

الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية
République Algérienne Démocratique et Populaire
وزارة التعليم العالي والبحث العلمي
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique
المركز الجامعي بلحاج بوشعيب
Centre Universitaire Belhadj Bouchaib d'Ain-Temouchent
Institut de sciences
Département des sciences de la matière



Projet de fin d'études Pour l'obtention du diplôme de Master en :

Domaine : Science et Technologie

Filière : physique

Spécialité : Physique Des Matériaux

Thème

A first principales study of the half mettalic behaviour at high temperature on oxide-perovskite BaMnO3 comound

Présenté Par :

– BEL GHORZI Zohra

Devant les jurys composés de :

| | | | |
|------------------------|--------|--------------------------|-----------|
| BENSAID Djilali | M .C.A | C.U.B.B (Ain Temouchent) | Président |
| LAHMER mohamed Hichem | M .C.B | C.U.B.B (Ain Temouchent) | Encadrant |
| DIN ELHANAI NI Mohamed | M .C.B | C.U.B.B (Ain Temouchent) | Examineur |

Année universitaire : 2020/2021



Remerciements

Je remercie avant tout ALLAH le tout-puissant qui m'a offert santé, volonté et patience, me permettant de mener à terme ce présent travail.

Ce travail été effectué au sein du centre universitaire Belhadj Bouchaïb de Aïn-Temouchent dans le cadre de préparation du diplôme de Master en Physique, option « Physique des Matériaux ».

je tiens à remercier très sincèrement mon Encadreur Monsieur le professeur ELAHMAR MOHAMED HICHEM qui m'a aidé et encouragé pour son encadrement et pour l'aide qu'il m'a prodigué pendant toute la période de Lo préparation du Mémoire.

Je remercie le Professeur Monsieur Dr. BENS Aid Djillali de m'avoir honoré par sa présidence du jury de ce mémoire

Je tiens également à remercier monsieur Dr. DINE LHANANI Mohammed pour avoir accepté de juger ce travail.

Mes remerciements vont également à tous mes camarades et amis. Leur soutien et les nombreux conseils qu'ils m'ont donnés m'ont été précieux.

A toutes et à tous merci

Dédicaces

Je dédie ce modeste travail a mes chères parents pour leur Parfaite éducation et leur dévouement .

A mes chères sœurs qui m'ont encouragé durant toutes ces années d'études .

A mon fiancé Yacine.

Mes chers amis Nesrine Houria Sara , mes collègues d'étude et a mes chères enseignants.

Abstract:

First-principle calculations based on functional density theory were used to investigate the structural, electronic, magnetic and thermoelectric properties of perovskite BaMnO₃. The calculations were carried out by the method of augmented plane waves linearized with a generalized gradient (GGA) and GGA + U for the exchange and correlation functions. The electronic properties show that BaMnO₃ exhibits a complete semi-metallic character for the two GGA approximations with an integer magnetic moment, while for BaMnO₃, exhibits metallic behavior. the thermoelectric response is calculated using the BoltzTrap code based on the semi-classical theory of Boltzmann

Résumé:

Des calculs de premiers principes basés sur la théorie fonctionnelle de la densité ont été utilisés pour étudier les propriétés structurales, électroniques, magnétiques et thermoélectrique de pérovskite BaMnO₃. Les calculs ont été effectués par la méthode des ondes planes augmentées linéarisées avec un gradient généralisé (GGA) et GGA+ U pour les fonctions d'échange et de corrélation. Les propriétés électroniques montrent que BaMnO₃ présente un caractère semi-métallique complet pour les deux approximations GGA avec un moment magnétique entier, alors que pour BaMnO₃, présentent un comportement métallique. la réponse thermoélectrique est calculée à l'aide du code BoltzTrap basé sur la théorie semi-classique de Boltzmann ,

الملخص

تتم استخدام حسابات المبدأ الأول القائمة على نظرية الكثافة الوظيفية للتحقيق في الخصائص الهيكلية والإلكترونية والمغناطيسية والكهروحرارية لبيروفسكايت BaMnO₃. تم إجراء الحسابات بواسطة طريقة الموجات المستوية المعززة ذات التدرج العام (GGA) و GGA + U لوظائف التبادل والارتباط. تُظهر الخصائص الإلكترونية أن BaMnO₃ يُظهر شخصية شبه معدنية كاملة لكل من تقريب GGA مع عزم مغناطيسي صحيح ، بينما بالنسبة لـ BaMnO₃ ، يُظهر سلوكًا معدنيًا. يتم حساب الاستجابة الكهروحرارية باستخدام كود BoltzTrap على أساس النظرية شبه الكلاسيكية لبولتزمان

Sommaire

- ✓ Remerciements
- ✓ Dédicaces
- ✓ Résumé
- ✓ Liste des matières
- ✓ Liste des figures
- ✓ Liste des tableaux

| | |
|-----------------------------|----|
| <i>Introduction général</i> | 01 |
|-----------------------------|----|

Chpitre I : Méthodes & Concepts

| | |
|--|----|
| I.1. ntrouction | 03 |
| I.2 Equation de Schrödinger | 03 |
| I.3 Construction de l'opérateur Hamiltonien | 04 |
| I.4. Approximation de Born-Oppenheimer | 05 |
| I.5. Approximation de Hartree (électron libre) | 06 |
| I. 6. Théorèmes de Hohenberg et Kohn | 07 |
| I.7 Les équations de Kohn et Sham | 09 |
| I.8 Résolution des équations de Kohn-Sham | 11 |
| I. 9 La fonctionnelle d'échange et de corrélation | 14 |
| I. 10 Les différents types de fonctionnelles d'échange-corrélation Error! Bookmark not defined. | 15 |
| I.10.1 Approximation de la Densité Locale LDA (Local Density Approximation): | 15 |
| I.1.2 .Approximation de la densité locale polarisée en spin (LSDA) | 16 |
| I.10.3 .Approximation du Gradient Généralisé (GGA) | 17 |
| Référence | 18 |

Chapitre II: La méthode FP-LAPW

| | |
|---|----|
| II. introduction | 20 |
| II . 2. La méthode des ondes planes augmentées et linéarisées | 21 |
| II.2.a. La méthode des ondes planes augmentées (APW) | 21 |
| II.2.b. Principe de la méthode LAPW | 23 |
| II.2.c. Les rôles des énergies de linéarisation (E_l) | 25 |
| II.2.d. Développement en orbitales locales | 25 |
| II.3. La méthode LAPW+LO | 26 |
| II.4. La méthode APW+LO | 26 |
| II.5. Le concept de la méthode FP-LAPW | 27 |
| II.6. CODE WIEN2K | 28 |
| II.6.a. L'initialisation | 29 |
| II.6.b. Calcul Auto-Cohérent (Self-Consistant) | 29 |
| II. 6.c. Détermination des propriétés Error! Bookmark not defined. | 30 |
| II.7 .conclusion | 32 |
| Référence | 32 |

Chapitre III : résultat et discussion

| | | |
|--|----|----|
| III.1. Introduction | 34 | 34 |
| III.2 Le détail de calcul | 34 | 34 |
| III.3 Propriétés structurelles: | 35 | 35 |
| III.3.1 La Structure cristalline | 35 | 35 |
| III.3.2. Paramètre d'équilibre | 36 | 36 |
| III.4. Propriétés électroniques | 39 | 39 |
| III.5. La densité d'état (DOS) Error! Bookmark not defined. | 44 | 44 |
| III.6 . Propriétés magnétiques | 46 | 46 |
| III.6.1. Le moment magnétique | 46 | 46 |
| III. 6.2 Les différentes formes de magnétisme[| 46 | 46 |
| III.6.2.1 Diamagnétisme | 47 | 47 |
| III.6.2.2 Paramagnétisme | 47 | 47 |
| III.6.2.3 Ferromagnétisme | 47 | 47 |
| III.6.2.4 Antiferromagnétisme | 47 | 47 |
| III.6.2.5 Ferrimagnétisme | 47 | 47 |
| III.7 Les propriétés thermoélectriques | 48 | 48 |
| Référence | 51 | 51 |
| Conclusion générale | 52 | 52 |

Liste des figures

| Les figures | Page |
|---|------|
| Figure1 :premier de Kohn et Hohenberg | 08 |
| Figure2 :cycle auto-cohérent de la théorie fonctionnelle de densité(DFT) | 13 |
| Figure3 :Répartition de cellule unitaire,une region interstitielle et des régions sphérique | 22 |
| Figure4 :l'organigramme de méthode FP-LAPX | 31 |
| Figure 5 :structure cristallographie du composé BaMnO3 | 36 |
| Figure 6 :calculs de l'énergie totale en fonction du volume pour les états paramagnétique pour la structure BaMnO3 | 38 |
| Figure7 :bandes de valence ,bandes de conduction, bande interdite et le niveau de fermi | 40 |
| Figure8 :relation entre la position des bandes d'énergie et le niveau de fermi donnant un métal ,semi conducteur ou un isolant | 41 |
| Figure9 :structures de bande de spin up de pérovskite cubique BaMnO3 en utilisant l'approximation GGA | 42 |
| Figure10 :structure de bande de spin down de pérovskite cubique BaMnO3 l'approximation GGA | 43 |
| Figure11 :densité d'état électronique projeté orbitaux résolu en spin de BaMnO3 massif pour les atomes de Ba,Mn,O | 45 |
| Figure13 :les réponses thermoélectrique du composé BaMnO3 | 50 |

Liste des tableaux

| Tableau | Page |
|--|------|
| Tableau1 :Le rayon de sphère Muffin-Tin $R_{MT}(A^\circ)$ et le paramètre de réseaux d'équilibre (a_0) pour le composé BaMnO3 d'une phase magnétiques FM, PM. | 35 |
| Tableau 2 : Les paramètres globaux calculés de composé BaMnO3 | 39 |

Introduction générale

Aujourd'hui, la science et la technologie jouent un rôle de plus en plus important dans notre environnement et elles contribuent à la transformation des sociétés, les différentes connaissances générées et les différentes méthodologies utilisées se traduisent par une multitude d'applications omni-présentes dans notre vie quotidienne.

Le développement des techniques de simulation informatique nous permet de calculer les propriétés structurales et électroniques avec une grande précision grâce à la méthode du premier principe.

Depuis plus de deux décennies, les matériaux à structure pérovskite présentent un grand intérêt à cause de leurs propriétés électriques et magnétiques uniques et de leur comportement optique particulier.

La pérovskite a été décrite pour la première fois vers 1830 par le géologue Gustave Rose, son nom provient de celui de Lev Aleksevich von Pérovski, un minéralogiste russe. Initialement, elle était un minéral précieux, un titanate de calcium CaTiO_3 avec une structure cubique simple, mais le terme pérovskite désigne, aujourd'hui, un ensemble de composés possédant tous un même arrangement atomique ABO_3 , où A étant le cation le plus gros, B le plus petit et O l'anion. Cet anion peut être oxyde, fluorure et, en quelques cas, chlorure, bromure, iodure, sulfure ou hydruure. La structure type pérovskite, occupe une place très majoritaire dans les systèmes ternaires connus sous la composition ABO_3 , cela est dû non seulement à son occurrence large, mais également à une série des propriétés intéressantes et utiles liées à ce type structural. La structure pérovskite est cubique, de paramètre a_0 ($\approx 4\text{\AA}$) et de groupe D'espace $\text{Pm}\bar{3}\text{m}$ (#221).

Ce matériau est un cristal sensible à la lumière, qui permet la production d'électricité et dont l'utilisation au niveau des panneaux solaires pourrait avoir un impact considérable sur le mode de production des énergies renouvelables. La pérovskite permet semble-t-il la fabrication d'ampoules LED et d'écrans plat La pérovskite est un minéral noir ou brun-rouge. Les pérovskites sont pleines de promesses mais elles se heurtent à des inconvénients tels que leur mauvaise résistance à l'eau, aux rayonnements ultraviolets ou encore à des phénomènes électrochimiques liés à leur nature. De plus, la démonstration des effets de ces matériaux n'a été réalisée que sur de très petites surfaces et un problème autre est à noter. Les recettes de pérovskites contiennent du plomb (un matériau toxique) remplaçable par de l'étain certes, mais qui reste une alternative infructueuse.

Les pérovskites disposent de propriétés électriques qui pourraient gagner le marché des LED. Elles remplaceraient les semi-conducteurs utilisés dans la lumière électronique. Des chercheurs d'un centre de recherche pour l'énergie et l'environnement à Princeton dans le New Jersey ont mis au point une technique de fabrication de films à base de pérovskites très minces et stables qui pourraient donner des LED performantes, ? Il suffit de produire des petits cristaux (entre 5 et 10 nanomètres de diamètre) de pérovskites qui s'assemblent seuls afin de générer des films.

En ce qui concerne une commercialisation à proprement parler, cela reste assez flou. La recherche sur les panneaux solaires a montré que la matière est intéressante d'un point de vue stabilité mais que les débouchés dans les domaines tels que dans la construction ou l'industrie automobile restent encore inimaginables ! Cela se conformerait plus au domaine des nouvelles technologies et de l'électronique: des domaines qui s'adressent plus largement au grand public.

La pérovskite connaît des hauts et des bas mais redonne espoir en l'avenir et en une transition énergétique viable. Des recherches sont encore en cours et sont loin d'être terminées.

L'objectif de notre travail est étude des premiers principes du comportement semi-métallique à haute température du composé BaMnO_3 de type oxyde -pérovskite plusieurs méthodes théoriques peuvent être utilisées pour calculés les propriétés structurales, électroniques et magnétiques de la matière. Nous avons utilisé la méthode ab-initio [01].

La puissance des calculs ab-initio a pour origine le formalisme de la théorie de la fonctionnelle de densité (DFT) [02,03] et ses deux approximations de l'énergie d'échange et de corrélation : l'approximation de la densité locale (LDA) et l'approximation du gradient généralisé (GGA). Le formalisme de base de la DFT est basé sur le théorème de **Hohenberg** et **Kohn (1964)** [04], qui repose sur la considération que l'énergie totale d'un système est une fonctionnelle de la densité électronique Parmi les méthodes ab-initio, la méthode **FP-LAPW** (Full Potential Linearized Augmented Plane Wave) est l'une des plus précises, actuellement, pour le calcul de la structure électronique des solides dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de la densité (**DFT**). [05]

D'une façon générale, notre travail se présentera comme suit :

Le premier chapitre a été consacré aux fondamentaux de la théorie de la fonctionnelle de densité (DFT) dans lesquelles l'approximation de la densité locale (LDA) et l'approximation du gradient généralisé la (GGA) sont utilisées ainsi que mBJ.

Le deuxième chapitre on présenterons la méthode linéaire des ondes planes augmentées qui est utilisée dans ce travail, ainsi une description du code Wien2K.

Le troisième chapitre nous enchaînerons une discussion sur les détails de calcul, et en consacrant tout le reste pour les résultats obtenus et leurs interprétations.

Et On a terminé ce travail par une conclusion concernant le matériau étudié.

Chapitre I :
Méthodes & Concepts

I. 1 Introduction

Théorie de la Fonctionnelle de la Densité

Dans ce chapitre nous présentons les fondements théoriques de la méthode ab-initio utilisée dans ce travail. Nous commençons tout d'abord par les approximations quantiques fondamentales introduites pour résoudre l'équation de **Schrödinger** [1,2] pour un système complexe ,à savoir l'approximation de **Born-Oppenheimer** et l'approximation de **Hartree Fock** .La DFT trouve ses origines dans le modèle développé par **thomas** [3] et **fermi** [4] des solides [7] présente ci-après de manière brève les concepts de base de cette théorie : .Le développement de la théorie fonctionnelle de la densité (DFT), et la démonstration de la traçabilité et de la précision de l'approximation de la densité locale (LDA) représente un appui essentiel pour la physique de la matière condensée. La DFT de **Hohenberg et Kohn** [5] a intégré la LDA ,dont les premiers développement set applications sont dus à Slater et à ses collègues [6] Les premiers calculs quantiques basés sur la LDA sont devenus un des outils théoriques les plus communément utilisés en science des matériaux .Il faut néanmoins noter que la contribution effective de la LDA est restée limitée jusqu'à la fin des années 1970 quand de nombreux travaux ont démontré sa pertinence et sa précision dans la détermination des propriétés.

