

RÉPUBLIQUE ALGÉRIENNE DÉMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTÈRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPÉRIEUR ET DE LA RECHERCHE
SCIENTIFIQUE

UNIVERSITÉ IBN KHALDOUN - TIARET
FACULTÉ DES SCIENCES DE LA MATIÈRE
DÉPARTEMENT DE PHYSIQUE

LABORATOIRE DE GÉNIE PHYSIQUE



THÈSE

Présentée par :

M. BOUGHOUFALA Belkacem

En vue de l'obtention de diplôme de :

DOCTORAT (L.M.D)

Spécialité : Physique de la matière condensée

THÈME

**Étude Théorique des propriétés structurales, magnétiques
et optoélectroniques des matériaux pérovskites de type
 ABX_3 : $A=Cs, Rb, K$; et ; $X=F, O$**

Soutenue le : 13/07/2021 devant le Jury composé de :

Président	M. BAGHDAD Rachid	Professeur	Université de Tiaret
Encadrant	M. SAHLI Belgacem	MCA	Université de Tiaret
Co-Encadrant	M. BOUAFIA Hamza	MCA	Université de Tiaret
Examineur	M. DJERMOUNI Mostefa	MCA	Université de Relizane
Examineur	M. BELARBI El Habib	Professeur	Université de Tiaret
Examineur	M. GUEMOU M'hamed	MCA	Université de Tiaret

Année Universitaire : 2020/2021

Remerciement

Un grand remerciement a **Allah** qui nous a donné la volonté, la puissance pour terminer ce modeste travail.

Je tiens à exprimer mes sincères remerciements à M. **Hamza BOUAFIA** Docteur au département des Sciences et de la Technologie de l'Université de Tiaret pour m'avoir fait confiance, et en tant que co-directeur de thèse, il m'a guidé et assisté tout au long de ces années jusqu'à la rédaction de cette thèse. Il m'a laissé une grande liberté en me faisant l'honneur de mettre mes propres empreintes. Ses suggestions et remarques ont amélioré la qualité de cette thèse.

Je veux remercier M. **Belgacem SAHLI**, directeur de thèse, pour avoir accepté de tenter l'aventure avec moi en dirigeant cette thèse.

Je remercie les rapporteurs de cette thèse qui m'ont fait l'honneur d'accepter de lire et de juger ce travail, le Professeur **Rachid BAGHDAD** de l'Université de Tiaret pour l'attention qu'il a porté à ce travail et d'avoir accepté de présider le jury, le Professeur **El Habib BELARBI** de l'Université de Tiaret, le Docteur **Mostefa DJERMOUNI** de l'Université de Relizane, le Docteur **M'hamed GUEMOU** de l'Université de Tiaret.

J'adresse mes vives reconnaissances à tous les membres de notre équipe du laboratoire de Génie Physique de l'université de Tiaret, où ce travail a été réalisé.

Ce travail n'aurait pu aboutir sans l'aide de mes amies qui m'ont beaucoup aidé. Je les remercie infiniment.

Merci à tous ...

Dédicace

Je dédie ce travail :

À ma mère et mon père pour leurs affections et leur soutien

À tous les enseignants qui ont supervisé mon éducation à toutes les
étapes de mes études

À mes frères et à mes sœurs

À toute ma famille

À tous mes amis

Sommaire

CHAPITRE I : INTRODUCTION GENERALE.

I. Introduction générale..... 1

Références Bibliographiques..... 5

CHAPITRE II : LA THEORIE DE LA FONCTIONELLE DE LA DENSITE.

II.1.Introduction 7

II.2. Historique de la DFT 8

II-3. Equation de Schrödinger 9

II-4. Approximation de Born-Oppenheimer 11

II-5.Approximation de Hartree..... 12

II-6.Approximation de Hartree-Fock 15

II.7. La théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) 18

II-7-1. Théorèmes d'Hohenberg-Kohn 19

II.7.1.a. Premier théorème de Hohenberg et Kohn.....19

II.7.1.b. Deuxième théorème de Hohenberg et Kohn..... 19

II-7-2. Les équations de Kohn-Sham 20

II.8. La fonctionnelle d'échange-corrélation..... 21

II-8-1. Approximation de la densité locale (LDA) 22

II-8-2. Approximation du gradient généralisé (GGA) 25

II.9. Succès et limite de la DFT 25

Références Bibliographiques	27
--	-----------

CHAPITRE III : LA METHODE DES ONDES PLANES AUGMENTEES LINEARISEES.

III.1. Introduction	30
III.2. Méthode des ondes planes augmentées (APW)	31
III.3. Ondes planes augmentées linéairement (LAPW)	33
III.3.1. Les fonctions de base	33
III.3.2. Les propriétés des fonctions de base	34
III.3.3. Le rôle de la linéarisation	35
III.3.4. Solution de l'équation de Poisson	36
III.3.5 Le potentiel d'échange et de corrélation	39
III.4. Développement en orbitales locales	40
III.4.1. La méthode LAPW+LO	41
III.4.2. La méthode APW+lo	42
III.4.3. Le concept de la méthode FP-LAPW	43
III.5. Le code wien2k	44
Références Bibliographiques	46

CHAPITRE IV : RESULTATS ET DISCUSSIONS.

IV.1 Méthodologie et paramètres d'entrée	48
IV.2 Propriétés structurales	49
IV.3 Propriétés élastiques et stabilité mécanique	57
IV.4 Propriétés électroniques et magnétiques	66
IV.5 Propriétés optiques	81
Références bibliographiques	90
Conclusion Générale	95

LISTE DES FIGURES

Figure I-1 : Les pérovskites sont composées de calcium, de titane et d'oxygène sous la forme CaTiO_3	1
Figure I-2 : Structure pérovskite de RbUO_3	1
Figure II.1: Le cycle self-consistent dans le calcul de la fonctionnelle de densité	21
Figure III.1: Schéma de la partition de la maille unité en des sphères atomiques (région (I)) et une région interstitielle (région (II))	33
Figure III.2: Diagramme de calcul du potentiel d'échange et de corrélation	40
Figure III.3: Organisation des programmes dans Wien2K	45
Figure IV.1: Variation de l'énergie totale en fonction du volume du composé RbMnF_3 dans la phase ferromagnétique FM.....	53
Figure IV.2: Variation de l'énergie totale en fonction du volume du composé RbFeF_3 dans la phase ferromagnétique FM.....	53
Figure IV.3: Variations de l'énergie totale en fonction du volume du composé CsFeF_3 dans les phases : ferromagnétique FM et antiferromagnétique AFM	54
Figure IV.4: Variation de l'énergie totale en fonction du volume du composé KPaO_3	54
Figure IV.5: Variations de l'énergie totale en fonction du volume du composé RbUO_3 dans les phases : ferromagnétique FM et antiferromagnétique AFM.....	55
Figure IV.6: La variation de l'énergie totale en fonction des déformations « Di » du composé KPaO_3	63
Figure IV.7: La variation de l'énergie totale en fonction des déformations « Di » du composé RbFeF_3	63
Figure IV.8: La variation de l'énergie totale en fonction des déformations « Di » du composé RbMnF_3	64
Figure IV.9: La variation de l'énergie totale en fonction des déformations « Di » du composé CsFeF_3	64
Figure IV.10: La variation de l'énergie totale en fonction des déformations « Di » du composé RbUO_3	65
Figure IV.11: Les structures des bandes d'énergie du composé CsFeF_3 obtenues par GGA, GGA+U et TB-mBJ	73

Figure IV.12: Les structures des bandes d'énergie du composé RbFeF ₃ obtenues par GGA, GGA+U et TB-mBJ	74
Figure IV.13: Les structures des bandes d'énergie du composé RbMnF ₃ obtenues par GGA, GGA+U et TB-mBJ	75
Figure IV.14: Les structures des bandes d'énergie du composé RbUO ₃ obtenues par GGA, GGA+U et TB-mBJ	76
Figure IV.15: Les structures des bandes d'énergie du composé KPaO ₃ obtenues par GGA et TB-mBJ	77
Figure IV.16: La densité d'états totale et partielle (spin majoritaire 'Up' et spin minoritaire 'Dn') du composé CsFeF ₃	78
Figure IV.17: La densité d'états totale et partielle du composé KPaO ₃	78
Figure IV.18: La densité d'états totale et partielle (spin majoritaire 'Up' et spin minoritaire 'Dn') du composé RbFeF ₃	79
Figure IV.19: La densité d'états totale et partielle (spin majoritaire 'Up' et spin minoritaire 'Dn') du composé RbMnF ₃	79
Figure IV.20: La densité d'états totale et partielle (spin majoritaire 'Up' et spin minoritaire 'Dn') du composé RbUO ₃	80
Figure IV.21: Variations des deux parties de la fonction diélectrique du composé CsFeF ₃	84
Figure IV.22: Variations des deux parties de la fonction diélectrique du composé RbFeF ₃	85
Figure IV.23: Variations des deux parties de la fonction diélectrique du composé KPaO ₃	85
Figure IV.24: Variations des deux parties de la fonction diélectrique du composé RbMnF ₃	86
Figure IV.25: Variations des deux parties de la fonction diélectrique du composé RbUO ₃ ...	86
Figure IV.26: Variation du coefficient d'absorption du composé CsFeF ₃	87
Figure IV.27: Variation du coefficient d'absorption du composé RbFeF ₃	87
Figure IV.28: Variation du coefficient d'absorption du composé KPaO ₃	88
Figure IV.29: Variation du coefficient d'absorption du composé RbMnF ₃	88
Figure IV.30: Variation du coefficient d'absorption du composé RbUO ₃	89

LISTE DES TABLEAUX

Tableau.IV.1 : les valeurs adoptées des paramètres d'entrée : $R.K_{max}$, Nombre de K-Points, les rayons muffin-tin RMT, pour les différents matériaux choisis et pour les différentes phases magnétiques étudiées «AFM, FM et NM»	49
Tableau IV.2 : Les valeurs obtenues du paramètre de maille (a_0) (Å), le module de compressibilité B_0 (GPa), sa pression dérivative B' et l'énergie totale de la maille élémentaire E_0 (eV) des différentes phases magnétiques des pérovskites $RbFeF_3$, $RbMnF_3$, $RbUO_3$, $KPaO_3$ et $CsFeF_3$ avec les valeurs expérimentales et théoriques de comparaisons	56
Tableau IV.3 : Les valeurs obtenues des constantes élastiques C_{ij} (GPa), du module de compressibilité B_0 (GPa), le module de Young E (GPa), le module de cisaillement G (GPa), l'indice universel d'anisotropie A^U , vitesses d'onde élastique transversales V_t , longitudinales V_l et moyennes V_m ainsi-que celles de la température de Debye θ_D (K) des pérovskites : $RbFeF_3$, $RbMnF_3$, $RbUO_3$, $KPaO_3$ et $CsFeF_3$ avec les valeurs théoriques de comparaisons	66
Tableau IV.4 : Les valeurs obtenues des énergies des états up des atomes Fe, Mn et U (eV), les énergies de Fermi (eV) relatives à l'ajout et la suppression d'électrons de ces états et celles du terme effectif d'Hubbard U_{eff} (eV) des composés pérovskites : $RbFeF_3$, $RbMnF_3$, $RbUO_3$, $KPaO_3$ et $CsFeF_3$	68
Tableau IV.5 : Les valeurs obtenues des énergies des gaps : de spin-up, spin-dn et fondamental (eV) obtenues par TB-mBJ des composés pérovskites : $RbFeF_3$, $RbMnF_3$, $RbUO_3$, $KPaO_3$ et $CsFeF_3$ comparées à d'autres valeurs théoriques	81
Tableau IV.6 : Les valeurs obtenues de l'indice de réfraction statique $n(0)$ et celles des longueurs d'ondes maximales d'absorption pour les composés : $RbFeF_3$, $RbMnF_3$, $RbUO_3$, $KPaO_3$ et $CsFeF_3$ comparées à d'autres valeurs théoriques	89

CHAPITRE I :
INTRODUCTION
GENERALE

I. Introduction générale :

La connaissance des propriétés physiques des différents matériaux pour leurs applications possibles dans la vie quotidienne a toujours été un domaine d'intérêt primordial pour la civilisation humaine. Les scientifiques de la société actuelle, technologiquement avancée, se battent toujours pour trouver des composés principaux et efficaces dans diverses applications technologiques.

Les pérovskites sont parmi les matériaux les plus étudiés par les chercheurs car ils sont largement utilisés dans plusieurs domaines d'applications et plusieurs industries [1]. On les retrouve par exemple dans les technologies basées sur les composés magnétiques [2], les vitrocéramiques pérovskites [3], les cellules solaires [4], les applications photovoltaïques et de séparation de l'eau [5], etc. Cette importance découle également de leurs propriétés physiques très variées d'une pérovskite à l'autre et de la sensibilité de leurs comportements structural, électronique et magnétique aux changements de température et de pression [6-8].

La pérovskite est un minéral oxyde de calcium et de titane, de formule chimique CaTiO_3 . Le minéral a été découvert dans les montagnes de l'Oural en Russie par Gustav Rose en 1839 et porte le nom du minéralogiste Russe Lev Perovski (1792–1856).

Les termes pérovskite et structure pérovskite sont souvent utilisés de manière interchangeable, tandis que la vraie pérovskite (le minéral) est formée de calcium, de titane et d'oxygène sous la forme CaTiO_3 (figure suivante). Une structure pérovskite est tout ce qui a la forme générique ABX_3 et ayant la même structure cristallographique que la pérovskite (le minéral).

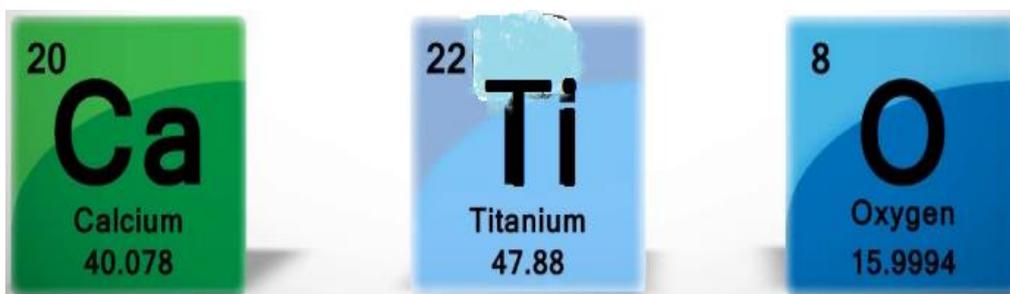


Figure I-1 : Les pérovskites sont composées de calcium, de titane et d'oxygène sous la forme CaTiO_3

La façon la plus simple de décrire une structure de pérovskite est comme une cellule unitaire cubique avec un atome de titane au centre du cube, des atomes d'oxygène aux centres des six faces et un atome de calcium aux huit sommets

L'agencement du réseau de pérovskite ABX_3 peut être décrit comme un grand cation atomique ou moléculaire (chargé positivement) de type B au centre d'un cube. Les coins du cube sont alors occupés par des atomes A (également des cations chargés positivement) et les faces du cube sont occupées par un plus petit atome X à charge négative (anion).

En fonction des atomes/molécules utilisés dans la structure, les pérovskites peuvent avoir un éventail impressionnant de propriétés intéressantes, notamment une « magnétorésistance colossale », leur résistance électrique change lorsqu'elles sont placées dans un champ magnétique (ce qui peut être utile pour la microélectronique). Certaines pérovskites sont des supraconducteurs, ce qui signifie qu'elles peuvent conduire l'électricité sans aucune résistance. Les matériaux pérovskites présentent de nombreuses autres propriétés intéressantes et intrigantes. La ferroélectricité, l'ordre de charge, le transport dépendant du spin, la puissance thermique élevée et l'interaction des propriétés structurales, magnétiques et de transport sont des caractéristiques couramment observées dans cette famille. Les pérovskites offrent donc des opportunités intéressantes aux physiciens, chimistes et scientifiques des matériaux.

Les matériaux pérovskites présentent aussi des propriétés physiques intrigantes et inhabituelles qui ont été largement étudiées par les applications pratiques et la modélisation théorique. La science des matériaux et les applications des pérovskites ont été un vaste domaine de recherche ouvert à de nombreuses découvertes révolutionnaires pour de nouveaux concepts de dispositifs. Les applications potentielles de la pérovskite sont variées et comprennent des utilisations dans des capteurs et des électrodes de catalyseur, certains types de piles à combustible, des cellules solaires, des lasers, des dispositifs de mémoire et des applications de spintronique.

Les cellules solaires offrent actuellement l'application de pérovskite la plus importante, car les pérovskites synthétiques sont reconnues comme des matériaux de base potentiels peu coûteux pour le photovoltaïque (PV) commercial à haut rendement. Les pérovskites PV font constamment l'objet de recherches et d'améliorations, passant de 2% seulement en 2006 à plus de 25 % en 2018. Les experts prévoient que le marché de pérovskite PV atteindra 214 millions de dollars en 2025.

La pérovskite photovoltaïque a une large bande interdite. Cela crée une opportunité de les associer à la technologie photovoltaïque à faible bande interdite, ce qui se traduira par une efficacité améliorée et importera dans un marché hautement concurrentiel où les coûts du système dépendent de l'efficacité. En outre, les cellules solaires en pérovskite offrent des attributs supplémentaires tels que la flexibilité, la semi-transparence, la couche mince, la légèreté et les faibles coûts de traitement.

La pérovskite originale a commencé comme une simple variante des DSSC (Dye-Sensitized Solar Cell) dans laquelle une pérovskite n'était qu'un colorant, mais la structure du dispositif a évolué vers un nouveau système d'architecture planaire potentiel. Les pérovskites offrent un avantage significatif par rapport au silicium dans les applications photovoltaïques, car les pérovskites réagissent à une gamme plus large de fréquences de lumière visible, ce qui signifie qu'elles convertissent plus de lumière solaire en électricité que le silicium.

Cependant, la technologie n'est pas encore entièrement prête sur le plan commercial et les cellules solaires pérovskite devront faire face à plusieurs défis avant que le succès commercial ne puisse être atteint. Parmi ces problèmes figurent la durabilité, la stabilité, la mauvaise stabilité des cellules dans l'air humide et le risque que ces dispositifs libèrent du plomb, un élément hautement toxique dans l'environnement.

Ce thème a pour but d'effectuer une étude complémentaire et comparative en utilisant plusieurs méthodes de premier principe, notamment celle de FP-LAPW implémenté dans le code Wien2k et ceci pour prédire les propriétés structurales, magnétiques et optoélectroniques des matériaux pérovskites de type ABX_3 : $A=Cs, Rb, K$; et ; $X=F, O$.

La structure pérovskite de plus haute symétrie est une structure de symétrie cubique et son groupe d'espace est $Pm\bar{3}m$ (N^O 221). Pour les composés ABX_3 , étudiés dans ce travail, le cation A (K, Cs, Rb) se trouve à l'origine (0,0,0), dans un site cuboctaédrique et le B (Fe, U, Pa) au centre du cube (0.5,0.5,0.5) dans le site octaédrique et les anions du X (F, O) aux centres de faces du cube (0.0.0.5.0.5), (0.5.0.0,0.5) et (0.5,0.5,0.0).

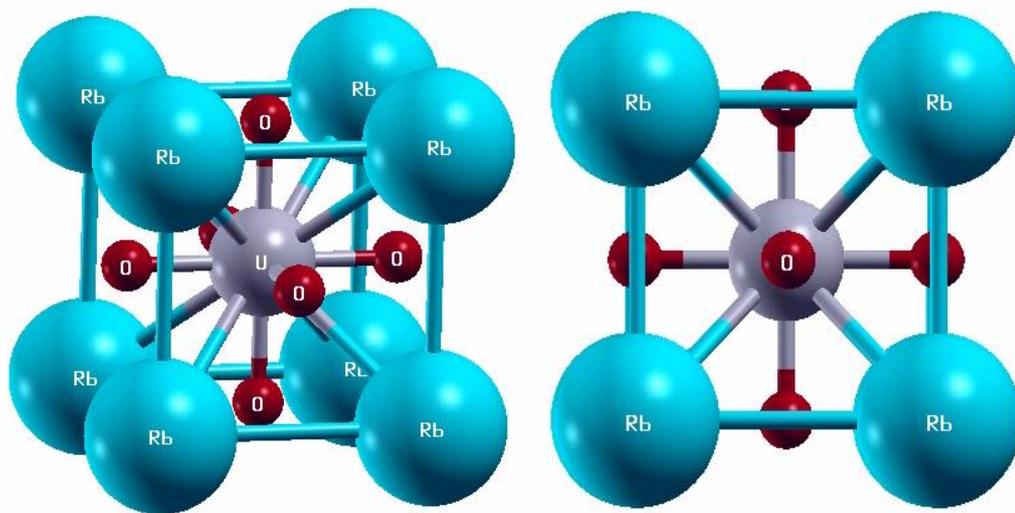


Figure I-2 : Structure pérovskite de RbUO_3

Cette thèse est composée de quatre chapitres, répartis comme suit :

- Dans le premier chapitre, nous donnerons des généralités sur les matériaux pérovskites en décrivant leur structure cristalline.
- Le deuxième chapitre est destiné au fondement de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT).
- Le troisième chapitre, est consacré à la méthode des ondes planes linéairement augmentées avec potentiel total (FP-LAPW).
- Enfin dans le quatrième et dernier chapitre nous citerons les étapes de notre travail et les résultats de nos calculs, sur l'étude des propriétés structurales, magnétiques et optoélectroniques des matériaux pérovskites des composés RbFeF_3 , RbMnF_3 , CsFeF_3 , KPaO_3 et RbUO_3 dans la structure cubique idéale.

Nous terminerons par une conclusion générale sur l'ensemble des résultats obtenus.

Références Bibliographiques :

- [1] Damerджи, N.O., Amrani, B. Khodja, K.D., et al.: J. Supercond. Nov. Magn. **31**, 2935 (2018).
- [2] Tiwari, S., Saleem, M., Mishra, A., et al.: J. Supercond. Nov. Magn. (2019).
- [3] Xie, W., et al.: Ceram. Int. **45**, 5392 (2019)
- [4] Park, N.-G.: Mater. Today. **18**, 65 (2015)
- [5] Moniruddin, M., et al.: Mater. Today Energy. **7**, 246–259 (2018)
- [6] Dar, S.A., Srivastava, V., Sakalle, U.K., et al.: J. Supercond. Nov. Magn. **31**, 3201 (2018)
- [7] El Amine Monir, M., Baltach, H., El Haj Hassan, F., et al.: J. Supercond. Nov. Magn. (2018)
- [8] Qu, N., Li, Z.: J. Supercond. Nov. Magn. **31**, 2869 (2018)

CHAPITRE II :
LA THEORIE DE LA
FONCTIONELLE DE
LA DENSITE

II.1. Introduction :

Les simulations sur ordinateur sont des applications qui présentent un intérêt particulier pour la recherche et l'enseignement de la physique, car elles peuvent prendre en charge de puissants environnements de modélisation impliquant des concepts et des processus de la physique. Les résultats présentés par les chercheurs travaillant avec des simulations montrent que les scores sont significativement plus élevés dans les tâches de recherche. Les résultats soutiennent fortement que les simulations sur ordinateur peuvent être utilisées comme un outil pédagogique alternatif, afin d'aider les chercheurs à confronter leurs contraintes cognitives et à développer une compréhension fonctionnelle de la physique.

La théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) est un moyen intelligent de résoudre l'équation de Schrödinger pour un système à plusieurs corps. Dans la formulation donnée par Kohn, Hohenberg et Sham dans les années 1960, le système réel est décrit par un système à un seul corps efficace. Pour atteindre cet objectif, la fonction d'onde complexe à plusieurs corps, qui est la solution de l'équation de Schrödinger, est abandonnée au profit de la densité qui ne dépend que des trois coordonnées spatiales. L'énergie est juste une fonction de cette fonction, c'est-à-dire une densité fonctionnelle.

La résolution de l'équation de Schrödinger [1] qui est une équation fondamentale de la mécanique quantique permet l'étude des propriétés microscopiques d'un système physique. Comme le système est composé d'un grand nombre d'atomes en interaction, la résolution analytique de l'équation de Schrödinger demeure irrésolue. Cependant, moyennant certaines approximations, des méthodes de calculs numériques offrent une solution à cette équation fondamentale pour des systèmes de plus en plus grands. Les méthodes de calcul, dites *ab-initio* [2] proposent de résoudre l'équation de Schrödinger sans paramètre ajustable. Théoriquement, seul le nombre d'atomes et leur numéro atomique est nécessaire. Ces

méthodes de calcul peuvent se regrouper en deux grandes familles. D'une part les méthodes Hartree-Fock (HF) et post-Hartree-Fock utilisées principalement par les chimistes, et d'autre part les méthodes basées sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) plus utilisées par les physiciens.

II.2. Historique de la DFT :

Les méthodes physico-numériques employées dans ce travail sont issues principalement de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) qui s'appuie sur les lois de la mécanique quantique. Ces lois sont regroupées sous l'appellation de Premiers Principes (First Principles en anglais) de la physique, d'où le nom ab initio donné au calcul reposant sur ces principes.

L'une des premières méthodes de calcul de la structure électronique a été dérivée à la fin des années 30 par Hartree et Fock. D'abord Hartree considéra les électrons indépendants les uns des autres dans un potentiel central dû aux autres électrons et au noyau [3], puis Fock introduisit le principe d'exclusion de Pauli en mettant les fonctions d'ondes sous la forme d'un déterminant de Slater [4].

Sans rentrer dans le détail de la méthode d'Hartree-Fock notons que cette méthode peut être affinée en écrivant la fonction d'onde comme une somme de déterminants de Slater (méthode appelée configuration d'interaction). Le système devient alors rapidement très lourd à calculer [5].

L'idée originale de cette théorie a vu le jour dans les travaux de Thomas [6,7] et Fermi en 1927 [8,9], puis améliorée par Dirac [10] en 1930, fut d'approcher l'équation de Schrödinger en remplaçant la fonction d'onde du système (fonction à N variables, N étant le nombre de particules) par sa densité (fonction à une seule variable). Cette approche est plus

facile à calculer mais s'est révélée moins précise que la méthode d'Hartree-Fock. Ce pendant en 1964 Hohenberg et Kohn [11] ont tout d'abord démontré (par le théorème qui porte leurs noms) que la densité est suffisante pour décrire l'état fondamental d'un système électronique. Puis en 1965 Kohn et Sham [12] ont mis en place une méthode pour calculer cette densité, la théorie de la fonctionnelle de la densité est alors établie sur le plan théorique et sur le plan pratique. Cette méthode est devenue l'une des méthodes les plus populaires du traitement de l'interaction atomes-électrons dans la matière condensée, notamment grâce aux efforts effectués dans les années 80 pour l'amélioration de la fonctionnelle de la densité.

II.3. Equation de Schrödinger :

L'équation de Schrödinger est l'équation de base de la physique théorique des solides. Elle permet de trouver les énergies et les fonctions d'onde associées aux régimes stationnaires d'un système donné. Tout corps cristallin peut être considéré comme un système unique composé de particules légères (électrons) et lourds (noyaux). L'état stationnaire des particules est décrit par l'équation de Schrödinger suivante [13] :

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

Où : \hat{H} est l'opérateur Hamiltonien du cristal qui contient tous les termes d'énergie (énergie cinétique et énergie potentielle), aussi bien ceux apportés par les noyaux que ceux apportés par les électrons. E est l'énergie totale du cristal, et $\psi(r_i, R_\alpha)$ est la fonction d'onde du système. Elle est donnée par :

$$\psi(r_i, R_\alpha) = \psi(r_1, r_2, \dots, R_1, R_2, \dots) \quad (\text{II.2})$$

Elle contient toute l'information du système, elle est fonction des coordonnées des noyaux R_α ($\alpha = 1, \dots, N_\alpha$), N_α le nombre d'atomes dans le système et des coordonnées

d'électrons r_i ($i = 1, \dots, N_e$), N_e est le nombre d'électrons.

L'opérateur Hamiltonien comprend toutes les formes d'énergie notamment :

1) L'énergie cinétique totale des électrons :

$$T_e = \sum_{i=1}^{N_e} T_i = \sum_{i=1}^{N_e} \left(\frac{-\hbar^2 \Delta_i}{2m} \right) \quad (\text{II. 3})$$

Où : m est la masse de l'électron.

2) L'énergie cinétique totale des noyaux :

$$T_z = \sum_{\alpha=1}^{N_\alpha} T_\alpha = \sum_{\alpha=1}^{N_\alpha} \left(\frac{-\hbar^2 \Delta_\alpha}{2M} \right) \quad (\text{II. 4})$$

Où : M est la masse du noyau.

3) L'énergie d'interaction des électrons entre eux :

$$U_e = \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} U_{ij} = \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{|r_i - r_j|} \quad (\text{II. 5})$$

4) L'énergie d'interaction des noyaux entre eux :

$$U_z = \frac{1}{2} \sum_{\alpha \neq \beta} U_{\alpha\beta} = \frac{1}{2} \sum_{\alpha \neq \beta} \frac{Z_\alpha Z_\beta e^2}{|R_\alpha - R_\beta|} \quad (\text{II. 6})$$

Avec : $(Z_\alpha e)$ et $(Z_\beta e)$ sont respectivement la charge des noyaux α et β .

