{\sqrt{2}} [\sqrt{\varepsilon_1^2(\omega) + \varepsilon_2^2(\omega)} + \varepsilon_1(\omega)]^{1/2} \quad (\text{I.10})$$

$$k(\omega) = \frac{1}{\sqrt{2}} [\sqrt{\varepsilon_1^2(\omega) + \varepsilon_2^2(\omega)} - \varepsilon_1(\omega)]^{1/2} \quad (\text{I.11})$$

Pour les faibles fréquences ($\omega = 0$) la relation de $n(\omega)$ devient :

$$n(0) = \sqrt{\varepsilon_1(0)}$$

Pour les milieux fortement absorbant, le coefficient d'extinction est donné par la relation $k \gg n$. Dans ce cas, d'après les relations I.8 et I.9, la partie réelle de la fonction diélectrique $\varepsilon_1 \approx -k^2$ est négative et la partie imaginaire $\varepsilon_2 \neq 0$. Pour les milieux transparents, le

coefficient d'extinction $k = 0$ et $\varepsilon_1 = n^2$ est réelle et positive et $\varepsilon_2 = 0$. Pour les milieux faiblement absorbant $k \ll n$, $\varepsilon_1 \approx n^2$ est positive et $\varepsilon_2 = 2nk$.

Pour une onde électromagnétique sous incidence normale, le coefficient de réflectivité est donné par :

$$R(\omega) = \frac{[n(\omega) - 1]^2 + k^2(\omega)}{[n(\omega) + 1]^2 + k^2(\omega)} \quad (\text{I.12})$$

La condition d'existence des oscillations de plasma (valeur très petite de ε_1 et ε_2) implique que l'on ait $n \approx k \ll 1$ et $R(\omega) \approx \frac{1 - 2k}{1 + 2k} \approx 100\%$.

La mesure de réflectivité permet de calculer ε_1 et ε_2 et $-\text{Im} \frac{1}{\varepsilon}$ donc de déterminer la condition d'existence d'une raie de plasma [35].

I.5.3 Nature de la spectroscopie par perte d'énergie des électrons

Quand des électrons suffisamment rapides entrent dans un solide, ils interagissent avec lui par le biais des forces électrostatiques (ou de Coulomb). Ces forces ont en partie pour effet de dévier les électrons du faisceau incident. Cette déviation est accompagnée d'une transmission de moment cinétique de l'électron incident vers le matériau. L'électron perd alors une partie de son énergie cinétique. Cette perte d'énergie est la grandeur mesurée, d'où le nom de spectroscopie par perte d'énergie des électrons (Electron Energy-Loss Spectroscopy ou EELS). Il existe deux types principaux de transferts de moment :

1. le transfert par interaction électron-noyau
2. le transfert par interaction électrons-électrons

I.5.3.1 Interactions électron-noyau

Quand un électron incident passe à proximité d'un noyau, il est dévié. Cette déviation est d'autant plus grande que la distance électron-noyau est faible. L'influence directe des noyaux est écrantée par la présence du nuage d'électrons du matériau. La plupart des électrons du faisceau incident passent en fait à distance des noyaux et interagissent peu avec eux ; à tel point qu'il est d'usage de négliger ces transferts de moment et de considérer ces interactions comme élastiques.

I.5.3.2 Interactions électrons-électrons

Il existe deux familles d'interactions inter-électroniques :

- les interactions de l'électron incident avec un seul électron du matériau
- les interactions de l'électron incident avec un ensemble d'électrons du matériau.

Dans le premier cas, le transfert de moment se produit entre un électron incident et un électron de cœur ou de valence du matériau : l'électron du matériau transite de son état fondamental vers la bande de conduction. Dans le cas où l'électron incident ne subit plus d'autre interaction notable avec le matériau, nous mesurerons exactement sa perte d'énergie cinétique $E = \hbar\omega$ en sortie du système.

Comme ces pertes d'énergies sont liées à l'interaction des électrons incidents avec les électrons de cœur, les pertes correspondantes sont appelées pertes de cœur (core-loss).

Dans le second cas, l'électron rapide peut transmettre une partie de son moment cinétique aux électrons de valence du matériau. Comme ces derniers lui sont moins liés, ils peuvent osciller collectivement. Ce phénomène, parfois appelé résonance plasma, s'exprime sous la forme d'une onde longitudinale progressive de densité des électrons libres. Contrairement au premier type d'interaction qui était très lié à l'atome, celle-ci sonde des portions bien plus larges du matériau. Tout comme les phonons et photons, cette excitation peut-être quantifiée sous forme d'une pseudo-particule, le plasmon, d'énergie $E_p = \hbar\omega_p$ avec \hbar , la constante de Planck et ω_p , la fréquence angulaire du plasmon (rad s^{-1}). Ce mode de perte d'énergie est bien plus fréquent que le précédent dans la mesure où la probabilité d'entrer en interaction avec un nuage délocalisé d'électrons est plus élevée qu'avec des centres très localisés comme les noyaux atomiques. À ces excitations collectives peuvent se rajouter des excitations plus localisées liées à des transitions interbandes entre certains niveaux dispersés ou non de la bande de valence et des niveaux dans la bande de conduction. Du fait de la faible profondeur d'énergie des niveaux de valence, cette catégorie de perte d'énergie est souvent appelée pertes faibles (low-loss).

La spectroscopie de perte d'énergie des électrons est déterminée en utilisant la relation suivante :

$$L(\omega) = -\text{Im}\left[\frac{1}{\varepsilon(\omega)}\right] \quad (\text{I.13})$$

La fonction (I.13) est appelée fonction de perte d'énergie, elle constitue le cœur de l'approche diélectrique. C'est en effet à partir de cette expression que sont simulés les spectres de perte d'énergie. La nature quantique du problème y est intégrée via le calcul de la fonction diélectrique.

La fonction de perte d'énergie peut être calculée en fonction des parties réelle et imaginaire de $\varepsilon(\omega)$

$$L(\omega) = \frac{\varepsilon_2}{\varepsilon_1^2(\omega) + \varepsilon_2^2(\omega)} \quad (\text{I.14})$$

Nous rappelons que la condition générale pour l'existence des oscillations de plasma est $\varepsilon(\omega) = 0$ dont la résolution est : $\omega = \omega_p - i\gamma$

ω_p : fréquence d'oscillation plasma.

Lorsque l'amortissement est faible $\gamma(\omega) \ll 1$, la condition d'excitation d'un plasma est $\varepsilon_1(\omega_p) = 0$. En fait pour qu'un maximum de la fonction de perte d'énergie $-\text{Im} \frac{1}{\varepsilon}$ correspondent à l'excitation d'un plasma, il suffit que ε_1 et ε_2 soient très petites au voisinage de ce maxima.

Les différentes gammes d'énergies sondées en EELS donnent des informations très diverses (figure I.11). La zone des pertes faibles où apparaissent les plasmons ainsi que les excitons dans les isolant ou semi-conducteur permet la caractérisation de phases, la mesure des gaps ou encore la caractérisation d'interfaces.

Cette gamme d'énergie s'étend approximativement de 0 à 40 eV et correspond aux excitations de la bande de valence vers la bande de conduction.

A plus haute énergie se trouvent les pertes de cœur, elles correspondent aux excitations d'électrons de cœur vers la bande de conduction.

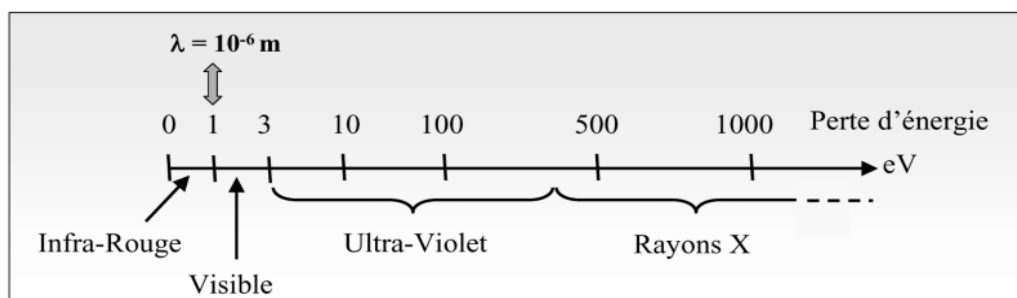


Figure I.11 : Spectre électromagnétique couvert en EELS

Les informations que l'on déduit de leur analyse sont là aussi très variées : on peut caractériser l'anisotropie des liaisons chimique, la symétrie des sites via l'éclatement des niveaux d des métaux de transition, le degré d'oxydation de l'atome excité ou la composition chimique de l'échantillon.

I.5.4 Equation de propagation des ondes électromagnétiques

Les équations de Maxwell dans un milieu homogène et isotrope en se limitant aux régions de l'espace où la densité volumique de charge est nulle : $\rho = 0$ et le vecteur de la densité de courant est nul : $\vec{j} = \vec{0}$ s'écrivent :

$$\text{div}(\vec{E}) = 0$$

$$\text{div}(\vec{B}) = 0$$

$$\text{rot}(\vec{E}) = -\frac{\partial \vec{B}}{\partial t}$$

$$\text{rot}(\vec{B}) = \epsilon\mu \frac{\partial \vec{E}}{\partial t}$$

μ est la perméabilité magnétique du milieu ($\mu_0 = 4\pi \cdot 10^{-7}$ perméabilité magnétique du vide perméabilité magnétique relative : $\mu = \mu_0 = \mu_r$)

c est la vitesse de l'onde électromagnétique dans le vide : $c^2 = \frac{1}{\epsilon_0 \mu_0} = 9 \cdot 10^{16} \text{ m/s}$

Ces relations sont locales : elles relient les variations au point $M(x,y,z)$ des grandeurs électromagnétiques à chaque instant. Dans le cas général des milieux matériels réels, mais simplement le cas des milieux homogènes et isotropes : l'excitation magnétique \vec{B} est un vecteur proportionnel à l'induction magnétique \vec{H} , et l'induction électrique \vec{D} est proportionnelle au champ électrique \vec{E} .

On obtient en utilisant les équations de Maxwell :

$$\Delta \vec{E} = -\text{rot}(\text{rot} \vec{E}) = \text{rot}\left(\frac{\partial \vec{B}}{\partial t}\right) = \frac{\partial}{\partial t}(\text{rot} \vec{B}) = \epsilon\mu \frac{\partial^2 \vec{E}}{\partial t^2}$$

$$\Delta \vec{E} - \epsilon \mu \frac{\partial^2 \vec{E}}{\partial t^2} = \vec{0} \quad \text{et} \quad \Delta \vec{B} - \epsilon \mu \frac{\partial^2 \vec{B}}{\partial t^2} = \vec{0}$$

Ces deux équations (vectorielles) sont les équations de propagation des champs (vectoriels) électriques et magnétiques ; où $v = \frac{1}{\sqrt{\epsilon \mu}}$ est la vitesse de propagation de l'onde électromagnétique.

I.5.5 Semi-métaux, demi-métaux et isolants de Mott

Nous terminons ce chapitre par un bref rappel concernant certaines classes de matériaux : les semi-métaux, les demi-métaux et les isolants de Mott.

1. Un semi-métal est un matériau dont les états d'énergie inférieurs de la bande de conduction recouvrent très faiblement les états d'énergie supérieurs de la bande de valence. La figure I.12 représente le diagramme de la distribution des électrons dans les bandes de différents types de matériaux à l'équilibre.

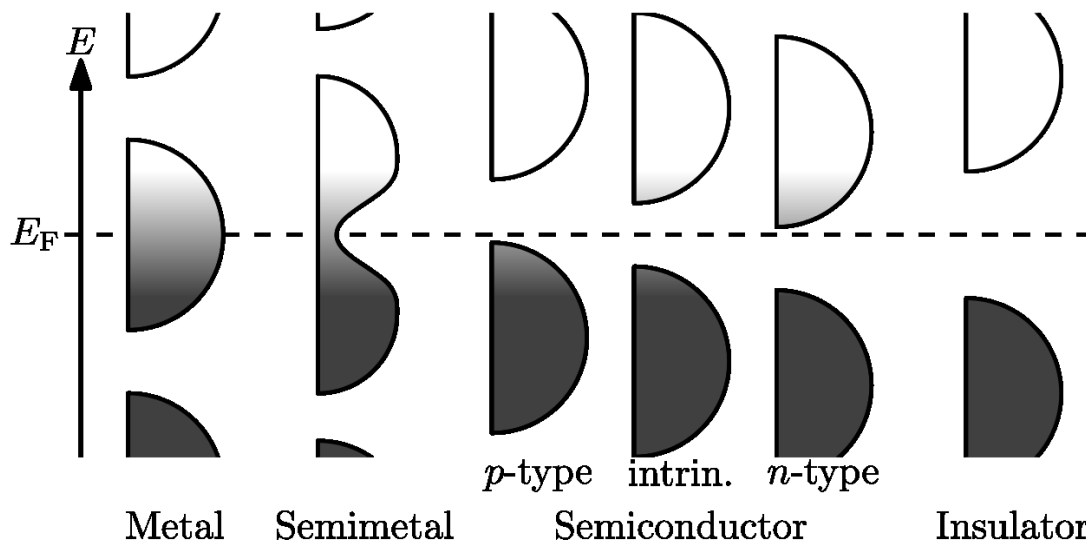


Figure I.12 : Diagramme représentant la distribution des électrons dans les bandes de différents types de matériaux à l'équilibre.

De gauche à droite : métal ; semimétal ; semiconducteur (dopé p, intrinsèque, dopé n) ; isolant. L'énergie est représentée par l'axe vertical, tandis que l'épaisseur horizontale des bandes représente la densité d'états.

2. Un demi-métal (figure I.13) est un matériau qui se comporte comme un conducteur électrique vis-à-vis des électrons dont le spin est orienté le long d'une direction donnée et comme un isolant électrique ou un semi-conducteur vis-à-vis des électrons dont le spin est orienté vers la direction opposée [36].

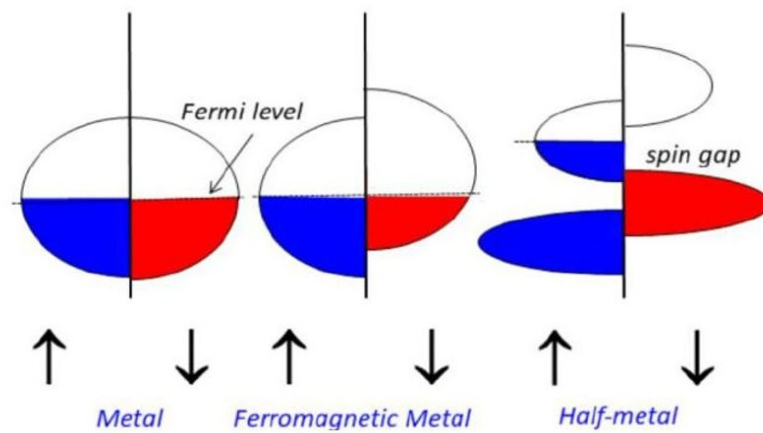


Figure I.13 : Diagramme d'énergie d'un métal, métal ferromagnétique et demi-métal

3. Les isolants de Mott (Sir Nevil Mott, prix Nobel 1977) : Lorsque les interactions entre les électrons fortement corrélés deviennent trop fortes, comme le cas des éléments de transitions et des terres rares, la conduction électronique devient impossible et les électrons restent localisés proches des ions. Le transport de charge n'est alors plus possible : le solide devient un isolant d'une nature différente des isolants conventionnels. Cet état quantique échappe à la théorie des bandes, théorie qui néglige les interactions entre les électrons. La répulsion coulombienne est un élément fondamental de la Transition Métal-Isolant. A grande distance (Figure I.14), les atomes n'interagissent pas et se comportent donc comme isolés. Au fur et à mesure que la distance interatomique diminue, le recouvrement entre orbitales atomiques augmente, jusqu'au croisement des bandes pour une distance notée b_0 qui correspond à la transition Métal-Isolant [37, 38]. Ce phénomène joue un rôle essentiel dans la physique de toute une classe de matériaux, les "matériaux à électrons fortement corrélés", qui sont l'objet d'un intérêt considérable depuis les années 1980.

La transition Métal-Isolant se produit sous l'effet d'un paramètre physique (pulse électrique dans le cas des semi-conducteurs, température, pression, la composition dans le cas d'un système mixte). Dans le présent travail, nous avons trouvé que cette transition est liée à la nature du spin.

La possibilité de basculer la résistance électrique d'un objet d'un état de haute résistance vers un état de basse résistance est à la base de nombreux composants électroniques dont les mémoires RRAM (Resistive Random Access Memory). Si la technologie des semi-conducteurs continue de dominer ce secteur, de nouvelles pistes sont en cours d'exploration.

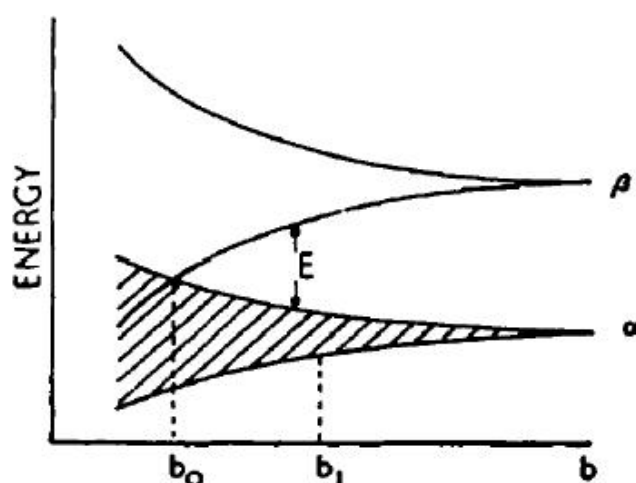


Figure I.14 : Représentation schématique de l'apparition d'une transition Métal-Isolant avec la variation de la distance entre deux centres.

I.6 Conclusion

Dans la première partie de ce chapitre, nous avons présenté les structures cristallines des différents fluorures étudiés dans ce travail. Les fluorures MF_2 , cristallisent dans la structure cubique type « fluorine ». Les fluorures mixtes $\text{M}_x\text{M}'_{1-x}\text{MF}_2$ ($\text{M}=\text{Sr}$ et $\text{M}'=\text{Cd}$) adoptent la structure cubique simple pour les concentrations $x=0.25$ et 0.75 et la structure tétragonale pour $x=0.5$. Les fluorures fortement substitués en Praséodyme $\text{M}_{1-x}\text{Pr}_x\text{F}_{2+x}$ ($\text{M}=\text{Sr}$, Cd) adoptent la structure cubique simple. Quant à PrF_3 il adopte la structure hexagonale type « tysonite ». Les phénomènes optiques liés à l'application d'un champ électrique à un diélectrique sont présentées à la suite de cette première partie. La fin du chapitre est consacrée aux matériaux pour lesquels la nature du spin joue un rôle important dans la classification de ces matériaux.

Références

- [1] H. M. Haendler, W. J. Bernard, J. Am., Inorganic solid Fluorides, Chem. Soc. 73, 5218 (1951).
- [2] X. Zhang, Thèse de Doctorat, Université de Reims (1996).
- [3] Z. Chouahda, Thierry Duvaut, Jean-Pierre Jouart, M. Diaf. Temperature rise monitoring through red-to-green up conversion in Er^{3+} : $\text{Sr}_{0.3}\text{Cd}_{0.7}\text{F}_2$ crystals. Optical Materials, 30, (2007).
- [4] A. de Kozak, M. Samouël et A. Chrétien, Miscibilité cristalline des fluorures de calcium, de strontium et de plomb dans le fluorure de cadmium. Fluorure double $\text{Cd}_2\text{Ba}_6\text{F}_2$ Revue de chimie minérale, 8 805 (1971).
- [5] S. Renard, J. L. Doualan, P. Camy, R. Moncorgé, M. Couchaud, B. Ferrand, Tm^{3+} : CaF_2 is a very particular group by liquid phase epitaxy on CaF_2 substrates Optics materials 28, 1289 (2006).
- [6] P. Camy, J.L. Doualan, S. Renard, A. Braud, V. Ménard, R. Moncorgé, Tm^{3+} : CaF_2 for 1.9 μm laser operation – SAO/NASA ADS, Optical Communications 236, 395 (2004).
- [7] A. Klust, R. Kayser, J. Wollschläger, Growth kinetics of CaF_2/Si (111) for a two-step deposition. Phys. Rev. B. 62, 2158 (2000).
- [8] J.L. Doualan, P. Camy, R. Moncorgé, E. Daran, M. Couchaud, B. Ferrand, Latest developments of bulk crystals and thin films of rare-earth doped CaF_2 for laser applications, Journal of Fluorine Chemistry 128, 459 (2007).
- [9] Daquin Chen, Yuansheng Wang, En Ma, Yunlong Yu, Feng Liu, Partition, luminescence and energy transfer of $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ ions in oxyfluoride glass ceramic containing CaF_2 nano-crystals Optical materials 29, 1693 (2007).
- [10] A. Feldman, D. Horowitz, R. Waxier and M. Dodge. Optical materials characterization final technical report, (1978).
- [11] B. Krukowska-Fulde and T. Niemyski, Preparation and some properties of CdF_2 single crystals, J. Cryst. Growth, 1, 183 (1967).
- [12] Haiqin Sun, Qiwei Zhang, Xusheng Wang,§ and Chaoke Bulin Strong Red Emissions in Pr^{3+} -Doped $(\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5})\text{NbO}_3\text{-CaTiO}_3$ Diphasic Ceramics J. Am. Ceram. Soc., 1–6 (2014).
- [13] E. Biémont, Spectroscopie atomique : Instrumentation et structures atomiques Edition de Boek Université, Bruxelles (2006).
- [14] B. G. Wybourne, Spectroscopic properties of rare earth, Interscience Publishers (1965).
- [15] L. E. Nagel et M. O’Keeffe, Fast ion transport in solids, p. 175 (W. Van Gool, Ed.) North Holland, Amsterdam, (1973).

- [16] Y.V. Orlovskii, T.T. Basiev, K.K. Pukhov, I.N. Vorobiev, A.G. Papashvili, F. Pellé, V.V. Osiko, Multiphonon relaxation of mid-IR transitions of rare-earth ions in the crystals with fluorite structure, *J. Lumin.* 791, 94 (2001).
- [17] J.D. Kingsley, J.S. Prener, *Phys. Free Charge Carrier Effects in Cadmium Fluoride*, *Rev. Lett.* 8, 315 (1962).
- [18] R.W.G. Wyckoff, *Crystal structures*, Inter-science, New York (1963).
- [19] R.C. Weast, *Handbook of Chemistry and Physics* 56th edition, CRC Press Cleveland (1975).
- [20] L. K. Ermakov, P. A. Rodnyi, N. V. Starostin, *Fiz. Tverd. Tela*, Simulation of density of states and probability of optical transitions in the BaF₂ SrF₂ and CaF₂ crystals, *Phys. Solid State*, 33(9), 2542 (1991).
- [21] Zewei Quan, Dongmei Yang, Chunxia Li, Piaoping Yang, Ziyong Cheng, Jun Yang, Deyan Kong, SrF₂ hierarchical flowerlike structures: Solvothermal synthesis, formation mechanism, and optical properties, *Jun Lin Materials Research Bulletin* 44, 1009 (2009).
- [22] Tran F., Blaha P. Accurate band gaps of semiconductors and insulators with a semi-local exchange-correlation potential. *Phys. rev. letter*, 102, 22, 226401 (2009).
- [23] I. Oftedal, *Z. Phys. Chem. B5*, 272 (1929) ; 13,190 (1931).
- [24] A. Rhandour, J. Mourice, S Matar et al, Influence de l'oxygène sur les propriétés cristallographiques et électriques des matériaux de type tysonite, *Journal of solid state chemistry* 64, 206-216 (1986).
- [25] Boiaryntseva, I.A., Gektin, A.V., Stryganyuk, G.B. et al., Emission centers in Ca_{1-x}Pr_xF_{2+x} (x = 0.35) solid solutions, *J Appl Spectroscopy* 589 (2012).
- [26] Y. Boyarintseva, N. Shiran et al. Radiation stability of M_{1-x}Pr_xF_{2+x} (M = Ca, Sr, Ba) crystals. Institute for Scintillation Materials, Ukraine. *Radiation Measurements* 45, 340–342 (2010).
- [27] P. Tardy, Y. Deshayes et al, Study of Ca_{1-x}Pr_xF_{2+x} solid solution thin films grown on silicon substrates, *Thin Solid Films* 347, 127-132 (1999).
- [28] Kittel C. *Introduction to solid state physics*, 8 th Edition, John Willey & sons Inc (2013).
- [29] V. Fock, *Z. phys.* 61, 126 (1930) ; 62, 795 (1927).
- [30] Jain C, Willis JR and Bulloch R , A review of theoretical and experimental work on the structure of Ge_xSi_{1-x} strained layers and superlattices, with extensive bibliography, *Adv. Phys.* 39, 127 (1990).

- [31] N.V. Smith, Photoelectron energy spectra and the band structures of the noble metals, *Phys. Rev. B* 3, 1862 (1971).
- [32] F. Wooten, *Optical properties of solids*, academic press, New York, (1972).
- [33] Marinelli F, Dupin H and Lichanot, Comparison of elastic constants and electronic structures in the series of the alkaline-earth selenides: a quantum chemical approach *A J. Phys. Chem. Solids* 61, 1707 (2000).
- [34] Jha P K, Sakalle U K and Sanyal, High pressure structural phase transition in alkaline earth chalcogenides, *S P J. Phys. Chem. Solids* 59, 1633 (1998).
- [35] R. F. Egerton, *Electron Energy-Loss Spectroscopy in the Electron Microscope* (Plenum Press, New York, (1996).
- [36] C. M. Fang, Spin-polarization in half-metals (invited), *Journal of Applied Physics*, vol. 91, n° 10, p. 8340-8344 (2002).
- [37] N. F. Mott, *The Basis of the Electron Theory of Metals, with Special Reference to the Transition Metals*, *Proceedings of the Physical Society. Section A*, vol. 62, no 7, 416 (1949).
- [38] N. F. Mott et R. Peierls, Discussion of the paper by de Boer and Verwey , *Proceedings of the Physical Society of London*, vol. 49, n° 4S, , p. 72 (1937).

Chapitre II

Formalismes théoriques

II.1 Théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)

II.1.1 Introduction

L'énergie totale du système dans son état fondamental est une grandeur essentielle de tout calcul de structure électronique. Des méthodes de chimie quantique, de type Hartree Fock, par exemple, peuvent calculer cette grandeur. Ces méthodes font intervenir la fonction d'onde polyélectronique du système et déterminent les solutions approchées de l'équation de Schrödinger. Cependant ces méthodes échouent à résoudre l'équation de Schrödinger pour les systèmes cristallins qui contiennent un nombre important d'atomes. Pour résoudre ce problème on a recours à la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT : Density Functional Theory). Les valeurs moyennes des observables (comme par exemple l'énergie) sont déterminées par la seule connaissance de la densité électronique de l'état fondamental. En effet, la DFT permet de remplacer la fonction d'onde multiélectronique par la densité électronique ce qui revient à passer de $3N$ variables (où N est le nombre total de particules du système) à seulement trois variables d'espace.

II.1.2 Equation de Schrödinger

$$\hat{H}\psi = E\psi \quad (\text{II.1})$$

Avec Un système cristallin est constitué d'un ensemble de particules (noyaux et électrons). En principe, ses propriétés peuvent être déterminées à partir des lois de la mécanique quantique à l'aide de la résolution de l'équation de Schrödinger qui s'écrit sous la forme :

E : l'énergie totale du système (valeur propre de \hat{H})

ψ : la fonction d'onde du système cristallin, elle dépend des coordonnées de toutes les particules qui la composent

$$\psi = \psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \vec{r}_3, \dots; \vec{R}_1, \vec{R}_2, \vec{R}_3, \dots) \quad (\text{II.2})$$

\vec{r}_i : représente les positions des électrons.

\vec{R}_i : sont les coordonnées des noyaux.

\hat{H} est l'opérateur hamiltonien pour un système constitué par des noyaux et des électrons, il s'écrit en unités atomiques (u.a) ($\hbar^2 = e^2 = m = \hbar\pi\varepsilon_0 = 1$) comme suit :

$$\hat{H} = E_{\text{cin } i} + E_{\text{cin } A} + U_{Ai} + U_{ij} + U_{AB} \quad (\text{II.3})$$

$$H = -\frac{1}{2} \sum_i \nabla_i^2 - \frac{1}{2} \sum_A \frac{\nabla_A^2}{M_A} - \sum_i \sum_A \frac{Z_A}{R_{Ai}} + \sum_{i < j} \frac{1}{r_{ij}} + \sum_{A < B} \frac{Z_A Z_B}{R_{AB}}$$

Avec

i et j : les indices des électrons

A et B : les indices des noyaux

M_A et Z_A : la masse et la charge respectivement du noyau considéré

R_{Ai} : les distances noyau-électron

r_{ij} : les distances électron-électron

R_{AB} : les distances noyau-noyau.

$E_{\text{cin } i}$: l'énergie cinétique des électrons en interaction

$E_{\text{cin } A}$: l'énergie cinétique des noyaux

U_{Ai} : l'énergie potentielle d'attraction noyaux-électrons

U_{ij} : l'énergie potentielle de répulsion entre les électrons qui tient compte du mouvement corrélé des électrons

U_{AB} : l'énergie potentielle de répulsion entre les noyaux

Pour obtenir l'énergie et la fonction d'onde totale d'un système polyélectronique, il est nécessaire de résoudre l'équation de Schrödinger. Dans le cas général, le traitement exact se révèle une tâche impossible à réaliser, il est donc nécessaire d'utiliser des approches plus simples.

II.1.3 Approximation de Born-Oppenheimer (1927)

L'approximation de Born-Oppenheimer [1], dite adiabatique, permet de simplifier grandement le calcul de la fonction d'onde totale en commençant par négliger le mouvement des noyaux par rapport à celui des électrons (masse du proton est environ 2000 fois celle de l'électron) et l'on ne prend en compte que celui des électrons dans le réseau rigide périodique des potentiels nucléaires. On néglige ainsi l'énergie cinétique des noyaux et l'énergie potentielle noyaux-noyaux devient une constante qu'on peut choisir comme la nouvelle origine des énergies. L'hamiltonien, dans ce cas, devient ce qu'on appelle l'hamiltonien électronique :

$$\hat{H} = E_{\text{cin } i} + U_{ij} + U_{AB} + U_{Ai} \quad (\text{II.4})$$

La fonction d'onde du système peut être séparée en une contribution électronique $\psi_e(\vec{r})$, et une contribution nucléaire $\psi_n(\vec{R})$.

$$\psi(\vec{R}, \vec{r}) = \psi_n(\vec{R}) + \psi_e(\vec{r}) \quad (\text{II.5})$$

La fonction d'onde électronique est calculée pour des positions atomiques fixes, et les positions des noyaux sont déterminées par minimisations des forces dans le système. A cause de la complexité des interactions électron-électron, cette approximation ne permet pas la résolution de l'équation de Schrödinger, c'est pourquoi cette dernière est toujours couplée à l'approximation de Hartree [2], qui considère les électrons comme indépendants et celle de Hartree-Fock qui tient compte de l'antisymétrie des fonctions d'onde.

II.1.4 Approximation de Hartree et de Hartree-Fock

L'approximation de Hartree est basée sur la notion des électrons indépendants [2].

$$\hat{H}_e \psi_e = E_e \psi_e \quad (\text{II.6})$$

La première solution approchée de l'équation de Schrödinger est obtenue par Hartree en 1928 [2]. Dans le système à N électrons indépendants, chaque électron se déplace dans le champ moyen créé par les noyaux et les autres électrons du système. La fonction d'onde à N électrons $\psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N)$ est séparable en un produit de fonctions d'ondes à un seul électron $\psi = \psi_1(\vec{r}_1) \cdot \psi_2(\vec{r}_2) \cdot \psi_3(\vec{r}_3) \dots \psi_N(\vec{r}_N)$

L'énergie de ce système est égale à la somme des énergies de tous les électrons : $E_i = \sum_n E_n$

Comme chaque électron est traité séparément, l'équation de Schrödinger à un électron s'écrit :

$$\left[-\frac{1}{2} \nabla_i^2 + (U_{ext}(\vec{r}_i, \vec{R}) + U_H(\vec{r}_i, \vec{r}_j)) \right] \psi_i(\vec{r}) = E_i \psi_i(\vec{r}) \quad (\text{II.7})$$

Avec $U_{ext}(\vec{r}_i, \vec{R})$ représente l'interaction attractive entre le noyau de coordonné \vec{R} et l'électron positionné en \vec{r}_i . $U_H(\vec{r}_i, \vec{r}_j)$ est le potentiel d'Hartree qui représente l'interaction répulsive entre l'électron de coordonnée \vec{r}_i et les autres électrons de coordonnées \vec{r}_j . Dans cette approximation, la résolution de l'équation (II.7) se fait par interactions successives par la méthode du champ auto-consistent (Self Cycle Field : SCF). Le potentiel effectif $U_{eff}^1(\vec{r})$ défini par $U_{ext}^1(\vec{r}) + U_H^1(\vec{r})$ est calculé à partir des fonctions d'onde individuelles $\psi_1^1(\vec{r}), \psi_2^1(\vec{r}), \dots, \psi_n^1(\vec{r})$ puis injecté dans le système à résoudre. Une nouvelle série

d'orbitales est obtenue $\psi_1^2(\vec{r}), \psi_2^2(\vec{r}), \dots, \psi_n^2(\vec{r})$ et un nouveau potentiel est calculé $U_{eff}^2(\vec{r}) \dots$. La procédure est suivie jusqu'à ce que $U_{eff}^{n-1}(\vec{r}) \approx U_{eff}^n(\vec{r})$.

Dans cette approximation, les électrons sont considérés sans spin et par conséquent ne sont pas antisymétriques et ne vérifient pas le principe de Pauli.

La deuxième solution approchée de l'équation de Schrödinger a été obtenue par Hartree-Fock en 1930 [3], il inclut la symétrie de permutation des fonctions d'onde qui est responsable de l'interaction d'échange. Cette dernière découle du principe d'exclusion de Pauli, qui stipule que cette fonction d'onde doit être antisymétrique vis-à-vis de l'échange de deux particules. Fock donc propose d'exprimer la fonction d'onde à N électrons, en utilisant une combinaison linéaire de fonctions d'onde des électrons indépendants sous la forme générale d'un déterminant de Slater contenant N fonctions d'onde mono-électroniques pour tenir compte du principe d'exclusion de Pauli.

$$\Psi(r_1, r_2, \dots, r_n) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \psi_1(r_1) & \psi_2(r_1) & \dots & \psi_n(r_1) \\ \psi_1(r_2) & \psi_2(r_2) & \dots & \psi_n(r_2) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \psi_1(r_n) & \psi_2(r_n) & \dots & \psi_n(r_n) \end{vmatrix} \quad (\text{II.8})$$

Où $\frac{1}{\sqrt{N!}}$ est la constante de normalisation.

Inter-changer deux électrons revient à inter-changer deux lignes du déterminant ci-dessus, ce qui a comme conséquence le changement de signe de la fonction d'onde ψ . Le principe de Pauli est donc satisfait puisque les fonctions d'onde des deux électrons occupant le même état spin-orbite ne peuvent pas exister.

En tenant compte des remarques énoncées ci-dessus, l'équation de Schrödinger s'écrit :

$$\left[-\frac{1}{2} \vec{\nabla}_i^2 + (U_{ext}(\vec{r}) + U_H(\vec{r}) + U_x(\vec{r})) \right] \psi_i(\vec{r}) = E_i \psi_i(\vec{r}) \quad (\text{II.9})$$

Avec $U_x(\vec{r})$ est le potentiel d'échange entre l'électron situé en \vec{r} et celui situé en \vec{r}' . Il traduit le principe de Pauli et est donné par la relation :

$$U_x(\vec{r}) = - \int \frac{\sum \psi_i^*(\vec{r}) \psi_i(\vec{r}) \psi_j^*(\vec{r}') \psi_j(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d^3r.$$

Les fonctions d'onde spin-orbitale mono-électronique $\psi_i(\vec{r})$ et orthonormées recherchées, qui minimisent l'énergie, s'obtiennent en résolvant l'équation II.9 en insérant la fonction d'onde $\psi(\vec{r})$ sous la forme d'un déterminant de Slater.

Cette approximation conduit à de bons résultats notamment en physique moléculaire. Mais dans le cas des systèmes étendus comme les solides elle reste difficile à appliquer. C'est pourquoi la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT), qui simplifie étonnamment les calculs, est souvent utilisée.

II.1.5 Théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)

La théorie de la fonctionnelle de la densité DFT (Density Functional Theory) a été à l'origine essentiellement développée dans le cadre de la théorie quantique non relativiste (équation de Schrödinger indépendante du temps). L'idée principale de la DFT est de décrire un système d'électron en interaction à travers sa densité et non pas à travers la fonction d'onde de chaque électron. Cette méthode est basée sur le postulat proposé par Tomas (1927) [4] et Fermi (1928) [5] qui ont tenté d'exprimer l'énergie totale d'un système en fonction de sa densité électronique en représentant son énergie cinétique selon une fonctionnelle de cette grandeur. Ces derniers ont postulé que les propriétés électroniques d'un système à N électrons en interaction peuvent être décrites en terme d'une fonctionnelle de la densité électronique. Mais la première formulation rigoureuse de la DFT a été donnée en 1964, par Hohenberg et Kohn [6].

II.1.5.1 Théorèmes de Hohenberg et Khon

Les deux théorèmes sont applicables pour tout système de particules en interaction dans un potentiel externe.

Théorème 1: « Le potentiel externe $U_{\text{ext}}(\vec{r})$ est déterminé de façon unique, à une constante près, par la densité électronique de l'état fondamental $\rho(\vec{r})$. Comme $U_{\text{ext}}(\vec{r})$ définit à son tour l'Hamiltonien \hat{H} , toutes les propriétés de l'état fondamental à plusieurs particules sont déterminées par $\rho(\vec{r})$ ». Pour un système de particules en interaction dans un potentiel externe V_{ext} , Hohenberg et Khon ont montré que l'énergie totale du système à l'état fondamental est également une fonctionnelle unique universelle de la densité électronique, telle que :

$$E = E[\rho(\vec{r})] \quad (\text{II.10})$$

Nous savons que la densité électronique de l'état fondamental est suffisante pour obtenir toutes les propriétés de cet état mais comment savoir si une densité quelconque est celle de l'état fondamental ? Ceci est l'objet du deuxième théorème de Hohenberg et Kohn.

Théorème 2 (principe variationnel): « On peut définir une fonctionnelle universelle de l'énergie $E[\rho]$ en terme de la densité $\rho(\vec{r})$, valide pour tout potentiel externe $U_{\text{ext}}(\vec{r})$. Pour chaque $U_{\text{ext}}(\vec{r})$ l'énergie exacte de l'état fondamental du système est le minimum global de cette fonctionnelle et la densité qui minimise la fonctionnelle de l'énergie est la densité exacte de l'état fondamental. » Les autres propriétés de l'état fondamental sont aussi fonctionnelles de cette densité.

De ce fait, l'énergie totale du système qui est une fonctionnelle de la densité électronique, sachant que les énergies cinétiques $E_{\text{cin}}[\rho(\vec{r})]$ et potentielles $U[\rho(\vec{r})]$ sont aussi des fonctionnelles de la densité, prend la forme suivante :

$$E[\rho(\vec{r})] = E_{\text{cin}}[\rho(\vec{r})] + U_{\text{ee}}[\rho(\vec{r})] + U_{\text{ext}}[\rho(\vec{r})] \quad (\text{II.11})$$

On peut donc définir une fonctionnelle universelle indépendante du potentiel externe (la même pour n'importe quel système) $U_{\text{ext}}(\vec{r})$, $F[\rho(\vec{r})]$ telle que :

$$F[\rho(\vec{r})] = E_{\text{cin}}[\rho(\vec{r})] + U_{\text{ee}}[\rho(\vec{r})] \quad (\text{II.12})$$

La fonctionnelle de l'énergie, pour un potentiel $U_{\text{ext}}(\vec{r})$ donné est ensuite définie par :

$$E[\rho(\vec{r})] = \int U_{\text{ext}}(\vec{r})\rho(\vec{r})d\vec{r} + F[\rho(\vec{r})]. \quad (\text{II.13})$$

Si la densité $\rho(\vec{r})$ est égale à la densité de l'état fondamentale $\rho_0(\vec{r})$, alors la fonction d'onde est $\psi_0(\vec{r})$ et l'énergie $E[\rho(\vec{r})]$ est égale à l'énergie du système dans son état fondamentale E_0 .

Nous sommes toujours loin d'une méthode pratique parce qu'il n'est pas possible d'exprimer tous les termes de l'hamiltonien en fonction de la densité électronique. En effet, il n'existe pas de relation entre l'énergie cinétique et la densité électronique, sauf dans le cas de N électrons sans interaction. L'approche de Kohn et Sham qui fait l'objet du paragraphe suivant, basée sur l'expression de l'énergie cinétique en terme de fonction d'onde de particules sans interaction peut surmonter ce problème.

II.1.5.2. Equations de Kohn et Sham

Comme les théorèmes de Hohenberg et Kohn sont applicables quel que soit le système, Kohn et Sham, en 1965 [7], ont eu l'idée de supposer un système fictif de N électrons sans interaction et dont l'état fondamental est décrit par le déterminant de Slater formé par les N orbitales ψ_i des électrons et dont la densité électronique est la même que celle du vrai système d'électrons en interaction.

$$\rho^{\text{ind}}(\vec{r}) = \sum_i |\psi_i|^2 = \rho(\vec{r}) \quad (\text{II. 14})$$

Cela revient à dire que le système réel des électrons fortement corrélés impossibles à résoudre est remplacé par un système fictif de N électrons indépendants évaluant dans un potentiel externe effectif.

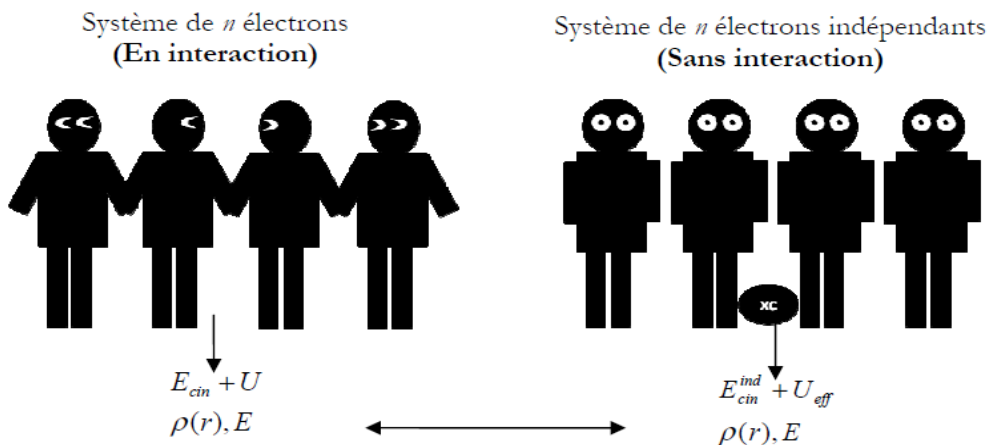


Figure : II.1 Schéma de comparaison entre un système réel et l'approche de Kohn et Sham [8]

La fonctionnelle de l'énergie cinétique du système des électrons indépendants $E_{\text{cin}}^{\text{ind}}[\psi_i(\vec{r})]$ est

$$\text{donnée par : } E_{\text{cin}}^{\text{ind}}[\psi_i(\vec{r})] = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^n \psi_i^*(\vec{r}) \nabla^2 \psi_i(\vec{r}) \quad (\text{II. 15})$$

Où : ψ_i représentent les orbitales de Kohn et Sham.

Les effets résultant des interactions entre les électrons sont répertoriés selon deux catégories :

- L'effet d'échange résulte de l'antisymétrie de la fonction d'onde vis-à-vis de l'échange des coordonnées électroniques
- L'effet de corrélation provient de la répulsion coulombienne entre les électrons.

