

République algérienne démocratique et populaire
وزارة التعليم العالي والبحث العلمي
Ministère de l'enseignement supérieur et de la recherche scientifique
جامعة بلحاج بوشعيب لعين تموشنت
Université d'Ain Temouchent- Belhadj Bouchaib
Faculté des Sciences et de la Technologie
Département des sciences de la matière



Projet de fin d'études
Pour l'obtention du diplôme de Master en :
Domaine : SCIENCES DE LA MATIERE
Filière : Physique
Spécialité : Physique des Matériaux
Thème

ÉTUDE DES PROPRIETES PHYSIQUES DE LA DOUBLE PEROVSKITE EN PHASE CUBIQUE

Soutenu le : 25/06/2025

Présenté par : DERNI Abdel hakim Yassine
Devant le jury composé de :

Dr. MESSAOUDI Ilham Souad	M.C.A	U.B.B (Ain Temouchent)	Présidente
Dr. HAMAIDA Khiera	M.C.A	U.B.B (Ain Temouchent)	Examinatrice
Mme. BENDAHAH Abla	M.A.A	U.B.B (Ain Temouchent)	Examinatrice
Dr. ELAHMAR Mohamed Hichem	M.C.A	U.B.B (Ain Temouchent)	Encadrant
Pr. TOUIA Amina	Professeur	U.B.B (Ain Temouchent)	Co-Encadrante

Année universitaire 2024/2025

Je dédie ce mémoire

Je dédie ce travail:

À ma chère mère,

À mon cher père,

À ma chère grand-mère,

Je n'aurais pas de mots pour exprimer mon respect et ma considération pour les sacrifices que vous avez faits pour mon éducation et mon bien-être. Merci pour votre soutien et votre amour, et j'espère que votre bénédiction me guidera toujours.

À toutes mes amies et toute personne.

Qui ont participé à l'accomplissement de ce travail.

À tous ceux que j'aime.

Remerciement

Je remercie en premier lieu mon grand Dieu le Tout puissant qui m'a guidé sur le bon chemin et m'a accordé la force, la volonté et la santé nécessaires pour mener à bien ce modeste travail.

Je tiens à exprimer ma profonde gratitude aux membres du jury pour l'honneur qu'ils me font en acceptant d'évaluer mon travail de recherche. Votre expertise et vos précieux conseils représentent pour moi une source d'enrichissement considérable, et j'apprécie sincèrement le temps et l'énergie que vous avez consacrés à l'examen de mon mémoire.

*Je remercie tout particulièrement **Dr. MESSAOUDI Ilham Souad** pour avoir accepté de présider cette soutenance, ainsi que **Dr. ELAHMAR Mohamed Hicham & Pr. TOUIA Amina** pour leur encadrement bienveillant et ses encouragements tout au long de ce projet. Vos orientations méthodologiques et vos observations critiques ont joué un rôle déterminant dans l'aboutissement de ce travail. J'adresse mes sincères remerciements et mon profond respect à **Mme. BENDAHAH Abba & Dr. HAMAIDA Khiera** d'avoir accepté d'examiner ce travail et me faire l'honneur de participer au jury.*

Je tiens à exprimer ma sincère gratitude à tous les professeurs de physique de l'université Belhadj Bouchaïb pour les informations riches et pertinentes qu'ils nous ont fournies tout au long de mon parcours universitaire.

A toutes et à tous merci !

LISTE DE LA NOMENCLATURE

H	Hamiltonien d'un système.
T_e	Energie cinétique des électrons.
T_n	Energie cinétique des noyaux.
V	Energie potentiel Muffin-tin.
V_{nn}	Energie potentielle d'interaction entre les noyaux.
V_{ee}	Energie potentielle de répulsion entre les électrons.
V_{ne}	Energie potentielle d'attraction noyaux-électrons.
V_{eff}	Potentiel extérieur effectif.
$V_{Hartree}$	Potentiel de Hartree
V_{XC}	Potentiel d'échange et corrélation.
F_{H-K}	Fonctionnelle de Hohenberg et Kohn.
Ψ	Fonction d'onde exacte d'un système à N particules.
ψ	Fonction d'onde indépendante du temps d'un système à N particules.
φ_j	Fonction d'onde mono-particulaire relative à la particule j (orbitale de Kohn-Scham).
ρ_{fond}	Densité électronique de l'état fondamental.
∇	Opérateur gradient $\frac{\delta}{\delta x} \vec{i} + \frac{\delta}{\delta y} \vec{j} + \frac{\delta}{\delta z} \vec{k}$ (en coordonnées cartésiennes).
Δ	Opérateur Laplacien $\frac{\delta^2}{\delta x^2} + \frac{\delta^2}{\delta y^2} + \frac{\delta^2}{\delta z^2}$ (en coordonnées cartésiennes).
θ_D	Température de Debye
N_A	Le nombre d'Avogadro
M	La masse molaire
ρ	La densité
$Fond$	Relatif à l'état fondamental.
MT	Muffin-Tin
F	Relatif à un vecteur d'onde ou une énergie de Fermi.
$H.K$	Relatif à la théorie de Hohenberg et Kohn.
$K.S$	Relatif à la théorie de Kohn et Sham.
DFT	Théorie de la fonctionnelle de la densité.
LDA	Approximation de la densité local.
GGA	Approximation du gradient généralisé.

PBE	Perdew, Burke et Ernzerhof
PBEsol	Perdew, Burke et Ernzerhof of solids
WC	Wu-Cohen
LSDA	Local Spin Density Approximation
LAPW	Ondes planes augmentées linéarisées
APW	Méthode des ondes planes augmentées
FP-LAPW	Méthode des ondes planes augmentées linéarisées à potentiel total
MN	Non- magnétique
E_f	Niveau de fermi
DOS	Densité d'états
B	Module de compressibilité (Bulk modulus)

LISTE DES FIGURES

Figure	Titre	Page
Figure I.1	Mise en œuvre d'algorithmique de l'approximation de Born-Oppenheimer.	18
Figure II.1	Répartition de la cellule unitaire, une région interstitielle et des régions sphériques.	32
Figure II.2	L'organigramme des programmes dans le code Wien2k	38
Figure.III.1.	Structure cristalline du composé double pérovskite Ba₂EuSbO₆ .	43
Figure III.2	Variation de l'énergie totale en fonction du volume de l'alliage Ba₂EuSbO₆ , calculée par la GGA-PBE .	44
Figure.III.3	Structure de bandes électroniques des spins majoritaires et minoritaires du composé Ba₂EuSbO₆ en utilisant l'approximation GGA-PBE .	46
Figure III.4	Densité d'état partielle (PDOS) de l'alliage Ba₂EuSbO₆ , calculée par la GGA-PBE avec spin polarisation.	47

LISTE DES TABLEAUX

Tableau	Titre	Page
Tableau III.1	Les paramètres structuraux : paramètre du réseau a_0 , module de compressibilité B_0 et sa dérivé premier B' . Obtenu par l'utilisation de la GGA-PBE	45
Tableau III.2	Moment magnétique total et local de l'alliage Ba₂EuSbO₆ obtenues par l'approximation GGA-PBE , avec polarisation du spin.	48

TABLE DES MATIÈRES

TABLE DES MATIERES

INTRODUCTION GÉNÉRAL	
Introduction générale	10
Références bibliographies	13
CHAPITRE I : Théorie de la fonctionnelle de densité (DFT)	
I.1.Introduction	15
I.2. Equation de Schrödinger	16
I.3. Approximations proposées pour résoudre l'équation de Schrödinger	17
I.4. Théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)	20
I.5. Différent types de fonctionnelles d'échange-corrélation	24
I.6. Approximations de la densité locale (LSDA) et du gradient généralisé (GGA) avec polarisation du spin :	26
Références bibliographies	27
I.8. Conclusion	
CHAPITRE II : WIEN2K et LA METHODE (FP-LAPW)	
II.1. Méthode des ondes planes augmentées linéarisées à potentiel total (FP-LAPW)	31
II.2. Méthode des ondes planes augmentées (APW)	31
II.3. Méthode des ondes planes augmentées linéarisées (<i>LAPW</i>)	34
II.4. Méthode des ondes planes augmentées linéarisées à potentiel total (FP- LAPW)	34
II.5. Description et utilisations du code <i>WIEN2K</i>	35
Références bibliographies	39
CHAPITRE III : Résultats et discussions	
III.1. Introduction	42
III.2.Les Propriétés Structurales	43
III. 3. Les Propriétés Electroniques	45
III. 4. Propriétés Magnétiques	46
Références bibliographies	50
CONCLUSION GENERALE	
	51

INTRODUCTION GÉNÉRALE

INTRODUCTION GÉNÉRALE

I. Introduction générale :

Les sollicitations auxquelles sont soumis les matériaux sont complexes et multiples. Leur comportement pour une utilisation déterminée est représenté par un ensemble de propriétés. On parle également du comportement des matériaux pendant leur fabrication ou leur mise en forme. Le concept de la science des matériaux est né de la nécessité d'acquérir la maîtrise du comportement des matériaux par la connaissance des lois fondamentales qui déterminent leurs propriétés. La science des matériaux a pour objectif d'établir les relations existantes entre la composition et l'organisation atomique ou moléculaire, la microstructure et les propriétés macroscopiques des matériaux. Cette science est complétée par le génie des matériaux qui s'occupe des procédés de fabrication, de transformation et de mise en forme. Une connaissance fondamentale des matériaux n'était pas nécessaire lorsque l'homme se contentait de l'argile, du bois et de la laine... pour satisfaire la plupart de ses besoins. L'approche empirique et l'expérience accumulée par les métallurgistes et les céramistes depuis des milliers d'années ne sont plus suffisantes pour satisfaire aux besoins contemporains et s'adapter aux exigences complexes de la technologie moderne. Une approche unifiée, quantitative et fondamentale de la description du comportement des matériaux de l'ingénieur est devenue indispensable. La science des matériaux a un caractère général et une approche multidisciplinaire qui fait appel aux connaissances du physicien du côté des sciences de base, et à celles de l'ingénieur du côté des applications et des procédés de fabrication. La science des matériaux émerge comme un ensemble cohérent. Elle est couplée au génie des matériaux qui a pour objectif la réalisation de matériaux aux propriétés déterminées. La science des matériaux traite l'ensemble des matériaux, métaux, céramiques, polymères, composites de manière unifiée avec les mêmes concepts théoriques et les mêmes outils expérimentaux [1].

Les méthodes ab-initio en physique quantique est de pouvoir résoudre l'équation de Schrödinger, ce qui revient à chercher les énergies. Les méthodes ab-initio sont des méthodes non empiriques. Dans les méthodes ab-initio, toutes les particules (noyaux et électrons) sont traitées explicitement. Cette méthode permet d'obtenir des résultats

INTRODUCTION GÉNÉRALE

fiables et précis pour des molécules de petite taille. Cependant il est également possible d'obtenir de bons résultats à partir de méthodes quantiques moins exigeantes en moyens informatiques : les méthodes basées sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) ont atteint un niveau de fiabilité compétitif avec des méthodes ab initio incluant la corrélation électronique, tout en permettant de réduire considérablement la charge de calculs [2].

Au cours de ces dernières années, les doubles pérovskites ont acquis un énorme intérêt et sont devenue l'un des sujets les plus motivants dans le domaine de la recherche scientifique en raison des propriétés physiques et électriques extraordinaires qui caractérisent cette famille de composés. Une partie des doubles pérovskites de formule générale $A_2B'B''O_6$ (où A est généralement un métal alcalino-terreux ou de terre rare, B' et B'' sont des métaux de transition ou lanthanides) ont été proposée comme étant ferroélectrique, tels que, Ba_2GdMoO_6 [3]. En outre, il a été bien connu que ces composés possèdent des caractéristiques particulières intéressantes parmi eux; leurs propriétés structurales et physiques sont très sensibles aux petits changements dans la composition chimique. Donc, selon le choix des cations A, B' et B'', ils peuvent montrer une grande variété de structures cristallines, y compris des structures de symétries monocliniques (P21/n), tétraogonales (I4/m) et cubiques (Fm3m) [4, 5], ainsi que des propriétés électriques et magnétiques qui comprennent; la métallicité et la réponse magnétoélectrique [6].