I.2.Equation de Schrödinger

La mécanique classique est insuffisante pour expliquer les propriétés électroniques des particules constituant les différents solides. Il faut donc faire appel à la mécanique quantique qui fournit le cadre idéal à cette étude. Une description complète d'un système quantique à N électrons nécessite le calcul de la fonction d'onde correspondante Ψ . Ceci peut être obtenu à partir de l'équation de Schrödinger indépendante du temps [1] qui décrit le mouvement des électrons et des noyaux.L'équation de Schrödinger dans le cas stationnaire indépendante du temps peut s'écrire comme suit:

$$H\Psi=E\Psi \quad \text{I.1}$$

Où : E : Energie totale du système

Ψ : Fonction d'onde (fonction propre)

H : Hamiltonien

I. 3. Construction de l'opérateur Hamiltonien

Il nous semble essentiel, dans un premier temps, de résumer les différentes étapes habituellement suivies lors de la résolution de cette équation pour un système quantique constitué de M noyaux de masse M_A , de charge $+Z_A e$ repérés par les vecteurs positions R_A et de N électrons de masse m_e , de charge $-e$ et de position r_i . Dans le cas le plus général, l'Hamiltonien électronique d'un système moléculaire s'écrit sous la forme d'une somme de contributions :

$$H = \hat{T}_n + \hat{T}_e + \hat{V}_{e-e} + \hat{V}_{e-n} + \hat{V}_{n-n} \quad \text{I. 2}$$

Dans cette expression T_n et T_e sont les opérateurs énergie cinétique des noyaux et des électrons qui s'expriment tout deux sous la forme de sommes de contributions individuelles :

$$\hat{T}_n = - \sum_A^M \frac{\hbar^2}{2M_A} \nabla_{\vec{R}_A}^2 \quad \text{I. 3}$$

$$\hat{T}_e = - \sum_i^N \frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_{\vec{r}_i}^2 \quad \text{I. 4}$$

Les opérateurs énergie potentielle électron-noyau, noyau-noyau et électron-électron sont les sommes des interactions coulombiennes entre particules chargées :

$$\hat{V}_{e-e} = \frac{1}{8\pi\epsilon_0} \sum_i^M \sum_{j>i}^N \frac{e^2}{|\vec{r}_j - \vec{r}_i|} \quad \text{I. 5}$$

$$\hat{V}_{e-n} = - \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_A^M \sum_i^N \frac{Z_A e^2}{|\vec{r}_i - \vec{R}_A|} \quad \text{I. 6}$$

$$\hat{V}_{n-n} = \frac{1}{8\pi\epsilon_0} \sum_A^M \sum_i^N \frac{Z_A Z_B e^2}{|R_B - R_A|} \quad \text{I.7}$$

La solution de l'équation (I.1) conduit à la résolution d'un problème à N corps. Il est hors de question de résoudre ce problème exactement. Afin de trouver des états propres approximatés acceptables, nous avons besoin de faire des approximations. La première approximation qui peut être introduite est l'approximation de Born-Oppenheimer [8].

I. 4. Approximation de Born-Oppenheimer :

Les diverses méthodes de calcul de la structure de bandes électroniques des matériaux à l'état solide mises au point au cours des dernières décennies reposent sur un certain nombre d'approximations. Selon **Born** et **Oppenheim**[8] et du fait que les noyaux sont plus lourds que les électrons et donc plus lents, on commence par négliger le mouvement des noyaux par rapport à celui des électrons 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, et l'équation (II.2) devient :

$$\hat{H}_{\text{tot}} = T_{\text{él}} + V_{\text{noy-él}} + V_{\text{él-él}} \quad \text{I.8}$$

Le problème est maintenant purement électronique et néglige les vibrations du réseau; ce qui donne à cette approximation le nom adiabatique. Cependant, le problème est plus simple que l'original, mais toujours difficile à résoudre.

méthodes de *Hartree-Fock* basées sur l'hypothèse des électrons libres. Ces méthodes sont beaucoup utilisées en chimie. Plusieurs méthodes existent pour la résolution de l'équation (I.8) dont les premières sont les quantique pour traiter les atomes et les molécules, mais elles sont moins précises pour les solides. Il existe une méthode plus moderne et probablement plus puissante qui est la théorie de la fonctionnelle de densité (DFT). Son histoire revient à la première trentaine du 20^{ème} siècle mais elle a été formellement établie en 1964 par les deux théorèmes de *Hohenberg* et *Khon* [9] Ces auteurs ont démontré que tous les aspects de la

structure électronique d'un système dans un état fondamental non dégénéré sont complètement déterminés par sa densité électronique $\rho(\mathbf{r})$ au lieu de sa fonction d'onde.

I. 5 Approximation de Hartree (électron libre):

L'approximation de *Hartree* [10] consiste à chercher les fonctions propres de \hat{H} sous la forme approchée :

$$\Psi_{\text{approchée}} = \Psi_1(\mathbf{r}_1) \Psi_2(\mathbf{r}_2) \dots \Psi_N(\mathbf{r}_N) \quad \text{I.9}$$

Cette approximation est basée sur l'hypothèse d'électrons libres ce qui revient à ne pas tenir compte des interactions entre les électrons et les états de spin. Ceci a deux conséquences importantes :

- ✓ La répulsion coulombienne totale $V_{e_1-e_1}$ du système électronique est surestimée.
- ✓ Le principe d'exclusion de Pauli n'est pas pris en compte.

Cette seconde conséquence étant plus grave que la première, l'approximation de *Hartree-Fock* [11] a été introduite pour prendre en compte le spin des électrons pour la résolution de l'équation de Schrödinger. L'énergie moyenne électronique est obtenue par minimalisation de l'opérateur hamiltonien par la méthode variationnelle:

$$\langle \hat{H} \rangle = \frac{\langle \Psi | \hat{H} | \Psi \rangle}{\langle \Psi | \Psi \rangle} \quad \text{I.10}$$

Le calcul variationnel montre que chaque fonction d'onde $\Psi_i(\mathbf{r})$ doit, pour rendre minimale l'énergie moyenne $\langle H \rangle$, être elle-même solution d'une équation différentielle du second ordre qui a la forme d'une équation de Schrödinger à une particule. Dans la suite du texte, nous utiliserons les unités atomique ($\hbar^2 = 2m = e^2/2 = 1$) avec la correspondance 1 u.a. de longueur = 0.529177 Å et 1 Ry=13.605814 eV.

$$[-\nabla^2 + \mathbf{W}(\mathbf{r}) + \mathbf{U}_i(\mathbf{r})] \Psi_i(\mathbf{r}) = E_i \Psi_i \quad \text{I.11}$$

Le premier terme de cette équation est le potentiel $\mathbf{W}(\mathbf{r})$, il est issu directement du l'Hamiltonien \hat{H} . Il représente l'interaction coulombienne de l'électron avec tous les noyaux du cristal, et il possède la périodicité du réseau de Bravais.

Le second terme de l'équation (I.11), $U_i(\mathbf{r})$ appelé potentiel moyen auto-cohérent représente la répulsion coulombienne exercée sur l'électron i par tous les autres électrons $j \neq i$, chacun étant dans son état Ψ_j :

$$U_i(\mathbf{r}) = \iiint \frac{q^2 \rho_i(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} d^3\mathbf{r}' \quad \text{I.12}$$

Avec la densité électronique au point \mathbf{r}'

$$\rho_i(\mathbf{r}') = \sum_{j \neq i} |\Psi_j(\mathbf{r}')|^2 \quad \text{I.13}$$

Il existe N équations de la forme (I.11)(une pour chaque électron), toutes différentes et couplées entre elles par les différents potentiels $U(\mathbf{r})$. Le calcul est donc sans solution en pratique si l'on ne procède pas à des approximations supplémentaires. Par conséquent, il faut résoudre l'équation par des approximations successives .

I. 6. Théorèmes de Hohenberg et Kohn :

L'approche de **Hohenberg et Kohn** [12] vise à faire de la **DFT** une théorie exacte pour le système à plusieurs corps, nous présentons leurs énoncés et nous les expliquerons brièvement dans ce qui suit.

Théorème 1 : « l'énergie totale de l'état fondamental E est une fonctionnelle unique de la densité des particules $\rho(\mathbf{r})$ pour un potentiel externe $v_{ext}(\mathbf{r})$ donné ».

Ce théorème met en évidence une correspondance unique entre le potentiel extérieur et la densité électronique. Puisque celle-ci fixe le nombre d'électrons, alors elle détermine aussi de manière unique la fonction d'onde et par là les propriétés électroniques du système. Ainsi, pour un système donné, l'énergie s'écrit comme il suit :

$$E[\rho(\mathbf{r})] = \int V_{\text{ext}}(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r})d\mathbf{r} + F[\rho(\mathbf{r})] \quad \text{I.14}$$

Afin de calculer l'énergie d'état fondamental pour un potentiel externe donné, on doit utiliser le principe variationnel sur lequel se base le deuxième théorème de **Hohenberg et Kohn**.

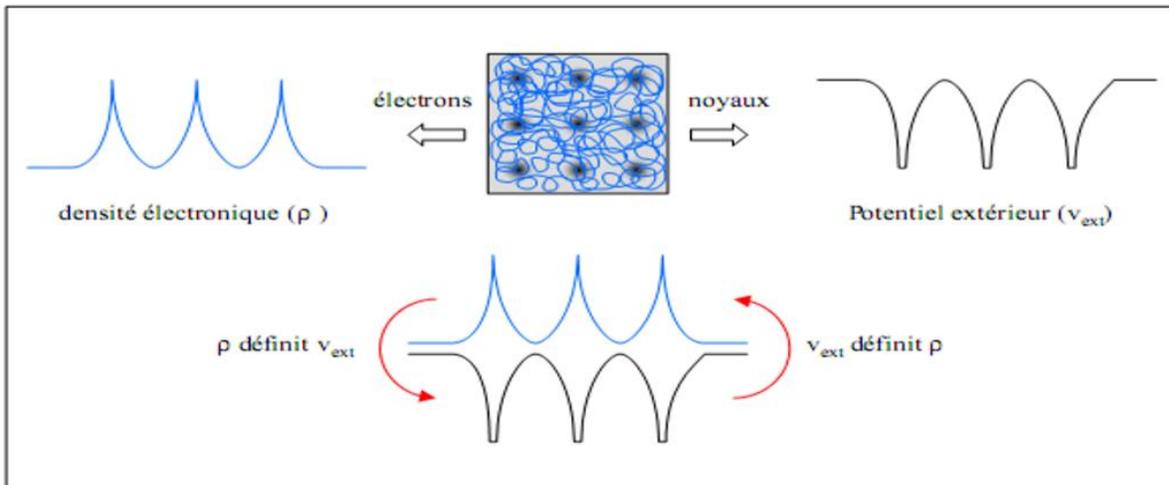


Figure I.1: Premier théorème de Kohn et Hohenberg.

Théorème 2 : le second théorème de **Hohenberg-kohn** stipule que l'énergie apparaît comme une fonctionnelle de la densité, et que pour tout potentiel extérieur, la densité qui minimise cette fonctionnelle est la densité exacte de l'état fondamental et il s'énonce de la manière suivante :

« on peut définir une fonctionnelle universelle de l'énergie $F[\rho]$ en terme de la densité $\rho(\mathbf{r})$, valide pour tout potentiel externe $V_{\text{ext}}(\mathbf{r})$. Pour chaque $V_{\text{ext}}(\mathbf{r})$ particulier, 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 »

La valeur minimale de l'énergie est normalisée par :

$$E_0 = E(\rho_0) = \min E[\rho(\mathbf{r})] \quad \text{I.15}$$

La fonctionnelle de l'énergie totale E (écrite en termes de potentiel externe) qui résulte en tenant compte de ce deuxième théorème, est :

$$E[\rho(\vec{r})] = F_{HK}[\rho(\vec{r})] + \int \rho(\vec{r}) U_{ext}(\vec{r}) d\vec{r} \quad \text{I.16}$$

$$F_{HK}[\rho(\vec{r})] = E_{cin}[\rho(\vec{r})] + E_{ee}[\rho(\vec{r})] \quad \text{I.17}$$

$F_{HK}[\rho(r)]$ est la fonctionnelle de la densité pour n'importe quel système a plusieurs électrons. Elle peut être décomposée en deux termes, l'un purement cinétique, $T[\rho(r)]$, et l'autre comprenant l'interaction électron-électron, $V_{ee}[\rho(r)]$:

$$F[\rho(r)] = T[\rho(r)] + V_{ee}[\rho(r)] \quad \text{I.18}$$

Sous cette forme, l'application et l'utilité de la **DFT** dépend de la forme de la fonctionnelle de densité $F[\rho]$, dont les deux théorèmes précédents ne donnent aucune indication. Il est alors nécessaire de trouver des approximations suffisamment « exactes » permettant de traiter $F[\rho]$.

Remarque : les théorèmes de **Hohenberg et Kohn** ont été énoncés pour des systèmes non polarisés en spin, mais leur extension à des systèmes polarisés en spin est immédiate : E et les propriétés de l'état fondamental deviennent des fonctionnelles des deux densités de spin down et spin up :

$$E \equiv E[\rho_{\uparrow}, \rho_{\downarrow}] \quad \text{I.19}$$

I.7. Les équations de Kohn et Sham :

Kohn et Sham[13] ont écrit la densité électronique comme étant la somme des densités des particules libres. Ils ont utilisé le principe variationnel pour obtenir l'énergie de l'état fondamental et la densité donnant la fonctionnelle $E_{xc}[\rho]$. Par conséquent, la fonctionnelle d'énergie $E_{V_{ext}}[\rho]$ s'écrit sous la forme :

$$E_{V_{ext}}[\rho] = T_0[\rho] + V_H[\rho] + V_{xc}[\rho] + V_{ext}[\rho] \quad \text{I.20}$$

Où T_0 est l'énergie cinétique du système sans interaction, V_H désigne le terme de Hartree (l'interaction de Coulomb classique entre les électrons), V_{xc} le terme qui comprend les effets de l'échange et de la corrélation, et V_{ext} inclut l'interaction coulombienne des électrons avec les

noyaux et celle des noyaux entre eux. Le terme de Hartree et celui de l'énergie cinétique jouent un rôle important dans la description des états des électrons libres. Ces termes sont les plus importants dans le traitement de l'interaction des électrons. La différence entre l'énergie cinétique réelle et celle des électrons non interagissant ainsi que la différence entre l'énergie d'interaction réelle et celle de *Hartree* sont prises en compte dans l'énergie d'échange et corrélation $E_{xc}[\rho]$.

L'équation de Schrödinger s'écrit alors:

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_i^2 + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \int \frac{\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}' + \hat{V}_{xc} + \hat{V}_{ext} \right] |\phi_i(\vec{r})\rangle = \epsilon_i |\phi_i(\vec{r})\rangle \quad \text{I.21}$$

Tel que : $i = 1, \dots, N$

Où :

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

$$\hat{V}_{xc} = \frac{\partial V_{xc}[\rho(\mathbf{r})]}{\partial \rho(\mathbf{r})} \quad \text{I.22}$$

et la densité de l'état fondamental est donnée par une somme sur l'ensemble des orbitales occupées :

$$\rho(\vec{r}) = \sum_{i=1}^N \phi_i(\vec{r}) * \phi_i(\vec{r}) \quad \text{I.23}$$

La détermination de l'état fondamental du système revient alors à résoudre, de manière auto-cohérente, l'ensemble des équations (I.21), appelé équations de *Kohn* et *Sham*. La somme des trois termes $V_H + V_{xc} + V_{ext}$ constitue un potentiel effectif V_{eff} . Cette méthode est formellement exacte, mais pour le calcul pratique, l'énergie d'échange et de corrélation, qui est une fonctionnelle de la densité, nécessite d'introduire certaines approximations.

I.8. Résolution des équations de Kohn-Sham :

Pour résoudre les équations de *Kohn-Sham*, il faut choisir une base pour les fonctions d'onde que l'on peut prendre comme une combinaison linéaire d'orbitales, appelé orbitales de *Kohn-Sham* (KS) :

$$\Psi_j(\mathbf{K}, \mathbf{r}) = \sum C_{ji} \Phi_i(\mathbf{k}, \mathbf{r}) \quad \text{I.24}$$

Où :

$\Phi_i(\mathbf{K}, \mathbf{r})$: sont les fonctions de base

C_{ji} : sont les coefficients de développement.