Comme $E_{cin}^{ind}[\psi_i(\vec{r})]$ n'est pas égale à l'énergie cinétique du système réel, Khon et Sham ont introduit le regroupement suivant dans la fonctionnelle de l'énergie de Hohenberg et Kohn décrite par l'équation II.12 :

$$F[\rho(\vec{r})] = E_{cin}^{réel}[\rho(\vec{r})] + U_{ee}[\rho(\vec{r})] + E_{cin}^{ind}[\psi_i(\vec{r})] - E_{cin}^{ind}[\psi_i(\vec{r})]$$

$$F[\rho(\vec{r})] = E_{cin}^{ind}[\psi_i(\vec{r})] + U_{ee}[\rho(\vec{r})] + (E_{cin}^{réel}[\rho(\vec{r})] - E_{cin}^{ind}[\psi_i(\vec{r})])$$

On pose que : $E_c[\rho(\vec{r})] = E_{cin}^{réel}[\rho(\vec{r})] - E_{cin}^{ind}[\psi_i(\vec{r})]$

$$F[\rho(\vec{r})] = E_{cin}^{ind}[\psi_i(\vec{r})] + U_{ee}[\rho(\vec{r})] + E_c[\rho(\vec{r})]$$

$$F[\rho(\vec{r})] = E_{cin}^{ind}[\psi_i(\vec{r})] + E_{ee}[\rho(\vec{r})] + E_c[\rho(\vec{r})] + U_H[\rho(\vec{r})] - U_H[\rho(\vec{r})]$$

Où : U_H représente l'énergie de Hartree.

$$F[\rho(\vec{r})] = E_{cin}^{ind}[\psi_i(\vec{r})] + U_H[\rho(\vec{r})] + E_c[\rho(\vec{r})] + U_{ee}[\rho(\vec{r})] - U_H[\rho(\vec{r})]$$

On pose : $E_x[\rho(\vec{r})] = U_{ee}[\rho(\vec{r})] - U_H[\rho(\vec{r})]$

$$F[\rho(\vec{r})] = E_{cin}^{ind}[\psi_i(\vec{r})] + U_H[\rho(\vec{r})] + E_c[\rho(\vec{r})] + E_x[\rho(\vec{r})]$$

On pose que : $E_{xc}[\rho(\vec{r})] = E_c[\rho(\vec{r})] + E_x[\rho(\vec{r})]$

$$F[\rho(\vec{r})] = E_{cin}^{ind}[\psi_i(\vec{r})] + U_H[\rho(\vec{r})] + E_{xc}[\rho(\vec{r})]$$

Compte tenue des calculs précédents, la fonctionnelle de l'énergie du système s'écrit :

$$E[\rho(\vec{r})] = E_{cin}^{ind}[\psi_i(\vec{r})] + E_{ext}[\rho(\vec{r})] + U_H[\rho(\vec{r})] + E_{xc}[\rho(\vec{r})] \quad (\text{II.16})$$

Où : $E_{xc}[\rho(\vec{r})]$ représente la fonctionnelle de l'énergie d'échange et de corrélation (les corrections à l'énergie cinétique).

L'équation (II.16) peut s'écrire sous la forme :

$$E[\rho(\vec{r})] = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^n \psi_i^*(\vec{r}) \nabla^2 \psi_i(\vec{r}) + \int U_{ext}(\vec{r}) \rho(\vec{r}) d(\vec{r}) + \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(\vec{r}) \rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r} d\vec{r}' + E_{xc}[\rho(\vec{r})]$$

Le potentiel d'échange et de corrélation est donné par la relation : $U_{xc}[\rho(\vec{r})] = \frac{\delta E_{xc}[\rho(\vec{r})]}{\delta \rho(\vec{r})}$

$U_H[\rho(\vec{r})] = \iint \frac{\rho(\vec{r})\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r} d\vec{r}'$ représente le potentiel de Hartree.

Le facteur $\frac{1}{2}$ décrit le double comptage des électrons.

La résolution des équations de Kohn et Sham fournit la densité de l'état fondamental du système des N électrons en interaction. Les solutions sont déterminées en minimisant $E[\rho(\vec{r})]$ par rapport à la densité $\rho(\vec{r})$

$$\delta E[\rho(\vec{r})] = \int \frac{\partial E[\rho(\vec{r})]}{\partial \rho(\vec{r})} \delta \rho(\vec{r}) d\vec{r} = 0$$

$E_{xc}[\rho(\vec{r})]$ dépend de la densité $\rho(\vec{r})$ qui elle-même est calculée à partir des fonctions d'ondes des électrons indépendants. Ces dernières dépendent à leur tour du potentiel calculé à partir de la densité, ce calcul conduit à ce qu'on appelle Self Consistent Field (SCF) : en partant d'une valeur arbitraire de départ, on calcule en boucle les valeurs de densité, potentiel et fonctions d'ondes jusqu'à ce qu'un état quasi stationnaire soit atteint.

Les équations de Kohn et Sham s'écrivent sous la forme :

$$\left[-\frac{1}{2} \nabla_i^2 + U_{KS}(\vec{r}) \right] \psi_i(\vec{r}) = E_i \psi_i(\vec{r}) \quad (\text{II.17})$$

$i=1,2,\dots,\dots,\dots,N$

ψ_i : les orbitales de la particule

E_i : les valeurs propres

$U_{KS}(\vec{r})$: le potentiel effectif de Kohn et Sham, où chaque électron subit l'effet de ce potentiel créé par les autres électrons, il est donné par :

$$U_{KS}[\rho(\vec{r})] = U_{ext}[\rho(\vec{r})] + U_H[\rho(\vec{r})] + U_{xc}[\rho(\vec{r})]$$

Les équations de de Kohn et Sham doivent être résolues de manière auto-cohérente afin de trouver la densité de l'état fondamental. Tous les calculs de type DFT sont basées sur la résolution itérative de ces équations. Notons que pour la DFT, seules l'énergie totale, l'énergie de fermi et la densité électronique ont un sens physique. Les états et les énergies de Kohn-Sham ne sont que des intermédiaires de calcul. Néanmoins, ils sont utilisés dans de nombreux travaux scientifiques, pour calculer certaines grandeurs comme les structures de bande [9].

II.1.5.3 L'énergie d'échange-corrélation

Les équations de Kohn et Sham ont permis de mettre en évidence le fait que la seule fonctionnelle de la densité inconnue, au sein de ce formalisme correspond à la fonctionnelle de l'énergie d'échange-corrélation $E_{xc}[\rho(\vec{r})]$. La dépendance de $E_{xc}[\rho(\vec{r})]$ vis-à-vis de la densité électronique est exprimée comme une interaction entre la «densité électronique, et une « densité d'énergie » dépendante de la densité électronique $\varepsilon_{xc}[\rho(\vec{r})]$:

$$E_{xc}[\rho(\vec{r})] = \int \varepsilon_{xc}[\rho(\vec{r})]\rho(\vec{r})d\vec{r}. \quad (\text{II.18})$$

Où: $\rho(\vec{r})$ est la densité électronique par unité de volume, tandis que $\varepsilon_{xc}[\rho(\vec{r})]$ est formulée par particule. $\varepsilon_{xc}[\rho(\vec{r})]$ peut être écrite comme la somme des contributions d'échange et de corrélation :

$$\varepsilon_{xc}[\rho(\vec{r})] = \varepsilon_x[\rho(\vec{r})] + \varepsilon_c[\rho(\vec{r})]. \quad (\text{II.19})$$

Ce formalisme qui est basé sur la notion de trou d'échange-corrélation s'avère utile pour la détermination de l'énergie d'échange-corrélation $E_{xc}[\rho(\vec{r})]$. Il est nécessaire d'introduire cette notion pour corriger les erreurs commises lors du calcul classique de l'énergie de répulsion coulombienne entre les électrons.

II.1.5.3.1 Self-interaction

L'effet de « self-interaction » résulte de l'utilisation des fonctions d'onde indépendantes et a pour conséquence d'introduire l'expression de la répulsion inter-électronique de Hartree des termes d'auto-interaction coulombiennes des électrons.

Tous les électrons participent à la densité totale. Un même électron a une certaine densité en \vec{r}_1 et en \vec{r}_2 , de sorte que cette relation le fait interagir avec lui-même.

$$J[\rho(\vec{r})] = \iint_{\infty} \frac{\rho(\vec{r}_1)\rho(\vec{r}_2)}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|} d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 \quad (\text{II.20})$$

II.1.5.3.2 L'effet d'échange-corrélation

L'effet d'échange résulte de l'antisymétrie de la fonction d'onde vis-à-vis de l'échange des coordonnées électroniques. Il traduit le principe de Pauli qui stipule que deux électrons de même spin ont une probabilité nulle de se trouver au même endroit. Ce terme (ne dépend pas de la charge de l'électron) est pris en compte de façon exacte dans la théorie de Hartree –Fock en conséquence de l'antisymétrie du déterminant de Slater.

Les effets de corrélation proviennent de la corrélation entre les mouvements électroniques résultant de la répulsion coulombienne en $\frac{1}{(r_1 - r_2)}$ entre les électrons. Ils correspondent essentiellement à des effets de corrélation pour les électrons du cœur. Ce terme dépend de la charge de l'électron et ne dépend pas de la nature du spin.

A la différence de la théorie de Hartree–Fock, la DFT tient compte des effets d'échange-corrélation de façon approximative et par conséquent, elle permet d'intégrer le traitement de l'énergie de corrélation électronique à son formalisme.

II.1.5.3.3 Notion de trou d'échange-corrélation

La notion de trou d'échange-corrélation permet de rendre compte de la diminution de la densité engendrée dans l'espace d'un électron en un point donné : chaque électron tend à créer autour de lui, un fossé de la densité électronique afin d'être suffisamment loin des autres électrons (figure II.2). Le trou d'échange-corrélation est décomposé en ses contributions d'échange et de corrélation.

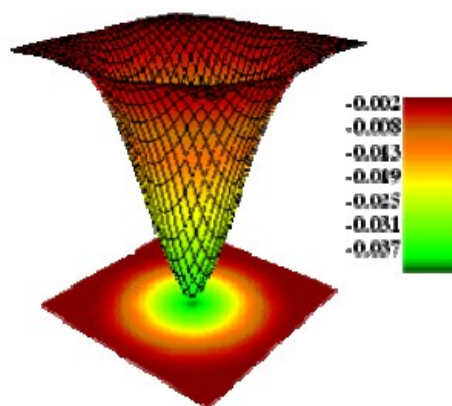


Figure II.2 : Exemple de trou d'échange-corrélation

Le trou d'échange (trou de fermi) contient deux effets : le principe de Pauli et le terme d'auto-interaction (Self-interaction). Ce dernier, résulte de l'utilisation des fonctions d'onde indépendantes, et a pour conséquence d'introduire dans l'expression de la répulsion électronique de Hartree des termes d'interaction coulombienne des électrons. Par conséquent, il a pour effet de diminuer l'énergie d'échange et de corrélation, et peut être vu par l'électron

comme l'interaction avec un trou chargé positivement l'entourant. Le trou d'échange ne concerne que les électrons de même spin.

Le trou de corrélation traduit la diminution de la probabilité de trouver un électron au voisinage de l'électron de référence, et l'augmentation de la probabilité de trouver un électron à une distance plus grande de cet électron. Il existe plusieurs approximations, qui expriment l'effet d'échange et de corrélation entre les électrons. Historiquement, la première fonctionnelle proposée correspond à celle basée sur l'approximation de la densité locale (LDA), qui considère le système électronique comme un gaz localement uniforme. D'autres fonctionnelles ont été ensuite élaborées dans le but d'améliorer le traitement de la fonctionnelle d'échange-corrélation obtenue par la LDA. Ces fonctionnelles prennent en compte le caractère non-local et la non-homogénéité du système électronique.

II.1.5.3.4 Approximation de la densité locale (LDA)

L'approximation de la densité locale de la théorie de la fonctionnelle de la densité s'est révélée un outil puissant pour l'étude d'une grande variété de propriétés physiques dans de nombreux systèmes différents. La fonctionnelle de l'énergie d'échange-corrélation est donc l'intégrale simple d'une fonction de la densité en tout point de l'espace :

$$E_{XC}^{LDA}[\rho(\vec{r})] = \int \rho(\vec{r}) \varepsilon_{xc}^{\text{hom}}(\rho) d^3\vec{r} \quad (\text{II.21})$$

Où: $\varepsilon_{xc}^{\text{hom}}$ est l'énergie d'échange-corrélation d'un gaz d'électrons homogène de densité $\rho(\vec{r})$.

$$\varepsilon_{xc}^{\text{hom}}(\rho) = \varepsilon_x^{\text{hom}}(\rho) + \varepsilon_c^{\text{hom}}(\rho) \quad (\text{II.22})$$

Où : $\varepsilon_x^{\text{hom}}$ est l'énergie d'échange et $\varepsilon_c^{\text{hom}}$ est l'énergie de corrélation.

Bien que basée sur une approximation rudimentaire, la LDA donne généralement de bons résultats pour les propriétés de volume et de surface des systèmes ioniques, covalents et métalliques. Les résultats sont cependant moins bons pour les isolants de Mott et les systèmes où l'inhomogénéité de la densité est plus forte (atomes, molécules isolées ou sur une surface). La LDA a été étendue afin de tenir compte des systèmes à spin polarisé de l'approximation de la densité local à spin polarisé (Local Spin Polarized Density Approximation) [10].

$$E_{xc}^{LSDA}[\rho \uparrow(\vec{r}) \rho \downarrow(\vec{r})] = \int [\rho \uparrow(\vec{r}) \rho \downarrow(\vec{r})] \varepsilon_{xc}^{\text{hom}}[\rho \uparrow, \rho \downarrow] d^3r$$

Il est cependant connu que la LDA surestime les énergies de liaisons et sous-estime l'énergie de cohésion des solides et des paramètres de maille [11, 12]. Ces erreurs proviennent du modèle du gaz d'électrons homogène, ceci permet d'en donner une expression exacte en interpolant des calculs Monte-Carlo. Ceci a été fait au début des années 80 [13].

II.1.5.3.5 Approximation du gradient généralisé (GGA)

La plus grande source d'erreur de la LDA provient de l'énergie d'échange, qui est souvent sous-estimée, tandis que l'énergie de corrélation est souvent surestimée. En plus le trou d'échange-corrélation ne satisfait plus les conditions qui assuraient à la LDA un certain sens physiques. Afin de remédier à cette inhomogénéité de la densité électronique on introduit dans l'énergie d'échange et corrélation des termes dépendant du gradient de la densité. La GGA (generalized gradient approximation) [14] permet d'introduire une combinaison entre les termes locaux et des termes dépendant du gradient. Elle donne une énergie d'échange-corrélation plus faible que la LDA. Cette amélioration donne de bons résultats et permet d'améliorer les énergies de cohésion et les paramètres de maille. Cependant, l'amélioration n'est pas toujours symétrique et il faut comparer les résultats obtenus avec différentes approximations et avec les valeurs expérimentales lorsqu'elles sont disponibles. De manière générale, l'énergie d'échange-corrélation est définie dans l'approximation GGA comme :

$$E_{XC}^{GGA}[\rho_{\uparrow}(\vec{r}), \rho_{\downarrow}(\vec{r})] = \int \rho(\vec{r}) \varepsilon_{xc}^{GGA}[\rho_{\uparrow}, \rho_{\downarrow}, \vec{\nabla}\rho_{\uparrow}(\vec{r}), \vec{\nabla}\rho_{\downarrow}(\vec{r})] d^3\vec{r} \quad (\text{II.23})$$

Les fonctionnelles les plus répandues dans les programmes de DFT sont celles de Becke 1986 [15], Perdew [16], Becke 1988 [17] et la PBE (Perdew-Burke-Ernzerhof 1996 [18] pour l'échange. Pour la corrélation, on a les travaux de Perdew [16], Perdew-Wang [18] et PBE [19]. Les fonctionnelles GGA s'expriment aussi dans la forme générale donnée par l'équation suivante :

$$E_{XC}^{GGA}[\rho_{\uparrow}(\vec{r}), \rho_{\downarrow}(\vec{r}), s(\vec{r})] = \int \rho(\vec{r}) \varepsilon_{xc}^{\text{hom}}[\rho(\vec{r})] F_{xc}^{GGA}[r_s, \varepsilon(\vec{r}), s(\vec{r})] d\vec{r} F_{xc}^{GGA}[r_s, \varepsilon(\vec{r}), s(\vec{r})] d\vec{r} .$$

Les calculs réalisés dans ce travail concernant les fluorures binaires MF_2 ($\text{M}=\text{Sr}, \text{Cd}$) ainsi que les fluorures mixtes $\text{M}_x\text{M}'_{1-x}\text{F}_2$ ($\text{M}=\text{Sr}, \text{M}'=\text{Cd}$) sont effectués par les dérivés de la GGA : PBE-GGA, WC-GGA, EV-GGA et mBJ-GGA.

a. L'approximation WC-GGA

Z. Wu et R.E. Cohen (WC) [20] ont proposé la WC-GGA qui est une nouvelle approximation GGA de la fonctionnelle d'énergie d'échange, utilisée en combinaison avec l'approximation PBE de la fonctionnelle d'énergie-corrélation [19]. Par rapport à LDA, elle donne des améliorations importantes pour le paramètre de maille, le module de compressibilité, et la structure cristalline.

b. L'approximation EV-GGA

Le grand problème dans les deux approximations LDA et GGA ainsi que les dérivés de cette dernière (PBE-GGA, WC-GGA) sous-estiment la valeur du gap énergétique. Cela est dû essentiellement au terme de corrélation qui est jugé trop simple. La GGA ne s'améliore pas sur l'expansion du second ordre du gradient généralisé dû dans la plupart du temps à l'annulation des erreurs locales (Engel et Vosko) [21], d'où la correction apportée au terme de corrélation, en mixant le second ordre du gradient généralisé avec le terme exacte de corrélation de Hartree-Fock. Cette nouvelle forme dite EV-GGA s'avère meilleure pour le calcul de l'énergie du gap, mais malheureusement elle demeure pauvre si on s'intéresse aux calculs de l'énergie fondamentale en fonction des paramètres structuraux.

c. L'approximation du potentiel modifié mBJ-GGA

Malgré les remarques citées ci-dessous, les approximations LDA, GGA et ses dérivées donnent de bons résultats pour les propriétés de l'état fondamental. Concernant la structure électronique, elles ont présenté une bonne évaluation qualitative, mais elles ont échoué de présenter une détermination quantitative des propriétés de l'état excité. En effet, ces approches sous-estiment le gap de plusieurs semi-conducteurs et isolants. Pour remédier à ce problème, Tran et Blaha [22] ont proposé l'utilisation d'une version modifiée de la fonctionnelle de Becke et Johnson [23] appelée modified Becke-Johnson mBJ dans la DFT, sous la forme suivante :

$$U_{x\sigma}^{mBJ}(\vec{r}) = cU_{x\sigma}^{BR}(\vec{r}) + (3c - 2) \frac{1}{\pi} \sqrt{\frac{5}{12}} \sqrt{\frac{2t_{\sigma}(\vec{r})}{\rho_{\sigma}(\vec{r})}} \quad (\text{II.24})$$

Où : $\rho_{\sigma}(\vec{r}) = \sum_{i=1}^{n\sigma} |\psi_{i,\sigma}(\vec{r})|^2$ représente la densité des électrons.

$t_{\sigma}(\vec{r}) = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{n\sigma} \nabla \psi_{i,\sigma}^*(\vec{r}) \nabla \psi_{i,\sigma}(\vec{r})$ est la densité d'énergie cinétique.

$$U_{x,\sigma}^{BR}(\vec{r}) = -\frac{1}{b_{\sigma}(\vec{r})} \left(1 - e^{-x_{\sigma}(\vec{r})} - \frac{1}{2} x_{\sigma}(\vec{r}) e^{-x_{\sigma}(\vec{r})} \right) \quad (\text{II.25})$$

est le potentiel de Becke-Roussel (BR) [24] qui a été proposé pour modéliser le potentiel coulombien créé par le trou d'échange. Le terme x_{σ} dans l'équation (II.25) a été déterminé à partir de $\rho_{\sigma}(\vec{r})$, $\nabla \rho_{\sigma}(\vec{r})$, $\nabla^2 \rho_{\sigma}(\vec{r})$ et $t_{\sigma}(\vec{r})$, L'indice σ est la notation de spin.

$b_\sigma(\vec{r})$ est donné par la relation suivante : $b_\sigma(\vec{r}) = \left[\frac{x_\sigma^3(\vec{r}) e^{x_\sigma(\vec{r})}}{8\pi\rho_\sigma(\vec{r})} \right]^{\frac{1}{3}}$

Le paramètre c est donné par la formule : $c = \alpha + \beta \left(\frac{1}{V_{cell}} \int_{cell} \frac{|\nabla\rho(\vec{r}')|}{\rho(\vec{r}')} d\vec{r}' \right)^{\frac{1}{2}}$.

Où α et β sont des paramètres ajustables ($\alpha = -0.012$; $\beta = 1.023 \text{ Bohr}^{\frac{1}{2}}$).

V_{cell} : Volume de la maille élémentaire.

Cette dernière a prouvé rapidement son efficacité par rapport aux approximations précédentes.

II.1.5.3.6. Approximation DFT+U

L'auto-interaction (sens non physique), qui présente l'interaction d'un électron avec lui-même, utilisée dans les approximations LDA et GGA, est non significative dans le cas des électrons itinérants. Cette auto-interaction peut devenir importante dans le cas des électrons localisés près des noyaux et donc fortement corrélés comme dans le cas des fluorures de terre rare (TR) utilisés dans ce travail. Pour tenir compte de ces fortes corrélations, il est indispensable d'utiliser des approximations au-delà de la LDA (ou GGA), telle que la méthode SIG, les fonctionnelles hybrides ou la DFT+U. Cette dernière sera utilisée dans ce travail, pour étudier le comportement des électrons 4f des terres rares insérées dans les fluorures [25]. L'approximation DFT+U a été introduite pour la première fois par Anisimov [26] pour traiter les corrélations. C'est une approximation qui consiste à apporter une correction aux fonctionnelles LDA et GGA standards, en ajoutant un potentiel correctif qui décrit les répulsions entre les électrons fortement corrélés localisés sur un même site (3d dans les oxydes des métaux de transition, 5f dans les oxydes d'actinides et les orbitales 4f dans le cas des lanthanides). Dans l'approche DFT+U les électrons sont séparés en deux parties : la première traite les électrons (s, p) délocalisés et qui peuvent être décrit par la LDA (GGA) ; quant à la seconde, elle prend en compte les électrons d ou f localisés où l'interaction coulombienne (d-d) ou (f-f) est décrite par la DFT+U.

La DFT+U a pour effet de peupler des orbitales bien particulières, puis d'abaisser les énergies des orbitales remplies et d'augmenter celles des orbitales vides. Si l'interaction additionnelle est assez importante, le caractère itinérant des électrons (décrit par la LDA ou la GGA) est atténué, voir totalement supprimé. Elle donne aussi, une signification physique aux valeurs

propres de Kohn et Sham, comme énergie des quasi particules, et des états des trous et des électrons occupés et inoccupés respectivement [27].

La fonctionnelle de l'énergie s'écrit dans ce cas :

$$E^{DFT+U} = E^{DFT} + E_{Hub} - E_{dc} \quad (\text{II.26})$$

E^{DFT} représente la contribution de la DFT standard à l'énergie totale de l'état fondamental.

E_{Hub} est le terme de Hubbard, il représente le terme correctif qui tient compte de l'interaction coulombienne entre les électrons localisés.

E_{dc} représente le terme de double comptage de l'énergie de l'échange et de corrélation.

La nécessité d'avoir recours à un terme de double comptage est une conséquence du succès de la LDA ou de la GGA qui arrivent à décrire de façon correcte une partie des corrélations électroniques. Par conséquent, si l'on ajoute un terme pour décrire ces corrélations, il est nécessaire de soustraire la contribution de la LDA ou de la GGA.

Le terme d'Hubbard est donné par la relation suivante :

$$E_{Hub} = \frac{1}{2} \sum_{m\sigma \neq m\sigma'} W_{mm'}^{\sigma\sigma'} n_m^\sigma n_m^{\sigma'} \quad (\text{II.27})$$

Avec n_m^σ est le nombre d'électrons sur l'orbitale m de spin σ

$W_{mm'}^{\sigma\sigma'}$ représente la valeur de l'interaction coulombienne entre l'électron de spin σ et situé sur l'orbitale m, et celui de spin σ' sur l'orbitale m' . $W_{mm'}^{\sigma\sigma'}$ s'exprime en fonction des contributions directe et d'échange :

$$W_{mm'}^{\sigma\sigma'} = (U_{mm'} - J_{mm'} \delta_{\sigma\sigma'}) \quad (\text{II.28})$$

U et J sont respectivement les paramètres de coulomb et d'échange et $\delta_{\sigma\sigma'}$ est le symbole de Kronecker.

$J_{mm'}$ représente l'interaction d'échange ; ce terme s'annule quand les spins des deux électrons sont différents ($\sigma \neq \sigma'$). Dans ce cas $W_{mm'}^{\sigma\sigma'}$ sera égale à $U_{mm'}$ qui représente l'interaction coulombienne directe. D'après l'équation (II.27), on remarque que E_{Hub} ne contient aucune auto-interaction, puisque la somme porte sur les $m\sigma \neq m\sigma'$ et par conséquent, les termes diagonaux de la matrice W ne sont pas pris en compte dans l'équation II.28.

La forme du terme de double comptage E_{dc} dépend de l'approche utilisée. La forme introduite par Czyzyk et Sawatzky [28], dans l'approche appelée autour du champ moyen (around mean

field, AMF), E_{dc} s'écrit :
$$E_{dc}^{AMF} = \frac{1}{2}UN^2 - \frac{U+2J}{2l+1} \frac{1}{2} \sum_{\sigma} N_{\sigma}^2$$

$N = \sum n_i$ est le nombre total des électrons occupant le niveau f (ou d).

N_{σ} représente le nombre total des électrons de spin σ et l est le nombre quantique des orbitales sur lesquelles la correction DFT+U a été appliquée.

Dans l'approximation dite limite totalement localisées (fully localized limit, FLL), E_{dc} est donné par la relation introduite également par Czyzyk et Sawatzky [28]

$$E_{dc}^{FLL} = \frac{1}{2}UN(N-1) - \frac{1}{2}J \sum_{\sigma} (N_{\sigma}^2 - N_{\sigma}) \quad (\text{II.29})$$

D'une façon générale, l'approche AMF tend à favoriser les états polarisés en spin tandis que l'approche FLL tend à réduire l'intensité des moments magnétiques [29]

En négligeant le terme d'échange dans la relation II.29 et la non-sphéricité (c'est-à-dire on néglige le fait que les orbitales d (ou f) n'ont pas une forme géométrique), la relation II.26 s'écrit :

$$E^{DFT+U} = E^{DFT} + E_{Hub} - \frac{1}{2}UN(N-1) \quad (\text{II.30})$$

$$E_{Hub} \text{ peut-être écrit sous la forme : } E_{Hub} = \frac{1}{2}U \sum_{i \neq j} n_i n_j$$

Avec $N = \sum n_i$ est le nombre total des électrons occupant le niveau f (ou d).

L'équation (II.30) s'écrit alors :

$$E^{DFT+U} = E^{DFT} + \frac{1}{2}U \sum_{i \neq j} n_i n_j - \frac{1}{2}UN(N-1) \quad (\text{II.31}).$$

L'énergie de l'orbital ε_i est obtenu en décrivant l'énergie totale E^{DFT+U} donnée par l'équation

$$(\text{II.24}) : \varepsilon_i = \frac{\partial E^{DFT+U}}{\partial n_i} = E^{DFT} + U \sum_{i \neq j} n_j + U \left(\frac{1}{2} - N \right)$$

$$\text{Avec : } U \sum_{i \neq j} n_j = U \left(\sum_j n_j - n_i \right) = U(N - n_i)$$

Donc ε_i s'écrit : $\varepsilon_i = E^{DFT} + U(N - n_i) + U(\frac{1}{2} - N)$

$$\varepsilon_i = E^{DFT} + U(\frac{1}{2} - n_i) \quad (\text{II.32})$$

Cette relation montre que les niveaux ε_i occupés ($n_i = 1$) sont situés à l'énergie $E^{DFT} - \frac{U}{2}$ et ceux non occupés ($n_i = 0$) en $E^{DFT} + \frac{U}{2}$, avec un gap entre les niveaux d (ou f) occupés et non occupés égale à U .

Le potentiel correspondant à l'orbitale i peut s'écrire :

$$V^{DFT+U}(\vec{r}) = \frac{\partial E^{DFT+U}}{\partial n_i(\vec{r})} = V^{DFT} + U(\frac{1}{2} - n_i)$$

Ce potentiel donne lieu aux bandes de Hubbard supérieures et inférieures séparées pour une énergie (gap) égale au paramètre de coulomb U , cette approche est une correction du potentiel donné par la LDA, qui est le même à la fois pour les états occupés et non-occupés.

D'un point purement théorique, la DFT+U ne respecte pas le principe variationnel. Elle n'est donc pas totalement ab-initio. Cependant, les valeurs de U et J qui interviennent dans le formalisme peuvent être soit déterminés expérimentalement, soit calculées de manière ab-initio en utilisant la LDA sous contrainte.

II.1.5.4. Résolution des équations de Kohn-Sham (auto-cohérence de la densité de charge)

Les équations de Kohn et Sham à résoudre sont de la forme :

$$\left[-\frac{\nabla^2}{2} + V_{eff}(\vec{r})\right]|\psi_i(\vec{r})\rangle = E_i|\psi_i(\vec{r})\rangle \quad (\text{II.33})$$

$$V_{eff}(\vec{r}) = U_H(\vec{r}) + U_{xc}(\vec{r}) + U_{ext}(\vec{r})$$

Les fonctions d'onde ψ_i , connues sous le nom d'orbitales de Kohn-Sham, peuvent être décrites dans n'importe quelle base complète de fonctions d'onde. Les bases peuvent être des orbitales atomiques, des fonctions d'onde Gaussiennes, des ondes planes, des ondes planes linéarisées et augmentées, etc.....

L'idée basée sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) est de ne pas résoudre directement l'équation de Kohn et Sham, mais d'écrire au préalable les fonctions d'ondes $\psi(\vec{r})$ dans une base finie de fonctions $\psi_p^b(\vec{r})$:

$$\psi_m(\vec{r}) = \sum_{p=1}^p C_p^m \psi_p^b(\vec{r}) \quad (\text{II.34})$$

La résolution de l'équation II.33 consiste alors à déterminer les coefficients C_p^m dans une base donnée $\psi_p^b(r)$, pour exprimer $\psi_m(\vec{r})$.

Il est bien connu que les fonctions d'onde appartiennent à l'espace des fonctions qui possède une dimension infinie, et par conséquent la valeur de p (II.34) est en toute rigueur infinie par conséquent une base finie ne pourra pas décrire $\psi_m(\vec{r})$ de façon exacte. Néanmoins, l'optimisation d'un calcul de chimie quantique, qui consiste à rechercher la base, permet de se rapprocher le plus possible de $\psi_m(\vec{r})$. Ceci constitue une fois de plus un autre niveau d'approximation pour trouver un traitement exploitable d'un point de vue pratique des fondements de la DFT. Après avoir choisi une valeur finie de p (choix d'une base) l'équation de Kohn et Sham II.33 s'écrit sous la forme séculaire :

$$\begin{bmatrix} \dots & \dots \\ \cdot & \cdot \\ \cdot & \langle \psi_i^b | \widehat{H} | \psi_j^b \rangle - E_m \langle \psi_i^b | \psi_j^b \rangle \\ \cdot & \cdot \\ \dots & \dots \end{bmatrix} \begin{bmatrix} C_1^m \\ \cdot \\ \cdot \\ C_p^m \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 0 \\ \cdot \\ \cdot \\ 0 \end{bmatrix} \quad (\text{II.35})$$

Dans l'équation II.35, on peut identifier les éléments de matrice de l'hamiltonien mono-électronique et les éléments de la matrice de recouvrement :

$$(\widehat{H}_{ij} - E_m S_{ij}) C_p^m = 0$$

Avec :

$$(\widehat{H}_{ij} = \langle \psi_i^b | \widehat{H} | \psi_j^b \rangle) \text{ (matrice hamiltonienne)}$$

$$S_{ij} = \langle \psi_i^b | \psi_j^b \rangle \text{ (matrice de recouvrement)}$$

Ce système d'équations séculaire est linéaire vis-à-vis de l'énergie. Il constitue un problème de détermination des valeurs propre E_m et des fonctions propres $\psi_m(\vec{r})$.

Pour un solide, on résout les équations de Kohn et Sham pour les points de haute symétrie dans la première zone de Brillouin irréductible. Cette résolution se fait d'une manière itérative en utilisant un cycle d'itération auto-cohérent schématisé par l'organigramme de la figure (II.3). On commence par la définition d'une densité de départ correspondant à une géométrie

déterminée. Généralement, la densité de départ est construite à partir d'une superposition des densités atomiques : $\rho_{in} = \rho_{cristal} = \sum_{at} \rho_{at}$

Cette densité de départ permet de calculer l'opérateur de coulomb, soit en résolvant l'équation de poisson $[-\frac{1}{2}\nabla^2 V_c(\vec{r}) = 4\pi\rho(\vec{r})]$, soit en calculant les intégrales de coulomb. La première procédure est la plus utilisée dans le cas des solides.

L'étape suivante consiste à calculer le potentiel d'échange et de corrélation $V_{xc}(\vec{r})$. L'équation de Kohn et Sham est alors résolue. Les valeurs propres et les vecteurs propres sont déterminés à partir de la diagonalisation de la matrice $(\hat{H}_{ij} - E_m S_{ij})C_p^m = 0$. En suivant le principe 'd'Aufbau', les orbitales sont occupées et une nouvelle densité est déterminé :

$\rho_{out}(\vec{r}) = \sum_{occ} |\psi_i(\vec{r})|^2$. Le calcul de ρ_{out} met fin à un premier cycle.

Si les calculs ne convergent pas, on mélange les deux densités de charge ρ_{in} et ρ_{out} de la manière suivante :

$$\rho_{in}^{i+1} = (1 - \alpha)\rho_{in}^i + \alpha\rho_{out}^i \quad (\text{II.36})$$

i représente la $i^{\text{ème}}$ itération et α un paramètre de mixage. Cette procédure est poursuivie jusqu'à ce que le critère de convergence fixé initialement soit atteint.

La procédure d'un calcul est d'autant plus importante que le critère de convergence est faible. Lorsque la convergence est réalisée, l'équation de l'état fondamental du système est connue.

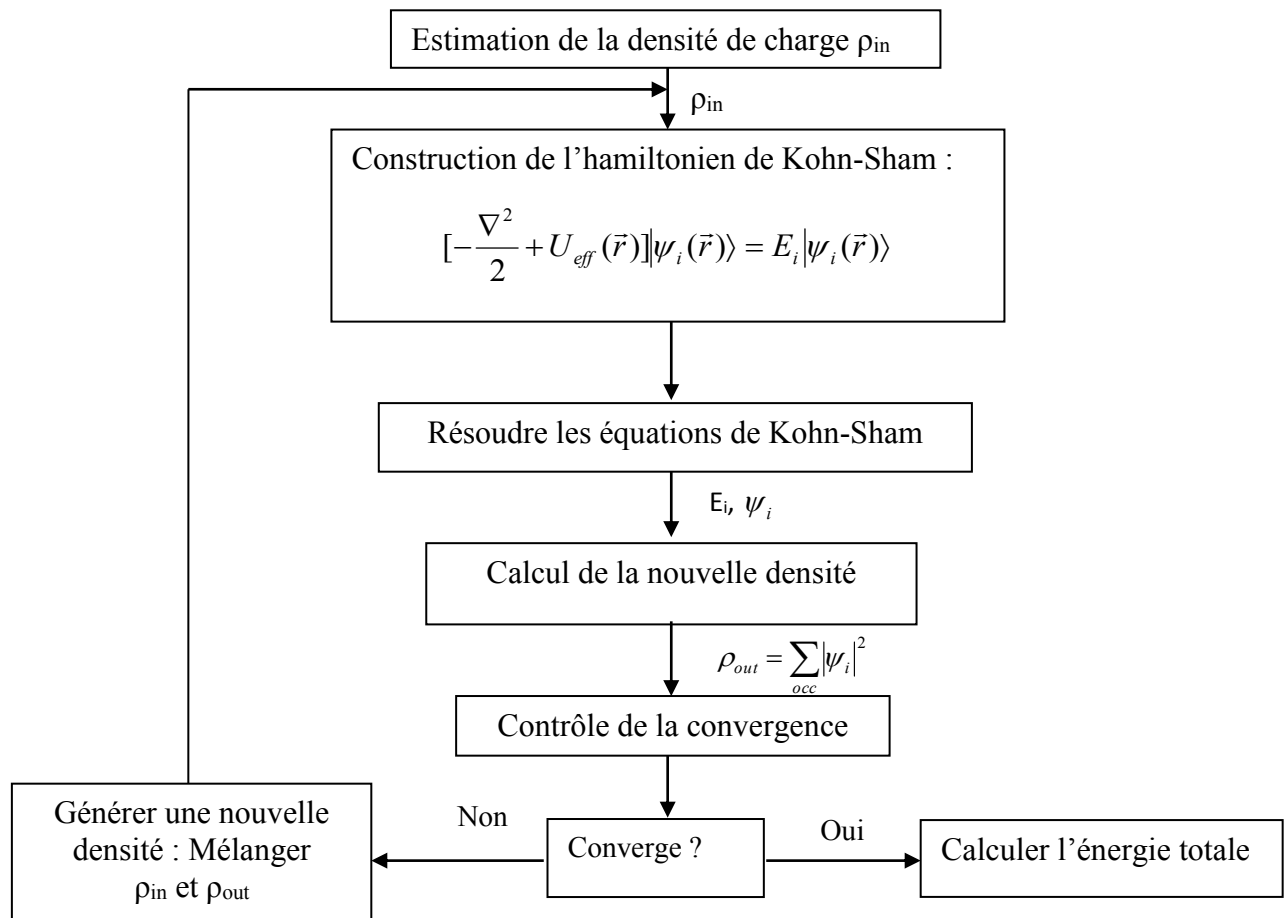


Figure II.3 : Schéma itératif du traitement auto-cohérent (self-consistent) pour la résolution des équations de Kohn et Sham.

II.2 La méthode des ondes planes augmentées et linéarisées (FP-LAPW)

II.2.1 Introduction

La difficulté de la mise en pratique des équations de Kohn et Sham réside dans la représentation des fonctions d'onde électroniques qui se comportent de manière totalement différente près du noyau et dans l'espace interstitiel entre ces noyaux. Près du noyau, les fonctions d'onde oscillent très rapidement, tandis que dans la région interstitielle, elles prennent une forme relativement lisse. Les fonctions d'onde peuvent être développées principalement selon deux catégories. La première est utilisée pour des systèmes non périodiques (molécules) et des systèmes périodiques. Les bases utilisées sont de type "orbitale localisée", comme les fonctions Gaussiennes, les fonctions de Slater ou encore les fonctions de type orbitales atomiques. Quant à la deuxième, elle utilise les bases "d'ondes planes", qui sont utilisées pour traiter les réseaux cristallins. Cependant, lorsque les fonctions d'onde sont développées sur

une base d'ondes planes, il devient très difficile de rendre compte des fortes oscillations près du noyaux, car un nombre très important d'ondes planes doit être utiliser. Pour remédier à ce problème, des méthodes telle que la méthode des pseudo potentiels ou la méthode des ondes planes augmentées par projecteurs (projector augmented wave,PAW) seront utilisés. Nous basons notre étude, dans cette partie, sur les concepts fondamentaux de la méthode des ondes planes augmentées et linéarisées [30].

II.2.2 Théorème de Bloch

Comme nous avons vu précédemment, l'approche de Kohn et Sham consiste à remplacer le système polyélectronique en interaction par un système d'électrons indépendants se déplaçant dans un potentiel effectif. Pour les systèmes cristallins, le potentiel effectif $U(\vec{r})$ est périodique. En termes mathématiques, $U(\vec{r})$ peut s'écrire en tenant compte de la périodicité des réseaux cristallins sous la forme $U(\vec{r} + \vec{R}) = U(\vec{r})$, où \vec{R} est un vecteur de réseaux cristallins : $\vec{R} = x_1\vec{a}_1 + x_2\vec{a}_2 + x_3\vec{a}_3$ et les \vec{a}_i sont des vecteurs unitaires du réseau de Bravais. Dans ces systèmes périodiques la résolution de l'équation de Kohn et Sham (qui sont des équations de Schrödinger mono-électroniques) donne des fonctions propres, qui peuvent s'écrire comme le produit d'une fonction $U_{nk}(\vec{r})$ qui possède la périodicité du réseau par une onde plane $e^{i\vec{k}\vec{r}}$ où \vec{k} est un vecteur de l'espace réciproque : $\vec{k} = y_1\vec{b}_1 + y_2\vec{b}_2 + y_3\vec{b}_3$ et les b_i sont les vecteurs unitaires du réseau réciproque.

La propriété d'invariance par symétrie de translation des réseaux cristallins est décrite par le théorème de Bloch qui stipule que la valeur de la fonction d'onde au point $(\vec{r} + \vec{R})$ s'écrit :

$$\psi_{nk}(\vec{r} + \vec{R}) = e^{i\vec{k}\vec{R}} U_{nk}(\vec{r})$$

n correspond à l'indice de la bande : pour un vecteur d'onde donné, il y a plusieurs solutions à l'équation de Kohn et Sham monoélectronique qui correspondent à différents niveaux énergétiques discrets.

II.2.2.1 Les ondes planes

Toute fonction périodique peut être développée sur une base de fonctions exponentielles complexe $e^{i\vec{G}\cdot\vec{r}}$, qui sont des ondes planes de vecteur d'onde \vec{G} . Il est alors pratique de

définir des ondes planes normalisées $\psi_G(\vec{r}) = \Omega^{-1/2} \exp(i\vec{G} \cdot \vec{r})$. Où Ω et \vec{G} représentant respectivement le volume de la maille dans l'espace direct (la cellule de simulation) et le vecteur du réseau réciproque. Le développement des fonctions de Kohn et Sham sur une base d'onde plane consiste à exprimer ces fonctions d'onde à l'aide de séries de Fourier :

$$\psi_i(\vec{r}) = \Omega^{-1/2} C_{iG} \exp(i(\vec{G} + \vec{K}) \cdot \vec{r})$$

\vec{K} est un vecteur appartenant à la première zone de Brillouin et \vec{G} est un vecteur du réseau réciproque. Pour déterminer $\psi_i(\vec{r})$ il faut déterminer les coefficients C_{iG} .

En utilisant le théorème de Bloch, il est possible de transformer un système possédant un nombre infini d'équations monoélectroniques en un système ayant un nombre fini d'équations monoélectroniques pour un nombre infini de points k dans un volume fini (Zone de Brillouin). Des méthodes d'échantillonnage sont effectuées afin de réaliser une interpolation optimale (e.g : échantillonnage de type Monkhorst dans le code Wien2k).

En principe, la base d'ondes planes devrait être infinie et la somme porte sur tous les vecteurs \vec{G} du réseau réciproque. Toutefois, en pratique, la base doit être finie et on ne doit inclure que les vecteurs d'onde dont la norme est inférieure à une valeur seuil G_{cut} (ou Cut off), qui correspond à E_{cut} . Le nombre d'ondes planes utilisé est défini à partir de E_{cut} qui représente un critère d'arrêt correspondant à une minimisation de l'erreur commise au niveau de l'énergie cinétique (les ondes planes sont des fonctions propres de l'opérateur énergie cinétique) : $\frac{k^2}{2m_e} |\vec{k} + \vec{G}|^2 < E_{cut}$.

Ainsi, le nombre d'onde plane N_{pw} est donné par la relation :

$$N_{pw} \approx N_k \frac{1}{2\pi^2} \Omega E_{cut}^{\frac{3}{2}} \quad (\text{II.33}).$$

N_k représente le nombre de vecteur \vec{K} à l'aide desquels la zone de Brillouin est échantillonnée et Ω le volume de la cellule de simulation.

Le nombre d'onde plane augmente avec l'énergie de coupure et par conséquent le calcul sera plus précis mais le temps de calcul sera également plus important. Afin de limiter le nombre d'onde plane, il est nécessaire d'imposer une condition à l'ensemble du jeu du vecteur \vec{k} :

$k < k_{\max}$ (i.e : sphère de rayon k_{\max} centrée sur l'origine du réseau réciproque, tous les vecteurs du réseau réciproque qui se situent dans cette sphère sont inclus dans la base).

II.2.3 La méthode des ondes planes augmentées (APW)

Comme il a été indiqué précédemment, le développement des fonctions d'onde en ondes planes ne peut pas prendre en compte correctement les fortes oscillations de la fonction d'onde près du noyau. Afin de résoudre ce problème, plusieurs approches ont été développées. D'une part, les méthodes pseudo potentiels qui reposent sur l'hypothèse que les propriétés physiques et chimiques d'un système sont décrites par les électrons de valence qui se déplacent dans un potentiel effectif produit par les cœurs ioniques inertes. D'autre part, les méthodes linéaires qui consistent à séparer la fonction d'onde en deux parties :

Dans une sphère autour du noyau, la fonction d'onde oscille rapidement et est développée sur une base de fonction localisée. En dehors de la sphère, loin du noyau, la fonction d'onde est lisse et est développée en onde plane. La méthode des ondes planes augmentées par projecteurs (PAW) est une méthode qui combine la simplicité, le formalisme des méthodes pseudo potentiels et la précision des méthodes linéaires.

Dans ce chapitre, nous basons notre étude sur les concepts fondamentaux de la méthode des ondes planes augmentées et linéarisées [30], qui constitue l'une des bases les plus précises pour les calculs des solides cristallins. C'est une technique utilisée typiquement dans un traitement « tous électrons » en appliquant les conditions aux limites.

Le code wien2k utilise la méthode FP-LAPW dédié aux cristaux infinis et périodiques. Avant d'entamer cette méthode, nous présentons d'abord la méthode APW puis ses successives améliorations : LAPW et APW+LO.

La méthode des ondes planes augmentées et linéarisées LAPW (linearized augmented plane wave), développée par Andersen [30], est fondamentalement une amélioration de la méthode dite : méthode des ondes planes augmentées APW élaborée par Slater [31,32]. Pour bien comprendre la méthode LAPW, il faut savoir d'abord les principes sur lesquels repose la

méthode APW. Dans cette méthode, pour décrire le réseau cristallin, l'espace réel est partagé en différentes régions selon la forme prise par le potentiel.