Des composés pérovskites de formule générale Ba_2RESbO_6 (où RE = Nd, Eu et Dy) ont été sintérisés (frittés) en tant que matériaux monophasés par des techniques standard de l'état solide. Ces composés sont iso structuraux et présentent une structure pérovskite complexe, comme l'ont montré les mesures de diffraction des rayons X sur poudre [7]. Des études par simulation ab-initio, dans le cadre de la DFT, ont été consacrées à cette classe prometteuse d'oxydes doubles pérovskites contenant des ions magnétiques en positions B'. Mais, malgré ces progrès récents dans la compréhension des propriétés physiques de ces composés, plusieurs autres interrogations concernant les structures électroniques et magnétiques sont encore discutables. Pour ces raisons, dans ce travail, nous avons effectué des calculs de premier principe basé sur la

INTRODUCTION GÉNÉRALE

méthode des ondes planes augmentées linéarisées à potentiel total (FP-LAPW) implémentée dans le code Wien2k, avec l'approximation du gradient généralisée de (GGA-PBE) du composé double pérovskite $\text{Ba}_2\text{EuSbO}_6$ [8].

La spintronique peut se décrire comme une électronique qui exploite non seulement la charge, mais aussi le spin des électrons. Son développement a suivi la découverte de la Magnétorésistance Géante (GMR) en 1988. Son utilisation a permis d'augmenter les capacités de stockage des disques durs des ordinateurs. Albert Fert et Peter Grünberg se sont ainsi vu décerner le prix Nobel de physique en 2007 pour leur découverte. Le concept général de la spintronique est de placer des matériaux ferromagnétiques sur le trajet des électrons et d'utiliser l'influence du spin sur la mobilité des électrons dans ces matériaux. Cette influence, d'abord suggérée par Mott en 1936, a été ensuite démontrée expérimentalement et décrite théoriquement à la fin des années 60. La découverte de la GMR a conduit aux premières utilisations pratiques de cette influence. Applications principales : informatique, automobile (ex : capteurs de position), mesure de courant électrique, Contrôle Non Destructif, imagerie médicale etc... [9].

Après cette introduction générale qui donne des informations sur les différents axes de notre recherche, ce mémoire est organisé comme suit :

- Le premier et deuxième chapitres exposent les différentes méthodes utilisées au cours de ce travail, notamment les méthodes basées sur la DFT, les différentes approximations utilisées pour l'énergie d'échange-corrélation, la méthode FP-LAPW et une description de code de calcul Wien2k employé pour simuler les propriétés structurales, électroniques et magnétiques.
- Le troisième chapitre regroupe l'essentiel du travail, les principaux résultats obtenus et leurs interprétations.
- Enfin, une conclusion générale résume l'essentiel des résultats et les perspectives envisagées.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES:

1. https://www.researchgate.net/publication/316911875_Cours_de_Science_Des_Materiaux
2. <http://dspace.univdjelfa.dz:8080/xmlui/bitstream/handle/123456789/656/5.%20Chapitre%20I.pdf?sequence=4&isAllowed=y>
3. Thomas K Wallace, Ross H Colman, and Abbie C Mclaughlin, "A variable temperature synchrotron X-ray diffraction study of the ferroelastic double perovskite Ba₂GdMoO₆," *Physical Chemistry Chemical Physics* 15 (22), 8672-8677 (2013).
4. AK Azad, S-G Eriksson, SA Ivanov, H Rundlöf, J Eriksen, R Mathieu, and P Svedlindh, "Structural and magnetic characterisation of the double perovskites AA' MnWO₆ (AA'= Ba₂, SrBa, Sr₂, SrCa and Ca₂)," *Ferroelectrics* 269 (1), 105-110 (2002).
5. RP Borges, RM Thomas, C Cullinan, JMD Coey, R Suryanarayanan, L Ben-Dor, L Pinsard-Gaudart, and A Revcolevschi, "Magnetic properties of the double perovskites A₂FeMoO₆; A= Ca, Sr, Ba," *Journal of Physics: Condensed Matter* 11 (40), L445 (1999).
6. VR Palkar and SK Malik, "Observation of magnetoelectric behavior at room temperature in Pb (FexTi_{1-x}) O₃," *Solid State Communications* 134 (11), 783-786 (2005).
7. PRS Wariar, J Kurian, PK Sajith, TGN Babu, and J Koshy, "Ba₂RESbO₆ (RE= Nd, Eu and Dy); Characterization and potential use as substrate for superconducting YBCO films," *Modern Physics Letters B* 11 (20), 889-897 (1997).
8. Melle. SOUIDI AMEL « Etude des Propriétés Spintronic du Double Pérovskite Type ABCO₆ » UNIVERSITE ABDELHAMID IBN BADIS de MOSTAGANEM.
9. Salah Norelhouda « Le Magnétisme dans les semi-conducteurs magnétiques dilués à base de Carbure de Silicium SiC : Etude ab-initio ».Université 8 Mai 1945-Guelma.

CHAPITRE I

THÉORIE DE LA FONCTIONNELLE DE LA DENSITÉ (DFT)

1.1.Introduction :

La DFT actuellement l'une des méthodes les plus utilisées, est imposée comme un moyen relativement rapide pour simuler les propriétés structurales, élastiques, électroniques, et magnétiques de la matière, elle est un outil puissant qui présente un grand succès dans des nombreuses applications.

1.2.Equation de Schrödinger :

Pour étudier les propriétés de la matière en physique des solides est de comprendre l'organisation intime de ces particules qui sont l'origine de leurs propriétés. Toute l'information que l'on peut obtenir sur un système composé de N ions et n électrons, est contenue dans la fonction d'onde Ψ du système, on a besoin de l'équation de Schrödinger → conçue par le physicien autrichien **Erwin Schrödinger** en 1925, est une équation fondamentale en mécanique quantique, Elle décrit l'évolution dans le temps d'une particule massive non relativiste.

L'équation de Schrödinger d'un système donné, comporte trois termes fondamentaux propres au système :

H : L'opérateur Hamiltonien

E : La valeur numérique de l'énergie totale du système

Ψ : La fonction d'onde (fonction propre) de toutes les coordonnées

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

L'opérateur H représente différentiel non relativiste les différentes contributions à l'énergie totale du système. Les formules sont exprimées en unités atomiques [1]

Peut s'exprimer plus précisément selon l'expression suivante :

$$H = T_n + T_e + V_{e-n} + V_{e-e} + V_{n-n} \quad (\text{I.2})$$

Les termes apparaissant dans l'Hamiltonien prennent la forme explicite suivante :

$$\text{➤ Energie cinétique des noyaux } T_n = -\frac{\hbar^2}{2} \sum_{i=1}^{Na} \frac{\nabla_{\vec{R}_i}^2}{M_i} \quad (\text{I.3})$$

$$\text{➤ Energie cinétique des électrons } T_e = -\frac{\hbar^2}{2} \sum_i \frac{\nabla_{\vec{r}_i}^2}{m_e} \quad (\text{I.4})$$

$$\text{➤ Energie d'attraction électrons-noyaux } V_{e-n} = -\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{i,j} \frac{e^2 z_i}{|\vec{R}_i - \vec{r}_j|} \quad (\text{I.5})$$

$$\text{➤ Energie de répulsion électrons-électrons } V_{e-e} = \frac{1}{8\pi\epsilon_0} \sum_{i,j} \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} \quad (\text{I.6})$$

$$\text{➤ Energie de répulsion noyaux-noyaux } V_{n-n} = \frac{1}{8\pi\epsilon_0} \sum_{i,j} \frac{e^2 z_i z_j}{|\vec{R}_i - \vec{R}_j|} \quad (\text{I.7})$$

Avec :

$e = 1.602 \cdot 10^{-19} \text{ C}$: Charge de l'électron

$m_e = 9.109 \cdot 10^{-31} \text{ Kg}$: Masse de l'électron

M_i : Masse de noyaux

\vec{r}_i, \vec{r}_j : Définissent les positions des électrons. (i et $j = 1, 2, \dots, n$) ou n est le nombre d'électron.

\vec{R}_i, \vec{R}_j : Définissent les positions des noyaux Z . (i et $j = 1, 2, \dots, n$) ou n est le nombre de noyau.

Z_i, Z_j : nombres atomique des noyaux.

∇ : l'opérateur gradient de la particule.

\hbar : Constante de Planck réduite. $\hbar = \frac{h}{2\pi}$ ($h = 6,626 \cdot 10^{-34} \text{ J.s}$)

ϵ : Permittivité du vide ($\epsilon_0 = 8,854 \cdot 10^{-12} \text{ Fm}^{-1}$)

En effet, la masse des électrons étant bien plus faibles que celle des protons, on peut considérer qu'ils se réorganisent instantanément pour une position des noyaux donnée. Ainsi, pour les deux termes de l'équation (I.2) ne dépendant que des noyaux, T_n peut

être négligé et V_{n-n} est constant. On peut alors résoudre l'équation de Schrödinger pour cette position des noyaux [2].

Donc, L'Hamiltonien exact du cristal s'écrit :

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2} \sum_{i=1}^{Na} \frac{\nabla_{\vec{R}_i}^2}{M_i} - \frac{\hbar^2}{2} \sum_i \frac{\nabla_{\vec{r}_i}^2}{m_e} - \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{i,j} \frac{e^2 Z_i}{|\vec{R}_i - \vec{r}_j|} + \frac{1}{8\pi\epsilon_0} \sum_{i,j} \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} + \frac{1}{8\pi\epsilon_0} \sum_{i,j} \frac{e^2 Z_i Z_j}{|\vec{R}_i - \vec{R}_j|} \quad (1.8)$$

La première simplification qui permet de voir le solide comme un ensemble d'électrons en interaction baignant dans le potentiel d'un ensemble de noyaux considérés comme statiques est l'approximation de **Born-Oppenheimer**. La résolution de l'équation de Schrödinger demeure très complexe dans la plupart des cas et requiert généralement d'autres types d'approximations basées sur les théories de champ moyen dans lesquelles les électrons sont considérés comme indépendants et ont l'un des exemples les plus connus est l'approximation de **Hartree-Fock** [3].

I.3.Approximations proposées pour résoudre l'équation de Schrödinger :

I.3.1.Approximations Born-Oppenheimer :

Selon Born-Oppenheimer (**Max Born (1882-1970)**) et Robert Oppenheimer (**1904-1967**), le traitement des électrons et des noyaux d'une façon séparé est la seule possibilité qui permet la simplification de ce problème et la résolution de l'équation de Schrödinger, c-à-d une partie nucléaire et une partie électronique. Cette approximation est basée sur approximation adiabatique connu sous le nom « approximation adiabatique de BO » [4]. Qui base sur la grande différence de masse entre les électrons et noyaux [5].

Les noyaux sont très lourds par rapport aux électrons (environ 2000 fois) ainsi les électrons peuvent de se déplacer dans le solide beaucoup plus rapide que les noyaux. Donc, le mouvement de noyaux est négligeable alors leur énergie cinétique est nul et l'énergie potentielle d'interaction entre les noyaux devient constante [6]. Cette approche conduit à un Hamiltonien pour lequel les électrons se déplacent dans un champ créé par une configuration statique des noyaux [7].

L'Hamiltonien électronique peut ainsi être défini comme :

$$H = T_e + V_{e-e} + V_{e-n} \quad (\text{I.9})$$

Grâce à cette approximation les noyaux sont fixes, de ce fait, l'énergie cinétique des noyaux disparaît ($T_n = 0$) et l'énergie potentielle noyaux-noyaux devient constante ($V_{n-n} = \text{Cste}$).