5) L'énergie d'interaction noyaux-électrons :

$$U_{eZ} = \sum_{i=1}^{N_e} \sum_{\alpha=1}^{N_\alpha} U_{i\alpha} = - \sum_{i=1}^{N_e} \sum_{\alpha=1}^{N_\alpha} \frac{Z_\alpha e^2}{|r_i - R_\alpha|} \quad (\text{II.7})$$

L'équation de Schrödinger s'écrira sous la forme :

$$(T_e + T_z + U_e + U_z + U_{eZ})\psi(r_1, r_2, \dots, R_1, R_2, \dots) = E\Psi(r_1, r_2, \dots, R_1, R_2, \dots) \quad (\text{II.8})$$

Cette équation contient $[3(Z+1)N^\alpha]$ variables, et puisque on trouve dans un cm^3 d'un solide cristallin près de 10^{22} atomes, il est plus qu'évident que l'on ne saurait obtenir une solution car il s'agit d'un problème à N corps qui n'est résolu que si on fait un certain nombre d'approximations. À l'ordre zéro on trouve l'approximation de Born-Oppenheimer ou l'approximation adiabatique.

II.4. Approximation de Born-Oppenheimer :

Elle consiste à découpler le mouvement des noyaux de celui des électrons, ce qui est justifié par le fait que la masse des noyaux est bien supérieure à celle des électrons. Ces électrons se trouvent à tout moment dans l'état fondamental correspondant à la position courante des noyaux, c'est-à-dire pour des particules aussi rapides que le sont les électrons ce sont les positions instantanées des noyaux qui importent. Quant aux noyaux, leur mouvement ne pourra être affecté par la position instantanée de chacun des électrons, ce n'est que la moyenne des mouvements de l'ensemble des électrons qui peut avoir de l'importance.

L'hypothèse la plus grossière que l'on pourrait faire est celle qui imposerait que les noyaux atomiques soient immobiles. En adoptant cette hypothèse, on simplifie notablement l'équation de Schrödinger, puisque l'énergie cinétique des noyaux devient nulle, l'énergie d'interaction des noyaux devient constante, mais que l'on peut rendre nulle par un choix convenable de l'origine. Compte tenu de ce que $T_z = 0$ et $U_z = 0$, nous pouvons définir une

fonction d'onde Ψ_e comme fonction d'onde des électrons, et un nouveau Hamiltonien, c'est l'Hamiltonien des électrons qui est donnée par :

$$H_e = T_e + U_e + U_{eZ} \quad (\text{II.9})$$

L'équation de Schrödinger électronique peut s'écrire alors comme suit :

$$H_e \Psi_e = E_e \Psi_e \quad (\text{II.10})$$

$$\left[\sum_{i=1}^{N_e} \frac{-\hbar^2 \Delta_i}{2m} + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{|r_i - r_j|} - \sum_{i=1}^{N_e} \sum_{\alpha=1}^{N_\alpha} \frac{Z_\alpha e^2}{|r_i - R_\alpha^0|} \right] \Psi_e(r, R_\alpha^0) = E_e(R_\alpha^0) \Psi_e(r, R_\alpha^0) \quad (\text{II.11})$$

Dans cette équation comme dans l'expression de Ψ_e , R_α^0 apparaît non plus comme une variable mais plutôt comme un paramètre. E_e représente l'énergie des électrons qui se déplacent dans le champ électrique créé par les noyaux fixes.

Cette approximation réduit de manière significative le nombre de variables nécessaires pour décrire la fonction Ψ_e . En outre, tous les termes de l'Hamiltonien impliquant les noyaux sont éliminés. Cette approximation ne suffit cependant pas à elle seule à résoudre l'équation de Schrödinger, à cause de la complexité des interactions électron-électron. C'est pourquoi elle est très souvent couplée à l'approximation de Hartree.

II.5. Approximation de Hartree :

Les simplifications résultantes de l'approximation de Born-Oppenheimer montrent que la fonction d'onde des électrons satisfait à l'équation (II.11). Cette dernière équation ne peut-elle non plus, être résolue, à moins de la réduire à l'équation concernant une seule particule ; il faut donc trouver un moyen qui permettrait de tenir compte des interactions entre les électrons tout en substituant un système d'électrons indépendants à un système d'électrons en

interaction.

Supposons que nous pouvons trouver un champ qui crée à l'emplacement de l'électron i un champ identique à celui produit par tous les autres électrons et désignons par Ω_i l'énergie potentielle de l'électron dans ce champ. Il est évident que cette énergie Ω_i ne dépend que des coordonnées r_i de l'électron i considéré, $\Omega_i = \Omega_i(r_i)$.

L'énergie d'interaction de toutes ces paires d'électrons du cristal peut être mise sous la forme d'une somme des termes d'énergie Ω_i .

$$\frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{|r_i - r_j|} \rightarrow \sum_{i=1}^{N_e} \Omega_i(r_i)$$

L'énergie potentielle $\Omega_i(r_i)$ d'un électron i dépend non seulement des mouvements de tous les autres électrons, mais indirectement de son propre mouvement. On peut déduire que le champ $\Omega_i(r_i)$ non seulement détermine le mouvement de l'électron (i), mais il en est à son tour une fonction.

Admettant que la valeur de ce champ soit déjà déterminée, nous pourrions alors mettre l'Hamiltonien H_e sous la forme :

$$\begin{aligned} \widehat{H}_e &= \left[\sum_i \left(\frac{-\hbar^2 \Delta_i}{2m} \right) + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} U_{ij} + \sum_{i\alpha} U_{i\alpha} \right] \\ &= \sum_{i=1}^{N_e} \left(\frac{-\hbar^2 \Delta_i}{2m} \right) + \sum_{i=1}^{N_e} \Omega_i(r_i) + \sum_{i=1}^{N_e} \left(\sum_{\alpha} U_{i\alpha} \right) = \sum_{i=1}^{N_e} \widehat{H}_i \end{aligned} \quad (\text{II. 12})$$

Où : \widehat{H}_i est l'Hamiltonien correspondant à l'électron i :

$$\hat{H}_i = \left(\frac{-\hbar^2 \Delta_i}{2m} \right) + \Omega_i(r_i) + U_i(r_i) \quad (\text{II.13})$$

Puisque l'Hamiltonien maintenant ne comprend plus de terme représentant l'énergie d'interaction entre électrons, la fonction d'onde du système électronique a la forme d'un produit de fonctions d'onde de chacun des électrons, et l'énergie de ce système est par conséquent égale à la somme des énergies de tous les électrons.

$$\Psi_e(r_1, r_2, \dots) = \prod_i \Psi_e(r_i) \quad (\text{II.14})$$

$$E_e = \sum_i E_i \quad (\text{II.15})$$

Ceci montre que la mise en œuvre du champ self consistant permet de réduire le problème de plusieurs électrons à celui d'un seul électron.

En écrivant l'équation de Schrödinger de la partie électronique de l'Hamiltonien du cristal sous les deux formes équivalentes, l'équation (II.12), compte tenu du fait que $\Omega_i(r_i)$ ne doit être fonction que des coordonnées de l'électron i , en multipliant par Ψ_e^* et en intégrant par rapport aux coordonnées de tous les électrons, on obtient :

$$\sum_i \int \Psi_e^* \Omega_i(r_i) \Psi_e d\tau_e = \sum_i \int \Psi_e^* \frac{1}{2} \sum_{j(j \neq i)} U_{ij} \Psi_e d\tau_e \quad (\text{II.16})$$

Avec :

$$\Psi_e = \prod_i \Psi_i(r_i) \quad \text{et} \quad d\tau_e = d\tau_i d\tau_j$$

Nous trouvons :

$$\Omega_i(r_i) = \frac{1}{2} \sum_j \int \frac{|\Psi_j(r_j)|^2 e^2}{|r_i - r_j|} d\tau_j \quad (\text{II. 17})$$

Le sens physique de cette équation est le suivant : $e|\Psi_j(r_j)|^2$ représente la densité de charge du nuage électronique de l'électron j en un point de coordonnée r_j .

Le produit $|\Psi_j(r_j)|^2 e^2 d\tau_j$ est l'élément de la charge électronique qui détermine le potentiel au point r_i , en intégrant par rapport à toutes les coordonnées de l'électron j .

L'équation définissant les fonctions $\Psi_i(r_i)$ devient :

$$\frac{-\hbar^2}{2m} \Delta \Psi_i(r_i) + \left[\frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \int \frac{|\Psi_j(r_j)|^2 e^2}{r_{ij}} d\tau_j \right] \Psi_i(r_i) + U_i(r_i, R_1, R_2, \dots) \Psi_i(r_i) = E_i \Psi_i(r_i) \quad (\text{II. 18})$$

Cette équation, dite de Hartree est une équation intégra-différentielle dont la solution ne peut être trouvée que par des approximations successives.

Le défaut principal de l'équation de Hartree est qu'elle ne tient pas compte du principe de Pauli. Si on fait intervenir le principe de Pauli on aboutit à l'équation de Hartree-Fock.

II.6. Approximation de Hartree-Fock :

Une combinaison convenable des fonctions d'onde des électrons prise à part est décrite par un déterminant de Slater [13] :

$$\Psi_e(x_1, x_2, \dots) = \frac{1}{\sqrt{N_e!}} \begin{vmatrix} \Phi_1(x_1) & \Phi_2(x_1) & \dots & \Phi_{N_e}(x_1) \\ \Phi_1(x_2) & \Phi_2(x_2) & \dots & \dots \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ \Phi_1(x_{N_e}) & \dots & \dots & \Phi_{N_e}(x_{N_e}) \end{vmatrix} \quad (\text{II. 19})$$

Où :

N_e : est le nombre d'électrons.

Et $\Phi_i(x_i)$: est la fonction d'onde mono-électronique qui dépend des coordonnées spatiales et du spin des électrons, nommée la spin-orbitale. Dans cette notation la $i^{ème}$ colonne du déterminant représente le $i^{ème}$ électron décrit par différentes spin-orbitales et la $j^{ème}$ ligne représente la même spin-orbitale décrivant les différents électrons.

En utilisant le déterminant de Slater pour exprimer Ψ_e , nous trouvons l'expression de l'énergie :

$$E = \int \Psi_e^*(x_1, x_2, \dots) \left[-\frac{\hbar^2}{2m} \Delta_i + U_i(r_i, \dots, R_i, \dots) \right] \Psi_e(x_1, x_2, \dots) dx_e + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \int \Psi_e^*(x_1, x_2, \dots) \frac{e^2}{r_{ij}} \Psi_e(x_1, x_2, \dots) dx_e \quad (\text{II. 20})$$

Notons que la première intégrale de cette équation est identique au terme correspondant à l'équation de Hartree, et le deuxième terme contient des intégrales d'échange qui n'existent pas dans l'équation de Hartree.

$$\frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \int \Psi_e^*(x_1, \dots, x_i, \dots, x_j, \dots) \frac{e^2}{r_{ij}} \Psi_e(x_1, \dots, x_i, \dots, x_j, \dots) dx_e = \frac{1}{2N_e!} \sum_{ij} \sum_{kl} (-1)^{k+l} \int \Phi_k^*(x_i) \Phi_l^*(x_j) \frac{e^2}{r_{ij}} \Phi_k(x_j) \Phi_l(x_i) dx_i dx_j \quad (\text{II. 21})$$

Lorsque $(k = l)$ nous retrouvons l'énergie d'interaction électrostatique moyenne de Hartree E_H , et lorsque $(k \neq l)$ nous obtenons l'énergie d'échange E_X .

$$E_H = \frac{1}{2N_e!} \sum_{kl} \int \frac{\Phi_k^*(x_i) \Phi_l^*(x_j) e^2 \Phi_k(x_j) \Phi_l(x_i) dx_i dx_j}{|r_i - r_j|} \quad (\text{II. 22})$$

$$E_X = \frac{1}{2N_e!} \sum_{kl} \int \frac{\Phi_k^*(x_i)\Phi_l^*(x_j)e^2\Phi_k(x_j)\Phi_l(x_i)dx_idx_j}{|r_i - r_j|} \quad (\text{II.23})$$

On voit donc que l'Hamiltonien mono-électronique contient un terme qui décrit l'interaction coulombienne classique entre électrons (terme de Hartree) et un terme purement quantique (terme d'échange) qui résulte de l'application du principe de Pauli. Ce terme, qui est attractif, atténue le caractère répulsif des interactions coulombiennes entre électrons. Il traduit le fait que deux électrons de même spin ne peuvent occuper la même position. Ainsi chaque électron est entouré d'un trou d'échange qui maintient les autres électrons à une certaine distance, ce qui diminue la répulsion coulombienne qui est une fonction décroissante de la distance entre particules ayant une charge de même signe. L'approximation d'Hartree-Fock permet donc d'aborder le problème à N corps comme un problème à un seul corps, dans lequel chaque électron est soumis à un potentiel effectif qui est en partie généré par les autres électrons.

C'est pourquoi il faut résoudre l'Hamiltonien mono électronique de façon auto cohérente à partir d'un ensemble d'états initiaux. Pour cela on procède de la façon suivante :

1. On suppose une distribution spatiale des noyaux, ce qui détermine l'énergie d'interaction entre noyaux ainsi que le potentiel de Hartree en tout point de l'espace.
2. On résout de façon cohérente les équations mono-électroniques (II.10). Pour cela on choisit une base initiale d'orbitales, généralement des orbitales atomiques ou ondes planes. A l'aide de cette base, on calcule les potentiels d'interactions $V_H(r)$ et $V_{XC}(r)$ que l'on introduit dans les équations mono-électroniques. La résolution des équations mono-électroniques est alors possible et fournit un deuxième jeu de fonctions mono-électroniques à partir desquelles

on réévalue les termes $V_H(r)$ et $V_{XC}(r)$. On réitère la procédure jusqu'à ce que l'on obtienne un jeu de fonctions mono-électroniques ainsi que les valeurs propres qui n'évoluent plus (valeurs stationnaires).

3. On calcule alors l'énergie totale du système d'atomes et l'on ajuste la distribution spatiale des noyaux de façon à minimiser cette énergie totale.

Cette méthode, qui est assez lourde, n'est pas pour autant exacte. En effet, l'état fondamental correspond à un minimum global sur un ensemble de fonctions beaucoup plus étendues que celui couvert par un déterminant de Slater. Ainsi, en utilisant la fonction d'essai (II.19), on ne peut espérer obtenir qu'une borne supérieure de l'énergie de l'état fondamental. On montre néanmoins que l'on s'approche graduellement de l'état fondamental en écrivant Ψ comme une somme de déterminants de Slater. Cela rendrait le calcul très lourd du point de vue numérique. C'est pourquoi la méthode de la fonctionnelle de la densité est souvent utilisée car elle simplifie considérablement et de manière étonnante les calculs.

II.7. La théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) :

La théorie de la fonctionnelle de densité (DFT) décrit un système en considérant la densité $\rho(r)$ comme la grandeur de base. Ainsi, le problème à n électrons est étudié dans l'espace de $\rho(r)$ qui est de dimension 3 au lieu de l'espace de $3n$ de la fonction d'onde. Historiquement, les premières idées dans ce sens furent introduites dans les travaux de Thomas [14] et Fermi [15] en 1927. Dans leur modèle, les interactions électroniques sont traitées classiquement et l'énergie cinétique est calculée sur la base d'une densité électronique homogène. Notons cependant que la DFT a réellement été établie avec les théorèmes fondamentaux exacts de Hohenberg et Kohn en 1964 [16] qui relie l'énergie de l'état fondamental et sa densité de façon unique.

II.7.1. Les théorèmes de Hohenberg et Kohn :

Le formalisme de base de la DFT est basé sur le théorème de Hohenberg-Kohn (1964) [14]. Cette approche s'applique pour tout système à plusieurs particules en interaction évoluant dans un potentiel externe. Elle repose sur deux théorèmes :

II.7.1.a. Premier théorème de Hohenberg et Kohn :

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

$$E[\rho(\mathbf{r})] = T[\rho(\mathbf{r})] + V_{ee}[\rho(\mathbf{r})] + V_{\text{ext}}[\rho(\mathbf{r})] \quad (\text{II.24})$$

$$\Rightarrow E[\rho(\mathbf{r})] = F_{HK}[\rho(\mathbf{r})] + \int \rho(\vec{r})V_{\text{ext}}(\mathbf{r})d\mathbf{r} \quad (\text{II.25})$$

Avec $F_{HK} = T_e[\rho(\mathbf{r})] + V_{ee}[\rho(\mathbf{r})]$, qui est la fonctionnelle de Hohenberg-Kohn contenant l'énergie cinétique et l'énergie potentielle dues à l'interaction répulsive électron-électron.

II.7.1.b. Deuxième théorème de Hohenberg et Kohn :

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

fonctionnelle de l'énergie totale de tout système à plusieurs particules possède un minimum qui correspond à l'état fondamental. La densité de particules de l'état fondamental vérifie :

$$E[\rho_0] = \text{Min } E[\rho] \quad (\text{II.26})$$

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

II.7.2. Les équations de Kohn- Sham :

Après la détermination du terme d'échange et de corrélation, il nous reste maintenant de résoudre l'équation de Kohn et Sham :

$$H_{sp} \Phi_j(r) = \varepsilon_i \Phi_j(r) \quad (\text{II.27})$$

Tel que :

$$H_{sp} \left(\frac{-\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 + \frac{e^2}{4\mu\varepsilon_0} \int \frac{p(r')}{|r-r'|} dr' + V_{xc} + V_{ext} \right) \quad (\text{II.28})$$

est l'hamiltonien de kohn et sham pour une seule particule.

$$\left(\frac{-\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 + \frac{e^2}{4\mu\varepsilon_0} \int \frac{p(r')}{|r-r'|} dr' + V_{xc} + V_{ext} \right) \Phi_i(r) = \varepsilon_i \Phi_i(r) \quad (\text{II.29})$$

Les méthodes basées sur la DFT sont classées suivant les représentations qui sont utilisées pour la densité, le potentiel et les orbitales de Kohn et Sham. Plusieurs choix de la représentation sont faits pour minimiser le coût de calcul en termes du temps en maintenant suffisamment la précision. La vitesse du processeur (CPU) joue un rôle dans le calcul successif auto-cohérent (scf), si elle est minimale le temps sera plus important. Dans le cas

inverse, le temps se réduira. Dans ce mémoire on a choisi un type de représentation, celui de FP(L) APW. La résolution de l'équation de Kohn et Sham pour les points de symétrie dans la première zone de Brillouin permet de simplifier les calculs. Donc la résolution se fait d'une manière itérative en utilisant un cycle d'itération auto-cohérent illustré par le schéma de la **Figure (II.1)**.

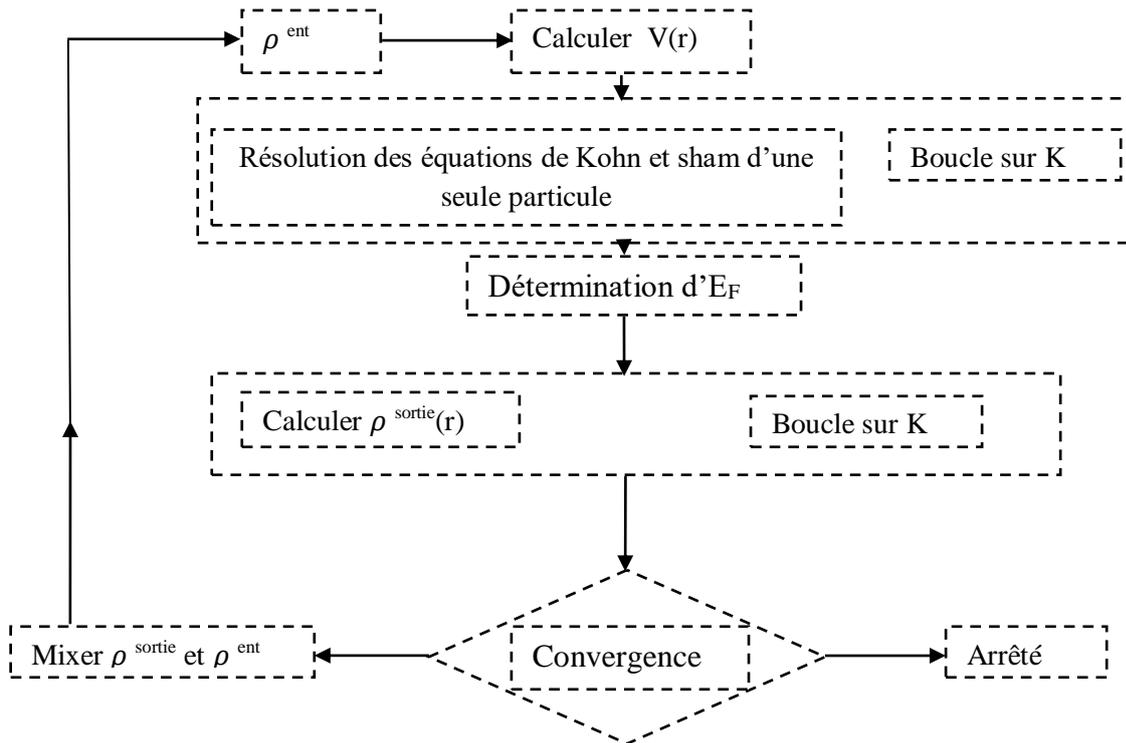


Figure II.1: Le cycle self-consistent dans le calcul de la fonctionnelle de densité.

II.8. La fonctionnelle d'échange-corrélation :

Le fait que la DFT ne donne aucune information sur la forme de la fonctionnelle échange-corrélation, l'approximation introduite pour sa détermination doit être applicable pour 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 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 [17] 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 est due à la charge de l'électron. Elle est reliée à la répulsion des électrons en $\left| \frac{1}{r-r'} \right|$. 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, et doit conduire à un comptage correct du nombre de paires d'électrons. L'approche de Kohn-Sham [18] 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.

Le calcul de l'énergie et du potentiel d'échange-corrélation repose sur un certain nombre d'approximations.

II.8.1. Approximation de la densité locale (LDA) :

La difficulté principale dans le développement du formalisme de Kohn Sham réside dans la construction des fonctionnelles d'échange corrélation. Ils ont utilisé l'approximation locale dite « LDA » [19, 21], cette dernière stipule qu'en première approximation la densité

peut être considérée comme étant localement constante. On peut dès lors définir l'énergie d'échange-corrélation de la manière suivante :

$$E_{xc}[\rho(r)] = \int \rho \varepsilon_{xc}(r) d^3 \quad (\text{II.30})$$

Où $\varepsilon_{xc}(r)$ est la contribution à l'énergie d'échange corrélation par électron dans un gaz homogène. Notons qu'elle est fonction de r d'où la localité contrairement à l'échange non local dans HF. La LDA consiste à considérer $\varepsilon_{xc}[\rho(r)]$ comme une fonctionnelle locale de la densité électronique $\rho(r)$, c'est-à-dire qu'elle dépend de la densité en r :

$$\varepsilon_{xc}[\rho(r)] = \varepsilon_{hom}[\rho(r)] \quad (\text{II.31})$$

La généralisation de la LDA au cas où une polarisation des spins est prise en compte conduit naturellement à la LSDA où S désigne le spin électronique. Introduire le spin consiste à considérer deux population $\rho(\uparrow)$ et $\rho(\downarrow)$ dans la matrice de densité et à formuler le potentiel dépendant du spin (α) pour l'échange et à la corrélation $v_{xc}^\alpha(r)$, avec $\alpha = \uparrow$ ou \downarrow . Le système est décrit par deux fonctions dans un espace à dimensions. ε_{xc} est maintenant fonction des deux spins $\varepsilon_{xc}(\rho^\uparrow(r), \rho^\downarrow(r))$ ainsi définit en l'approximation de la LSDA à l'énergie d'échange - corrélation de la manière suivant :

$$E_{xc}^{LSDA}[\rho^\uparrow, \rho^\downarrow] = \int d^3r \rho(r) \varepsilon_{xc}^{hom}(\rho^\uparrow, \rho^\downarrow) \quad (\text{II.32})$$

Où $\varepsilon_{xc}^{hom}(\rho^\uparrow, \rho^\downarrow)$ est l'énergie d'échange-corrélation par particule d'un gaz d'électrons homogène. L'équation d'onde est réécrite pour les deux canaux de spins :

$$\nabla^2 + v_{eff}^\uparrow(\vec{r}) - \varepsilon_i^\uparrow(\vec{r}) = 0 \quad (\text{II.33})$$

$$\nabla^2 + v_{eff}^\downarrow(\vec{r}) - \varepsilon_i^\downarrow(\vec{r}) = 0 \quad (\text{II.34})$$

Dans les deux équations (II.33) et (II.34) le potentiel effectif ne montre pas une dépendance en spin pour ses composantes de potentiel extérieur et d'interaction électrostatique, mais uniquement pour la contribution d'échange - corrélation :

$$v_{eff}^{\uparrow}(\vec{r}) = v_{ext}(\vec{r}) + \frac{E_{xc}(\uparrow,\downarrow)}{dp^{\uparrow}(\vec{r})} \quad (\text{II.35})$$

$$v_{eff}^{\downarrow}(\vec{r}) = v_{ext}(\vec{r}) + \frac{E_{xc}(\uparrow,\downarrow)}{dp^{\downarrow}(\vec{r})} \quad (\text{II.36})$$

On a vu tout le long de cette section que dans son expression la DFT est exacte mais le potentiel effectif comprend le terme v_{ext} qui est loin d'être connu. Dans ce terme l'échange peut être connu exactement car il découle du principe de Pauli mais la corrélation ne peut être obtenue que par la paramétrisation de résultats de calculs de type Monte-Carlo [22] ou dynamique moléculaire. C'est ce type de paramétrisation pour $\epsilon_{xc} [\rho^{\uparrow}, \rho^{\downarrow}]$ tels que ceux anciens de Dirac [23], et Wigner [24] ou d'autres plus récents, ex. Von Barth et Hedin [25], et Vosko, Wilk et Nusair (VWN) [26]. Ils conduisent tous à des résultats similaires et obtenus avec une précision numérique de ϵ_{xc} tel que le calcul du terme E_{xc}^{LSDA} suffisamment fiable.

Dans la pratique, la méthode LDA se montre plus performante que les calculs Hartree-Fock. On constate cependant qu'en général cette approximation a tendance à raccourcir les longueurs de liaison dans les molécules et, par conséquent, à surestimer les énergies de liaison. De plus, il est très fréquent que les barrières d'activation des réactions chimiques soient largement sous-estimées. Les fréquences de vibration sont par contre généralement en bon accord avec l'expérience (l'écart étant souvent inférieur à 5 %).

Depuis 1985 d'énormes efforts ont contribué à l'amélioration des fonctionnelles d'échange-corrélation. Ces travaux ont débouché sur une deuxième génération de fonctionnelles incluant l'inhomogénéité de la densité électronique : ces fonctionnelles prennent donc en compte la densité électronique ainsi que son gradient.

II.8.2. Approximation du gradient généralisé (GGA) :

Dans plusieurs cas, la LDA a donné des résultats fiables, mais dans d'autres, elle a été moins exacte avec les résultats expérimentaux. La plupart des corrections qui ont été introduites à la LDA reposent sur l'idée de tenir en compte les variations locales de la densité.

Pour cette raison le gradient de la densité électronique a été introduit conduisant à l'approximation du gradient généralisé GGA (Généralise Gradient Approximations), dans laquelle l'énergie d'échange et de corrélation est en fonction de la densité électronique et de son gradient :

$$E_{XC}^{GGA}[\rho(\vec{r})] = \int \rho(\vec{r}) \varepsilon_{xc}[\rho(\vec{r}), |\nabla\rho(\vec{r})|] d^3\vec{r} \quad (\text{II.37})$$

Où $\varepsilon_{xc}[\rho(\vec{r}), |\nabla\rho(\vec{r})|]$ représente l'énergie d'échange-corrélation par électron dans un système d'électrons en interaction mutuelle de densité non uniforme.

L'utilisation des fonctionnelles de type GGA permet d'accroître de façon significative la précision des calculs en comparaison avec la description fournie par la LDA en particulier pour l'énergie de liaison des molécules. Ce qui est à l'origine de l'utilisation massive de la DFT par les chimistes dans les années 90.

II.9. Succès et limite de la DFT :

La DFT permet souvent d'obtenir, à plus faible coût, des résultats d'une précision proche de celle obtenue des calculs post Hartree-Fock. De plus elle peut être utilisée pour étudier des systèmes relativement gros, contenant jusqu'à plusieurs centaines d'électrons, que les calculs post Hartree-Fock ne peuvent pas traiter. Ceci explique que la DFT soit aujourd'hui très utilisée pour étudier les propriétés des systèmes moléculaires ou même biologiques, parfois en combinaison avec des méthodes classiques. Les nombreux travaux

effectués ses dernières années montrent que les calculs DFT donnent de bon résultats sur des systèmes très divers (métalliques, ioniques, organométallique, etc.).

Toutefois, ces méthodes souffrent encore de plusieurs défauts. Par ailleurs on ne comprend pas toujours les bons ou les mauvais résultats de la DFT sur certains systèmes, et il n'existe aucun véritable critère pour choisir une fonctionnelle plutôt qu'une autre. Il est en outre difficile de trouver des critères permettant d'améliorer une fonctionnelle donnée, ce qui rend parfois l'utilisation de la DFT délicate.

En conclusion de cette partie, on peut dire que la DFT est un outil très efficace pour l'étude des systèmes d'électrons en interaction. En effet, elle ramène le problème à N corps en interaction à celui de N corps indépendants qui se déplacent dans un potentiel effectif.

L'introduction de ce système de particules indépendantes a permis de prendre en compte la plus grande partie de l'énergie cinétique. La partie négligée de cette énergie résulte du fait que la fonction d'onde totale du système n'est pas égale au déterminant de Slater (autrement la théorie Hartree-Fock serait exacte). L'effort qui doit être fait pour avoir la bonne description de l'énergie cinétique est qu'au lieu de résoudre une seule équation pour la densité, on doit en résoudre N équations.