Slater en 1937 [31] expose la méthode APW, il considère qu'au voisinage du noyau atomique, le potentiel et les fonctions d'ondes sont similaires à ceux d'un atome isolé ; ils varient fortement mais ils sont presque sphériques. Entre les noyaux, les électrons sont presque libres, le potentiel et les fonctions d'ondes peuvent être décrit par des ondes planes (approximation Muffin-Tin). En conséquence, l'espace est divisé en deux régions distinctes : des sphères qui ne chevauchent pas et centrées sur les noyaux atomiques de rayons R_{MT} et une région interstitielle hors des sphères (figure II.4). Les fonctions d'ondes du cristal sont développées dans des bases différentes selon la région considérée : solutions radiales de l'équation de Schrödinger dans la sphère de rayon R_{MT} et ondes planes dans la région interstitielle.

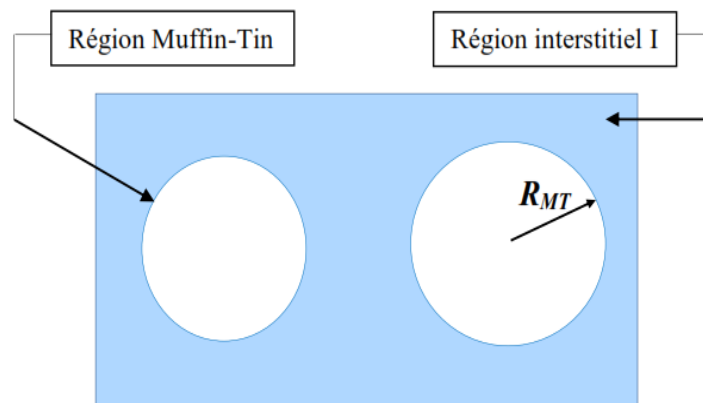


Figure II.4 : Partition de l'espace selon la méthode APW.

D'après l'approximation muffin-tin, la fonction d'onde est donnée par :

$$\psi(\vec{r}) = \begin{cases} \frac{1}{\sqrt{\Omega}} \sum_G C_G e^{i(\vec{k} + \vec{G})\vec{r}} & r > R_{MT} \\ \sum_{l=0}^{+\infty} \sum_{-m}^{+m} A_{lm} U_l(\vec{r}) Y_{lm}(\vec{r}) & r < R_{MT} \end{cases} \quad (\text{II.34})$$

Où R_{MT} est le rayon de la sphère Muffin-Tin (MT), Ω le volume de la cellule unitaire de simulation, C_G et A_{lm} les coefficients du développement en ondes planes et harmoniques sphériques respectivement, $\psi(\vec{r})$ est la fonction d'onde et $Y_{lm}(r)$ sont les harmoniques

sphériques. La base APW est une base dépendante du vecteur \vec{k} comme l'est la base des ondes planes. $U_l(r)$ est la solution régulière de l'équation de Schrödinger pour la partie radiale dans le cas d'un atome libre :

$$\left\{ -\frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} + U(\vec{r}) - E_l \right\} r U_l(\vec{r}) = 0 \quad (\text{II.35})$$

Où $V(\vec{r})$ est la composante sphérique du potentiel dans la sphère et E_l est l'énergie de linéarisation. Les fonctions radiales définies par cette équation sont orthogonales à tout état propre du cœur, l'orthogonalité disparaît à la limite de la sphère. Ceci peut être observé à partir de l'équation suivante :

$$(E_2 - E_1)rU_1U_2 = U_2 \frac{d^2rU_1}{dr^2} - U_1 \frac{d^2rU_2}{dr^2} \quad (\text{II.36})$$

Où U_1 et U_2 sont les solutions radiales correspondantes aux énergies E_1 et E_2 , respectivement. Slater a fait un choix particulier pour les fonctions d'ondes [33,34]. Dans la région interstitielle, le potentiel est considéré comme constant. La solution est donnée par un développement en ondes planes :

$$\psi(\vec{r}) = \frac{1}{\sqrt{\Omega}} \sum_G C_G e^{i(\vec{k}+\vec{G})\vec{r}} \quad (\text{II.37})$$

Où \vec{k} est le vecteur de première zone de Brillouin, \vec{G} représente le vecteur du réseau réciproque, \vec{r} est la position à l'intérieur de la sphère, Ω est le volume de la cellule et C_G sont les coefficients de développement en ondes planes déterminés par le principe variationnel de Rayleigh-Ritz. Slater motive le choix particulier de ces fonctions en notant que les ondes planes sont des solutions de l'équation de Schrödinger lorsque le potentiel est constant tandis que les fonctions radiales sont des solutions dans le cas d'un potentiel sphérique lorsque E_l est une valeur propre. Cette approximation est très bonne pour les matériaux à structures compactes (cfc, hcp) et moins bonne lorsque la symétrie du matériau diminue. Pour calculer les coefficients A_{lm} , on impose la continuité de la fonction d'onde $\psi(\vec{r})$ à la limite de la sphère muffin-tin. Pour ce faire, on développe l'onde plane en fonction des fonctions de Bessel sphériques et on obtient :

$$A_{lm} = \frac{4\pi i^{-l}}{\sqrt{\Omega} U_l(R_{MT})} \sum_G C_G J_l \left(|\vec{k} + \vec{G}| R_{MT} \right) Y_{lm}^* \left(\vec{k} + \vec{G} \right) \quad (\text{II.38})$$

Où l'origine est prise au centre de la sphère et R_{MT} est le rayon de la sphère.

J_l : est la fonction sphérique de Bessel donnée par la relation :

$$J_l(x) = \sqrt{\frac{\pi}{2x}} J_{l+\frac{1}{2}}(x)$$

Ainsi les coefficients A_{lm} sont complètement déterminés par les coefficients des ondes planes C_G et les paramètres d'énergie E_l qui sont les coefficients variationnels de la méthode APW. Les fonctions individuelles d'indice G , deviennent des ondes planes ajustées à des fonctions radiales dans les sphères et on obtient alors des ondes planes augmentées (APW's).

Les fonctions APW's sont des solutions de l'équation de Schrödinger dans les sphères, mais seulement pour l'énergie E_l . En conséquence, l'énergie E_l doit être égale à celle de la bande d'indice G . Ceci signifie que les bandes d'énergie pour un point k ne peuvent pas être obtenues à partir d'une seule diagonalisation, et qu'il est nécessaire de traiter le déterminant séculaire comme une fonction de l'énergie d'où une augmentation du temps de calcul.

Les coefficients A_{lm} contiennent le terme $U_l(R_{MT})$ au dénominateur. Il est donc possible de trouver des valeurs de l'énergie E_l pour lesquelles $U_l(R_{MT})$ s'annule à la limite de la sphère, entraînant un découplage des ondes planes et des fonctions radiales : c'est ce qu'on appelle le problème de l'asymptote.

Afin de surmonter ces difficultés, plusieurs modifications ont été apportées à cette méthode, notamment celle de Koelling [35] et Andersen [31]. Ce dernier a représenté la fonction d'onde à l'intérieur des sphères par une combinaison linéaire des fonctions radiales et de leurs dérivées donnant ainsi naissance à la méthode LAPW. Ce choix résout les problèmes rencontrés dans la méthode APW en donnant ainsi une méthode de structure de bandes, flexible et exacte. La puissance et l'exactitude de cette méthode ont été largement démontrées à travers des séries de calculs de surfaces et de structures électroniques [36].

II.2.4 Les fonctions de base de la méthode LAPW

La méthode LAPW [37, 38] est une méthode destinée à résoudre les équations de Kohn et Sham pour trouver la densité de l'état fondamental, l'énergie totale et les fonctions propres d'un système à plusieurs électrons, en introduisant des bases spécialement adaptées au problème. Cette méthode reprend la partition de l'espace en deux zones :

Les fonctions de base à l'intérieur des sphères muffin-tin sont une combinaison linéaire des fonctions radiales $U_l(\vec{r})Y_{lm}(\vec{r})$ et de leurs dérivées par rapport à l'énergie $\dot{U}_l(\vec{r})Y_{lm}(\vec{r})$. Les $U_l(\vec{r})$ sont définies comme dans la méthode APW, mais avec l'énergie E_l fixe. Ainsi les fonctions de base augmentées sont données par :

$$\psi(\vec{r}) = \begin{cases} \frac{1}{\sqrt{\Omega}} \sum_G C_G e^{i(\vec{k}+\vec{G})\vec{r}} & r > R_{MT} \\ \sum_{lm} [A_{lm} U_l(\vec{r}, E_l) + B_{lm} \dot{U}_l(\vec{r}, E_l)] Y_{lm}(\vec{r}) & r < R_{MT} \end{cases} \quad (\text{II.39})$$

où les B_{lm} sont les coefficients de la dérivée de la fonction U_l par rapport à l'énergie E_l , comme les coefficients A_{lm} pour la fonction radiale. Dans le calcul non relativiste, la fonction radiale $U_l(\vec{r}, E_l)$ et sa dérivée $\dot{U}_l(\vec{r}, E_l)$ assurent la continuité avec les ondes planes à la surface de la sphère Muffin-Tin.

Les solutions radiales $U_l(\vec{r})$ pour un paramètre d'énergie E_l fixe, doivent satisfaire la condition suivante :

$$\left\{ -\frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} + U(\vec{r}) - E_l \right\} r U_l(\vec{r}) = 0 \quad (\text{II.40})$$

L'équation différentielle à laquelle obéit $\dot{U}_l(r)$ est obtenue à partir de l'équation (II.40) par une simple différentiation par rapport à l'énergie :

$$\left\{ -\frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} + U(\vec{r}) - E_l \right\} r \dot{U}_l(\vec{r}) = r U_l(\vec{r}) \quad (\text{II.41})$$

Les fonctions LAPWs sont des ondes planes uniquement dans la région interstitielle (comme dans la méthode APW), par contre à l'intérieur des sphères muffin-tin on utilise des ondes planes linéairement augmentées qui possèdent plus de liberté variationnelle que les ondes planes augmentées de la méthode APW. En effet si E_l diffère un peu de l'énergie de bande ε , une combinaison linéaire reproduira mieux la fonction radiale que les fonctions APWs. La fonction radiale peut être développée au voisinage de E_l comme suit :

$$U_l(\varepsilon, \vec{r}) = U_l(E_l, \vec{r}) + (\varepsilon - E_l) \dot{U}_l(\varepsilon, r) + O((\varepsilon - E_l)^2) \quad (\text{II.42})$$

Où $O((\varepsilon - E_l)^2)$ est l'erreur quadratique énergétique par rapport à la méthode APW. On résume les avantages de la méthode LAPW par :

- 1- Dans la méthode LAPW, l'énergie des bandes aux points k est obtenue par une simple diagonalisation, par contre dans la méthode APW l'énergie est calculée pour chaque bande.
- 2- Le problème de l'asymptote dans la méthode LAPW est éliminé par l'introduction de la dérivée de la fonction radiale par rapport à l'énergie qui assure le non découplage des ondes planes avec les fonctions radiales.
- 3- La base de la méthode LAPW est plus flexible que celle de la méthode APW car il y a beaucoup plus de liberté variationnelle.

La valeur de k_{\max} détermine la précision d'une base d'onde plane. Ce même critère peut être utilisé pour les méthodes APW et LAPW. Toutefois il est plus précis de considérer le produit $R_{MT}^{\min} \cdot k_{\max}$ dans ce formalisme (R_{MT}^{\min} est le plus petit rayon de la sphère MT).

II.2.5 Le rôle des énergies de linéarisation E_l

Les fonctions de base utilisées pour décrire les sphères dépendent du paramètre d'énergie E_l , donc son choix est essentiel pour éviter tout problème sur les résultats des calculs. La méthode LAPW dérive de la méthode APW et se réduit à elle quand le paramètre E_l est égal à l'énergie de bande ε . L'erreur commise sur la fonction d'onde est de l'ordre de $O((\varepsilon - E_l)^2)$ sur la fonction d'onde et de $O((\varepsilon - E_l)^4)$ sur l'énergie des bandes. Par conséquent pour avoir des résultats précis, E_l doit être choisie le plus proche possible de l'énergie de la bande si la bande a le même l . Cependant, on peut optimiser le choix du paramètre E_l en calculant l'énergie totale pour différentes valeurs de E_l et on sélectionne celle qui donne l'énergie la plus basse. Malheureusement, cette procédure marche bien dans des cas et elle a échoué dans d'autres. Cet échec est dû à la présence d'états étendus appelés " états semi-cœur ", on les trouve principalement dans les métaux alcalins, les terres rares, les premiers métaux de transition et les actinides.

Les fonctions d'ondes augmentées U_l et \dot{U}_l sont orthogonales à chaque état du cœur, et elles sont strictement confinées dans la sphère MT. Malheureusement cette condition n'est pas

satisfaite, sauf dans le cas où les états du cœur ne possèdent pas le même nombre 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 non orthogonalité de quelques états de cœur dans la méthode (FP-LAPW) exige un choix sensible du paramètre E_l . Dans ce cas, on ne peut pas effectuer le calcul sans modifier 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 uns 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 la bande si la bande a le même l .

II.2.5.1 Développement en orbitales locales

Le but de la méthode (LAPW) est d'obtenir des énergies de bande précises au voisinage des énergies de linéarisation E_l [30]. 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 des matériaux ayant des orbitales 4f [39,40] et les métaux de transition [41,42]. C'est le problème fondamental de l'état de semi-cœur qui est intermédiaire entre l'état de valence et celui de cœur. Pour pouvoir remédier à cette situation on a recours soit à l'usage des fenêtres d'énergies multiples, soit à l'utilisation d'un développement en orbitales locales.

II.2.5.1.1 La méthode LAPW+LO

Le développement de la méthode LAPW en orbitales locales consiste à modifier les orbitales de sa base pour éviter l'utilisation de plusieurs fenêtres, en utilisant une troisième catégorie de fonctions de base. Le principe est de traiter l'ensemble des bandes à partir d'une seule fenêtre d'énergie. Singh [43] a donné ces orbitales, notées « LO » lorsque r est à l'intérieur de la sphère, les fonctions de base sont données par :

$$\psi_{k+G}(\vec{r}) = \sum_{lm} Y_{lm}(R(\vec{r}-\vec{r}_\alpha)) \left[a_{lm} U_l(|\vec{r}-\vec{r}_\alpha|) + b_{lm} \dot{U}_{lm}(|\vec{r}-\vec{r}_\alpha|) \right] \quad (\text{II.43})$$

En utilisant les conditions adaptées, pour déterminer a_{lm} et b_{lm} on résout un système linéaire 2x2.

II.2.5.1.2 La méthode APW+lo

Le problème rencontré dans la méthode APW était la dépendance en énergie de l'ensemble des fonctions de base. Sjösted, Nordström et Singh [44] ont proposé la méthode LAPW+lo. Dans cette méthode, l'ensemble des fonctions de base sera indépendant en énergie est a la même taille que celui de la méthode APW et de la LAPW+LO. Elle consiste à utiliser une base (APW) standard mais en considérant $U_l(\vec{r})$ pour une énergie E_l fixée de manière à conserver l'avantage apporté par la linéarisation du problème aux valeurs propres. Mais du fait 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 définie par l'association des deux types de fonctions d'ondes :

Les premières sont des ondes planes augmentées (APW) avec un ensemble d'énergie fixées

$$\psi(\vec{r}) = \begin{cases} \frac{1}{\sqrt{\Omega}} \sum_G C_G e^{i(G+K)\vec{r}} & r \in R_{MT} \\ \sum_{lm} A_{lm} U_l(\vec{r}) Y_{lm}(\vec{r}) & r \in R_{MT} \end{cases} \quad (\text{II.44})$$

Les deuxièmes sont des orbitales locales (lo) différentes des méthodes (LAPW+LO).

$$\psi(\vec{r}) = \begin{cases} 0 & r \in R_{MT} \\ [A_{lm} U_l(\vec{r}, E_l) B_{lm}(\vec{r}, E_l) + \dot{U}_{lm}(\vec{r}, E_l)] Y_{lm}(\vec{r}) & r \in R_{MT} \end{cases} \quad (\text{II.45})$$

II.2.5.2 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) [45] aucune approximation n'est faite pour la forme du potentiel ni de la densité de charge. Ils sont plutôt développés en harmoniques sphériques à l'intérieur de chaque sphère atomique, et en séries de Fourier dans les régions interstitielles. Ce qui est à l'origine du nom « Full-Potential ». Cette

méthode assure donc la continuité du potentiel à la surface de la sphère MT et le développe sous la forme suivante :

$$V(\vec{r}) = \begin{cases} \sum_K V_K e^{i(K)\vec{r}} & r > R_{MT} \\ \sum_{lm} V_{lm}(\vec{r}) Y_{lm}(\vec{r}) & r < R_{MT} \end{cases} \quad (\text{II.46})$$

Et la densité de charge est développée sous la forme suivante :

$$\rho(\vec{r}) = \begin{cases} \sum_K \rho_K e^{i(K)\vec{r}} & r > R_{MT} \\ \sum_{lm} \rho_{lm}(\vec{r}) Y_{lm}(\vec{r}) & r < R_{MT} \end{cases} \quad (\text{II.47})$$

II.2.5.3 Limitation de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)

La DFT est une théorie de l'état fondamental et n'est pas adaptée à l'étude des états excités. Il existe de plus dans la DFT l'interaction d'un électron avec lui-même (auto-interaction) qui apparaît dans l'énergie d'interaction coulombienne qui est en partie responsable des sous estimations par la DFT des valeurs des gaps, de la mauvaise description du comportement dissociatif des molécules, des interactions non locales, comme les interactions des de Vander Waals ainsi que la mauvaise description des électrons fortement corrélés. Pour ce dernier aspect, des fonctionnelles au-delà de la DFT standard seront introduites.

II.2.5.4 Code Wien2k

Le code Wien est une implémentation de la méthode FP-LAPW. Ce programme a été conçu par Blaha et ses collaborateurs [46]. Ses applications sont nombreuses, telles que le gradient du champ électrique [47,48], les systèmes supraconducteurs à haute température [49], les minéraux [50], les surfaces des métaux de transition [51], les oxydes non ferromagnétiques [52] et les molécules [53].

Le code Wien2k a plusieurs programmes indépendants liés par le C-SHELL SCRIPT. L'organigramme de celui-ci est montré sur la figure (II.4)

Le calcul se fait en trois étapes :

1. Initialisation : pour déterminer les propriétés d'un matériau donné, il faut générer les données de départ, qui se trouvent dans le fichier case.struct. Ce dernier contient le paramètre du réseau, la structure cristalline, les rayons muffin-tin, les opérations de symétrie etc... Cette

étape est faite pour la préparation du cycle SCF. Ces éléments sont générés par une série de petits programmes :

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

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

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

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

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

2. Calcul auto-cohérent (self consistent)

Dans cette étape, les énergies et la densité électronique de l'état fondamental sont calculées selon un critère de convergence, les sous programmes utilisés sont :

LAPW0 : génère le potentiel à partir de la densité.

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

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

LCORE : calcule les états de cœur et les densités.

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

3. Précision des résultats.

Avant de clôturer ce chapitre, il est intéressant de souligner l'importance de certains paramètres, qui jouent un rôle important dans la précision des résultats.

3.1 Maillage de zone de Brillouin.

Les solides cristallins sont caractérisés par des structures périodiques, et à chaque maille correspond un vecteur d'onde \vec{k} . Afin de réduire le temps de calcul, le solide doit être représenté par une super-cellule, qui sera transformée dans le réseau réciproque contenant la première zone de Brillouin (caractérisée par le vecteur d'onde \vec{k}). En tenant compte des opérations de symétrie, la première zone de Brillouin sera réduite à son tour à une zone de Brillouin irréductible. C'est dans cette dernière que nous effectuons le maillage qui consiste à

diviser cette zone en petits volumes. Pour effectuer numériquement la résolution des équations de Kohn et Sham, nous réalisons un maillage dans les 3 directions $(k_x \times k_y \times k_z)$ de l'espace de la zone de Brillouin. Nous citons à titre d'exemple certaines méthodes utilisées pour effectuer le maillage : Chadi et Cohen [54], Evaritov et Smirnov et Monkhost et Back. Nous avons utilisé cette dernière dans tous nos calculs.

3.2 Paramètre de coupure

Il est exprimé par le produit $R_{MT} * K_{max}$ Où R_{MT} représente le petit rayon des sphères atomiques dans la maille unitaire et K_{max} le plus grand vecteur d'onde dans la première zone de Brillouin. Il limite la matrice de l'hamiltonien: détermine le nombre de vecteurs du réseau réciproque qui entre dans le développement des fonctions d'onde de Kohn et Sham dans la base LAPW. Le nombre de fonction dans LAPW est égale à $(k_{max})^3$ et le temps de calcul mis pour résoudre l'équation séculaire est égale à $(k_{max})^9$

3.3 G_{max} : limite le nombre d'ondes planes utilisées dans le développement de la densité et le potentiel dans la région interstitiel.

3.4 l_{max} : limite le nombre d'harmoniques du réseau dans le développement de la densité et le potentiel à l'intérieur des sphères muffin-tin.

4. Calcul des propriétés

Lorsque le calcul auto-cohérent est achevé, les propriétés physiques de l'état fondamental sont alors déterminées.

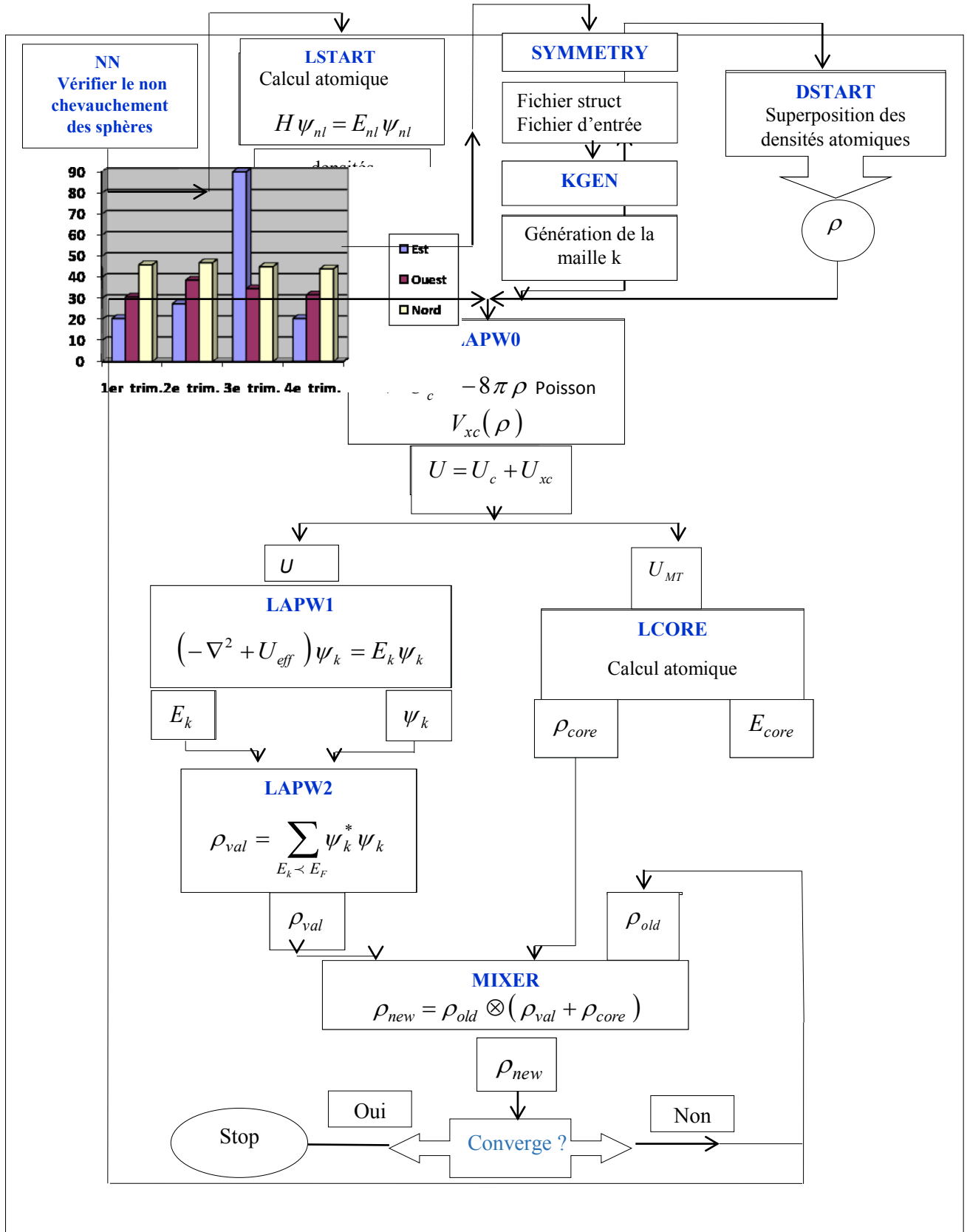


Figure II.4 : Structure du code Wien2k

Références

- [1] M. Born, J. R. Oppenheimer, *Ann. Phys.*, Wiley Online Library 87, 457, (1927).
- [2] D. R. Hartree, The wave mechanics of an atom with a non-Coulomb central field. Part I. Theory and methods, *Proc. Cambridge Philos. Soc.* 24, 89, (1928).
- [3] V. Fock, Z., Selfconsistent Field Mit Austausch Für Natrium, *Phys.* 61 (1930) 126; 62, 795, (1930).
- [4] L. H. Thomas. *Proc. Cambridge Philos. Soc.* 23, 542. (1928).
- [5] E. Z. Fermi. *Phys. Rev.* 48, 73. (1928).
- [6] P. Hohenberg and W. Kohn. *Phys. Rev. B.* 136, 864 (1964).
- [7] W. Kohn L.J. Sham, *Phys. Rev. B* 140, 1133, (1965).
- [8] Lieb J G *Computational Materials Sciences*, CRC Press Taylor et Francis Group, ISBN : 978- 1 -4398 -3616 -3, (2012).
- [9] Payne M C, Teter M P, Allan D C, Arias T A and Joannopoulos J D, *Rev. Mod. Phys.* 64 (1992) 1045-1097.
- [10] Perdew, J.P., Zunger, A. Density-functional theory of the correlation energy in atoms and ions : a simple analytic model and a challenge *Phys. Rev. B* 23, 5048 (1981).
- [11] R. O. Jones and O. Gunnarsson, The density functional formalism, its applications and prospects, *Reviews of Modern Physics* 61, 689 (1989).
- [12] J. Kübler and V. Eyert, *Electronic structure calculations dans: Electronic and Magnetic Properties of Metals and Ceramics* (K. H. J. Buschow (VCH Verlagsgesellschaft), Weinheim, 1992).
- [13] D. M. Ceperley and B. J. Adler, Ground state of the electron gas by a stochastic method *Phys. Rev. Lett.* 45, 566 (1980).
- [14] A. Zupan, P. Blaha, K. Schwartz, and J. P. Perdew, Pressure-induced phase transitions in solid Si, SO₂ and Fe : Performance of local-spin-density and generalized gradient approximation density functionals, *Phys. Rev. B* 58, 11266 (1998).
- [15] A. D. Becke, Density functional calculations of molecular bond energies, *J. Chem. Phys.*, 84, 4524, (1986).
- [16] J. P. Perdew, *Electronic Structure of Solids*, P. Ziesche et H. Eschrig (Ed.), Akademie Verlag, Berlin, (1991).
- [17] A. D. Becke, Density-functional exchange-energy approximation with correct asymptotic behavior, *Phys. Rev. A* 38 (1988).

- [18] J. P. Perdew, *Electronic Structure of Solids*, P. Ziesche et H. Eschrig (Ed.), Akademie Verlag, Berlin, (1991).
- [19] J. P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof, Generalized gradient approximation made simple, *Phys. Rev. Lett.* 77, 3865 (1996).
- [20] Z. Wu and R. E. Cohen, More accurate generalized gradient approximation for solids, *Phys. Rev. B* 73, 235116 (2006).
- [21] E. Engel, S. H. Vosko, Exact exchange-only potentials and the virial relation as microscopic criteria for generalized gradient approximations, *Phys. Rev. B* 47 13164 (1993).
- [22] Tran F, Blaha P., Accurate band gaps of semiconductors and insulators with a semilocal exchange-correlation potential, *Phys. Rev. Lett.* 102, 226401-226404 (2009).
- [23] Becke AD, Johnson ER. A simple effective potential for exchange. *J. Chem. Phys.*, 124, 221101-221104 (2006).
- [24] A. D. Becke, Basis-set-free density-functional quantum chemistry, *Int. J. Quantum, Chem.* S23, 599 (1989).
- [25] L Wang, T Maxisch, G Ceder. Oxidation energies metal oxide within the GGA+U framework, *Physical Review B.* (2006).
- [26] Anizimov, Zoonen et Anderson, Band theory and Mott insulators : Hubbard U of stroner I, D – 7000 Stuttgart 80, Heisenbergstrasse 1, Federal Republic of Germany (1990).
- [27] M. T, A.F, K. T, Usuda M. Total energy of solids ; an exchange and Radom phase approximation correlation study, *Phys. Rev. B.* 66, 245103-1-245103-4- (2002).
- [28] M . T. Czy_zyk, G. A. Sawatzky, Local-density Functional and On-Site Correlations : The Electronic Structure of La_2CuO_4 and LaCuO_3 , *Phys. Rev. B* 49, 14211 (1994).
- [29] E. R. Ylvisaker, W. E. Pickett, K. Koepernik, Anisotropy and Magnetism in the LSDA+U Method, *Phys. Rev. B* 79, 035103 (2009).
- [30] O.K. Andersen, *Phys.Rev. B* 12, 3060 (1975).
- [31] J.C. Slater, *Phys.Rev.* 51, 846 (1937).
- [32] D.Singh, Planes waves, pseudopotentials and the LAPW method (1994).
- [33] V. Heine and M. J. G. Lee. *Phys. Rev. Lett* 27, 811 (1970).
- [34] T. Starkloff and J. D. Joannopoulos, *Phys. Rev. B* 16, 5212 (1977).
- [35] D.D. Koelling and G.O. Abrman, *J.Phys. F* 5, 2041 (1975).
- [36] E.Wimmer, H. Krakauer, N. Weinert and J. Freeman, *Phys.Rev. B* 43, 16, 864 (1981).
- [37] N. Troullier and J. L. Martins, Pseudopotential plane-wave calculations for ZnS, *Phys. Rev. B* 43, 1993 (1991).

- [38] G. Kresse, J. Hafner and R. J. Needs, Optimized norm-conserving pseudopotentials. *J. Phys. Condens. Matter* 4, 7451 (1992).
- [49] D.J. Singh, Adequacy of the local-spin-density approximation for Gd *Phys.Rev. B* 44, 7451 (1991).
- [40] S. Goedecker and K. Maschke, Alternative approach to separable first-principles pseudopotentials, *Phys. Rev. B* 42, 8858 (1990).
- [41] D. J. Singh and H. Krakauer, H-point phonon in molybdenum: Superlinearized augmented-plane-wave calculations, *Phys. Rev. B* 43, 1441 (1991).
- [42] D. J. Singh, K Schwarz and P. Blaha, Electric-field-gradient calculations for systems with large extended-core-state contributions, *Phys. Rev. B* 46, 5849 (1992).
- [43] D.J. Singh, Ground-state properties of lanthanum: Treatment of extended-core states, *Phys.Rev. B* 43, 6388 (1991).
- [44] E. Sjösted, L. Nordström and D. J. Singh, An alternative way of linearizing the augmented plane-wave method, *Solid State Commun.* 114, 15 (2000).
- [45] D. R Hamann, Semiconductor charge densities with hard-core and soft-core pseudopotentials, *Phys. Rev. Lett.* 212, 662 (1979).
- [46] P. Blaha, K. Schwarz and J. Luitz, WIEN97, Vienna University of Technology, 1997. Improved and updated Unix version of the original copyrighted WIEN code, which was published by P. Blaha, K. Schwarz, P. I. Sorantin and S. B. Trickey, *Comput. Phys. Commun.*, 59, 399 (1990).
- [47] P. Blaha and K. Schwarz, Electronic field gradient in Cu_2O from Band structure calculation, *Hyperf..Interact.* 52, 153 (1989).
- [48] P. Dufek, P. Blaha and K. Schwarz, determination of the nuclear quadrupole Moment of ^{56}Fe , *Phys.Rev.Lett.* 75, 3545 (1995).
- [49] K. Schwarz, C. Ambrosch-Draxl and P. Blaha, charge distribution, and electronic field gradients in $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ *Phys.Rev. B* 42, 2051 (1990).
- [50] B. Winkler, P. Blaha and K. Schwarz, Ab initio calculation of electric-field-gradient tensors of forsterite, *A. Mineralogist* 81, 545 (1996).
- [51] B. Kohler, P. Ruggerone, S. Wilke and M. Scheffler, Frustrated H-induced instability of Mo (110) *Phys.Rev.Lett.* 74, 1387 (1995).
- [52] X.G. Wang, W. Weiss, S. K. Shaikhutdinov, M. Ritter, M. Peterson, F. Wagner, and M. Scheffler, The Hematite ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) (0001) Surface: Evidence for Domains of Distinct Chemistry *Phys.Rev.Lett.* 81, 1038 (1998).

[53] B. Kohler, S. Wilke, M. Scheffler, R. Kouba and C. Ambrosch-Draxl, Force calculation and atomic-structure optimization for the full-potential linearized augmented plane-wave code WIEN Comput. Phys. Commun. 94, 31 (1996).

[54] D. J. Chadi, M. L. Cohen, Spontaneous polarization and piezoelectric constants of III-V nitrides, Physical Review, B 8, 5747 (1973).

Chapitre III

*Application de la DFT à
l'étude des propriétés des
fluorures*

III.1 Introduction

Dans ce chapitre nous présentons les résultats obtenus concernant les propriétés structurales, électroniques et optiques des composés binaires SrF_2 et CdF_2 ainsi que leurs fluorures mixtes $\text{Sr}_x\text{Cd}_{1-x}\text{F}_2$ ($x=0.25, 0.5, 0.75$). Nous nous sommes tout d'abord intéressés à l'optimisation de la structure cristalline, en déterminant les paramètres du réseau pour chaque concentration ($x=0, 0.25, 0.5, 0.75$ et 1) et les grandeurs structurales (paramètre de maille a et module de compressibilité B). Par la suite, nous passerons à l'étude de la structure électronique à travers l'analyse de la densité d'état (DOS) et la détermination des gaps. A la fin du chapitre, nous présenterons les propriétés optiques, telles que la partie réelle et imaginaire de la fonction diélectrique, l'indice de réfraction, l'absorption, l'extinction, la réflectivité et le spectre $L(\omega)$ qui représente la fonction des pertes d'énergie d'électrons (Electron Energy Loss Spectroscopy, EELS).

III.2 Détails de calculs

Dans ce travail, nous avons effectué des calculs de premier principe basés sur le formalisme de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) implémentée dans le code Wien2k [1] en utilisant la méthode des ondes planes augmentées et linéarisées avec un potentiel total (FP-LAPW). Pour le calcul des paramètres structuraux, les potentiels d'échange et de corrélation sont traités dans le cadre de l'approximation du Gradient Généralisé (WC-GGA) paramétrées par Wu-Cohen (2006) [2]. Quant aux propriétés électroniques, les calculs ont été effectués en faisant appel à trois approximations : WC-GGA, (EV-GGA) développée par Engel et Vosko (1993) [3] et l'approximation de Becke Johnson modifiée mBJ (modified Becke Johnson) [4,5].

Afin de rendre les simulations moins pesantes en termes de temps de calcul et de ressources informatiques, des méthodes de convergence sont proposées pour le choix des points k et le nombre d'ondes planes à considérer. Dans le présent travail, la méthode de Monkhorst-Pack est utilisée pour échantillonner les points k dans l'espace réciproque. Dans la méthode FP-LAPW, l'espace est divisé en sphères muffin-tin (MT) qui ne se chevauchent pas et en région interstitielle. À l'intérieur des sphères le nombre quantique orbital de développement est limité à $l_{\text{max}}=10$. Le développement de Fourier de la densité de charge a été limité au vecteur d'onde $G_{\text{max}}=10$ (Ry) $^{1/2}$, où G_{max} représente la norme du plus grand vecteur d'onde utilisé pour le développement en onde plane de la densité de charge. L'énergie de

coupure des ondes planes de la zone interstitielle est fixée à partir d'un test de convergence réalisé auparavant de sorte que $R_{MT} * K_{max} = 8$ (K_{max} est le module du plus grand vecteur K du réseau réciproque et R_{MT} le plus petit rayon des sphères utilisées dans le développement de la densité de charge dans le réseau réciproque). Les rayons de muffin-tin (R_{MT}) sont résumés dans le tableau III.1. L'énergie de séparation entre les états de cœur et les états de valence est choisie égale à -6 Ry. La convergence des cycles auto cohérents (self-consistent) n'est atteinte que lorsque l'énergie totale est stable à 0,1 mRy.

III.3 Propriétés structurales

Les composés MF_2 ($M=Sr, Cd$) cristallisent dans la structure cubique faces centrés (Fluorine) et adoptent le groupe d'espace $Fm\bar{3}m$. Le fluorure mixte $Sr_xCd_{1-x}F_2$ est obtenu par la substitution des atomes Cd par les atomes Sr jusqu'à ce que tous les atomes Cd soient remplacés par les atomes Sr conduisant à une super-cellule de douze atomes. La substitution des atomes Cd par les atomes Sr modifie le réseau cristallin, et par conséquent le groupe d'espace est aussi modifié. Pour $x=0.25$ et $x=0.75$ le fluorure mixte cristallise dans le groupe d'espace $Pm\bar{3}m$ (figure III.1.a et III.3.b), alors que pour $x=0.5$ il adopte la structure tétragonale avec le groupe d'espace $P4/mmm$ (figure III.1.c).

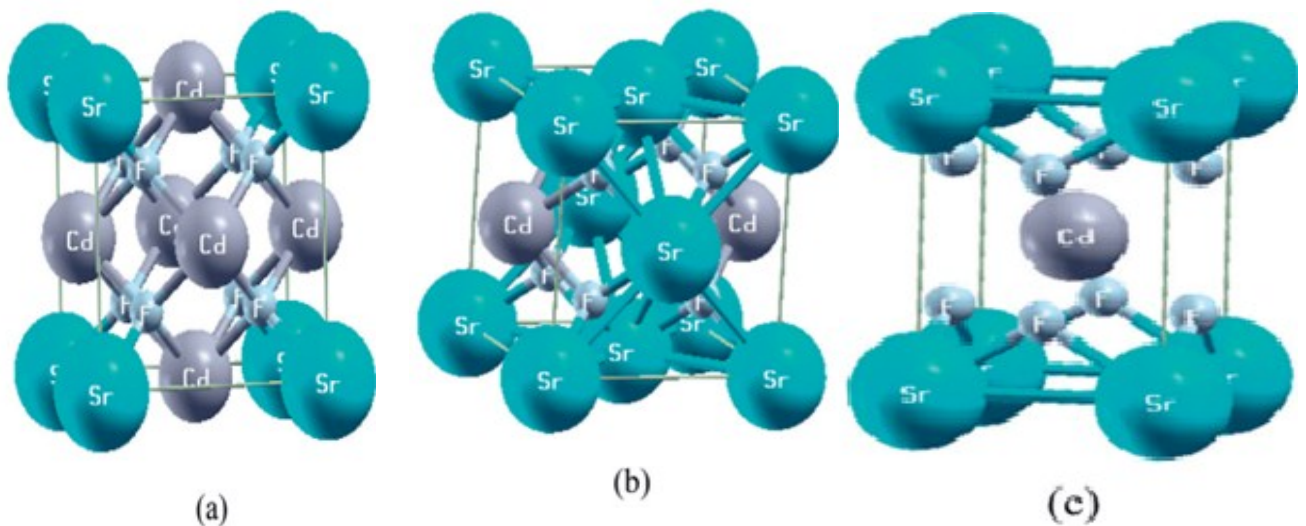


Figure III.1 : Structures adoptées par $Sr_xCd_{1-x}F_2$ (Cubique (a) : $x=0.25$, (b) : $x=0.75$ et tétragonale (c) : $x=0.5$)

La procédure commune utilisée pour déterminer les propriétés structurales au voisinage de l'équilibre consiste à évaluer l'énergie totale du système pour différentes valeurs du volume (V) de la maille primitive (compression et dilatation). Les valeurs $E(V)$ sont ensuite ajustées à une équation d'état semi-empirique. Dans ce travail, l'ajustement a été réalisé en utilisant l'équation de Murnaghan [6] donnée par :

$$E(V) = E_0 + \frac{B}{B'(B'-1)} \left[V \left(\frac{V_0}{V} \right)^{B'} - V_0 \right] + \frac{B}{B'} (V - V_0) \quad (\text{III.1})$$

E_0 et V_0 sont l'énergie et le volume d'équilibre, B et B' sont le module de compressibilité (ou module de rigidité) et sa dérivée par rapport à la pression. B caractérise la résistance du système à une compression hydrostatique et est défini par l'équation :

$$B = -V \frac{dP}{dV} = V \frac{d^2E}{dV^2}$$

Le paramètre du réseau à l'équilibre est donné par le minimum de la courbe $E(V)$. Les courbes donnant la variation de l'énergie totale en fonction du volume dans la structure cubique à faces centrées ($Fm\bar{3}m$) des composés binaires SrF_2 , CdF_2 , cubique simple pour les fluorures mixtes $Sr_xCd_{1-x}F_2$ ($x=0.25, 0.75$) et tétragonale pour $Sr_{0.5}Cd_{0.5}F_2$ selon l'approximation WC-GGA sont présentées dans la figure III.2.

Les constantes du réseau à l'équilibre sont obtenues en optimisant le volume de la cellule unitaire. Pour la structure cubique le seul paramètre à optimiser est le paramètre du réseau « a » déduit du volume de la maille unitaire. Pour la structure tétragonale ($a=b \neq c$), en plus du paramètre « a » le rapport c/a est également optimisé. La première étape consiste à optimiser le volume en gardant le rapport c/a constant. Le volume optimisé pour une maille tétragonale est donné par la relation $V_0^1 = a^2 c$. (On rappelle que le volume s'obtient en utilisant le produit mixte $V = (\vec{a} \times \vec{b}) \cdot \vec{c}$. En posant $c_1/a_1 = k$, V_0^1 s'écrit : $V_0^1 = k a_1^3$ et les nouvelles valeurs de a_1 et c_1 sont donnés par : $a_1 = \left(\frac{V_0^1}{k} \right)^{1/3}$ et $c_1 = k a_1$.

Dans la deuxième étape, on optimise le rapport c_1/a_1 en gardant le volume constant. L'instruction permettant d'optimiser le rapport c/a sur l'interface graphique w2web est : « optimize volume or c/a », on choisit « vary c/a with constant volume ». Le rapport c_1/a_1 est ensuite varié entre -6% et +6% de sa valeur initiale avec un pas de 1% et le signe « # » est supprimé devant « xstart » dans le shell script « optimize job ». Le shell script, basé sur les

fichiers « case.struct et case.initial.struct » crée une série de fichiers structuraux qui diffèrent du fichier original par la valeur c/a .

Les résultats de l'optimisation du rapport c/a , qui est un calcul SCF, sont enregistrés dans le fichier « tmp ». La valeur optimale de c/a correspond à l'énergie minimale après interpolation à une équation du cinquième ordre :

$$E(x) = a_0 + a_1x + a_2x^2 + a_3x^3 + a_4x^4 + a_5x^5 \quad \text{avec } x=c/a.$$

Après cette étape on peut écrire : $V_0^1 = a_2^2 c_2$ **(III.2)**

Le rapport c_2/a_2 est donné par la relation : $\frac{c_2}{a_2} = \frac{c_1}{a_1} \left(1 + \frac{x}{100} \right)$ **(III.3)**

Où la valeur de x correspond au minimum de l'énergie. A partir des équations III.2 et III.3 les paramètres a_2 et c_2 sont calculés. La nouvelle valeur est utilisée pour créer un nouveau fichier « struct » qui sera utilisée pour optimiser le volume. Le volume optimal, le module de compressibilité et sa dérivée sont calculés après une interpolation des résultats obtenus à l'aide de l'équation de Murnaghan.

Le tableau III.1 résume les valeurs des paramètres de maille, des modules de compression des composés étudiés SrF_2 , CdF_2 et $\text{Sr}_x\text{Cd}_{1-x}\text{F}_2$, en utilisant l'approximation WC-GGA. Afin de consolider nos résultats prédictifs, nous avons confirmé nos résultats par comparaison avec d'autres calculs théoriques. Le tableau III.1 montre que les paramètres de maille des composés SrF_2 et CdF_2 sont surestimés de 0.30% et 0.60% respectivement par rapport aux valeurs expérimentales. Notons que ces valeurs sont proches des valeurs théoriques calculées avec d'autres approximations [8-12]. Aucun travail théorique n'a été réalisé sur les fluorures mixtes dopés et non dopés, c'est pourquoi aucune comparaison n'a été effectuée.

La constante du réseau $a(x)$ du fluorure mixte est donnée par la loi de Vegard [7] :

$$a(x) = x.a_{AC} + (1-x)a_{BC}$$

Où : a_{AC} est la constante du réseau du composé AC (SrF_2) et a_{BC} est la constante de réseau du composé BC (CdF_2).

La variation du paramètre cristallin en fonction de la concentration x est montrée sur la figure III.3. On remarque que cette variation est presque linéaire signifiant que les paramètres de maille obéissent à la loi de Vegard. Notons tout de même un faible facteur de désordre (bowing) positif égal à 0.00267Å. L'origine physique de cet écart peut être attribuée au faible écart entre les paramètres cristallins des composés binaires (5.39 Å pour CdF_2 et 5.80 Å pour SrF_2).