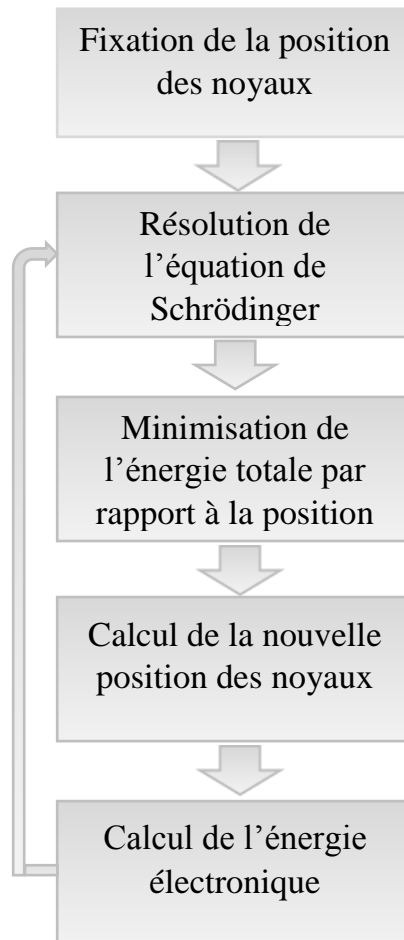


Figure (I.1) : Mise en œuvre d'algorithme de l'approximation de Born-Oppenheimer.

Cette approximation réduit d'une façon significative le degré de complexité mais aussi la nouvelle fonction d'onde du système dépend de N corps alors que d'autres approximations supplémentaires sont requises pour pouvoir résoudre effectivement cette équation [8].

I.3.2. Approximation de Hartree (1928) :

Malgré que l'approximation de **Born-Oppenheimer** ait traité la partie électronique seulement, nous sommes devant un problème à **N** corps à cause du terme d'interaction électron-électron. Elle ne peut pas être résolue exactement pour d'un seul électron. Douglas Hartree (1927) [9] proposa une méthode permettant de calculer les fonctions d'onde et les énergies approchées d'ions et d'atomes. Pour cela, l'idée de base de cette approximation consiste à considérer que les électrons se déplacent indépendamment les uns des autres, leur mouvement est dé-corrélé.

La fonction d'onde ψ_e à **N** électrons se ramène à un produit de **n** fonctions d'onde mono-électroniques ψ_i à un seul électron, où la fonction résulte est appelé la fonction d'onde de Hartree ψ_H appelée produit de Hartree [10] donnée par l'expression suivante :

$$\psi_H(\mathbf{r}) = \prod_{i=1}^n \psi_i(\vec{r}_i) \quad (\text{I.10})$$

Cette approximation est basée sur l'hypothèse d'électrons libres ce qui ne prend pas en considération les interactions entre les électrons et des états de spin. Un grand mérite de cette approche est d'avoir proposé une solution auto-cohérente au problème du système électronique [11].

Elle a quatre conséquences importantes :

- La répulsion coulombienne totale V_{e-e} du système électronique est surestimée.
- Simple à résoudre, mais ne donne pas de très bons résultats.
- Chaque électron ressent sa propre charge.
- Le principe d'exclusion de **Pauli** n'est pas pris en compte

Une fonction d'onde plus raisonnable doit être antisymétrique lorsqu'on fait un échange de deux électrons [12] Cette dernière conséquence étant plus grave, l'approximation de « Hartree- Fock » [13].

I.3.3. Approximation de Hartree-Fock :

L'approximation de Hartree ne présente pas encore une solution de l'équation de Schrödinger. En effet, pour que le système décrit soit physiquement acceptable, les électrons doivent obéir au principe d'exclusion de Pauli (antisymétrique) c.-à-d que l'échange de deux électrons dans la fonction d'onde doit entraîner l'apparition d'un signe négatif

$$\Psi(\mathbf{x}_1; \mathbf{x}_2) = -\Psi(\mathbf{x}_2; \mathbf{x}_1) \quad (\text{I.11})$$

Pour corriger ce défaut, Fock a proposé le principe d'exclusion de Pauli, donc la fonction d'onde électronique s'écrit sous la forme d'un déterminant de Slater composé de spin orbitales mono-électroniques qui respecte l'antisymétrie de la fonction d'onde [14].

$$\Psi(\vec{\mathbf{r}}_1, \vec{\mathbf{r}}_2, \dots, \vec{\mathbf{r}}_n) = \frac{1}{\sqrt{n!}} \begin{vmatrix} \psi_1(\vec{\mathbf{r}}_1)\psi_2(\vec{\mathbf{r}}_1) & \dots & \psi_n(\vec{\mathbf{r}}_1) \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ \psi_1(\vec{\mathbf{r}}_n)\psi_2(\vec{\mathbf{r}}_n) & \dots & \psi_n(\vec{\mathbf{r}}_n) \end{vmatrix} \quad (\text{I.12})$$

Où :

$\psi_i(\vec{\mathbf{r}}_i)$: est la fonction d'onde mono électronique qui dépend des coordonnées spatiales et du spin des électrons, nommée la spin-orbitale.

$\frac{1}{\sqrt{n!}}$: est le facteur de normalisation.

Notons que cette méthode néglige toute corrélation entre les positions relatives de deux électrons en dehors de celle introduite par la forme antisymétrique, ceci peut avoir une influence non négligeable sur la précision des calculs [15]. Il est à noter que les méthodes précédentes sont beaucoup utilisées en physique quantique pour traiter les atomes et les molécules, mais elles sont moins précises pour les solides [14].

I.4. Théorie De La Fonctionnelle De La Densité (DFT) :

Nous prenons la théorie de la fonctionnelle de la densité électronique qui a été développé en deux temps, en 1964 et en 1965, par Hohenberg, Kohn et Sham (Hohenberg-1964, Kohn-1965) 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 a intégré la LDA, dont les premiers développements et applications sont dus à Slater [16] et à ses collègues [17]. Ce dernier a été trouvé pour la réduction du problème à plusieurs corps en un problème à un seul corps dans un champ effectif prenant en compte toutes les interactions dans le système [18] et remplacer la fonction d'onde multiélectronique par la densité électronique en tant que quantité de base pour les calculs, cette méthode est basée sur le postulat proposé par Thomas [19] et Fermi 1927 [20].

Le théorème de la fonctionnelle de densité repose sur les résultats de Hohenberg et Kohn [21-22] l'énergie totale E , d'un système interagissant à spin non polarisé dans un potentiel externe est une fonctionnelle unique de la densité d'électron ρ [23].

1.4.1. Théorèmes de Hohenberg et Kohn :

La théorie a été reformulée densité fonctionnelle proposée par Thomas et Fermi par une théorie exacte de système multi-corps est l'approche développée par Pierre Hohenberg et Walter Kohn, c'est le dernier est repose sur deux théorèmes essentiels qui furent énoncés et démontrés par Hohenberg et Kohn dans leur article de 1964 [24]. Premièrement, Hohenberg et Kohn ont montré qu'il existe une relation entre les potentiels externes V_{ext} et densité de l'état fondamental d'un système à plusieurs électrons $\rho(\mathbf{r})$, (atome, molécule, solide) [25] c'est-à-dire l'énergie totale du gaz d'électrons dans la présence d'un potentiel externe V_{ext} est une fonction unique de la densité électronique $\rho(\mathbf{r})$:

$$E = E[\rho(\mathbf{r})] \quad (\text{I.13})$$

Où :

$$E[\rho(\mathbf{r})] = T_e[\rho(\mathbf{r})] + V_{e-e}[\rho(\mathbf{r})] + V_{n-e}[\rho(\mathbf{r})] \quad (\text{I.14})$$

L'interaction noyaux-électrons représente le terme $V_{n-e}[\rho(\mathbf{r})]$ et les termes indépendants du système sont regroupés dans la fonctionnelle dite de Hohenberg et Kohn (F_{HK}) comme suite :

$$F_{HK}[\rho(\mathbf{r})] = T_e[\rho(\mathbf{r})] + V_{e-e}[\rho(\mathbf{r})] \quad (\text{I.15})$$

Donc, la fonctionnelle $F_{HK}[\rho(\mathbf{r})]$ se compose de deux termes, le premier purement cinétique, et l'autre comprenant la fonctionnelle de l'énergie potentielle due à l'interaction entre les électrons.

De l'autre côté :

$$U_{e-e}[\rho(\mathbf{r})] = \int \rho(\mathbf{r})V_{exe}(\mathbf{r})d^3\mathbf{r} \quad (\text{I.16})$$

En conséquence :

$$E[\rho(\mathbf{r})] = F_{HK}[\rho(\mathbf{r})] + \int \rho(\mathbf{r})V_{ext}(\mathbf{r})d^3\mathbf{r} \quad (\text{I.17})$$

Deuxièmement, l'énergie totale du système peut alors s'écrire comme une fonctionnelle de la densité électronique, $E = E[\rho(\mathbf{r})]$, et le minimum de l'énergie totale du système correspond à la densité exacte de l'état fondamental $\rho(\mathbf{r}) = \rho_0(\mathbf{r})$ (principe variationnel). Les autres propriétés de l'état fondamental sont aussi fonction de cette densité électronique de l'état fondamental, Cette valeur minimale E_0 , est l'énergie de cet état :

$$E_0 = E(\rho_0) = \min E[\rho_0(\mathbf{r})] \quad (\text{I.18})$$

La fonctionnelle $F[\rho]$ est connue (I.15) alors, il sera relativement facile d'utiliser le principe variationnel pour déterminer l'énergie totale et la densité électronique de l'état fondamental pour un potentiel extérieur donné. Malheureusement, le théorème de Hohenberg et Kohn ne donne aucune indication sur la forme de $F[\rho(\mathbf{r})]$ ont proposé l'équation $F[\rho(\mathbf{r})]$ suivante :

$$F[\rho(\mathbf{r})] = T_{gaz}[\rho(\mathbf{r})] + E_H[\rho(\mathbf{r})] + E_{xc}[\rho(\mathbf{r})] \quad (\text{I.19})$$

Où :

T_{gaz} : Est l'énergie cinétique d'un gaz d'un électron de densité ρ sans interactions

E_H : Est l'interaction coulombienne d'Hartree

E_{xc} : Est l'énergie d'échange-corrélation.

Ce dernier terme n'est pas prisé en compte dans l'approximation de Hartree, il décrit toutes les contributions quantiques à N corps et qui est aussi une fonctionnelle de la densité électronique [26, 27]. Par égalité entre les équations (I.15) et (I.19)

$$T_e[\rho(\mathbf{r})] + U_{e-e}[\rho(\mathbf{r})] = T_{gaz}[\rho(\mathbf{r})] + E_H[\rho(\mathbf{r})] + E_{xc}[\rho(\mathbf{r})] \quad (\text{I.20})$$

On trouve :

$$E_{xc}[\rho(\mathbf{r})] = \{T_e[\rho(\mathbf{r})] - T_{gaz}[\rho(\mathbf{r})]\} + \{U_{e-e}[\rho(\mathbf{r})] - E_H[\rho(\mathbf{r})]\} \quad (\text{I.21})$$

Grâce à cette simplification, le problème à deux inconnues a été remplacé par un problème à une seule inconnue E_{xc} . Ce dernier offre un cadre théorique permettant de percevoir la résolution de l'équation de Schrödinger en utilisant la densité électronique $\rho(r)$ comme variable principale

Remarque : Les théorèmes de Hohenberg-Kohn n'ont pas une grande valeur pratique. Ils déclarent fondamentalement qu'une fonctionnelle exacte de la densité existe cependant ils ne disent rien au sujet de la façon de l'obtenir. Dans cette expression les formules de l'énergie cinétique et d'échange - corrélation restent toujours inconnues. Puisque la contribution de premier terme à l'énergie totale est importante il ne peut pas être exprimé par une expression approximative contrairement au terme E_{xc} .