La résolution des équations de *Kohn* et *Sham* revient à déterminer les coefficients C_{ji} pour les orbitales occupées qui minimisent l'énergie totale. La résolution des équations de KS pour les points de symétrie dans la première zone de Brillouin permet de simplifier les calculs. Cette résolution se fait d'une manière itérative en utilisant un cycle d'itérations auto cohérent (figure II.2). Ceci est réalisé en injectant la densité de charge initiale ρ_{in} pour diagonaliser l'équation séculaire :

$$(\mathbf{H} - \epsilon_i \mathbf{S}) = \mathbf{0} \quad \text{I.25}$$

Où :

H : représente la matrice Hamiltonienne

S : La matrice de recouvrement

Ensuite, la nouvelle densité de charge ρ_{out} est construite avec les vecteurs propres de cette équation séculaire en utilisant la densité de charge totale qui peut être obtenue par une sommation sur toutes les orbitales occupées (I.23).

Si l'on n'obtient pas la convergence des calculs, on mélange les densités de charges ρ_{in} et ρ_{out} de la manière suivante :

$$\rho_{out}^{i+1} = (\alpha - \beta)\rho_{out}^i + \beta\rho_{in}^i$$

i représente la $i^{\text{ème}}$ itération et α un paramètre de mixage. Ainsi la procédure itérative peut être poursuivie jusqu'à ce que la convergence soit réalisée .

1

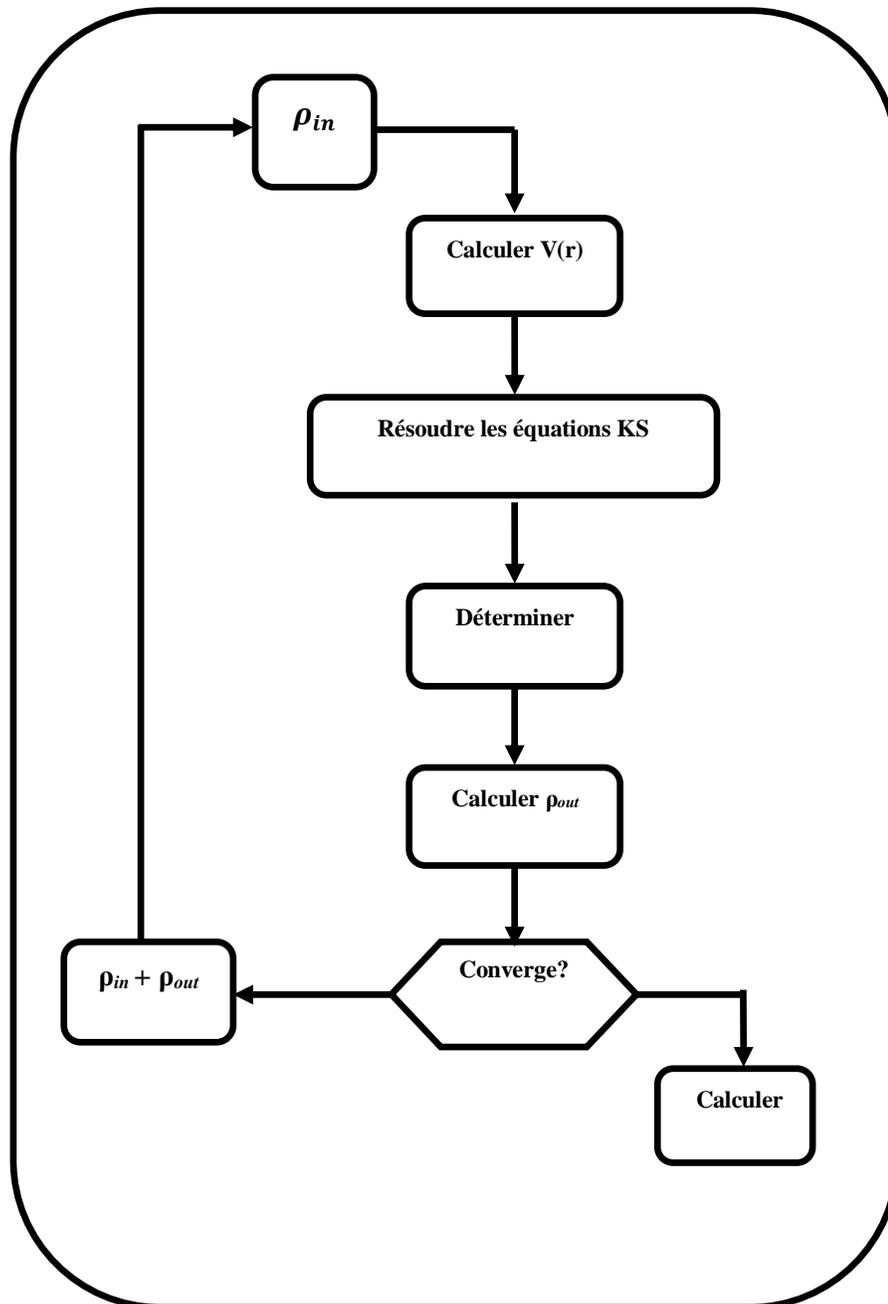


Figure I.2 : Cycle auto-cohérent de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT).

I. 9. La fonctionnelle d'échange et de corrélation :

Le fait que la DFT ne donne aucune information sur la forme de la fonctionnelle échange-différents systèmes.

Les effets qui résultent des interactions entre les électrons sont de trois catégories : **L'effet d'échange** Encore appelé corrélation de Fermi, résulte de l'antisymétrie de la fonction d'onde totale. Il correspond au fait que deux électrons de même spin ont une probabilité nulle de se trouver **corrélation, l'approximation introduite pour sa détermination doit être applicable pour** au même endroit. Cet effet est directement relié au principe de Pauli et ne fait absolument pas intervenir la charge de l'électron. L'approximation de *Hartree-Fock* [14] le prend en compte de manière naturelle, à cause de l'antisymétrie du déterminant de Slater représentant la fonction d'onde ϕ .

La corrélation de coulomb

Elle est due à la charge de l'électron. Elle est reliée à la répulsion des électrons en $\frac{1}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|}$. Contrairement à l'effet d'échange, elle est indépendante du spin. Cet effet est négligé par la théorie de *Hartree-Fock*.

La correction de self-interaction

Le troisième effet provient du fait que les fonctions d'onde électroniques sont formulées en termes de particules indépendantes. Il s'agit de la correction de self-interaction, qui doit conduire à un comptage correct du nombre de paires d'électrons.

L'approche de *Khon-Sham* [15] impose au terme d'échange-corrélation de prendre en charge, en plus de tout cela, la correction du terme d'énergie cinétique. En effet, même si la densité du système fictif considéré est la même que celle du système réel, l'énergie cinétique déterminée est différente de l'énergie réelle, à cause de l'indépendance artificielle des fonctions d'onde.

I.10. Les différents types de fonctionnelles d'échange-corrélation :

Au stade des équations de Kohn et Sham, la théorie de la DFT est une théorie parfaitement exacte dans la mesure où la densité électronique qui minimise l'énergie totale est exactement celle du système de N électrons en interaction. Cependant, la DFT reste inapplicable tant qu'on n'a pas une formulation du potentiel d'échange et de corrélation. De ce fait, deux types d'approximations ont vu le jour: La LDA et la GGA, ainsi que les méthodes dérivées qui se fondent sur une approche non locale.

I.10.1 .Approximation de la Densité Locale LDA (Local Density Approximation):

L'approximation de la densité locale (Local Density Approximation LDA) repose sur l'hypothèse que les termes d'échange-corrélation ne dépendent que de la valeur locale de $\rho(\mathbf{r})$; C'est-à-dire qu'elle traite un système non homogène comme étant localement homogène.

L'énergie d'échange-corrélation s'exprime alors de la manière suivante :

$$E_{xc}[\rho(\mathbf{r})] = \int \rho(\mathbf{r}) \epsilon_{xc}[\rho(\mathbf{r})] d\mathbf{r} \tag{I.27}$$

Où :

$\epsilon_{xc}[\rho(\mathbf{r})]$: est l'énergie d'échange-corrélation par particule du gaz d'électrons homogène avec une densité constante ρ . Où le potentiel d'échange-corrélation V_{xc} est obtenu par l'équation (I.28).

L'énergie d'échange-corrélation du gaz d'électrons homogène est connue avec grande précision.

$$E_{xc}[\rho(\mathbf{r})] = E_x[\rho(\mathbf{r})] + E_c[\rho(\mathbf{r})] \tag{I.28}$$

L'approximation de la densité locale suppose que la fonctionnelle $\epsilon_{xc}^{LDA}[\rho(\mathbf{r})]$ est purement local. Cette énergie est divisée en deux termes :

$$\epsilon_{xc}^{LDA}[\rho(\mathbf{r})] = \epsilon_x[\rho(\mathbf{r})] + \epsilon_c[\rho(\mathbf{r})] \tag{I.29}$$

Où :

$\epsilon_x[\rho(r)]$: est l'énergie d'échange

$\epsilon_c[\rho(r)]$: est l'énergie de corrélation.

La fonctionnelle ϵ_{xc} peut être constante, mais généralement, elle est déterminée par des procédures de paramétrage comme celles de *Wigner*[16], *Ceperly et Alder*[17], *Perdew et Zunger*[18], *Kohn et Sham*[15], *Hedin et Lundqvist*[19] et *Perdew et Wang*[20].

I.10.2 Approximation de la densité locale polarisée en spin (LSDA) :

La généralisation de la LDA est par la suite étendue à l'approximation de la Densité Locale de Spin (LSDA: Local Spin Density Approximation). Dans le cas, une polarisation des spins est prise en compte. L'énergie d'échange-corrélation est fonctionnelle de deux densités de spin haut et bas (spin up et spin down) et elle est définie de la manière suivante [21,22] :

$$\epsilon_{xc}[\rho_{\uparrow}(\mathbf{r}), \rho_{\downarrow}(\mathbf{r})] = \int \rho(\mathbf{r}) \epsilon_{xc}[\rho_{\uparrow}(\mathbf{r}), \rho_{\downarrow}(\mathbf{r})] \rho(\mathbf{r}) \quad \text{I.30}$$

$$\epsilon_{xc}[\rho_{\uparrow}(\mathbf{r}), \rho_{\downarrow}(\mathbf{r})] = \int \rho(\mathbf{r}) \epsilon_{xc}[\rho_{\uparrow}(\mathbf{r}), \rho_{\downarrow}(\mathbf{r})] \rho(\mathbf{r}) \quad \text{I.31}$$

Avec : $\rho = \rho_{\uparrow} + \rho_{\downarrow}$

La LSDA partage des bonnes tendances chimiques, elle est appropriée pour les systèmes à distribution électronique homogène. Ceci est une bonne approximation pour les systèmes dont la densité électronique varie très lentement. Cependant, d'autres propriétés physiques restent mal estimées par cette approximation. Parmi les inconvénients de la LDA /LSDA, on peut citer:

- L'énergie de cohésion des solides est régulièrement sous-estimée, cette erreur augmente proportionnellement avec la diminution de la taille du système [23].
- Les longueurs de liaison à l'équilibre sont constamment sous-estimées, et l'erreur peut atteindre 10% dans les petits systèmes [24].
- La sous-estimation des gaps pour les semi-conducteurs [24].
- La sur-estimation des fréquences de vibration des petits systèmes [25-26].

I.10.3 Approximation du Gradient Généralisé (GGA) :

Le modèle du gaz uniforme d'électrons utilisé dans la **LDA** (et **LSDA** respectivement) utilise une densité électronique uniforme et homogène ; ce qui n'est pas le cas dans la plupart des systèmes atomiques ou moléculaires, car la forme réelle de la densité d'un gaz d'électron est inhomogène.

Des améliorations sont apportées par les fonctionnelles de type **GGA**, permettant, ainsi, la prise en considération progressive de l'état réel du système. Cette méthode consiste à rendre l'énergie d'échange-corrélation dépendante, non seulement de la densité électronique $n(\mathbf{r})$, mais également de son gradient $\nabla n(\mathbf{r})$. Une combinaison entre la densité locale et des termes dépendant de son gradient est introduite. En pratique, cette approche traite séparément la partie échange et la partie corrélation.

L'énergie d'échange-corrélation est définie dans l'approximation GGA comme suit:

$$E_{xc}^{GGA}[n(\mathbf{r})] = \int n(\mathbf{r}) \epsilon_{xc}^{GGA}[n(\mathbf{r})|\nabla n(\mathbf{r})] d\mathbf{r} \quad \text{I.32}$$

$\epsilon_{xc}^{GGA}[n(\mathbf{r})|\nabla n(\mathbf{r})]$ Représente l'énergie d'échange-corrélation par électron dans un système d'électrons en interaction mutuelle de densité inhomogène. L'avènement de fonctionnelles de type GGA est à l'origine de l'utilisation massive de la DFT. Ces fonctionnelles sont multiples. Les plus répandues sont celles de A. D. Becke [27] pour l'échange, celles de J. P. Perdew [28,29], celles de Lee-Yang-Parr [30] pour la corrélation, ainsi que celles de Perdew et Wang [31, 32]. L'utilisation de la GGA permet d'accroître la précision des calculs par rapport à la LDA, plus spécialement, les paramètres de maille des cristaux et les énergies de cohésion. En revanche, en raison de son caractère local, l'amélioration n'est pas toujours systématique. La GGA ne parvient pas à traiter correctement les systèmes caractérisés par les interactions de Van der Waals, liées à des corrélations de longue portée.

Référence :

- [1] :E.Schrödinger,Ann. Physik79,361(1926)
- [2] :A.SzaboandN.S.Ostlund.DoverPublications.NewYork,(1996).
- [3] :L.H.Thomas.Proc.CambridgePHIL.Roy.Soc.23,542(1927)
- [4] :E.Fermi.Rend.Accad.Naz.Lincei.6,602(1927).
- [5] :J.C.Slater,Phys.Rev.81,385(1951).
- [6] :J.C.Slater,These selfconsistentfieldmoleculesandsolids,EditedMcGrawHill,NewYork(1974).
- [7] :A.Zunger,A.J.Freeman,Phys.Rev.B,16,2901(1977).
- [8] : M. Born, J. R. Oppenheimer, Ann. Phys. 87, 457 (1927).
- [9] :P. Hohenberg and W. Kohn, Phys. Rev. 136, B864 (1964).
- [10] :D. R. Hartree, Proc. Cambridge Philos.Soc.24,89 (1928).
- [11] : V. Fock, Z. Phys. 61, 126 (1930) ;ibid 62, 795 (1930).
- [12] : Hohenberg and W.Kohn.phys.Rev.B, 136 :864-870,(1994).
- [13] :W. Kohn L. J. Sham, Phys. Rev. 140, A1133 (1965).
- [14] : V. Fock, Z. Phys. 61, 126 (1930) ;ibid 62, 795 (1930).
- [15] :W. Kohn L. J. Sham, Phys. Rev. 140, A1133 (1965).
- [16]. E. Wigner, , Phys. Rev. 46, 1001 (1934).
- [17]. D. M. Ceperly and B. J. Alder, Phys. Rev. Lett. 45, 566 (1980).
- [18]. J. P. Perdew and A. Zunger, Phys. Rev. B 23, 5048 (1981).
- [19]. L. Hedin and B. Lundqvist, J. Phys. C 4, 2064 (1971).
- [20]. J. P. Perdew and Y. Wang, Phys. Rev. B 45, 13244 (1992).

- [21] : P.M.Marcus, Int. J. Qyant. Chem.Symp. 1, 567 (1967).
- [22] : N.Elyashar and D.D. Koelling , Phys. Rev. B. 13, 5362 (1976).
- [23] G. Ortiz, P. Ballone. Phys. Rev. B. 43, 6376 (1991)
- [24] A. Abbad, « Etude et Caractérisation des Composés Binaires, Ternaires et Quaternaires à base de Zinc et de Gallium » thèse de doctorat, Université Abdelhamid Ibn Badis de Mostaganem (2014)
- [25] R.O. Jones, J. Chem. Phys. 71, 1300 (1979).
- [26] P. Ballone, G. Galli. Phys. Rev. B. 42, 1112 (1990).
- [27] A. D. Becke. Phys. Rev. A. 38, 3098 (1988).
- [28] J. P. Perdew. Phys. Rev. B. 33, 8822 (1986).
- [29] J. P. Perdew. Phys. Rev. B. 38, 7406 (1986).
- [30] C. Lee, al. Phys. Rev. B. 37, 785 (1988).
- [31] J. P. Perdew, « Electronic Structure of Solids », Ed. P. Ziesche and H. Eschrig Akademie Verlag, Berlin (1991).
- [32] J. P. Perdew, al. Phys. Rev. B. 54, 16533 (1996).