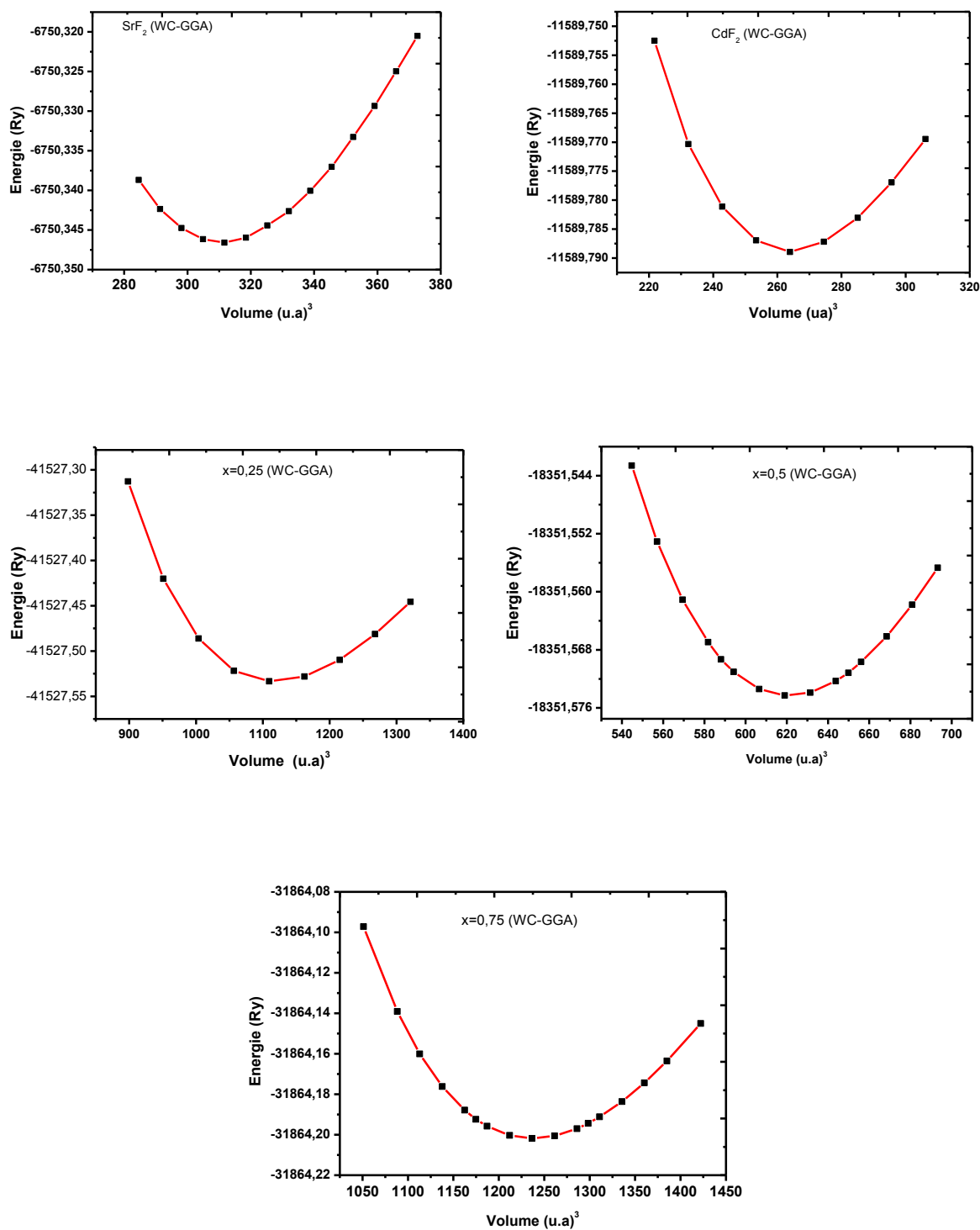


Figure III.2 : Variation de l'énergie totale en fonction du volume des composés $\text{Sr}_x\text{Cd}_{1-x}\text{F}_2$ ($x=1, 0, 0.25, 0.50$ et 0.75)

La variation du module de compressibilité en fonction de la concentration pour le fluorure $\text{Sr}_x\text{Cd}_{1-x}\text{F}_2$ est présentée sur la figure III.4. La comparaison de cette courbe avec celle obtenue par la loi de dépendance linéaire de la concentration (LCD) montre une large déviation entre ces deux courbes avec un facteur important de désordre positif égal à 18.7085 GPa. Ceci peut être expliqué par la grande différence entre les valeurs du module de compressibilité des deux composés binaires (108.994 GPa pour CdF_2 et 74.908 GPa pour SrF_2). La décroissance du module de compressibilité en allant de CdF_2 vers SrF_2 signifie que le composé CdF_2 est plus rigide que le composé SrF_2 .

Tableau III.1 : Paramètres structuraux à l'équilibre : paramètre du réseau (a), module de compressibilité (B) et R_{MT} comparés avec d'autres calculs théoriques et données expérimentales.

Composés	Paramètre	Ce Travail	Résultats exp.	Autres Calculs	R_{MT}
CdF₂	a(Å)	5.391	5.36–5.39	5.30 ^e 5.49 ^f 5.39 ^j	Cd : 2.18
	B(GPa)	108.99	114.604	126.70 ^e 93.80 ^f 108.50 ^j	F : 2.94
Sr_{0.25}Cd_{0.75}F₂	a(Å)	5.492	/	/	Sr : 2.19
	B(GPa)	98.12	/	/	Cd : 2.32 F : 2.06
Sr_{0.5}Cd_{0.5}F₂	a(Å)	4.022	/	/	Sr : 2.17
	c(Å)	5.688	/	/	Cd : 2.3
	B(GPa)	78.76			F : 2.04
Sr_{0.75}Cd_{0.25}F₂	a(Å)	5.681	/	/	Sr : 2.17
	B(GPa)	78.89	/	/	Cd : 2.3 F : 2.04
SrF₂	a(Å)	5.783	5.80	5.887 ^a , 5.85 ^b , 5.64 ^c , 5.79 ^d	Sr : 2.22
	B(GPa)	74.91	69.00	90.35 ^c , 61.60 ^a , 68.80 ^b	F : 2.22

a[8], b[9], c[10], d[11], e[12] LDA, f[12] PBE, j[12] PBEsol

III.4 Propriétés électroniques

La compréhension de la structure électronique d'un matériau nécessite l'étude de la structure de bande électronique et la densité d'états partielle et totale (PDOS et TDOS). Elles

permettent d'analyser et de comprendre la nature des liaisons qui se forment entre les différents éléments de ce matériau.

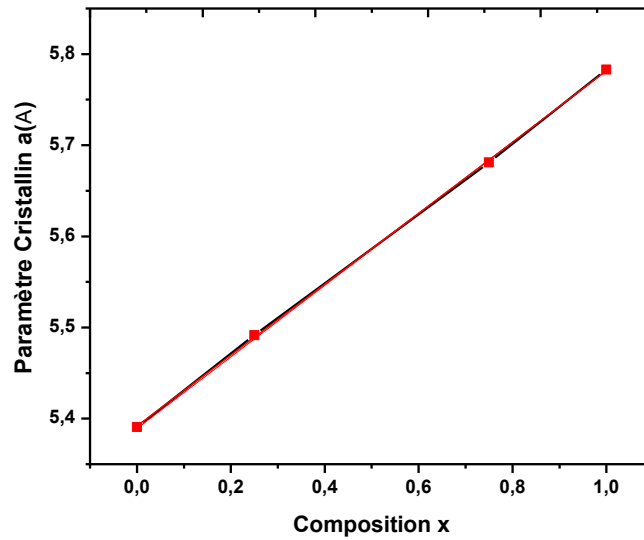


Figure III.3 : Variation du paramètre du réseau en fonction de la concentration.

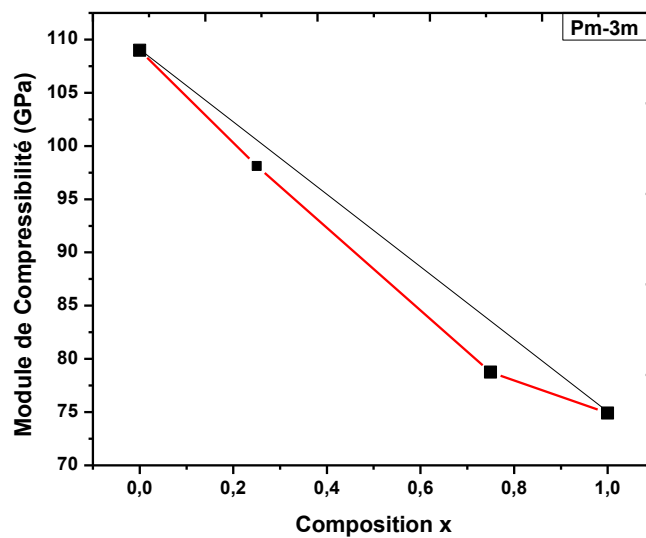


Figure III.4 : Variation du module de compressibilité en fonction de la concentration.

III.4.1 Structure de bande

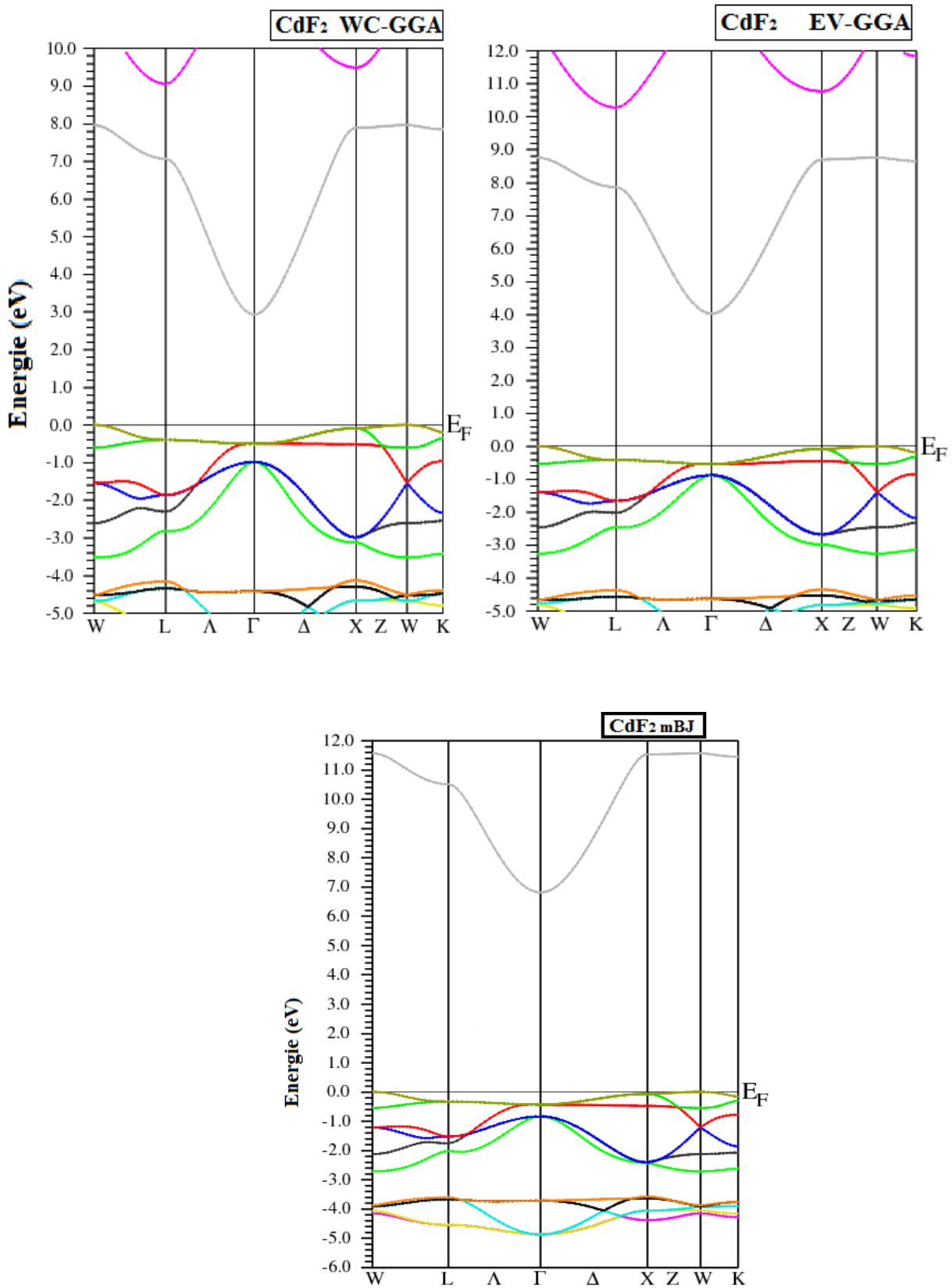
Les structures de bandes ont été calculées suivant les directions de haute symétrie dans la première zone de Brillouin correspondant aux mailles cubiques [SrF_2 , CdF_2 , $\text{Sr}_x\text{Cd}_{1-x}\text{F}_2$ pour ($x=0.25$ et 0.75) et tétragonale ($x=0.5$). Les bandes de valence (BV) et de conduction (BC)

sont composés de paquets de plusieurs bandes issues des différents niveaux atomiques. L'origine des énergies est choisie au maximum de la bande de valence. Afin de comparer les résultats obtenus par l'approximation WC-GGA [13], l'approximation EV-GGA [14] et l'approximation mBJ [15, 16] ont été également utilisées. Cette dernière est connue pour donner des valeurs comparables à l'expérience. Les paramètres du réseau utilisés dans les calculs sont ceux optimisés par le calcul auto-cohérent réalisé précédemment.

Les figures III.5 montrent les structures de bandes des matériaux étudiés. Les composés présentent un large gap énergétique qui est une caractéristique commune de la plupart des fluorures. Pour le composé binaire CdF_2 , le maximum de la bande de valence se situe au point W et le minimum de la bande de conduction se situe au point Γ et par conséquent il possède un gap indirect (W- Γ) de valeur énergétique 2.93 eV (WC-GGA), 4.02 eV (EV-GGA) et 6.61 eV (mBJ). Le tableau III.2 montre que les valeurs du gap de CdF_2 varient d'un auteur à un autre et suivant l'approximation utilisée. En effet, d'après la référence [5], les auteurs trouvent une valeur de 2.80 eV en utilisant la méthode du pseudopotentiel ; la valeur du gap est de 2.94 eV d'après la référence [12] qui utilise une technique basée sur la DFT et la théorie de la perturbation à plusieurs corps. Toutefois on constate un faible accord entre la valeur expérimentale et la valeur calculée avec l'approximation mBJ.

SrF_2 présente également un gap indirect (X- Γ) avec un large gap de valeur 7.0 eV (WC-GGA), 8.84 eV (EV-GGA) et 11.14 eV (mBJ) eV. Les valeurs obtenues avec les approximations GGA sont comparables avec celles de la référence [9] dont la valeur est 6.85 eV. On constate que la mBJ donne une valeur en bon accord avec la valeur expérimentale.

Les fluorures mixtes $\text{Sr}_x\text{Cd}_{1-x}\text{F}_2$ possèdent des gap indirects : (X - Γ) pour $x = 0.25$ et 0.75 , et (M - Γ) pour $x = 0.5$. Pour la concentration $x=0.25$ les valeurs calculées ont pour valeurs : 3.42 eV (WC-GGA), 4.40 eV (EV-GGA) et 6.92 eV (mBJ) ; pour $x=0.50$: 3.63 eV (WC-GGA), 4.53 eV (EV-GGA) et 7.33 eV (mBJ) ; pour $x=0.75$: 4.23 eV (WC-GGA), 5.45 eV (EV-GGA) et 8.28 eV (mBJ). Toutes ces valeurs sont regroupées dans le tableau III.2. À notre connaissance aucun travail n'a été réalisé jusqu'à présent sur les fluorures mixtes pour faire des comparaisons. Cependant on peut déduire des résultats obtenus que les valeurs calculées en utilisant l'approximation mBJ soit les plus proches de la réalité.

Figure III.5.a : Structure de bande du composé CdF₂.

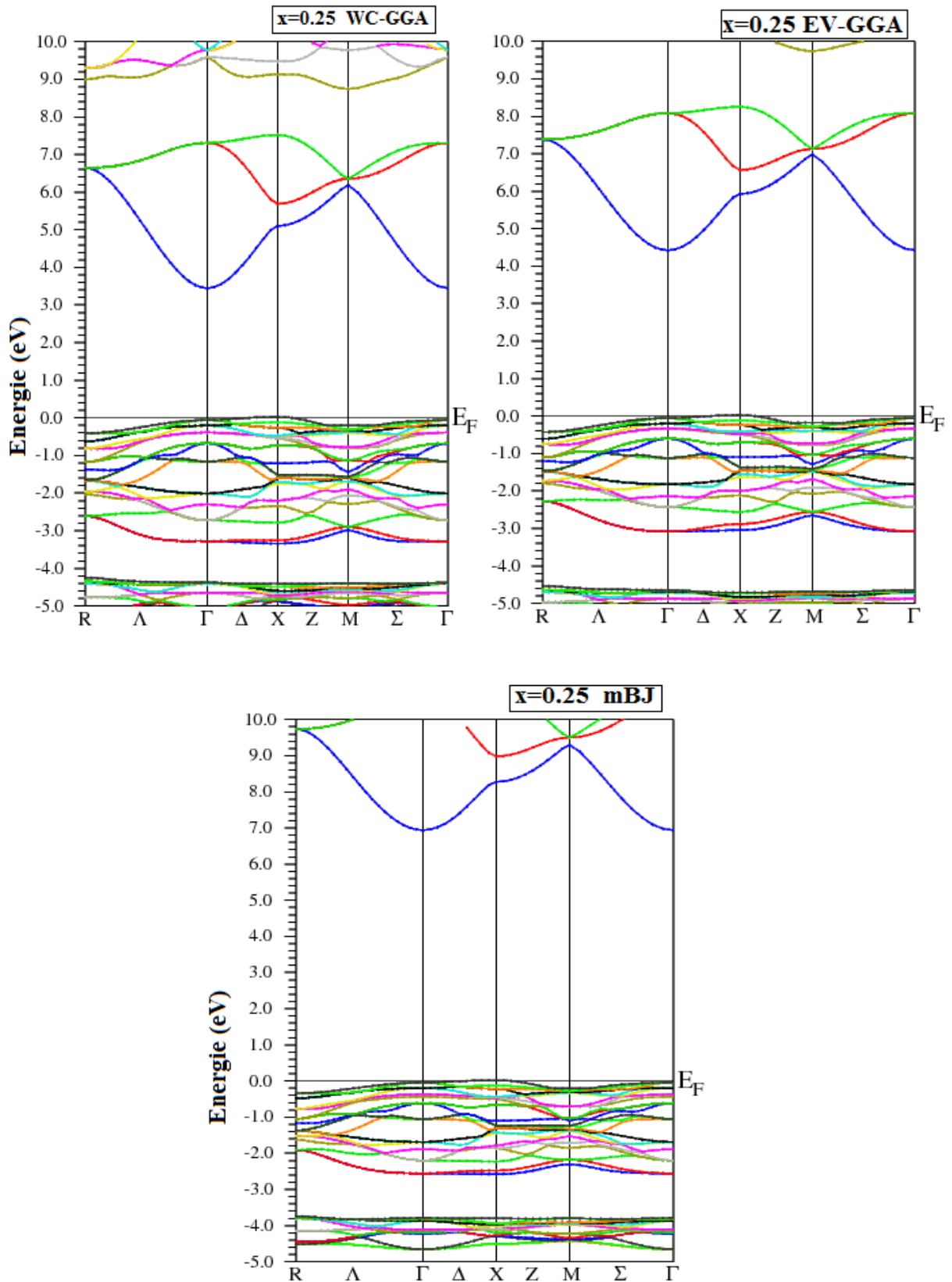


Figure III.5.b : Structure de bande de composé $(x=0.25)\text{Sr}_x\text{Cd}_{1-x}\text{F}_2$.

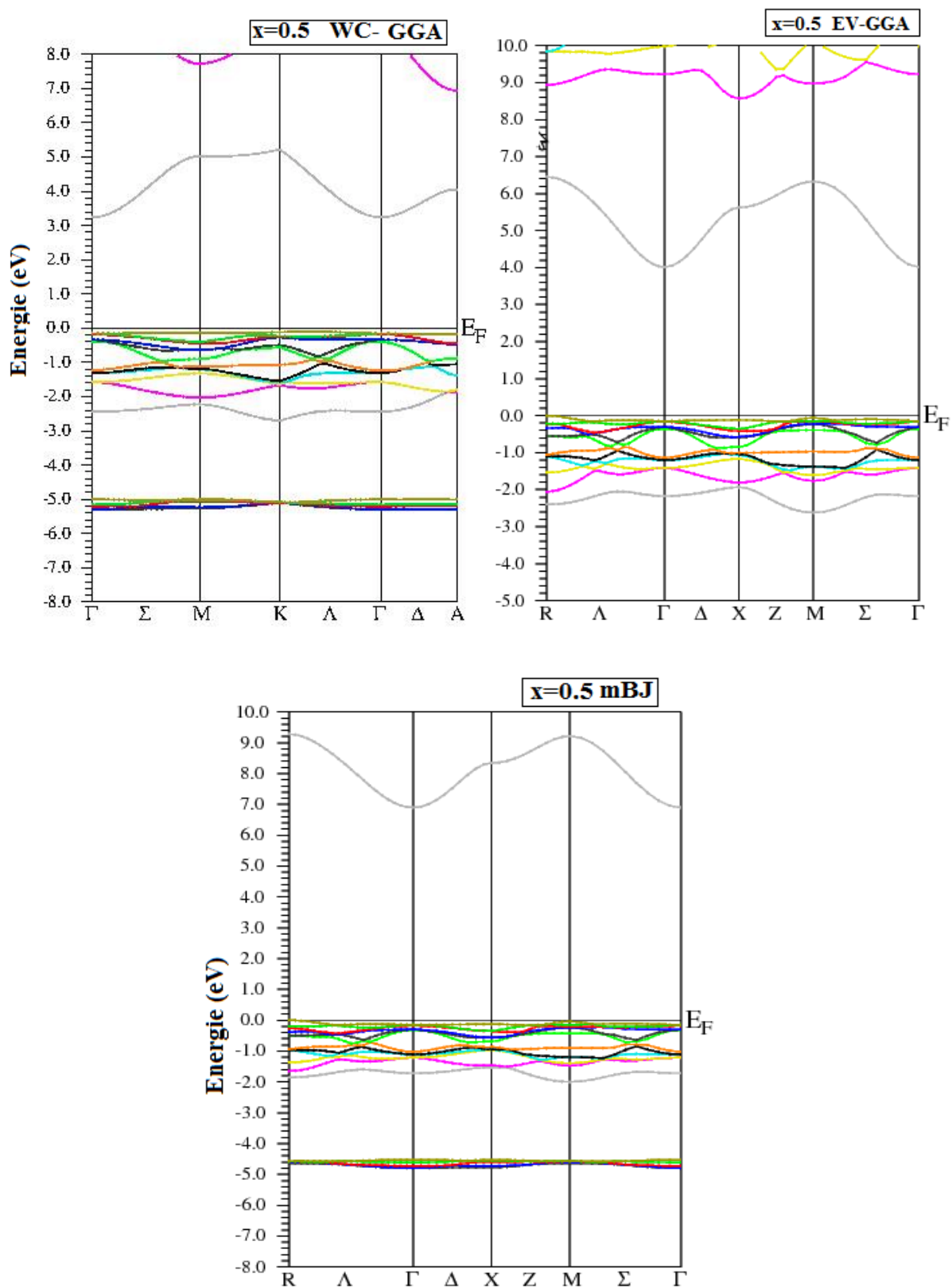


Figure III.5.c : Structure de bande de composé $(x=0.5) \text{Sr}_x \text{Cd}_{1-x} \text{F}_2$.

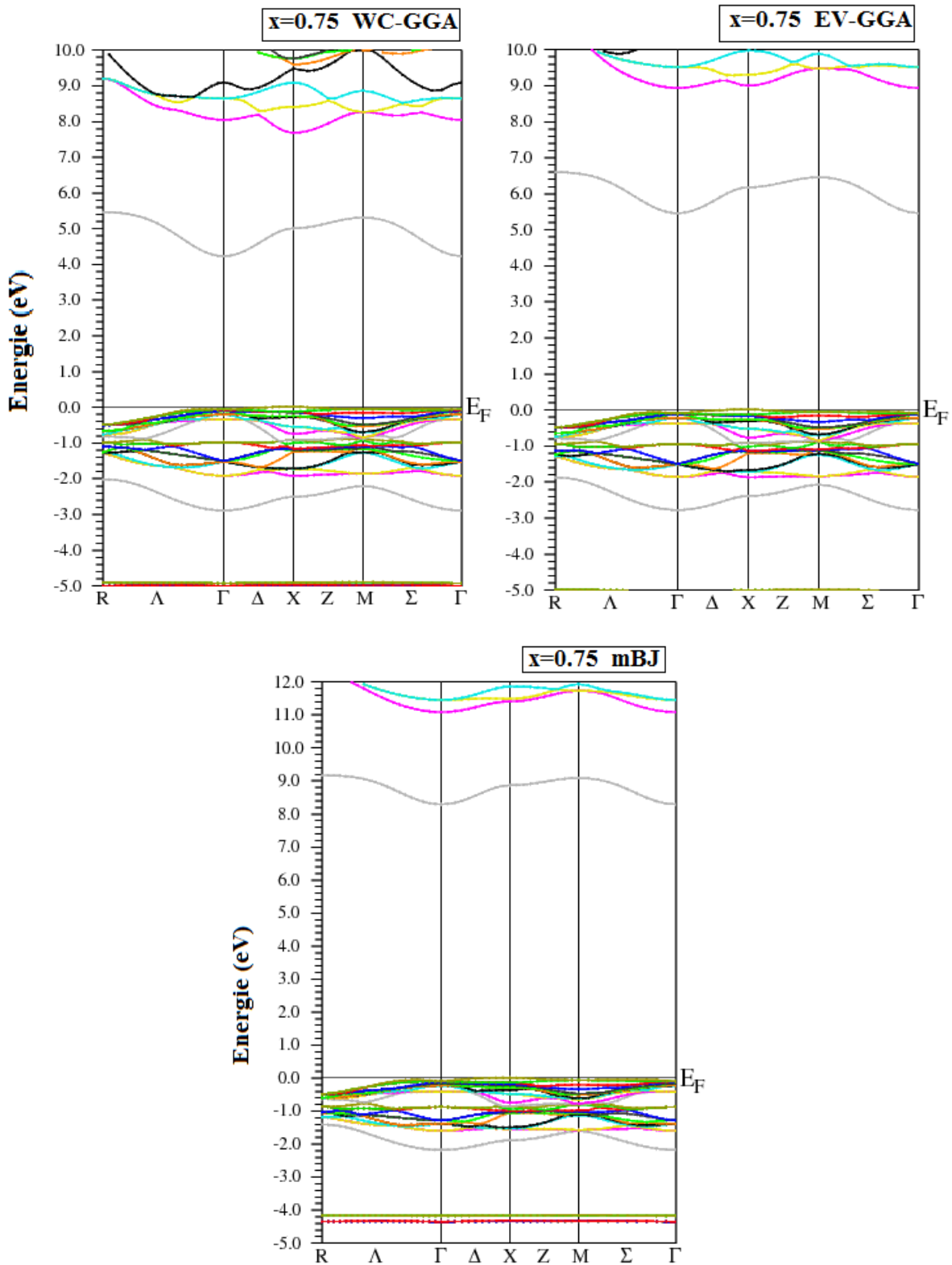


Figure III.5.d : Structure de bande de composé $(x=0.75)\text{Sr}_x\text{Cd}_{1-x}\text{F}_2$.

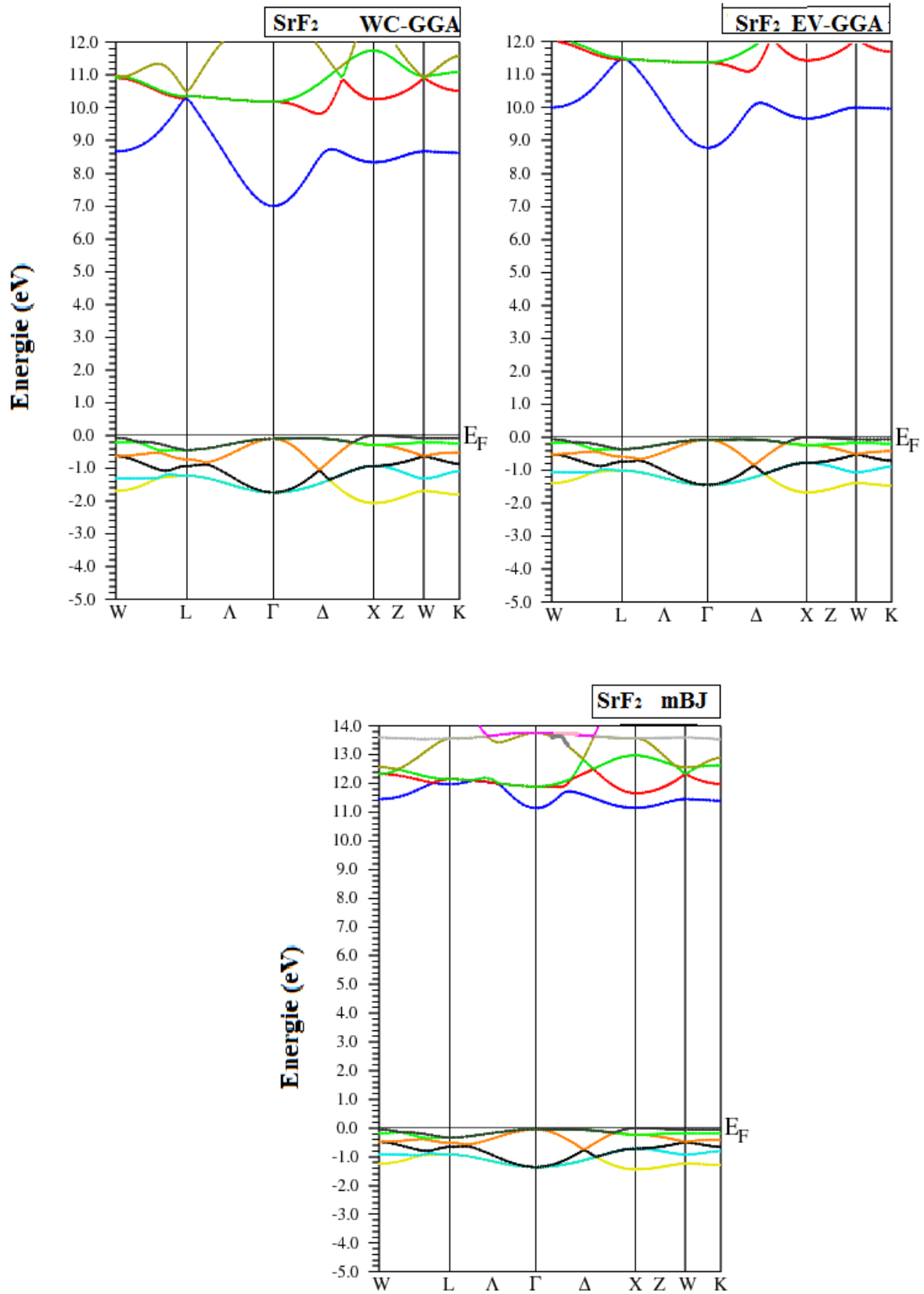
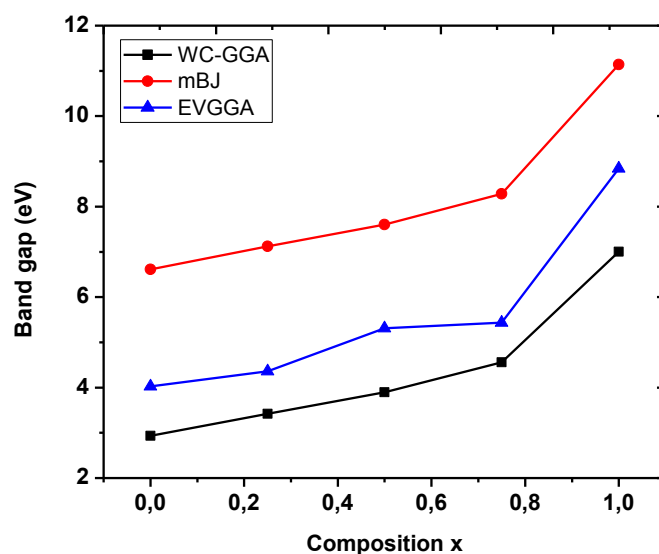
Figure III.5.e : Structure de bande du composé SrF₂.

Tableau III.2 : Gap énergétique de $\text{Sr}_x\text{Cd}_{1-x}\text{F}_2$ à différentes concentrations.

x	WC-GGA	EV-GGA	mBJ	Expérimentale	Autres calculs
0 (CdF_2)	2.93	4.02	6.61	7.80 [17]	2.94 [12] 2.80 [5]
0.25	3.42	4.40	6.92	/	/
0.5	3.63	4.53	7.33	/	/
0.75	4.23	5.45	8.28	/	/
1 (SrF_2)	7.00	8.84	11.14	11.2 [17]	11.2 [9]

**Figure III.6** : Variation des gaps énergétiques des fluorures $\text{Sr}_x\text{Cd}_{1-x}\text{F}_2$ en fonction de la composition x.

Afin de mieux visualiser le comportement des gaps avec la concentration x dans les fluorures $\text{Sr}_x\text{Cd}_{1-x}\text{F}_2$, nous avons tracé la variation du gap énergétique en fonction de la concentration pour les trois approximations WC-GGA, EV-GGA et mBJ. D'après la figure III.6, on observe que les valeurs des gaps obtenues par l'approximation mBJ sont supérieures à celles obtenues en utilisant WC-GGA et EV-GGA. On remarque aussi que les gaps augmentent quand la proportion x de SrF_2 dans CdF_2 augmente, pour les trois approximations.

III.4.2 Densité d'états

La densité d'état électronique DOS (Density Of State) est l'une des propriétés électroniques les plus importantes qui renseigne sur le comportement et le caractère électronique du système. Elle permet aussi de connaître la nature des liaisons chimiques entre les atomes d'un cristal ou d'une molécule. Les densités d'états partielles sont déduites à partir de la densité d'états totale, projetées sur les orbitales atomiques de chaque composé (les états s, p, d).

Dans ce travail, le calcul de la densité d'états apparaît comme un moyen de vérifier la validité des diagrammes de bandes sur toute la zone de Brillouin et pas seulement dans des directions privilégiées. Comme la mBJ a donné des valeurs proches de l'expérience, nous présentons les résultats en se limitant à cette approximation. Les densités d'états totales et partielles projetées, pour toutes les concentrations ($x=0, 0.25, 0.5, 0.75$ et 1) sont illustrées sur la figure III.7.

a. Le composé CdF₂

Une région profonde, comprise entre -6 et -5 eV dominée principalement par la contribution des états d-Cd. Le pic principal des états d-Cd est centré autour -4.36 eV. La seconde région située entre -3.5 et -1.8 eV est due essentiellement aux états p-F, avec une faible contribution des états s-Cd. On constate que le pic des états p-F se trouve à -1.9 eV. La bande de conduction se compose des états s-Cd et p-Cd.

b. Le composé SrF₂

On constate une prédominante contribution des états p-F dans la région comprise entre -1.5 et 0 eV. Le pic de ces états est constitué en réalité de deux pics principaux : le premier est situé à -0.9 eV avec une intensité égale à 14.18 états/eV et le deuxième est centré autour de -0.17 eV avec une intensité de 17.54 états/eV. Concernant les bandes de conduction et qui sont situées en dessus du niveau de Fermi, la composante dominante est l'état d-Sr.

c. Le composé Sr_xCd_{1-x}F₂ ($x=0.25, 0.5$ et 0.75)

Le profil de la densité d'états des composés Sr_xCd_{1-x}F₂ est similaire, néanmoins de légères différences qualitatives peuvent être tirées.

On constate que le pic des états d-Cd est situé autour de -3.64 , -3.16 et -3.14 eV pour les concentrations $x=0.25, 0.5$ et 0.75 respectivement. On observe aussi que l'intensité de ce pic augmente avec la concentration par contre sa largeur diminue.

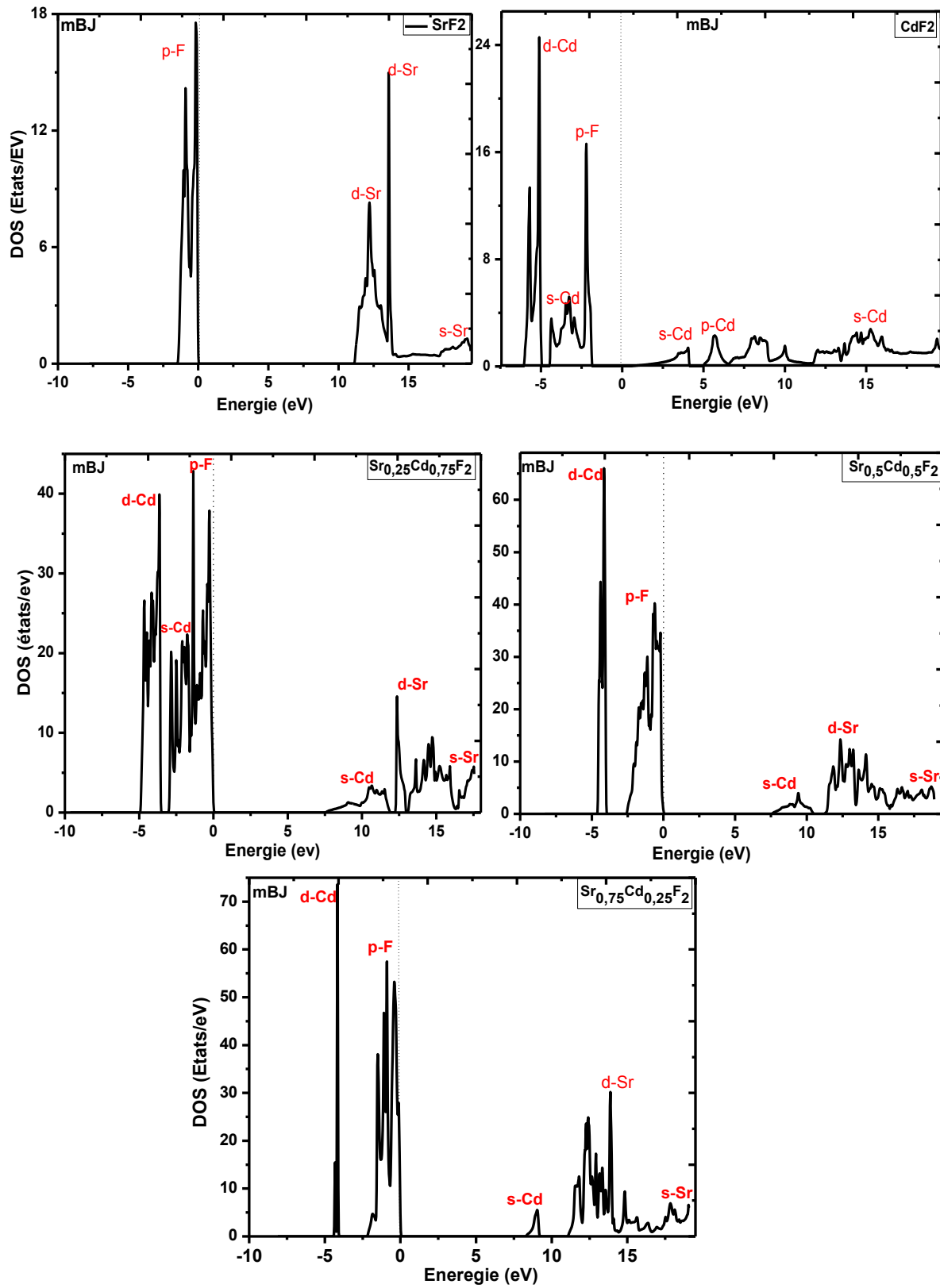


Figure III.7 : Densité d'états totale et partielle (mBJ)

Le pic des états p-F est constitué de deux pics principaux : le premier (le plus intense) est situé à -1.35 eV ($x=0.25$), -0.61 eV ($x=0.50$) et -0.89 eV ($x=0.75$) avec une intensité égale 43, 40 et 57 états/eV. La bande de conduction se compose des états d-Sr avec une faible contribution des états s-Cd et s-Sr.

III.5 Propriétés optiques

Étant donné que l'approximation mBJ donne des gaps proches des valeurs expérimentales, dans la suite du travail nous présentons uniquement les résultats provenant de cette approximation. Nous calculons la constante diélectrique $\epsilon(\omega)$ et les autres grandeurs dérivant de $\epsilon(\omega)$, telles que le l'indice de réfraction, le coefficient d'extinction $k(\omega)$, le coefficient d'absorption $\alpha(\omega)$, la réflectivité $R(\omega)$ et le spectre de la fonction des pertes d'énergie d'électron $L(\omega)$ (Electron Energy Loss : ELLS).

III.5.1 Détail des calculs (Wien2k)

Le calcul des propriétés optiques nécessite un maillage le plus fin possible de la zone de Brillouin afin de tenir compte des faibles transitions. Après un calcul auto-cohérent de la structure électronique (Self Consistent Field, SCF), le calcul des valeurs propres E_i et des vecteurs propres ψ_{ik} est réalisé sur quelques centaines, voire milliers de points k. La figure 9 montre les différentes étapes suivies lors du calcul des propriétés optiques, en indiquant les formules utilisées pour chaque étape.

La routine « optic » : pour chaque point k et pour chaque combinaison bande vide-bande occupée, cette routine calcul les composantes de la matrice du moment dipolaire $\langle \psi_{jk} | e_n \cdot \rho | \psi_{ik} \rangle$.

Joint : calcule la partie imaginaire de la constante diélectrique $\epsilon_2(\omega)$.

Kram : calcule $\epsilon_1(\omega)$ en utilisant la formule de Kramers-Kronig.

III.5.2 Partie réelle de la fonction diélectrique $\epsilon_1(\omega)$

III.5.2.a $\text{Sr}_x\text{Cd}_{1-x}\text{F}_2$ pour ($x=0, 0.25, 0.75$ et 1)

Les Figures III.9 illustre la variation de $\epsilon_1(\omega)$ en fonction de l'énergie du photon incident ($h\nu$) pour $x=0, 0.25, 0.5, 0.75$, et 1 entre 0 et 40 eV en utilisant l'approximation mBJ.

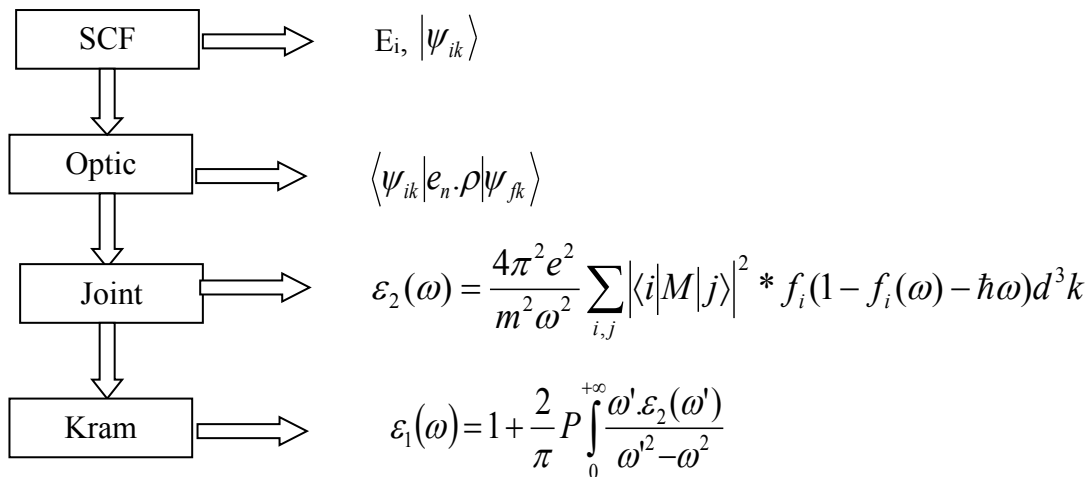


Figure III.8 : Schéma des différentes étapes du calcul de la constante diélectrique complexe avec le logiciel Wien2k.