I.4.2. Equation de Kohn-Sham :

Les équations de Kohn-Sham publiées en 1965 [28], ont permis de faire de la DFT un outil pratique pour obtenir l'énergie de l'état fondamental d'un système électronique. Leur formulation est basée sur l'idée suivante :

Le gaz électronique peut être décrit par des particules fictives sans interactions, représentées par des fonctions d'onde mono-particules $\psi_i(\mathbf{r})$, telles que le gaz de particules fictives présente à l'état fondamental la même densité électronique, donc la même énergie $E[\rho]$ que le gaz électronique réel.

$$H_{KS}\Psi_i = [T_e(\mathbf{r}) + V_{eff}(\mathbf{r})]\Psi_i = \epsilon_i\Psi \quad (\text{I.22})$$

Où $T_e(\mathbf{r})$ est l'opérateur énergie cinétique des particules fictives sans interaction et ε_i l'énergie de l'état $\Psi_i(\mathbf{r})$. Les particules fictives subissent un potentiel effectif $V_{eff}(\mathbf{r})$, somme de trois potentiels :

$$V_{eff}(\mathbf{r}) = V_{ext}(\mathbf{r}) + V_H(\mathbf{r}) + V_{xc}(\mathbf{r}) \quad (\text{I.23})$$

$V_H(\mathbf{r})$: Le potentiel de Hartree ou potentiel d'interaction coulombienne classique entre les particules de gaz électronique.

$V_{xc}(\mathbf{r})$: Le potentiel d'échange-corrélation.

Avec :

$$V_H(\mathbf{r}) = e^2 \int \frac{\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} d^3\mathbf{r}' \quad (\text{I.24})$$

$$V_{xc}(\mathbf{r}) = \frac{\delta E_{xc}[\rho]}{\delta \rho(\mathbf{r})} \quad (\text{I.25})$$

1.4.3. Résolution des équations de Kohn-Sham :

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

$$\varphi_i(\mathbf{r}^{\rightarrow}) = \sum C_{ij} \phi_j(\mathbf{r}^{\rightarrow}) \quad (\text{I.26})$$

Où les $\varphi_j(\mathbf{r}^{\rightarrow})$ sont les fonctions de base et les C_{ij} les coefficients de développement. La résolution des équations de Kohn et Sham se résume à la détermination des coefficients C_{ij} pour les orbitales occupées qui minimisent l'énergie totale. La résolution des équations de **KS** pour les points de symétrie dans la première zone de Brillouin permet de simplifier les calculs.

1.5. Différent types de fonctionnelles d'échange-corrélation :

Le schéma de **Kohn-Sham** d'écrit ci-dessus est exact sauf que, nous négligeons jusqu'à présent que nous ne connaissons pas la fonction d'échange-corrélation. Il est donc nécessaire d'approximer ce potentiel d'échange-corrélation pour pouvoir

appliquer la **DFT**. Nous présentons ici des approximations standards, qui ont été largement utilisées tel que ; l'approximation de la densité locale (**LDA**) et l'approximation du gradient généralisé (**GGA**).

1.5.1.Approximations physiques pour le calcul de V_{xc} :

1.5.1.1.Approximation de la densité locale (LDA) :

L'approximation de la densité locale (**LDA**) est la plus simple, elle est basée sur le modèle du gaz homogène d'électrons [29] a été introduite par Kohn et Sham, elle repose sur l'hypothèse que la densité électronique d'un système non homogène peut être considérée comme étant localement constante.

L'énergie d'échange et de corrélation s'écrit de la manière suivante :

$$E_{XC}^{LDA}[\rho(\mathbf{r}^{\rightarrow})] = \int \rho(\mathbf{r}^{\rightarrow}) \epsilon_{XC}^{LDA}[\rho(\mathbf{r}^{\rightarrow})] d^3\mathbf{r}^{\rightarrow} \quad (\text{I.27})$$

Avec :

$E_{XC}^{LDA}[\rho(\mathbf{r}^{\rightarrow})]$: Est l'énergie d'échange-corrélation pour un gaz homogène d'électrons peut être séparée en un terme d'échange et un terme de corrélation comme suit :

$$\epsilon_{XC}^{LDA}[\rho] = \epsilon_X^{LDA}[\rho] + \epsilon_C^{LDA}[\rho] \quad (\text{I.28})$$

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

$$V_{XC}^{LDA}(\mathbf{r}^{\rightarrow}) = \frac{\delta(\rho(\mathbf{r}^{\rightarrow}) \epsilon_{XC}^{LDA}[\rho(\mathbf{r}^{\rightarrow})])}{\delta\rho(\mathbf{r}^{\rightarrow})} \quad (\text{I.29})$$

En général, les approximations **LDA** et **GGA** donnent des bons résultats pour décrire les propriétés structurales, aussi concernant le paramètre de maille pour la majorité des solides, le traitement de l'énergie d'échange-corrélation à partir de **LDA** fonctionne relativement bien dans le cas des métaux pour lesquels la densité est fortement uniforme mais ce modèle reste insuffisant dans les systèmes inhomogènes ou des métaux comportant des métaux de transition et autre problème la bande interdite, dans ce cas il est nécessaire de développer d'autres approximations telles que la **GGA**.

I.5.1.2. Approximation du gradient généralisé (GGA) :

Dans la LDA, on emploie la connaissance de la densité au point r , alors que dans un système réel la densité est spatialement inhomogène, et par conséquent, il sera plus convenable d'introduire une correction à cette fonctionnelle qui tiendrait compte du taux de variation de $n(\mathbf{r})$. La plupart des corrections à la LDA utilisées aujourd'hui sont nées de l'idée qui consiste à tenir compte des variations locales de la densité $n(\mathbf{r})$, à travers son gradient $\nabla n(\mathbf{r})$. C'est l'approximation du gradient généralisé GGA (Generalised Gradient Approximation). De telles fonctionnelles ont la forme générale donné par l'équation [30]:

$$E_{xc}^{GGA}[n(\mathbf{r})] = \int d^3r \epsilon(n(\mathbf{r}), \nabla n(\mathbf{r})) \quad (\text{I.30})$$

Les différentes GGA qui existent, diffèrent l'une de l'autre par le choix de la fonctionnelle $\epsilon(n(\mathbf{r}), \nabla n(\mathbf{r}))$. La forme de GGA la plus souvent employée est celle proposée par Perdew-Burke et Ernzerhof [31] en 1996.

I.6. Approximations de la densité locale (LSDA) et du gradient généralisé (GGA) avec polarisation du spin :

Pour les systèmes magnétiques (ceux à couches d, f incomplètes), les densités électroniques dépendent de la polarisation de spin : ρ_{\uparrow} et ρ_{\downarrow} qui représentent les densités électroniques de spin majoritaire et minoritaire. 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 [32,33] :

$$E_{xc}^{LSDA}[\rho_{\uparrow}(\mathbf{r}), \rho_{\downarrow}(\mathbf{r})] = \int \rho(\mathbf{r}) \epsilon_{xc}^{LSDA}[\rho_{\uparrow}(\mathbf{r}), \rho_{\downarrow}(\mathbf{r})] d^3r \quad (\text{I.31})$$

$$E_{xc}^{GGA}[\rho_{\uparrow}(\mathbf{r}), \rho_{\downarrow}(\mathbf{r})] = \int \rho(\mathbf{r}) \epsilon_{xc}^{GGA}[\rho_{\uparrow}, \rho_{\downarrow}, \nabla \rho_{\uparrow}(\mathbf{r}), \nabla \rho_{\downarrow}(\mathbf{r})] d^3r \quad (\text{I.32})$$

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

I.7. Conclusion :

Dans ce chapitre, nous avons présenté la DFT et nous avons discuté surtout les points essentiels et relatifs à notre travail, de nos jours la DFT est un outil puissant qui

présente un grand succès dans des nombreuses applications. Dans le cadre de la **DFT**, il existe des techniques de calculs de la structure électronique mises au point au cours des dernières décennies sont nombreuses, et en particulier, les méthodes ab-initio qui sont devenues aujourd'hui un outil de base pour le calcul des propriétés électroniques et structurales des systèmes les plus complexes et aussi un outil de choix pour la prédiction de nouveaux matériaux par conséquent la théorie de la fonctionnelle de la densité est un moyen relativement fiable pour simuler les propriétés électroniques et structurales pour l'ensemble des éléments du tableau périodique allant de la molécule au cristal.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES:

1. ASFOUR Issam, 2018.
2. BOURAS Amira, "MEMOIRE DE FIN D'ETUDES DE MASTER ACADIMIQUE."
3. Jean-Louis Rivail, *Eléments de chimie quantique à l'usage des chimistes*. (EDP Sciences, 1999).
4. Robert G Parr, presented at the Horizons of Quantum Chemistry: Proceedings of the Third International Congress of Quantum Chemistry Held at Kyoto, Japan, October 29-November 3, 1979, 1989 (unpublished).
5. W Kohn, "Rev. Mod. Phys," (1999).
6. Frank Jensen, *Introduction to computational chemistry*. (John wiley & sons, 2017).
7. Jos Thijssen, *Computational physics*. (Cambridge university press, 2007).
8. BAHNES Aicha, Université Mohamed Boudiaf des sciences et de la technologi, 2014.
9. Christopher J Cramer, *Essentials of computational chemistry: theories and models*. (John Wiley & Sons, 2013).
10. Douglas R Hartree, presented at the Mathematical Proceedings of the Cambridge Philosophical Society, 1928 (unpublished).
11. Samir Matar, Gérard Demazeau, J Sticht, V Eyert, and J Kübler, "Etude de la structure électronique et magnétique de CrO₂," *Journal de Physique I* 2 (3), 315-328 (1992).
12. Maurice G Silk, "Ultrasonic transducers for nondestructive testing," (1984).
13. Vladimir Fock, "„Selfconsistent field “mit Austausch für Natrium," *Zeitschrift für Physik* 62, 795-805 (1930).
14. Fatima Zohra Belmadani, "Prédiction des propriétés électroniques et magnétiques de matériau Mn₂PdZ (Z= Pt et Rh)," (2020).
15. Charles Kittel, Michèle Poumellec, Robert Mégy, and Claire Dupas, *Physique de l'état solide*. (Dunod, 1993).
16. Lars Hedin and Bengt I Lundqvist, "Explicit local exchange-correlation potentials," *Journal of Physics C: Solid state physics* 4 (14), 2064 (1971).

17. John C Slater and Keith H Johnson, "Self-consistent-field X α cluster method for polyatomic molecules and solids," *Physical Review B* 5 (3), 844 (1972).
18. SAMIA BENYETTOU, Université Mohamed Khider-Biskra, 2016.
19. Georg KH Madsen, Peter Blaha, Karlheinz Schwarz, Elisabeth Sjöstedt, and Lars Nordström, "Efficient linearization of the augmented plane-wave method," *Physical Review B* 64 (19), 195134 (2001).
20. Peter Blaha, Karlheinz Schwarz, P Sorantin, and SB Trickey, "Full-potential, linearized augmented plane wave programs for crystalline systems," *Computer physics communications* 59 (2), 399-415 (1990).
21. D Singh, "Planes Waves, Pseudopotentials and the LAPW", (Method, Kluwer Academic, 1994).
22. Walter Kohn, "Nobel Lecture: Electronic structure of matter—wave functions and density functionals," *Reviews of modern physics* 71 (5), 1253 (1999).
23. P Hohenberg and WJPR Kohn, "Density functional theory (DFT)," *Phys. Rev* 136 (1964), B864 (1964).
24. Fatima Zohra Khelifa, université ibn khaldoun-tiaret, 2020.
25. Zahia Ayat, UNIVERSITE KASDI MERBAH OUARGLA, 2006.
26. W Kohn and LJ Sham, "One-particle properties of an inhomogeneous interacting electron gas," *Physical Review* 145 (2) (1966).
27. J Harris and RO Jones, "The surface energy of a bounded electron gas," *Journal of Physics F: Metal Physics* 4 (8), 1170 (1974).
28. W Khon and LJ Sham, "Self-consistent equations including exchange and correlation effects," *Phys. Rev* 140 (4A), A1133-A1138 (1965).
29. Yamina BOUZIDI, Université de Batna 2-Mustafa Ben Boulaid.
30. JA Sanjurjo, E López-Cruz, P Vogl, and M Cardona, "Dependence on volume of the phonon frequencies and the ir effective charges of several III-V semiconductors," *Physical Review B* 28 (8), 4579 (1983).
31. M Ferhat, B Bouhafs, A Zaoui, and H Aourag, "First-principles study of structural and electronic properties of BSb," *Journal of Physics: Condensed Matter* 10 (36), 7995 (1998).