Références bibliographiques:

- [1] P.A.M. Dirac, Proc. Roy. Soc (London) 123, (1929) 714.
- [2] E. Schrödinger, Ann. Phys., 79, 489, (1926) ; E. Schrödinger, Ann. Phys., 79, (1926) 361.
- [3] D.R. Hartree. The wave mechanics of an atom with non-coulombic central field: parts i, ii, iii. Proc. Cambridge Phil. Soc., 24 :89, 111, 426, 1928.
- [4] V. Fock, Z. Phys. 61, 126(1930) ; 62, 795 (1930).
- [5] P-Yves Prodhomme, Thèse de Doctorat “ Étude ab initio des alignements de bandes dans Les empilements métal-oxyde-semiconducteur” l’Institut National des Sciences Appliquées de Rennes, (2008).
- [6] F. Fischer, M. Keller, T. Gerhard, T. Behr, T. Litz, H. J. Lugauer, M. Keim, G. Reuscher, T. Baron, A. Waag and G. Landwehr //J. App. Phys. Lett. 84: 1650, 1998.
- [7] L.H. Thomas. The calculation of atomic fields. Proc. Cambridge Phil. Roy. Soc., 23:542, 1927.
- [8] K. Wilmers, T. Wethkamp, N. Esser, C. Cobet, W. Richter, V. Wagner, A. Waag, H. Lugauer, F. Fischer, T. Gerhard, M. Keim, and M. Cardona, Phys. Status Solidi B215: 5, 1999.
- [9] E. Fermi. Un methodo statistico per la determinazione di alcune priorieta dell atome. Rend. Accad. Naz. Lincei, 6 :602, 1927.
- [10] P.A.M. Dirac. Note on exchange phenomena in the thomas-fermi atom. Proc. Cambridge Phil. Roy. Soc., 26:376, 1929.
- [11] P. Hohenberg and W. Kohn. Inhomogeneous electron gas. Phys. Rev., 136(3B):B864–B871, Nov 1964. doi: 10.1103/PhysRev.136.B864.
- [12] L. Hedin and B. Lundqvist, J. Phys. C 4, 2064 (1971).
- [13] Labgaa Noudjoud, Thèse de Doctorat, Propriétés structurales, élastiques et optiques des semiconducteurs à grand gap : les alliages $Zn_xCd_{1-x}Se$ et $ZnTe_xSe_{1-x}$ et le β -SiC, UFAS Algérie, (2011).
- [14] P. Hohenberg and W. Kohn, Phys. Rev. B 136, 864 (1964).
- [15] J. P. Perdew and Y. Wang, phys Rev. B. 45. 13244 (1992).
- [16] J. P. Perdew, S. Burke and M. Ernzerhof, Phys. Rev. Lett. 77, 3865 (1996).
- [17] E. Wigner, Phys. Rev. 46, 1001 (1934).
- [18] W. Kohn L.J. Sham, Phys. Rev. 140, A1133 (1965).
- [19] J. C. Slater, Phys. Rev. 81, 385 (1951).
- [20] J. Callaway and N. H. March, Solid State Physics 38, 135 (1984).

- [21] R. M. Dreizler and J. da Provincia, *Density Functional Methods in Physics* (Plenum, New York) (1985).
- [22] D. Ceperley and B. J. Alder, *Phys. Rev. Lett.* 45, 4264 (1980).
- [23] P. A. M. Dirac, *Proc. Cambridge Philos. Soc.* 26, 376 (1927).
- [24] E. Wigner, *Phys. Rev.* 46, 1002 (1934).
- [25] U. V. Barth, L. Hedin, *J. Phys. C* 5, 1629 (1972). L. Hedin, B. I. Lundqvist, *J. Phys. C* 4, 2064 (1971).
- [26] S. H. Vosko, L. Wilk, and M. Nusair, *Can. J. Phys.* 58, 1200 (1980); S. H. Vosko.

CHAPITRE III :
LA METHODE DES
ONDES PLANES
AUGMENTEES
LINEARISEES

III.1. Introduction :

Il existe plusieurs méthodes théoriques de calcul des propriétés physiques des matériaux, classées en trois groupes selon qu'ils nécessitent des résultats expérimentaux ou des données fondamentales :

- Les méthodes empiriques pour lesquelles les calculs nécessitent des résultats expérimentaux.
- Les méthodes semi-empiriques pour lesquelles les calculs nécessitent à la fois des résultats expérimentaux et des données fondamentales.
- Les méthodes ab-initio pour lesquelles les calculs nécessitent seulement des données fondamentales.

Les chercheurs dans les dernières années, ont développés des méthodes basées sur des concepts théoriques appelées les méthodes de premier principe qui peut résoudre l'équation de Schrödinger, et qui sont basées sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT).

Pour estimer les propriétés physiques d'un matériau, plusieurs méthodes de calcul qui s'améliorent de plus en plus, ont été mises au service des chercheurs. Parmi les quelles, sont utilisées pour le potentiel, la densité de charge et la base d'ondes sur laquelle sont développées les fonctions d'onde. La méthode des ondes planes augmentées linéarisées (FP-LAPW) est l'une des méthodes les plus précises. Elle a été développée par Andersen, est fondamentalement une amélioration de la méthode dite des ondes planes augmentées (APW) élaborée par Slater.

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

En 1937, J.C. Slater [1] a développé une nouvelle méthode - la méthode des ondes planes augmentées (APW) - dans laquelle il a introduit l'approximation muffin-tin pour décrire le potentiel cristallin. Dans cette approximation, la maille unité est divisée en deux régions. La première est la région près des noyaux atomiques, où le potentiel et la fonction d'onde sont similaires à ceux d'un atome isolé, c'est-à-dire qu'ils varient fortement. Dans cette région, notée (S), constituée de sphères atomiques de rayon r_s , le potentiel est de symétrie sphérique et les fonctions d'onde sont des fonctions radiales, solutions de l'équation radiale de Schrödinger. La deuxième région est la région interstitielle, notée (I), où le potentiel est considéré constant et les fonctions d'onde utilisées sont des ondes planes :

$$\varphi(\vec{r}) = \begin{cases} \sum_{lm} A_{lm} U_l(r) Y_{lm}(\vec{r}) & r \in (S) \\ \frac{1}{\Omega} \sum_G C_G \exp(i(\vec{K} + \vec{G}) \cdot \vec{r}) & r \in (I) \end{cases} \quad (\text{III.1})$$

Où C_G et A_{lm} sont les coefficients du développement, Ω est le volume de la maille unitaire et E_l est la solution radiale de l'équation de Schrödinger :

$$\left(\frac{\partial}{\partial r^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} + V(r) + E_l - rU_l(r) \right) = 0 \quad (\text{III.2})$$

Où E_l est un paramètre et V est la composante sphérique du potentiel dans la sphère. Les fonctions radiales définies par l'équation (III.2) sont automatiquement orthogonales à n'importe quel état du même hamiltonien qui s'annule aux limites de la sphère. L'approximation muffin-tin donne de très bons résultats pour les matériaux compacts (hcp et cfc). Cependant, pour assurer la continuité aux limites des sphères dans la méthode APW, les coefficients A_{lm} ont été définis en fonction des coefficients C_G des ondes planes ; après quelques calculs algébriques, on obtient :

$$A_{lm} = \frac{4\pi i^l}{\Omega^2 u_l} \sum_G C_G (K + \bar{G}) \cdot R Y_{lm}^*(K + G) \quad (\text{III.3})$$

Où R est le rayon de la sphère, l'origine étant prise au centre de la sphère.

Les coefficients A_{lm} sont alors déterminés par les coefficients des ondes planes C_G et les paramètres de l'énergie E_l . Ces paramètres sont variationnels dans la méthode APW. Les fonctions individuelles qui sont représentées par l'indice G et qui consistent en des ondes planes dans la région interstitielle et en des fonctions radiales dans les sphères sont appelées ondes planes augmentées (APWs).

-La méthode APW ainsi construite présente quelques difficultés :

Si E_l est pris comme un paramètre fixe au lieu d'être variationnel, la méthode APW se résumera simplement à utiliser les fonctions APW comme base. Ceci implique la résolution de l'équation séculaire $(H - \epsilon S)=0$. Mais les fonctions APW ne sont pas orthogonales et ceci entraîne un terme de recouvrement non trivial S . De plus, les fonctions APW ne sont solutions de l'équation de Schrödinger à l'intérieur des sphères qu'à l'énergie E_l . Ceci entraîne un manque de liberté variationnelle qui implique l'impossibilité d'obtenir des énergies à un point fixe k à partir d'une seule diagonalisation ; $E_l(r)$ apparaît dans le dénominateur du coefficient A_{lm} . Cependant, il y a des valeurs du paramètre de l'énergie E_l pour lesquelles $E_l(r)$ s'annule à la limite de la sphère, causant ainsi un découlement des ondes planes et des fonctions radiales. C'est ce qu'on appelle le problème de l'asymptote. Les calculs deviennent plus compliqués quand les bandes apparaissent près de l'asymptote.

Ainsi, et afin de surmonter ces problèmes, plusieurs modifications ont été apportées à la méthode APW, notamment celles proposées par D.D. Koelling et G.O. Arbman [2] et par O.K. Andersen [3]. L'alternative de ce dernier était de représenter la fonction d'onde à

l'intérieur des sphères par une combinaison linéaire des fonctions radiales et de leurs dérivées, donnant ainsi naissance à la méthode LAPW.

III.3. Ondes planes augmentées linéairement (LAPW) :

La méthode des ondes planes linéairement augmentées (LAPW) est une modification fondamentale de la méthode des ondes planes augmentées (APW) de Slater par l'introduction de bases qui sont spécialement adaptées au problème. Cette adaptation est réalisée en divisant la maille unitaire **Figure (III.1)** en sphères atomiques non chevauchées centrées sur les sites atomiques. Pour la construction des fonctions de base, l'approximation muffin-tin **Figure (III.2)** est utilisée : le potentiel est supposé avoir une symétrie sphérique à l'intérieur des sphères (région (I)) et constant à l'extérieur (région (II)).

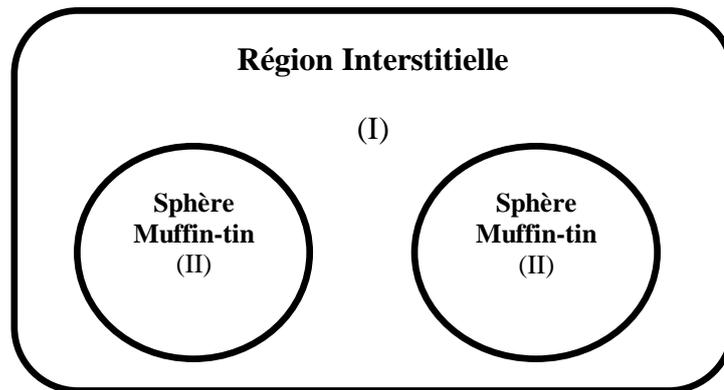


Figure III.1 : Schéma de la partition de la maille unitaire en des sphères atomiques (région (I)) et une région interstitielle (région (II)).

III.3.1. Les fonctions de base :

Dans les sphères atomiques, les solutions pour un potentiel ayant une symétrie sphérique sont des fonctions de base atomiques qui consistent en des combinaisons linéaires des fonctions radiales et de leurs dérivées multipliées par les harmoniques sphériques :

$$\varphi(r) = \sum_{lm} [A_{lm} U_l(r, E_l) + B_{lm} U_l(r, E_l)] Y_{lm}(r) \quad \text{(III.4)}$$

Où $U_l(r, E_l)$ est la solution régulière de l'équation radiale de Schrödinger pour l'énergie E_l choisie près du centre de la bande correspondante avec l comme caractère et $U_l'(r, E_l)$ est la dérivée d' E_l par rapport à l'énergie, prise à la même énergie E_l ; les coefficients B_{lm} sont les coefficients de la dérivée, similaires aux A_{lm} . Les fonctions radiales sont égalées aux valeurs des dérivées des ondes planes aux limites de la sphère. Les ondes planes augmentées de cette façon sont les fonctions de base de la méthode LAPW.

Dans la région interstitielle, un développement en ondes planes est utilisé :

$$\varphi(r) = \frac{1}{\sqrt{\Omega}} \sum_G G_G e^{i(G+K)r} \quad \text{(III.5)}$$

Où k est le vecteur d'onde, G est le vecteur du réseau réciproque dans la première zone de Brillouin et Ω est le volume de la maille unitaire. Les solutions des équations de Kohn–Sham sont développées sur ces bases de la manière suivante :

$$\Psi_i = \sum_n C_n \varphi_n(r) \quad \text{(III.6)}$$

III.3.2. Les propriétés des fonctions de base :

Des simplifications sont entraînées par les combinaisons linéaires des fonctions U_l et U_l' à l'intérieur des sphères, les ondes planes linéairement augmentées ont plus de liberté variationnelle que dans la méthode APW car si E_l diffère légèrement de l'énergie de bande \mathcal{E} une combinaison linéaire peut reproduire la fonction radiale de la méthode APW construite à l'énergie de bande :

$$U_l(\mathcal{E}, r) = U_l(E_l, r) + (\mathcal{E} - E_l) U_l'(E_l, r) + O((\mathcal{E} - E_l)^2) \quad \text{(III.7)}$$

La méthode APW reproduit correctement les fonctions d'onde. Le passage vers la méthode LAPW introduit des erreurs de l'ordre de $(\mathcal{E} - E_l)^2$ sur la fonction d'onde et des

erreurs de l'ordre de $(\mathcal{E} - E_l)^4$ sur l'énergie de bande. Les ondes planes linéairement augmentées (LAPW) forment une « bonne » base et toutes les bandes de valence peuvent être traitées dans une seule fenêtre d'énergie.

III.3.3. Le rôle de la linéarisation :

Avant de détailler la méthode LAPW, il est important de parler du rôle de la linéarisation des énergies E_l . La méthode LAPW dérive de la méthode APW et s'y réduit lorsque E_l est égale à l'énergie de bande \mathcal{E} . Rappelons que les erreurs sur la fonction d'onde sont de l'ordre de $(\mathcal{E} - E_l)^2$ et celles sur les énergies de bande sont de l'ordre de $(\mathcal{E} - E_l)^4$. Donc, il semble nécessaire de poser E_l simplement près des centres des bandes d'intérêt pour assurer des résultats raisonnables et d'utiliser l'ordre connu des erreurs pour optimiser le choix de E_l . Alternativement, on peut envisager de calculer l'énergie totale pour plusieurs choix raisonnables d' E_l et de sélectionner celui qui donne l'énergie la plus basse. Bien que ces stratégies marchent bien dans plusieurs cas, elles ont échoué dans plusieurs autres et la raison de ces échecs est liée à la présence des états de cœur étendus, appelés états de semi-cœur, dans plusieurs éléments, particulièrement les métaux alcalins, les terres rares, les premiers métaux de transition et les actinides.

Les fonctions augmentées sont orthogonales à n'importe quel état de cœur qui est strictement confiné dans les sphères. Or, ce choix n'est jamais satisfait exactement sauf dans le cas où il n'y a pas d'états de cœur avec le même l . Comme résultat, il y aura une partie des états de cœur étendus contenus dans les fonctions d'onde de valence. Les effets de cette orthogonalité inexacte aux états de cœur étendus varient selon le choix d' E_l . Un problème très fréquent rencontré dans cette méthode est le cas où il y a un recouvrement entre les états de la base LAPW et les états du cœur. Ceci introduit de faux états de cœur dans le spectre

d'énergie, connus sous le nom de bandes fantômes (ghost bands). Ces dernières sont faciles à identifier ; elles ont une très petite dispersion, sont hautement localisées dans les sphères, se produisent au-dessus de la valeur propre de l'état de cœur, apparaissent souvent dans la partie valence du spectre (car les fonctions radiales avec E_l ne sont pas adaptées à représenter la fonction d'onde de semi-cœur) et elles ont le caractère l de l'état du cœur. Néanmoins, elles empêchent les calculs d'aboutir sans une modification d' E_l .

La solution idéale pour les éliminer est d'utiliser un développement d'orbitales locales qui permet un traitement précis des états de cœur et des états de valence dans une seule fenêtre d'énergie, en ajoutant plus de liberté variationnelle pour un l donné.

III.3.4. Solution de l'équation de Poisson :

Le potentiel utilisé dans les équations de Kohn-Sham consiste en un terme d'échange et de corrélation et un terme de Coulomb $V_c(r)$, qui est la somme du potentiel de Hartree $V_H(r)$, et du potentiel nucléaire $V_c(r)$ déterminé par l'équation de Poisson à partir de la densité de charge (électronique et nucléaire) :

$$\nabla^2 V_c(r) = 4\pi \rho(r) \quad (\text{III.8})$$

Avec $e^2 = 1$ (système des unités atomiques).

Avec les conditions aux limites, l'intégration de l'équation (III.8) peut être effectuée efficacement dans une petite région. Cependant, en général, la solution dans l'espace réel n'est pas évidente. En d'autres mots, l'équation de Poisson est diagonale dans l'espace réciproque, donnant la solution triviale :

$$V_c(r) = \frac{4\pi \rho(r)}{G^2} \quad (\text{III.9})$$

Dans la méthode LAPW, $\rho(r)$ contient la densité électronique du cœur qui varie rapidement, alors que le développement de Fourier de $\rho(r)$ ne converge pas. Ainsi, le comportement à courte portée de la densité électronique dans le cœur atomique complique la formulation dans le réseau réciproque, tandis que le caractère à longue portée du potentiel de Coulomb complique l'approche dans l'espace réel. D.R. Hamann [4] et M. Weinert [5] ont développé une méthode hybride. La technique est basée sur trois observations :

- La densité de charge interstitielle est lisse et la partie qui varie rapidement est confinée dans les sphères.
- le potentiel de Coulomb à l'extérieur d'une sphère dépend seulement de la charge à l'extérieur de la sphère et des multi pôles de la charge à l'intérieur de la sphère.
- les ondes planes représentent une description complète de la densité de charge interstitielle puisque la transformée de Fourier de n'importe quelle fonction qui est confinée dans les sphères peut être ajoutée sans que la charge interstitielle change. La procédure est connue comme la méthode de la pseudo-charge : on calcule les multi pôles du développement en ondes planes de la densité de charge interstitielle dans chaque sphère :

$$q_{lm} = \sum_{\nu} C_{\nu,m} \int_0^{R_{\alpha}} r^{l+2} \rho_{\nu}(r) \cdot \delta_{l,l_{\nu}} dr \quad \text{(III.10)}$$

Où r est la coordonnée radiale $|r - R_{\alpha}|$, R_{α} est la position de la sphère en question et R_{α} est le rayon de la sphère. Les multi pôles de l'onde plane q^{pw} sont calculés par un développement de la fonction de Bessel :

$$e^{iG \cdot r} = 4\pi e^{iG \cdot r_{\alpha}} \sum_{lm} i^l J_l(|G||r - r_{\alpha}|) Y_{lm}^*(G) Y_{lm}(r - r_{\alpha}) \quad \text{(III.11)}$$

L'intégrale exigée est :

$$\int_0^R r^{1+2} J_l(Gr) dr = \begin{cases} \frac{R^{l+3} J_l(GR)}{GR} & G \neq 0 \\ \frac{R^3}{3} \delta_{l,0} & G = 0 \end{cases} \quad (\text{III.12})$$

On construit ensuite une pseudo-charge égale à la charge originelle dans la région interstitielle, mais qui a les mêmes multi pôles qu'à l'intérieur de chaque sphère. La construction de la pseudo-charge se fait en ajoutant des fonctions lisses qui s'annulent à l'extérieur de la sphère et qui ont des multi pôles égaux à la différence entre les multi pôles de la charge sphérique et ceux des ondes planes originelles. Pour des raisons de simplification, ces fonctions sont choisies ayant une forme polynomiale :

$$\rho_\alpha(r) = \sum_{lm} \frac{1}{R_\alpha^{l+3}} \left(\frac{r}{R_\alpha}\right)^l \left(1 - \frac{r^2}{R_\alpha^2}\right)^N Y_{lm}(r) \quad (\text{III.13})$$

r étant la position par rapport au centre de la sphère. Cette forme a $N-1$ dérivées continues et une transformée de Fourier analytique. Les moments multipolaires \tilde{q}_{lm} sont :

$$\tilde{q}_{lm} = Q_{lm} \frac{r^{(l+3/2)r(N+1)}}{2r^{(l+N+\frac{5}{2})}} \quad (\text{III.14})$$

$$= Q_{lm} \frac{2^N N!(2l+1)!!}{(2l+2N+3)!!} \quad (\text{III.15})$$

Après ajout de la transformée de Fourier de l'équation (III.13) aux coefficients interstitiels des ondes planes, le potentiel de Coulomb V_{pw} est obtenu directement en utilisant les équations (III.16) et (III.17). On synthétise ensuite V_{pw} aux limites de la sphère en un développement d'harmoniques du réseau, dans le but d'intégrer l'équation de Poisson dans l'espace réel, et cela en utilisant l'équation (III.13). Ceci est fait avec simplicité car les K_v sont orthonormaux :

$$V_{pw}(r) = \sum_{ml} V_{lm}^{pw}(r) Y_{lm}(\tilde{r}) \quad (\text{III.16})$$

$$= \sum_{\nu} V_{\nu}^{pw}(r) K_{\nu}(\tilde{r}) \quad (\text{III.17})$$

$$V_{\nu}^{pw}(r) = \sum_m C_{\nu,m} V_{lm}^{pw}(r) \quad (\text{III.18})$$

Où l correspond à K_{ν} .

En utilisant une approche de la fonction de Green dans l'espace réel, le potentiel dans la sphère est calculé et est donné par :

$$V_{\nu}(r) = V_{lm}^{pw}(R) \left[\frac{r}{R} \right]^l + \frac{4\pi}{2l+1} \left(\frac{1}{r^{l+1}} \int_0^r dr' r'^{l+2} \rho_{\nu}(r') + r^l \int_r^R dr' r'^{1-l} + \rho_{\nu}(r') \right) \times$$

$$\frac{4\pi r^l}{(2l+1)R^{2l+1}} \int_0^R dr' r'^{l+2} \rho_{\nu}(r') \quad (\text{III.19})$$

Où R dénote le rayon de la sphère, $\rho_{\nu}(r')$ est la partie radiale du développement en harmoniques du réseau de la densité de charge. Pour $l=0$, la charge du noyau est incluse dans ρ_0 . Ceci, entraînera un ajout de la contribution du noyau au potentiel du Coulomb.

III.3.5 Le potentiel d'échange et de corrélation :

Dans l'approximation de la densité locale (LDA), le potentiel d'échange et de corrélation est linéaire, contrairement au potentiel coulombien. Il doit donc être calculé dans l'espace réel où il est, heureusement, diagonal. La procédure est illustrée par le diagramme de la **Figure (III.3)**. La représentation de la charge interstitielle dans l'espace réel est obtenue directement à partir de la transformation de Fourier [6,7]. L.F. Mattheiss and D.R. Hamann [8] ont utilisé la formule de Wigner [9] pour obtenir le potentiel interstitiel d'échange et de corrélation suivant :

$$V_{xc} = -\rho^{1/3} \left[0.984 + \frac{0.94356 + 8.8963\rho^{1/3}}{\left(1 + 12.57\rho^{1/3}\right)^2} \right] \quad (\text{III.20})$$

À l'intérieur des sphères. La même procédure est appliquée avec des valeurs différentes de ρ et un potentiel à symétrie sphérique.

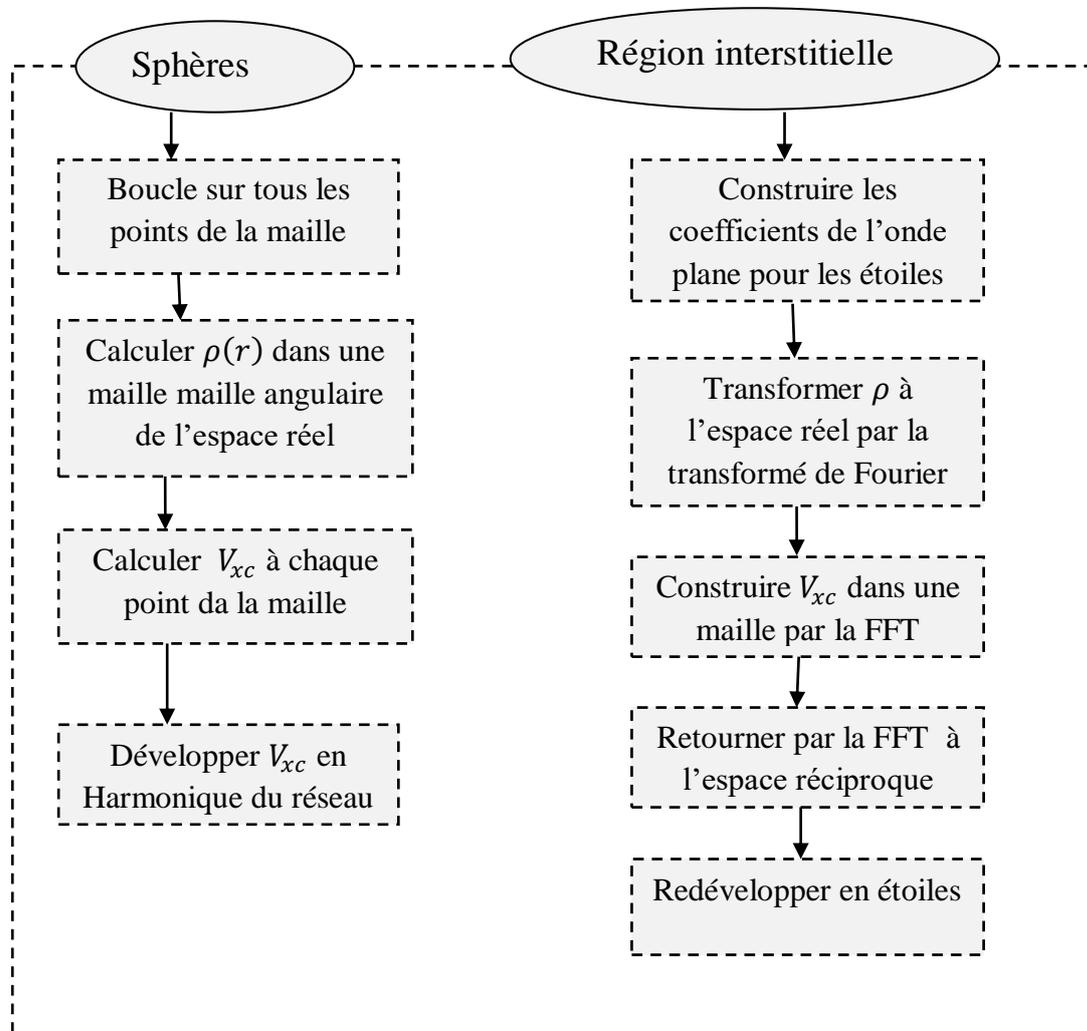


Figure III.2: Diagramme de calcul du potentiel d'échange et de corrélation.

III.4. 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 [10]. 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 [11, 12] et les métaux de transition [13, 14]. C'est le problème fondamental de l'état de semi-cœur qui est intermédiaire entre l'état de valence et celui de cœur. Pour pouvoir remédier cette situation on a recours soit à l'usage des fenêtres d'énergies multiples, soit à l'utilisation d'un développement en orbitales locales.

III.4.1. La méthode LAPW+LO :

Le développement de la méthode LAPW en orbitales locales consiste à modifier les orbitales de sa base pour éviter l'utilisation de plusieurs fenêtres, en utilisant une troisième catégorie de fonctions de base. Le principe est de traiter l'ensemble des bandes à partir d'une seule fenêtre d'énergie. Singh [15] a donné ces orbitales, notées « LO » sous forme d'une combinaison linéaire de deux fonctions radiales correspondant à deux énergies différentes et de la dérivée par rapport à l'énergie de l'une des de ces fonctions.

$$\phi(r) = \begin{cases} 0 & r > R_\alpha \\ \left[A_{lm} U_l \left(r \frac{d}{dt} E_l \right) + B_{lm} U_l \left(r \frac{d}{dt} E_l \right) + C_{lm} U_l \left(r \frac{d}{dt} E_l \right) \right] Y_{lm}(r) & r < R_\alpha \end{cases} \quad (\text{III.21})$$

Où les coefficients C_{lm} sont de la même nature que les coefficients A_{lm} et B_{lm} définis précédemment. Une orbitale locale est définie pour une valeur de l et une valeur de m donnés et également pour un atome donné (dans la cellule unitaire, tous les atomes étant considérés et non seulement les atomes inéquivalents). Ces orbitales locales peuvent également être utilisées au-delà du traitement des états de semi-cœur pour améliorer la base vis-à-vis des bandes de conduction. Cette amélioration de la méthode LAPW est à l'origine du succès de la méthode de linéarisation basée sur la méthode LAPW dans la mesure où elle permet d'étendre cette méthode originelle à une catégorie de composés beaucoup plus large.

III.4.2. La méthode APW+lo :

Le problème rencontré dans la méthode APW est la dépendance en énergie de l'ensemble des fonctions de base. Cette dépendance a pu être éliminée dans la méthode LAPW+LO mais au prix d'une base de taille plus importante, et de ce fait les méthodes APW et LAPW+LO acquièrent toutes deux une limitation importante.