D'après la figure III.9.a, on remarque que $\epsilon_1(\omega)$ présente la même allure pour les concentrations $x=0.75$ et 1 (SrF₂). Pour les concentrations $x=0$ (CdF₂) et $x=0.25$, la même allure de $\epsilon_1(\omega)$ n'est respectée que sur l'intervalle $[0 - 14.5]$ eV. Pour toutes les concentrations, $\epsilon_1(\omega)$ augmente à partir de la valeur $\epsilon_1(0)$ pour atteindre un premier maximum, généré par des transitions électroniques de la bande de valence vers la bande de conduction, situé autour de 10.31 eV ($x=0.75$ et 1) et 13.56 eV ($x=0$ et 0.25). Après ce pic, une diminution est observée et $\epsilon_1(\omega)$ s'annule dans l'intervalle $[14.31 - 15.40]$ eV pour $x=1$ uniquement puis augmente de nouveau et atteint un deuxième maximum localisé autour de 23.40 eV pour $x=0.75$ et 1, 23.75 eV pour $x=0$ et 0.25. $\epsilon_1(\omega)$ s'annule une deuxième fois dans les deux intervalles $[24.62 - 25.58]$ eV pour $x=1$ et $[25.91 - 28.67]$ eV pour $x=0.75$ et 1. On rappelle que les ondes électromagnétiques ne peuvent pas se propager dans les régions spectrales où $\epsilon_1(\omega)$ est négative. On remarque que $\epsilon_1(\omega)$ est toujours positive pour $x=0$ et la partie négative pour $x=0.25$ est très faible. Pour les concentrations $x=0.25, 0.75$ et 1, $\epsilon_1(\omega)$ est négative dans l'intervalle $[25.75 - 28.45]$ eV. On remarque que dans la partie négative, les profondeurs deviennent différentes tout en suivant une gradation $\epsilon_1(x=1) > \epsilon_1(x=0.75) > \epsilon_1(x=0.25)$ (en valeur absolue). Un tel résultat doit être en accord avec les maxima des courbes de l'énergie perdue $L(\omega)$ et on doit avoir $L(\omega)_{\max}(x=1) > L(\omega)_{\max}(x=0.75) > L(\omega)_{\max}(x=0.25)$. Il est aussi important de noter que dans ce domaine la réflectivité doit avoir une valeur maximale.

III.5.2.b $\text{Sr}_x\text{Cd}_{1-x}\text{F}_2$ ($x=0.5$)

On a vu précédemment que pour la concentration $x=0.5$, le fluorure mixte adopte la structure tétragonale ($P4/mmm$), c'est pourquoi nous présentons les courbes $\epsilon_1(\omega)$ dans une figure séparée, pour montrer l'effet de l'anisotropie (figure III.9.b). Dans ce cas la constante diélectrique possède deux composantes :

La première notée $\epsilon_{1xx}(\omega) = \epsilon_{1yy}(\omega)$ (ou ϵ_{\perp}) est obtenue quand le champ électrique est appliqué perpendiculairement à l'axe cristallographique \vec{c} . La deuxième notée $\epsilon_{1zz}(\omega)$ ou $\epsilon_{\parallel}(\omega)$ est obtenue quand le champ électrique est appliqué parallèlement à l'axe cristallographique \vec{c} . L'allure générale des courbes ne diffère pas des autres concentrations. Le premier pic pour les deux composantes se trouve en 8.29 eV, le second en 13.40 eV et le troisième se situe à 23.44 eV. $\epsilon_1(\omega)$ s'annule et devient négative dans l'intervalle [26 -27.86] eV, avec des profondeurs presque similaires. On remarque aussi qu'il existe des différences dans l'allure des courbes $\epsilon_{1xx}(\omega)$ et $\epsilon_{1zz}(\omega)$ dans certaines régions spectrales. En effet, d'après la figure de $\Delta\epsilon_1 = \epsilon_{1xx} - \epsilon_{1zz}$ en fonction de l'énergie, on constate que $\text{Sr}_{0.5}\text{Cd}_{0.5}\text{F}_2$ est anisotrope dans l'intervalle [8 – 31] eV (figure III.9.c).

Les valeurs statiques de la fonction diélectrique sont reportées dans le tableau III.3 pour toutes les concentrations. On remarque que pour CdF_2 ($x=0$) $\epsilon_1(0)=1.82$ et pour SrF_2 ($x=1$) $\epsilon_1(0)=1.73$. Pour les autres concentrations $\epsilon_1(0)$ augmente avec x .

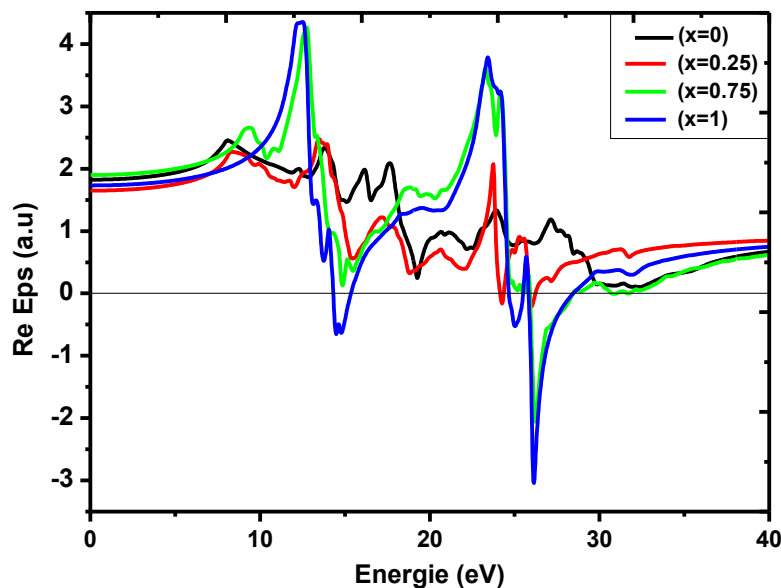


Figure III.9.a : Variation de la partie réelle de la fonction diélectrique en fonction de l'énergie pour $x=0, 0.25, 0.75$ et 1 (mBJ).

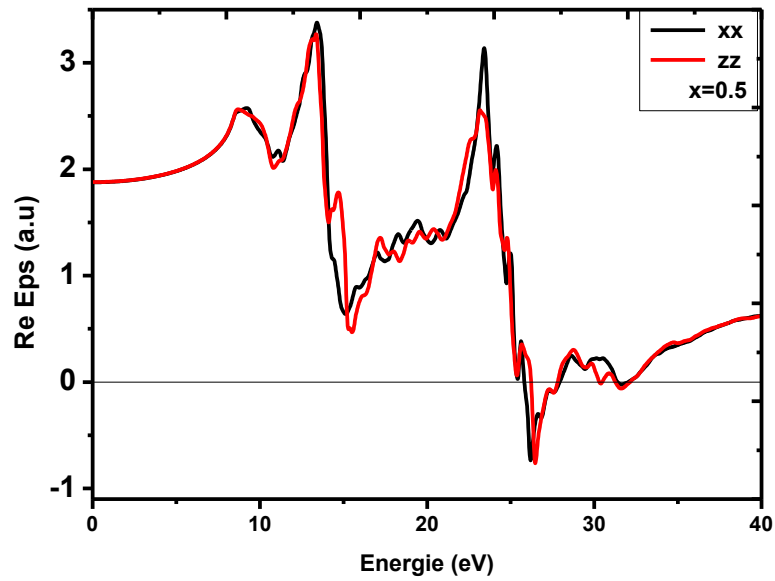


Figure III.9.b : Variation de la partie réelle de la fonction diélectrique en fonction de l'énergie pour $x=0.5$ (mBJ)

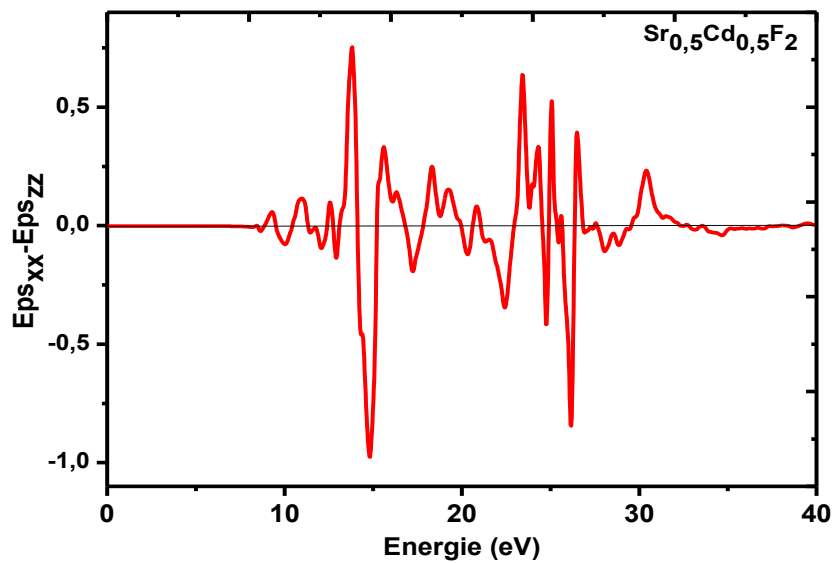


Figure III.9.c : Variation de l'anisotropie en fonction de l'énergie pour $x=0.5$ (mBJ)

III.5.3 Absorption

III.5.3.a Sr_xCd_{1-x}F₂ ($x=0, 0.25, 0.75$ et 1)

Le spectre d'absorption $\alpha(\omega)$ est représenté sur la figure III.10.a pour les concentrations ($x=0.25, 0.75$ et 1) pour une radiation allant jusqu'à 40 eV. Nous pouvons tout d'abord noter

que les courbes ont la même allure pour toutes les concentrations. Le spectre d'absorption $\alpha(\omega)$ montre quatre bandes, la première est centrée autour de 14.43 eV, la deuxième est située autour de 19.11 eV et la troisième bande, qui contient le pic le plus intense, est localisée à 26.17 eV et enfin la dernière est positionnée à 29.60 eV. Pour chaque bande, l'intensité maximale du pic est liée à la concentration $x=1, 0, 1,$ et 0 respectivement. Il est intéressant de noter que le pic principal situé à 26.17 eV augmente avec la concentration x ; tandis que pour le pic localisé à 19.11 eV la situation est complètement inversée et quand l'énergie est supérieure à 29 eV, la variation est aléatoire. Il est également important de noter qu'à partir de la figure III.10.a, les valeurs des seuils des spectres d'absorption sont 7.27, 7.47, 8.69 et 10.60 eV pour $x=0, 0.25, 0.75$ et 1 respectivement. Ces valeurs sont en accord raisonnable avec les valeurs des gaps énergétiques trouvées précédemment (tableau III.2).

III.5.2.b $\text{Sr}_x\text{Cd}_{1-x}\text{F}_2$ ($x=0.5$)

Les spectres d'absorption ont la même allure que les autres concentrations. Toutefois on signale une différence dans les régions spectrales [13 -17] eV et [27 – 32] eV. La valeur du seuil du spectre d'absorption est 8.01 eV ; cette valeur est proche de la valeur du gap énergétique (tableau III.3).

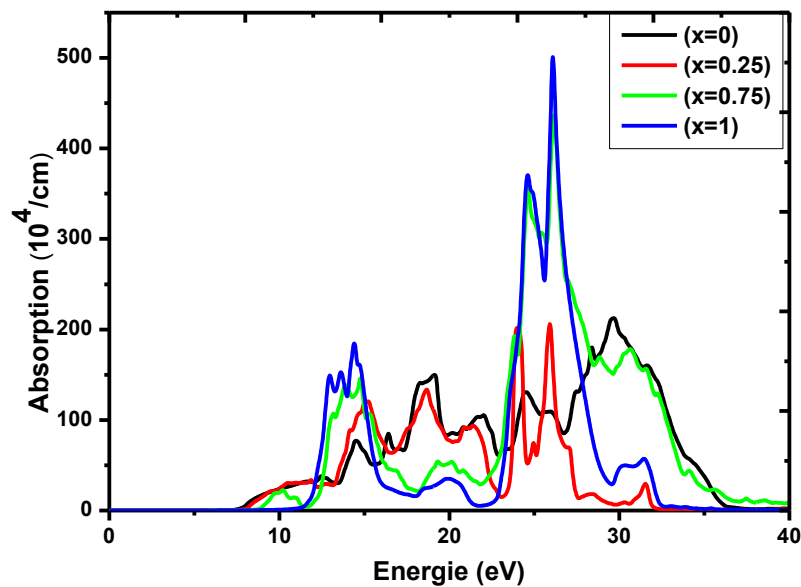


Figure III.10.a Variation du coefficient d'absorption en fonction de l'énergie pour $x=0, 0.25, 0.75$ et 1 (mBJ)

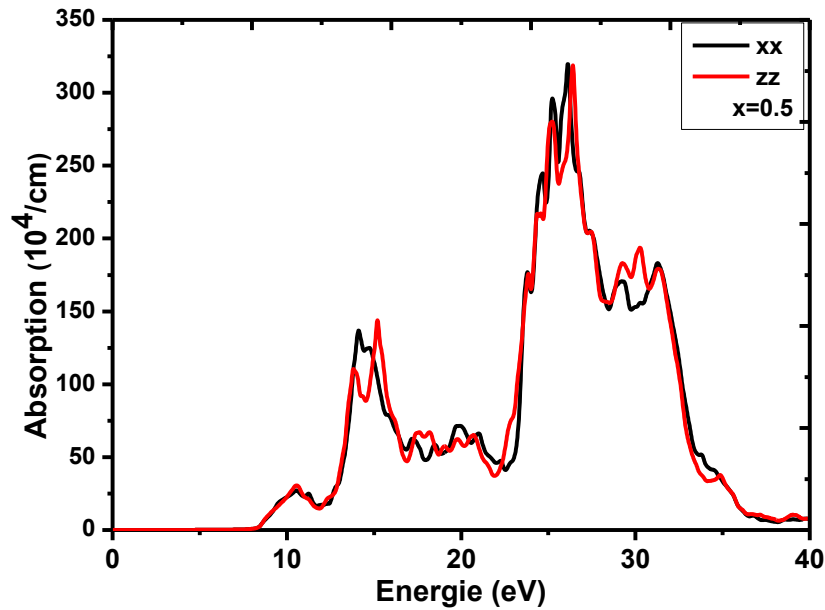


Figure III.10.b Variation du coefficient d'absorption en fonction de l'énergie pour $x=0.5$ (mBJ)

III.5.4 Indice de réfraction

La variation de l'indice de réfraction en fonction de l'énergie pour les quatre composés est représentée sur les figures III.11 dans le domaine spectral [0–40] eV.

III.5.4.a $\text{Sr}_x\text{Cd}_{1-x}\text{F}_2$ ($x=0, 0.25, 0.75$ et 1)

La figure III.11.a montre que pour $x=0$ et 0.75 les courbes $n(\omega)$ sont quasi identiques. Pour $x=0$ et 0.25 les courbes présentent des similitudes dans le domaine spectral [0–14.5] eV et un comportement aléatoire au-delà de 15 eV. Les pics principaux, qui sont liés aux transitions des électrons de la bande de valence vers la bande de conduction sont situés autour de 12.60 et 24.20 eV. D'après les courbes de $n(\omega)$ on remarque que l'indice de réfraction subit une forte variation pour les énergies qui correspondent aux valeurs maximales de l'absorption qui sont situées à 14.43 eV et 26.17 eV.

L'indice de réfraction dépend de la concentration x et du domaine spectral étudié comme le montre la figure III.11.a En effet, on remarque que l'indice à fréquence nulle $n(0)$ suit la gradation suivante : $n(0,x=0.25) < n(0, x=0.5) < n(0,x=1) < n(0,x=0.75)$. Autour des maxima situés à 12.60 et 24.20 eV on note l'ordre suivant : $n(x=0.25) < n(x=0) < n(x=0.75) < n(x=1)$ et $n(x=1) < n(x=0.75) < n(x=0.25) < n(x=0)$ respectivement.

La comparaison de $n(\omega)$ avec $\varepsilon_1(\omega)$ montre qu'il y a une similitude entre les courbes. Ceci peut être attribué au caractère isolant des matériaux [19].

III.5.2.b $\text{Sr}_x\text{Cd}_{1-x}\text{F}_2$ ($x=0.5$)

La figure III.11.b montre que $\text{Sr}_{0.5}\text{Cd}_{0.5}\text{F}_2$ présente un indice de réfraction isotrope pour les énergies inférieures à 8.48 eV et supérieures à 35.41 eV. La biréfringence qui est définie par $\Delta n = n_{xx} - n_{zz}$ augmente et atteint un premier pic situé à 13.89 eV (intensité est égale à 0.23 u.a) suivi d'une diminution puis s'annule et devient négative quand l'énergie est égale à 15.03 eV (intensité est égale à -0.314 u.a) (figure III.11.c). Δn augmente de nouveau et présente des maxima et des minima. Quand l'énergie atteint la valeur 35.41 eV, le matériau devient de nouveau isotrope. Les pics principaux sont situés autour de 12.60 et 23.40 eV.

Les valeurs statiques de l'indice de réfraction $n(0)$ sont reportées dans le Tableau III.3.

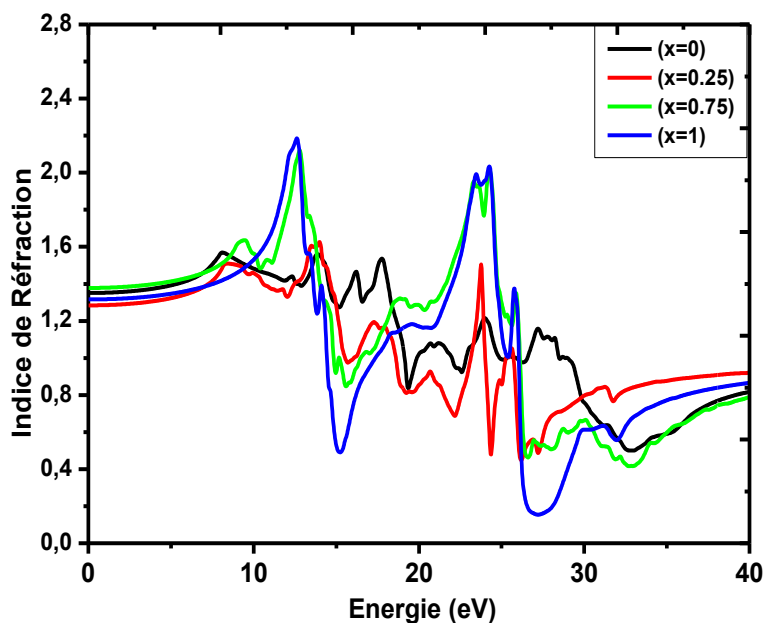


Figure III.11.a Variation de l'indice de réfraction en fonction de l'énergie pour $x=0, 0.25, 0.75$ et 1 (mBJ)

Tableau III.3 : La fonction diélectrique statique $\epsilon_1(0)$ et l'indice de réfraction statique $n(0)$ calculés pour les composés $\text{Sr}_x\text{Cd}_{1-x}\text{F}_2$

/	$\epsilon_1(0)$	$n(0)$
Composés	mBJ	mBJ
CdF₂	1.82	1.35
Sr_{0.25}Cd_{0.75}F₂	1.65	1.28
Sr_{0.5}Cd_{0.5}F₂	1.88	1.37
Sr_{0.75}Cd_{0.25}F₂	1.90	1.38
SrF₂	1.73	1.31

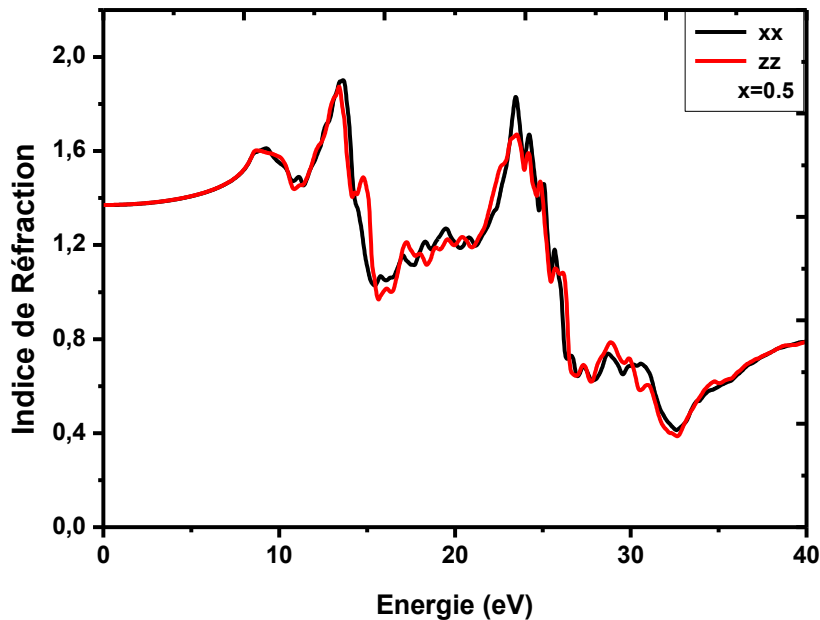


Figure III.11.b : Variation de l'indice de réfraction en fonction de l'énergie pour $x=0.5$ (mBJ)

III.5.4 Coefficient d'Extinction

Les figures III.12 et III.13 montrent que la partie imaginaire de la fonction diélectrique $\epsilon_2(\omega)$ et le coefficient d'extinction $K(\omega)$ adoptent le même comportement que le coefficient d'absorption $\alpha(\omega)$.

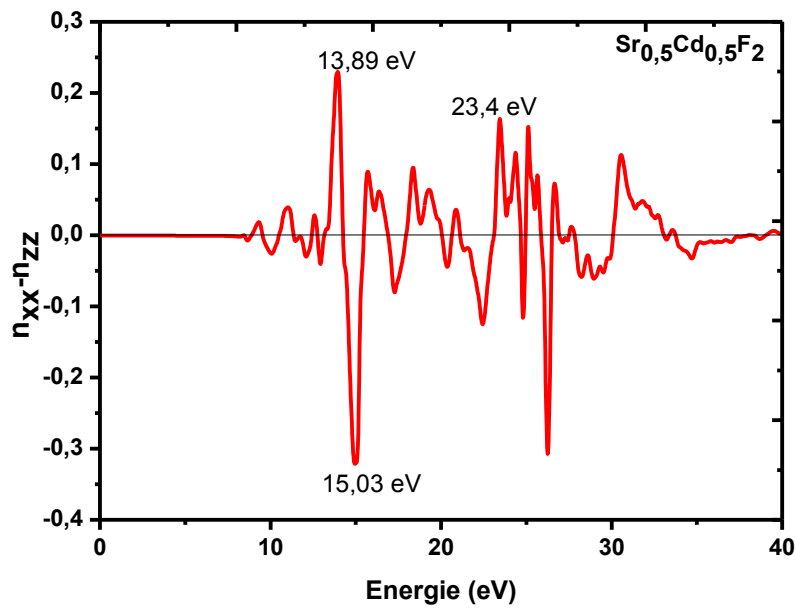


Figure III.11.c : Variation de la biréfringence en fonction de l'énergie pour $x=0.5$ (mBJ)

On rappelle que l'absorption est principalement liée à l'indice d'extinction k par la relation $\alpha = \frac{4\pi}{\lambda} k$. Quant à $\varepsilon_2(\omega)$ elle rend compte des pertes liées au déphasage et par conséquent de l'atténuation de la réponse du système lorsque la fréquence de l'excitation devient importante.

Il est possible de relier les parties réelle et imaginaire entre elles selon les formules :

$$\varepsilon_1 = n^2 - k^2 \quad (\text{III.4})$$

$$\varepsilon_2 = 2nk \quad (\text{III.5})$$

A partir des figures III.12 et III.13 et des relations III.4 et III.5 on peut faire les conclusions suivantes :

Dans le domaine spectral $[0 - 6.60]$ eV, pour les concentrations $x=0, 0.25, 0.5$ et 0.75 et dans l'intervalle $[0 - 9.75]$ eV pour $x=1$ (SrF_2), le coefficient d'extinction est nul. D'après les relations III.4 et III.5 on trouve que $\varepsilon_1 = n^2$ ($n \neq 0$) est réelle et positive et ε_2 est nulle. Ces résultats sont en parfait accord avec les courbes présentées. Dans la région spectrale $[6.60 - 37]$ eV pour les concentrations $(0, 0.25, 0.5$ et $0.75)$ et dans l'intervalle $[9.75 - 37]$ eV pour $x=1$, le coefficient d'extinction présente des valeurs non nulles. On remarque que pour une énergie du photon incident égale à environ 26 eV, l'indice de réfraction atteint une valeur

minimale (0.15) alors que le coefficient d'extinction atteint sa valeur maximale (1.89 u.a). Dans l'intervalle [26 – 28] eV, on peut considérer que $n \ll k$ et d'après la relation (III.4), $\varepsilon_1 = -k^2$ devient négative. Ce résultat est confirmé par la courbe donnant $\varepsilon_1(\omega)$ en fonction de l'énergie (figure III.9). Les minima des parties négatives de $\varepsilon_1(\omega)$ correspondent aux valeurs maximales de k . Les matériaux étudiés peuvent être considérés comme des milieux fortement absorbant autour de cette longueur d'onde (≈ 26 eV). Un tel résultat est également confirmé par la courbe de l'absorption en fonction de l'énergie dans laquelle le pic principal est localisé autour de cette valeur.

Pour le composé CdF_2 ($x=0$) on remarque que ε_1 reste positive dans la région spectrale [0 – 40] eV. Ce résultat prouve que l'indice de réfraction est plus grand que le coefficient d'extinction dans l'intervalle étudié.

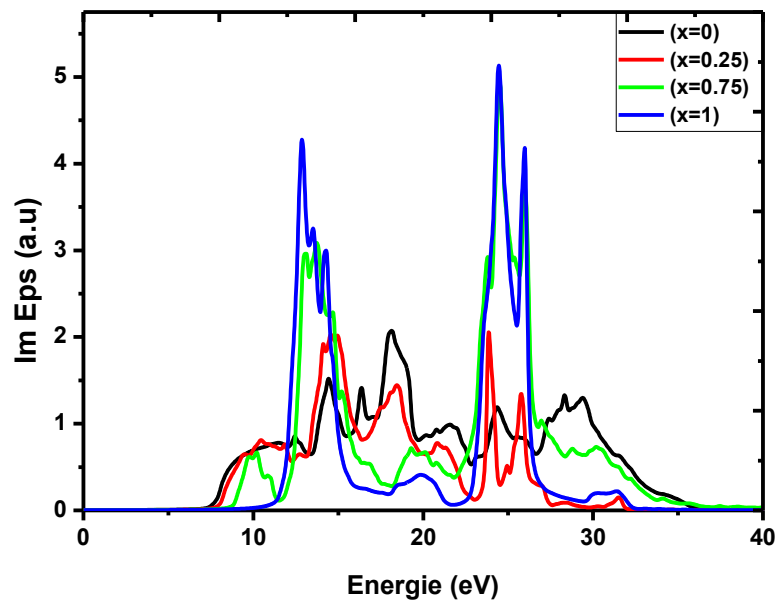


Figure III.12.a : Variation de la partie imaginaire de la fonction diélectrique en fonction de l'énergie pour $x=0, 0.25, 0.75$ et 1 (mBJ).

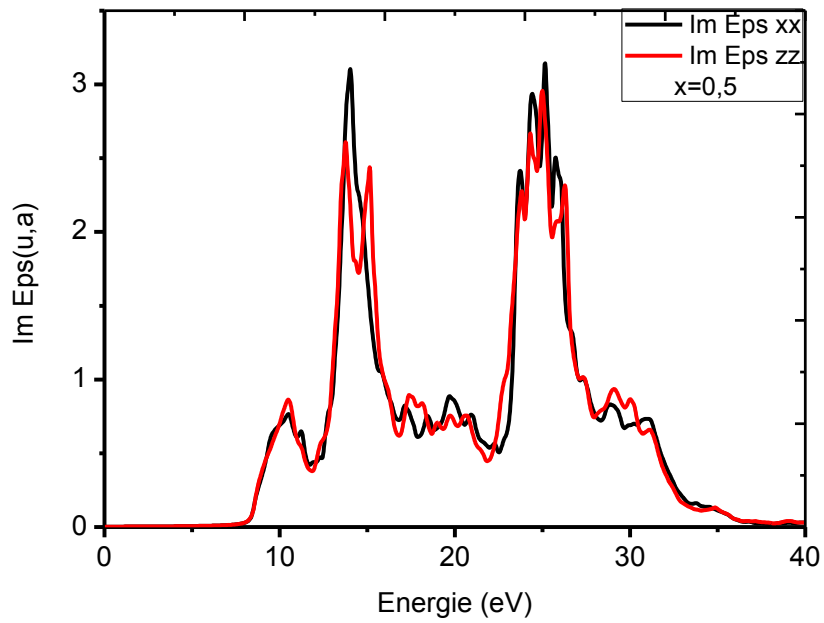


Figure III.12.b : Variation de la partie imaginaire de la fonction diélectrique en fonction de l'énergie pour $x=0.5$ (mBJ).

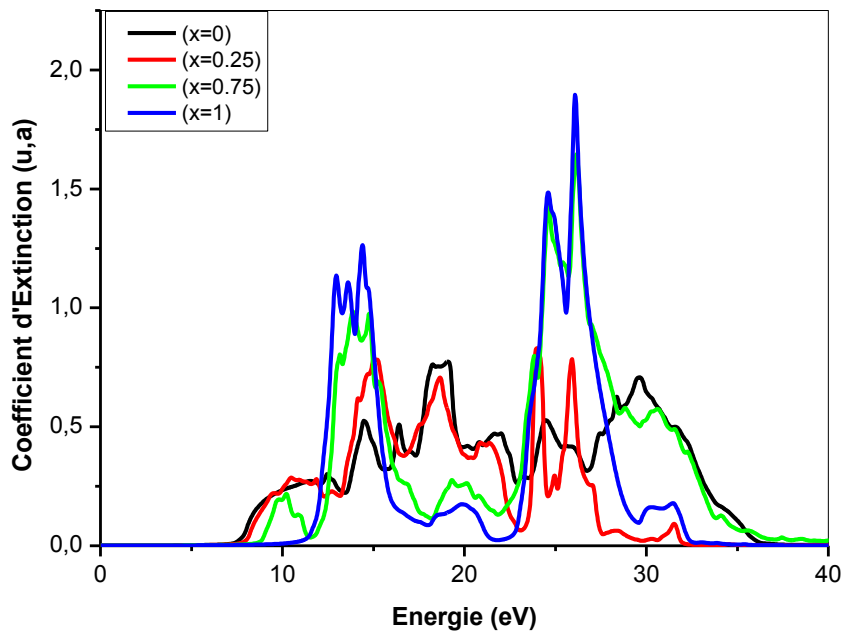


Figure III.13.a : Variation de coefficient d'extinction en fonction de l'énergie pour $x=0, 0.25, 0.75$ et 1 (mBJ).

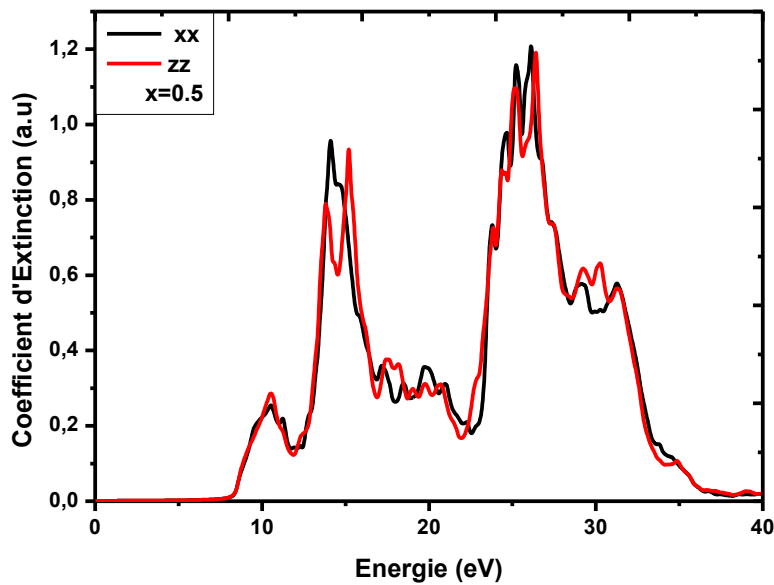


Figure III.13.b : Variation de coefficient d'extinction en fonction de l'énergie pour $x=0.5$ (mBJ).

III.5.5 Réflectivité

III.5.5.a $\text{Sr}_x\text{Cd}_{1-x}\text{F}_2$ ($x=0, 0.25, 0.75$ et 1)

Le coefficient de réflexion est un facteur important dans de nombreux domaines tels que l'optique, les radars, les télécommunications, la médecine et la géophysique etc.... L'évolution de la réflectivité des composés étudiés est représentée sur la figure III.14.a. D'après les spectres on remarque que l'allure des courbes est quasi identique pour ($x=0.75$ et 1). Une similarité est observée également pour $x=0$ et 0.25 quand l'énergie du photon incident est inférieure à 29.7 eV. L'intensité du pic maximal positionné autour de 26.56 eV (72%) augmente avec l'augmentation de la concentration x . Nous avons observé également, dans le spectre d'absorption, un pic principal localisé à la même énergie des photons.

Il est important de noter que les composés $\text{Sr}_x\text{Cd}_{1-x}\text{F}_2$ sont transparents dans l'infrarouge, visible et ultraviolet (domaine visible s'étend de $1.7 - 3.5$ eV). En effet d'après les figures III.10 et III.14 et pour des énergies inférieures à 5 eV, on remarque que l'absorption et la réflexion sont quasi nulles. Comme il a été mentionné auparavant, la réflectivité est maximale dans le domaine où $\epsilon_1(\omega)$ est négative et par conséquent une partie des ondes électromagnétiques est réfléchi.

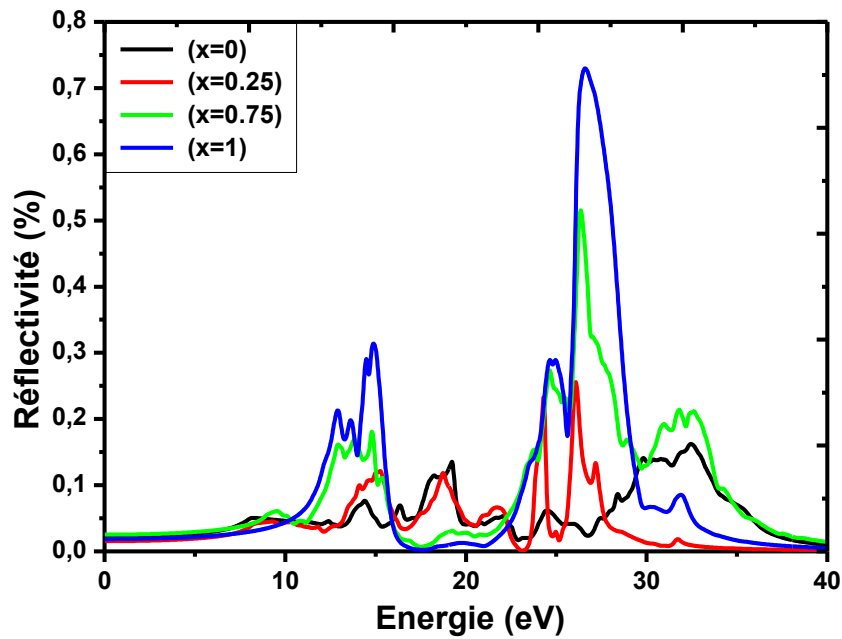


Figure III.14.a : Variation de la réflectivité en fonction de l'énergie pour $x=0, 0.25, 0.5, 0.75$ et 1 (mBJ)

III.5.5.b $\text{Sr}_x\text{Cd}_{1-x}\text{F}_2$ ($x=0.5$)

Le même comportement est observé dans la courbe de la réflectivité que pour les autres concentrations.

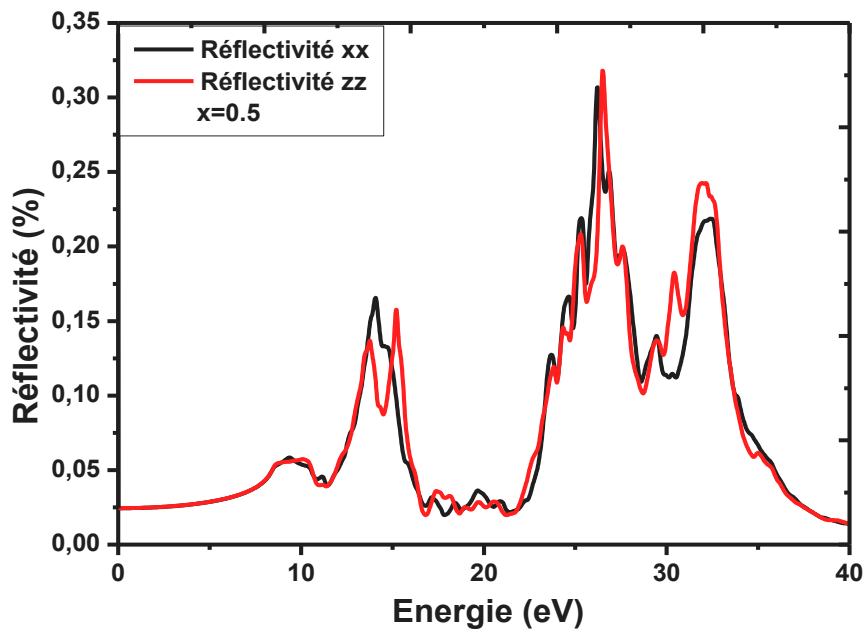


Figure III.14.b : Variation de la réflectivité en fonction de l'énergie pour $x=0.5$ (mBJ)

Le pic principal est situé à 26.56 eV (32%). Une différence entre les composantes x et z est observée indiquant l'anisotropie du matériau.

III.5.6 Spectre de perte d'énergie électronique $L(\omega)$

III.5.6.a $\text{Sr}_x\text{Cd}_{1-x}\text{F}_2$ ($x=0, 0.25, 0.75$ et 1)

La fonction de perte d'énergie d'électrons est définie comme $-\text{Im}(\varepsilon^{-1})$, elle décrit l'énergie perdue lors de l'interaction inélastique des électrons rapides avec le milieu.

La condition générale pour l'existence des oscillations de plasma à une fréquence ω est $\varepsilon(\omega) = 0$. La résolution de cette équation conduit à la fréquence complexe $\omega = \omega_p - i\gamma$, dont la partie réelle ω_p correspond à la fréquence d'oscillation du plasma et la partie imaginaire décrit l'amortissement des oscillations. Lorsque l'amortissement est faible, c'est-à-dire lorsque $\varepsilon_2(k, \omega) \ll 1$, la condition d'existence d'un plasma est approximativement $\varepsilon_1(\omega_p) = 0$.

En fait pour qu'un maximum de la fonction de perte d'énergie $-\text{Im}(\varepsilon^{-1})$ corresponde à l'excitation d'un plasma, il suffit que ε_1 soit nulle et ε_2 très faible au voisinage de ce maximum.

Le spectre de perte d'énergie de $\text{Sr}_x\text{Cd}_{1-x}\text{F}_2$ est présenté dans les figures III.15. Les spectres sont presque identiques avec quelques différences de détails. En effet, les pics principaux des différentes concentrations ne se trouvent pas à la même énergie :

SrF_2 ($x=1$) le pic principal est situé à 28.48 eV, $\text{Sr}_{0.75}\text{Cd}_{0.25}\text{F}_2$ ($x=0.75$) il est localisé à 32.99 eV, $\text{Sr}_{0.25}\text{Cd}_{0.75}\text{F}_2$ ($x=0.25$) il est positionné en 26.53 eV et CdF_2 ($x=0$) il se trouve en 33 eV.

Ces résultats sont en accord avec les fréquences d'oscillation du plasma $\varepsilon_p(\omega)$. En effet, ces pics se produisent autour des énergies pour lesquelles la partie imaginaire de la fonction diélectrique atteint son minimum et la partie réelle s'annule [20].

III.5.6.b $\text{Sr}_x\text{Cd}_{1-x}\text{F}_2$ ($x=0.5$)

Les courbes de $L(\omega)$ en fonction de l'énergie des photons incidents adoptent le même comportement que pour les autres concentrations.

La variation de la composante dans la direction x est presque identique à celle dans la direction z avec une différence dans l'intensité du pic principal.

Le pic principal dans la direction z est localisé à 32.76 eV ($I=4.22$ u.a) et celui dans la direction x se situe à la même énergie avec une intensité plus faible ($I=3.60$ u.a).

Ces résultats confirment le comportement de $\varepsilon_1(\omega)$. En effet, on a trouvé que ε_{1zz} est plus profond dans la partie négative que ε_{1xx} .

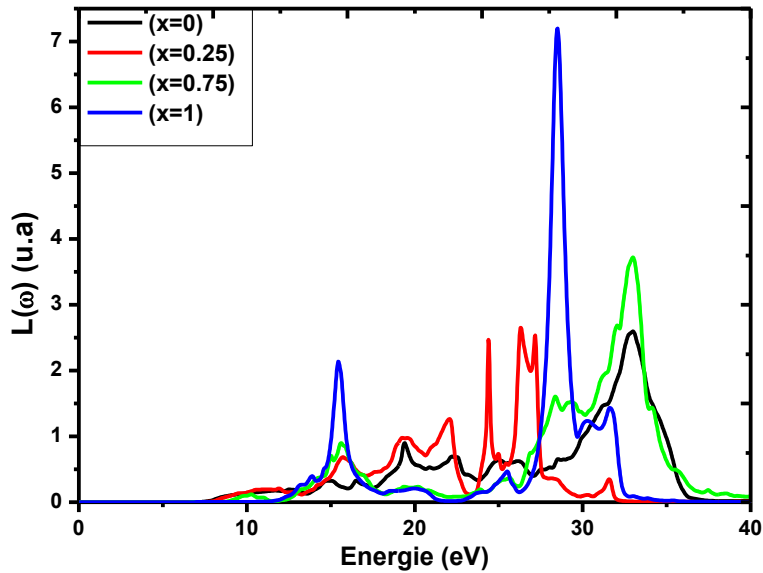


Figure III.15.a : Variation de la fonction de perte d'énergie électronique en fonction de l'énergie du photon incident pour $x=0, 0.25, 0.75$ et 1 (mBJ)

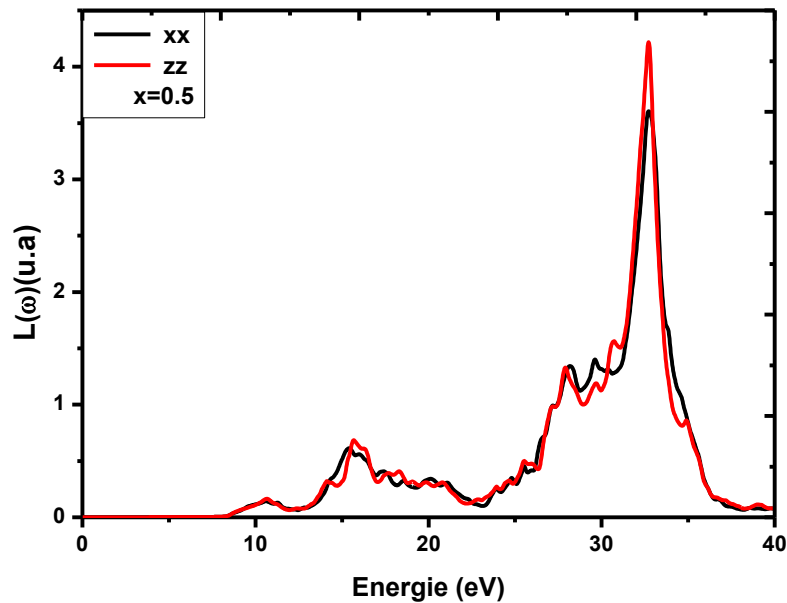


Figure III.15.b : Variation de la fonction de perte d'énergie électronique en fonction de l'énergie du photon incident pour $x=0.5$ (mBJ)

III.6 Conclusion

Dans ce chapitre les résultats des calculs obtenus pour les propriétés structurales, électroniques et optiques des composés binaires SrF_2 et CdF_2 ainsi que les fluorures mixtes $\text{Sr}_x\text{Cd}_{1-x}\text{F}_2$ ($x=0.25, 0.5, 0.75$) sont présentés. Les paramètres du réseau à l'équilibre et les modules de compressibilité ont été calculés avec l'approximation WC-GGA en utilisant la méthode FP-LAPW basée sur la DFT. Les résultats montrent que les paramètres de maille des composés SrF_2 et CdF_2 sont surestimés de 0.30% et 0.60% respectivement par rapport aux valeurs expérimentales. L'étude de la structure électronique ainsi que l'analyse de la densité d'état (DOS) sont également exposées en utilisant différentes approximations. Les composés présentent un large gap énergétique. On constate que les valeurs des gaps obtenues par l'approximation mBJ sont en accord avec les données expérimentales pour SrF_2 et CdF_2 et supérieures à celles obtenues en utilisant WC-GGA et EV-GGA. On note aussi que les gaps augmentent avec la proportion x de SrF_2 , pour les trois approximations.

La fin de ce chapitre traite les propriétés optiques, telles que la partie réelle et imaginaire de la fonction diélectrique, l'indice de réfraction, l'absorption, l'extinction, la réflectivité et le spectre $L(\omega)$. Cette étude montre que les spectres d'absorption et de réflectivité possèdent des valeurs presque nulles dans le domaine [0-7] eV et par conséquent ces matériaux sont transparents dans ce domaine.