- 32.** Paul M Marcus, "Variational methods in the computation of energy bands," International Journal of Quantum Chemistry 1 (S1), 567-588 (1967).
- 33.** N Elyashar and DD Koelling, "Effect of non-muffin-tin terms on the electronic structure of transition metals: Niobium," Physical Review B 13 (12), 5362 (1976).

CHAPITRE II

LA METHODE (FP-LAPW) & WIEN2K

II.1.Méthode des ondes planes augmentées linéarisées à potentiel total (FP-LAPW) :

En effet, différentes méthodes de calcul ont été élaborées basées sur le formalisme de la DFT. Les choix effectués pour simplifier la résolution des équations de **Kohn-Sham**, sont basés principalement sur deux points :

1- Choix de la base des fonctions d'ondes pour projeter les états mono-électroniques de **Kohn-Sham**, ces bases de fonctions d'ondes sont classées dans trois types comme suit :

- ❖ Combinaison linéaire d'orbitales atomiques « *linear combination of atomic orbitals LCAO* ».
- ❖ Ondes planes « *Plane waves PW* ».
- ❖ Ondes planes augmentées linéarisées « *linearized augmented plane wave LAPW* ».

2- Choix de la forme du potentiel effectif généré par un nombre infini de noyaux ou d'ions, c'est-à-dire, le potentiel externe, où on pourra citer trois formes du potentiel :

- ❖ Le modèle de jellium.
- ❖ La méthode des pseudo-potentiels
- ❖ La méthode tous électrons.

On ne s'intéresse qu'à la description d'une seule approche implémentée dans notre code de calcul «*WIEN2K*»: ondes planes augmentées linéarisées, à potentiel total (FP-LAPW).

II.2.Méthode des ondes planes augmentées (APW) :

En 1937, **Slater** a stipulé que la solution de l'équation de **Schrödinger** pour un potentiel constant est une onde plane, avec une vue d'une base qui emploie des fonctions autre que les ondes planes, tandis que pour un potentiel sphérique c'est une fonction radiale [1,2]. Ce pendant pour décrire le potentiel cristallin il faut introduire

l'approximation de Muffin tin. Selon ce dernier, la cellule unitaire se divise en deux types de régions, illustré sur la **Figure II.1**, telle que :

- ✚ La région à l'intérieur de sphère atomique (I) « *muffin tin* » définie par des sphères de rayon R_α , R_β , respectivement, qui ne se chevauchent pas. On considère ce dernier comme première région, dans les quels le potentiel est à système sphérique et les solutions radiales de l'équation de **Schrödinger** sont employées.
- ✚ La seconde région (II) qui décrit la **région interstitielle** restante avec l'expansion de base d'onde plane et potentielle est considéré constante.

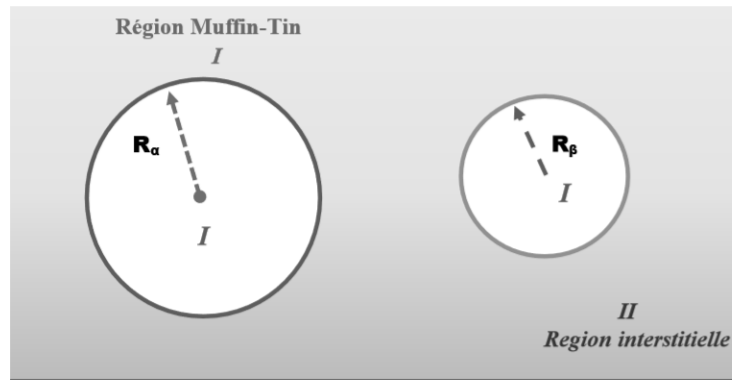


Figure II.1 : Répartition de la cellule unitaire, une région interstitielle et des régions sphériques.

Les deux régions sont définies par les fonctions d'ondes $\varphi_s(r)$ et $\varphi_I(r)$ respectivement pour les régions sphériques et interstitielles comme suit :

$$\varphi_s(r) = \sum_{lm} A_{lm} U_l(r) Y_{lm}(r) \text{ où } r < R_\alpha \quad (\text{II.1})$$

$$\varphi_I(r) = \frac{1}{\Omega^{1/2}} \sum_G C_G e^{i(G+K)r} \text{ où } r > R_\alpha \quad (\text{II.2})$$

Où Ω est le volume de la cellule, A_{lm} et C_G les coefficients du développement en harmonique sphériques $Y_{lm}(r)$ est la position en coordonnées polaires à l'intérieur de la sphère, K est la valeur d'onde dans la zone de Brillouin irréductible (IBZ), G vecteur de l'espace réciproque. La fonction $U_l(r)$ est la solution numérique de la partie radiale de l'équation de **Schrödinger** avec l'énergie E_l s'écrit sous la forme :

$$\left\{ -\frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} + V(r) - E_l \right\} r U_l(r) = 0 \quad (\text{II.3})$$

Avec : $V(r)$ et E_l représente respectivement le potentiel Muffin-tin et l'énergie de linéarisation.

Les fonctions radiales indiquées par équation (II.3) sont orthogonales à tout état propre du cœur, où cette orthogonalité disparaît sur la frontière de la sphère [3,4]. Le chevauchement de ces derniers est construit à partir de :

$$(E_2 - E_1)rU_1U_2 = U_2 \frac{d^2rU_1}{dr^2} - U_1 \frac{d^2rU_2}{dr^2} \quad (\text{II.4})$$

Avec U_1 et U_2 sont les solutions correspondantes respectivement aux énergies E_1 et E_2 .

Slater introduit une approximation, appelée l'approximation muffin-tin (MT), où il justifie le choix particulier de ces fonctions [4,5], présentant les ondes planes comme solutions de l'équation de **Schrödinger** dans un potentiel constant.

Les représentations définies dans les expressions (II.1) et (II.3) soient continués sur les limites de sphère MT, est nécessaire, de ce fait les coefficients A_{lm} doivent être définis en fonction du coefficient C_G des ondes planes existant dans les régions interstitielles. Où ce dernier est exprimé comme suit :

$$A_{lm} = \frac{4\pi i^l}{\Omega^2 U_1(R_\alpha)} \sum C_G j_l(|K + G|R_\alpha) Y_{lm}(K + G) \quad (\text{II.5})$$

Avec j_l la fonction de Bessel et l'origine est prise au centre de la sphère. R est le rayon de la sphère MT.

Dans cette méthode (APW), les ondes planes C_G et les paramètres de l'énergie E_l sont appelés les coefficients vibrationnelle, où les coefficients A_{lm} sont déterminés à partir de ces deux coefficients C_G et E_l . De l'autre côté les fonctions individuelles indiquées par G deviennent aussi compatibles avec les fonctions radiales dans les sphères, où on peut obtenir alors des ondes planes augmentées (APW).

La méthode APW est fonctionnée mieux pour les systèmes simples avec seulement peu de valeurs propres, mais il y a des problèmes rencontrés dans cette méthode comme : La continuité aux limites des sphères et la dépendance en énergie de l'ensemble des fonctions de base. Pour résoudre ces problèmes, plusieurs modifications à la méthode

APW. Ont été apportées, notamment celles proposées par **Andersen et Koelling** [6, 16].

II.3.Méthode des ondes planes augmentées linéarisées (*LAPW*) :

La méthode des ondes planes augmentées linéarisées (*LAPW*) [7, 8] a été proposée en 1979 par Anderson [9]. Dans laquelle, il conçoit une linéarisation de la méthode *APW*, où cette méthode était destinée pour résoudre les équations de **Kohn et Sham** afin de trouver la densité de l'état fondamental, dans ce dernier, l'énergie de chaque fonction d'onde radial à l'intérieur des sphères atomiques MT est linéarisée où en prenant une combinaison linéaire des fonctions radiales $U_l(r), Y_{lm}(r)$ et de leur dérivées $\dot{U}_l(r), \dot{Y}_{lm}(r)$ par rapport à l'énergie :

$$\phi(\mathbf{r}) = \begin{cases} \frac{1}{\Omega^{1/2}} \sum_G C_G e^{i(\mathbf{G}+\mathbf{K})\mathbf{r}} & r > R_\alpha \\ \sum_{lm} [A_{lm} U_l(r) + B_{lm} \dot{U}_l(r)] Y_{lm}(\mathbf{r}) & r < R_\alpha \end{cases} \quad (\text{II.6})$$

Où les fonctions $U_l(r)$ ont la même détermination établies dans la méthode *APW* (équation II.7), B_{lm} sont des coefficients de même nature que les coefficients A_{lm} et ils sont correspondants à la fonction $\dot{U}_l(r)$, dans lequel la fonction $\dot{U}_l(r), \dot{Y}_{lm}(r)$ doit satisfaire à la condition suivante :

$$\left\{ -\frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} + V(r) - E_l \right\} r \dot{U}_l(r) = r U_l(r) \quad (\text{II.7})$$

Dans la méthode des ondes planes augmentées (*LAPW*), les fonctions sont des ondes planes seulement dans la région interstitielle comme dans la méthode *APW*, par contre à l'intérieure des sphères, l'addition de la dérivée de la fonction radiale permet une amélioration dans la flexibilité de cette base, où elle permet l'obtention de toutes les bandes de valence dans une grande région d'énergie [10, 11]. Les ondes planes augmentées linéarisées (*LAPW*) ont une liberté plus vibrationnelle que dans la méthode *APW* [12].

II.4.Méthode des ondes planes augmentées linéarisées à potentiel total (FP-LAPW) :

La méthode des ondes planes augmentées linéarisées à potentiel total (FP - LAPW: *Full Potential Linearized Audmented Plane Waves*) [9] est une nouvelle technique ajoutée à la méthode LAPW pour pouvoir la continuité du potentiel à la surface de la sphère MT , où ce potentiel s'écrit sous la forme suivante :

$$V(\mathbf{r}) = \begin{cases} \sum_{lm} V_{lm}(\mathbf{r}) Y_{lm}(\mathbf{r}) & r > R_{\alpha} \\ \sum_K V_K e^{iK\mathbf{r}} & r < R_{\alpha} \end{cases} \quad (\text{II.8})$$

Egalement, la densité de charge est développée sous la forme :

$$\rho(\mathbf{r}) = \begin{cases} \sum_K \rho_K e^{iK\mathbf{r}} & r > R_{\alpha} \\ \sum_{lm} \rho_{lm}(\mathbf{r}) Y_{lm}(\mathbf{r}) & r < R_{\alpha} \end{cases} \quad (\text{II.9})$$

II.5.Description et utilisations du code WIEN2K :

WIEN2K est un code de calcul développé par *Blaha, Schwartz et Luiz* [13,14] de l'institut de Chimie des matériaux de l'Université Technique de Vienne (Autriche). Ce code a été distribué pour la première fois en 1990, il a été continuellement révisé et a subi plusieurs mises à jour. Les versions lancées plus tard sont nommées selon l'année de leurs parutions (*WIEN93, WIEN95 et WIEN97...ect*). Ce code de simulation est un programme informatique écrit en langage fortran et fonctionne sous un système d'exploitation UNIX, il est basé sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) et la méthode (FP-LAPW). Il est constitué de plusieurs programmes indépendants qui sont liés par un script C-SHEL permettant d'effectuer des calculs auto-cohérents et pour chaque calcul nous précisons les procédures importantes et qui sont les suivantes :

II.5.1. Insérer les paramètres importants :

Dans cette étape, on remplit un fichier d'entrée dénommé *casz.struct* (signification : nom de matériau. struct) par des paramètres atomiques suivant :

- ✓ Le type de réseau.

- ✓ Le groupe d'espace.
- ✓ Les paramètres de maille des réseaux temporaires (a, b et c en Bohr ou Å).
- ✓ Les angles (α , β et γ).
- ✓ Les positions des atomes à l'intérieur de la cellule (X, y et z).
- ✓ Les rayons de muffin-tin (R_{mt}), donnés en unités atomiques (rayons de Bohr).