Sjösted, Nordström et Singh [16] ont apporté une amélioration en réalisant une base qui combine les avantages de la méthode APW et ceux de la méthode LAPW+LO. Cette méthode est appelée « APW+lo » et correspond à une base indépendante de l'énergie (comme l'était la méthode LAPW+LO) et qui ne requiert qu'une énergie de coupure d'ondes planes très faiblement supérieure à celle qui est nécessaire dans le cadre de la méthode APW. Elle consiste à utiliser une base APW standard mais en considérant $U_l(r)$ pour une énergie E_l fixée de manière à conserver l'avantage apporté par la linéarisation du problème aux valeurs propres. Mais du fait qu'une base d'énergie fixe ne fournit pas une description satisfaisante des fonctions propres, on y ajoute également des orbitales locales qui permettent d'assurer une flexibilité variationnelle au niveau des fonctions de base radiales.

Une base « APW+lo » est définie par l'association des deux types de fonctions d'onde suivantes :

- Des ondes planes APW avec un ensemble d'énergies E_l fixées :

$$\phi(r) = \begin{cases} \frac{1}{\Omega^{1/2}} \sum_G C_G e^{i(G+K)r} & r > R_\alpha \\ \sum_{lm} A_{lm} U_l(r) Y_{lm}(r) & r < R_\alpha \end{cases} \quad (\text{III.22})$$

- Des orbitales locales différentes de celles de la méthode LAPW+LO définies par :

$$\phi(r) = \begin{cases} 0 & r > R_\alpha \\ [A_{lm}U_l(r, E_l) + B_{lm}U_l(r, E_l)]Y_{lm}(r) & r < R_\alpha \end{cases} \quad (\text{III.23})$$

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 [17].

III.4.3. 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) [18] aucune approximation n'est faite pour la forme du potentiel ni de la densité de charge. Ils sont plutôt développés en des harmoniques 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 MT et le développe sous la forme suivante :

$$V(r) = \begin{cases} \sum_K V_K e^{iKr} & r > R_\alpha \\ \sum_{lm} V_{lm}(r) Y_{lm}(r) & r < R_\alpha \end{cases} \quad (\text{III.24})$$

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

$$\rho(r) = \begin{cases} \sum_K \rho_K e^{iKr} & r > R_\alpha \\ \sum_{lm} \rho_{lm}(r) Y_{lm}(r) & r < R_\alpha \end{cases} \quad (\text{III.25})$$

III.5. Le code wien2k :

Dans cette section on va présenter l'architecture et les différents programmes qui s'exécutent lors d'un calcul auto-cohérent effectué avec le code Wien2k. En partant d'une densité initiale définie à partir d'une somme de densités atomiques, Wien2k va donc exécuter une série de programmes pour converger (fonction auto-cohérente). Tout d'abord les différents potentiels vont être générés à partir de la densité électronique (programme lapw0), les fonctions d'onde sont ensuite développées sur la base d'ondes planes augmentées et les valeurs propres sont trouvées par diagonalisation (lapw1). Enfin, le code détermine la densité de charge des électrons de valence et une énergie du niveau de Fermi (lapw2), ainsi que la densité de charge des états de cœur (1core). La succession de ces programmes constitue une itération. Chaque itération se termine par le programme mixer qui va réunir les densités de charge pour les électrons de cœur, du semi-cœur et de valence pour chaque type de spin (dans le cas d'un calcul polarisé en spin, lapw1, lapw2 et 1core sont exécutés indépendamment pour chaque type de spin). **Figure (III.3)**

Les vecteur K^{\rightarrow} qui déterminent la base d'ondes planes dans la région (I) sont choisis dans une sphère de rayon $Kmax$. Le paramètre $Rmin.Kmax$ permet donc de définir la taille de la base. Enfin, il est nécessaire d'échantillonner la première zone de Brillouin avec un nombre de vecteurs de Bloch assez important. Du calcul auto-cohérent, il est possible grâce à Wien2k d'avoir accès à diverses propriétés physiques (forces, moments magnétiques, énergie totale...) ainsi que à des tracés de différents spectres (les densités d'états DOS, la structure de bandes.....).

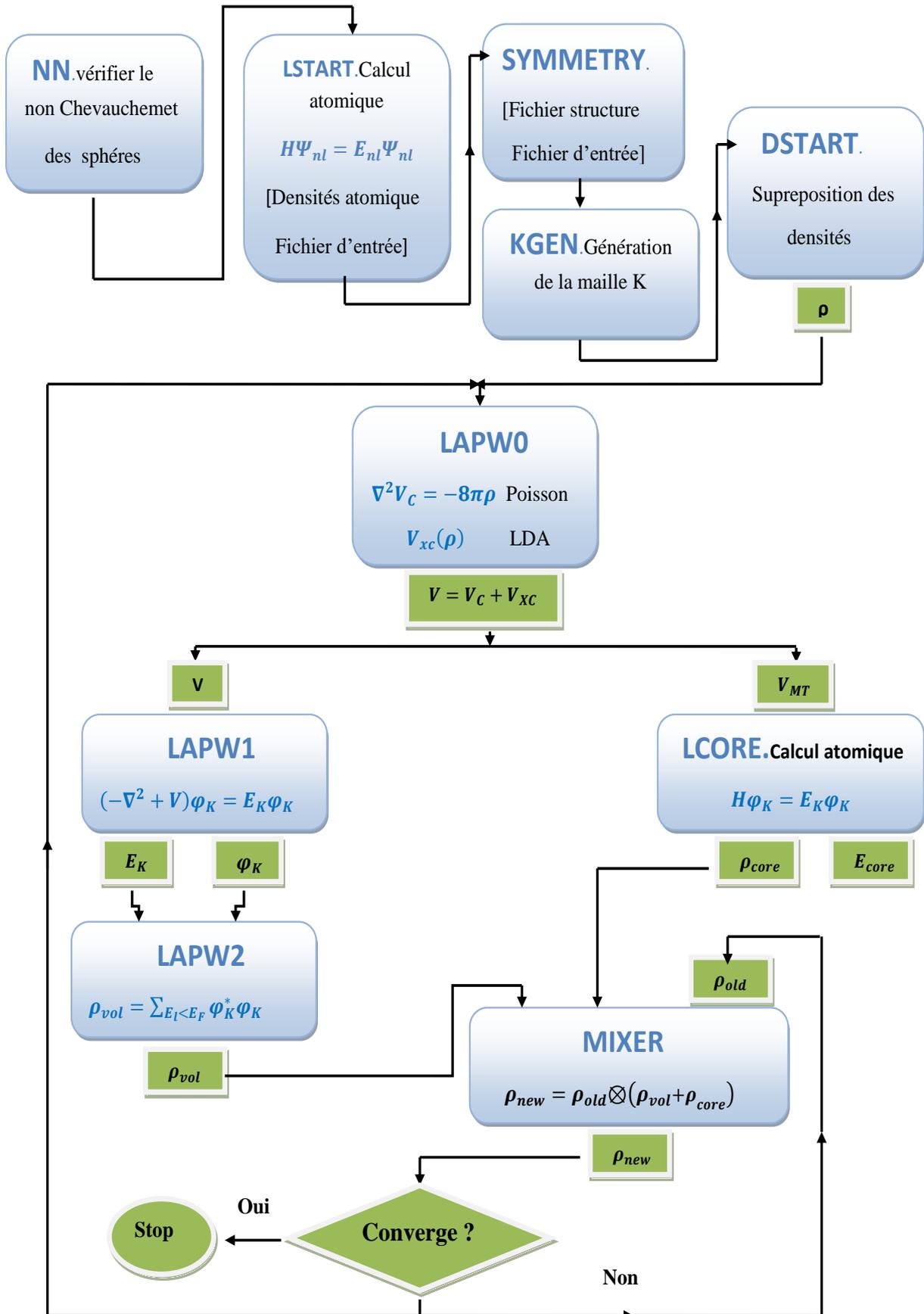


Figure III.3: Organisation des programmes dans Wien2K.

Références bibliographiques :

- [1] P. Hohenberg et W.Kohn.
- [2] W. Kohn et L.J. Sham.
- [3] D.R. Hartree. The wave mechanics of an atom with non-coulombic central field: parts i, ii, iii. Proc. Cambridge Phil. Soc., 24 :89, 111, 426, 1928.
- [4] V. Fock, Z. Phys. 61, 126(1930) ; 62, 795 (1930).
- [5] P-Yves Prodhomme, Thèse de Doctorat “Étude ab initio des alignements de bandes dans les empilements métal-oxyde-semiconducteur” l’Institut National des Sciences Appliquées de Rennes, (2008).
- [6] F. Fischer, M. Keller, T. Gerhard, T. Behr, T. Litz, H. J. Lugauer, M. Keim, G. Reuscher, T. Baron, A. Waag and G. Landwehr //J. App. Phys. Lett. 84: 1650, 1998.
- [7] L.H. Thomas. The calculation of atomic fields. Proc. Cambridge Phil. Roy. Soc., 23:542, 1927.
- [8] K. Wilmers, T. Wethkamp, N. Esser, C. Cobet, W. Richter, V. Wagner, A. Waag, H. Lugauer, F. Fischer, T. Gerhard, M. Keim, and M. Cardona, Phys. Status Solidi B215: 5, 1999.
- [9] E. Fermi. Un methodo statistico per la determinazione di alcune priorieta dell atome.Rend. Accad. Naz. Lincei, 6 :602, 1927.
- [10] T. Takeda and J. Kubler, J. Phys. F 5, 661 (1979).
- [11] D. Singh, Phys. Rev. B 43, 6388 (1991).
- [12] S. Goedecker and K. Maschke, Phys. Rev. B 42, 8858 (1990).
- [13] E.Sjösted, L. Nordström and D. J. Singh, Solid State Commun. 114, 15 (2000).
- [14] G.H.K. Madsen, P. Blaha, K. Schwarz, E. Sjösted and L. Nordström, Phys. Rev. B. 64, 195134(2001).
- [15] D. R Hamann, Phys. Rev. Lett. 212, 662 (1979).
- [16] P.Blaha, K.Schwarz, P.Sorantin, and S.B.Trickey, in Comput. Phys. Commun. 59 (1990) 339.
- [17] D. J. Singh, K Schwarz and P. Blaha, Phys. Rev. B 46, 5849 (1992).
- [18] J.C. Slater, Advances in Quantum Chemistry 1, 35 (1964).

CHAPITRE IV :
RESULTATS ET
DISCUSSIONS

IV. Résultats et discussions

IV.1 Méthodologie et paramètres d'entrée :

Le présent travail a été essentiellement basé sur la méthode FP-(L)APW+lo [1, 2] qui fait partie du concept de la théorie de la fonctionnelle de la densité DFT [3]. Cette méthode est implémentée dans le fameux code WIEN2k [4, 5] qui est considéré parmi les plus précis dans ce domaine de la physique. L'adoption de cette méthode exige un choix judicieux des paramètres d'entrée. En partant à partir du potentiel d'échange-corrélation, nous avons choisi la version révisée de la fonctionnelle GGA-PBE [6-9] dédiée aux solides, il s'agit de GGA-PBEsol [10, 11]. Le choix de cette dernière fonctionnelle était basé principalement sur son succès déjà avéré pour l'étude structurale et élastique des pérovskites. Plusieurs travaux antérieurs ont montré que pour les matériaux des pérovskites, l'adoption de GGA-PBEsol a abouti à des résultats très proches de ceux expérimentaux en comparaison avec GGA-PBE [6-9]. Notons aussi que la précision des résultats est basée essentiellement sur le choix d'autres paramètres d'entrée. Le choix des rayons RMT représente un point de départ pour l'initialisation de nos calculs, il a été basé principalement sur un test de convergence. A cet effet, les valeurs optimales adoptées pour tous les éléments de tous les composés choisis sont regroupés dans le **Tableau IV-1**. Afin d'assurer une précision adéquate de nos résultats, $RK_{\max}=8.5$ a été choisi pour tous les composés pérovskites étudiés afin d'assurer un nombre consistant des ondes planes PWs. Nous rappelons que cette valeur est proche de la limite ($RK_{\max}=9$) pour la méthode FP-(L)APW+lo. D'autres paramètres sont aussi importants, à l'instar de l_{\max} et G_{\max} qui représente respectivement la valeur maximale de l pour les ondes partielles à l'intérieur des sphères atomique et la valeur maximale du module du vecteur G pour la transformée de Fourier de la densité électronique. Le maillage de la première zone de Brillouin Irréductible (IBZ) [12] est très important, ce qui a mené à un choix basé sur un test de convergence. Les valeurs des k-points choisis sont aussi regroupées dans le **Tableau IV-1** pour chaque matériau pérovskite choisi et pour chaque phase magnétique pour CsFeF₃, RbUO₃ et KPao₃. Le critère de convergence constitue le dernier paramètre pour mener à des résultats adoptés pour une convergence d'énergie d'une valeur inférieure de 10^{-5} Ry.

Tableau.IV.1 : les valeurs adoptées des paramètres d'entrée : $R.K_{max}$, Nombre de K-Points, les rayons muffin-tin RMT, pour les différents matériaux choisis et pour les différentes phases magnétiques étudiées «AFM, FM et NM».

Composé	$R.K_{max}$	K-Points		R_{MT}	
RbFeF₃	8.5	FM	1200	Rb	2.1
				Fe	2.0
				F	1.60
RbMnF₃	8.5	FM	1200	Rb	2.0
				Mn	2.1
				F	1.6
RbUO₃	8.5	NM	1500	Rb	2.1
		FM	3000	U	2.25
		AFM	1000	O	1.65
KPaO₃	8.5	NM	1500	K	1.75
		FM	3000	Pa	2.05
		AFM	1000	O	1.65
CsFeF₃	8.5	NM	1500	Cs	2.20
		FM	3000	Fe	1.90
		AFM	1000	F	1.60

IV.2 Propriétés structurales :

Plusieurs méthodes théoriques permettent de déterminer la phase magnétique de l'état fondamental des matériaux solides ainsi que leurs paramètres structuraux correspondants. La plupart d'entre elles sont basées sur la détermination des minimums d'énergies totales des cellules unitaires correspondantes aux différents ordres magnétiques (non-magnétique NM, ferromagnétique FM et antiferromagnétique AFM) car la phase magnétique la plus stable est celle qui a l'énergie totale minimale la plus basse par rapport aux énergies minimales des autres

phases magnétiques. Pour les paramètres structuraux, notamment pour une structure cubique, la détermination des énergie minimales sont aussi basées sur le même principe sauf que la connaissance de leurs valeurs nécessite l'ajustement de la variation de l'énergie en fonction du volume de la maille élémentaire $E=F(V)$, d'une phase magnétique donnée, par l'une des équations d'états EOS. Dans ce travail, on a utilisé la fameuse équation de Murnaghan [13], qui est donnée par l'expression suivante :

$$E(V) = E_0 + \frac{B_0 V}{B'} \left[\frac{\left(\frac{V_0}{V}\right)^{B'}}{B'-1} \right] - \frac{B_0 V_0}{B'-1} \quad \text{IV.1}$$

Nous rappelons que dans ce travail, la littérature scientifique ne dispose d'aucune information sur la phase magnétique la plus stables des composés RbUO_3 , KPaO_3 et CsFeF_3 , et afin de déterminer leurs phases magnétiques les plus stables à l'état fondamental, les énergies totales minimales de la cellule unitaire de plusieurs ordres magnétiques {non magnétique NM, ferromagnétique FM et antiferromagnétique AFM} ont été estimées. Pour la phase antiferromagnétique, nous avons choisi trois configurations différentes : Type-A, Type-C et type-G dont les spins des atomes magnétiques sont orientés selon des différents plans [14]. On note que les variations du volume de la cellule unitaire en fonction de son énergie pour les composés RbUO_3 , KPaO_3 et CsFeF_3 correspondantes à chaque phase magnétique (NM, FM, AFM) ont été opérées autour de leur volume d'équilibre statique V_0 , elles sont représentées dans les figures IV-1 → IV-5. À partir de ces figures, il est clair que la phase magnétique la plus stable de RbUO_3 est AFM (type-G) tandis que celle la plus stable du CsFeF_3 est la phase ferromagnétique. Pour KPaO_3 , les résultats obtenus montrent que les différentes phases ont la même énergie minimale avec un moment magnétique total nul, ce qui indique que ce composé est non-magnétique. Pour ces trois composés, ces phases magnétiques sont les plus stables, car

d'après ce qui précède, leurs l'énergies totales minimales sont les plus basses par rapport aux autres phases magnétiques.

Pour plus de détails sur ces résultats, les valeurs des énergies totales minimales les plus basses de la cellule unitaire des composés RbUO_3 , KPaO_3 et CsFeF_3 de chaque phase magnétique sont illustrées dans le **Tableau IV-2** qui indique que, pour RbUO_3 , la valeur la plus basse est celle de la phase magnétique AFM (type-G) telle qu'elle est déjà déduite très récemment pour KUO_3 par A. Dorbane et al. [14], ce qui confirme les résultats expérimentaux de S. Van den Berghe et al. [15] qui ont constaté qu'à basse température, ces deux composés ont un ordre antiferromagnétique de type-G. Pour CsFeF_3 , l'énergie la plus basse est celle de la phase ferromagnétique tandis que pour KPaO_3 , les différentes phases ont la même valeur de l'énergie minimale avec un moment magnétique nul, ce qui indique son comportement non-magnétique. Ces constatations confirment les conclusions déjà notées à la base des analyses des variations $E=F(V)$.

L'ajustement de l'équation de Murnaghan [13] des variations $E=F(V)$ permet la détermination de plusieurs paramètres structuraux à l'équilibre statique, en particulier, le paramètre de réseau a_0 , le module de compressibilité B_0 et la pression dérivative B' . Les valeurs des paramètres structuraux (a_0 , B_0 , B' et E_0) de la phase magnétique la plus stable (ferromagnétique) pour les composés RbMnF_3 et RbFeF_3 , et celles des différentes phases magnétiques des composés RbUO_3 , KPaO_3 et CsFeF_3 sont regroupées dans le **Tableau IV-2**. D'après les résultats obtenus, on constate pour les composés : RbUO_3 , KPaO_3 , RbMnF_3 et RbFeF_3 , les valeurs obtenues du paramètre de réseau sont proches de la plupart de celles d'expérimentale trouvées précédemment ce qui confirment les performances de la fonctionnelle GGA-PBEsol dans la détermination des paramètres structuraux des pérovskites et confirment également les tests déjà réalisés avec cette fonctionnelle [6-9]. On note également que pour ces

résultats, les valeurs obtenues pour les différentes phases magnétiques sont proches les unes des autres. Pour le composé CsFeF_3 , on note l'absence des résultats expérimentaux de comparaison, et les valeurs trouvées des phases magnétiques AFM et FM sont proches entre elles tandis qu'elles sont loin de celle obtenue pour la phase NM. Pour tous les composés, les valeurs obtenues du paramètre de réseau des phases magnétiques les plus stables sont similaires aux valeurs théoriques trouvées. Ces comparaisons, expérimentales et théoriques, témoignent de la précision de nos résultats des paramètres de maille des différents composés étudiés dans leurs phases magnétiques les plus stables.

Pour le module de compressibilité (B_0) ainsi que sa pression dérivative B' , on note l'absence totale des valeurs expérimentales de comparaison, néanmoins, les valeurs obtenues, notamment celles des phases magnétiques les plus stables sont proches des valeurs théoriques de comparaison trouvées, tandis qu'à notre connaissance, la littérature ne dispose d'aucune valeur de comparaison, théorique ou expérimentale, pour le composé RbUO_3 . Pour le composé KPaO_3 , les valeurs trouvées de B_0 et B' sont loin des valeurs théoriques trouvées, cette différence peut être justifiée par le fait que les deux travaux ont utilisé deux fonctionnelles différentes, et on a déjà justifié la précision de celle de GGA-PBEsol utilisée dans ce travail.

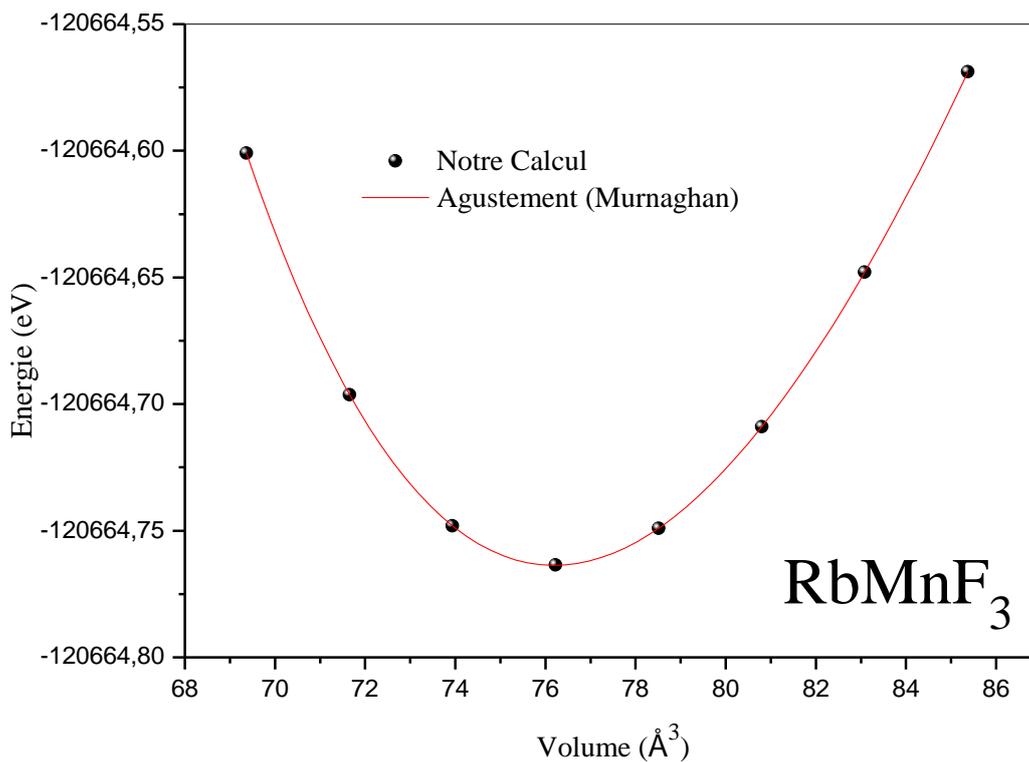


Figure IV.1: Variation de l'énergie totale en fonction du volume du composé RbMnF_3 dans la phase ferromagnétique FM.

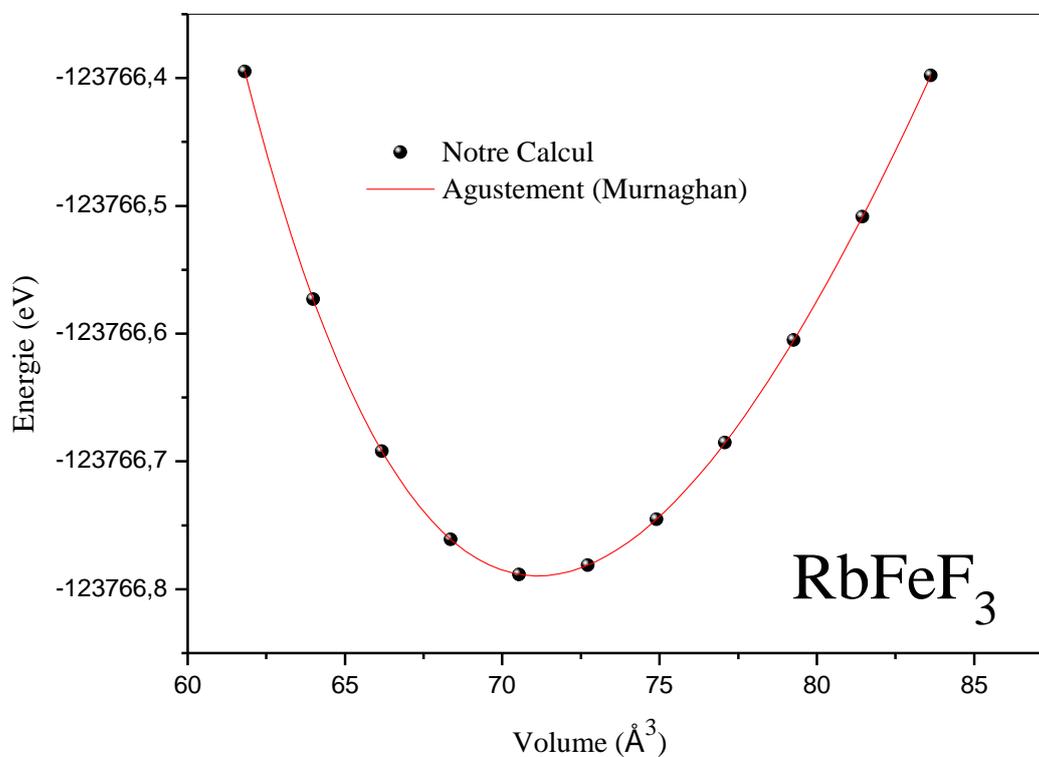


Figure IV.2: Variation de l'énergie totale en fonction du volume du composé RbFeF_3 dans la phase ferromagnétique FM..

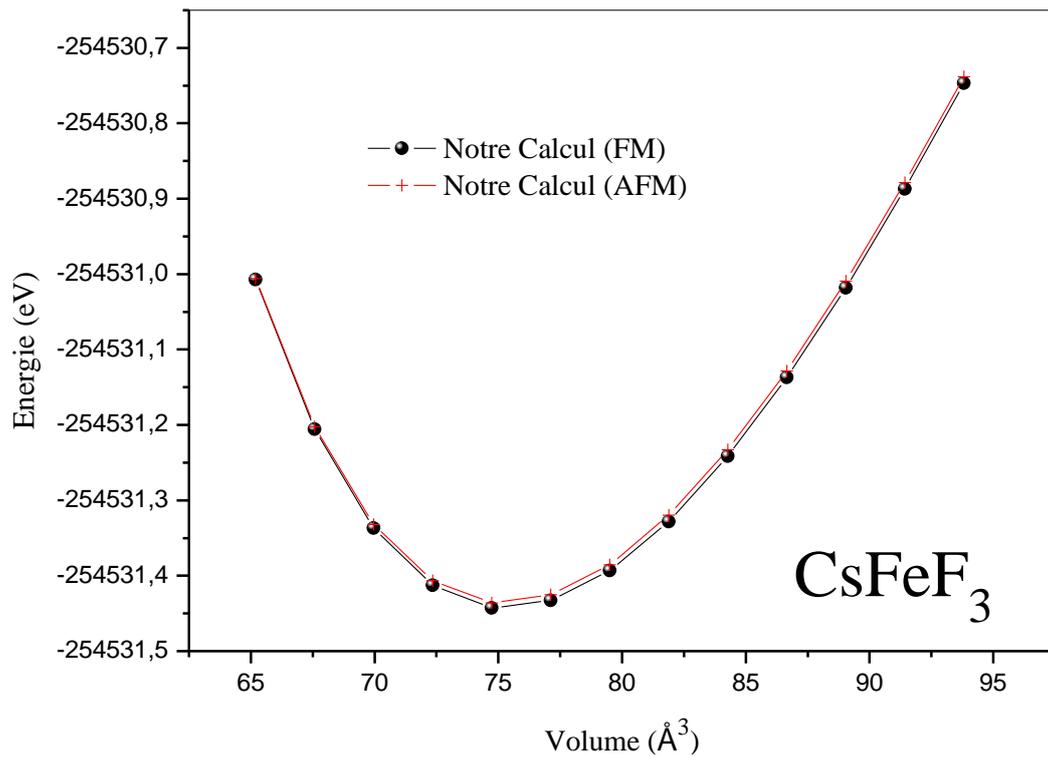


Figure IV.3: Variations de l'énergie totale en fonction du volume du composé CsFeF_3 dans les phases : ferromagnétique FM et antiferromagnétique AFM.

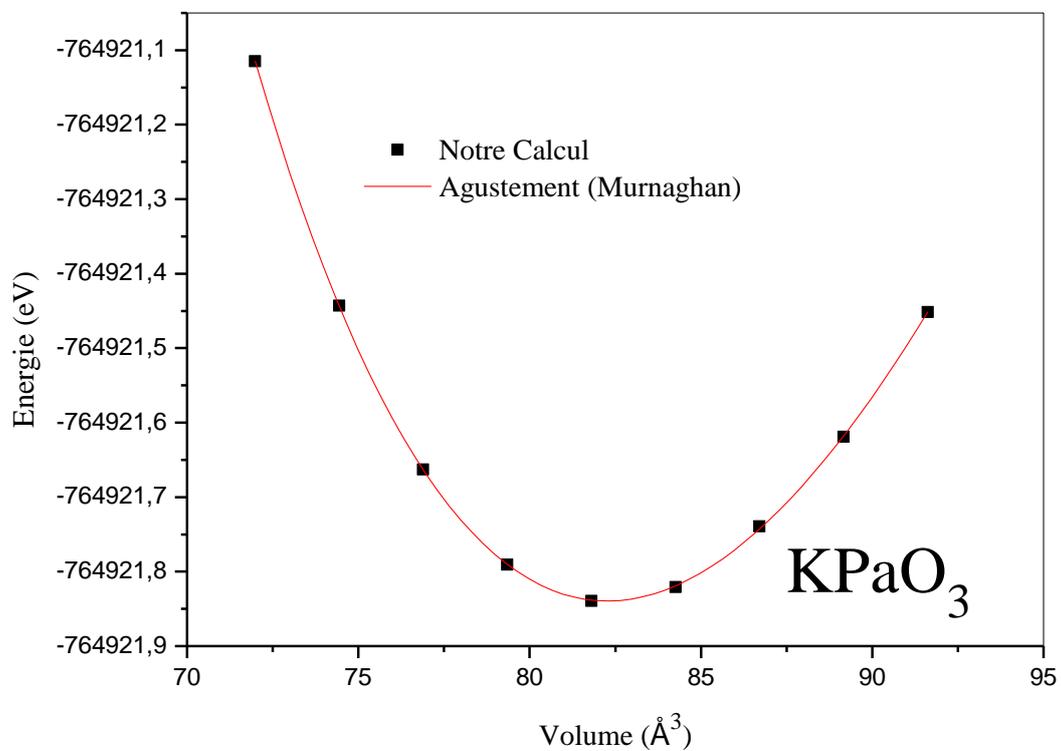


Figure IV.4: Variation de l'énergie totale en fonction du volume du composé KPaO_3 .