Références

- [1] P. Hohenberg and W. Kohn, Density Functional theory, *Phys. Rev. B.* 136, 864 (1964).
- [2] Z. Wu, R.E. Cohen, More accurate generalized gradient approximation for solids, *Phys. Rev. B* 73 235116 (2006).
- [3] E. Engel and S. H. Vosko, Exact exchange-only potentials and the virial relation as microscopic criteria for generalized gradient approximations, *Phys. Rev. B* 47, 13164 (1993).
- [4] F. Tran and P. Blaha, Accurate band gaps of semiconductors and insulators with a semilocal exchange-correlation potential, *Phys. Rev. Lett.* 102, 226401 (2009).
- [5] Mattila T., Pöykkö S., Nieminen R. M. Ab initio study of point defects in CdF₂. *Phys. Rev. B*, 56 (24), 15665 (1997).
- [6] S. Hule and D. A. Keen, Electronic structure of CuCl_xBa_{1-x}, CuCl_x, and CuBr_x, *Phys. Rev. B* 50, 5868 (1994).
- [7] L. Vegard, *Z. Phys.* 5, 17 (1921).
- [8] Mérawa, M., Llundell, M., Orlando, R., Gelize-Duvignau, M., & Dovesi, R. Structural, electronic and elastic properties of some fluoride crystals: an ab initio study. *Chemical physics letters*, 368(1), 7-11. (2003).
- [9] Khenata, R., Daoudi, B., Sahnoun, M., Baltache, H., Rérat, M., Reshak, A. H., ... & Driz, M. Structural, electronic and optical properties of fluorite-type compounds. *The European Physical Journal B-Condensed Matter and Complex Systems*, 47(1), 63-70. (2005).
- [10] Kanchana, V., Vaitheeswaran, G., & Rajagopalan, M. Structural phase stability of CaF₂ and SrF₂ under pressure. *Physica B: Condensed Matter*, 328(3), 283-290. (2003).
- [11] Levine, Z. H., Burnett, J. H., & Shirley, E. L. Photoelastic and elastic properties of the fluorite structure materials, LiF, and Si. *Physical Review B*, 68(15), 155120. (2003).
- [12] Cappellini G., Furthmüller J., Cadelano E., Bechstedt F. Electronic and optical properties of cadmium fluoride: the role of many-body effects. *Phys. Rev. B*, 87(7), 075203(2013).
- [13] Wu Z., Cohen R. E. More accurate generalized gradient approximation for solids. *Phys. Rev. B*, 73(23), 2116 (2006).
- [14] Engel E., Vosko S. H. Exact exchange-only potentials and the virial relation as microscopic criteria for generalized gradient approximations. *Phys. Rev. B*, 47(20), 13164 (1993).
- [15] Tran F., Blaha P. Accurate band gaps of semiconductors and insulators with a semi-local exchange-correlation potential. *Phys. rev. letter*, 102(22), 226401(2009).

[16] Becke A. D., Johnson E. R. A simple effective potential for exchange. *Chem. Phys.*, 124, 221101 (2006).

[17] Orłowski B. A, Pleniewicz P. Electronic Band Structure of CdF₂. Photoemission Experiment and Pseudo-potential Calculations. *Phys. Status Solidi B* 126, 285 (1984).

[18] Kittel C. Introduction to solid state physics, 8 th Edition, John Willey & sons Inc (2013).

[19] S.M. Saini, these de doctorat en physique, Optical and magneto-optical properties of rare earth metals and compounds, India institute of technology Roorkee (2007) 205.

[20] Moss T. S. Relations between the refractive index and energy gap of semiconductors. *Phys. Status solidi (b)*, 131 (2), 415 (1985).

Chapitre IV

*Etude en DFT+U du comportement
des fluorures $M_{1-x}Pr_xF_{2+x}$ ($x=0.25$)*

IV.1 Introduction

Ce chapitre est consacré à l'application de la DFT+U pour calculer les propriétés physiques du trifluorure du praséodyme PrF_3 ainsi que des fluorures fortement substitués en praséodyme $M_{1-x}Pr_xF_{2+x}$ ($x=0.25$; $M=Sr, Cd$). Les calculs ont été réalisés en utilisant la méthode des ondes planes augmentées et linéarisées à potentiel complet (PF-LAPW) implémentées dans le code Wien2k [1] dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) [2]. Les calculs ont été effectués en faisant appel aux fonctionnelles d'échange-corrélation de type LSDA et de la combinaison de la LSDA avec de terme de Hubbard (LSDA+U). Cette dernière est utilisée pour prendre en compte les effets de l'échange et de la corrélation des états 4f du praséodyme fortement localisés. En premier lieu, nous présentons le calcul concernant les propriétés structurales telles que le paramètre du réseau à l'équilibre, le module de compressibilité et sa dérivée. Ensuite nous présentons l'étude des propriétés électroniques à savoir les structures de bandes et les densités d'états totales et partielles en utilisant les deux approximations LSDA et LSDA+U. Nous évaluons par la suite, les propriétés optiques telles que la fonction diélectrique $\epsilon(\omega)$, l'indice de réfraction $n(\omega)$, le coefficient d'extinction $k(\omega)$, le coefficient d'absorption $\alpha(\omega)$, la réflectivité $R(\omega)$ et le spectre $L(\omega)$ qui représente la fonction des pertes d'énergie d'électrons (Electron Energy Loss Spectroscopy, EELS).

IV.2 Détail de calculs

La résolution des équations de Kohn et Sham est effectuée en deux étapes : l'initialisation et le cycle auto-cohérent. L'initialisation se présente sous une série de programmes qui génèrent des fichiers d'entrée dans le but de définir une densité de départ. Celle-ci est utilisée dans le cycle auto-cohérent pour la détermination du potentiel ; ainsi grâce à la résolution de l'équation de Schrödinger, qui donne les valeurs propres et les fonctions propres, une nouvelle densité est générée à partir des fonctions propres calculées. Ce cycle est répété jusqu'à ce que la convergence soit atteinte.

Dans le cadre de la méthode des ondes planes augmentées et linéarisées (FP-LAPW), l'espace est divisé en deux régions : une région constituée de sphères qui ne se chevauchent pas entourant les sites atomiques (sphères Muffin-tin), de rayons R_{MT} et une région interstitielle située entre les sphères.

Les fonctions d'onde de Kohn et Sham sont développées en termes d'harmoniques sphériques à l'intérieur des sphères Muffin-tin pour une valeur maximale de $l_{max}=10$ et en série de Fourier dans la région interstitielle avec un rayon de coupure (cut-off) $R_{MT}K_{max} = 7$ (où R_{MT} représente

le plus petit rayon Muffin-tin et K_{\max} le plus grand vecteur d'onde dans la zone de Brillouin). Le procédé d'itérations est répété jusqu'à ce que le calcul de l'énergie totale converge à moins de 0.1 mRyd. Le nombre de points spéciaux dans la zone réduite de Brillouin a été pris égal à 196 pour PrF_3 et 56 pour les deux composés $M_{1-x}Pr_xF_{2+x}$, ($M=Sr, Cd$) pour les propriétés structurales et électroniques. Les deux fluorures mixtes $Sr_{1-x}Pr_xF_{2+x}$ et $Cd_{1-x}Pr_xF_{2+x}$ ont été modélisés pour une composition choisie ($x=0.25$), par des super-cellules répétées de 13 atomes : les atomes Pr occupent les 8 sommets du cube (0, 0, 0), les atomes M occupent les milieux des faces (0.5, 0.5, 0), (0.5, 0, 0.5) et (0, 0.5, 0.5) et les atomes F occupent les 8 sites tétraédriques. Les atomes F_i localisés en (0.5, 0.5, 0.5) servent à compenser l'excès de charge. Les valeurs des rayons Muffin-tin sont présentées dans le tableau IV.1. Le terme de Hubbard est appliqué uniquement aux états 4f du Praséodyme et a pour valeur 5 eV [3].

IV.3 Propriétés structurales

IV.3.1 Calcul du paramètre du réseau

Dans cette section nous calculons les paramètres du réseau qui correspondent au minimum d'énergie dans la structure tysonite pour le trifluorure PrF_3 et cubique pour les fluorures fortement substitués en praséodyme $Sr_{1-x}Pr_xF_{2+x}$ et $Cd_{1-x}Pr_xF_{2+x}$.

IV.3.1.1 PrF_3

Le trifluorure du praséodyme PrF_3 cristallise dans la structure hexagonale type tysonite et adopte le groupe d'espace $\bar{P}3c1$. Dans cette structure, deux paramètres sont optimisés a , et le rapport $\frac{c}{a}$. Les calculs montrent que le minimum de l'énergie correspond aux valeurs $a = 6.877 \text{ \AA}$ et $c = 7.178 \text{ \AA}$. La comparaison des résultats obtenus avec les valeurs existantes dans la littérature montre que le paramètre cristallin c est comparable à celui de la référence [4] et [5]. Concernant le paramètre a , sa valeur est proche des travaux de la référence [4] mais diffère de 41% par rapport aux résultats reportés par Saini et al. [5] (6.877 \AA contre 4.085 \AA). Les modules de compressibilité ainsi que leurs dérivées sont également calculées pour la première fois. Les valeurs obtenues sont $B=153.756 \text{ GPa}$ et $B'=4.766$. La figure IV.1.a représente la variation de l'énergie totale en fonction du volume optimisé de la maille hexagonale de PrF_3 .

IV.3.1.2 $M_{1-x}Pr_xF_{2+x}$

Les composés $M_{1-x}Pr_xF_{2+x}$ ($M=Sr, Cd, x=0.25$) s'obtiennent en mélangeant en proportion stœchiométrique le fluorure MF_2 avec le trifluorure PrF_3 . Ils cristallisent dans la structure cubique et adoptent le groupe d'espace $Pm\bar{3}m$. Les figures IV.1.b et IV.1.c présentent les configurations finales optimisées obtenues pour les super-cellules $M_{1-x}Pr_xF_{2+x}$ contenant un atome F_i en position interstitielle (0.5, 0.5, 0.5) et montrent la variation de l'énergie totale en fonction du volume optimisé. Les paramètres du réseau qui correspondent au minimum de l'énergie pour les composés $Sr_{1-x}Pr_xF_{2+x}$ et $Cd_{1-x}Pr_xF_{2+x}$ ont pour valeurs $a=5.667 \text{ \AA}$ et $a=5.441 \text{ \AA}$ respectivement. A notre connaissance aucun calcul théorique n'a été réalisé sur ces composés. En revanche des travaux expérimentaux de spectroscopie ont été effectués sur $Sr_{1-x}Pr_xF_{2+x}$ ($x=0.33$). Le paramètre du réseau théorique calculé dans ce travail est proche de la valeur expérimentale trouvée par J. Meuldijk et al [6].

Tableau IV.1 : Paramètres structuraux à l'équilibre : paramètre du réseau (a), module de compressibilité (B) et R_{MT} .

/	Paramètres cristallins		B	B'	R_{MT}
PrF₃	Nos calculs	$a=6.877 \text{ \AA}$ $c=7.178 \text{ \AA}$	153.756 GPa	4.766	Pr : 2.26 F : 2
	Autres calculs	$a=7.075 \text{ \AA}$ [4] $c=7.234 \text{ \AA}$ [4]	/	/	/
$a=4.085 \text{ \AA}$ [5] $c=7.238 \text{ \AA}$ [5]					
Cd_{0.75}Pr_{0.25}F_{2.25}	Nos calculs	$a=5.441 \text{ \AA}$	136.346 GPa	5.025	Pr : 2.18 Cd : 2.18 F : 1.94
Sr_{0.75}Pr_{0.25}F_{2.25}	Nos calculs	$a=5.667 \text{ \AA}$	109.262 GPa	5.546	Pr : 2.3 Sr : 2.17 F : 2.04
	Autres calculs	$a=5.81 \text{ \AA}$ [6]	/	/	/

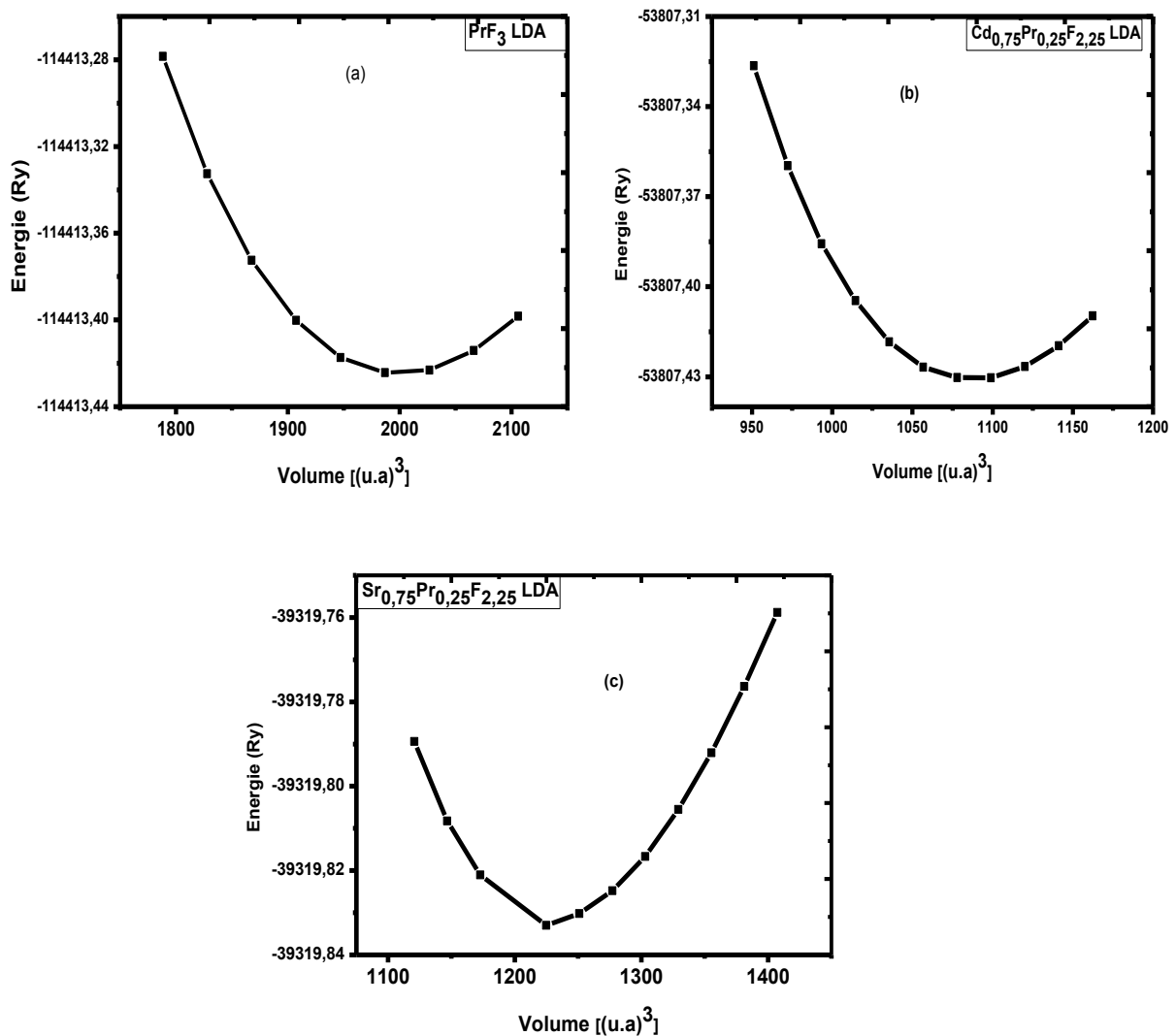


Figure IV.1 : Variation de l'énergie totale en fonction du volume des composés étudiés (LDA)

IV.4 Propriétés électroniques

Nous calculons la structure de bande des composés PrF_3 , $Sr_{1-x}Pr_xF_{2+x}$ et $Cd_{1-x}Pr_xF_{2+x}$, en utilisant les deux approximations : LDA, LDA+U. L'approche LDA est connue pour sous-estimer les gaps énergétiques alors que la deuxième approche diffère de la première par une correction de type Hubbard pour prendre en compte la forte corrélation des électrons de la couche 4f de l'élément praséodyme.

IV.4.1 PrF₃

IV.4.1.1 Structures de bandes

Les résultats sont donnés en utilisant la polarisation du spin (LSDA et LSDA+U) permettant une meilleure approche des électrons fortement corrélés. La figure IV.2 illustre les structures de bande pour les deux spin : majoritaires (up) et minoritaires (down) en utilisant les deux approximations citées ci-dessus. Cette figure montre une nette différence entre les structures de bande spin up et down pour chaque approximation. Cette différence est due principalement à la position des états f. Les bandes de valence et de conduction sont formées par des paquets de plusieurs bandes issues des divers niveaux atomiques. L'origine des énergies est choisie au maximum de la bande de valence.

Pour la configuration spin up en utilisant la LSDA, les états f forment un paquet de bandes plates centrés sur l'énergie de Fermi, avec un chevauchement des bandes de conduction avec les bandes de valence, de ce fait pour cette configuration, PrF₃ possède un caractère métallique. Pour les spin down, les états f sont fortement localisés entre 1.2 et 1.8 eV en dessus du niveau de Fermi. Le maximum de la bande de valence se trouve au point Γ et le minimum de la bande de conduction est aussi au point Γ , le gap est donc direct (Γ - Γ) et a pour valeur 5.39 eV. Le calcul réalisé avec l'approche DFT+U, pour le spin up, les états f se confondent avec le niveau de Fermi comme dans le cas de la LSDA conduisant à un caractère métallique également. Pour les spin down, la figure montre une levée de la dégénérescence des états f situé entre 0.5 et 2.2 eV conduisant à un gap (Γ - Γ) de valeur 5.21 eV comparable à celui obtenu avec la LSDA.

Le gap obtenu avec l'approche DFT+U diffère de celui de la référence 5 (5.21 contre 6.69 eV).

Ceci est dû à la différence entre la valeur du paramètre cristallin c utilisé (7.18 contre 4.08 Å⁰).

En effet il est bien connu que le gap est inversement proportionnel au paramètre du réseau [7].

En utilisant les deux approximations, les résultats obtenus révèlent que PrF₃ subit une transition de Mott (métal – isolant).

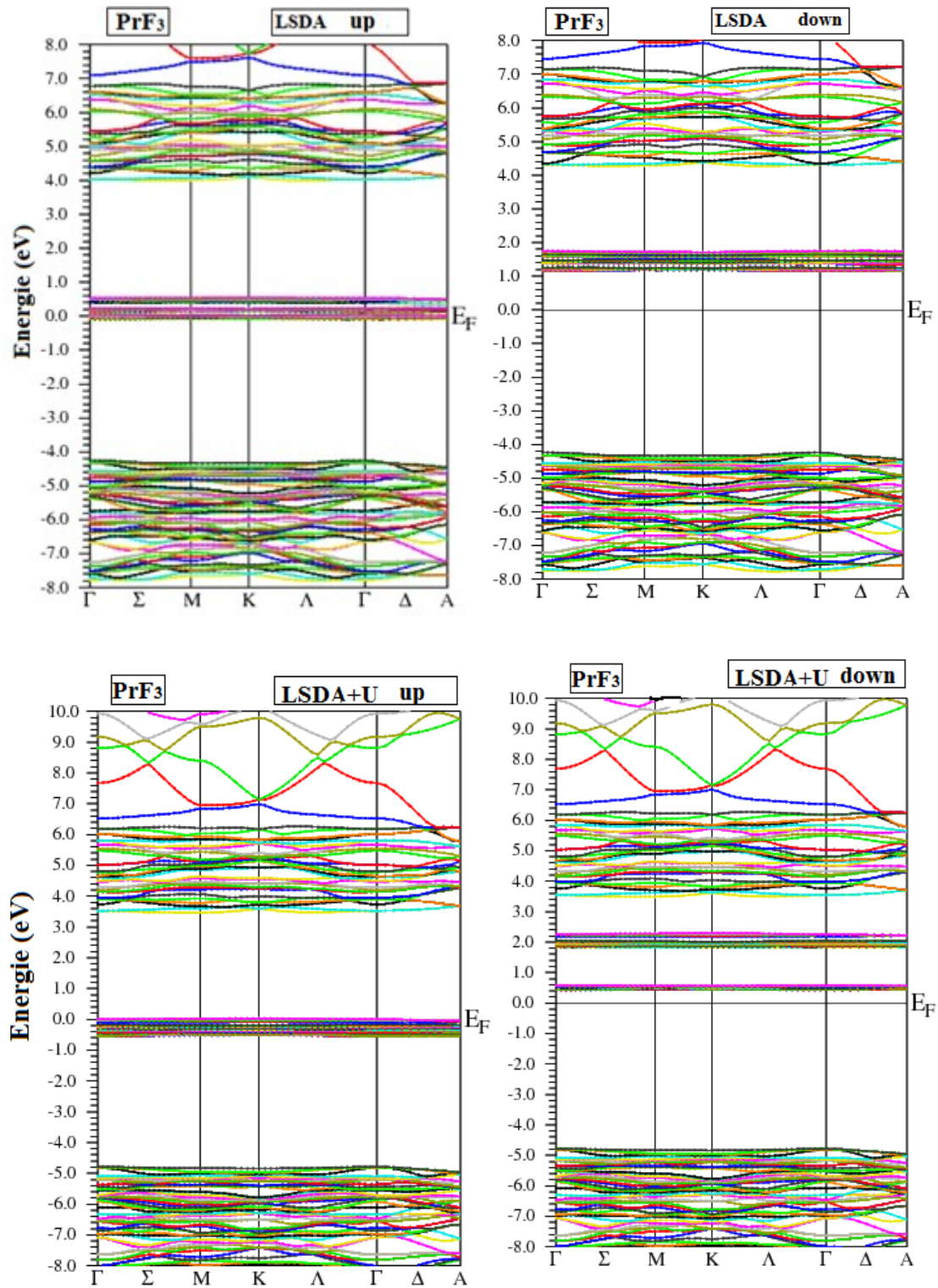


Figure IV.2. : Structure de bande du composé PrF_3 en utilisant les approximations LSDA et LSDA+U.

IV.4.1.2 Densité d'états

La densité d'états DOS (Density Of State) est une grandeur physique importante pour la compréhension des propriétés physiques des matériaux. La figure IV.3 présente les densités d'états (up et down) en utilisant les approximations LSDA et LSDA+U. Cette figure montre que les densités d'états pour les spin up sont quasi identiques pour les deux approximations. Il en est de même pour les spin down.

En effet, la densité d'états est maximale pour les spin majoritaires : les états 4f de Pr contribuent fortement à la densité d'états (un pic intense) coïncidant avec le niveau de Fermi E_f . Pour les spin minoritaires la densité d'état est nulle au niveau de Fermi pour les deux approximations. Toutefois on note une légère différence dans les courbes : la LSDA+U montre que les états 4f sont écartés et éclatés en deux pics situés en 0.5 et 2.2 eV en dessus du niveau de Fermi. Par contre malgré que la LSDA écarte les états 4f du niveau de Fermi, elle est incapable de lever la dégénérescence de ces états.

Pour les deux populations de spin, les états p-Pr contribuent avec les états p-F dans la gamme d'énergie [-7.7 – -4.34] eV. Tandis que les états d-Pr se trouvent dans l'intervalle [4.2 – 13] eV.

IV.4.2 $M_{1-x}Pr_xF_{2+x}$ ($x=0.25$, $M=Sr, Cd$)

IV.4.2.1 Structures de bandes

Bien que les propriétés de spectroscopie expérimentales de $M'_{1-x}Pr_xF_{2+x}$ ($x \approx 0.33$, $M'=Sr, Ba, Ca$) ont été largement étudiées [3, 8, 9], aucune étude expérimentale ou théorique n'a été réalisée sur ces composés. L'étude bibliographique menée lors de ce travail, a montré qu'aucune étude théorique portant sur les composés $M_{1-x}Pr_xF_{2+x}$ ($M=Sr, Cd, x=0.25$) n'a été abordée jusqu'à présent.

Les structures de bandes des composés $M_{1-x}Pr_xF_{2+x}$ ($M=Sr, Cd, x=0.25$) ont été calculées le long des lignes de haute symétrie dans la première zone de Brillouin irréductible à l'aide des deux approximations la LSDA et la LSDA+U.

La figure IV.4.1 montre la structure de bande de $Cd_{1-x}Pr_xF_{2+x}$ en utilisant les deux approximations. Les structures de bandes obtenues avec la LSDA sont similaires pour les deux états de spin (up et down). On constate d'après cette figure que les bandes de valence chevauchent avec les bandes de conduction. L'examen de ce résultat permet de prédire que ce matériau possède un caractère métallique. En utilisant la LSDA+U, on constate que les structures de bandes sont différentes de celles obtenues avec la LSDA et présentent un gap

différent de zéro. Les deux états de spin présentent des similarités dans la forme générale des bandes d'énergie. Toutefois, il existe quelques différences qu'il est important de souligner. En effet, l'examen de la figure IV.4.1 montre que pour les spin up, il existe des bandes d'énergie qui sont confondues avec le niveau de Fermi alors que pour les spin down, les bandes sont éloignées de ce niveau. Pour les spin majoritaires, le maximum de la bande de valence se trouve au point M et le minimum de la bande de conduction est au point Γ de la première zone de Brillouin (BZ) et par conséquent le composé possède un gap indirect (M- Γ) et a pour valeur 0.27 eV. Pour les spin minoritaires, le gap est aussi indirect (M- Γ), la valeur énergétique pour cet état de spin est 1.27 eV. Ces résultats montrent que $Cd_{1-x}Pr_xF_{2+x}$ est un semi-conducteur.

La structure de bande de $Sr_{1-x}Pr_xF_{2+x}$ en utilisant les deux approximations est illustrée dans la figure IV.4.2. Avec la LSDA, pour les spin up, on remarque que les bandes de valence chevauchent avec les bandes de conduction et par conséquent $Sr_{1-x}Pr_xF_{2+x}$ possède un caractère métallique. Pour le spin down, un caractère semi-conducteur est observé avec un gap direct (Γ - Γ) de l'ordre de 3.0 eV.

Les structures de bandes obtenues en utilisant la LSDA+U, pour les spin up, montrent que ce composé possède un caractère métallique. En revanche la LSDA+U, pour les spin down, montre une courbe facile à exploiter : le gap est direct (Γ - Γ) et a pour valeur 5 eV.

Ces résultats montrent que $Sr_{1-x}Pr_xF_{2+x}$ subit une transition de Mott (métal – semi-conducteur (LSDA), métal-isolant (LSDA+U)).

Il est bien connu que le dopage des fluorures (matrice hôte) par des ions de terre rare conduit à des matériaux de gap inférieur à celui de la matrice hôte. En effet les niveaux d'énergie des ions de terre rare se placent dans la bande interdite de la matrice hôte. Nous avons trouvé que les deux fluorures SrF_2 et CdF_2 possèdent des gap égal à 11.75 et 6.95 eV (mBJ) respectivement contre 5 eV pour $Sr_{1-x}Pr_xF_{2+x}$ et 1.2 eV pour $Cd_{1-x}Pr_xF_{2+x}$ (LSDA+U).

IV.4.2.2 Densité d'états

Afin d'identifier avec précision les états formant chaque bande, les densités d'états totales (DOS) sont tracées. Les résultats sont représentés sur les figures IV.5.1 et IV.5.2 pour les deux fluorures fortement substitués en praséodyme $Cd_{1-x}Pr_xF_{2+x}$ et $Sr_{1-x}Pr_xF_{2+x}$ respectivement.

- $Cd_{1-x}Pr_xF_{2+x}$

a. LSDA : on constate que les courbes obtenues en utilisant la LSDA ne présentent aucune différence entre les spin majoritaires (spin up) et les spin minoritaires (spin down).

Les bandes les plus basses sont formées principalement des états d-Cd et des états p-F situées entre -9 et -7 eV et entre -7.5 et -4.10 eV respectivement.

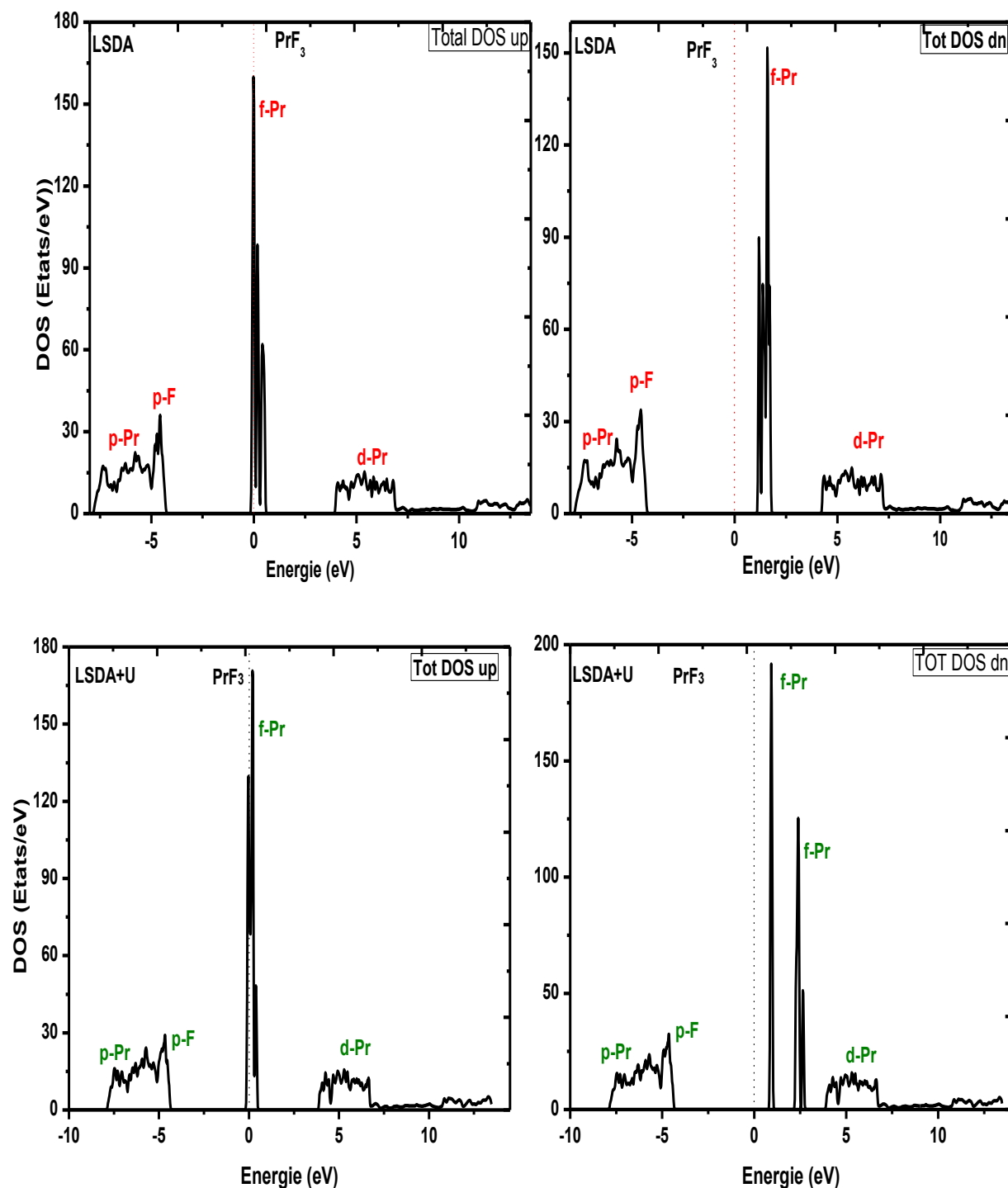


Figure IV.3 : Densité d'états totale du composé PrF₃ en utilisant les approximations LSDA et LSDA+U.

Les états p- F_i (atome interstitiel) sont situés en haut de la bande de valence. Dans la bande de conduction, les états s-Pr occupent les bandes les plus basses. Les états f-Pr sont centrés autour du niveau de Fermi et ne s'hybrident pas avec les autres états montrant un caractère « métallique ».

b. LSDA+U : les courbes obtenues avec la LSDA+U ont même allure que celles obtenues avec la LSDA pour les spin majoritaires avec une différence dans les intensités et ne présente aucune différence dans la position des différents états. Pour les spin minoritaires, il existe une différence dans la position des états et les électrons f sont éloignés du niveau de Fermi de 1.27 eV.

- $Sr_{1-x}Pr_xF_{2+x}$

a. LSDA : pour les spin majoritaires les états f-Pr sont centrés autour du niveau de Fermi et pour les spin minoritaires ces états sont groupés dans l'intervalle [1 – 1.7] eV. Pour les deux états de spin, le haut de la bande de valence est occupé par les états p- F_i et dans les plus basses bandes se trouvent les états d-Sr. Dans la bande de conduction, on trouve les états d-Pr et d-Sr. Excepté les états f, la position des autres états ne dépend pas de la nature du spin.

b. LSDA+U : les courbes relatives aux spin majoritaires ont le même comportement que la LSDA. La position de tous les états (sauf f) reste inchangée pour les deux états de spin. Par contre les états f-Pr se situent entre 1.26 et 1.64 eV. L'éclatement des niveaux f est souvent rencontré dans les terres rares quand on utilise la LSDA+U [6].

Les figures IV.5.1 et IV.5.2 pour les deux fluorures $Cd_{0.75}Pr_{0.25}F_{2.25}$ et $Sr_{0.75}Pr_{0.25}F_{2.25}$ montrent que l'intensité des états f en utilisant la LSDA sont plus importants que celle obtenue avec la LSDA+U autour de niveau de Fermi E_f . En effet le déplacement des états f avec la LSDA+U conduit naturellement à une diminution de la densité d'états.

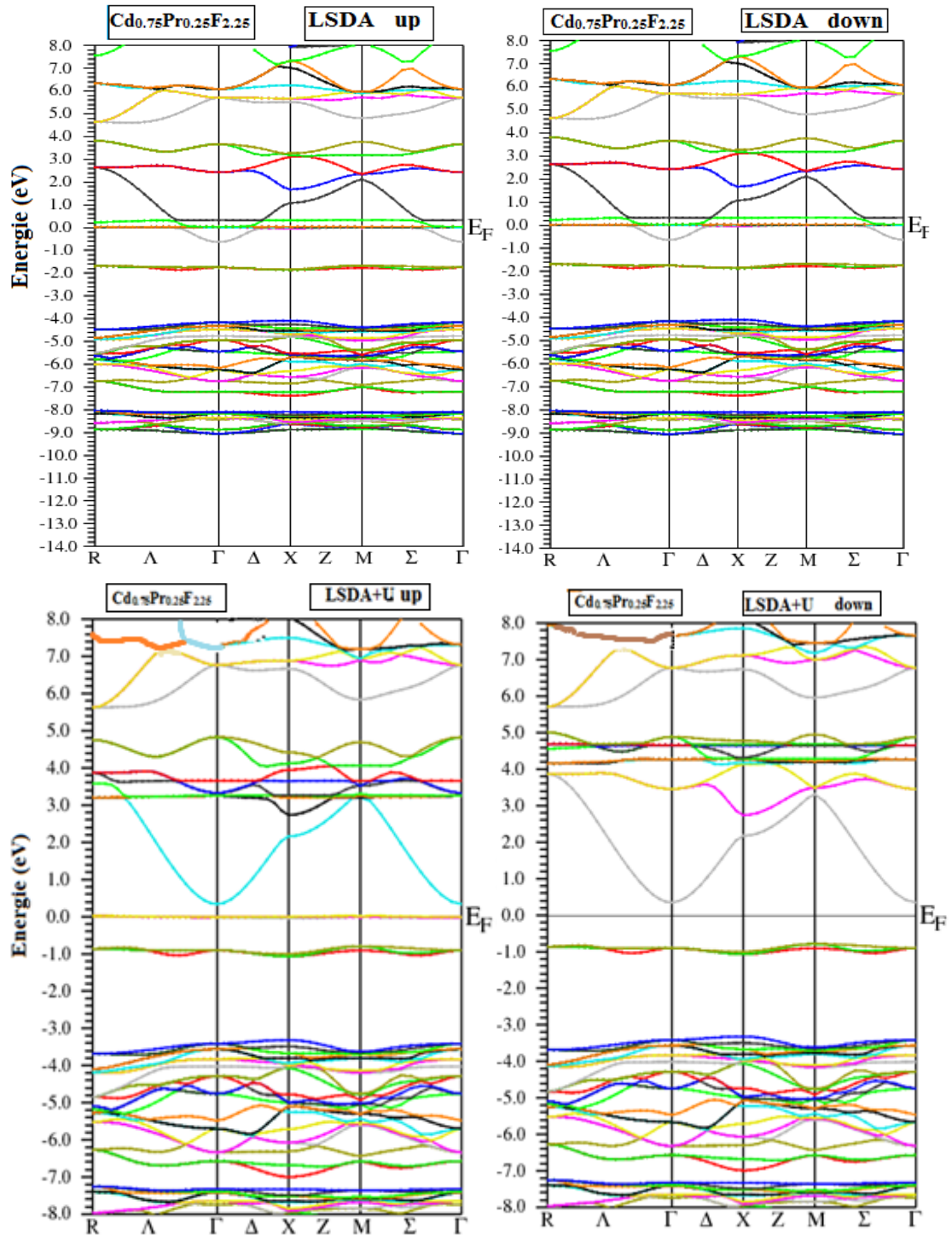


Figure IV.4.1 : Structure de bande du composé $Cd_{0.75}Pr_{0.25}F_{2.25}$ en utilisant les approximations LSDA et LSDA+U.

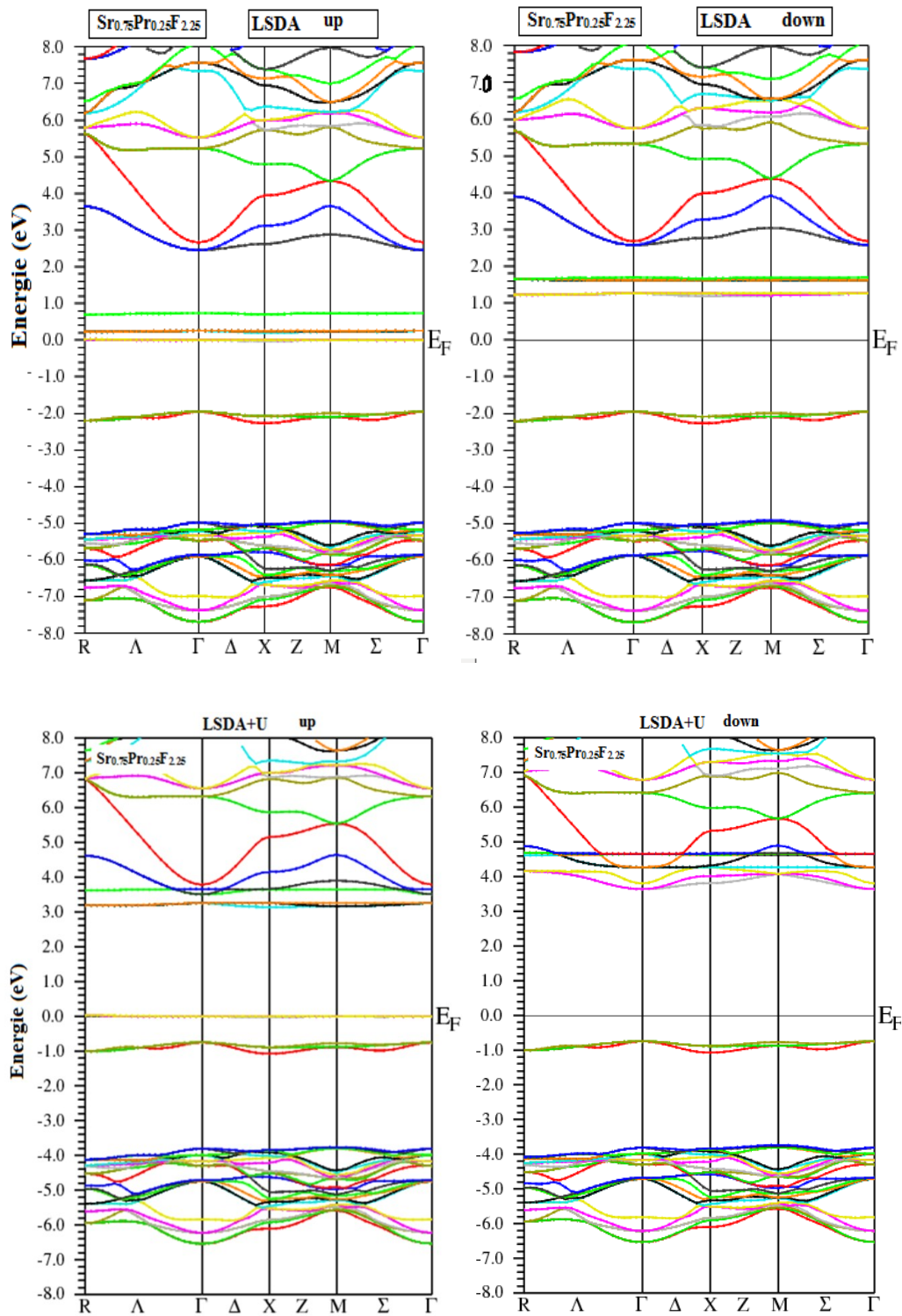


Figure IV.4.2 : Structure de bande du composé $Sr_{0.75}Pr_{0.25}F_{2.25}$ en utilisant les approximations LSDA et LSDA+U.

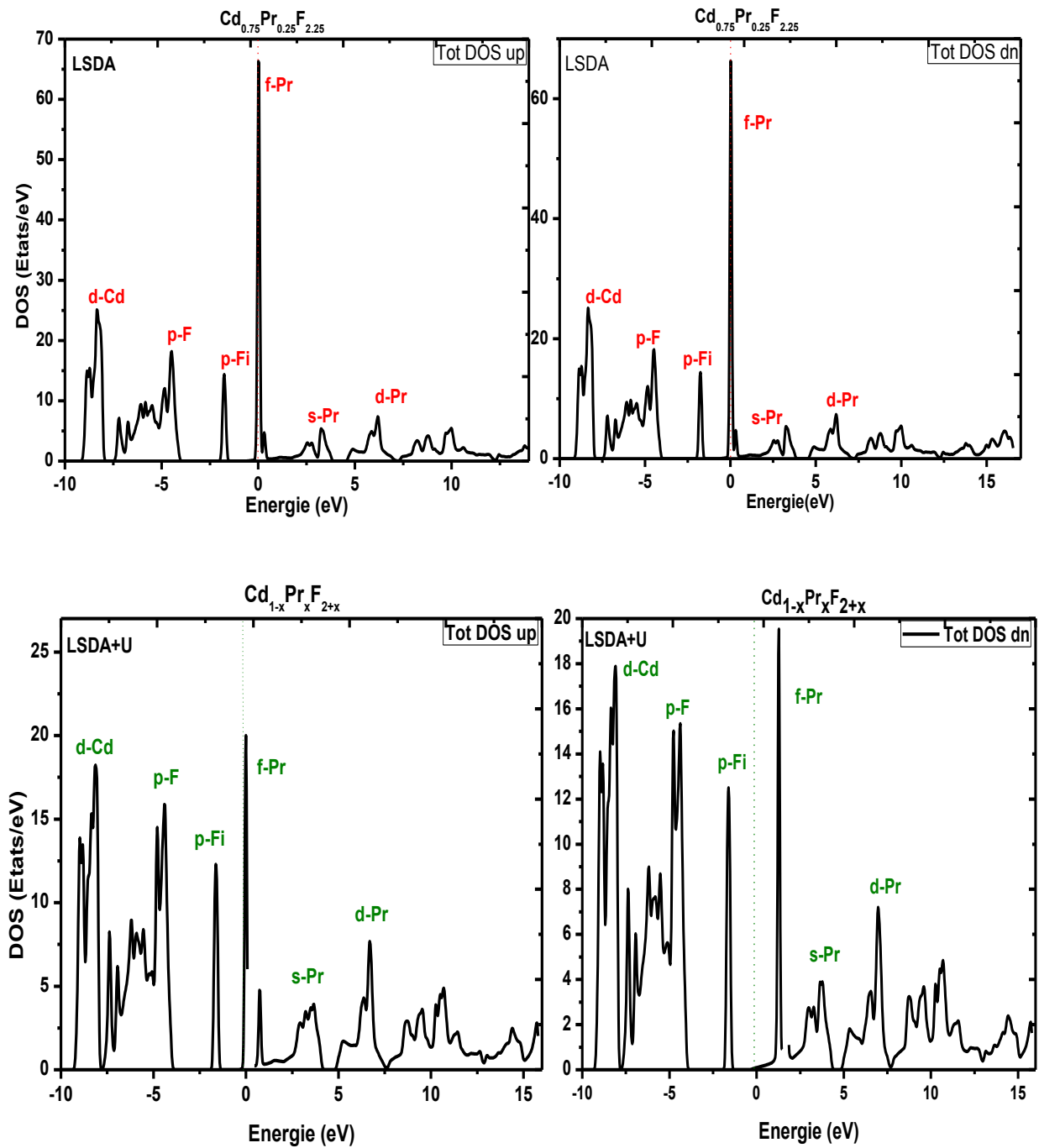


Figure IV.5.1 : Densité d'états totale du composé $Cd_{0.75}Pr_{0.25}F_{2.25}$ en utilisant les approximations LSDA et LSDA+U.