II.5.2.Initialisation

Après avoir généré ce fichier « **case.struct** », On effectue l'initialisation par la commande **init_lapw** pour enclenche plusieurs programmes et s'exécutant d'une manière successive ; ces programmes sont les suivants [15] :

- ✚ **NN** : C'est un programme qui donne pour chaque atome, la liste de ses premiers voisins et les distances entre les plus proches voisins. Ainsi il permet de déterminer le rayon atomique de la sphère et vérifie le chevauchement des sphères muffin tin ; le fichier de sortie de ce programme est dénommé **cas.output.nm**.
- ✚ **SGROUP** :Ce programme permet de déterminer le groupe d'espace de la structure qui est définie dans le fichier **cas.struct**, et tous les groupes ponctuels des sites non-équivalents, ainsi est produit un nouveau fichier structural avec le type de réseau approprié dénommé **cas.struct-sgroup**.
- ✚ **SYMMETRY** : est un programme qui énumère les opérations de symétrie du groupe spatial et les enregistre dans le fichier dénommé « **cas.struct_st** », ce dernier détermine le groupe ponctuel des différents emplacements atomique et met en évidence les nombres quantiques (**l**, **m**) pour les harmonique sphériques matérialisé en fichier « **case.in_st** ».
- ✚ **LSTART** :ce programme effectue le calcul relativiste des orbitales atomiques pour les différents éléments présents et génère les densités atomiques utilisées ensuite par **DSTART**, ainsi il détermine comment les différentes orbitales seront traitées dans les calculs de structure de bande et où on doit choisir le potentiel d'échange-corrélation (LSDA ou GGA), aussi ce programme demande la valeur de l'énergie de coupure (**cut-off**) qui sépare les états du cœur de ceux de valence, habituellement prise en Rydberg (Ry) .

- ✚ **KGEM** :gène une k-mesh dans la partie irréductible de la première zone de Brillouin (*Z.B*). On spécifie le nombre des points K dans toute la 1^{ère} Z.B et où cette mesh est inscrite dans le fichier « *case.klist* ».
- ✚ **DSTART** :ce programme gène une densité de charge initial pour le cycle SCF (cycle auto-cohérent ou « self-consistent ») par la superposition des densités atomique générées dans LSTART, l'information sera écrite dans le fichier « *case.clmsum* », mais pour le cas des systèmes à spin polarisé, « DSTART » doit être spécifié avec la commande - up (- dn) pour générer les fichiers « *case.clmup(dn)* ».

II.5.3. Calcul auto-cohérent :

Quand les étapes d'initialisation sont terminées, les processus de cycle SCF « Self Consistent Field » est alors lancé et itéré jusqu'à la convergence de la solution. Ce cycle, qui peut être invoqué par la commande de ligne « *run – lapw* », et pour les systèmes à spin polarisé la commande utilisée est « *runsp – lapw* ». Ce cycle s'inscrit dans les étapes suivantes :

- ✚ **LAPW0** : calcule le potentiel comme la somme du potentiel de coulomb V_C et du potentiel d'échange et corrélation V_{XC} et où la densité d'électrons totale comme input.
- ✚ **ORB** :Ce programme est à exécuter seulement à DFT + U (GGA + U ou LSDA + U), il calcule le potentiel dépendant des orbitales.
- ✚ **LAPW1** : Calcule les coefficients matriciels de l'Hamiltonien dans la base d'ondes LAPW et trouve par diagonalisation les valeurs propres et les vecteurs propres.
- ✚ **LAPW2** :Il détermine le niveau de Fermi, les expansions des densités d'électron de valence constituées de densité d'électrons à l'intérieur de chaque sphère MT (exprimée par des harmoniques sphériques) et dans la région interstitielle (exprimée par une série de Fourier).

- ✚ **LCORE** : Calcule les états de cœur à l'intérieur des sphères M, en ne gardant que la part sphérique du potentiel.
- ✚ **MIXER** : Calcule la nouvelle densité électronique en mélangeant les densités d'électrons pour l'itération suivante.

Ces principales étapes de calcul en utilisant le code de **Wien2k** sont illustrées sur l'organigramme de la figure II.2 ci-dessous [17].

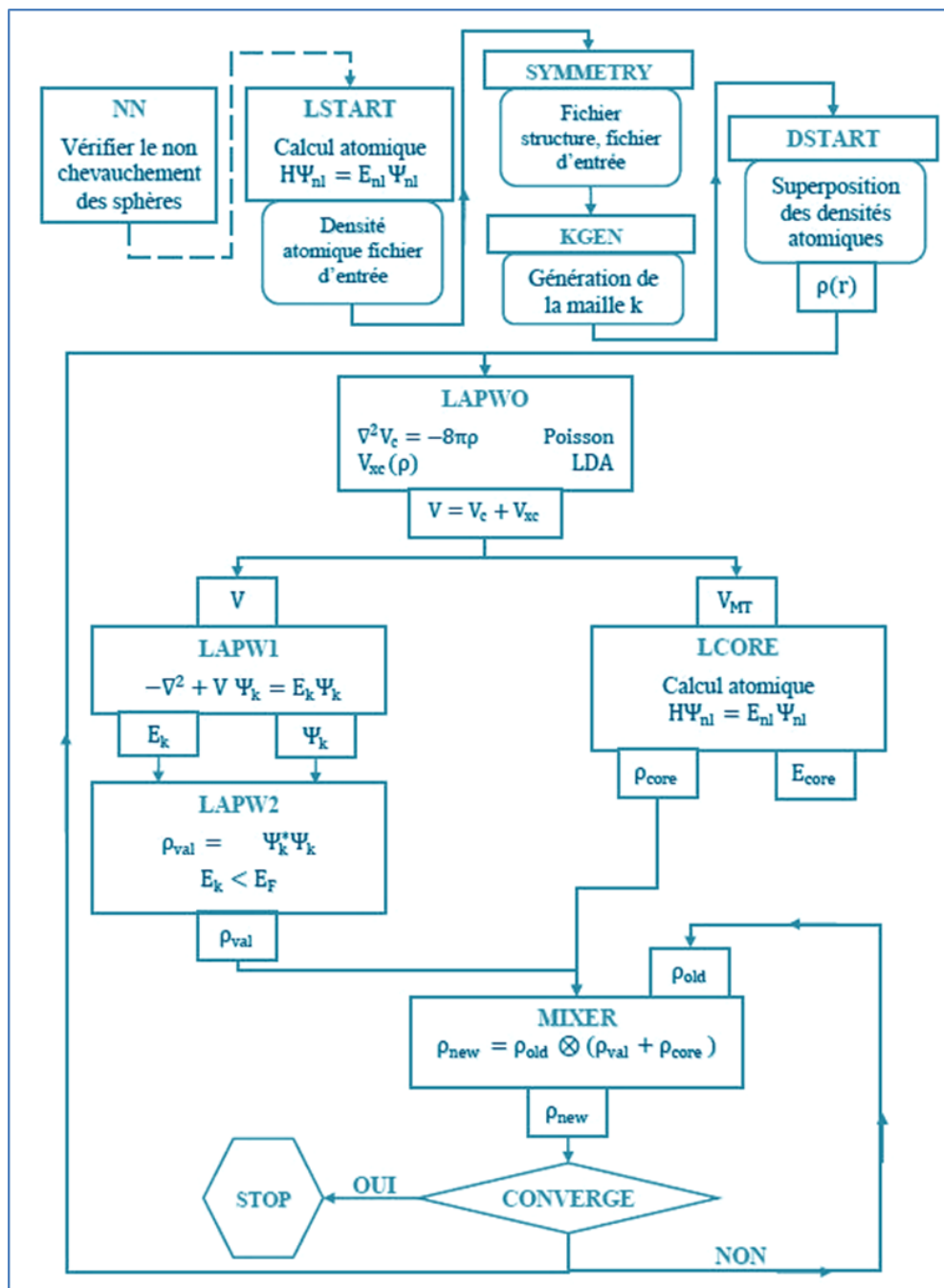


Figure II. 2 : L'organigramme des programmes dans le code Wien2k [15]

REFERENCES BIBLIOGRAPHIES:

1. Tarik OUAHRANI, Université de Tlemcen-Abou Bekr Belkaid, 2011.
2. Houcine ZENASNI, Université de Tlemcen-Abou Bekr Belkaid, 2013.
3. JC Slater, "Energy band calculations by the augmented plane wave method", in *Advances in quantum chemistry* (Elsevier, 1964), Vol. 1, pp. 35-58.
4. Martin JG Lee and Volker Heine, "Different Types of Phase-Shift Pseudopotential with Application to the Alkali Metals and Copper," *Physical Review B* 5 (10), 3839 (1972).
5. Th Starkloff and JD Joannopoulos, "Local pseudopotential theory for transition metals," *Physical Review B* 16 (12), 5212 (1977).
6. DD Koelling and GO Arbman, "Use of energy derivative of the radial solution in an augmented plane wave method: application to copper," *Journal of Physics F: Metal Physics* 5 (11), 2041 (1975).
7. G Kresse, J Hafner, and RJ Needs, "Optimized norm-conserving pseudopotentials," *Journal of Physics: Condensed Matter* 4 (36), 7451 (1992).
8. T Takeda and J Kubler, "Linear augmented plane wave method for self-consistent calculations," *Journal of Physics F: Metal Physics* 9 (4), 661 (1979).
9. DR Hamann, "Semiconductor charge densities with hard-core and soft-core pseudopotentials," *Physical Review Letters* 42 (10), 662 (1979).
10. Amel SOUIDI, Université de Mostaganem-Abdelhamid Ibn Badis, 2017.
11. Mr B Yagoubi, Mr B Bouhafs, Mr B Abbar, and Mr HA Bentounes, "Etude et Caractérisation des Composés Binaires, Ternaires et Quaternaires à base de Zinc et de Gallium."
12. Mr BOUTAÏBA Farouk, "Polytypisme dans les composés II-VI: Etude de premier principe," UNIVERSITE D'ORAN (2015).
13. JM Zuo, P Blaha, and K Schwarz, "The theoretical charge density of silicon: experimental testing of exchange and correlation potentials," *Journal of Physics: Condensed Matter* 9 (36), 7541 (1997).

-
14. Peter Blaha, Karlheinz Schwarz, Georg KH Madsen, Dieter Kvasnicka, and Joachim Luitz, "wien2k," An augmented plane wave+ local orbitals program for calculating crystal properties 60 (1), 155-169 (2001).
 15. Peter Blaha, Karlheinz Schwarz, Georg Madsen, Dieter Kvasnicka, Joachim Luitz, Robert Laskowski, Fabien Tran, and LD Marks, "WIEN2k software package", (2001).
 16. O Krogh Andersen, "Linear methods in band theory," Physical Review B 12 (8), 3060 (1975).
 17. BAKIR Hayet KADDOUR, "Propriétés Electromagnétiques et Thermodynamiques d'un matériau prospectif pour la Spintronique," (2024).