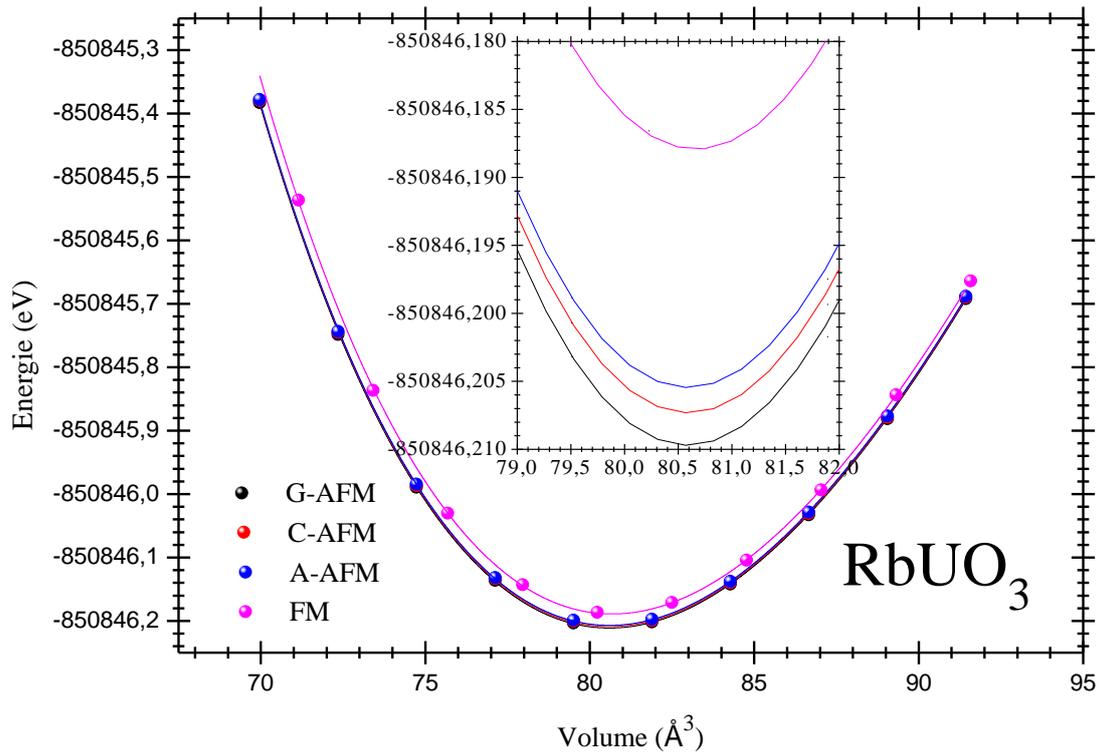


Figure IV.5: Variations de l'énergie totale en fonction du volume du composé RbUO_3 dans les phases : ferromagnétique FM et antiferromagnétique AFM.

Tableau IV.2 : Les valeurs obtenues du paramètre de maille (a_0) (Å), le module de compressibilité B_0 (GPa), sa pression dérivative B' et l'énergie totale de la maille élémentaire E_0 (eV) des différentes phases magnétiques des pérovskites $RbFeF_3$, $RbMnF_3$, $RbUO_3$, $KPaO_3$ et $CsFeF_3$ avec les valeurs expérimentales et théoriques de comparaisons.

Référence			a_0	B_0	B'	E_0 (eV)	
RbFeF₃	Notre travail	FM	4.1434	78.9215	4.8933	-9100.4993	
		Autres travaux théoriques		4.1993 ¹⁶ 4.2177 ¹⁷ 4.08 ¹⁸ 4.174 ¹⁹	65.1 ¹⁶ 66.9202 ¹⁷ 81.33 ¹⁸ 69.4 ¹⁹	4.6216 ¹⁶ 4.8408 ¹⁷ -- --	-9108.2604 ¹⁷ -- -- --
	Travaux expérimentaux		4.174 ²⁰	--	--	--	
	RbMnF₃	Notre travail	FM	4.2394	70.8649	4.9348	-8872.4091
			Autres travaux théoriques		4.2782 ¹⁶ 4.3080 ¹⁷ 4.24 ¹⁹	61.9 ¹⁶ 59.3067 ¹⁷ 65.7 ¹⁹	4.5923 ¹⁶ 4.6157 ¹⁷ --
Travaux expérimentaux		4.240 ²⁰ 4.223 ²¹	-- --	-- --	-- --		
RbUO₃		Notre travail	NM	4.31821	147.0704	4.6367	-850845.89631
	FM		4.32105	145.9193	4.7454	-850846.18917	
	AFM (Type-G)		4.31950	145.0902	4.6920	-850846.21141	
	Autres travaux théoriques		4.3222 ²²	--	--	--	
	Travaux expérimentaux		4.3275 ²³ 4.326 ²⁴ 4.354 ²⁵ 4.3222 ²⁶ 4.323 ²⁷ 4.323 ²⁸	-- -- -- -- -- --	-- -- -- -- -- --	-- -- -- -- -- --	
	KPaO₃	Notre travail	NM	4.3492	142.5023	4.4351	-56244.2529
			FM	4.3497	142.8593	4.2868	-56244.2529
AFM			4.3497	142.8602	4.2757	-56244.2529	
Autres travaux théoriques				4.37 ²⁹ 4.20 ³⁰	203.51 ²⁹	3.99 ²⁹	--
		Travaux expérimentaux		4.341 ²⁰	--	--	--
CsFeF₃	Notre travail	NM	4.1058	93.8195	6.0853	-254529,61970	
		FM	4.2230	75.4270	5.2155	-254531,44226	
		AFM	4.2203	75.2336	5.2183	-254531,43517	
	Autres travaux théoriques	NM	4.186 ²¹	76.35 ³¹	4.68 ³¹	--	
		FM	4.222 ³¹	79.88 ³¹	4.23 ³¹	--	
	Travaux expérimentaux		--	--	--	--	

IV.3 Propriétés élastiques et stabilité mécanique :

L'élasticité des différents composés pérovskites choisis peut-être étudiée par l'investigation de leurs comportements en terme énergétique (variation de l'énergie totale de leurs mailles élémentaires), chacun dans sa phase magnétique la plus stable, sous l'effet de légères contraintes appliquées δ . Cette étude permet la détermination des constantes élastiques C_{ij} des différents composés étudiés ainsi que la prédiction de leur stabilité mécanique. Puisque tous les composés étudiés ont une structure pérovskite cubique, ils possèdent seulement trois constantes élastiques notées C_{11} , C_{12} et C_{44} . Afin d'assurer leur stabilité mécanique, il faut que leurs constants élastiques satisfassent les critères de la stabilité mécanique d'une structure cubique proposée par M. Born [32,33] et qui sont donnés par :

$$C_{11}+2C_{12}>0, \quad C_{11}-C_{12}>0 \quad \text{et} \quad C_{44}>0 \quad \text{IV.2}$$

Ainsi, la vérification de la stabilité mécanique et l'étude de l'élasticité sont basées principalement sur la connaissance de ses constantes élastiques C_{ij} . Dans ce travail, le modèle théorique implémenté dans le package IRelast [34,35] qui est compatible avec WIEN2k code a été utilisé pour déterminer les constantes élastiques C_{ij} des différents composés choisis dans leurs phases magnétiques les plus stables. Selon ce modèle, et pour une structure cubique, la détermination des constantes élastiques est basée sur l'application de trois distorsions D_i sur la maille élémentaire de chaque composé étudié dont les matrices sont respectivement données par [36, 34, 35]:

$$D_1 = \begin{bmatrix} 1+\delta & 0 & 0 \\ 0 & 1-\delta & 0 \\ 0 & 0 & \frac{1}{1-\delta^2} \end{bmatrix} \quad \text{IV.3}$$

Cette matrice de distorsion D_1 garde le volume de la maille élémentaire constant mais la symétrie cubique devient orthorhombique. Cette déformation permet de déterminer $C_a=C_{11}-C_{12}$ et ceci par l'ajustement polynomial de la variation $E=F(\delta)$ suivant la relation suivante :

$$E_{D1}(V,\delta) = E(V_0, \delta=0) + V_0 [C_a\delta^2 + O(\delta^4)] \quad \text{IV.4}$$

Avec $E_{D1}(V,\delta)$, $E(V_0, \delta=0)$, V_0 représentant respectivement l'énergie de la maille contrainte (la maille déformée) selon la déformation D_1 , l'énergie de la maille non-déformée et son volume.

La deuxième matrice de distorsion D_2 change le volume de la maille élémentaire mais elle préserve la symétrie cubique, elle est donnée par :

$$D_2 = \begin{bmatrix} 1 + \delta & 0 & 0 \\ 0 & 1 + \delta & 0 \\ 0 & 0 & 1 + \delta \end{bmatrix} \quad \text{IV.5}$$

Cette déformation permet de déterminer $C_b=C_{11}+2C_{12}$ par un ajustement polynomial de la variation $E=F(\delta)$ suivant la relation suivante :

$$E_{D2}(V,\delta) = E(V_0, \delta =0) + V_0 \delta[\tau_1 + \tau_2 + \tau_3] + V_0 [(3/2) C_b\delta^2 + O(\delta^3)] \quad \text{IV.6}$$

Avec τ_1 , τ_2 et τ_3 qui représentent des paramètres liés à la déformation D_2 .

Ces deux déformations permettent par conséquent la détermination des constantes C_{11} et C_{12} par la résolution suivante :

$$C_{11} = \frac{C_b + 2C_a}{3} \quad \text{IV.7}$$

Et

$$C_{12} = \frac{C_b - C_a}{3} \quad \text{IV.8}$$

La dernière matrice de distorsion D_3 garde le volume de la maille élémentaire constant mais la symétrie cubique devient monoclinique, elle est donnée par :

$$D_3 = \begin{bmatrix} 1 & \delta & 0 \\ \delta & 1 & 0 \\ 0 & 0 & \frac{1}{1-\delta^2} \end{bmatrix} \quad \text{IV.9}$$

Pour cette déformation, en utilisant un ajustement polynomial de la variation $E=F(\delta)$, on peut déterminer la constante C_{44} suivant la relation :

$$E_{D_3}(V, \delta) = E(V_0, \delta = 0) + V_0 [(2C_{44})\delta^2 + O(\delta^4)] \quad \text{IV.10}$$

Les **Figures IV-6** → **IV-10** représentent les variations de l'énergie totale de la maille élémentaire des différents composés, dans leurs phases magnétiques les plus stables, en fonction de la contrainte appliquée δ selon les trois distorsions D_i qui sont ajustées polynomialement avec de différents ordres. Nous notons qu'on a choisi une contrainte maximale $\delta=0.02$ avec un pas de 0.01 pour préserver l'élasticité des mailles des différents composés.

Le **Tableau IV.3** contient les valeurs des constantes élastiques des différents composés pérovskites étudiés dans leurs phases magnétiques les plus stables, d'où on note que toutes les valeurs trouvées de tous les matériaux satisfont les critères de stabilité mécanique de M. Born, ce qui indique qu'ils sont tous stables mécaniquement dans leur structure pérovskite cubique et dans leurs phases magnétiques les plus stables. D'autre part, nous notons que les valeurs obtenues sont un peu loin de celles trouvées théoriquement tandis qu'on note une absence totale

des valeurs expérimentales de comparaison. Une absence totale des valeurs théoriques et expérimentales de comparaison pour CsFeF_3 a été signalée. Nous justifions cette différence par la sensibilité de l'estimation des constantes élastiques au modèle théorique utilisé car cette sensibilité est à l'origine de celle de l'énergie estimée par les différentes méthodes. On note aussi que cette différence peut aussi être justifiée par le fait que certaines valeurs ont été estimées dans des phases magnétiques autres que celle de la plus stable, tel que le cas du RbUO_3 . Nous justifions la précision de nos valeurs, d'une part, par les tests déjà effectués sur les pérovskites en utilisant IRelast package [34,35] et qui donnent à chaque fois des résultats proches des ceux trouvés expérimentalement [35,37,38] et d'autre part, par les valeurs du module de compressibilité obtenues dans la partie structurale (Tableau IV.3) qui sont très proche des valeurs trouvées, dans cette partie élastique, en se basant sur les constantes élastiques suivant l'expression [39]:

$$B = \frac{c_{11} + 2c_{12}}{3} \quad \text{IV.11}$$

Plusieurs autres paramètres mécaniques et thermodynamiques peuvent être déterminés une fois les constantes élastiques sont déterminées notamment ; le module de Young E, le module de cisaillement G et la température de Debye θ_D . Pour ces paramètres mécaniques, nous les avons déterminés par proposition de Hill [40] qui est pour chacun d'entre eux, la valeur moyenne entre celle de Reuss et celle de Voigt [41]. Selon Hill, le module de cisaillement peut être obtenue par [39,40]:

$$G = \frac{G_V + G_R}{2} \quad \text{IV.12}$$

Avec :

$$G_V = \frac{c_{11} - c_{12} + 3c_{44}}{5} \quad \text{IV.13}$$

Et

$$G_R = \frac{5C_{44}(C_{11}-C_{12})}{3(C_{11}-C_{12})+4C_{44}} \quad \text{IV.14}$$

Une fois les valeurs du module de compressibilité et le module de cisaillement sont déterminées, celle du module de Young peut être obtenue directement par [42-45]:

$$E = \frac{9GB}{G+3B} \quad \text{IV.15}$$

La détermination des constantes élastiques et ses grandeurs mécaniques permet par conséquent la connaissance de la température de Debye qui est une propriété thermodynamique qui exprime la température pour laquelle, les atomes d'un matériau solide atteignent leurs modes de vibration maximaux. Elle peut être obtenue par la relation suivante [42-45]:

$$\theta_D = \frac{h}{k} \left[\frac{3n}{4\pi} \left(\frac{N_A \rho}{M} \right) \right]^{1/3} V_m \quad \text{IV.16}$$

Dans cette équation, k, h, n, M, ρ et N_A représentent respectivement, la constante de Boltzmann, celle de Planck, le nombre d'atomes propres de la cellule élémentaire, la masse molaire et le nombre d'Avogadro. D'autre part, V_m représente la Vitesse Moyenne d'ondes élastiques [46,32]:

$$V_a = \left[\frac{1}{3} \left(\frac{2}{V_t^3} + \frac{1}{V_l^3} \right) \right]^{-1/3} \quad \text{IV.17}$$

Avec V_t et V_l étants respectivement les vitesses transvesale et longitudinale des ondes élastiques, leurs expressions sont respectivement données par [32,42,46]:

$$V_t = \left(\frac{G}{\rho} \right)^{1/2} \quad \text{IV.18}$$

Et

$$V_l = \left(\frac{3B+4G}{3\rho} \right)^{1/2} \quad \text{IV.19}$$

Les valeurs de Hill de ces grandeurs mécaniques et thermodynamiques décrits ci-dessus sont regroupés dans le **Tableau IV.3**. Il faut noter qu'à notre connaissance, la littérature scientifique ne contient aucune valeur de comparaison pour RbUO_3 et CsFeF_3 et aucune valeur expérimentale de comparaison pour tous les matériaux étudiés. Les valeurs trouvées pour le module de Young, le module de compressibilité, le module de cisaillement et la température de Debye sont en bon accord avec les valeurs de comparaison trouvées avec de légères différences qui sont évidentes car ces grandeurs mécaniques sont basées sur les valeurs des constantes élastiques dont les différences avec les valeurs de comparaison ont été déjà signalées.

La connaissance de la valeur du module de compressibilité et celle du module de cisaillement qui sont obtenues par les approximations de Reuss et de Voigt permet de calculer l'indice universel d'anisotropie A^U suivant la relation [47]:

$$A^U = \frac{5G_V}{G_R} + \frac{B_V}{B_R} - 6 \quad \text{IV.20}$$

Cette grandeur mécanique permet la détermination de l'anisotropie élastique d'un matériau solide d'où pour un matériau élastiquement isotrope, la valeur de cet indice est de zéro tandis que plus sa valeur est loin de zéro plus le matériau est anisotropie. Les valeurs obtenues (**Tableau IV.3**) pour RbMnF_3 et RbFeF_3 sont très proches de zéro ce qui indique qu'ils sont élastiquement isotropes tandis que les valeurs obtenues pour le reste des matériaux sont loin de zéro ce qui indique qu'ils sont élastiquement anisotropes. Pour cette propriété mécanique, on note l'absence des résultats de comparaison.

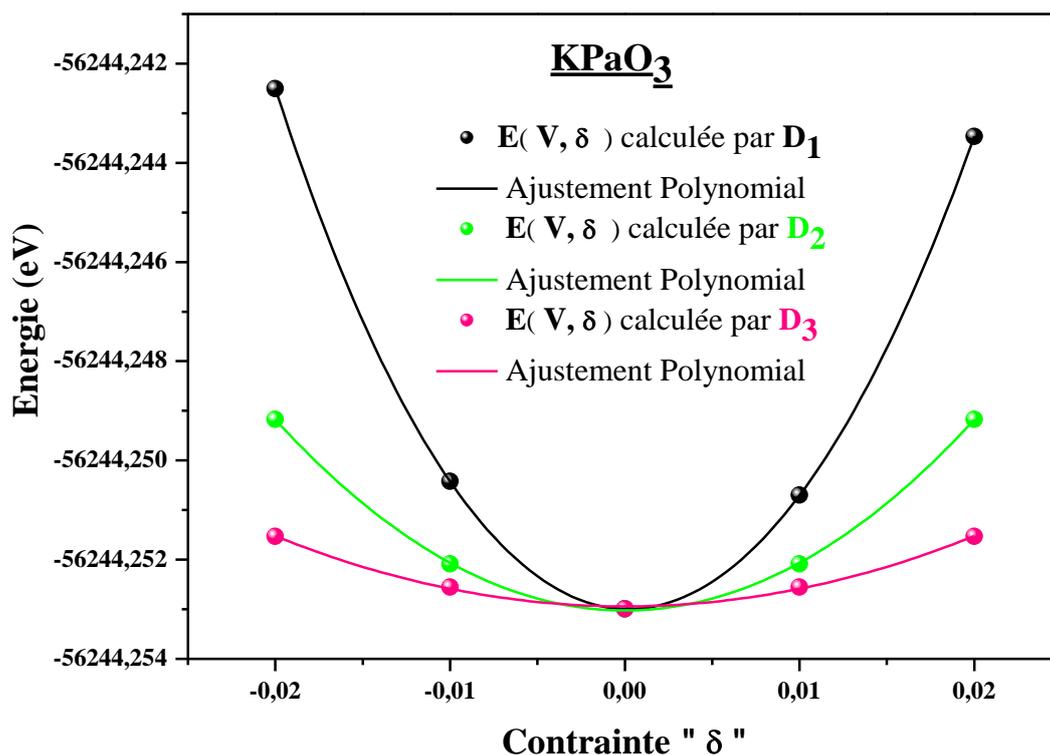


Figure IV.6: La variation de l'énergie totale en fonction des déformations « Di » du composé KPaO₃.

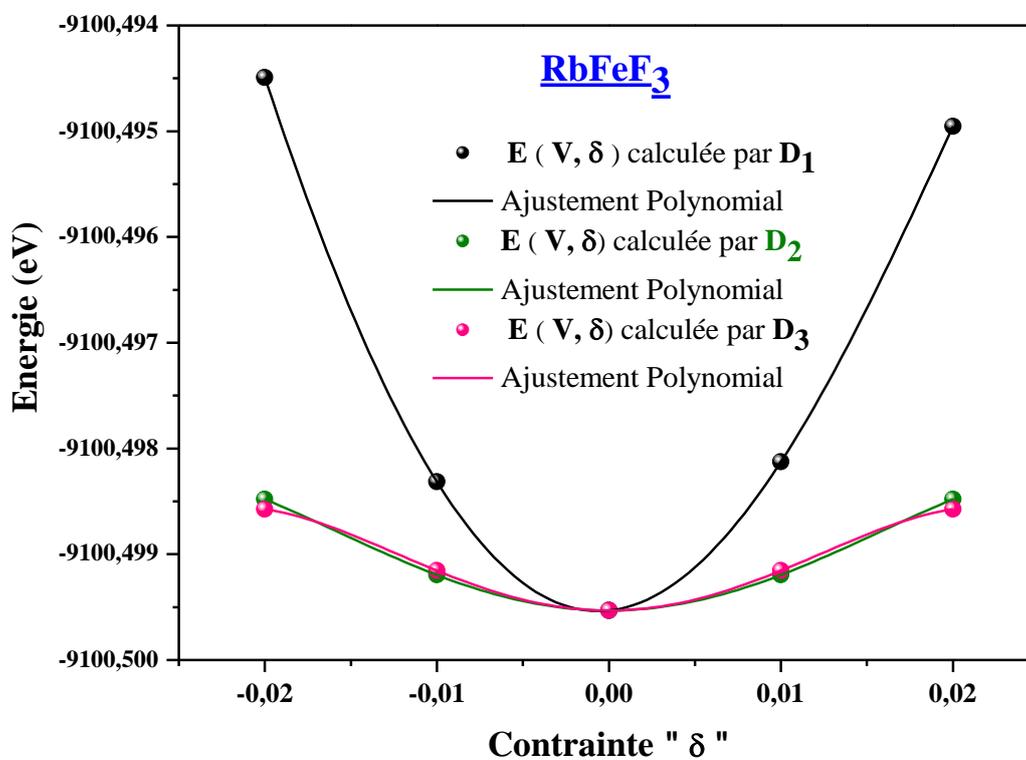


Figure IV.7: La variation de l'énergie totale en fonction des déformations « Di » du composé RbFeF₃.

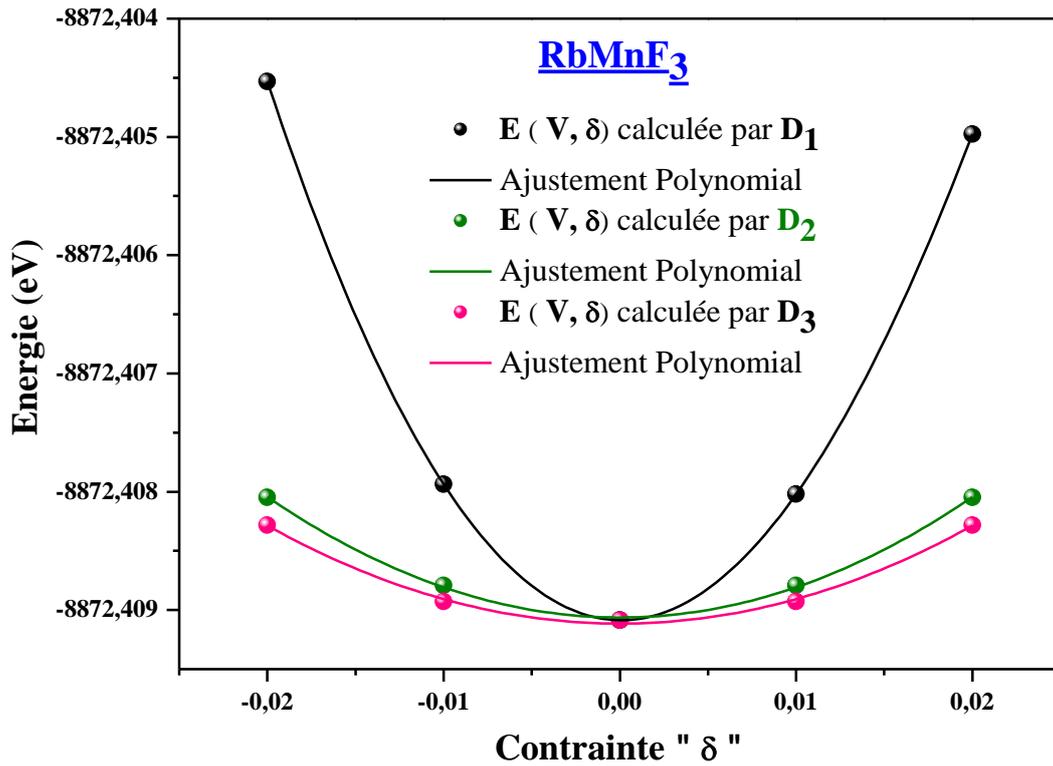


Figure IV.8: La variation de l'énergie totale en fonction des déformations « Di » du composé RbMnF₃.

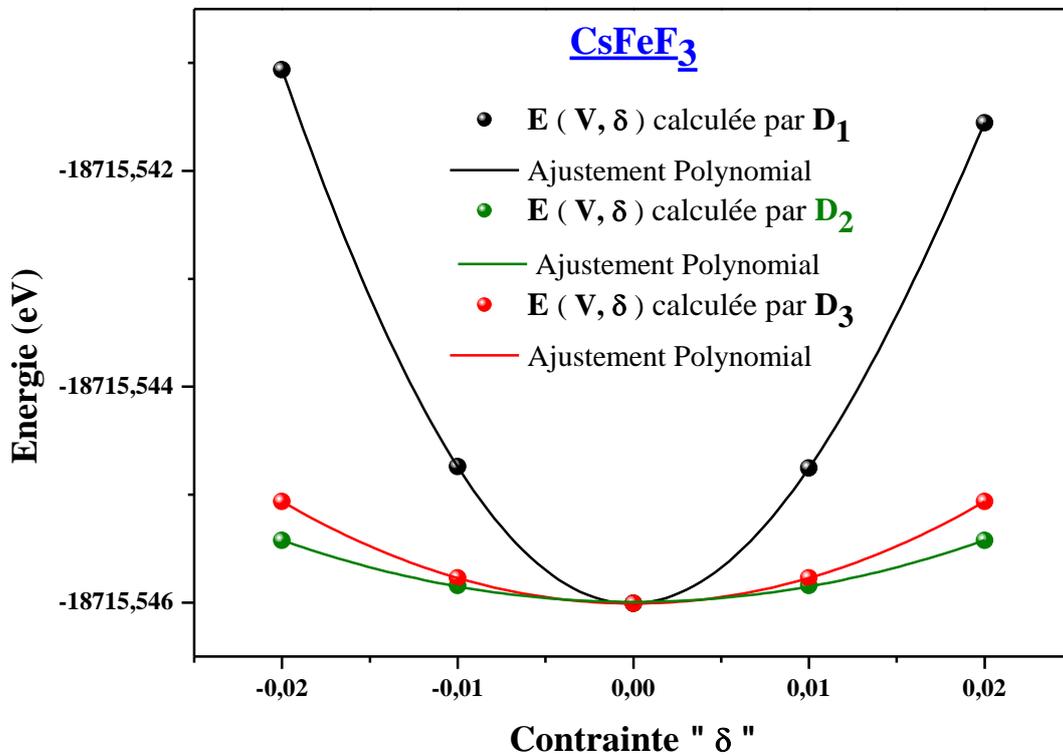


Figure IV.9: La variation de l'énergie totale en fonction des déformations « Di » du composé CsFeF₃.

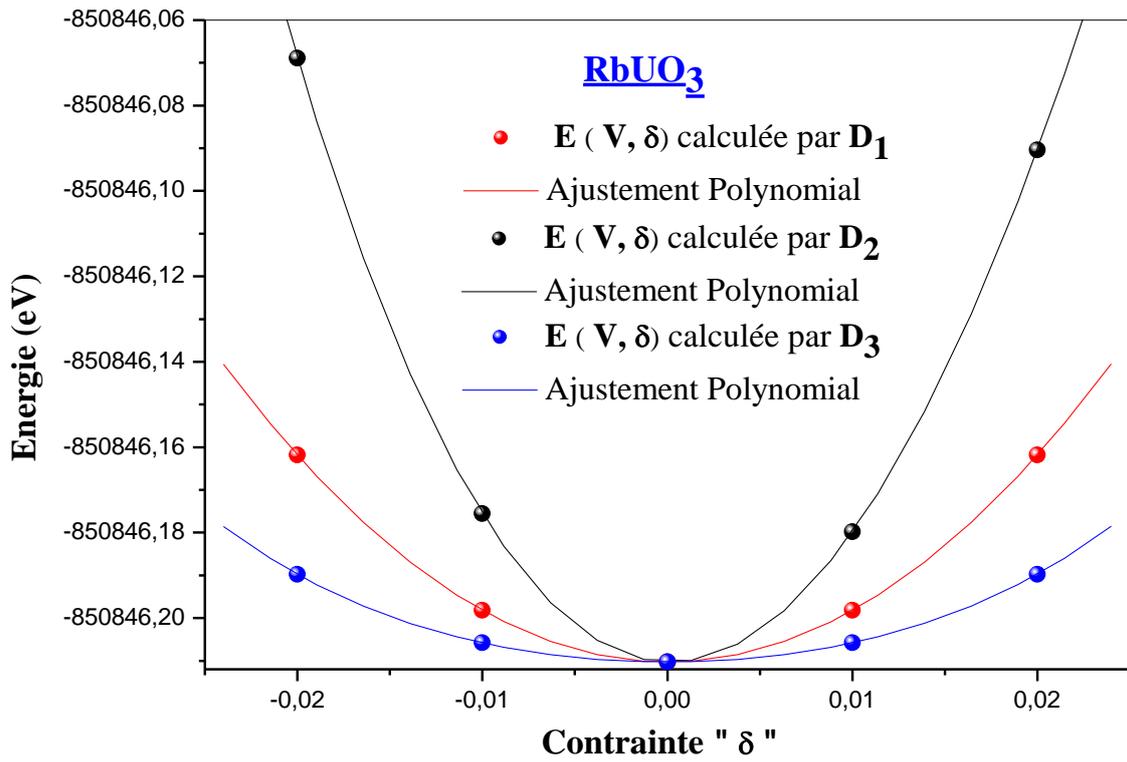


Figure IV.10: La variation de l'énergie totale en fonction des déformations « D_i » du composé $RbUO_3$.