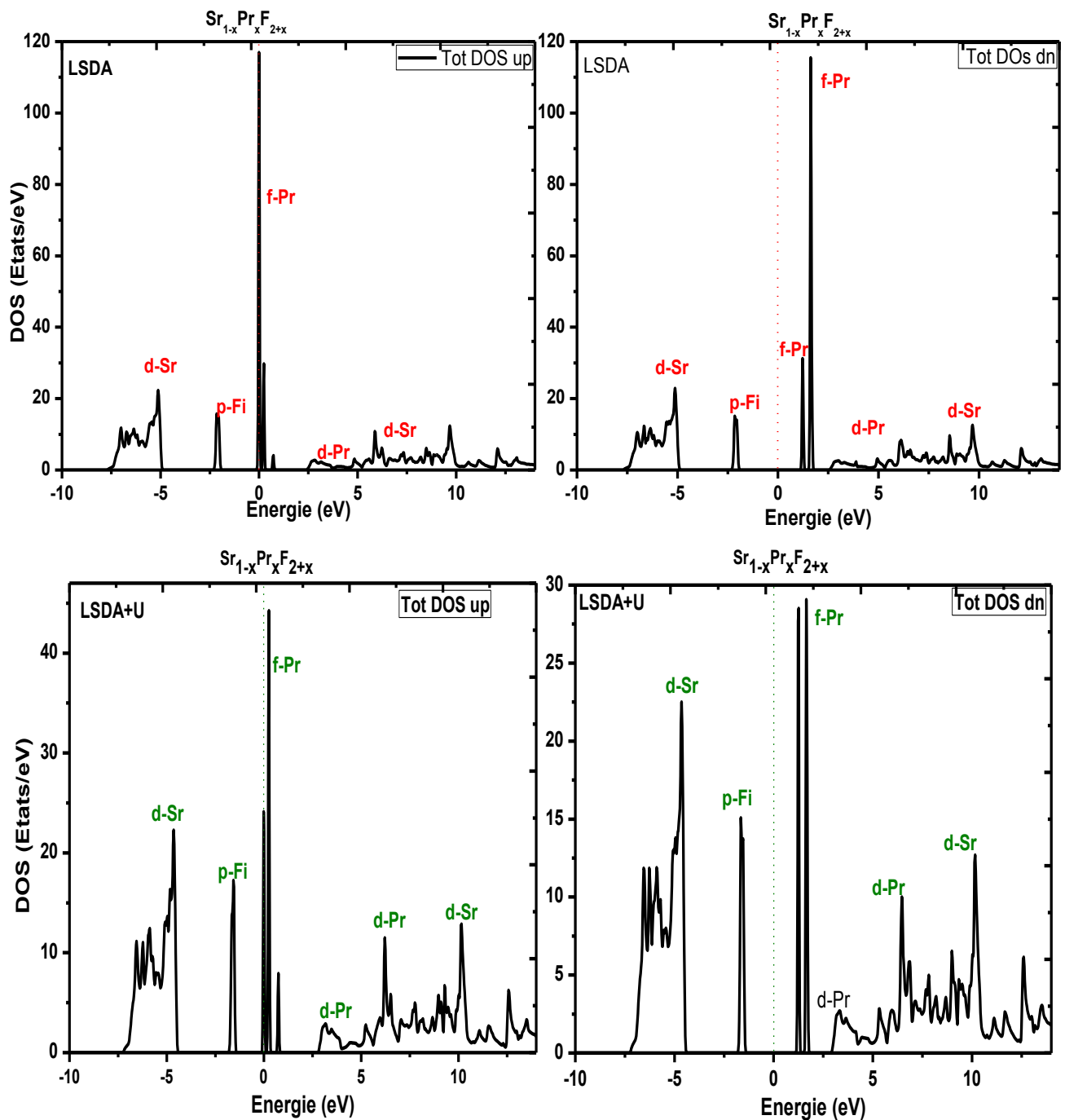


Figure IV.5.2 : Densité d'états totale du composé $Sr_{0.75}Pr_{0.25}F_{2.25}$ en utilisant les approximations LSDA et LSDA+U

Les valeurs des gap calculées sont regroupés dans le tableau IV.2

Tableau IV.2 : Gap énergétique de matériaux étudiés.

/	LSDA		LSDA+U		Autres calculs
	spin up	spin down	spin up	spin down	
PrF₃	Métal	5.39 eV	Métal	5.21 eV	6.69 eV [4]
Cd_{1-x}Pr_xF_{2+x}	Métal	Métal	0.27 eV	1.27 eV	/
Sr_{1-x}Pr_xF_{2+x}	Métal	3.00 eV	Métal	5.00 eV	/

IV.5 Propriétés optiques

L'étude des propriétés optiques consiste à évaluer les grandeurs optiques dans les structures cristallines étudiées. Dans la structure cubique, qui est un milieu isotrope, les grandeurs physiques ne dépendent pas de la direction de propagation et se réduisent à des scalaires. Tandis que dans la structure tysonite qui est un milieu uniaxe (milieu possédant deux indices de réfraction), l'anisotropie doit être pris en compte et on doit calculer les grandeurs suivant les deux directions pour lesquelles $\vec{E} // \vec{C}(E_{zz})$ et $\vec{E} \perp \vec{C}(E_{xx})$ où \vec{E} est le champs électrique appliqué et \vec{C} est le paramètre cristallin parallèle à l'axe z.

Dans cette partie nous étudions les propriétés optiques des fluorures PrF₃ et M_{0.75}Pr_{0.25}F_{2.25} (M=Cd, Sr) en utilisant les deux approximations LSDA et LSDA+U. Les composés M_{0.75}Pr_{0.25}F_{2.25} cristallisent dans la structure cubique et PrF₃ adopte la structure tysonite.

Nous calculons les dispersions des indices de réfraction dans la gamme d'énergie allant de 0 à 40 eV. Les propriétés optiques dérivant de la fonction diélectrique $\epsilon(\omega)$, telles que le coefficient d'absorption $\alpha(\omega)$, le coefficient d'extinction $k(\omega)$, la réflectivité $R(\omega)$ et le spectre $L(\omega)$ qui représente la fonction des pertes d'énergie d'électrons (Electron Energy Loss Spectroscopy, EELS) seront également évaluées.

IV.5.1 PrF₃

IV.5.1.1 Partie réelle de la fonction diélectrique

Dans la structure tysonite, la constante diélectrique possède deux composantes : la première notée $\epsilon_{1xx}(\omega)$ est obtenue quand le champ électrique est appliqué perpendiculairement à l'axe cristallographique \vec{c} ; la deuxième notée $\epsilon_{1zz}(\omega)$ est obtenue quand le champ électrique est appliqué parallèlement à l'axe \vec{c} . La figure IV.6.1 illustre la variation des deux composantes ϵ_{1xx} et ϵ_{1zz} en fonction de l'énergie du photon incident en utilisant les deux approches LSDA et LSDA+U. Les valeurs statiques $\epsilon_{1xx}(0)$ et $\epsilon_{zz}(0)$ ont pour valeurs 197 (LSDA) et 51 (LSDA+U) et 185 (LSDA) et 83 (LSDA+U) respectivement. On remarque que les valeurs obtenues avec la LSDA sont plus grandes que celles obtenues avec la LSDA+U. Ceci peut être expliqué par le fait que la LSDA considère que PrF₃ possède un caractère métallique.

Les courbes $\epsilon_1(\omega)$ sont quasi identiques pour les deux approximations avec toutefois quelques différences dans l'intervalle [0 – 6] eV. Les deux composantes de $\epsilon_1(\omega)$ diminuent à partir de la valeur statique $\epsilon_1(0)$; ϵ_{1zz} s'annule et devient négative dans l'intervalle [0.22 – 1.57] eV avec la LSDA et dans [0.28 -1.2] eV avec la LSDA+U avec des profondeurs de -22.33 (u.a) avec la LSDA et -4.16 (u.a) avec la LSDA+U.

Quant à ϵ_{1xx} elle s'annule et devient négative dans l'intervalle [0.13 – 0.99] eV avec la LSDA et [0.12 -0.53] eV avec la LSDA+U, avec des profondeurs -23.8 (u.a) avec la LSDA et -2.22 (u.a) avec la LSDA+U.

Ensuite les deux composantes ϵ_{1xx} et ϵ_{1zz} augmentent pour atteindre les valeurs maximales suivantes :

Pour ϵ_{1xx} : 5.06 eV (LSDA) et 4.2 eV (LSDA+U) et pour ϵ_{1zz} : 5.14 eV (LSDA) et 4.43 eV (LSDA+U). On remarque que les maxima obtenus par l'approximation LSDA+U sont légèrement décalés vers les faibles énergies.

Dans la région spectrale [6 - 40] eV, les courbes avec les deux approximations LSDA et LSDA+U sont presque identiques. Le premier pic se trouve en 8.97 eV (ϵ_{1xx}) et 9.20 eV (ϵ_{1zz})

Après ce pic, une diminution est observée et ϵ_{1xx} s'annule et devient négative dans l'intervalle [12.07-14.21] eV, et dans [11.87 – 13.67] eV pour ϵ_{1zz} . Puis une augmentation de nouveau et

$\epsilon_1(\omega)$ atteint un deuxième maximum localisé autour de 21.09 eV pour ϵ_{1xx} et 21.17 eV pour ϵ_{1zz} . $\epsilon_1(\omega)$ s'annule une deuxième fois dans les deux intervalles [23.51 - 32.59] eV pour ϵ_{1xx} et [23.08 - 33.14] eV pour ϵ_{1zz} . On rappelle que les ondes électromagnétiques ne peuvent pas de propager dans ces régions spectrales [10].

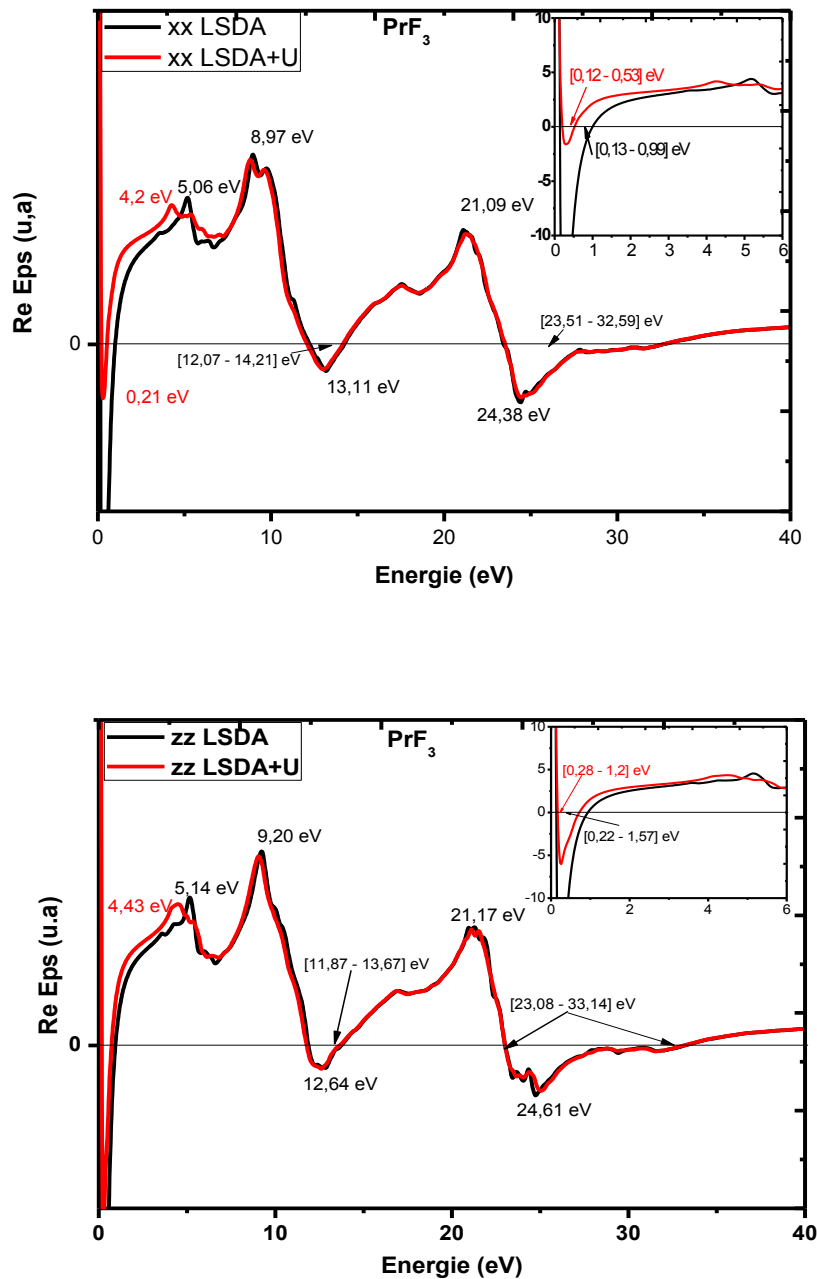
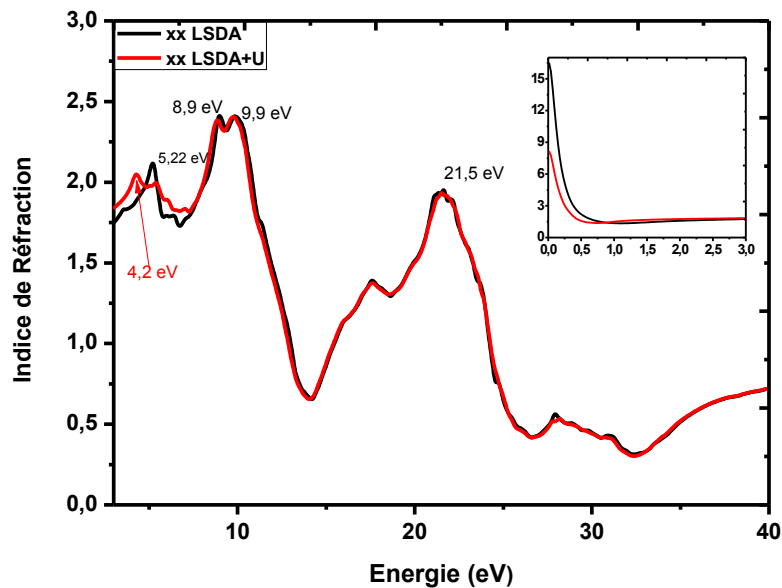


Figure IV.6.1 : Variation de la partie réelle de la fonction diélectrique en fonction de l'énergie du photon incident pour PrF_3 (LSDA et LSDA+U).

IV.5.1.2. Indice de réfraction

La figure IV.6.2 présente la variation de l'indice de réfraction $n(\omega)$ en fonction de l'énergie du photon incident. Les valeurs statiques de $n_{xx}(0)$ ont pour valeurs : 16.60 (LSDA) et 8 (LSDA+U) et celles de $n_{zz}(0)$: 15.75 (LSDA) et 10.75 (LSDA). On constate que les valeurs obtenues par LSDA+U sont plus petites que celles obtenues par LSDA en accord avec les résultats trouvés pour la constante diélectrique à fréquence nulle. Dans la région spectrale [0 – 6] eV, des différences liées au décalage des pics obtenus avec la LSDA vers les grandes énergies par rapport à la LSDA+U pour les deux composantes de l'indice de réfraction sont observées.



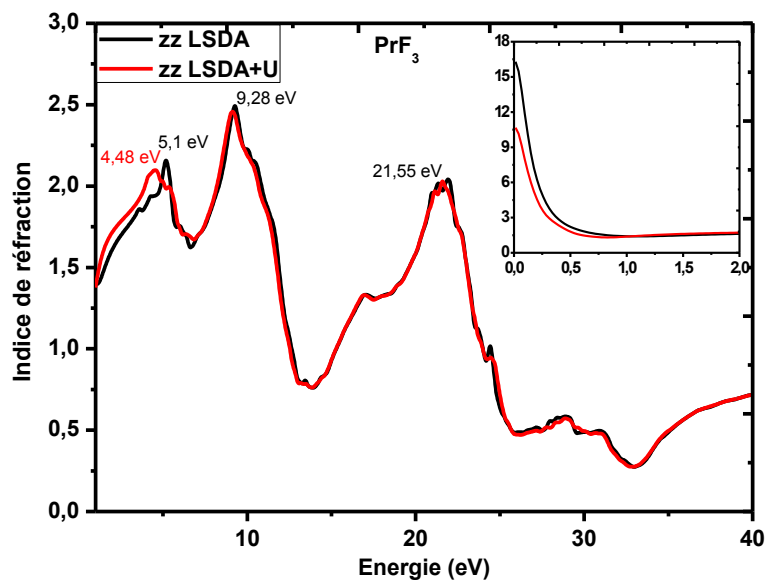


Figure IV.6.2 : Variation de l'indice de réfraction en fonction de l'énergie du photon incident pour PrF₃ (LSDA et LSDA+U)

On remarque aussi que les courbes ont la même allure pour les deux approximations dans l'intervalle [6 – 40] eV. On constate que $n_{xx}(\omega)$ subit des diminutions rapides pour les énergies : 12.71 eV, 24.13 eV, et $n_{zz}(\omega)$ pour les énergies suivantes : 11.93 eV, 23.35 eV et 24.67 eV. Ces valeurs doivent correspondre aux valeurs maximales de l'absorption (Figure IV.6.5).

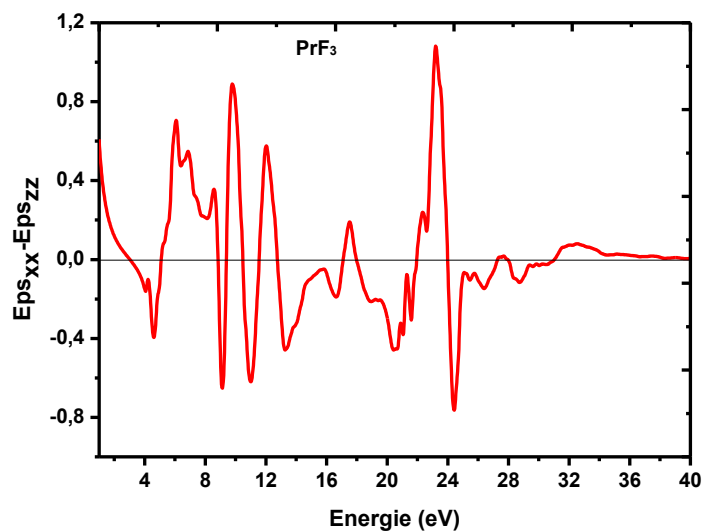


Figure IV.6.3 : Variation de l'anisotropie en fonction de l'énergie dans PrF₃

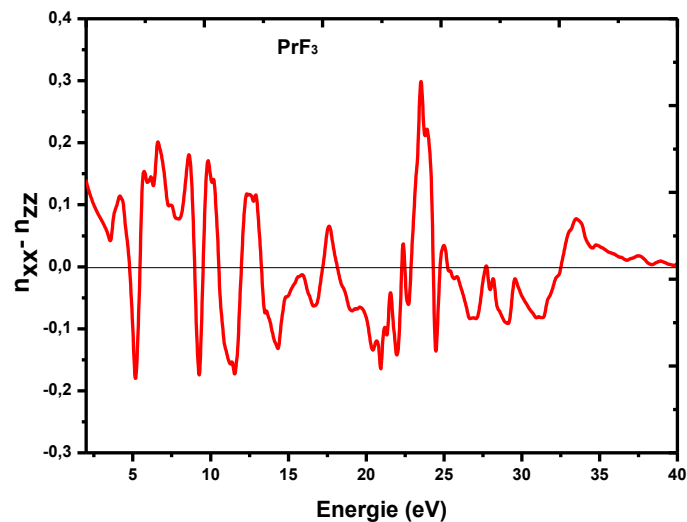
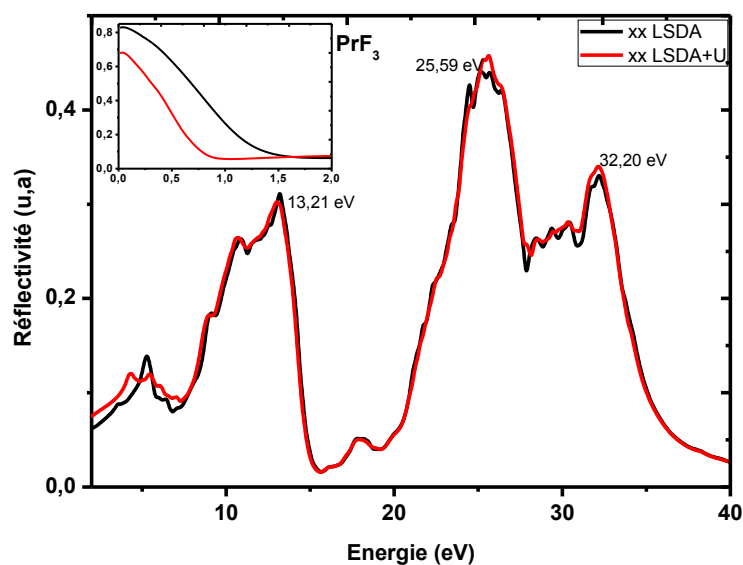


Figure IV.6.4 : Variation de la biréfringence en fonction de l'énergie dans PrF_3

Les figures IV.6.3 et IV.6.4 montrent que PrF_3 est anisotrope et biréfringent dans un large domaine spectral s'étendant de 0 à 35 eV.

IV.5.1.3 Réflectivité

La figure IV.6.5 montre que les courbes de la réflectivité sont quasi identiques pour les deux approximations. On remarque que le spectre est riche en pics regroupés en deux domaines : le premier s'étend de 2 à 20 eV et contient plusieurs maxima dont le plus intense est situé à environ 13,0 eV (30 %). Dans le deuxième domaine, compris entre 20 et 40 eV, on trouve aussi plusieurs pics dont le plus intense est localisé autour de 25 eV (45 %).



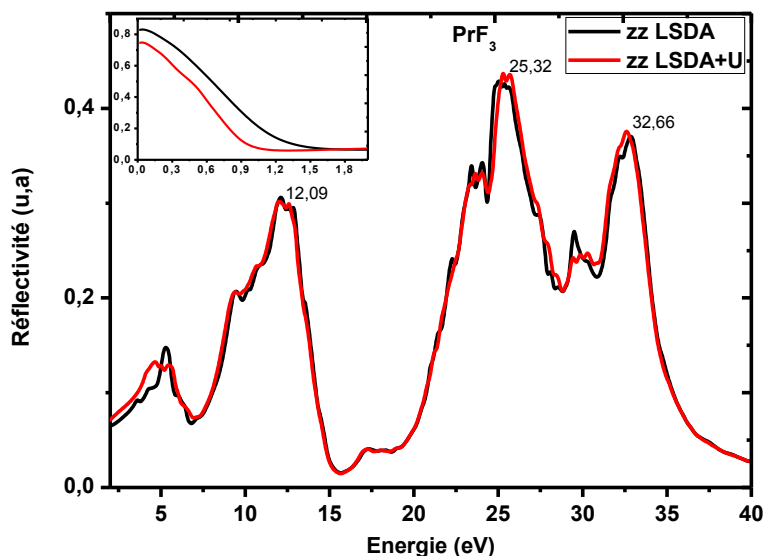


Figure IV.6.5 : Variation de la réflectivité en fonction de l'énergie du photon incident pour PrF₃ (LSDA et LSDA+U)

On remarque que ces valeurs correspondent aux valeurs situées dans le domaine spectral où $\epsilon_1(\omega)$ est négative. Une forte réflectivité empêcherait les ondes d'entrer dans le matériau et par conséquent ne pourront pas se propager.

On constate que les valeurs de la réflectivité à fréquence nulle obtenues avec la LSDA+U (68%) sont plus faibles que celles obtenues avec la LSDA (85%). Ceci est peut-être dû aux états f qui se trouvent à l'énergie de Fermi E_f indiquant un caractère métallique.

D'après les spectres, une différence entre les composantes R_{xx} et R_{zz} dans les intervalles spectraux [0-7.5] et [24-33] eV est observée indiquant l'anisotropie (et ou la biréfringence) du matériau dans ces domaines.

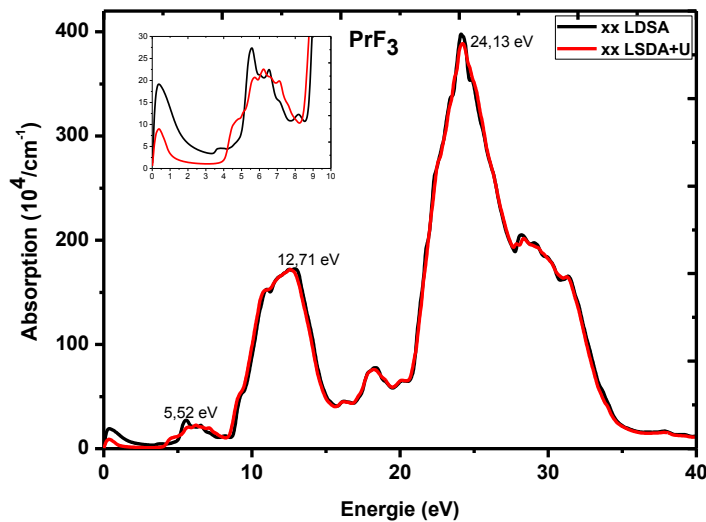
IV.5.1.4 Absorption

Les spectres d'absorption $\alpha(\omega)$, illustrés dans la figure IV.6.6, montrent trois bandes. La première est située dans le domaine spectral [0 – 8.0] eV. Dans cette région, on constate que l'intensité du premier pic localisé autour de 0.45 eV est plus grande avec la LSDA qu'avec la LSDA+U ($18 \cdot 10^4$ contre $8.6 \cdot 10^4$). A partir de 8 eV, les courbes obtenues avec les deux approximations sont presque identiques. La deuxième bande est située autour de 12 eV et enfin la troisième bande, qui contient le pic le plus intense, est localisée à environ 24 eV (la direction x), mais dans la direction z on observe un dédoublement de ce pic (23.35 et 24.67 eV). Dans cette dernière bande, il est intéressant de noter que les pics obtenus avec la LSDA sont plus

intense que ceux obtenus avec la LSDA+U. Il est à noter qu'à partir des figures IV.6.6 les valeurs des seuils d'absorption sont nulles indiquant un caractère métallique de ces matériaux.

IV.5.1.4 Coefficient d'extinction

Les variations du coefficient d'extinction $k(\omega)$ sont représentées dans les figures IV.6.7. Dans la région spectrale $[0 - 6.5]$ eV ces figures montrent que la position des pics ne dépend pas de l'approximation utilisée contrairement à l'intensité. En effet les premiers pics qui sont localisés en 0.08 eV ont pour intensité 10 u.a (LSDA) et 4.67 u.a (LSDA+U). Les intensités des pics situés en 5.54 eV ont pour valeurs 2.4 u.a pour la LSDA et 1.70 u.a pour la LSDA+U. A partir de 6.5 eV, on remarque que les deux courbes ont la même allure pour les deux approximations. On observe aussi une légère différence entre les composantes x et z indiquant l'anisotropie du matériau. Dans cette région, le coefficient d'extinction $k(\omega)$ présente deux pics principaux, le premier se situe en 10.73 eV dans la direction x et 11.93 eV suivant la direction z, et le deuxième se trouve à 24.1 eV (direction x) et 23.35 eV (direction z).



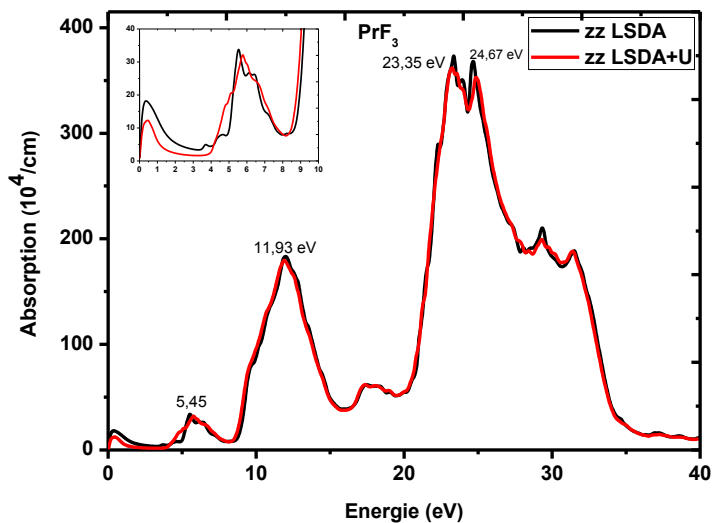
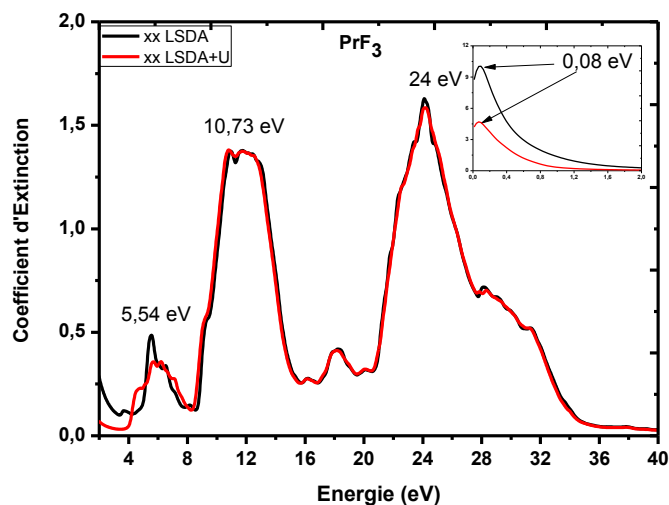


Figure IV.6.6 : Variation du coefficient d'absorption en fonction de l'énergie du photon incident pour PrF_3 (LSDA et LSDA+U)

IV.5.1.5 Fonction des pertes d'énergie d'électrons $L(\omega)$

On rappelle que la fonction de pertes d'énergie d'électrons est définie comme l'énergie perdue lors de l'interaction inélastique des électrons rapides avec le milieu et est donnée par la relation :

$$-\text{Im} \frac{1}{\varepsilon(\omega)} = \frac{\varepsilon_2(\omega)}{\varepsilon_1^2(\omega) + \varepsilon_2^2(\omega)}$$



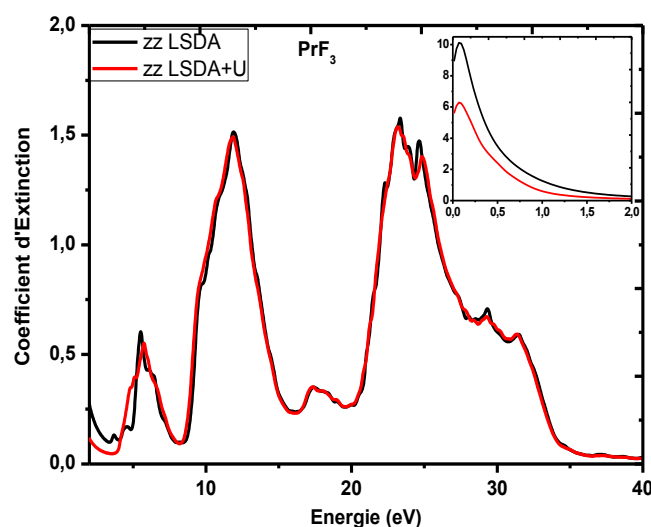


Figure IV.6.7 : Variation de coefficient d'extinction en fonction de l'énergie du photon incident pour PrF₃ (LSDA et LSDA+U)

La figure IV.6.8 représente la fonction des pertes d'énergie d'électrons en fonction de l'énergie du photon incident. On signale l'existence de trois bandes d'énergie pour les deux composantes $L(\omega)_{xx}$ et $L(\omega)_{zz}$: la première s'étale de 0 à 3 eV, pour la composante x, dans laquelle on remarque que les intensités sont presque égales avec un léger décalage du pic vers les grandes énergies de la LSDA par rapport à la LSDA+U. La deuxième bande se trouve entre 8 et 27 eV, on ne signale pas de différence entre les deux approximations et le pic le plus intense est localisé à environ de 14.35 eV. La troisième bande qui contient le pic principal (33.0 eV) s'étale de 27 à 40 eV. On constate que l'intensité du pic calculé avec la LSDA+U est légèrement supérieur à celui calculé avec la LSDA.

Pour la composante z, il existe aussi 3 bandes. Dans la première [0-3] eV, l'intensité obtenue avec la LSDA+U est légèrement supérieure à celle obtenue avec la LSDA avec toujours un déplacement du pic vers les grandes énergies par rapport à la LSDA+U. Entre 3 et 40 eV l'allure des courbes est quasi identique pour les deux approximations.

Le pic maximal dans la deuxième région spectrale est situé autour de 14 eV et celui de la troisième se trouve à environ 33 eV. Les valeurs des pics principaux (33 eV) représentent l'excitation plasma et correspondent à des valeurs nulles de la partie réelle de la constante diélectrique ϵ_1 et une faible valeur de la partie imaginaire ϵ_2 .

IV.5.2 $M_{1-x}Pr_xF_{2+x}$

IV.5.2.1 $Cd_{0.75}Pr_{0.25}F_{2.25}$

IV.5.2.1.1 Partie réelle de la fonction diélectrique

La figure IV.7.1 montre que la variation de la constante diélectrique pour les faibles énergies dépend de l'approximation utilisée. En effet la variation de $\epsilon_1(\omega)$ est complètement différente de celle obtenue avec la LSDA dans la région spectrale $[0 - 3.44]$ eV. Au-delà de 3.44 eV, les courbes obtenues avec la LSDA et la LSDA+U sont presque identiques. Toutefois on signale que le minimum situé en 24.44 eV est plus profond avec la LSDA. On trouve que la constante diélectrique à fréquence nulle $\epsilon_1(0) \approx 51$ u.a (LSDA), indiquant clairement le caractère métallique de $Cd_{0.75}Pr_{0.25}F_{2.25}$ et l'approche LSDA+U donne une valeur égale à 7 u.a. Toutefois on signale que le minimum situé en 24.44 eV est plus profond avec la LSDA. A partir de ces valeurs, $\epsilon_1(\omega)$ subit une diminution puis devient négative dans l'intervalle $[0.26 - 0.85]$ eV pour atteindre un minimum situé à 0.44 eV (-7.32 u.a) ; puis augmente et devient positive à partir de 0.85 eV. Pour des valeurs supérieures à 0.85 eV $\epsilon_1(\omega)$ présente des maxima localisés en 5.5 eV, 9.44 eV, 10.90 eV, 14.54 eV, 20.16 eV et 23.82 eV.

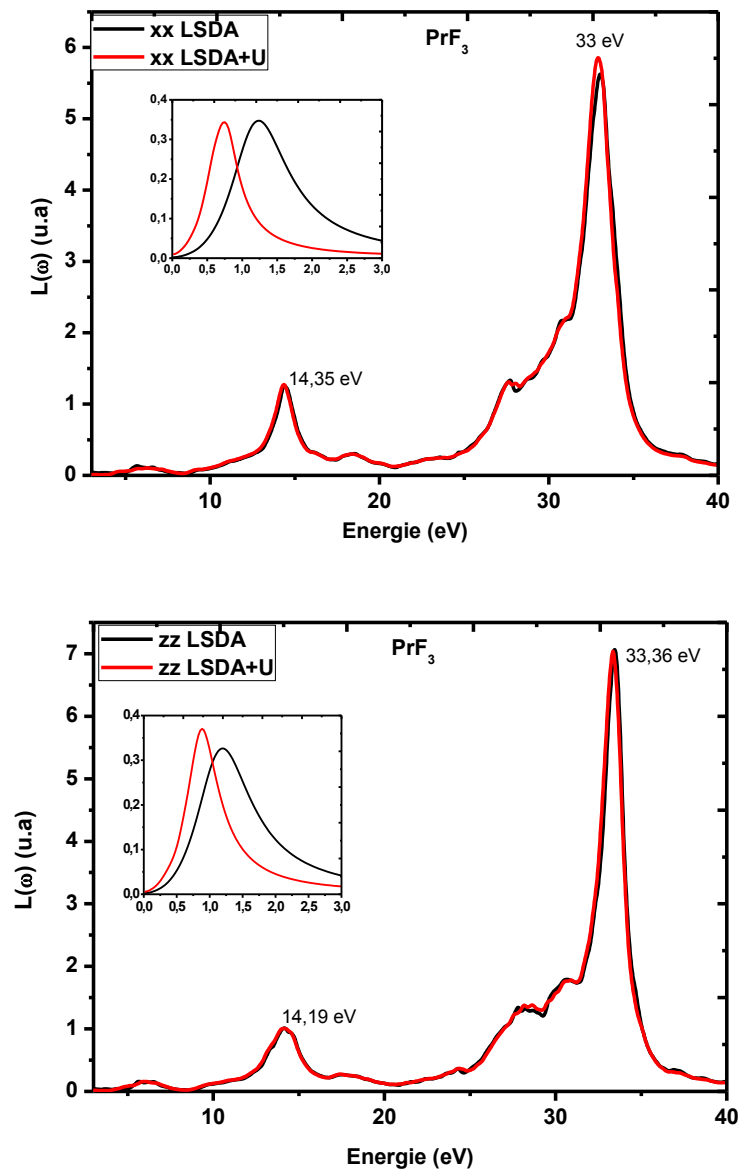


Figure IV.6.8 : Variation de la fonction de perte d'énergie électronique en fonction de l'énergie du photon incident pour PrF_3 (LSDA et LSDA+U)

On remarque que $\varepsilon_1(\omega)$ subit des diminutions rapides autour des valeurs où l'absorption présente des maxima. $\varepsilon_1(\omega)$ devient de nouveau négative dans les intervalles [24.21 – 25] eV, [26.16- 27.34] eV et [28.44 – 29.72] eV. Il faut rappeler que la propagation des ondes électromagnétiques n'a pas lieu dans ces domaines spectraux. $\varepsilon_1(\omega)$ demeure positive à partir de la valeur de 30 eV.

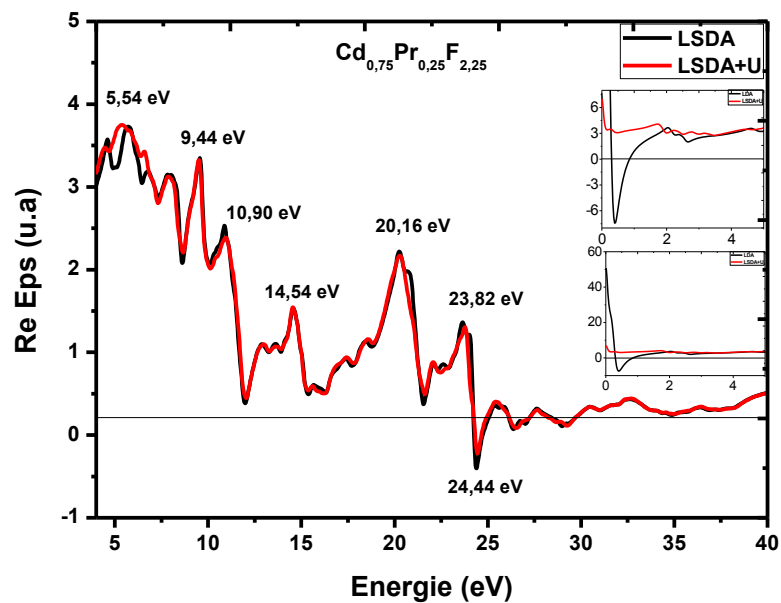


Figure IV.7.1 : Variation de la partie réelle de la fonction diélectrique en fonction de l'énergie du photon incident pour $\text{Cd}_{0.75}\text{Pr}_{0.25}\text{F}_{2.25}$ (LSDA et LSDA+U).

IV.5.2.1.2 Indice de réfraction

La figure IV.7.2 montre que les variations de $n(\omega)$, en utilisant les deux approximations LSDA et LSDA+U sont différentes dans la région spectrale $[0 - 3.5]$ eV. Les valeurs de l'indice de réfraction à énergie nulle sont 8.28 (LSDA) et 3.26 (LSDA+U). Entre 3.5 eV et 40 eV, on remarque que les deux courbes sont presque similaires. On constate aussi que $n(\omega)$ subit des diminutions rapides autour des valeurs 11.70 eV et 24.30 eV. Nous rappelons qu'autour de ces valeurs, l'absorption est maximale.

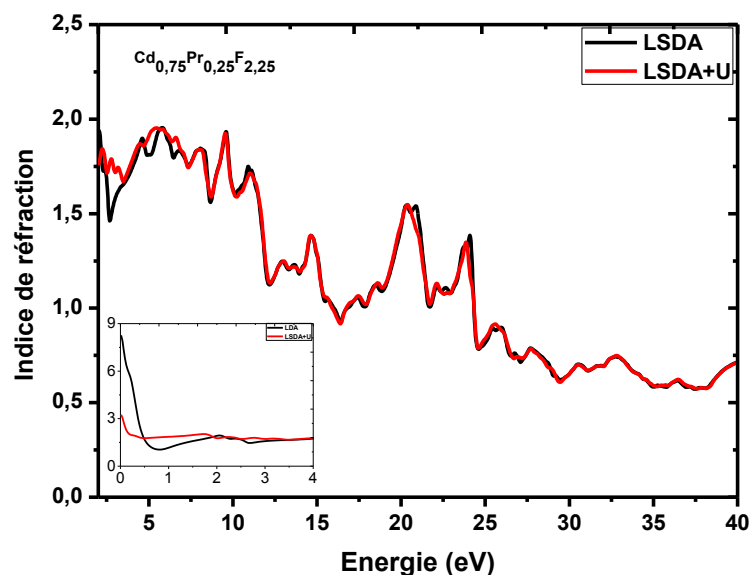


Figure IV.7.2 : Variation de l'indice de réfraction en fonction de l'énergie du photon incident pour $Cd_{0.75}Pr_{0.25}F_{2.25}$ (LSDA et LSDA+U)

IV.5.2.1.3 Réflectivité

La figure IV.7.3 montre que la réflectivité pour les énergies inférieures à 7.4 eV présente des différences et la valeur à fréquence nulle obtenue avec la LSDA (68%) est supérieure à celle obtenue avec la LSDA+U (40%). On remarque que le spectre est riche en pics regroupés en deux domaines : le premier s'étend de [2 – 20] eV et contient plusieurs maxima dont le plus intense est situé en 11.87 eV (20%). Dans le deuxième domaine, compris entre 20 et 40 eV, on trouve aussi plusieurs pics dont le plus intense est localisé en 24.38 eV (49%). Il faut remarquer que, pour les deux pics positionnés en 21.48 et 24.38 eV (le plus intense du spectre), les valeurs obtenues avec la LSDA sont supérieures à celles obtenues avec la LSDA+U.

IV.5.2.1.4 Absorption

Le spectre d'absorption (figure IV.7.4) est composé de trois parties :

La première se situe dans l'intervalle [0 – 1.5] eV, dans lequel la variation de l'absorption est complètement différente selon l'approximation utilisée. En effet, la LSDA donne des pics bien structurés localisés en 0.4 eV (le plus intense), 2.27 et 2.46 eV. En revanche, avec la LSDA+U on remarque qu'il y a un faible pic situé à environ 0.36 eV et quatre pics successifs possédant presque la même intensité dans l'intervalle [1.5 – 4] eV.

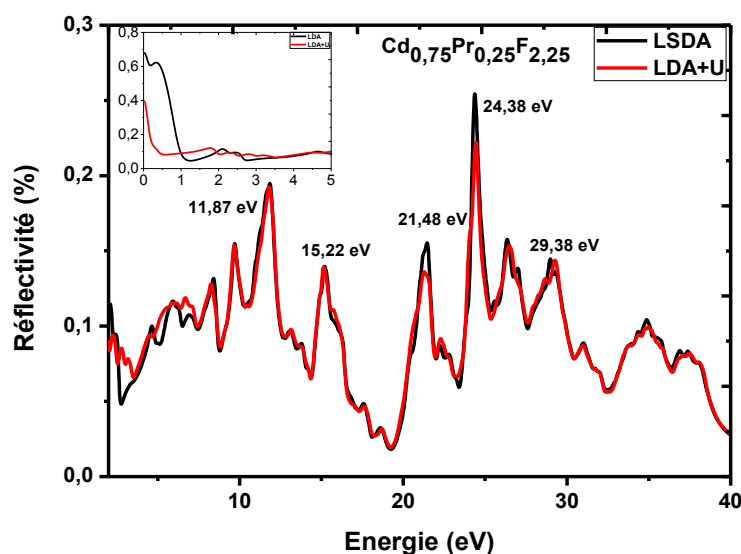


Figure IV.7.3 : Variation de l'indice de la réflectivité en fonction de l'énergie du photon incident pour $Cd_{0.75}Pr_{0.25}F_{2.25}$ (LSDA et LSDA+U).

La deuxième partie du spectre qui s'étale entre [3.9 – 19.60] eV, contient plusieurs pics dont les plus intenses sont localisés en 11.97 et 15.15 eV. Dans cet intervalle, la LSDA et la LSDA+U donne les mêmes résultats.

La troisième partie, qui contient le pic le plus intense de tout le spectre (24.3 eV) est située dans l'intervalle spectral [19.60 – 40] eV. On note une différence remarquable entre la LSDA et la LSDA+U pour les pics positionnés en 21.48 eV et 24.30 eV. Les pics obtenus avec la LSDA+U sont plus faibles que ceux obtenus avec la LDA.

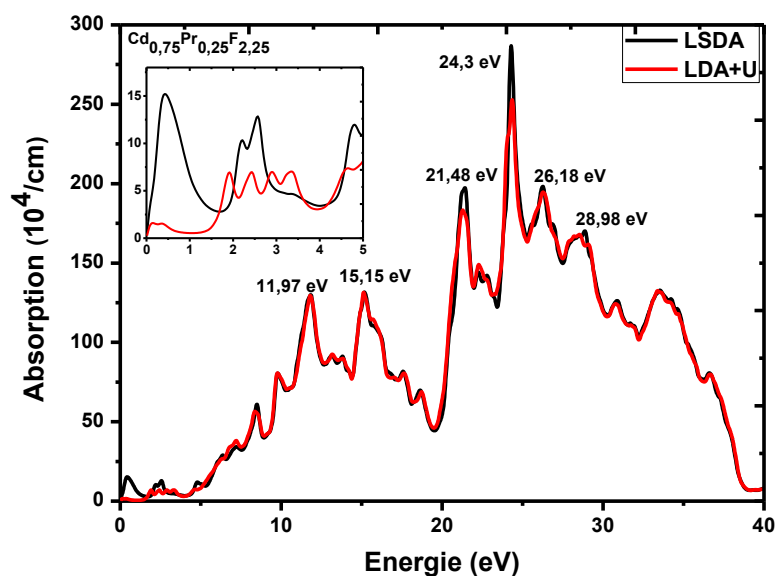


Figure IV.7.4 : Variation du coefficient d'absorption en fonction de l'énergie du photon incident pour $Cd_{0.75}Pr_{0.25}F_{2.25}$ (LSDA et LSDA+U).