Chapitre II :
La méthode FP-LAPW

II.1. Introduction :

Méthode des Ondes Planes Augmentées et Linéarisées :

Afin de mieux comprendre les propriétés électroniques, optiques, thermiques, mécaniques ou magnétiques des matériaux, plusieurs et différentes méthodes de calcul des structures électroniques ont été élaborées et mises à la disponibilité de tout chercheur physicien, chimiste ou biologiste.

- Les méthodes empiriques : qui utilisent l'expérience pour trouver les valeurs des paramètres, et qui peuvent être appliquées à des processus de formation des matériaux (écoulements, pulvérisation, cristallisation).
- Les méthodes semi-empiriques : qui nécessitent les paramètres atomiques et les résultats expérimentaux pour prédire d'autres propriétés qui ne sont pas encore déterminées expérimentalement et qui permettent d'étudier également des systèmes complexes et parfois, quelques propriétés moléculaires.
- Les méthodes *ab-initio* (ou du premier-principes) : utilisent seulement les constantes atomiques comme paramètres d'entrée pour la résolution de l'équation de Schrödinger et qui sont plus limitées par la taille du système à étudier, mais permettent de déterminer avec précision les propriétés spectroscopiques, structurales et énergétiques.

Ces dernières années, les chercheurs ont développé des méthodes basées sur des concepts théoriques appelées les méthodes de premier principes, parmi lesquelles on peut citer trois groupes de méthodes pour la résolution de l'équation de Schrödinger basés sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) : Les méthodes basées sur une combinaison linéaire d'orbitales atomiques (LCAO)^[01,0 2], utilisable, par exemple, pour les bandes «*d*» des métaux de transition.

- Les méthodes dérivées des ondes planes orthogonalisées (OPW)^{[02], [03]} mieux adaptées aux bandes de conduction de caractère «*s-p*» des métaux simples.
- Les méthodes cellulaires du type ondes planes augmentées (APW)^[04] et la méthode de la fonction de Green de Korringa, Kohn et Rostoker (KKR)^[05,06] applicables à une plus grande variété de matériaux.

Les méthodes linéarisées mises au point par Andersen^[07] : Ondes planes augmentées linéarisées (LAPW) et orbitales «Muffin-Tin» linéarisées (LMTO), permettent de gagner plusieurs ordres de grandeur dans les temps de calcul.

II. 2. La méthode des ondes planes augmentées et linéarisées :

La méthode LAPW (Linearized Augmented Plane Wave) correspond à une amélioration de la méthode dite des ondes planes augmentées (APW) élaborée par Slater . Rappelons en premier lieu les bases de la méthode APW.

II.2.a. La méthode des ondes planes augmentées (APW) :

En 1937, Slater [11,12] a développé une nouvelle méthode APW dans laquelle il a proposé une étape radiale par l'introduction de l'approximation Muffin-tin pour décrire le potentiel cristallin. Selon cette approximation, la cellule unité sera divisée en deux types de régions :

- La première région appelée également la région Muffin-Tin (MT) est prise près du noyau atomique, où le potentiel et la fonction d'onde sont similaires à ceux d'un atome isolé, c'est-à-dire ils varient fortement, donc, dans cette région qui est définie par des sphères atomiques (S) de rayon R_{α} , le potentiel est à symétrie sphérique et les fonctions d'ondes sont des fonctions radiales « solution de l'équation de **Schrödinger** ».

La deuxième région c'est la région interstitielle (I), où le potentiel est considéré constant et les fonctions d'ondes utilisées sont des ondes planes (**figureII-4**).

La convergence dans cette méthode est contrôlée par un paramètre de « cut-off » $R_{mt} * K_{max}$ qui est le produit du rayon de la plus petite sphère de muffin-tin (R_{mt}) par l'énergie de coupure de la base d'ondes planes. Cette méthode permet la considération d'un potentiel réaliste (FP= Full Potential) qui ne se restreint pas à la composante sphérique. Contrairement aux méthodes utilisant des pseudo-potentiels, les électrons de cœur sont intégrés dans le calcul. On obtient ainsi une description correcte des fonctions d'onde près du noyau. C'est la méthode la plus précise, mais elle est lourde en temps de calcul. Cette méthode est implémentée dans le code WIEN2K, développé par **BLAHA** et **SCHWARZ** [14] depuis 1990 à l'institut de chimie des Matériaux de Vienne.

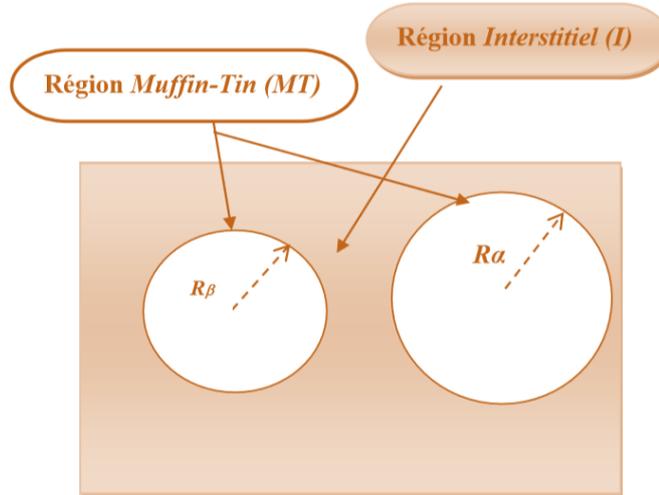


Figure II.1: Répartition de la cellule unitaire, une région interstitielle et des régions sphériques : Sphères α et β de rayons muffin-tin R_α et R_β respectivement.

Alors la fonction d'ondes $\varnothing(r)$ est de la forme suivante :

$$\varnothing(r) = \begin{cases} \frac{1}{\Omega^{1/2}} \sum_G e^{i(G+K)r} & r > R_\alpha \\ \sum_{lm} A_{lm} U_l(r) Y_{lm}(r) & r < R_\alpha \end{cases} \quad \text{II.01}$$

- R_α Représente le rayon de la sphère MT.
- r représente les positions à l'intérieur des sphères α et β .
- Ω est le volume de la maille unitaire,
- C_G et A_{lm} sont des coefficients du développement
- Y_{lm} G est le vecteur de l'espace réciproque.
- K est le vecteur d'onde dans la zone de Brillouin irréductible (IBZ).

$U_l(r)$ Est la solution régulière de l'équation de Schrödinger donné par :

$$\left(-\frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} + V(r) - E_l \right) r U_l(r) = 0 \quad \text{II.02}$$

E_l est l'énergie de linéarisation et $V(r)$ est le composant sphérique du potentiel dans la sphère. Les fonctions radiales définies par l'équation (I.27) sont orthogonales à n'importe quel état propre du cœur. Cette orthogonalité disparaît à la frontière de sphère comme le montre l'équation de **Schrödinger** suivante :

$$(E_2 - E_1) r U_1 U_2 = U_2 \frac{d^2 r U_1}{dr^2} - U_1 \frac{d^2 r U_2}{dr^2} \quad \text{II.03}$$

Où U_1 et U_2 sont les solutions radiales pour les énergies E_1 et E_2 .

Slater [15,16] a justifié l'utilisation de ces fonctions en notant que les ondes planes sont des solutions constantes de l'équation de **Schrödinger** lorsque le potentiel est constant. Par contre les fonctions radiales, sont des solutions dans le cas d'un potentiel sphérique avec les valeurs propres. Cette approximation est très bonne pour les matériaux à structure cubique à faces centrées et de moins en moins satisfaisante avec la diminution de la symétrie du matériau. Le problème présenté dans la relation **II.03** repose sur la continuité de l'énergie cinétique à la limite de la sphère n'est pas assuré. Ou bien, il est indispensable d'imposer cette difficulté dans la méthode, en définissant les coefficients A_{lm} . En fonction des coefficients C_G des ondes planes existant dans les régions interstitielles. Ces coefficients sont donnés par la relation suivante :

$$A_{lm} = \frac{4\pi i^l}{\Omega^{1/2} U_1(R_\alpha)} \sum C_G J_l(|K + G|R_\alpha) Y_{lm}(K + G) \quad \text{II.04}$$

J_l est la fonction de Bessel donné par : $j_l(x) = \sqrt{\frac{\pi}{2x}} j_{l+\frac{1}{2}}(x)$.

La méthode APW ainsi construite représente quelques difficultés de calcul, dont celles liées à la fonction $U_1(R_\alpha)$ qui apparaît au dénominateur de l'équation (**II.04**). Il est donc possible de trouver des valeurs de l'énergie pour lesquels la valeur $U_1(R_\alpha)$ s'annule à la limite de la sphère. C'est ce qu'on appelle le problème de l'asymptote.

Les calculs deviennent plus compliqués quand les bandes apparaissent près de l'asymptote. Donc, afin de surmonter ce problème, plusieurs modifications à la méthode APW ont été apportées, notamment celles proposées par **Koelling[17]** et par **Andersen[18]**. La modification consiste à représenter la fonction d'onde $\Psi(r)$ à l'intérieur des sphères par une combinaison linéaire des fonctions radiales $U_1(r)$ et de leurs dérivées par rapport à l'énergie $\dot{U}(r)$, donnant ainsi naissance à la méthode FP-LAPW.

II.2.b. Principe de la méthode LAPW :

Dans la méthode LAPW, les fonctions de base dans les sphères muffin-tin sont des combinaisons linéaires des fonctions radiales $U_1(r)Y_{lm}(r)$ et de leurs dérivées $\dot{U}_1 Y_{lm}(r)$ par rapport à l'énergie. Les fonctions U_1 sont définies comme dans la méthode APW (**II.03**) et la fonction $\dot{U} Y_{lm}(r)$ doit satisfaire la condition suivante :

$$\left(-\frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} + V(r) - E_l\right) r\dot{U}_l(r) = rU_l(r) \quad \text{II.05}$$

Dans les cas non relativiste, ces fonctions radiales $U_l(r)$ et $\dot{U}_l(r)$ assurent, à la surface de la sphère muffin-tin, la continuité avec les ondes planes à l'extérieur. Les fonctions d'onde ainsi augmentées deviennent les fonctions de base (LAPW) de la méthode FP-LAPW :

$$\Psi(r) = \begin{cases} \frac{1}{\Omega^{1/2}} \sum_{\mathbf{G}} C_{\mathbf{G}} e^{i(\mathbf{G}+\mathbf{K})\cdot\mathbf{r}} & r > R_{\alpha} \\ \sum_{lm} [A_{lm} U_l(r) + B_{lm} \dot{U}_l(r)] Y_{lm}(r) & r < R_{\alpha} \end{cases} \quad \text{II.06}$$

Où :

Les coefficients B_{lm} correspondent à la fonction $\dot{U}_l(r)$ et sont de même nature que les coefficients A_{lm} . Les fonctions LAPW sont des ondes planes uniquement dans les zones interstitielles comme dans la méthode APW. A l'intérieur des sphères, les fonctions LAPW sont mieux adaptées que les fonctions APW. En effet, si E_l diffère un peu de l'énergie de bande E , une combinaison linéaire reproduira mieux la fonction radiale que les fonctions APW constituées d'une seule fonction radiale. Par conséquent, la fonction U_l peut être développée en fonction de sa dérivée \dot{U}_l et de l'énergie E_l .

$$U_l(E, r) = U_l(E_l, r) + (E - E_l)\dot{U}_l(E, r) + O[(E - E_l)^2] \quad \text{II.07}$$

Où :

$O[(E - E_l)^2]$: représente l'erreur quadratique énergétique.

La méthode LAPW assure ainsi la continuité de la fonction d'onde à la surface de la sphère muffin-tin. Mais, avec cette procédure, les calculs perdent de précision, par rapport à la méthode APW, qui reproduit les fonctions d'onde très correctement, tandis que la méthode FP-LAPW entraîne une erreur sur les fonctions d'onde de l'ordre de $(E - E_l)^2$ et une autre sur les énergies de bandes de l'ordre de $(E - E_l)^4$. Malgré cet ordre d'erreur, les fonctions LAPW forment une bonne base qui permet, avec un seul E_l , d'obtenir toutes les bandes de valence dans une grande région d'énergie. Lorsque cela n'est pas possible, on peut généralement diviser en deux parties la fenêtre énergétique, ce qui représente une grande simplification par rapport à la méthode APW. En général, si U_l est égale à zéro à la surface de la sphère, sa

dérivée \dot{U}_l sera différente de zéro. Par conséquent, le problème de la continuité à la surface de la sphère MT ne se posera pas dans la méthode LAPW. Takeda et Kubler^[19] ont proposé une généralisation de la méthode LAPW dans laquelle N fonctions radiales et leurs $(N - 1)$ dérivées sont utilisées. Chaque fonction radiale possédant son propre paramètre E_{li} de sorte que l'erreur liée à la linéarisation soit évitée. On retrouve la méthode LAPW standard pour $N = 2$ et E_{l1} proche de E_{l2} , tandis que pour $N > 2$ les erreurs peuvent être diminuées. Malheureusement, l'utilisation de dérivées d'ordre élevé pour assurer la convergence nécessite un temps de calcul beaucoup plus grand que dans la méthode FP-LAPW standard. Singh^[20] a modifié cette approche en ajoutant des orbitales locales à la base sans augmenter l'énergie de cutoff des ondes planes.

II.2.c. Les rôles des énergies de linéarisation (E_l) :

Les fonctions U_l et \dot{U}_l sont orthogonales à n'importe quel état de cœur strictement limité à la sphère muffin-tin. Mais cette condition n'est satisfaite que dans le cas où il n'y a pas d'états de cœur avec le même l , et, par conséquent, on prend le risque de confondre les états de semi-cœur avec les états de valence. Ce problème n'est pas traité par la méthode APW, alors que le non orthogonalité de quelques états de cœur dans la méthode FP-LAPW exige un choix délicat de 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.d. 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 ^[07]. Dans la plupart des matériaux, il suffit de choisir ces énergies au voisinage du centre des bandes. Ceci n'est pas toujours possible et il existe des matériaux pour lesquels le choix d'une seule valeur de E_l n'est pas suffisant pour calculer toutes les bandes d'énergie, c'est le cas pour les matériaux ayant des orbitales $4f$ ^[09,10] et les métaux de transition^[20, 21]. C'est le problème fondamental de l'état de semi-cœur qui est intermédiaire entre l'état de valence et celui du 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.3. La méthode LAPW+LO :

Dans notre cas 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. L'idée principale est de traiter toutes des bandes avec une seule fenêtre d'énergie. Singh ^[20] a proposé une combinaison linéaire de deux fonctions radiales correspondant à deux énergies différentes et de la dérivée par rapport à l'énergie de l'une de ces fonctions ce qui donne naissance à la méthode LAPW+LO:

$$\Phi_{lm} = [A_{lm}U_1(\mathbf{r}, E_{1,l}) + B_{lm}\dot{U}_1(\mathbf{r}, E_{1,l}) + C_{lm}U_1(\mathbf{r}, E_{2,l})]Y_{lm}(\mathbf{r}) \quad \mathbf{r} < \mathbf{R}_\alpha \quad \text{II.08}$$

Où, les coefficients C_{lm} sont de la même nature que les coefficients A_{lm} et B_{lm} définis précédemment. Par ailleurs, cette modification diminue l'erreur commise dans le calcul des bandes de conduction et de valence.

II.4. La méthode APW+LO

Le problème de la méthode APW était la dépendance en énergie de l'ensemble des fonctions de base. Cette dépendance a pu être éliminée dans la méthode LAPW+LO, au prix d'un plus grand ensemble de fonctions de base.

Récemment, une approche alternative est proposée par *Sjösted et al* ^[22], nommée la méthode APW+lo. Dans cette méthode, l'ensemble des fonctions de base sera indépendant en énergie et a toujours la même taille que celui de la méthode APW. Dans ce sens, APW+lo combine les avantages de la méthode APW et ceux de la méthode LAPW+LO.

L'ensemble des fonctions de base d'APW+lo contient deux types de fonctions d'ondes. Les premières sont des ondes planes augmentées APW, avec un ensemble d'énergies E_l fixées.

$$\phi(\mathbf{r}) = \begin{cases} \frac{1}{\Omega^{1/2}} \sum_{\mathbf{G}} C_{\mathbf{G}} e^{i(\mathbf{G}+\mathbf{K}) \cdot \mathbf{r}} & \mathbf{r} > \mathbf{R}_\alpha \\ \sum_{lm} A_{lm} U_l(\mathbf{r}) Y_{lm}(\mathbf{r}) & \mathbf{r} < \mathbf{R}_\alpha \end{cases} \quad \text{II.09}$$

Le deuxième type de fonctions sont des orbitales locales (lo) différentes de celle de la méthode LAPW+LO, définies par :

$$\phi(\mathbf{r}) = \begin{cases} & \mathbf{0}r > \mathbf{R}_\alpha \\ [A_{lm}U_l(\mathbf{r}, E_l) + B_{lm}\dot{U}_l(\mathbf{r}, E_l)]Y_{lm}(\mathbf{r}) & r < \mathbf{R}_\alpha \end{cases} \quad \text{II. 10}$$

Dans un calcul, une base mixte LAPW et APW+LO peut être employée pour des atomes différents et même pour des valeurs différentes du nombre l . En général, on décrit les orbitales qui convergent plus lentement avec le nombre des ondes planes (comme les états $3d$ des métaux de transition), ou bien les atomes ayant une petite taille de sphère avec la base APW+lo et le reste avec une base LAPW [23].