Tableau IV.3 : Les valeurs obtenues des constantes élastiques C_{ij} (GPa), du module de compressibilité B_0 (GPa), le module de Young E (GPa), le module de cisaillement G (GPa), l'indice universel d'anisotropie A^U , vitesses d'onde élastique transversales V_T , longitudinales V_L et moyennes V_m ainsi que celles de la température de Debye θ_D (K) des pérovskites : $RbFeF_3$, $RbMnF_3$, $RbUO_3$, $KPaO_3$ et $CsFeF_3$ avec les valeurs théoriques de comparaisons.

	RbFeF₃	RbMnF₃	RbUO₃	KPaO₃	CsFeF₃
C_{11} (GPa)	132.30,114.5 ⁴⁸ 116.2 ⁴⁹	117.2559 106.9 ⁴⁸	305.0944 382.4 ⁵¹	317.8276 432.182 ⁵²	102.3309
C_{12} (GPa)	55.0443,40.7 ⁴⁸ 65.3 ⁴⁹	44.3037 40.0 ⁴⁸	64.0328 113.8 ⁵¹	62.9489 89.586 ⁵²	61.0160
C_{44} (GPa)	33.6194,36.4 ⁴⁸ 31.4 ⁴⁹	29.6299 38.3 ⁴⁸	51.9884 113.8 ⁵¹	46.9295 34.816 ⁵²	34.1313
B_0 (GPa)	80.796,65.3 ⁴⁸ 82.2 ⁴⁹ ,81.1 ⁵⁰	68.621,62.3 ⁴⁸ 71.5 ⁵⁰	144.386	147.908 203.785 ⁵²	74.787
G (GPa)	35.622,36.6 ⁴⁸ 28.9 ⁴⁹	32.367,34.5 ⁴⁸	73.350	79.132,89.408 ⁵²	28.740
E (GPa)	93.173,92.5 ⁴⁸ 77.5 ⁴⁹	83.908 87.5 ⁴⁸	188.183	201.467 189.038 ⁵²	76.429
A^u	0.0231	0.0519	0.8995	1.3005	0.3088
V_T (m/s)	2770.74	2735.78	3095.61	3324.33	2269.31
V_L (m/s)	5262.01	5092.08	5624.97	6145.58	4546.27
$V_{average}$ (m/s)	3098.09	3054.69	3450.28	3710.01	2545.99
θ_D (K)	380.661,384.9 ⁴⁸	366.83,375.3 ⁴⁸	406.653	434.278	306.929

IV.4 Propriétés électroniques et magnétiques :

Il est connu que la technologie actuelle est trop basée sur les comportements magnétiques et électroniques des matériaux ce qui motive les chercheurs de se pencher beaucoup plus sur ces comportements physiques. Pour étudier les propriétés électroniques des pérovskites étudiées dans ce travail, et les propriétés magnétiques des pérovskites : $RbFeF_3$, $RbMnF_3$, $RbUO_3$ et $CsFeF_3$ car $KPaO_3$ à un comportement non-magnétique, plusieurs considérations devons être prises en compte car, d'une part, la fonctionnelle semilocal GGA sous-estime largement l'énergie de gap [53-55] et d'autre part, cette fonctionnelle ne tient pas en compte la forte corrélation entre les électrons fortement corrélés des couches d/f [56], ce qui

donne des résultats erronés sur les comportements électroniques et magnétiques des composés à base d'éléments fortement corrélés [57].

Donc, pour palier à ce problème de la sous-estimation de l'énergie de gap, plusieurs méthodes ont été proposées par les théoriciens, d'où, dans ce travail, on a utilisé le potentiel d'échange de Becke-Johnson (mBJ) modifié par F. Tran et P. Blaha noté TB-mBJ [58] qui permet d'estimer la valeur du gap des matériaux solides avec la même précision que la méthode GW et les fonctionnelles hybrides mais dans un temps similaire à celui des fonctionnelles semilocales [59]. D'autre part, la forte corrélation entre les électrons 5f-U, 3d-Fe, 3d-Mn des composés magnétiques RbUO_3 , CsFeF_3 , RbFeF_3 et RbMnF_3 a été prise en considération avec la correction d'Hubbard [60] apportée à la fonctionnelle semilocale GGA par le terme effectif d'interaction de Coulomb " U_{eff} " qui a été estimé dans ce travail par la méthode LDA-contrainte (cLDA) [61,62]. Ce paramètre n'est pas transférable d'un système à l'autre [63], car il dépend du transfert de charge et de l'hybridation entre les couches d/f avec les autres orbitaux d'autres atomes [64] ainsi que sur le degré d'oxydation (ionicté) des atomes magnétiques [63]. Dans ce travail, en utilisant la méthode cLDA, on considère un atome magnétique (U, Fe ou bien Mn) d'une supercellule de la maille des pérovskites étudiées de dimension $1 \times 1 \times 2$ comme impureté, la valeur du terme effectif d'interaction de Coulomb " U_{eff} " peut être obtenue par le calcul de la différence entre les valeurs propres des états (5f-U, 3d-Fe ou bien 3d-Mn)-Up des atomes magnétiques relativement à l'énergie de Fermi E_F correspondante, pour chaque matériau, et ceci après l'application d'une contrainte sur l'occupation électroniques de l'atome impureté suivant la relation [65]:

$$U_{\text{eff}}^{\text{cLDA}} = \varepsilon_{5f\uparrow} \left(+\frac{1}{2}e \right) - \varepsilon_{5f\uparrow} \left(-\frac{1}{2}e \right) - E_F \left(+\frac{1}{2}e \right) + E_F \left(-\frac{1}{2}e \right) \quad \text{IV.21}$$

Les valeurs du terme effectif d'interaction de Coulomb " U_{eff} " estimées, pour les différents matériaux magnétiques, par la méthode cLDA sont regroupées dans le **Tableau IV.4**.

Le **Tableau IV.4** : Les valeurs obtenues des énergies des états up des atomes Fe, Mn et U (eV), les énergies de Fermi (eV) relatives à l'ajout et la suppression d'électrons de ces états et celles du terme effectif d'Hubbard U_{eff} (eV) des composés pérovskites : RbFeF₃, RbMnF₃, RbUO₃, KPaO₃ et CsFeF₃.

ABX₃	RbFeF₃	RbMnF₃	CsFeF₃	RbUO₃
U_{eff}	(3d-Fe) : 4.55	(3d-Mn) : 2.41	(3d-Fe) : 4.1	(5f-U) : 0.87

Les **Figures IV-11** → **IV-15** montrent les structures de bandes des différentes pérovskites étudiées qui sont obtenues respectivement par GGA, GGA+U et TB-mBJ en se basant sur (GGA+U) (Pour KPaO₃, les résultats ont été obtenus par GGA et TB-mBJ). D'après ces figures, pour un matériau donné à base de Fe, U ou bien Mn, on remarque clairement que les différentes structures de bandes ont presque la même topologie avec des décalages des bandes (entre celles du haut de la bande de valence et celles du bas de la bande de conduction) entre celles obtenue par GGA et celles obtenue par GGA+U qui est dû principalement à la correction d'Hubbard. Celles obtenues par TB-mBJ sont largement décalées ce qui par conséquent écarte largement l'écart entre le haut de la bande de valence et le bas de la bande de conduction ce qui est évident car on a déjà mentionné que TB-mBJ corrige la large sous-estimation de l'énergie de gap par les fonctionnelle semilocales basées sur GGA/LDA. Ces résultats montrent clairement que la contribution du terme d'Hubbard est importante ce qui confirme la présence de la forte corrélation dans les composés étudiés qui sont à base de Fe, U et Mn et les remarques notées pour TB-mBJ confirment la précision de cette approche dans l'estimation de l'énergie de gap. Ces constatations montrent clairement l'importance de l'adoption des deux approches à la fois pour étudier les propriétés optoélectroniques des

composés choisis et confirme, comme nous l'avions déjà indiqué, que l'adoption seule de GGA ne donne pas correctement les vrais comportements optoélectroniques des composés pérovskites étudiées. De ce fait, TB-mBJ sera adoptée pour la réalisation du reste de ce travail, et seuls les résultats obtenus par cette approche seront prises en considérations dans les interprétations.

Les **Figures IV-11 et IV-12** montrent les structures de bandes des composés CsFeF₃ et RbFeF₃ qui sont obtenues par TB-mBJ, d'où on peut voir clairement que le niveau de Fermi croise les bandes fines du haut de la bande de valence des états de spin-Dn et il est situé entre le bas de conduction et le haut de valence des états de spin-Up, avec l'absence d'un chevauchement entre les bandes du haut de la bande de valence et celles du bas de la bande de conduction ce qui indique que ces deux composés ont un comportement similaire qui est demi-métallique (métallique pour spin-Dn et non-métallique pour spin-Up), et les différences notées entre les bandes des deux spins confirment leur fort comportement ferromagnétique. Malgré leur comportement demi-métallique, l'estimation de leurs gaps fondamentaux est importante, les valeurs trouvées pour les deux spins ainsi que ceux totaux, pour les deux composés, sont indiqués dans le **Tableau IV-5**, d'après les résultats trouvés on note que les deux composés ont des gaps fondamentaux de même nature indirect (R-G) entre le haut de valence des états de spin Dn et le bas de conduction des états de spin-Up et de valeurs similaires. La valeur entière du moment magnétique qu'on a trouvé pour les deux composés et qui est de 4 μ B (**Tableau IV-5**) confirme le comportement demi-métallique de ces deux composés, et d'après les résultats obtenus, on constate que cette valeur est due principalement à la contribution de l'atome magnétique de Fer (Fe) des deux composés. La similarité entre les résultats de ces deux composés indique que le haut de la bande de valence et le bas de la bande de conduction sont dû principalement aux états de l'atome de Fer, ce qui va être confirmé dans la partie suivante (Densité d'états). Pour les énergies de gap de spin-Up du composé CsFeF₃ et celles des

moments magnétiques des deux composés sont similaires et proches des valeurs de comparaison trouvées.

Pour RbMnF_3 , la **Figure IV-13** montre la structure de bandes obtenue par TB-mBJ, d'où on peut voir clairement que le niveau de Fermi est situé au même niveau du haut de la bande de valence qui est constitué par les états de spin-Up sans la présence d'un chevauchement de bandes entre le haut de la bande de valence et le bas de la bande de conduction ce qui indique son comportement non-métallique. Le haut de valence est situé au point de haute symétrie R tandis que le bas de la bande de conduction est situé au point de haute symétrie G, de ce fait, le gap du RbMnF_3 est de nature indirecte, sa valeur est loin des valeurs théoriques trouvées, c'est évident car elles ont été estimées par GGA qui sous-estime largement le gap d'énergie. Cette même figure montre une grande différence entre les bandes des deux spins ce qui confirme son fort comportement ferromagnétique qui est justifié par la valeur du moment magnétique total qui est de $5 \mu\text{B}$ (**Tableau IV-5**) et qui est due principalement à la contribution de l'atome magnétique de Mn.

Pour RbUO_3 , d'après la **Figure IV-14** obtenue par TB-mBJ, le haut de la bande de valence est représenté par des bandes de largeur très mince qui traversent légèrement le niveau de Fermi, ce qui indique l'éventuelle présence d'un faible caractère métallique de ce composé. D'autre part, le haut de la bande de valence est situé au point de haute symétrie X tandis-que le bas de la bande de conduction est situé au point de haute symétrie G. La valeur de l'énergie de gap de ce composé est montrée dans le **Tableau IV-5**, d'où on note (d'après l'analyse des données et cette figure) qu'elle est très proche de celui direct Γ - Γ . D'autre part, on signale qu'il n'y a aucune valeur de comparaison. La Table 3 contient aussi la valeur du moment magnétique totale et celui d'uranium, d'où on note que la valeur du moment total obtenue est nulle ce qui confirme que RbUO_3 est antiferromagnétique. D'après les résultats obtenus pour cette partie de

notre travail, on remarque que RbUO_3 a presque le même comportement électronique et magnétique de celui du KUO_3 avec une légère différence pour les énergies de gap et la valeur de U_{eff} [14].

Pour KPaP_3 , la **Figures IV-15** montre la structure de bandes obtenue par TB-mBJ, d'où on peut voir clairement que le niveau de Fermi est situé au même niveau du haut de la bande de valence sans la présence d'un chevauchement de bandes entre le haut de la bande de valence et le bas de la bande de conduction ce qui indique son comportement non-métallique. Le haut de valence est situé au point de haute symétrie Γ tandis que le bas de la bande de conduction est situé au point de haute symétrie R, de ce fait, le gap du KPaO_3 est de nature indirecte, sa valeur (**Tableau IV-5**) est très proche de la seule valeur de comparaison trouvée qui est issue d'un travail théorique.

Les courbes de la densité d'états partielles qui sont représentées dans les **Figures IV-16**→ **IV-20** permettent non seulement l'identification des contributions des différents états mais permettent aussi de mieux comprendre le comportement électronique et magnétique des différents composés étudiés. Pour les composés à base de Mn et de Fe et pour le composé KPaO_3 , le haut de valence est dominé principalement par les états 3d-Fe ou bien 3d-Mn (et p-O pour KPaO_3) avec une faible contribution des états p-F. les hybridations p-d entre les atomes de Fe, Mn et ceux de Fluor indique la présence d'un fort caractère covalent des liaisons Fe-F et Mn-F.

Pour RbUO_3 , les atomes de Rubidium et d'oxygène, les courbes sont symétriques pour les deux spins car ils sont non-magnétiques tandis que celles d'Uranium sont antisymétriques (chaque pic de spin-up d'un atome d'Uranium a un pic symétrique de spin-dn mais d'un autre atome d'Uranium de spin opposé) ce qui en résulte une parfaite symétrie de la densité d'états totale pour les deux spins et ce qui confirme le comportement antiferromagnétique du RbUO_3 .

On remarque aussi que les bandes qui sont en dessous du haut de la bande de valence sont dominées par les états U-(f, p et d) en hybridation avec les états O-p et Rb-p tandis que le haut de la bande de valence est constitué essentiellement par les états U-f. D'autre part, les pics des états U-f du haut de la bande de valence traversent légèrement le niveau de Fermi ce qui confirme ce qu'ont mentionné pour la structure de bande que ce composé a un faible caractère métallique. Pour tous les composés, le bas de la bande de conduction est constitué par une mixture de tous les états de tous les éléments.

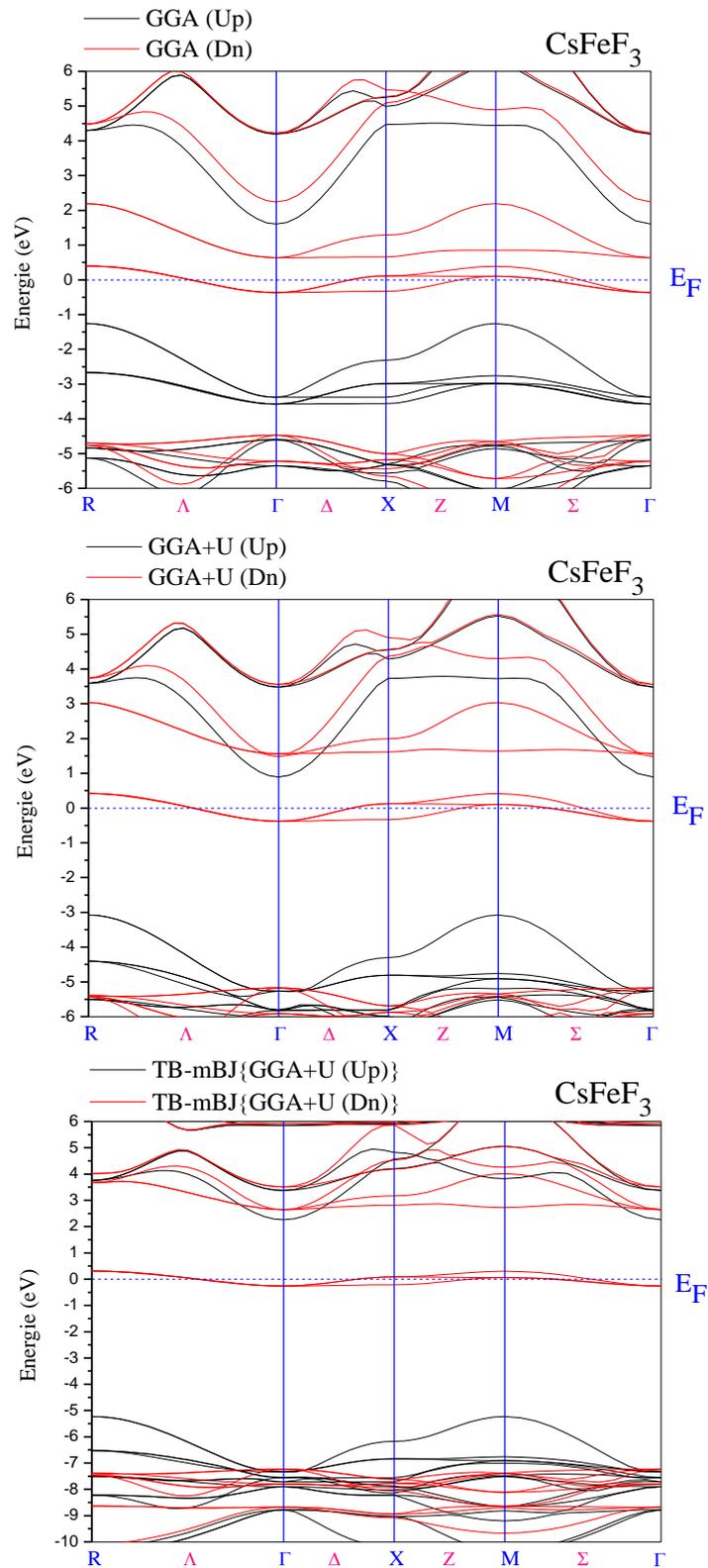


Figure IV.11: Les structures des bandes d'énergie du composé CsFeF_3 obtenues par GGA, GGA+U et TB-mBJ.

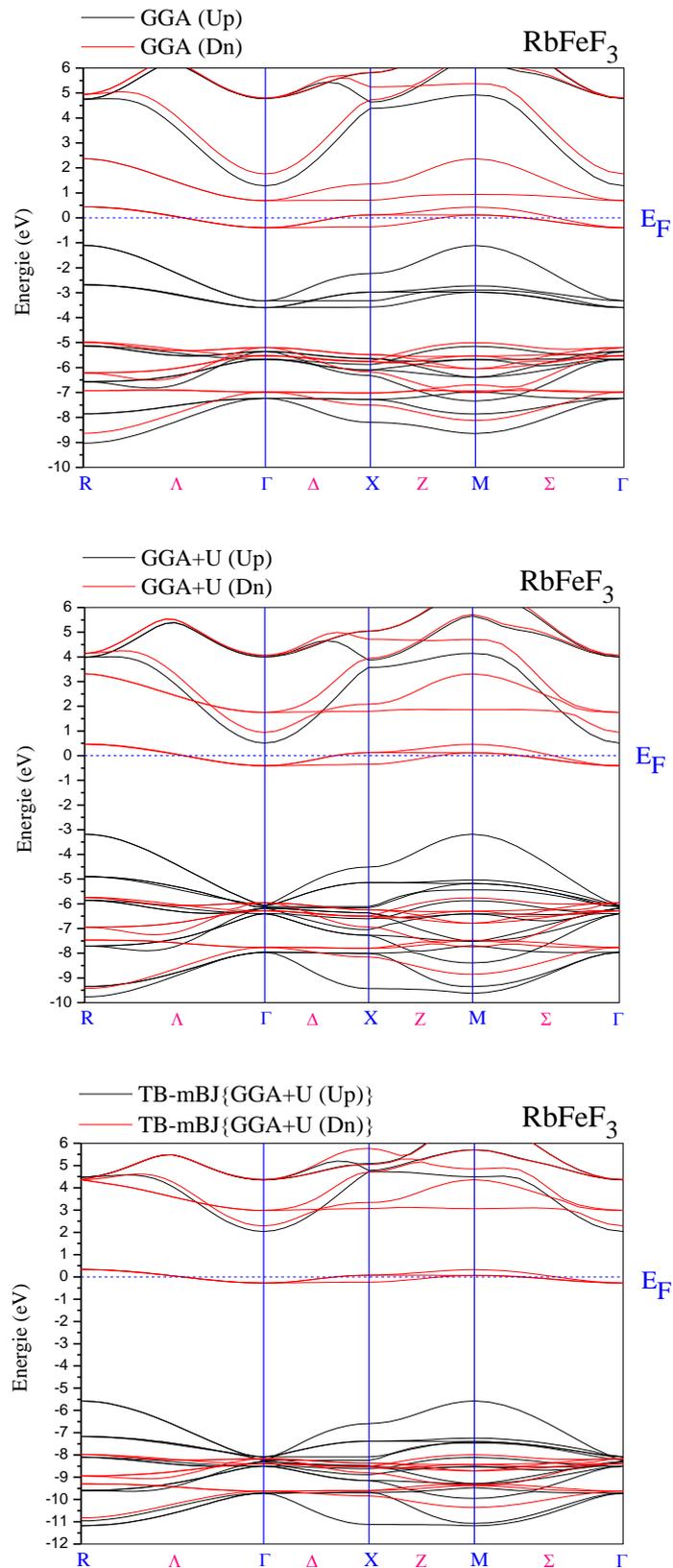


Figure IV.12: Les structures des bandes d'énergie du composé RbFeF_3 obtenues par GGA, GGA+U et TB-mBJ.

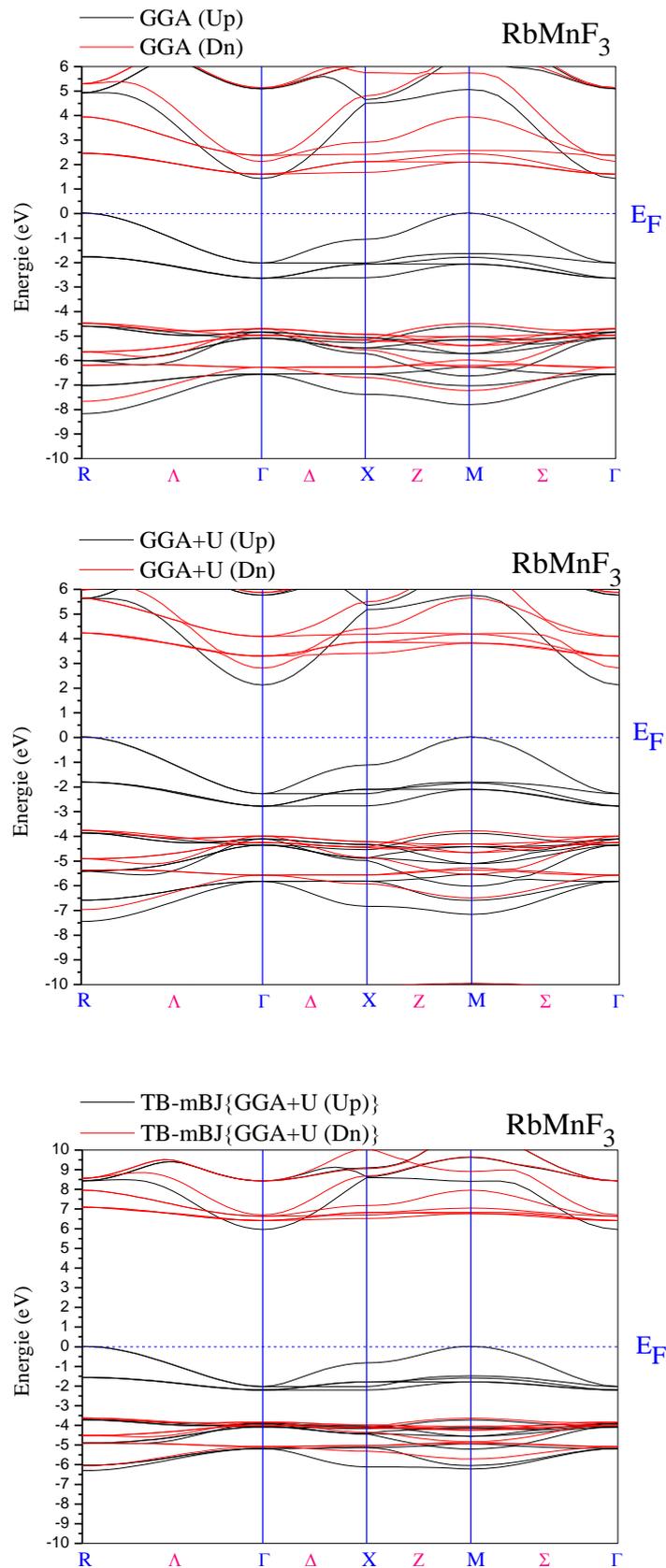


Figure IV.13: Les structures des bandes d'énergie du composé RbMnF_3 obtenues par GGA, GGA+U et TB-mBJ.

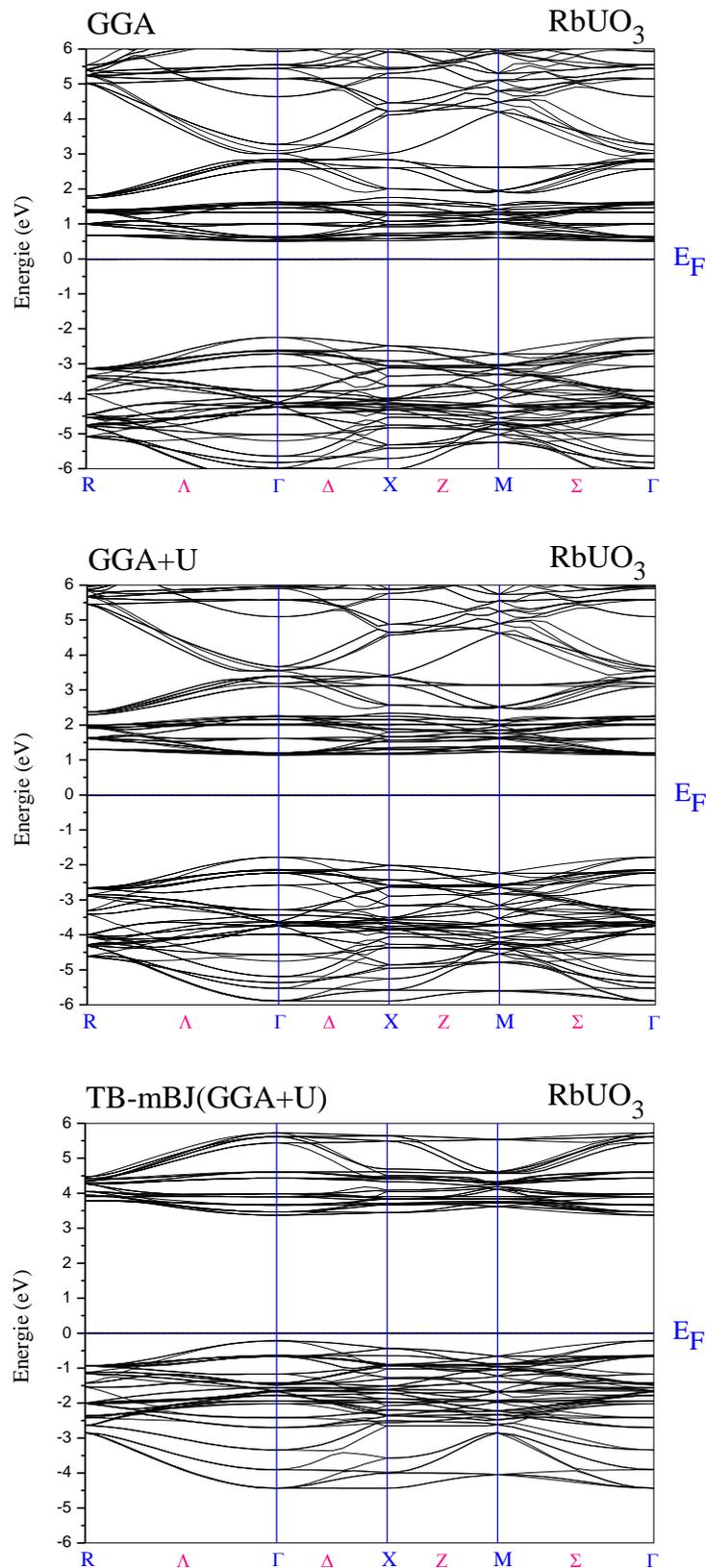


Figure IV.14: Les structures des bandes d'énergie du composé RbUO_3 obtenues par GGA, GGA+U et TB-mBJ.