IV.5.2.1.5 Coefficient d'extinction

La figure IV.7.5 montre que les variations du coefficient d'extinction $k(\omega)$, en utilisant les deux approximations LSDA et LSDA+U ont la même allure dans l'intervalle spectral [6.5 – 40] eV et sont différentes dans [0 – 6.5] eV. Dans ce domaine spectral, nous pouvons noter que les pics obtenus avec la LSDA sont décalés vers les grandes énergies par rapport à la LSDA+U. Le spectre d'extinction $k(\omega)$ montre des pics situés à 0 eV et ont pour intensités 1.90 u.a (LSDA+U) et 4.30 u.a (LSDA). Plusieurs pics situés en 8.74 eV, 11.78 eV, 15.13 eV, 21.31 eV et 24.29 eV sont présent dans le spectre $k(\omega)$.

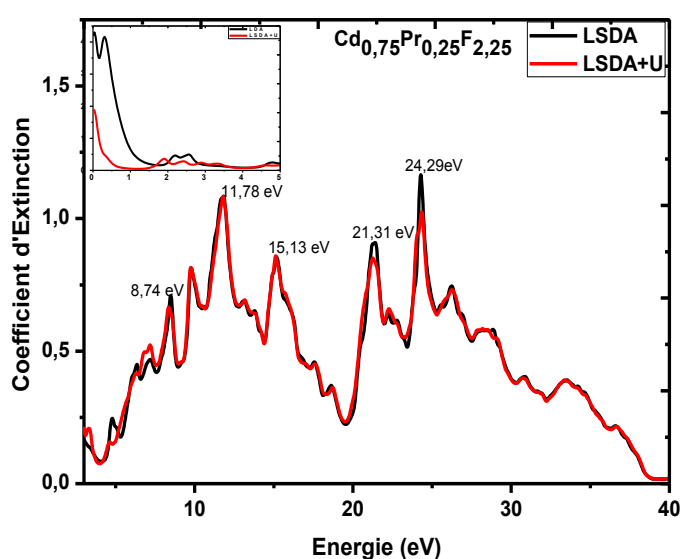


Figure IV.7.5 : La variation du coefficient d'Extinction en fonction de l'énergie du photon incident pour $Cd_{0,75}Pr_{0,25}F_{2,25}$ (LSDA et LSDA+U).

IV.5.2.1.6 Spectre de la fonction de perte d'énergie d'électrons $L(\omega)$

Les courbes de la fonction de perte d'énergie d'électrons $L(\omega)$ (figure IV.7.6) présentent des différences nettes pour les basses énergies. En effet avec la LSDA, les pics sont bien structurés

et plus intenses dans $[0 - 5]$ eV. Pour les grandes énergies, les courbes sont presque confondues. La courbe montre que $L(\omega)$ présente plusieurs pics situés en 16.42, 29.56 et 34.98 eV.

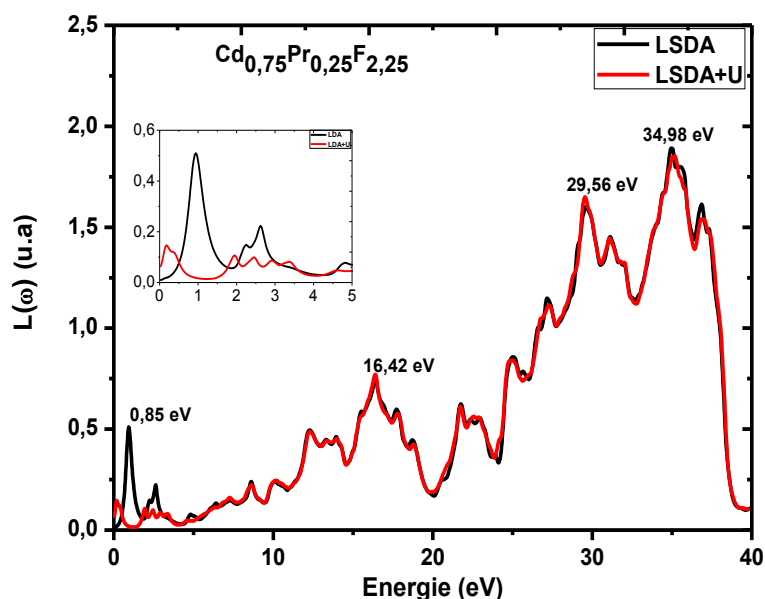


Figure IV.7.6 : Variation de la fonction de perte d'énergie électronique en fonction de l'énergie du photon incident dans $Cd_{0.75}Pr_{0.25}F_{2.25}$ (LSDA et LSDA+U)

IV.5.2.2 $Sr_{0.75}Pr_{0.25}F_{2.25}$

IV.5.2.2.1 Partie réelle de la fonction diélectrique

La figure IV.8.1 illustre la variation de la partie réelle de la constante diélectrique $\varepsilon_1(\omega)$ en fonction de l'énergie du photon incident en utilisant les deux approches LSDA et LSDA+U. Les valeurs statiques $\varepsilon_1(0)$ sont égales à 8.52 (LSDA+U) et 21.96 (LSDA). On remarque que la valeur obtenue avec la LSDA+U est plus petite que celle obtenue avec la LSDA (nature métallique). L'allure des courbes $\varepsilon_1(\omega)$ est presque la même pour les deux approximations, avec toutefois quelques différences dans l'intervalle $[0 - 6]$ eV où on note un léger décalage vers les grandes énergies de la LSDA+U par rapport à la LSDA. A partir de la valeur statique, $\varepsilon_1(\omega)$ diminue, tout en restant positive, atteint un premier minimum situé à 0.16 eV avec la LSDA+U et 0.18 eV avec LSDA, puis augmente pour atteindre les valeurs maximales suivantes : 2.01 eV (LSDA), 2.63 eV (LSDA+U), 5.07 eV (LSDA) et 5.53 eV (LSDA+U). Dans la région spectrale $[6 - 40]$ eV, les courbes sont presque identiques. On signale qu'une

première valeur minimale est obtenue pour une énergie égale à 15.16 eV et que $\varepsilon_1(\omega)$ est négative dans les deux intervalles spectrales [24 – 24.82] eV et [25 – 32] eV. Il est bien connu que quand $\varepsilon_1(\omega)$ est négative, les ondes électromagnétiques ne peuvent pas se propager et par conséquent on s'attend à ce le coefficient de réflexion atteigne une valeur maximale conduisant à une forte réflexion dans cette région spectrale [10].

IV.5.2.2.2 Indice de réfraction

La variation de l'indice de réfraction $n(\omega)$ est présentée en figure IV.8.2. Cette figure montre clairement que les valeurs statiques obtenues par la LSDA+U (3.84) sont plus petites que celles obtenues par LSDA (6.79). On remarque aussi que les deux courbes ont la même allure pour les deux approximations dans l'intervalle [6 – 40] eV. Par contre, dans la bande d'énergie [0 – 6] eV on constate que des différences liées au décalage des pics obtenus avec la LSDA+U vers les grandes énergies par rapport à la LSDA. On constate que $n(\omega)$ subit des diminutions rapides pour les énergies : 11.46, 14.98 et 25.22 eV qui correspondent à une absorption maximale. Les valeurs statiques de la partie réelle de la fonction diélectrique $\varepsilon_1(0)$ et de l'indice de réfraction $n(0)$ des trois composés sont reportées dans le Tableau IV.3.

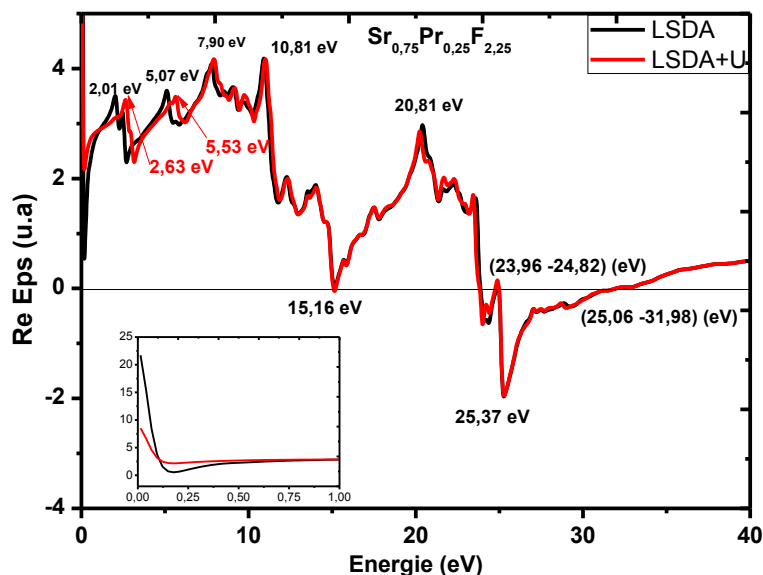


Figure IV.8.1 : Variation de la partie réelle de la fonction diélectrique en fonction de l'énergie du photon incident dans $Sr_{0.75}Pr_{0.25}F_{2.25}$ (LSDA et LSDA+U).

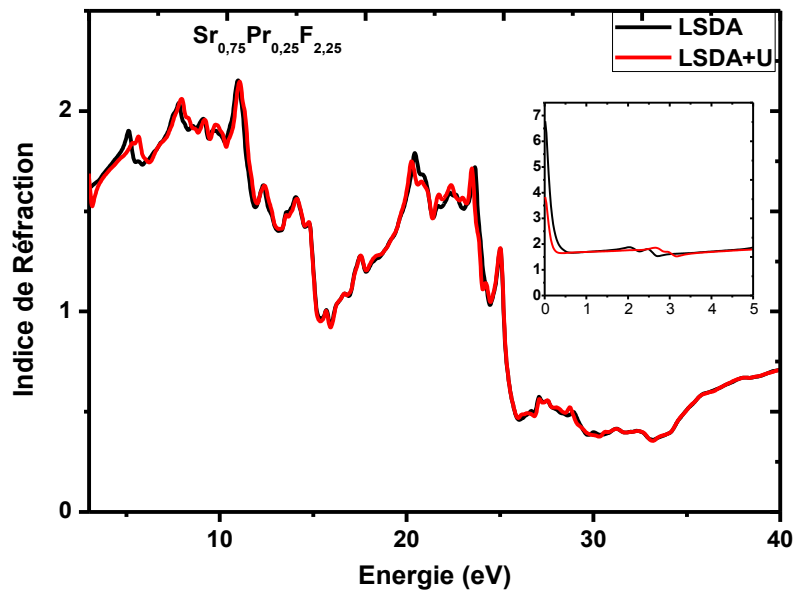


Figure IV.8.2 : Variation de l'indice de réfraction en fonction de l'énergie du photon incident dans $Sr_{0.75}Pr_{0.25}F_{2.25}$ (LSDA et LSDA+U).

IV.5.2.2.3 Réflectivité

D'après le spectre de la figure IV.8.3, on remarque que les valeurs de la réflectivité à 0 eV obtenues avec la LSDA+U sont plus faibles que celles obtenues avec la LSDA. Pour les hautes énergies les courbes sont presque similaires. Le pic maximal est situé à 25.78 eV (49%). On remarque que cette valeur est située dans le domaine spectral [25 – 32] eV dans lequel $\epsilon_1(\omega)$ est négative.

IV.5.2.2.4 Absorption

Le spectre d'absorption (figure IV.8.4) montre trois bandes : la première, située dans l'intervalle spectrale [0 – 5] eV, comporte trois pics dont le plus intense est positionné en 2.60 eV (LSDA) et 3 eV (LSDA+U), les deux autres se trouvent en 0.23 eV (LSDA), 0.15 eV (LSDA+U) et 2.16 eV (LSDA), 2.80 eV (LSDA+U).

Ces valeurs sont en accord avec la référence [11]. Dans cette région on constate qu'il y a un décalage des courbes obtenues avec la LSDA+U par rapport à la LSDA vers les grandes énergies.

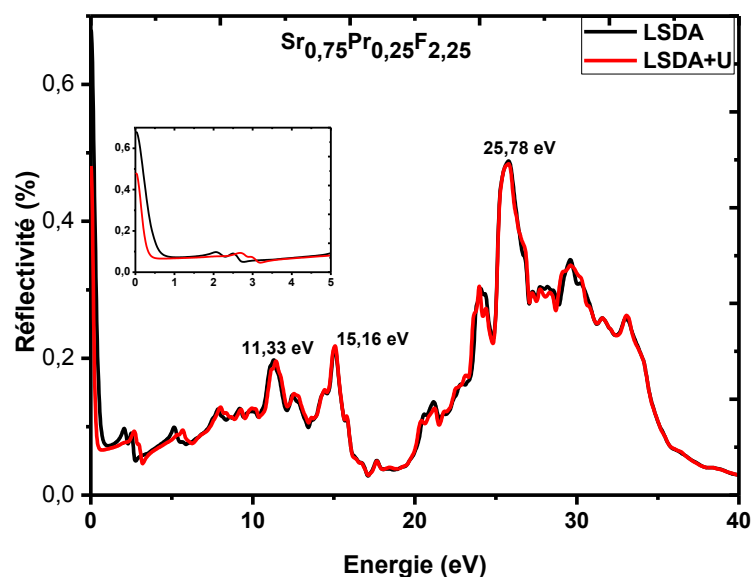


Figure IV.8.3 : Variation de la réflectivité en fonction de l'énergie du photon incident dans Sr_{0,75}Pr_{0,25}F_{2,25} (LSDA et LSDA+U).

La deuxième bande d'énergie s'étalant de [5 – 19] eV comprend deux pics principaux : le premier situé à 11.46 eV et le second (le plus intense) se trouve à 14.98 eV.

Dans la troisième bande [20 – 40] eV, on trouve deux pics dont le plus intense de tout le spectre est positionné en 25.22 eV et le second se situe à 23.98 eV.

On remarque que dans la région spectrale [5 – 40] eV, les deux spectres obtenus avec les deux approximations sont presque confondus. Cela signifie clairement que les états f n'ont pas une grande influence sur les spectres quand l'énergie atteint des valeurs élevées.

IV.5.2.2.5 Coefficient d'extinction

La figure IV.8.5 montre le coefficient d'extinction en utilisant les deux approximations LSDA et LSDA+U. On constate que dans le domaine spectral [0 – 6] eV les deux spectres présentent des différences liées au décalage des pics obtenus avec la LSDA+U vers les grandes énergies par rapport à la LSDA. Le spectre comporte trois pics : le plus intense est positionné en 0 eV dont l'intensité est 2.5 u.a (LSDA) et 1.68 u.a (LSDA+U), les deux autres se trouvent en 1.88 eV (LSDA), 2.79 eV (LSDA+U) et 5.21 eV (LSDA), 5.86 eV (LSDA+U).

On remarque aussi que les deux courbes ont la même allure pour les deux approximations dans l'intervalle [6 – 40] eV. Dans cette région, on note que le coefficient d'extinction présente des

valeurs maximales aux énergies : 11.42 eV, 14.98 eV, 23.98 eV et 25.2 eV (pic principal de tout le spectre).

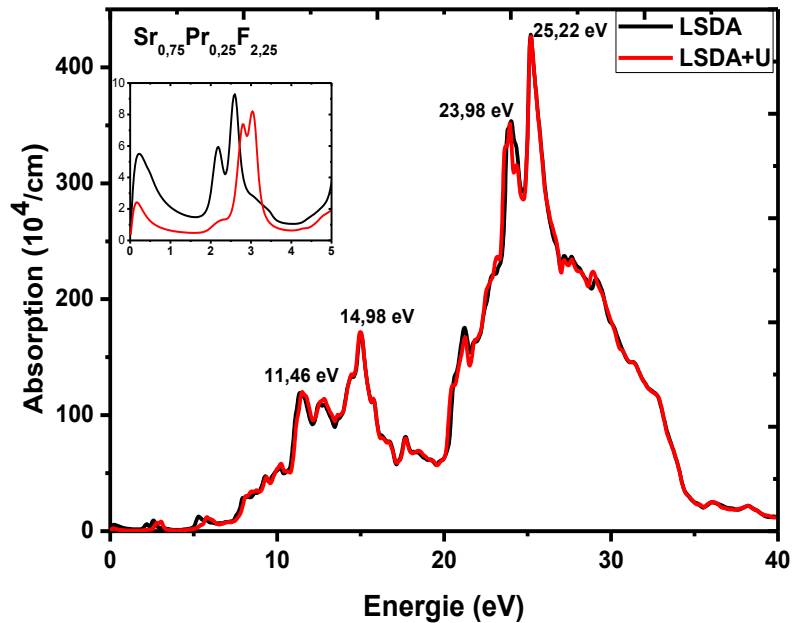


Figure IV.8.4 : Variation du coefficient d'absorption en fonction de l'énergie du photon incident dans $\text{Sr}_{0.75}\text{Pr}_{0.25}\text{F}_{2.25}$ (LSDA et LSDA+U).

IV.5.2.2.6 Spectre de la fonction des pertes d'énergie d'électrons $L(\omega)$

Le spectre de perte d'énergie est présenté dans la figure IV.8.6. On remarque que dans l'intervalle [0 – 6] eV les deux spectres présentent des différences liées au décalage des pics obtenus avec la LSDA+U par rapport à la LSDA. Dans la région spectrale [6 - 40] eV, les courbes avec les deux approximations LSDA et LSDA+U sont presque identiques. Le premier pic se trouve en 15.89 eV et le deuxième pic (pic le plus intense) se situe autour de 33.23 eV.

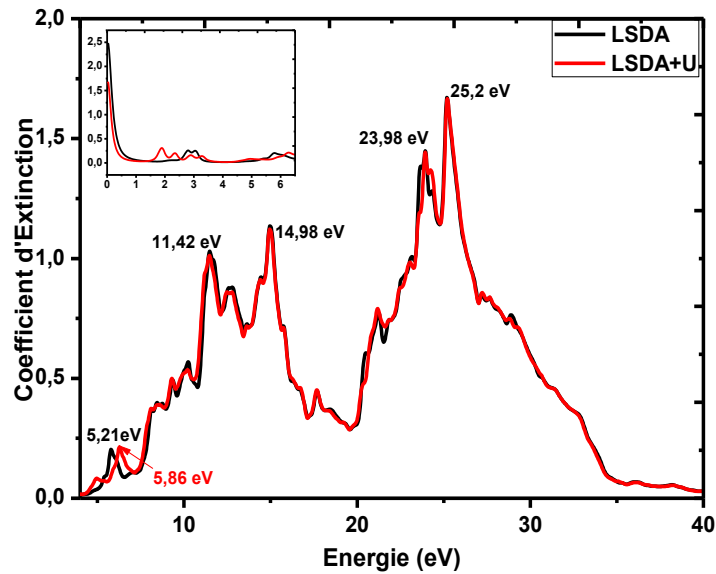


Figure IV.8.5 : Variation de coefficient d'extinction en fonction de l'énergie du photon incident dans $Sr_{0.75}Pr_{0.25}F_{2.25}$ (LSDA et LSDA+U).

Tableau IV.3 : La fonction diélectrique statique $\epsilon_1(0)$ et l'indice de réfraction statique $n(0)$ calculés.

/	$\epsilon_1(0)$ u.a				$n(0)$			
	LSDA		LSDA+U		LSDA		LSDA+U	
	xx	zz	xx	zz	Xx	zz	xx	zz
PrF₃	197	51	185	83	16.5	15.75	8	10.75
Cd_{0.75}Pr_{0.25}F_{2.25}	51		7		8.28		3.26	
Sr_{0.75}Pr_{0.25}F_{2.25}	21.96		8.52		6.79		3.84	

D'après le tableau IV.3, l'examen des valeurs de $\epsilon_1(0)$ et $n(0)$ de $M_{1-x}Pr_xF_{2+x}$ montre que le dopage des fluorures MF_2 par le Praséodyme rend ces matériaux plus réfringents.

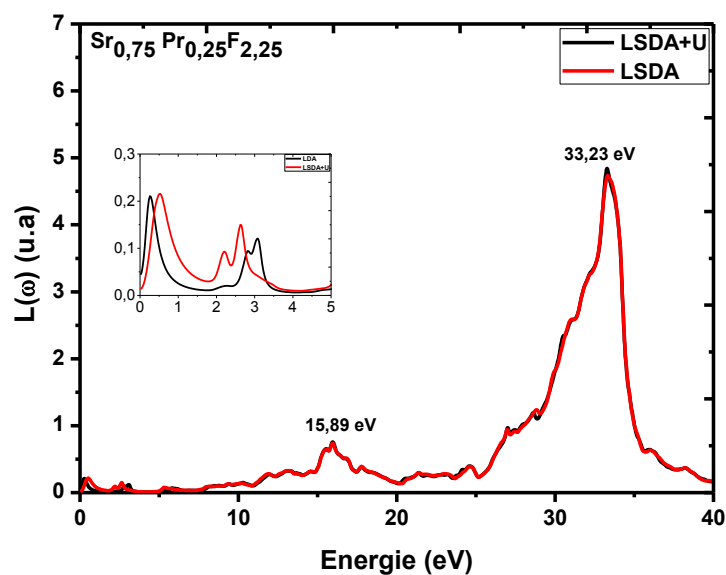


Figure IV.8.6 : Variation de la fonction de perte d'énergie électronique en fonction de l'énergie du photon incident dans $Sr_{0.75}Pr_{0.25}F_{2.25}$ (LSDA et LSDA+U).

IV. 6 Comparaison

Afin de mettre en évidence l'effet de la substitution d'un cation M^{2+} par un ion de terre rare Pr^{3+} sur les effets optiques, nous effectuons une comparaison entre les deux composés dopés Pr^{3+} et non dopés.

La comparaison des grandeurs optiques entre MF_2 (mBJ) et $M_{0.75}Pr_{0.25}F_{2.25}$ ($M=Sr, Cd$) (LSDA+U) est montrée dans la figure IV.9. On constate que ces grandeurs possèdent une propriété commune dans l'intervalle $[0 - 11]$.

En effet, dans cette région, les courbes obtenues pour $M_{0.75}Pr_{0.25}F_{2.25}$ ($M=Sr, Cd$) présentent des pics supplémentaires par rapport à celles de MF_2 . Ces pics sont dus aux transitions inter-bandes de l'ion Pr^{3+} . La présence de ces pics montre la diminution des gaps des fluorures dopés $M_{0.75}Pr_{0.25}F_{2.25}$ ($M=Sr, Cd$). On rappelle que SrF_2 est isolant à large gap alors que $Sr_{0.75}Pr_{0.25}F_{2.25}$ est également isolant possédant un gap plus petit.

Dans la zone spectrale $[11-40]$ eV, les courbes sont quasi identiques avec des décalages en énergie.

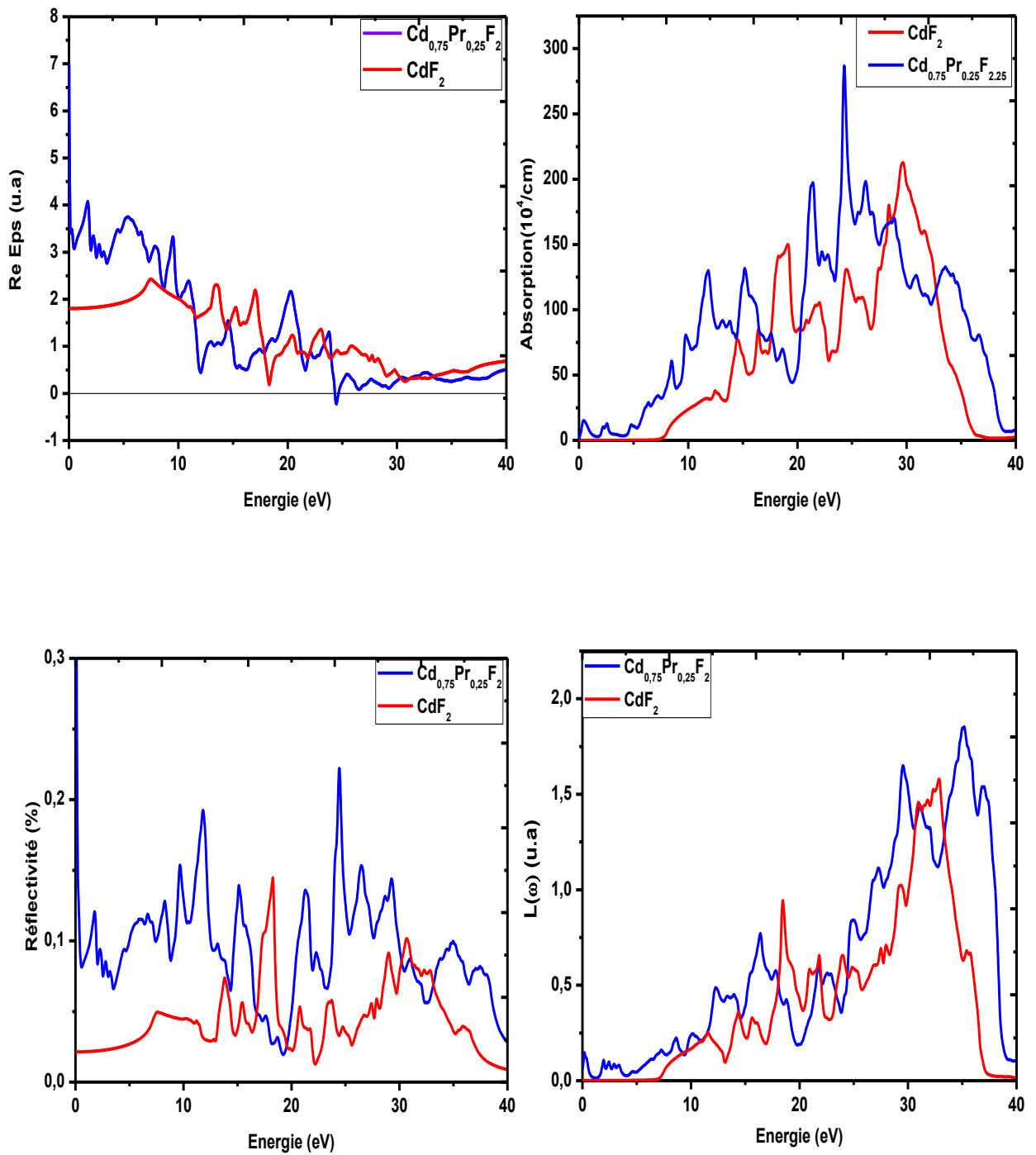


Figure IV.9. : Comparaison des grandeurs optiques entre MF_2 (mBJ) et $M_{0.75}Pr_{0.25}F_{2.25}$ ($M=Sr, Cd$) (LSDA+U).

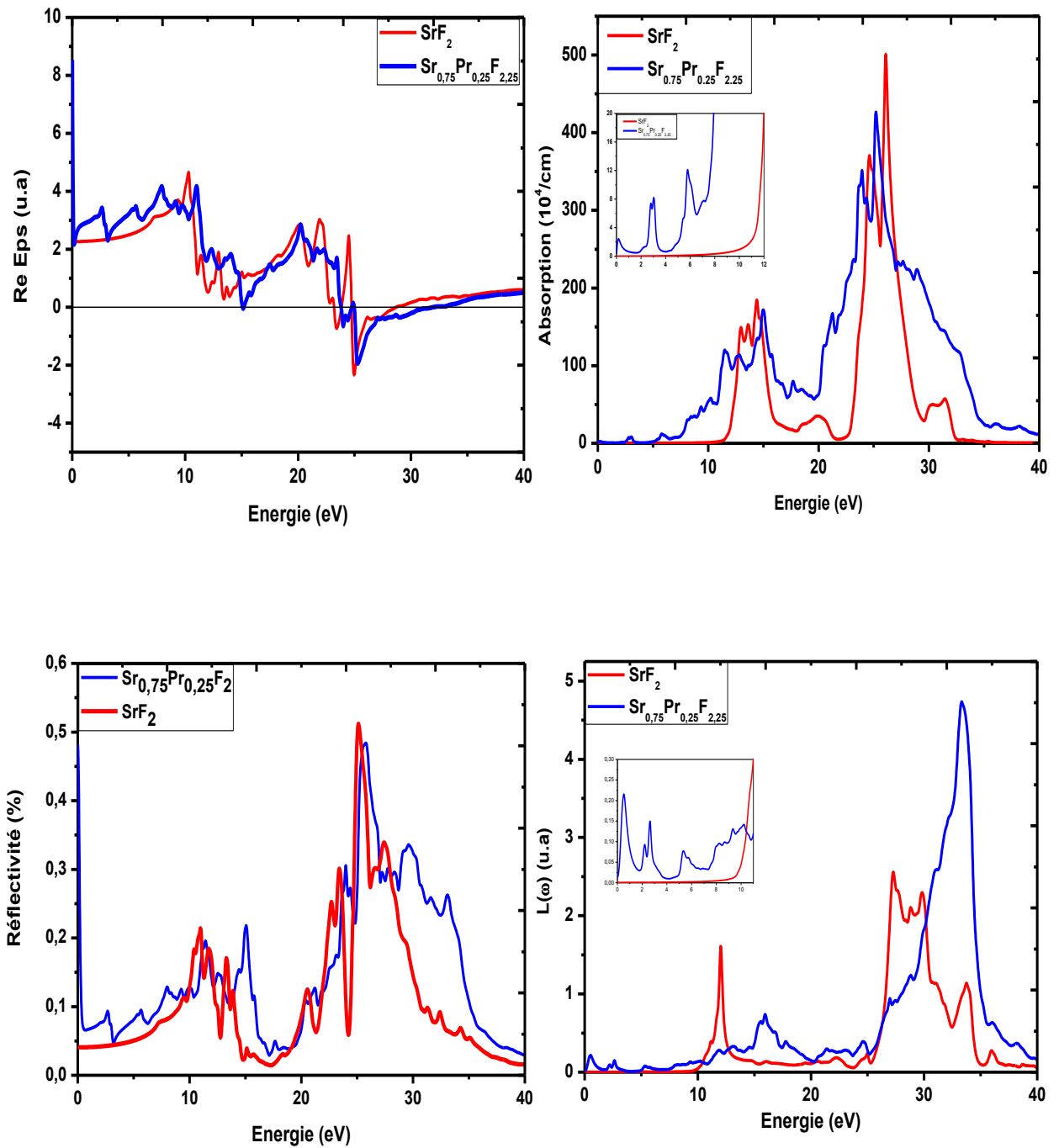


Figure IV.9. bis : Comparaison des grandeurs optiques entre MF_2 (mBJ) et $M_{0.75}Pr_{0.25}F_{2.25}$ (M=Sr, Cd) (LSDA+U)

IV.7 Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons appliqué la DFT+U pour calculer les propriétés structurales, électroniques et optiques du trifluorure de praséodyme PrF_3 , ainsi que des fluorures fortement substitués en praséodymes $M_{1-x}Pr_xF_{2+x}$ ($x=0.25$). Comme les composés étudiés possèdent des électrons 4f fortement localisés, les calculs ont été effectués en faisant appel aux fonctionnelles d'échange-corrélation en utilisant la combinaison de la LSDA avec le terme de Hubbard (LSDA+U). L'approche LSDA a été également utilisée pour faire des comparaisons.

Les paramètres du réseau à l'équilibre et les modules de compressibilité ont été calculés.

L'étude des propriétés électroniques, en utilisant la LSDA et la LSDA+U, a montré que PrF_3 possède un gap nul pour les spin majoritaires pour les deux approximations et non nul pour les spins minoritaires (5.39 et 5.21 eV avec la LSDA et la LSDA+U respectivement). Le composé $Cd_{0.75}Pr_{0.25}F_{2.25}$ possède un caractère métallique pour les deux spin avec la LSDA. Quant à la LSDA+U, elle donne des gaps de valeurs 0.27 et 1.27 eV pour les spin minoritaires et majoritaires respectivement. Ce résultat permet de classer $Cd_{0.75}Pr_{0.25}F_{2.25}$ comme un semi-conducteur. $Sr_{0.75}Pr_{0.25}F_{2.25}$ montre un caractère métallique pour les spin majoritaires pour les deux approximations alors que pour les spins minoritaires ce composé possède un gap non nul (3 et 5 eV avec la LSDA et la LSDA+U respectivement) et de fait, ce composé présente une transition de Mott (métal–semi-conducteur (LSDA) ; métal-isolant (LSDA+U)). Nous avons trouvé que les gaps des matériaux dopés $M_{0.75}Pr_{0.25}F_{2.25}$ ($M=Sr, Cd$) sont inférieurs à ceux des fluorures non dopés MF_2 . Ceci s'explique par le fait que les niveaux d'énergie du praséodyme se placent dans la bande interdite de la matrice hôte. Les propriétés optiques telles la fonction diélectrique $\epsilon(\omega)$ ainsi que les propriétés dérivées de cette dernière ont été également calculées. Ces calculs ont montré que dans la zone spectrale [11-40] eV les courbes sont quasi identiques mais avec des décalages en énergie. Par contre dans l'intervalle spectral [0-11] eV les courbes obtenues pour $M_{0.75}Pr_{0.25}F_{2.25}$ ($M=Sr, Cd$) présentent des pics supplémentaires par rapport à ceux de MF_2 indiquant les transitions inter-bandes du praséodyme dans ce domaine spectral.

Références

- [1] P. Blaha, K. Schwarz, G.K.H. Madsen, D. Kvasnicka and J. Luitz, WIEN2k, An Augmented Plane Wave Plus Local Orbitals Program for calculating Crystal Properties, Vienna University of Technology, Vienna, Austria (2008).
- [2] P. Hohenberg and W. Kohn, Phys. Rev B. 136, 864 (1964).
- [3] K. A Gshneidner Jr, L.Eyring in Handbook on the physics and chemistry of rare earth, North Holland, Vol 20. Amsterdam (1995).
- [4] Springer Materials Release 2016.
- [5] S.M. Saini, these de doctorat en physique, Optical and magneto-optical properties of rare earth metals and compounds, India institute of technology Roorkee 29 (2007).
- [6] Meuldijk, J.; Meulen, van der, R.; Hartog, den, H.W. Dielectric-relaxation experiments on cubic solid solutions of SrF_2 and CeF_3 or PrF_3 . Phys. Rev. B. 29, 2153 (1984).
- [7] Y. Kulvitit, S. Rolland, R. Granger et C. M. Pelletier. Relation entre composition paramètre de maille et bande interdite des composés $Pb_{1-x}Cd_xTe$, Revue Phys. Appl. 15 1501-1504 (1980).
- [8] N. Shiran, A. Gektin, V. Nesterkina et al. Peculiarities of cascade photon emission and energy storage in $M_{1-x}Pr_xF_{2+x}$ ($M=Ca, Sr, Ba, x \approx 0.35$) crystals. Journal of luminescence 130, 2277-2280 (2010).
- [9] P. Tardy, Y. Deshayes, L. Hirsch, A.S. Barrie, Study of $Ca_{1-x}Pr_xF_{2+x}$ solid solution thin films grown on silicon substrates. Thin Solid Films 347, 127-132 (1999).
- [10] C. Kittel, Physique de l'état solide, 5ème édition. Bordas, Paris, (1983).
- [11] Y. B, N.S, A.G, Radiation stability of $M_{1-x}Pr_xF_{2+x}$ ($M= Ca, Sr, Ba$) crystals. Radiation measurements 45, 340-342 (2010).

*Conclusion
générale*

Conclusion générale

Les propriétés structurales, électroniques et optiques des fluorures cubiques CdF_2 , SrF_2 et de leur fluorure mixte $\text{Sr}_x\text{Cd}_{1-x}\text{F}_2$ ont été calculées en utilisant la méthode FP-LAPW basée sur la DFT. Il a été constaté que le réseau cristallin est tétragonal pour $x = 0,5$ et cubique simple pour $x = 0,25$ et $0,75$. Les paramètres structuraux obtenus dans l'approximation WC-GGA sont en accord raisonnable avec les valeurs expérimentales pour les composés binaires. Pour les fluorures mixtes ($x \neq 0,5$), on constate que les paramètres du réseau augmentent avec la concentration x et suivent la loi de Vegard. L'analyse du module de compressibilité B montre que les composés $\text{Sr}_x\text{Cd}_{1-x}\text{F}_2$ deviennent moins rigides avec l'augmentation de la composition Sr. Le calcul des structures de bandes d'énergie montrent un gap indirect ($W - \Gamma$) pour CdF_2 , ($X - \Gamma$) pour SrF_2 , $\text{Sr}_{0,25}\text{Cd}_{0,75}\text{F}_2$ et $\text{Sr}_{0,75}\text{Cd}_{0,25}\text{F}_2$ et ($M - \Gamma$) pour $\text{Sr}_{0,5}\text{Cd}_{0,5}\text{F}_2$. Pour les composés binaires, les valeurs sont en accord avec les données expérimentales en utilisant l'approximation mBJ. Ces valeurs sont plus grandes que celles calculées par WC-GGA et EV-GGA. Étant donné que l'approximation mBJ donne des gaps proches des valeurs expérimentales, les propriétés optiques ont été calculées en se limitant à cette dernière. Les grandeurs optiques telles que la fonction diélectrique, l'indice de réfraction, l'absorption, la réflectivité, la fonction de perte d'énergie et le coefficient d'extinction ont été calculés. L'étude des propriétés des fluorures mixtes $\text{Sr}_x\text{Cd}_{1-x}\text{F}_2$ montre que les spectres d'absorption et de réflectivité possèdent des valeurs quasi nulles dans le domaine $[0-7]$ eV et par conséquent ils sont transparents dans ce domaine spectral qui correspond aux bandes de longueurs d'onde infrarouge, visible et proche ultraviolet. Ces calculs montrent également que le composé $\text{Sr}_{0,5}\text{Cd}_{0,5}\text{F}_2$ de structure tétragonale est biréfringent ($\Delta n = (n_{xx} - n_{zz}) \neq 0$) et anisotrope ($\Delta \epsilon_1 = (\epsilon_{1xx} - \epsilon_{1zz}) \neq 0$). Les fluorures mixtes $\text{Sr}_x\text{Cd}_{1-x}\text{F}_2$ possèdent une large bande interdite et peuvent donc être considérés comme de bons candidats pour accueillir les ions de terres rares et par conséquent donner lieu à un rayonnement laser sous certaines conditions.

Les composés $\text{M}_{1-x}\text{Pr}_x\text{F}_{2+x}$ ($M=\text{Sr}, \text{Cd}$ et $x=0,25$) et PrF_3 sont caractérisés par des électrons localisés 4f de la terre rare. Pour tenir compte de la localisation des électrons 4f et de leurs spin, les différentes propriétés sont calculées en utilisant les deux approximations LSDA et LSDA+U implémentées dans le code Wien2k. Les paramètres du réseau à l'équilibre et les modules de compressibilité ont été calculés. Les résultats montrent que les paramètres de maille des fluorures non dopés MF_2 ($M=\text{Sr}, \text{Cd}$) et dopés praséodyme sont comparables. Par contre les modules de compressibilité de $\text{M}_{1-x}\text{Pr}_x\text{F}_{2+x}$ ($M=\text{Sr}, \text{Cd}$ et $x=0,25$) sont plus grands

que ceux des MF_2 ($M=Sr, Cd$). Ce résultat montre que la substitution d'un cation par un ion praséodyme rend ces matériaux plus rigides.

L'étude des propriétés électroniques en utilisant la LSDA a montré que PrF_3 possède un caractère métallique pour les spin majoritaires (spin up), et un gap de valeur 5.39 eV pour les spin minoritaires (spin down). Alors qu'en utilisant la LSDA+U, on obtient un gap direct ($\Gamma - \Gamma$) de valeur 5.21 eV pour les spin minoritaires et un caractère métallique pour les spin majoritaires (isolant de Mott). Les composés $M_{0.75}Pr_{0.25}F_{2.25}$ ($M=Sr, Cd$), possèdent un caractère métallique pour les spin majoritaires pour les deux approximations. Pour les spin minoritaires, la LSDA montre que $Cd_{0.75}Pr_{0.25}F_{2.25}$ possède un caractère métallique, et un gap de valeur 3 eV pour $Sr_{0.75}Pr_{0.25}F_{2.25}$ et de ce fait il subit une transition de Mott (métal – semi-conducteur)

La LSDA+U montre que $Cd_{0.75}Pr_{0.25}F_{2.25}$ est un semi-conducteur pour les deux état de spin (0.27 eV pour les spin up et 1.27 eV pour les spin down) ; alors que $Sr_{0.75}Pr_{0.25}F_{2.25}$ possède un caractère métallique pour les spin majoritaires et un gap de 5 eV pour les spin minoritaires. Ce résultat montre que $Sr_{0.75}Pr_{0.25}F_{2.25}$ subit une transition de Mott (métal – isolant). Nous avons trouvé que les gaps des matériaux dopés $M_{0.75}Pr_{0.25}F_{2.25}$ ($M=Sr, Cd$) sont inférieurs à ceux des fluorures non dopés MF_2 . Ceci s'explique par le fait que les niveaux d'énergie du praséodyme se placent dans la bande interdite de la matrice hôte.

Les propriétés optiques telles la fonction diélectrique $\epsilon(\omega)$ ainsi que les propriétés dérivées de cette dernière ont été également calculées. Pour les fluorures mixtes $M_xM_{1-x}F_2$ ($M=Sr, Cd$, $x=0, 0.25, 0.50, 0.75$ et 1) les calculs montrent que ces composés sont transparents dans le domaine spectral [0-8] eV. Les résultats concernant les fluorures fortement substitués en praséodyme, $M_{0.75}Pr_{0.25}F_{2.25}$ ($M=Sr, Cd$), montrent que ces derniers deviennent plus réfringents que les fluorures MF_2 quand les fréquences sont nulles. Dans la zone spectrale [11-40] eV, les courbes sont quasi identiques tout en présentant des décalages en énergie. Par contre dans l'intervalle spectral [0-11] eV les courbes obtenues pour $M_{0.75}Pr_{0.25}F_{2.25}$ ($M=Sr, Cd$) présentent des pics supplémentaires par rapport à ceux de MF_2 indiquant les transitions inter-bandes du praséodyme.

Annexe A : DFT+U dans WIEN2K

Les étapes à suivre pour faire un calcul en DFT+U:

Appliquer la DFT+U sur l'atome qui possède des électrons fortement corrélés (terres rares, actinides et éléments de transition) et sur l'orbital en question (l'orbital 4f pour les terres rares, 5f pour les actinides et 3d pour les éléments de transition)

- 1- créer le fichier struct (case.struct)
- 2- Dans l'étape « initialisation » on introduit l'approche DFT+U en choisissant dans XLstart « select Exchange-correlation Potential ».
- 3- remplir les deux fichiers case.inorb et case.indm

```
----- top of file: case.inorb -----
1 2 0          nmod, natorb, ipr
PRATT, 1.0     mixmod, amix
1 1 2         iatom nlorb, lorb
2 1 2         iatom nlorb, lorb
1             nsic (LDA+U(SIC) used)
0.52 0.0      U J
0.52 0.0      U J
----- bottom of file: case.inorb -----
```

ligne 1: nmod, natorb, ipr

nmod : définit le type de potentiel 1 ... LDA + U, 2 ... OP, 3 ... Bext

natorb : nombre d'atomes pour lequel le potentiel orbital Vorb est calculé

ligne 2: mixmod, amix mixmod

mixmod : PRATT ou BROYD (ne doit pas être modifié)

amix : Le mixage doit être réglé sur PRATT, 1,0

ligne 3: iatom , nlorb,lorb nlorb

iatom : indice de l'atome dans le fichier struct

nlorb : nombre de moments orbitaux pour lesquels le terme de Hubbard doit être appliqué.

lorb : valeur de l de l'orbitale sur laquelle est appliquée le terme de Hubbard U (orbitale s (l=0), orbitale p (l=1).....)

3^{ème} ligne répétée si la DFT+U est appliquée sur un deuxième atome.

ligne 4: Nsic définit la «correction du double comptage»

nsic = 0 'méthode AMF' (Czyzyk et al. 1994)

nsic = 1 'méthode SIC' (Anisimov et al. 1993, Liechtenstein et al. 1995)

nsic = 2 'méthode HMF' (Anisimov et al. 1991)

ligne 5:

U et J sont les paramètres de Coulomb et d'échange exprimés en Ry pour chaque atome sur lequel la DFT+U est appliquée. Il est recommandé de travailler avec le terme $U_{\text{eff}}=U-J$.

5^{ème} ligne répétée si la DFT+U est appliquée sur un deuxième atome.

```
----- top of file: case.indm -----  
-9. Emin cutoff energy  
1 number of atoms for which density matrix is calculated  
1 1 2 index of 1st atom, number of L's, L1  
0 0 r-index, (l,s)-index  
----- bottom of file: case.indm -----
```

ligne 1: Emin cutoff energy

Emin : limite de l'énergie inférieure (généralement définie sur un nombre très faible).

ligne 2: number of atoms for which density matrix is calculated

nombre d'atomes pour lesquels la matrice de la densité est calculée

ligne 3: index of 1st atom, number of L's, L1

index of 1st atom : indice de l'atome dans le fichier struct pour lequel la matrice de densité doit être calculée.

Number of L's : nombre de moments orbitaux pour lesquels le terme de Hubbard doit être appliqué.

L1 : l valeurs de l pour lesquelles la matrice de densité doit être calculée