II.5. Le concept de la méthode FP-LAPW

Dans la méthode des ondes planes augmentées linéarisées à potentiel total (Full Potential Linearized Augmented Plane Waves : FP-LAPW) [24] aucune approximation n'est faite sur la forme du potentiel ni de la densité de charge. Ils sont plutôt développés en des harmoniques sphériques du réseau à l'intérieur de chaque sphère atomique, et en des séries de Fourier dans les régions interstitielles, ce qui est à l'origine du nom « Full-Potential ».

Cette méthode assure donc la continuité du potentiel à la surface de la sphère muffin-tin et le développe sous la forme suivante :

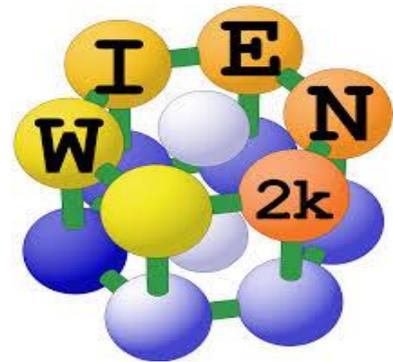
$$\phi(\mathbf{r}) = \begin{cases} \sum_{\mathbf{K}} V_{\mathbf{K}} e^{i\mathbf{K}\mathbf{r}} & r > \mathbf{R}_\alpha \\ \sum_{lm} V_{lm}(\mathbf{r}) Y_{lm}(\mathbf{r}) & r < \mathbf{R}_\alpha \end{cases} \quad \text{II. 11}$$

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

$$\phi(\mathbf{r}) = \begin{cases} \sum_{\mathbf{k}} \rho_{\mathbf{k}} e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} & r > R_{\text{at}} \\ \sum_{\mathbf{m}} \rho_{\mathbf{m}} (Y_{\mathbf{m}}(\mathbf{r})) & r < R_{\text{at}} \end{cases}$$

II.6. CODE WIEN2K :

L'ensemble des calculs présentés dans ce travail ont été réalisés en utilisant le code de modélisation numérique appelé **WIEN2K**, développé à l'origine En **1990** par **Blaha, Schwarz** et leurs collaborateurs [25]. Il s'agit d'un code de calcul ab-initio et il fait partie d'un ensemble de logiciels de simulation numérique. Ce code a permis de traiter avec succès des systèmes supraconducteurs à haute température [26], des minéraux [27], des surfaces des métaux de transition [28] ou encore des oxydes ferro et non magnétiques [29,30]. Dans les années qui suivirent, ce code a été continuellement révisé et a subi plusieurs mises à jour. Des versions du code Wien original ont été développées (appelées, selon l'année de leur parution, Wien93, Wien95 et Wien97). Nous avons utilisé la version **Wien2k (année 2014)** qui a subi une amélioration notable. Le package **Wien2k** est écrit en **FORTRAN90** et fonctionne sous un système d'exploitation **UNIX**. Il est constitué de plusieurs programmes indépendants qui exécutent des calculs de structure électronique dans les corps solides en se basant sur la théorie de la fonctionnelle de densité (**DFT**). Plusieurs propriétés des matériaux peuvent être calculées avec ce code, la structure de ce code est constituée de plusieurs sous-programmes indépendants, liés par un script de type C-Shell permettant d'effectuer des calculs auto-cohérents [30,31] (**Figure II.2**). Avant de commencer chaque calcul, certains fichiers d'entrée doivent être créés. Parmi eux, le « **case.struct** » est le fichier d'entrée maître qui contient tous les détails de la structure tels que les paramètres de maille, les positions des atomes à l'intérieur de la cellule, le type de réseau, le nombre atomique de chacun des atomes et le groupe d'espace, cette étape est nommée par l'initialisation.



II.6.a. L'initialisation :

Après avoir généré le fichier « **case.struct** », plusieurs commandes doivent être appelées pour générer d'autres fichiers d'entrée nécessaires à l'exécution d'un calcul auto-cohérent (**SCF**) (self-consistent filed). Et une initialisation doit être effectuée pour exécuter certains programmes auxiliaires qui génèrent :

- **NN** : c'est un programme qui calcule les distances entre les plus proches voisins jusqu'à une limite spécifiée et qui aide à déterminer le rayon atomique, et vérifie le chevauchement des sphères muffin tin.
- **SGROUP** : ce programme nous aide à déterminer le groupe d'espace ainsi que tous les groupes ponctuels des sites non-équivalents et produit un nouveau fichier structural « **case.struct-sgroup** » avec le type de réseau approprié.
- **SYMMETRY** : ce programme génère les opérations de symétrie du groupe d'espace et les écrits dans le fichier « **case.struct_st** ». En outre, il détermine le groupe ponctuel des sites atomiques individuels, génère l'expansion LM pour les harmoniques sphériques en fichier « **case.in2_st** ».
- **LSTART** : est un programme qui génère les densités atomiques qui seront utilisées par « **dstart** » et détermine comment les différentes orbitales seront traitées dans les calculs de structure de bande (c'est-à-dire on choisit le potentiel d'échange-corrélation, par exemple, LSDA, GGA). De plus ce programme demande l'énergie de coupure (cut-off) qui sépare les états du cœur de ceux de valence.
- **KGEN** : il génère une maille de points K dans la partie irréductible de la première zone de Brillouin (Z.B). Ce nombre de points K est écrit dans le fichier « **case.klist** »
- **DSTART** : ce programme il produit la densité électronique de départ par superposition des densités atomique générées dans LSTART.

II.6.b. Calcul Auto-Cohérent (Self-Consistant):

Dans un second temps, les énergies et la densité électronique de l'état fondamental sont calculées au cours d'un cycle auto cohérent (ou self-consistent, noté SCF). Ce cycle est initialisé et répété jusqu'à ce que le critère de convergence (sur l'énergie, la densité de charge, les forces, etc...) soit atteint. Un second ensemble de sous programmes est alors utilisé :

- **LAPW0** : calculer le potentiel comme étant la somme du potentiel de coulomb \square_{\square} et du potentiel d'échange et corrélation $\square_{\square\square}$ à partir de la densité.

- **LAPW1** : trouver les bandes de valences, les valeurs propres et les vecteurs propres.
- **LAPW2** : calcule les densités de valence pour les vecteurs propres ainsi que l'énergie de Fermi.
- **LCORE** : calcule les états et les densités de cœur.
- **MIXER** : Effectue le mélange les densités d'électrons du cœur, des états de semi-cœur et des états de valence afin de générer la densité d'entrée pour l'itération suivante. Par conséquent, la densité d'entrée et de sortie seront mélanges et le critère de convergence sera vérifié.

II.6.c. Détermination des propriétés:

Une fois le calcul auto-cohérent du cycle **SCF** est achevé, plusieurs propriétés peuvent être déterminées, parmi lesquelles : les propriétés structurales, magnétiques, la structure de bandes, la densité d'états, la densité de charge et les propriétés élastiques et thermodynamique...etc.

L'utilisation des différents programmes du **Wien2K** sont présentés dans l'organigramme suivant (**Figure II.2**).

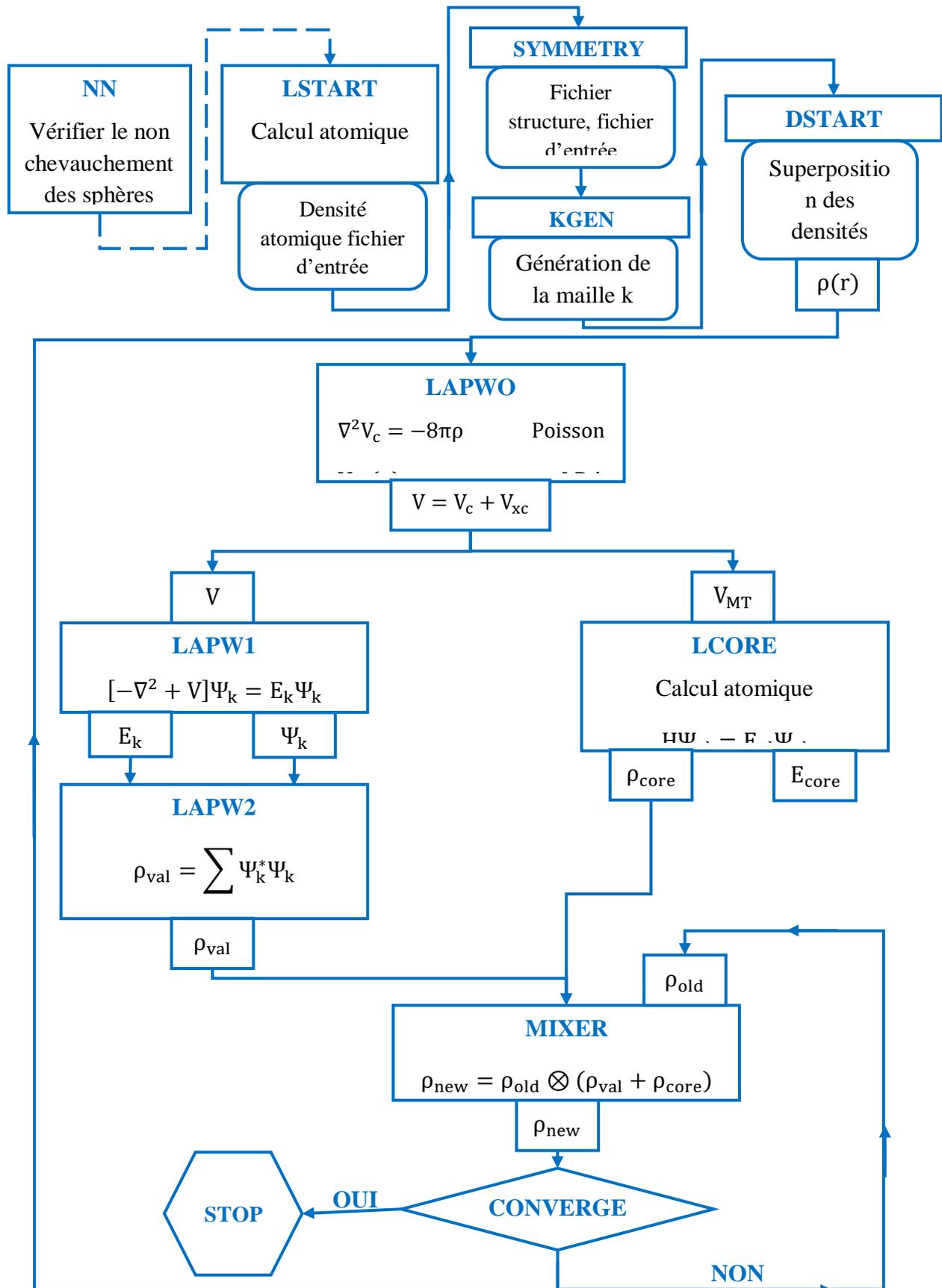


Figure II.2. L'organigramme de la méthode FP-LAPW (code WIEN2K)

II.7 . CONCLUSION :

Nous avons présenté dans ce chapitre la méthode qui nous servira tout au long de ce travail. Il s'agit d'une méthode de calcul de structure électronique axée sur le formalisme de la théorie de la fonctionnelle de la densité. Sa mise en œuvre est faite à l'aide du code de calcul **WIEN2K**. Comme nous l'avons vu dans l'exposé de ce chapitre, cette méthode nécessite un certain nombre d'approximations pour la rendre pratique dans la majeure partie des simulations. Certaines de ces approximations sont peu contrôlables durant les calculs comme le maillage de la première zone de Brillouin ou la taille de la base d'onde. Aujourd'hui, les méthodes de calcul constituent un formidable outil dans l'étude d'un matériau [33]

Référence :

- [01]. F. Bloch, Z. Phys. 52, 555(1928).
- [02]. J.C. Slater, « Quantum Theory of Molecules and Solids », V2, Ch. 8 (1965).
- [03].C. Herring, Phys. Rev. 57, 1169 (1940).
- [04].J.C. Slater, Phys. Rev. 51, 846 (1937).
- [05]. J. Korrynga, Physica 13, 392 (1947).
- [06].F.S. Ham, B. Segall, Phys. Rev. 124, 1786 (1961).
- [07].O.K. Andersen, Phys. Rev. B 12, 3060 (1975).
- [08]. D. Singh, Phys. Rev. B 43, 6388 (1991).
- [09]. D. J. Singh, Phys. Rev. B 44, 7451 (1991).
- [10]. S. Goedecker and K. Maschke, Phys. Rev. B 42, 8858 (1990).
- [11] : O. H. Nielsen and R. M. Martin, Phys. Rev. Lett50, 697 (1983).
- [12] : O.K. Andersen , Phys. Rev. B12, 3060-3083(1975).
- [13] : J.C. Phillips, Phys. Rev. 112, 685 (1958).
- [14]: D.R. Hamann, Phys. Rev. Lett. 42, (1979) 662-665.
- [15] :W.C. Topp and J.j. Hopfield , Phys. Rev. B7, 1295 (1974).
- [16] : T.STARKLPFF AND j. D. Joannopoulos, Phys.REV. B 16, 5212 (1977).
- [17] : D. D. Koelling and G.O. Arbman , J. Phys. F5, 2041 (1975).

- [18] : O.K. Andersen ? Phys. Rev. B 12,3060-3083 (1975).
- [19]. T. Takeda and J. Kubler, J. Phys. F 5, 661 (1979).
- [20]. D. J. Singh, Phys. Rev. B 43, 6388 (1991).
- [21]. D. J. Singh, K Schwarz and P. Blaha, Phys. Rev. B 46, 5849 (1992).
- [22]. E. Sjösted, L. Nordström and D. J. Singh, Solid State Commun. 114, 15 (2000).
- [23]. G. H. K. Madsen, P. Blaha, K. Schwarz, E. Sjösted and L. Nordström, Phys. Rev. B. 64,195134 (2001).
- [24]. D. R. Hamann, Phys. Rev. Lett. 212, 662 (1979).
- [25] : P.Blaha, K.Schwarz, G. K.H. Madsen, D. Kvasnicka and J. Luitz, WIEN2K, « An Augmented Plan Wave + Local Orbitals Program for Calculating Crystal Properties », (Karlheinz Schwarz, Techn. Universitat at wien, Austria). ISBN 3-9501031-1-2 (2001).
- [26] : Schawrz, K., C. Ambrosch-Dracl, and P. Blaha, Charge distribution and electric-field gradients in yba2cu3o7-x. Physical Review B, 1990. 42(4) : 2051-2061.
- [27] : Winkler, B., P. Blaha, and K. Schwarz, Ab-initio calculation of electric-field-gradient tensors of forsterite. American Mineralogist, 1996. 81 : 545-549.
- [28] : Kohler, B., et al., Frustrated H-Induced Instability of Mo(110). Physical Review Letters, 1995. 74(8) :p. 1387-1390.
- [29] : Wang, X.G., et al., The Hematite (Fe2O3) (0001) Surface : Evidence for Domains of distinctchemistry. Physical Reviw Letters, 1998. 81 (5) : 1038-1041.
- [30] : B. Winkler, P. Blaha and K. Schwarz, Am. Mineralogist 81, 545 (1996).
- [31] : P. Blaha, K.Schwarz, G. Madsen, D. Kvasnicka and J. Luitz : WIEN2K userguide (2012)
- [32] : P. Blaha, K. Schwarz, G. K.h. Madsen , D. Kvasnicka and J. Luitz, WIEN2K « An Augmented Plan Wave +Local Orbitals Program for Calculating Crystal Properties », (Karlheinz Schwarz, Techn. Universitat at wien, austria). ISBN 3-9501031-1-2 (2001).
- [33] : A. Szabo and N.S. Ostlund. Dover Publications. New York, (1996).