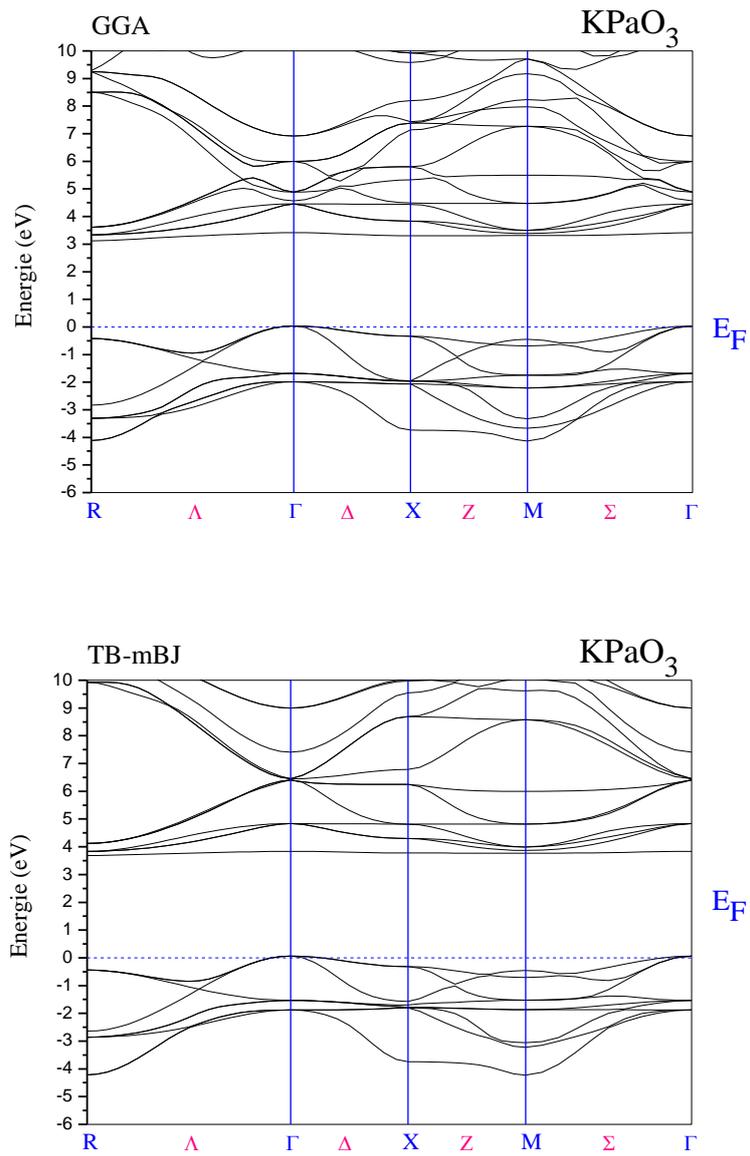


Figure IV.15: Les structures des bandes d'énergie du composé KPaO_3 obtenues par GGA et TB-mBJ.

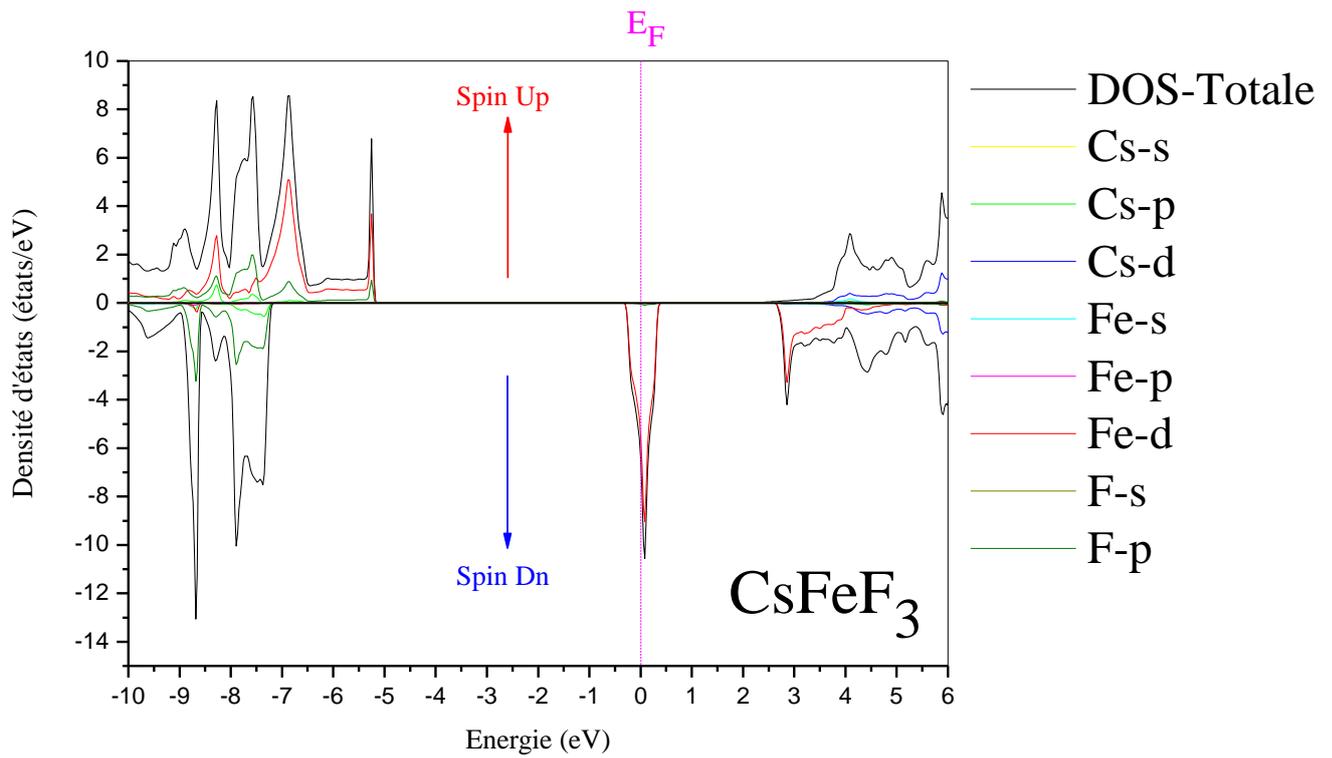


Figure IV.16: La densité d'états totale et partielle (spin majoritaire 'Up' et spin minoritaire 'Dn') du composé CsFeF₃.

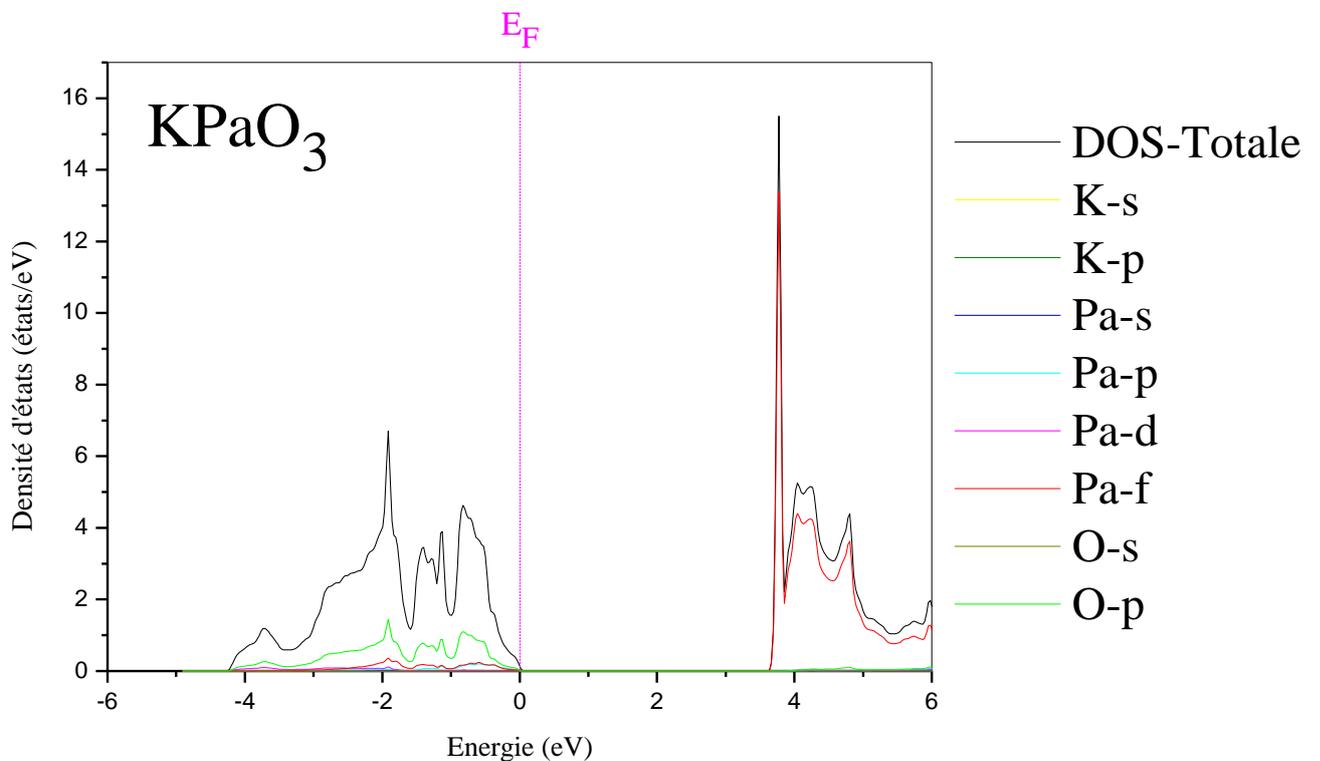


Figure IV.17: La densité d'états totale et partielle du composé KPaO₃.

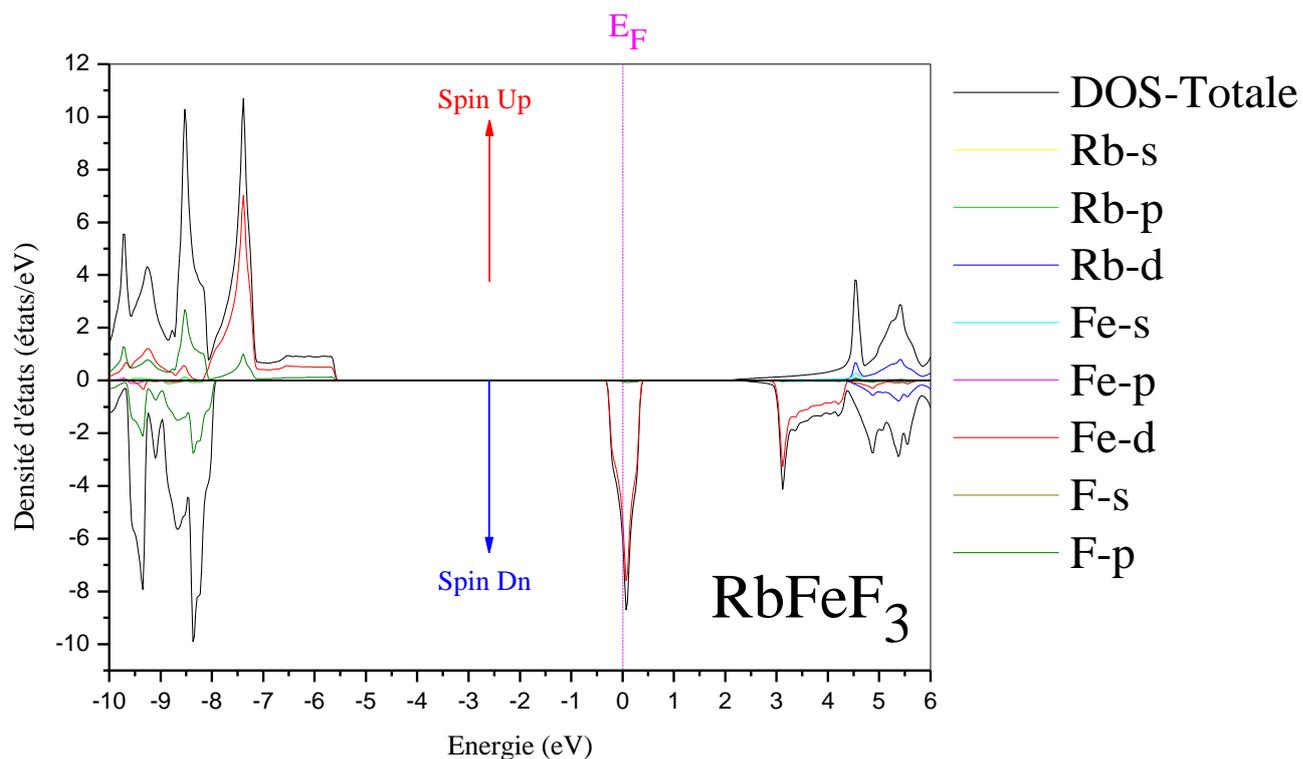


Figure IV.18: La densité d'états totale et partielle (spin majoritaire 'Up' et spin minoritaire 'Dn') du composé RbFeF₃.

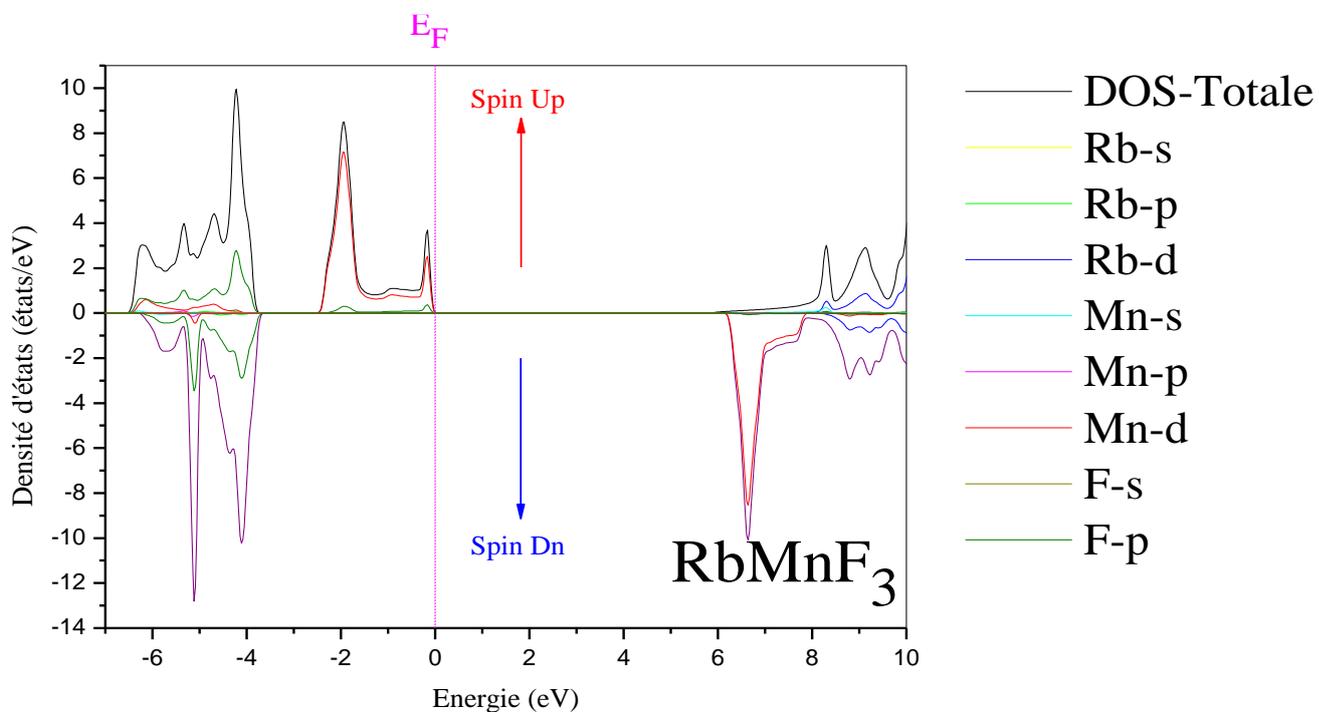


Figure IV.19: La densité d'états totale et partielle (spin majoritaire 'Up' et spin minoritaire 'Dn') du composé RbMnF₃.

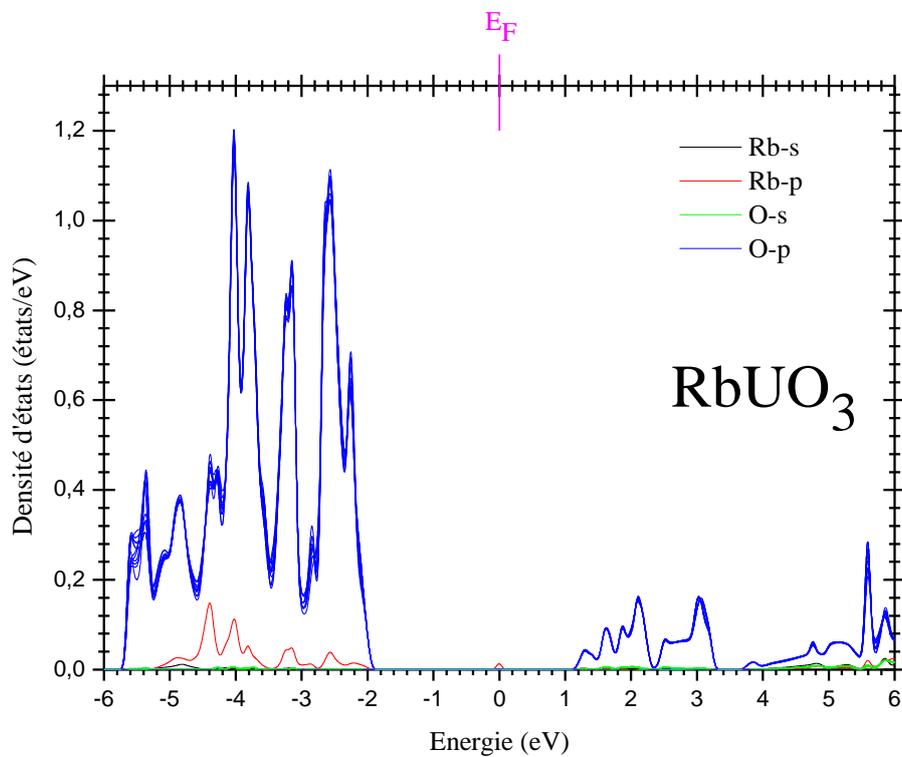
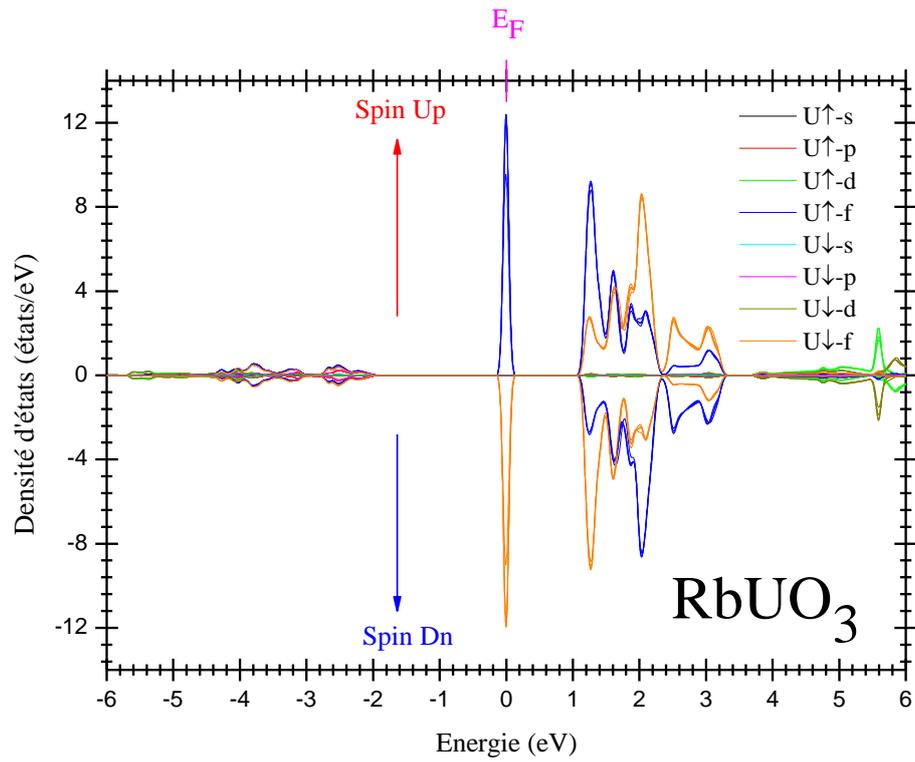


Figure IV.20: La densité d'états totale et partielle (spin majoritaire 'Up' et spin minoritaire 'Dn') du composé RbUO₃.

Tableau IV.5 : Les valeurs obtenues des énergies des gaps : de spin-up, spin-dn et fondamental (eV) obtenues par TB-mBJ des composés pérovskites : RbFeF₃, RbMnF₃, RbUO₃, KPaO₃ et CsFeF₃ comparées à d'autres valeurs théoriques.

	E ^V -E ^C (spin-up)	E ^V -E ^C (spin-dn)	E ^V -E ^C (total)	Moment magnétique	Polarisation de spin
RbFeF₃	Indirect :7.62 (RG 2.48 ⁶⁶ , 3.74 ⁶⁷ 6 ⁶⁹)	Indirect :1.85 (RG 0.41 ⁶⁷)	Indirect :1.71(RG 1.19 ⁶⁶)	Total :4 , 4 ⁶⁶ ,4.00039 ⁶⁷ ,4 ⁶⁸ ,4 ¹⁶ , 3.353 ⁶⁹ Fe :3.81 , 3.668 ⁶⁶ , 3.67959 ⁶⁷ , 3.58 ⁶⁸	100 %
RbMnF₃	Indirect :5.94 (RG 1.58 ⁶⁶ ,2.67 ⁶⁷)	Indirect :10.05 (RG 6.28 ⁶⁶ ,6.30 ⁶⁷)	Indirect :5.94 (RG 1.49 ⁶⁶)	Total :5 ,5 ⁶⁶ 5.00101 ⁶⁷ Mn :4.67 , 4.556 ⁶⁶ , 4.52548 ⁶⁷	100 %
KPaO₃ Non-métal	Indirect :3.62(GR)	Indirect :3.62(GR)	Indirect :3.62(GR 3.60 ⁷⁰)	Total :0.0 Pa : 0.0	100 %
CsFeF₃	Indirect :7.48(RG 8 ⁶⁹)	Indirect :2.32 (RG)	Indirect :1.95(RG)	Total :4 ,4.00057 ⁶⁹ Fe : 3.76 ,3.352 ⁶⁹	100 %
RbUO₃	Indirect :3.37(XG)	Indirect :3.37(XG)	Indirect :3.37(XG)	Total :0.0 U: 0.997	100 %

IV.5 Propriétés optiques :

Après l'étude électronique et magnétique des différents composés pérovskites choisis, il est important de prédire leurs comportements optiques et par conséquent l'analyse des transitions électroniques probables. D'après les résultats électroniques trouvés, CsFeF₃ et RbFeF₃ sont des demi-métaux, de ce fait, en plus des transitions interbandes, les intra-bandes doivent aussi être prises en considération dans cette étude car leurs contributions dans les métaux ne sont pas négligeables. Pour RbUO₃, les résultats ont montré qu'il a un très faible comportement métallique, d'où, la contribution des transitions intra-bandes n'a pas été prise en considération. Nous rappelons que cette étude est basée principalement sur la détermination de la fonction diélectrique qui est donnée par [71]:

$$\varepsilon(\omega) = \varepsilon_1(\omega) + i\varepsilon_2(\omega) \quad \text{IV.22}$$

Où ε_1 et ε_2 représentent respectivement les parties réelle et imaginaire de la fonction diélectrique [72,73]. Les propriétés optiques sont liées aux propriétés électroniques d'où pour cette étude, et pour confirmer nos résultats électroniques, nous avons tracé les variations de la fonction diélectrique, des différentes pérovskites étudiées, en utilisant TB-mBJ(GGA+U) et qui sont montrées dans les **Figures IV-21 → IV-25**

Les courbes de variation de la partie imaginaire montrées dans les **Figures IV-21 → IV-25** permettent de déterminer les différentes transitions possibles. D'après ces figures, on remarque que pour CsFeF₃ et RbFeF₃, les variations de la partie imaginaire pour les faibles énergies (énergies inférieures de celle du haut de la bande de valence E_V) sont de valeurs très larges qui s'annulent rapidement pour seulement les variations basées sur les transitions intra-bandes, tandis que celles basées sur les transitions interbandes + intra-bandes sont de valeurs non nulles jusqu'à la valeur du haut de la bande de valence. Ces dernières sont très contributives, ce qui signifie qu'elles sont dû à la contribution des transitions intra-bandes seulement et confirment le caractère demi-métallique de ces composés. Pour les autres composés qui ne sont pas métalliques, on note qu'il n'y a aucune transition électronique pour les faibles énergies ce qui confirme leurs comportements non-métalliques. D'autre part, on constate que pour tous les composés pérovskites étudiées, la première montée de la partie imaginaire correspond parfaitement à la valeur du gap direct, ce qui est évident car elle correspond à la petite transition directe entre le haut de la bande de valence et le bas de la bande de conduction. Ces résultats confirment les résultats électroniques.

La détermination des deux parties de la fonction diélectrique permet d'estimer l'indice de réfraction en utilisant la relation suivante [74]:

$$n(\omega) = \frac{1}{\sqrt{2}} \left[\varepsilon_1(\omega) + \sqrt{\varepsilon_1(\omega)^2 + \varepsilon_2(\omega)^2} \right]^{\frac{1}{2}} \quad \text{IV.23}$$

Cette relation permet la détermination de l'indice de réfraction statique $n(\omega=0)$ d'où, toutes les valeurs obtenues, avec et sans la prise en compte des transitions intra-bandes, sont montrées dans le **Tableau IV.6**. On constate que pour CeFeF_3 et RbFeF_3 , il y a un très large écart entre les valeurs obtenues qui correspond aux transitions avec et sans la prise en compte des transitions intra-bandes ce qui indique le fort caractère métallique (demi-métallique) de ces composés. Pour les autres composés, les valeurs trouvées sont aussi montrées dans le **Tableau IV.6**, d'où on note la présence d'une seule valeur de comparaison pour KPaO_3 qui est relativement proche de celle obtenue.

Le coefficient d'absorption est aussi une autre propriété optique d'une très grande importance qui peut être obtenue par la connaissance des deux parties de la fonction diélectrique suivant la relation [73]:

$$\alpha(\omega) = \sqrt{2}\omega \left[\sqrt{\varepsilon_1(\omega)^2 + \varepsilon_2(\omega)^2} - \varepsilon_1(\omega) \right]^{\frac{1}{2}} \quad \text{IV.24}$$

Les **Figures IV-26→ IV-30** montrent les variations du coefficient d'absorption des différentes pérovskites étudiées dans ce travail d'où on note que pour CeFeF_3 et RbFeF_3 , pour les très faibles énergies, les valeurs du coefficient d'absorption pour les transitions interbandes + intra-bandes sont très contributantes qui s'annulent en dépassant l'énergie du haut de la bande de valence. Une fois que l'énergie dépasse la valeur du gap direct, une augmentation très remarquable est notée pour tous les composés, car l'absorption augmente avec l'augmentation des transitions entre le haut de la bande de valence et le bas de la bande de conduction. D'autre part, pour les composés demi-métalliques, on remarque que les variations basées sur les transitions interbandes et celles basées sur les transitions interbandes + intra-bandes sont presque identiques. D'après ces figures, pour tous les composés étudiés, on note que le

coefficient d'absorption atteint sa valeur maximale pour une énergie supérieures à 10 eV ce qui indique qu'ils ont tous de larges zones d'absorption optique. Les valeurs des longueurs d'onde qui correspondent aux valeurs maximales d'absorption sont aussi montrées dans le [Tableau IV.6](#); d'où on note, d'après nos connaissances, l'absence des valeurs de comparaison.

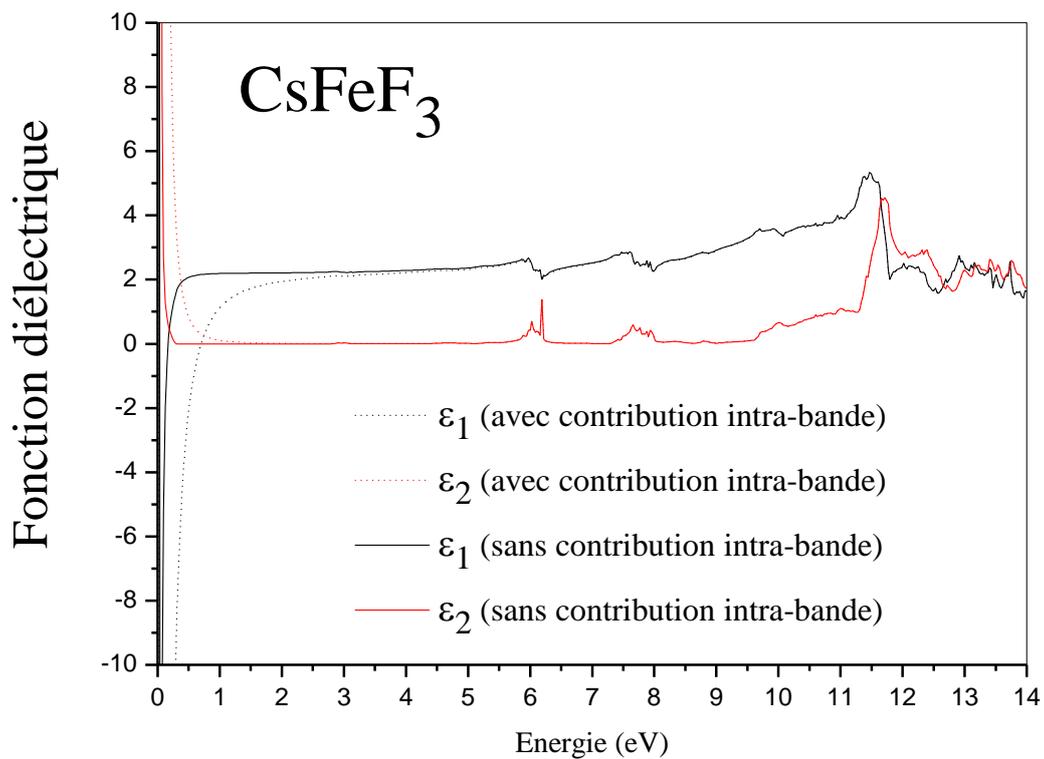


Figure IV.21: Variations des deux parties de la fonction diélectrique du composé CsFeF_3 .