Chapitre III

Résultats et discussions

III.1. Introduction :

Au cours de ces dernières années, les doubles pérovskites ont acquis un énorme intérêt et sont devenue l'un des sujets les plus motivants dans le domaine de la recherche scientifique en raison des propriétés physiques extraordinaires qui caractérisent cette famille de composés. En examinant en détail les caractéristiques structurales, électroniques et magnétiques du composé double pérovskite **Ba₂EuSbO₆**, cette étude regroupe plusieurs études. Dans l'ensemble, nous avons pu obtenir des informations utiles pour ce composé grâce à des méthodes fondées selon DFT [1] avec l'approximation du gradient généralisée (GGA) [2]. Dans le cadre de ces études, l'application de la DFT commence généralement par des calculs d'énergie totale et des étapes d'optimisation structurale. De ce fait, dans ce travail, nous avons étudié la double pérovskite cubique **Ba₂EuSbO₆**. Ce composé cristallise dans le group d'espace (N° 225) décrite par $a = b = c$ et $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$. Les positions des atomes Ba, Eu, Sb et O respectivement, Ba(0.25,0.25,0.25), Ba(0.75,0.75,0.75), Eu(0.5,0.5,0.5), Sb(0,0,0) et O(u=0.2659,0,0). La structure cubique **Ba₂EuSbO₆** joint dans ce travail est illustré sur la figure III.1. La visualisation cristallographique de cette structure cubique a été obtenue en utilisant le programme de wien2k. Le logiciel Wien2k, qui repose directement sur l'application de la méthode FP-LAPW [3], permet de calculer diverses propriétés d'un cristal périodique, telles que l'énergie totale. Cet algorithme a des techniques fondées selon DFT et prend en compte à la fois le groupe de symétrie spatiale et le réseau de Bravais. La fonctionnelle d'échangé et de corrélation a été décrite en employant l'approximation GGA [2]. Les calculs ont été réalisés en élargissant les fonctions d'onde jusqu'à $l_{max} = 10$ Au sein de la sphère de type muffin-tin, tandis que la répartition de charge en espace de Fourier a été étendue jusqu'à $G_{max} = 12$ dans la région interstitielle. Les ondes planés sont développés en série de Fourier avec un paramètre de coupure $R_{MT} \times K_{max} = 8$. Ces paramétrés se sont avérés convenable pour obtenir une convergence avec une tolérance d'énergie de 10^{-4} Ry et L'énergie de cut-off entre les états de valence et les états de cœurs a été fixé à -6 eV. L'intégration dans l'espace réciproque est réalisée avec un maillage "mesh" de $11 \times 11 \times 11$, donnant lieu à 1500 points k dans la zone irréductible de Brillouin (IBZ) [4]. Les rayons des sphères MT (R_{MT}) des atomes Ba, Eu, Sb et O choisis dans nos calculs

sont respectivement, 2.4, 2.0, 1.9 et 1.68 u.a (unité atomique). Pour vérifier les structures cristallines des doubles pérovskites, le facteur de tolérance était calculé par l'expression $t = \frac{(r_A+r_O)}{\sqrt{2}(r_B+r_O)}$ où les rayons ioniques r_A , r_B et r_O sont pris égal à ; $r_{Ba(2+)} = 1.75$ [5] Å, $r_O = 1.26$ [5] Å, $r_{Er} = 1.03$ Å [6]. Suivant la valeur du facteur de tolérance, la structure des doubles pérovskites est cubique puisque t est entre 0.9-1[7].

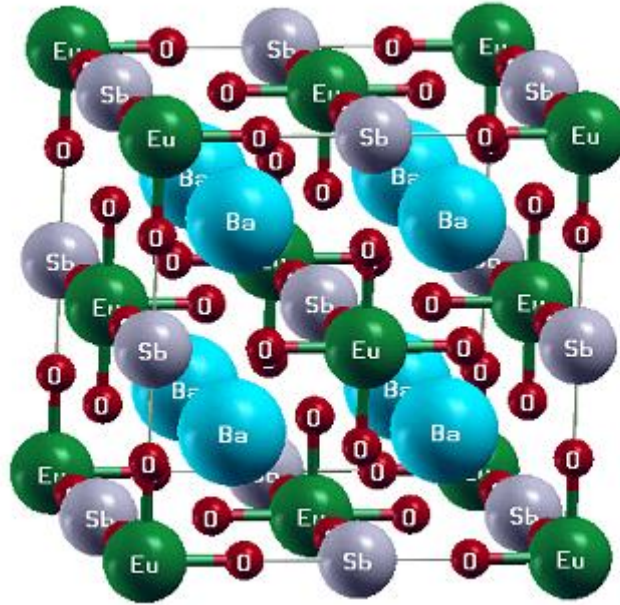


Figure.III.1. Structure cristalline du composé double pérovskite Ba_2EuSbO_6 .

III.2. Les Propriétés Structurales :

Le calcul des propriétés physiques des doubles pérovskites nécessite la détermination de l'état fondamental. Pour réaliser ce dernier, nous avons évalué l'énergie totale du système pour différentes valeurs du volume. Dans le but de déterminer la stabilité magnétique (Ferromagnétique et non-magnétique) et les propriétés structurales (paramètre de maille a , le module de compressibilité B et sa dérivée B') au voisinage de l'équilibre. Les résultats obtenus sont ensuite ajustés par l'équation d'état de troisième ordre de Birch-Murnaghan [8]. La figure III.2 représente la variation des énergies totale en fonction du volume dans les deux phases magnétique et non-magnétique en utilisant l'approximation GGA-PBE avec et sans polarisation de spin. Les résultats obtenus relatifs à l'énergie de l'état fondamental et

aux paramètres structuraux tels que : le paramètre du réseau, le module de compressibilité B et sa dérivée B' , sont regroupés dans le tableau III.1 avec les valeurs expérimentales et celles obtenues par d'autres calculs théoriques pour la comparaison. L'état ferromagnétique le plus stable car il correspond à la phase qui a l'énergie minimale. Les résultats présentés dans le tableau au-dessus sont en bon accord avec les données expérimentales et théoriques disponibles [9,10]. En comparant à ces données en pourcentage on trouve une faible surestimation des paramètres de maille calculés par l'approximation GGA (PBE) de l'ordre de : 3.12%, 3.23% pour l'état non-magnétique et ferromagnétique respectivement en raison de l'utilisation de la GGA(PBE).

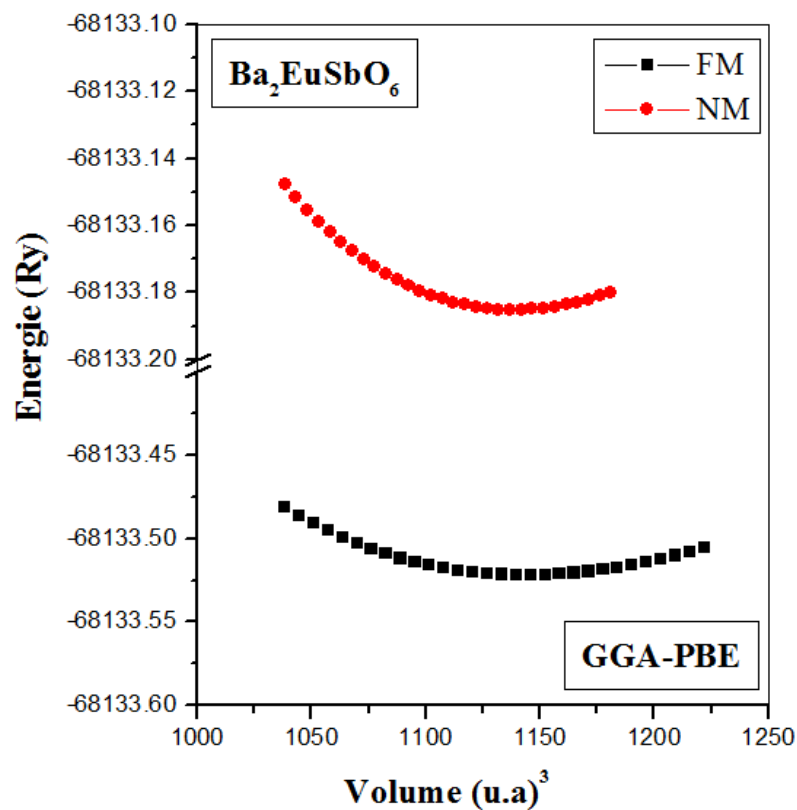


Figure III.2 : Variation de l'énergie totale en fonction du volume de l'alliage $\text{Ba}_2\text{EuSbO}_6$, calculée par la GGA-PBE.

Tableau III.1 : Les paramètres structuraux : paramètre du réseau a_0 , module de compressibilité B_0 et sa dérivé premier B' . Obtenu par l'utilisation de la **GGA-PBE**

		Ba₂EuSbO₆				
Approximations		a₀(Å)	B(GPa)	B'	E₀ (Ry)	Facteur de Tolérance
GGA-PBE	NM	8.7719	103.8774	4.6007	-68133.185196	0.93
	FM	8.7850	101.2794	5.0595	-68133.521906	
Expérimentale		8.506 [9]	-	-	-	
Autres calcul		8.26 [10]	-	-	-	

III. 3. Les Propriétés Electroniques

Le calcul de structure de bande de double pérovskite **Ba₂EuSbO₆** a été réalisé suivant les directions de haute symétrie dans la première zone de Brillouin en se basant sur l'approximation GGA(PBE). Les résultats obtenus sont illustrés dans la figure III.3 pour les deux spins up et down. D'après ces figures, nous remarquons que la structure de bande du spin up et down de ce matériau **Ba₂EuSbO₆** montre un chevauchement de band au niveau de Fermi (EF) ce qui mène à conclure que le composé **Ba₂EuSbO₆** a un comportement métallique.

III. 3.2 Densité d'Etats

Dans notre étude, nous avons calculé la densité d'état de ce matériau **Ba₂EuSbO₆**. La figure III.4 montre la densité d'états partielle (PDOS) calculée en utilisant l'approche du gradient généralisé (GGA-PBE) avec polarisation du spin entre -13 et 15 eV par rapport au niveau de Fermi. Nous observons pour ce composé **Ba₂EuSbO₆** en **dessous du niveau de Fermi**, la bande de valence est fortement dominée par les états Ba-p (up et dn) avec toutefois une contribution mineure des états Sb-s, p et O-p (up et dn), alors **Autour de niveau de Fermi**, les états sont dominés par Eu-f (up). **Au-dessus du niveau de Fermi** (les états situés environ **1 eV** et plus), dans la bande de conduction, le PDOS est fortement dominée par les états Eu-f (dn) avec une faible contribution des états Sb-p (up et dn) et O-p (up et dn). On remarque aussi la densité d'état partielle (PDOS) calculée en (GGA-PBE) avec polarisation du spin de ce

composé $\text{Ba}_2\text{EuSbO}_6$ pour les deux cas de spin-up et de spin-down ne sont pas similaires, ce qui confirme que le matériau est magnétique.

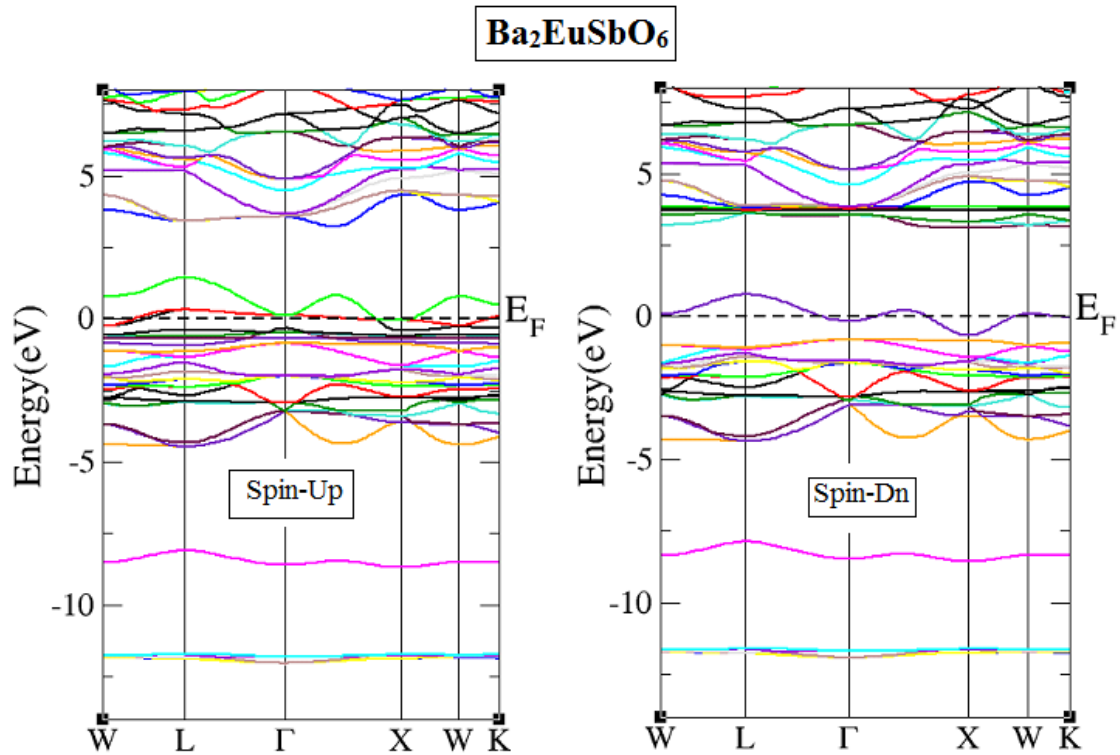


Figure.III.3. : Structure de bandes électroniques des spins majoritaires et minoritaires du composé $\text{Ba}_2\text{EuSbO}_6$ en utilisant l'approximation **GGA-PBE**.