Chapitre III :
résultat et discussion

III.1. Introduction

Les matériaux semi-métalliques (HM), dans lesquels les bandes électroniques présentent un comportement isolant pour une direction de spin et un Comportement métallique dans l'autre direction, ce qui conduit à une polarisation de spin complète au niveau de Fermi, sont des candidats potentiels pour des applications dans les dispositifs spintroniques et les capteurs magnétiques. Depuis sa découverte par de Groot et ses collaborateurs en 1983[1], de plus en plus de ferromagnétiques HM ont été signalés théoriques et expérimentaux dans différentes classes de matériaux. le composé d'oxyde de pérovskite cubique de structure (ABO₃) est un matériau particulièrement intéressant car il présente d'abondantes propriétés physiques allant de la résistance colossale aux aimants, à la piézoélectricité, ferroélectricité, et le multiferroïsme jusqu'aux isolants ou métaux non polaires antiferrodistortés.[2] Non seulement le volume , mais aussi les surfaces [3-4] de matériaux pérovskites cubique BaMnO₃ est la dernière structure de pérovskite étudiée [4,5,6] d'un point de vue théorique et expérimental. BaMnO₃ a une structure hexagonale avec des polyèdres d'oxygène à faces partagées à température ambiante, ce qui peut être considérée comme une petite distorsion de la structure cubique de la pérovskite, produite par l'inclinaison des octaèdres d'oxygène. Lorsque la température est refroidie à une basse température, elle cristallise en une phase cubique para-électrique [7] Les récentes calculations de premiers principes pour BaMnO₃ avec une structure cubique pérovskite montrent que ces systèmes peuvent développer une instabilité ferroélectrique, qui entre en compétition avec une instabilité non polaire."L'instabilité " antiferrodistorsion " (AFD). Jusqu'à présent, les rapports sur la structure électronique et les propriétés semi-métalliques du BaMnO₃ cubique.

III. 2 Le détail de calcul :

Dans notre travail, nous avons utilisé le code Wien2k qui est une description de la méthode des ondes planes augmentées linéarisées à potentiel total (FP-LAPW), pour effectuer des calculs de premiers principes basés sur la théorie de la fonctionnelle de densité (DFT). [8,9] Nous avons utilisé l'approximation de la densité locale (LDA) [10] de Perdew-Wang pour déterminer le potentiel d'échange-corrélation. Les fonctions de base sont développées en des combinaisons de fonctions d'harmoniques sphériques à l'intérieur des sphères muffin-tin et en séries de Fourier dans la région interstitielle. A fin d'obtenir la convergence des valeurs propres, les fonctions d'ondes dans la région interstitielle sont étendues en ondes planes. avec un paramètre coupure $R_{mt} K_{max} = 8$, où R_{mt} est le plus petit des rayons de la sphère MT, et K

max est le plus grand vecteur de réseau réciproque utilisé dans le développement des ondes planes. Pour atteindre notre objectif qui est l'étude de la variation de la structure électronique en fonction de la concentration d'oxygène, nous avons d'abord étudié les propriétés structurales de spin polarisé et non spin polarisé d'oxydes pérovskite (BaMnO_3) dans la cellule élémentaire comportant cinq (5) atomes de groupe d'espace $\text{Pm}\bar{3}\text{m}$, où Ba est situé au (0 0 0), Mn(1/2 1/2 1/2), et l'oxygène O à (0 1/2 1/2), (1/2 1/2 0), et (0 0 1/2). et l'intégration de la zone de Brillouin est réalisée par le schéma de Monkhorst-Pack[11] avec Les configurations électroniques utilisées pour les états de valence Ba (5s,5p,6s), Mn (3d,4s), et O (2s,2p) traités comme valence, Afin d'obtenir une densité d'états (DOS) électronique lisse. Les effets relativistes sont pris en compte par l'utilisation de l'approximation relativiste scalaire lors du calcul des états électroniques.

| Matériaux | structure cristallin | phase magnétique | a_0 | $R_{\text{MT}} (\text{Å}^\circ)$ |
|--------------------|----------------------|------------------|--------|----------------------------------|
| BaMnO ₃ | Cubique | FM | 7.4548 | 3.9449 |
| | | PM | 7.3754 | 3.9029 |

Tableau III.1 : Le rayon de sphère Muffin-Tin $R_{\text{MT}}(\text{Å}^\circ)$ et le paramètre de réseaux d'équilibre (a_0) pour le composé BaMnO₃ d'une phase magnétiques FM, PM.

III. 3 Propriétés structurales

III.3.1 La Structure cristalline :

La structure générale d'un oxyde de pérovskite BaMnO₃ est décrite par une maille cubique appartenant au groupe d'espace $\text{Pm}\bar{3}\text{m}$ (#221). La géométrie de cette structure cubique est également représentée sur **figure.1**

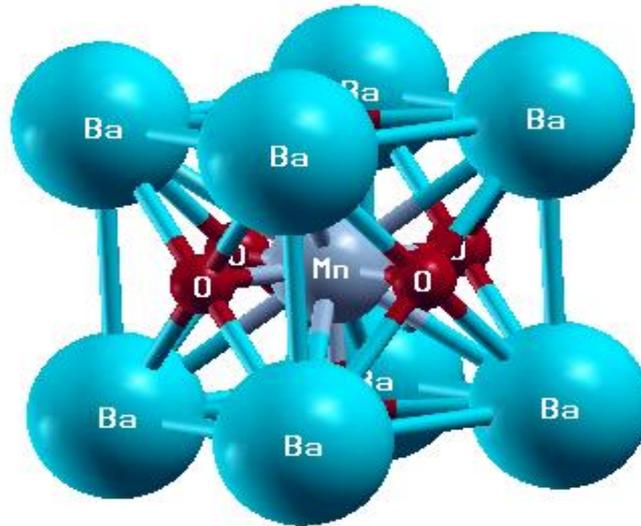


Figure III.1 : Structures cristallographique du composé BaMnO₃

Nous optimisons les structures cristallines en minimisant l'énergie totale par rapport à la constante de réseau dans les domaines ferromagnétique paramagnétique (FM). (PM), au sein de la structure de BaMnO₃ après relaxation complète, cette structure maintiennent le groupe spatial de Pm3m (n° 221). Savoir les phases paramagnétiques (calcul non spin-polarisé (NSP)) et ferromagnétiques (calcul spin-polarisé (SP)). Nos valeurs calculées de paramètres du réseau pour composés BaMnO₃ sont 3,907Å, la différence trouvée entre ces valeurs et les données expérimentales La figure 2 montrent les courbes du calcul non spin-polarisé (NSP) et spin-polarisé (SP) de l'énergie totale en fonction du volume du BaMnO₃ cette structures.

A l'issue des calculs Pour le composé BaMnO₃, on a trouvé que sa phase ferromagnétique est énergétiquement favorable par rapport à la phase paramagnétique pour cette structure.

III.3.2 Paramètre d'équilibre :

La détermination des structures d'équilibre constitue l'étape fondamentale dans tout calcul. Le paramètre interne est optimisée par une minimisation des forces, et l'énergie totale a été calculée en variant le volume dans le but de déterminer les paramètres d'équilibre du réseau a et le module de compressibilité B et sa dérivée B' .

Les courbes obtenues ont été ajustées par l'équation d'état de *Murnaghan* donnée par :

$$V = V_0 \left(1 + \frac{BP}{B}\right)^{1/B'} \quad (\text{III.1})$$

B est donné par l'équation suivante :

$$B = V \frac{\partial^2 E}{\partial V^2} \quad (\text{III.2})$$

La dérivée du module de compressibilité B' est déterminé par :

$$E(V) = E_0 + \frac{B}{B'(B'-1)} \left[V \left(\frac{V_0}{V} \right)^{B'} - V_0 \right] + \frac{B}{B'} (V - V_0) \quad (\text{III.3})$$

V_0 : Le volume d'équilibre à l'état fondamental

Avec :

E : L'énergie totale (eV).

B : Module de compressibilité (GPa).

B' : La dérivé de Module de compressibilité.

V_0/V : Le rapport entre le volume parapet au volume d'équilibre.

Dans ce travail, les calculs des différentes propriétés ont été effectués en utilisant seulement la GGA. Les données obtenues sont les résultats d'un meilleur ajustement avec l'équation d'état de *Murnaghan*. Nous avons d'abord choisi des paramètres de maille et des paramètres internes expérimentaux pour commencer nos calculs.

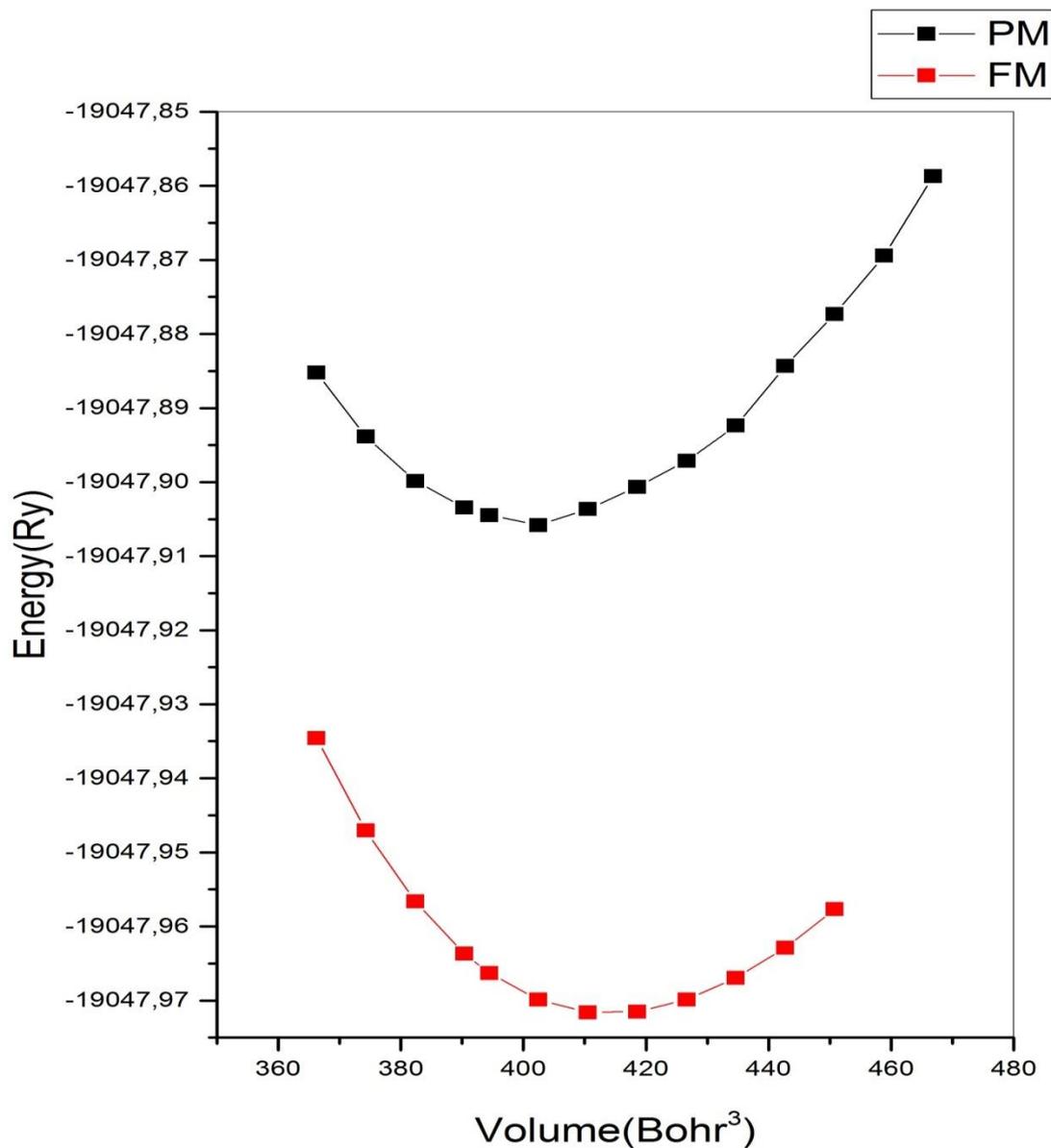


Figure III.1: Calculs de l'énergie totale en fonction du volume pour les états paramagnétiques (PM), ferromagnétiques (FM) pour la structure BaMnO3

Les résultats de l'optimisation structurale de BaMnO3 sont représentés dans **le tableau 2** nous voyons que les paramètres de réseau estimés pour la pérovskite cubique BaMnO3 utilisant l'approximation GGA ont révélé un bon arrangement avec le paramètre expérimental et on peut également remarquer que la structure la plus stable c'est la structure BaMnO3-sp .

| Le matériau | Structure cristallin | La phase magnétique | V_0 | B_0 Gpa | B'_0 | E_0 (ev) |
|-------------|----------------------|---------------------|----------|-----------|--------|---------------|
| BaMnO3 | Cubique | PM | 401.2048 | 164.3066 | 4.1835 | -19047.905177 |
| | | FM | 414.2883 | 153.1087 | 5.0938 | -19047.971729 |

Tableau III.2 : Les paramètres globaux calculés de composé BaMnO3

III.4 : Propriétés électroniques

III.4.1. Introduction :

L'étude des propriétés électroniques prennent une place très importante parce qu'elles nous permettent d'analyser et de comprendre la nature des liaisons qui se forment entre les différents éléments de ce matériau. Pour les systèmes magnétiques, les calculs à spins polarisés sont effectués en utilisant le concept des électrons à spin up et spin-down séparément. Ces propriétés incluent la structure de bande, la densité d'états [11] et la densité de charge.

III.4.2. Structure de bande :

Le solide est un système complexe qui contient un grand nombre d'atomes et d'électrons. Un atome comporte à plusieurs niveaux d'énergie distincts, un électron lié à cet atome se trouve nécessairement dans l'un de ces niveaux. Cependant, dans une structure cristalline, les niveaux d'énergie des atomes indépendants se rassemblent dans la structure globale du cristal pour former les bandes d'énergie. La présence d'électrons dans ces dernières est permise. Ces bandes d'énergie s'appelle les bandes d'énergies « autorisées » sont séparées par des zones « interdites » (voir Figure III.3).

Les niveaux et les bandes d'énergie sont représentés sur un diagramme vertical, suivant les énergies croissantes. Les deux bandes d'énergie : la bande de valence et la bande de conduction sont séparées par la bande interdite ou gap.

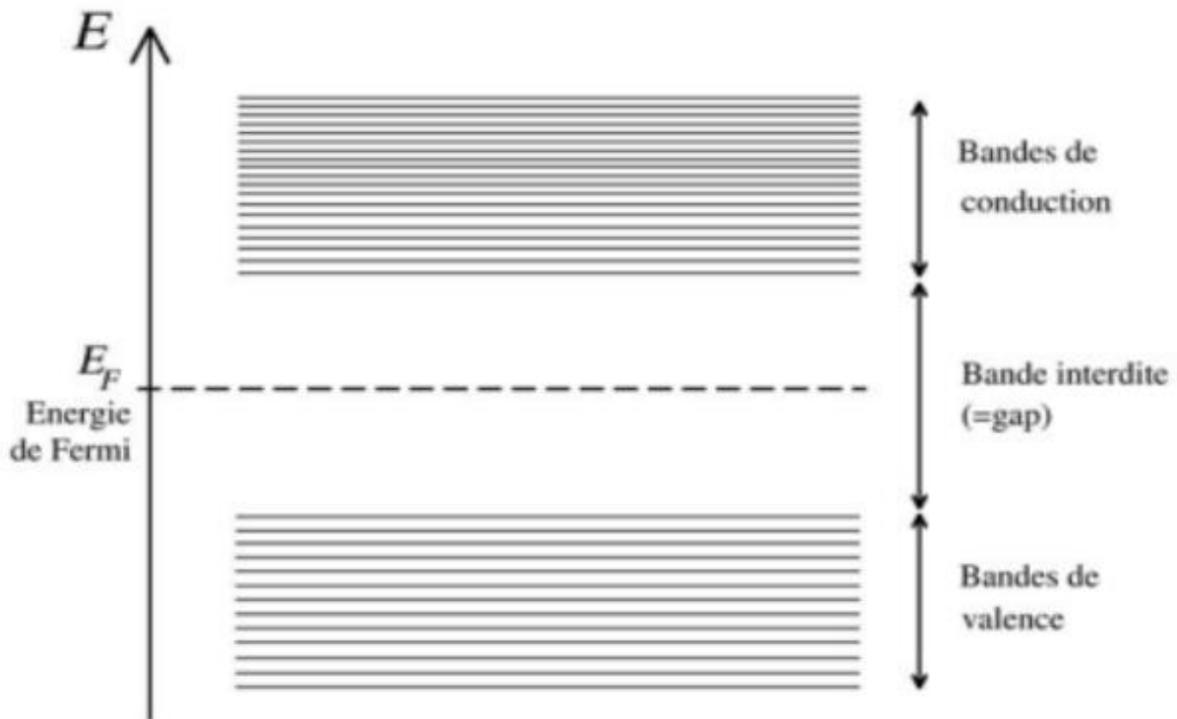


Figure III.2 : Bandes de valence, bandes de conduction, bande interdite et le niveau de Fermi

Le niveau de Fermi constitue la « ligne de séparation » au-dessus de laquelle les niveaux d'énergie tendent à être vides et en dessous de laquelle les niveaux d'énergie tendent à être remplis. Il permet de déterminer les propriétés de conduction d'un matériau. En fonction de la largeur des bandes et la position du niveau de Fermi.

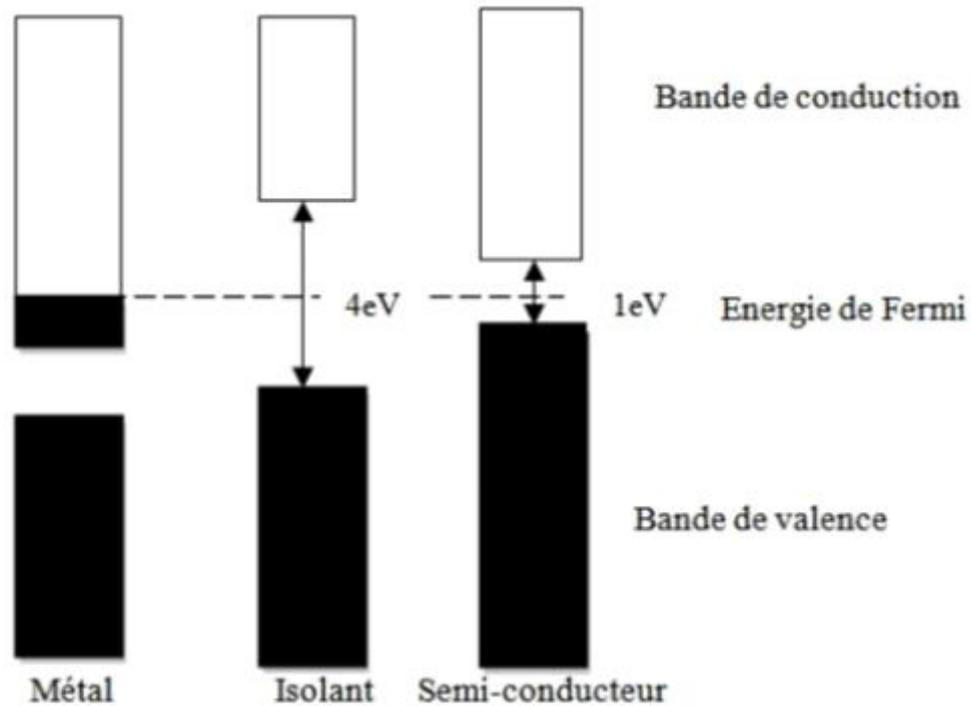


Figure III.3: Relation entre la position des bandes d'énergie et le niveau de Fermi donnant un métal, semi-conducteur ou un isolant.

Les bandes d'énergie donnent les énergies possibles d'un électron en fonction du vecteur d'onde. Ces bandes sont donc représentées dans l'espace réciproque, et pour simplifier, seules les directions de plus hautes symétries dans la première zone de Brillouin sont traitées, Le centre de la zone de Brillouin est noté Γ .

Une fois l'optimisation structurale effectuée, nous avons utilisé les informations recueillies (paramètre de maille à l'état fondamental) pour effectuer un cycle self-consistant avec une grille de points spéciaux plus dense. Ce qui nous a permis de déterminer les bandes d'énergies de notre matériau la longueur des lignes de hautes symétries de la première zone de Brillouin.

Les paramètres de réseau d'équilibre sont adaptés pour déterminer les structures de bande ferromagnétique de pérovskite cubique BaMnO₃ La structure de la bande d'énergie pour les spins majoritaires et minoritaires, calculée dans des directions de haute symétrie de la zone Brillouin, est donnée aux figures de III.5 à III.6 Le zéro de l'énergie est sélectionné pour correspondre au niveau de Fermi.

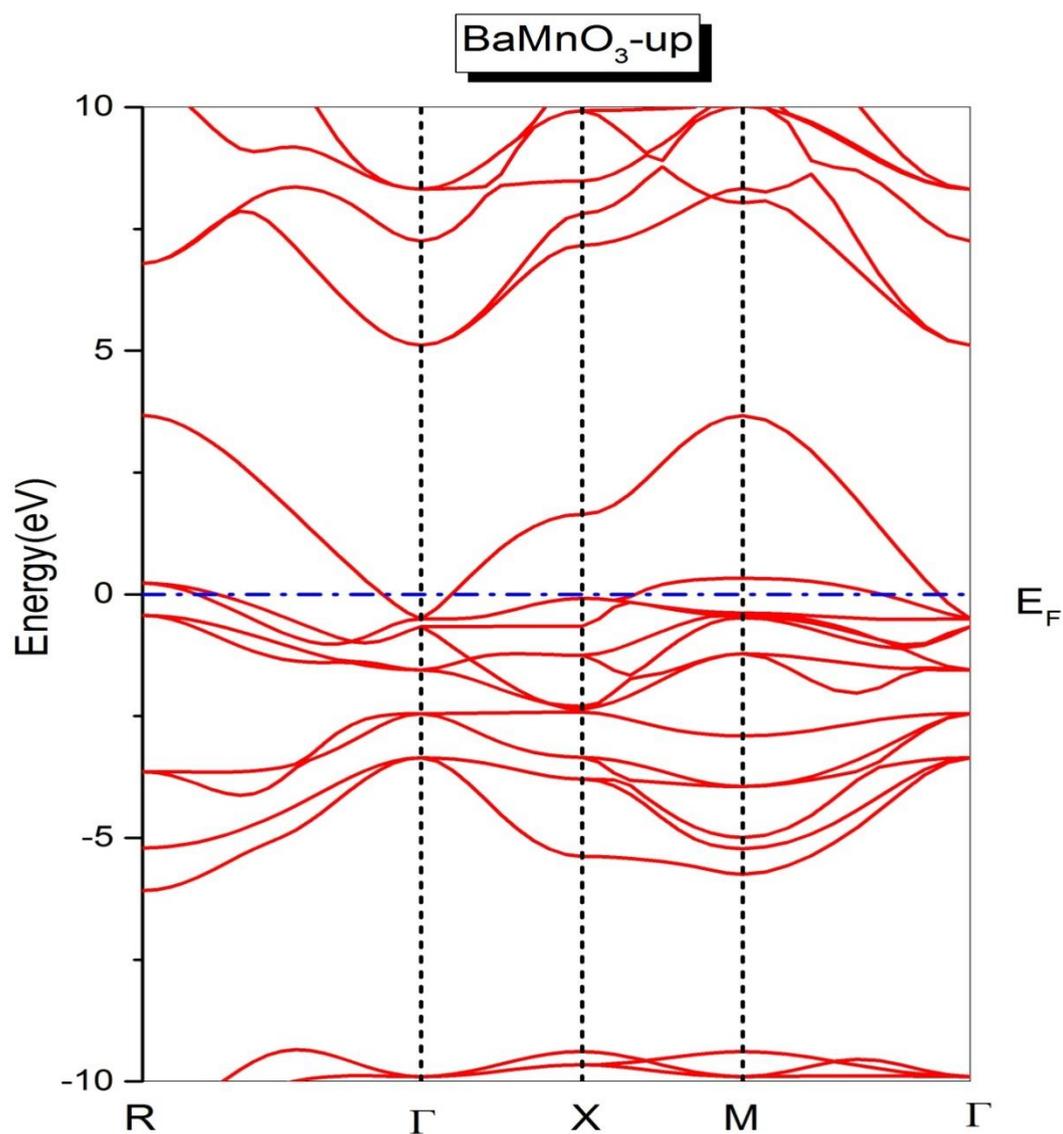


Figure III.4 : Structures de bande de spin up de pérovskite cubique BaMnO₃ en utilisant l'approximation GGA

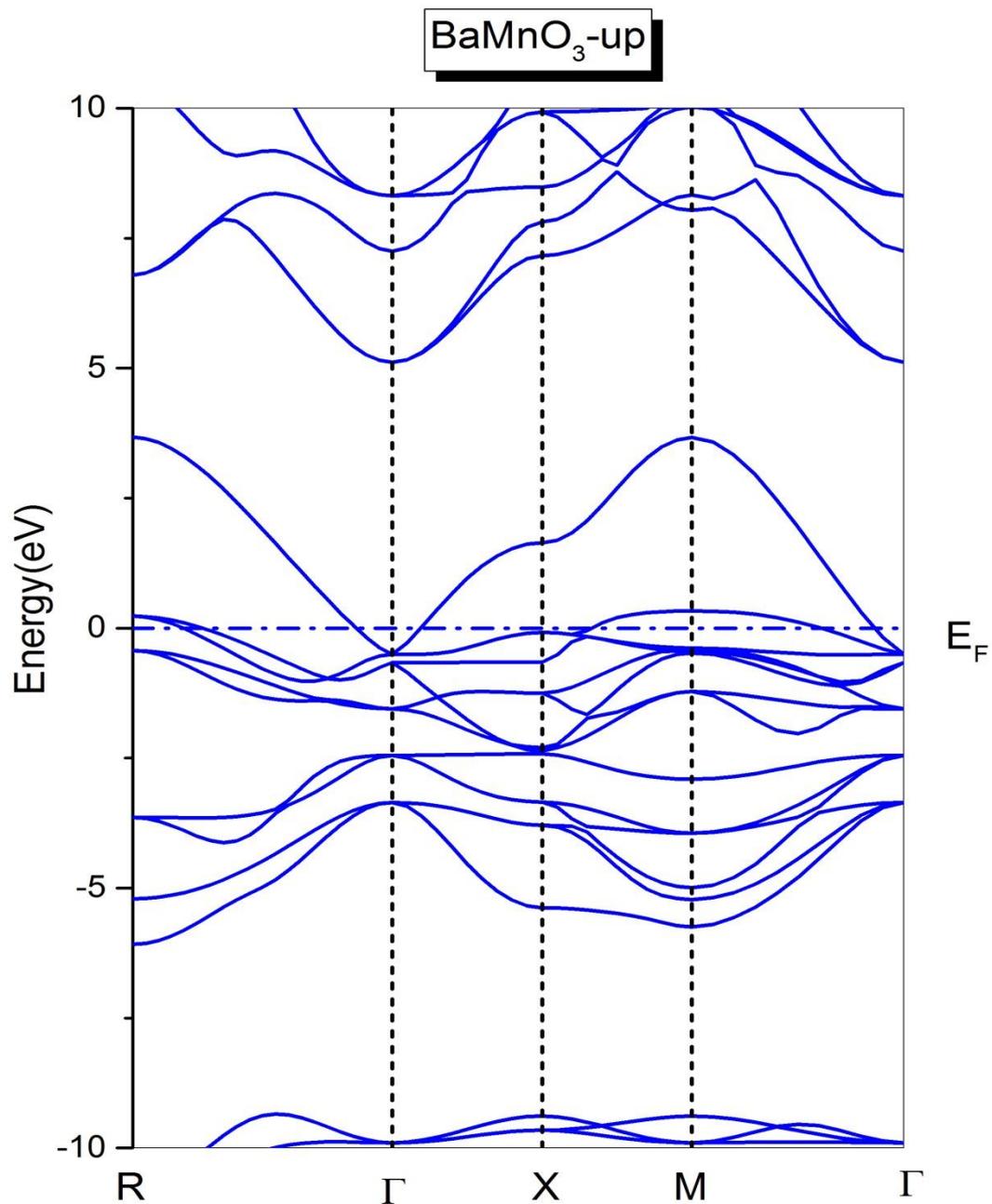


Figure III.5: Structures de bande de spin down de pérovskite cubique BaMnO₃ en utilisant l'approximation GGA.

D'après ces figures, nous remarquons que la structure de bande électronique résolue en spin du BaMnO₃ system est montrée dans les **Figures (III.5) et (III.6)**. La structure de bande des états majoritaires (\uparrow) montre propriété métallique typique avec des bandes traversant le niveau de Fermi F . Mais la structure de bande des spins minoritaires (\downarrow) est semi-conductrice avec une bande interdite indirecte de symétrie K ($R-\Gamma$) de la zone de Brillouin cubique. Cette situation indique un ferromagnétisme semi-métallique typique avec une polarisation de spin de 100% au niveau F . Le magnétisme entier.

III.5 : La densité d'état (DOS) :

On peut définir le caractère des états de bande pour ces matériaux par le calcul des densités d'état totales et partielles DOS en utilisant la méthode du Tétraèdre, qui a été développée par Blöck et al[13] qui nécessite un grand nombre de points spéciaux dans la zone irréductible de Brillouin Figure III.7 La présente les densités d'état totales et partielles (DOS) de composé BaMnO₃.

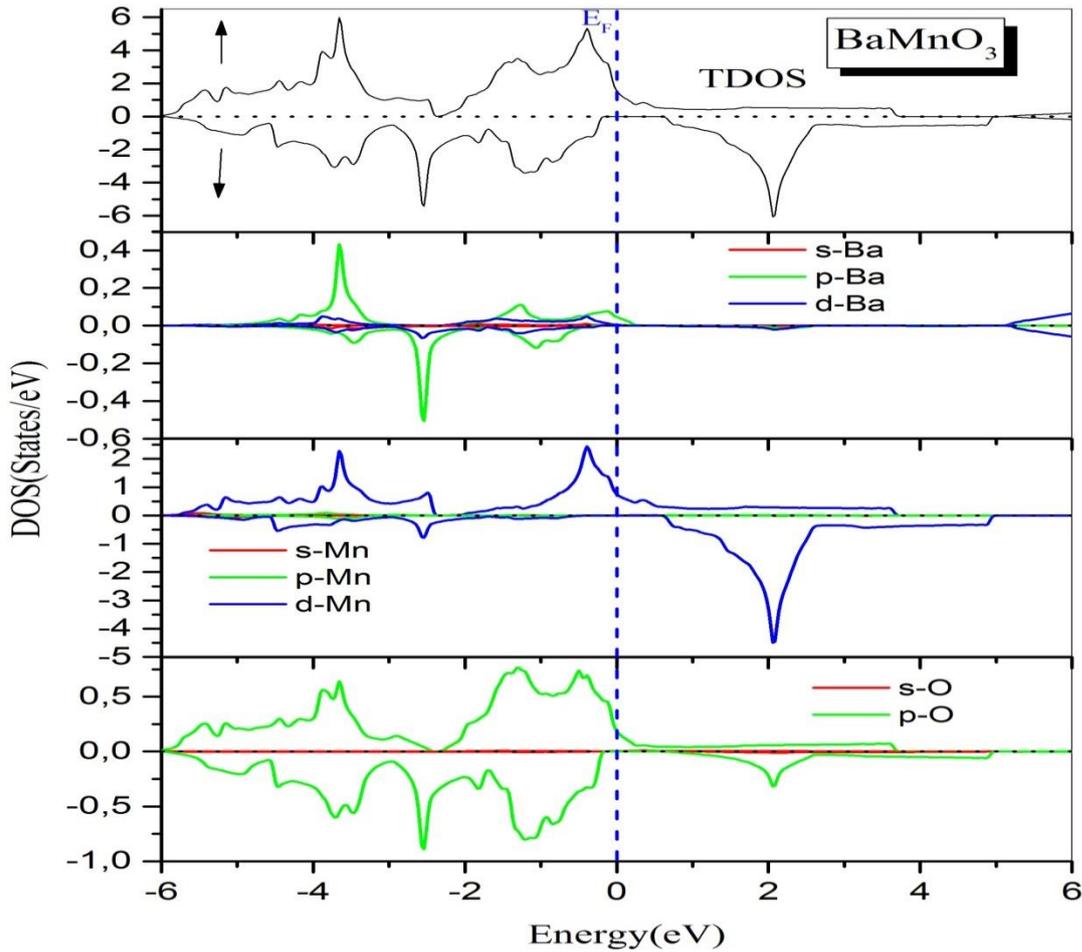


Figure III.6 : Densité d'état électronique projeté orbitaux résolu en spin du BaMnO₃ massif pour les atomes de Ba, Mn, O.