III. 4. Propriétés Magnétiques

Nous avons calculé les moments magnétiques totales, partiels et interstitiels du composé double pérovskite $\text{Ba}_2\text{EuSbO}_6$, en utilisant l'approximation **GGA-PBE** et avec polarisation du spin. D'après le tableau III.3 le composé $\text{Ba}_2\text{EuSbO}_6$ possède un moment magnétique total important qui indique la présence d'un comportement ferromagnétique de ce matériau à l'état fondamental. On remarque aussi que les contributions totales sont beaucoup plus localisées sur atome de lanthanide **Eu**. Aucune donnée expérimentale ou théorique n'est disponible pour comparer les résultats obtenus pour les moments magnétiques composé double pérovskite $\text{Ba}_2\text{EuSbO}_6$. Il s'agit donc d'une étude prédictive détaillée.

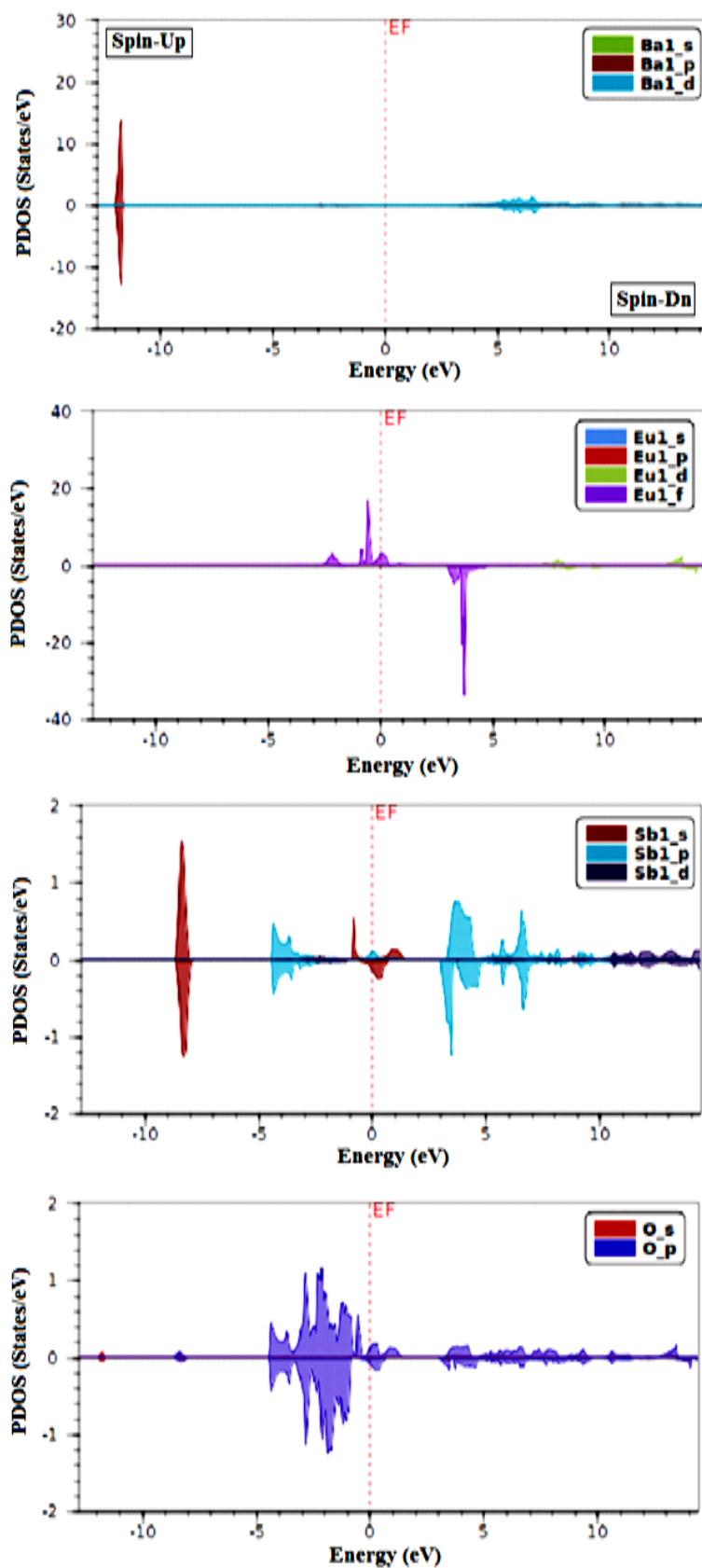


Figure III.4 : Densité d'état partielle (PDOS) de l'alliage $\text{Ba}_2\text{EuSbO}_6$, calculée par la GGA-PBE avec spin polarisation.

Tableau III.2 : Moment magnétique total et local de l'alliage $\text{Ba}_2\text{EuSbO}_6$ obtenues par l'approximation **GGA-PBE**, avec polarisation du spin.

	Magnetic moment (μ_B)					
	$\text{Ba}_2\text{EuSbO}_6$					
	Ba	Eu	Sb	O	interstitiel	Total
GGA-PBE	0.00230	5.65441	0.03634	-0.03654	0.14197	5.61806

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES:

1. A Ababou, F Chiker, H Khachai, R Miloua, R Khenata, R Ahmed, SH Naqib, A Bouhemadou, S Bin Omran, and F Boukabrine, "DFT-based computer simulation of the physical properties of transparent conducting oxide of delafossite-type: AgInO₂ and AgYO₂," *Physica B: Condensed Matter* 601, 412584 (2021).
2. John P Perdew, Matthias Ernzerhof, and Kieron Burke, "Rationale for mixing exact exchange with density functional approximations," *The Journal of chemical physics* 105 (22), 9982-9985 (1996).
3. Peter Blaha, Karlheinz Schwarz, Georg KH Madsen, Dieter Kvasnicka, and Joachim Luitz, "wien2k," *An augmented plane wave+ local orbitals program for calculating crystal properties* 60 (1) (2001).
4. Amina Touia, Maroua Benkhaled, Chaima Khobzaoui, and Meriem Fodil, "Optical and Thermodynamic Properties of Half-Heusler Compound TaIrSn: Using Modified Becke-Johnson (mBJ)," *Journal of Superconductivity and Novel Magnetism* 34 (11), 2865-2877 (2021).
5. Robert D Shannon, "Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides," *Foundations of Crystallography* 32 (5), 751-767 (1976).
6. https://en.wikipedia.org/wiki/Ionic_radius
7. https://en.wikipedia.org/wiki/Goldschmidt_tolerance_factor#cite_note-Schinzer_1998-3.
8. Francis Birch, "Finite elastic strain of cubic crystals," *Physical review* 71 (11), 809 (1947).
9. PRS Wariar, J Kurian, PK Sajith, TGN Babu, and J Koshy, "Ba₂RE₂SbO₆ (RE= Nd, Eu and Dy); Characterization and potential use as substrate for superconducting YBCO films," *Modern Physics Letters B* 11 (20), 889-897 (1997).
10. <https://next-gen.materialsproject.org/materials/mp-21370>

CONCLUSION GÉNÉRALE

Dans cette recherche, nous avons employé une approche de calcul ab-initio fondée sur la méthode des ondes planes linéarisées avec potentiel total (FP-LAPW) au sein de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT), intégrée dans le code WIEN2k. En examinant en détail les caractéristiques structurales, électroniques, et magnétiques du composé double pérovskite **Ba₂EuSbO₆**.

- Tout d'abord, notre étude a porté en premier lieu sur la stabilité magnétique, l'état ferromagnétique est le plus stable car il correspond à la phase qui a l'énergie minimale. Les résultats présentés dans ce mémoire sont en bon accord avec les données expérimentales et théoriques disponibles.
- Par la suite, nous avons étudié les propriétés électroniques dans lequel nous avons calculé la structure de bande, et la densité d'états. La structure de bande de spin up et down de ce matériau **Ba₂EuSbO₆** montre un chevauchement de band au niveau de Fermi (E_F) ce qui mène à conclure que le composé **Ba₂EuSbO₆** a un comportement métallique.
- On remarque aussi la densité d'état partielle (PDOS) calculée en (GGA-PBE) avec polarisation du spin de ce composé **Ba₂EuSbO₆** qu'en dessous du niveau de Fermi, la bande de valence est fortement dominée par les états Ba-p (up et dn), alors Autour de niveau de Fermi, les états sont dominés par Eu-f (up). Au-dessus du niveau de Fermi dans la bande de conduction, le PDOS est fortement dominée par les états Eu-f (dn).
- A propos des propriétés magnétiques du composé **Ba₂EuSbO₆**, on a trouvé que le moment magnétique total est dû principalement au moment magnétique de l'atome de lanthanide **Eu (Europium)**.
- Pour les perspectives de ce travail, on peut envisager d'employer à court terme, la méthode mBJ-GGA+U, pour étudier les propriétés électroniques, magnétiques et thermodynamique de ce composé **Ba₂EuSbO₆** est d'effectuée une étude comparative avec les résultats de ce mémoire.

Abstract:

The first principle calculations were used to study the structural, electronic and magnetic properties of the alloy Ba_2EuSbO_6 using full-potential linearized augmented plane waves (FP-LAPW) method based on the density functional theory (DFT). The potential of exchange and correlation is treated by the generalized gradient approximation (GGA-PBE) for two states, non-magnetic state (NM) and ferromagnetic state (FM). The results obtained show that the compound is stable in the ferromagnetic state (FM). The results obtained for the density of states and band structure revealed that our compound has a metallic character and is a good candidate for spintronics applications. The study of magnetic properties, we found that the major contributions of the total magnetizations are localized at Eu atoms.

Keywords: FP-LAPW, Wien2K, Ba_2EuSbO_6 , electronic, magnetic.

Résumé :

Des calculs de premier principe ont été utilisés pour étudier les propriétés structurales, électroniques et magnétiques de l'alliage Ba_2EuSbO_6 par la méthode des ondes planes augmentées linéarisées à potentiel total (FP-LAPW) basée sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT). Le potentiel d'échange et de corrélation est traité par l'approximation du gradient généralisé (GGA-PBE) pour deux états : l'état non magnétique (NM) et l'état ferromagnétique (FM). Les résultats obtenus montrent que le composé est stable dans l'état ferromagnétique (FM). Les résultats obtenus pour la densité d'états et la structure de bande ont révélé que notre composé a un caractère métallique et constitue un bon candidat pour des applications en spintronique. L'étude des propriétés magnétiques a montré que les contributions totales du moment magnétique sont localisées aux atomes d'euporium (Eu).

Mots clés: FP-LAPW, Wien2K, Ba_2EuSbO_6 , électronique, magnétique,.

ملخص :

استخدمت الحسابات الأساسية لدراسة الخواص البنيوية، الإلكترونية و المغناطيسية للمركب Ba_2EuSbO_6 باستخدام طريقة الموجات المستوية المعززة ذات الكمون كامل (FP-LAPW) المستندة إلى نظرية الكثافة الدالية (DFT). عولجت إمكانية التبادل والارتباط باستخدام تقريب التدرج المعمم (GGA-PBE) لحالتين: الحالة غير المغناطيسية (NM) والحالة المغناطيسية (FM). أظهرت النتائج استقرار المركب في الحالة المغناطيسية (FM). كما أظهرت نتائج كثافة DOS والبنية الإلكترونية أن مركب يتميز بطابع معدني، وهو مرشح جيد لتطبيقات الإلكترونيات. ودراسة الخواص المغناطيسية، وجدنا أن المساهمات الرئيسية للمغناطيس متركزة عند ذرات Eu. الكلمات المفتاحية: Ba_2EuSbO_6 ، Wien2K، FP-LAPW، إلكتروني، مغناطيسي.