Les détails de la structure de la bande électronique peuvent être mieux compris par la densité électronique d'états projetée par orbite pour chaque atome dans la composition comme indiqué dans la Fig. III.7

Les états électroniques au-dessus de F pour les spins majoritaires sont principalement dus aux états Mn-d et O-p. Les bandes juste au-dessous du niveau de Fermi des états ascendants résultent de la forte hybridation des états d de Ba et Mn et des états p de l'atome d'oxygène.

Les états p de l'oxygène contribuent largement à la densité des électroniques en dessous de F pour les états de spin supérieur et inférieur. Les états électroniques à haute énergie autour de

2,1 eV au-dessus de F pour les spins descendants sont dus aux états Mn-d. La densité des états électroniques disparaît à F pour les spins minoritaires, ce qui indique clairement la demi-métallicité.

III.6 Propriétés magnétiques :

Les matériaux magnétiques ont une importance technologique considérable, ils sont présents partout en électromécanique, électricité et en électronique. D'autre part, le magnétisme résulte des charges qui sont en mouvement et occupe une place remarquable dans la description des propriétés fondamentales de la matière [14]. Pour cela, dans cette partie, nous allons aborder des notions en magnétisme et quelques définitions de différentes catégories de magnétisme pour faciliter la lecture de ce travail.

III.6.1 Le moment magnétique :

L'origine du moment magnétique dans un atome est l'état quantique de spin des électrons et le mouvement orbital des électrons autour du noyau. Donc, chaque électron possède deux moments différents : le moment cinétique orbital et le moment cinétique de spin auxquels sont associés respectivement des moments magnétiques :

- Le moment magnétique orbital : $\mu_l = \frac{\mu_B}{\hbar} l$ ou $\mu_B = 9,87 \times 10^{-24} \text{ Am}^2$ est le magnéton de Bohr et \hbar la constante de Planck réduite.
- Le moment magnétique de spin : $\mu_s = -g \frac{\mu_B}{\hbar} s$ ou g est le facteur de Landé qui vaut environ 2 dans le cas de l'électron.

Lorsque la somme des moments magnétiques est nulle (tous les électrons sont appariés) l'atome ou l'ion, est diamagnétique. Dans le cas contraire (les électrons non appariés) l'atome ou l'ion est paramagnétique.

III.6.2 Les différentes formes de magnétisme :

D'une façon générale les matériaux solides se divisent en deux grandes classes du point de vue magnétique : Les matériaux magnétiques non ordonnés : qui correspondent au magnétisme non coopératif, une catégorie dans laquelle on trouve les diamagnétiques et les paramagnétiques. Les matériaux magnétiques ordonnés : correspondent au magnétisme coopératif où l'on trouve les

Ces catégories sont définies comme suit :

III.6.2.1 Diamagnétisme :

Les substances diamagnétiques sont composées d'atomes dont la configuration électronique ne laisse apparaître que des doublets ou des orbitaux vides. Donc, pas de moment magnétique de spin. Tous les atomes et molécules ont un certain diamagnétisme, puisqu'il est dû à la présence d'électrons appariés. Exemple : l'argent et le bismuth.

III.6.2.2 Paramagnétisme :

Les substances paramagnétiques sont composées d'atomes porteurs de moments magnétiques dus à la présence d'électrons non appariés (célibataires) dans leur configuration électronique. Exemple : le manganèse et le tungstène.

III.6.2.3 Ferromagnétisme :

Dans les substances ferromagnétiques les moments magnétiques sont ordonnés parallèlement dans le réseau cristallin. Leur aimantation est forte au-dessous d'une température d'ordre appelé température de Curie ferromagnétique [16]. Un corps ferromagnétique possède une aimantation spontanée même en absence du champ magnétique extérieur. Exemple : le nickel et ses alliages comme NiFe. La température de Curie ferromagnétique T_c , est la température au-dessus de laquelle l'aimantation spontanée disparaît ; elle sépare la phase paramagnétique désordonnée pour $T > T_c$ de la phase ferromagnétique ordonnée pour $T < T_c$.

III.6.2.4. Antiferromagnétisme :

Les substances antiferromagnétiques sont caractérisées par le fait que les moments magnétiques sont ordonnés antiparallèlement dans deux sous-réseaux cristallins, dont les aimantations se compensent. Exemple : les alliages Fe Mn et l'oxyde NiO.

III.6.2.5 . Ferrimagnétisme :

Les substances ferrimagnétiques sont organisées comme les antiferromagnétiques, mais les aimantations des deux sous-réseaux ne se compensent pas exactement : il existe une aimantation résiduelle forte au-dessous de la température de Néel [16]. Exemple des matériaux ferrimagnétiques : Fe_3O_4 , $BaFe_{12}O_{19}$. La température de Néel T_N , est la température au-dessus de laquelle un matériau Antiferromagnétique ou ferrimagnétique devient paramagnétique.

Nous avons calculé les moments magnétiques existant dans chaque atome. Les moments magnétiques totaux, locaux calculés (en Bohr magnéton μ_B), pour **BaMnO3** sont énumérés dans le tableau III.2, en utilisant l'approximation **GGA-PBE** et avec polarisation du spin.

Tableau III.3 : le moment magnétique total et atomique du composé BaMnO3

| Composé | M_{TOT} | M_{Ba} | M_{Mn} | M_O |
|---------|-----------|----------|----------|---------|
| BaMnO3 | 3.00 | 0.00728 | 2.64613 | 0.05647 |

La valeur entière des moments magnétiques totaux par unité de cellule est de 2.64613 μ_B pour le composé M_{Mn} successivement. Il est clair que la valeur du moment magnétique total (M_{tot}) pour le composé BaMnO3 est une valeur entière ce qui signifie que notre composé est un HMF. Une valeur entière de M_{tot} est une condition nécessaire pour les matériaux HM. De plus, les matériaux HM obéissent généralement à une règle de Slater-Pauling (SP) dans laquelle M_{tot} est lié à la valeur du nombre d'électrons de valence de la maille élémentaire.

III.7 Les propriétés thermoélectriques :

Dans la partie suivante, nous allons analyser la réponse thermoélectrique en incluant la variation de la densité d'état, le coefficient de Seebeck S , la conductivité électrique σ/τ , la partie électronique de la conductivité thermique κ/τ , le facteur de puissance PF et la figure de mérite ZT en fonction du potentiel chimique et la température. Toutes ces quantités sont calculées à l'aide du code BoltzTrap basé sur la théorie semi-classique de Boltzmann [17,18]. La référence [19] donne plus de détails sur le calcul des propriétés thermoélectrique.

Les réponses thermoélectriques du composé étudié pour les porteurs minoritaires (Spin-dn) sont représentées dans la **Figure III.7**

La figure montre que le coefficient de Seebeck présente des valeurs positives pour la région qui se situe juste avant le niveau de Fermi tandis qu'il présente des valeurs négatives après le niveau de Fermi, ce qui confirme le caractéristique semiconducteur de type P. Les valeurs du σ/τ et κ/τ près du niveau de Fermi sont presque nulles, ce qui est dû au caractère semi-conducteur. L'analyse du facteur de puissance thermoélectrique PF en fonction de la température a montré que le facteur PF augmente considérablement à haute température, ce qui implique que ce composé est un bon candidat pour les applications des générateurs thermoélectriques. Nous avons aussi évalués dans cette étude la figure de mérite en fonction de la température, cette évaluation a montré une large figure de mérite confirme la

performance thermoélectrique de ce composé. La valeur maximale de la figure de mérite à la température ambiante est égale à 1, ce qui remplit la condition $ZT \geq 1$ généralement retenu pour les applications thermoélectriques [20].

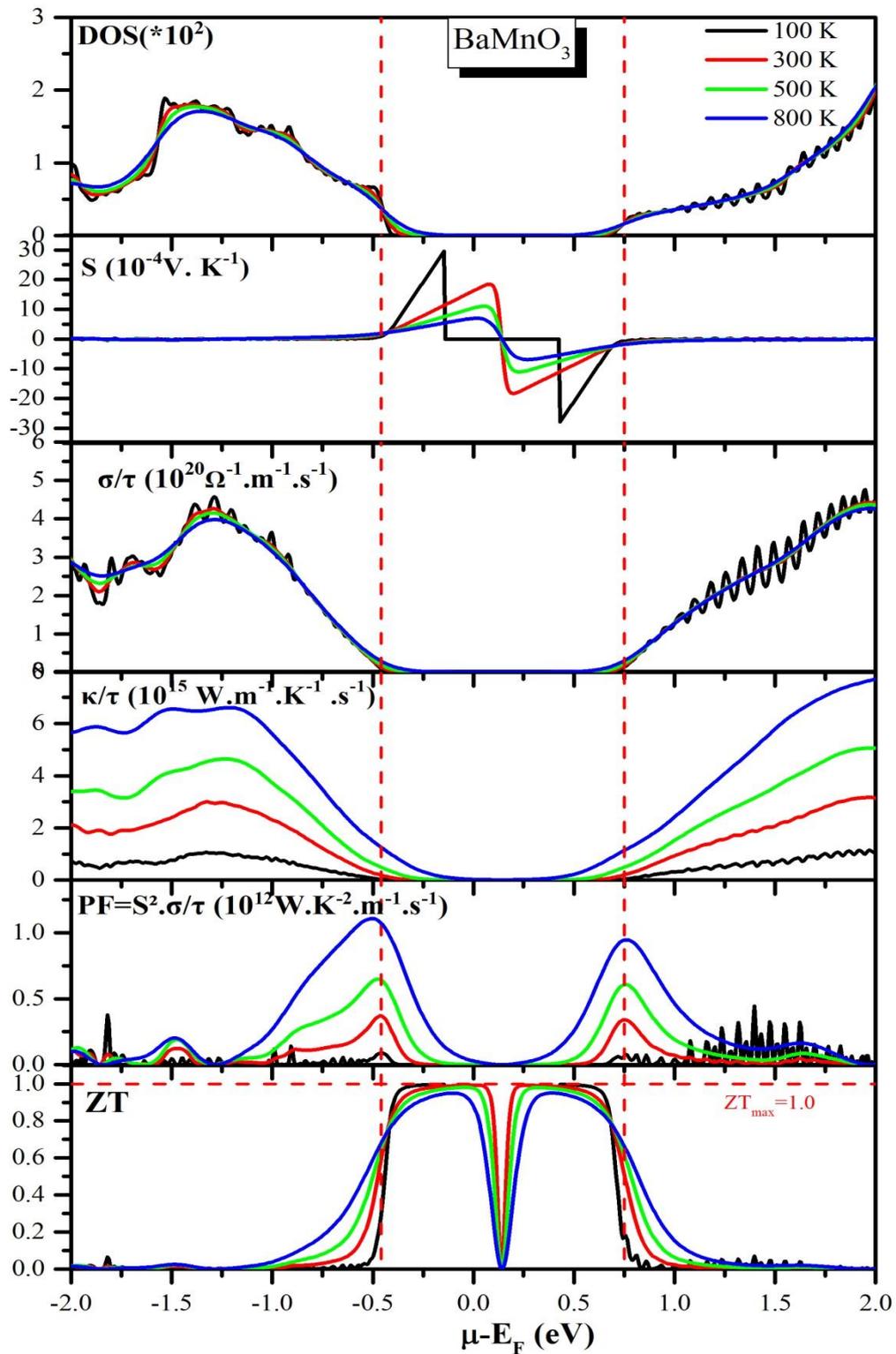


Figure III.7 : Les réponses thermoélectriques du composé BaMnO3

Référence:

- [1] :R. A. De Groot, F. M. Mueller, P. G. Van Engen, and K. H. J. Buschow, Phys. Rev. Lett. 50, 2024 (1983).
- [2] : Physics of Ferroelectrics: A Modern Perspective, edited by K. M. Rabe, Ch. H. Ahn and J.-M. Triscone, Topics in Applied Physics Vol. 105 (Springer, Berlin, 2007).
- [3] :R. Herger, P. R. Willmott, O. Bunk, C. M. Schlepütz, B. D. Patterson, and B. Delley, Phys. Rev. Lett. 98, 076102 (2007).
- [4] :N. Li, K. L. Yao, G. Y. Gao, L. Zhu, and Y. Y. Wu, J. Appl. Phys. 107, 123704 (2010).
- [5] :J. Rondinelli, A. S. Eidelson, and N. A. Spaldin, Phys. Rev. B 79, 205119 (2009).
- [6]G. Gökkog̃lu, H. Yıldırım, Comput. Mater. Sci. 50, 1212 (2011).
- [7]S. Bhattacharjee, E. Bousquet, and P. Ghosez, Phys. Rev. Lett. 102, 117602 (2009).
- [8] P. Hohenberg, W. Kohn, Phys. Rev. B 136, 864 (1964).
- [9] W. Kohn, L. Sham, Phys. Rev. A 140, 1133 (1965).
- [10] J. P. Perdew, Y. Wang, Phys. Rev. B 45, 13244 (1992).
- [11] H. J. Monkhorst and J. D. Pack, Phys. Rev. B 13, 5188 (1976).
- [12]. Jérôm Faist, Introduction à la Physique des Semi-Conducteurs, Neuchâtel (Mai 2001).
- [13] T. Block, C. Felser, G. Jakob, J. Enslin, B. Mühling, P. Gülich, V. Beaumont, F. Studer, R. J. Cava, J. Solid State Chem 176, 646 (2003).
- [14] M. Gerl , J.-P. Issi, « Traité des Matériaux » volume 8, Physique des Matériaux, Presses Polytechniques et Universitaires Romandes (1997).
- [15] A. Souidi, « Etude des propriétés spintroniques du double pérovskite type ABCO₆ », these de doctorat, Université Abdelhamid Ibn Badis, Mostaganem (2017).
- [16] C. Kittel, « Physique de l'état solide ». Dunod, 5eme édition (1983).
- [17] Georg K.H. Madsen, David J. Singh, Computer Physics Communications **175** (1), (2006) 67-71.
- [18] Georg K.H. Madsen, J. Am. Chem. Soc. **128** (37), (2006) 12140-12146.
- [19] Youcef Guermit, Mohammed Drief, Tayeb Lantri, Abdallah Tagrerout, Habib Rached, Nour-eddine Benkhetou, Djamel Rached, Computational Condensed Matter **22**, (2020) e00438.
- [20] K. Hocine, O. Cheref, K. Bettine, D. Rached, S. Benalia, M. Rabah, N. Benkhetou and H. Rached, SPIN **10** (01).

Conclusion générale

Dans cette mémoire, nous avons présenté des calculs fonctionnels de densité des propriétés structurales électroniques thermoélectriques et magnétiques de la demi-métallique de matériau pérovskite cubique BaMnO₃ dans deux états ferromagnétique (FM) et paramagnétique (PM) Pour les calculs des propriétés physiques de cet composée. nous avant utilisé la méthode des ondes planes augmentées linéarisées avec potentiel total (FP-LAPW) , implémenté dans le code Wien2k avec l'approximation du gradient généralisé (GGA). nous avons étudié les propriétés structurales, électroniques, thermoélectriques et magnétiques.

D'après notre calcul, les résultats obtenus sont comme ci-dessous:

Les propriétés structurales : Premièrement, nous avons analysés les stabilités structurales de nos composés. Nous avons aussi vérifié à travers les calculs des propriétés de l'état fondamental de ces matériaux, les paramètres de mailles d'équilibres, Nous avons trouvé que la structure BaMnO₃ de spin polarisé est énergétiquement plus stable dans états ferromagnétique (FM) que BaMnO₃ de spin non polarisé dans états paramagnétique (PM).

Les propriétés électroniques : Secondement, nous avons consacré la structure de band électronique a été calculé dans la phase la plus stable énergétiquement dans la structure BaMnO₃ cette structures montrent clairement sont d'une nature HMF est un semi-métallique. Pour interpréter ces résultats, nous avons calculé et confronté la densité d'états (DOS) de chaque composé avec sa structure de bande. On remarque que La densité des états électroniques disparaît à F pour les spins minoritaires, ce qui indique clairement la demi-métallicité.

Les propriétés magnétiques : Pour les propriétés magnétiques, nous avons calculé les moments magnétiques totales de chaque composé ainsi que les moments magnétiques de chaque atome. Nos résultats sont en bon accord avec celles obtenus des autres travaux.

Les propriétés thermoélectriques : Dans la partie suivante, nous allons analyser la réponse thermoélectrique en incluant la variation de la densité d'état. On implique que ce composé est un bon candidat pour les applications des générateurs thermoélectriques.