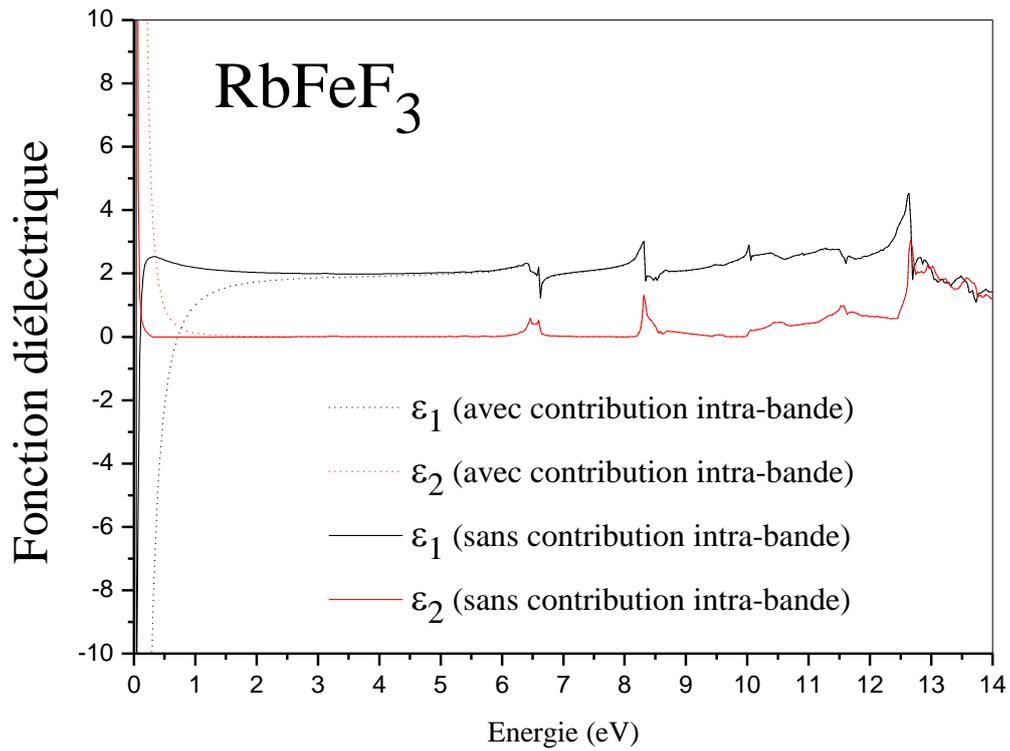


Figure IV.22: Variations des deux parties de la fonction diélectrique du composé RbFeF₃.

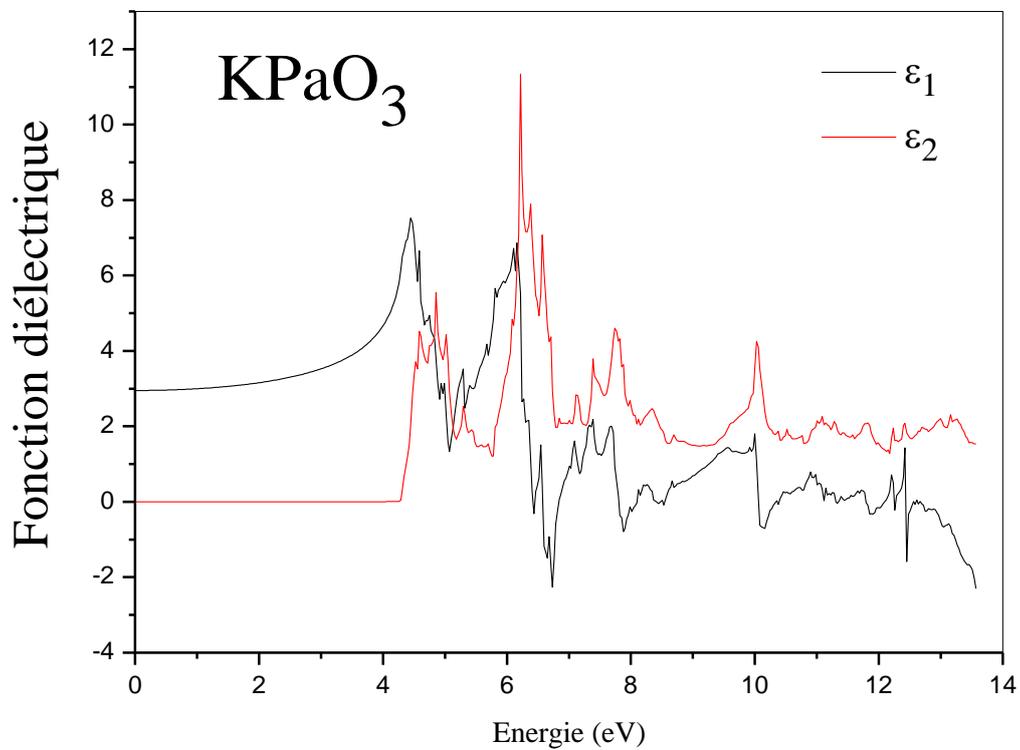


Figure IV.23: Variations des deux parties de la fonction diélectrique du composé KPaO₃.

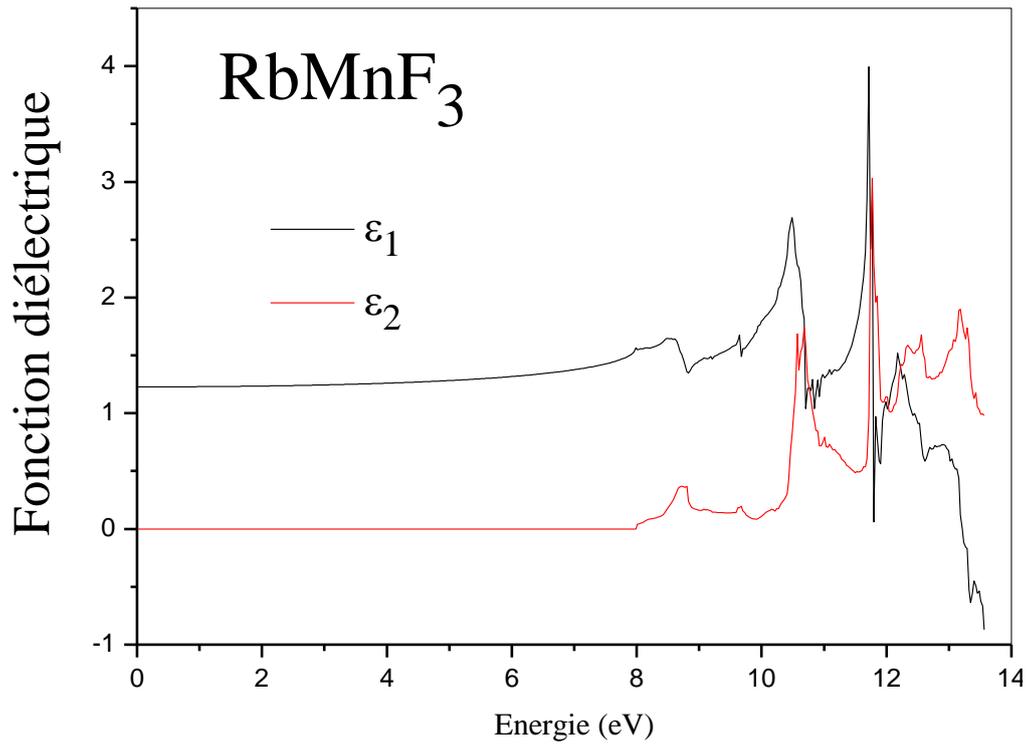


Figure IV.24: Variations des deux parties de la fonction diélectrique du composé RbMnF₃.

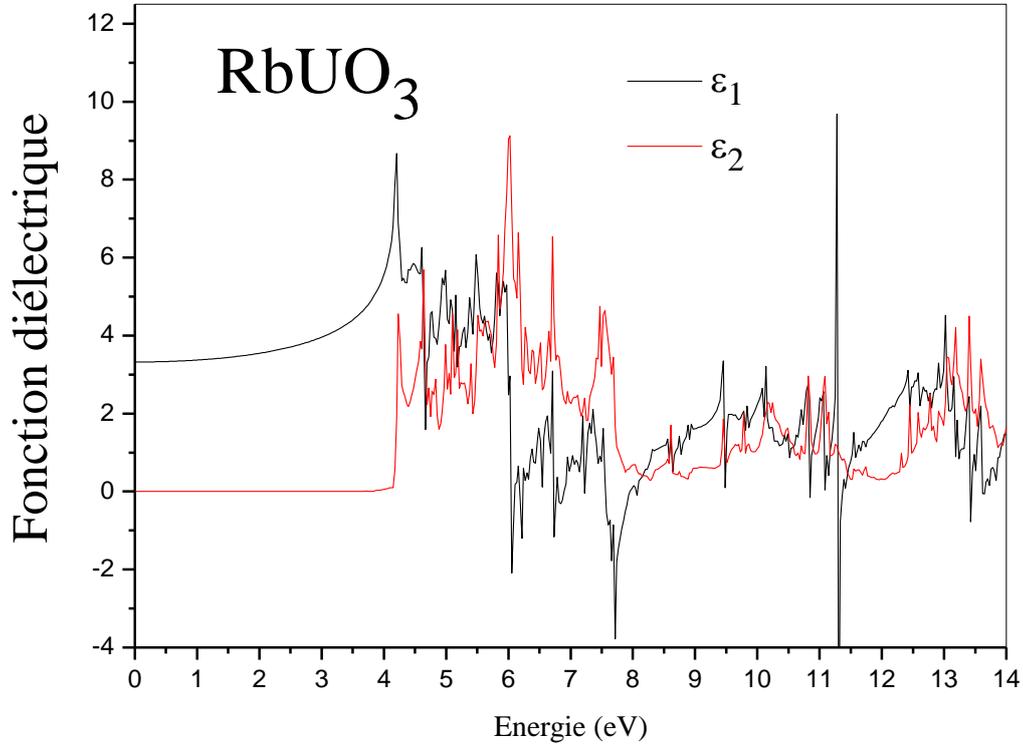


Figure IV.25: Variations des deux parties de la fonction diélectrique du composé RbUO₃.

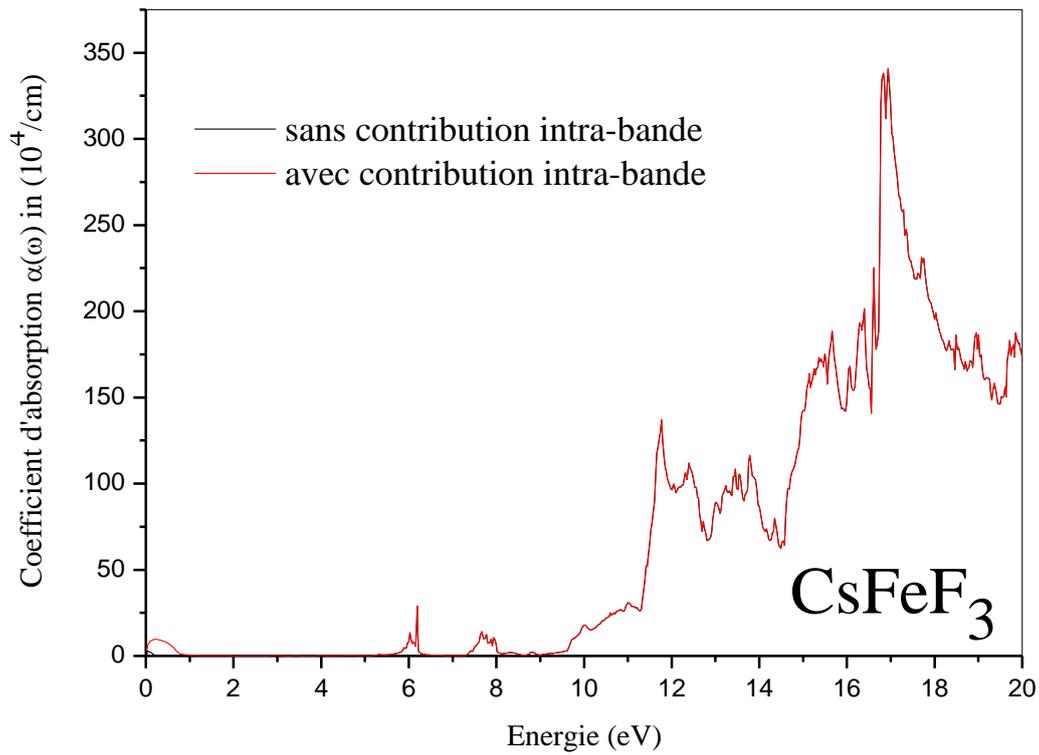


Figure IV.26: Variation du coefficient d'absorption du composé CsFeF_3 .

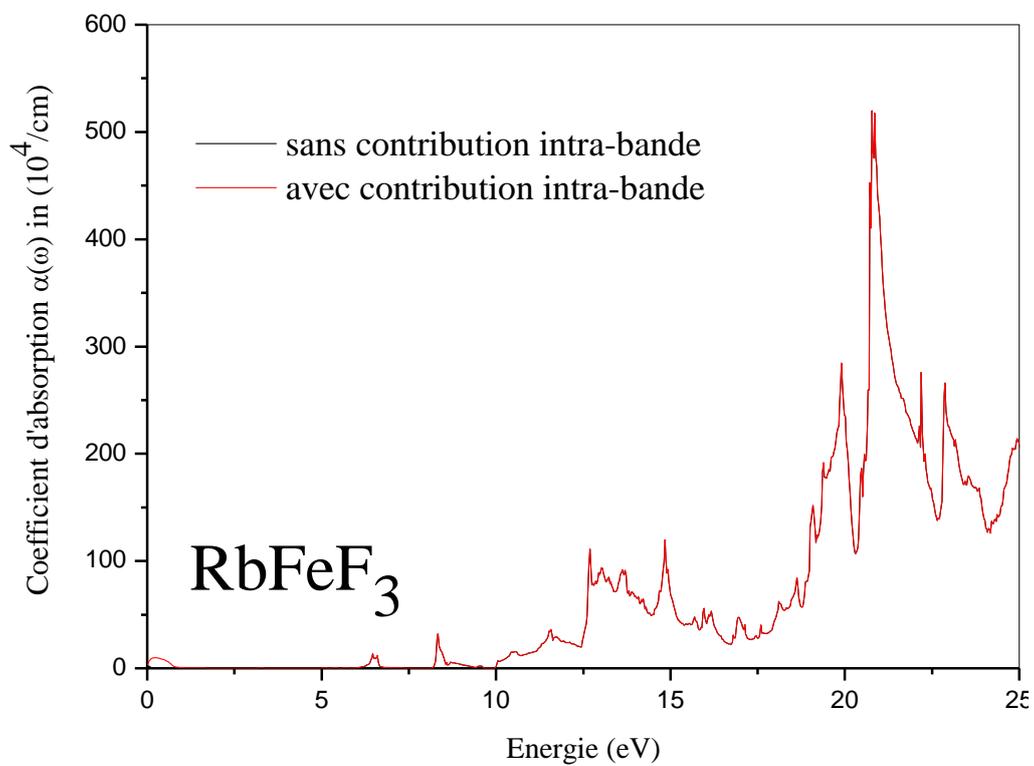


Figure IV.27: Variation du coefficient d'absorption du composé RbFeF_3 .

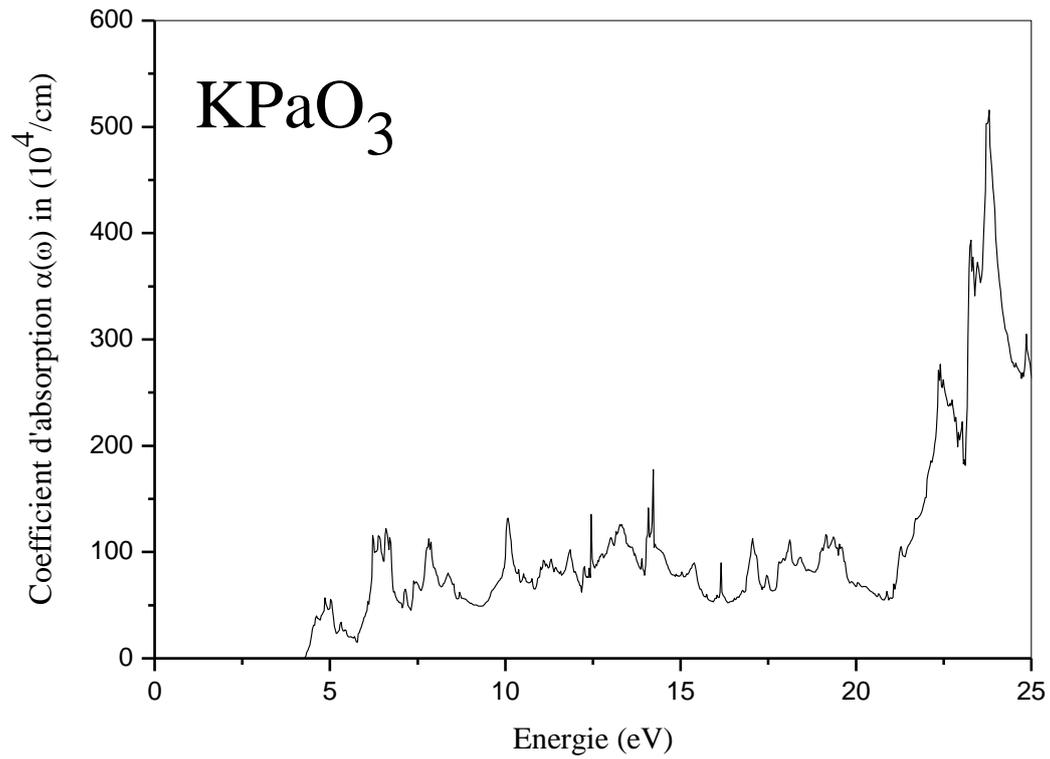


Figure IV.28: Variation du coefficient d'absorption du composé KPaO_3 .

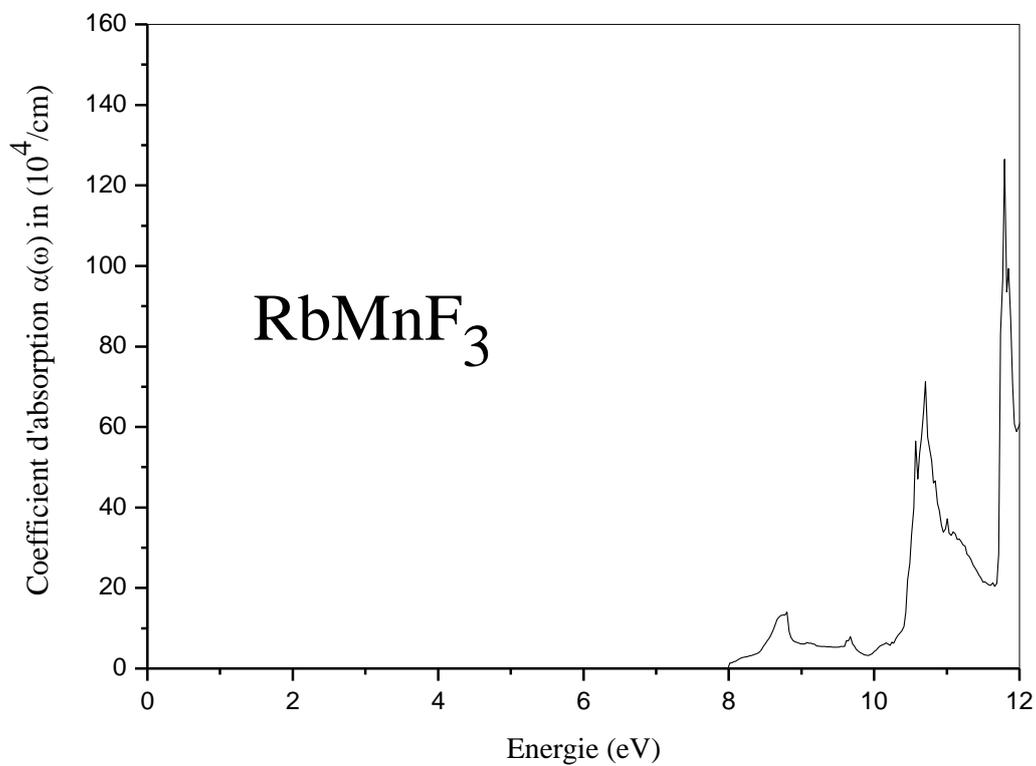


Figure IV.29: Variation du coefficient d'absorption du composé RbMnF_3 .

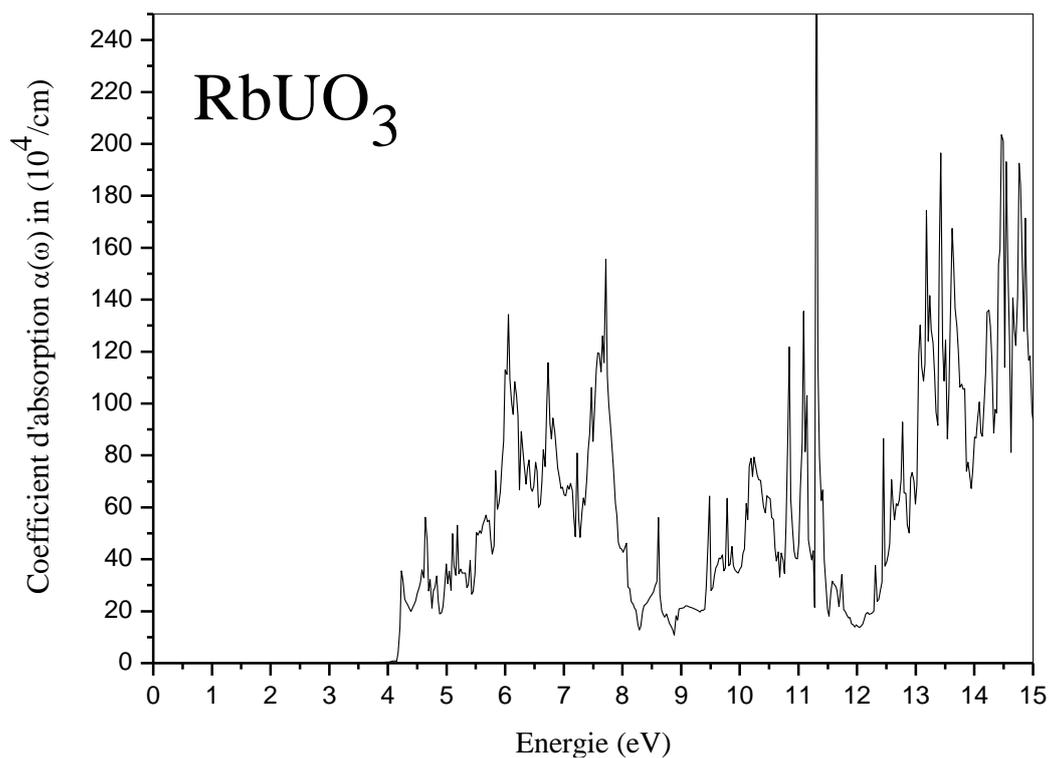


Figure IV.30: Variation du coefficient d'absorption du composé RbUO₃.

Tableau IV.6 : Les valeurs obtenues de l'indice de réfraction statique $n(0)$ et celles des longueurs d'ondes maximales d'absorption pour les composés : RbFeF₃, RbMnF₃, RbUO₃, KPaO₃ et CsFeF₃ comparées à d'autres valeurs théoriques.

ABX ₃	$n(0)$ avec contribution	$n(0)$ sans contribution	λ_{\max} (nm)
RbFeF ₃	22.0179	11.3033	59.69
RbMnF ₃	-	1.10810	91.43
KPaO ₃	-	1.71797 2.07 ⁷⁵	52.11
CsFeF ₃	20.5859	10.8448	73.23
RbUO ₃	-	1.81	112.71

Références bibliographiques :

- [1] Madsen, G.K.H., Blaha, P., Schwarz, K., Sjöstedt, E., Nordström, L.: Phys. Rev. B. 64, 195134 (2001).
- [2] Schwarz, K., Blaha, P., Madsen, G.K.H.: Comput. Phys. Commun. 147, 71 (2002).
- [3] Hohenberg, P., Kohn, W.: Phys. Rev. B. 136, 864 (1964).
- [4] P. Blaha, K. Schwarz, G. K. H. Madsen, D. Kvasnicka, J. Luitz, R. Laskowski, F. Tran and L. D. Marks, wien2k, an augmented plane wave + local orbitals program for calculating crystal properties (Karlheinz Schwarz, Techn. Universität Wien, Austria), 2018.
- [5] Blaha, P., Schwarz, K., Sorantin, P., Trickey, S.K.: Comput. Phys. Commun. 59, 339 (1990).
- [6] Csonka, G.I., et al.: Phys. Rev. B. 79, 155107 (2009)
- [7] Bouafia, H., et al.: Comput. Mater. Sci. 75, 1–8 (2013)
- [8] Bouafia, H., et al.: Superlattice. Microst. 82, 525–537 (2015)
- [9] Hiadsi, S., et al.: Solid State Sci. 58, 1–13 (2016)
- [10] Perdew, J.P., Burke, K., Ernzerhof, M.: Phys. Rev. Lett. 77, 3865 (1996)
- [11] Perdew, J.P., Ruzsinszky, A., Csonka, G.I., Vydrov, O.A., Scuseria, G.E., Constantin, L.A., Zhou, X., Burke, K.: Phys. Rev. Lett. 100, 136406 (2008)
- [12] Blochl, P., Jepsen, O., Andersen, O.K.: Phys. Rev. B. 49, 16223 (1994)
- [13] Murnaghan, F.D.: Prot. Natl. Acad. Sci. USA. 30, 244 (1944).
- [14] Dorbane, A., et al.: Solid State Sci. 90, 56–67 (2019).
- [15] Van den Berghe, S., et al.: J. Solid State Chem. 177, 2231–2236 (2004).
- [16] H. M. Huang et al. / J Supercond Nov Magn 32, (2019) 3811–3821

- [17] Muhammad Raza ur rehman Hashmi et al./ Chin. Phys. B Vol. 25, No. 11 (2016) 117401
- [18] A.A. Mubarak, S. Al-Omari / Journal of Magnetism and Magnetic Materials 382 (2015) 211–218
- [19] A.S. Verma, A. Kumar / Journal of Alloys and Compounds 541 (2012) 210–214
- [20] R.L. Moreira, A. Dias / Journal of Physics and Chemistry of Solids 68 (2007) 1617–1622
- [21] M. Usuda et al. / Physica B 345 (2004) 30–33
- [22] Azam, S. Reshak, A.H.J. Organomet. Chem. 766 (2014) 22–33
- [23] Van Egmond, A.B., Cordfunke, E.H.P.: J. Inorg. Nucl. Chem. 38, 2245–2247 (1976)
- [24] Hinatsu, Y.: J. Alloys Compd. 203, 251–257 (1994)
- [25] Richard, G.: J. Ball J. Mater. Chem. 2(6), 641–652 (1992)
- [26] Van den Berghe, S., et al.: J. Solid State Chem. 177, 2231–2236 (2004)
- [27] Jiang, L.Q., et al.: J. Phys. Chem. Solids. 67, 1531–1536 (2006)
- [28] Kemmler-Sack, S., Rüdorff, W.: Ternäre Oxide. VII. Ternäre Uran(V)-oxide mit 1- und 2-wertigen Kationen. Z. Anorg. Allg. Chem. 354, 255–272 (1967)
- [29] Nazia Erum et al. / Chin. Phys. B Vol. 26, No. 4 (2017) 047102
- [30] A. S. Verma et al./ p hys. stat. sol. (b) 245, No. 8, 1520–1526 (2008)
- [31] Filalli Sihem et Hamdad Noura ./ Annals of West University of Timisoara - Physics vol. LXII, 2020

- [32] Born, M.: Math. Proc. Camb. Philos. Soc. 36, 160 (1940)
- [33] Mouhat, F., Coudert, F.-X.: Phys. Rev. B. 90, 224104 (2014)
- [34] Jamal, M., et al.: Comput. Mater. Sci. 95, 592–599 (2014)
- [35] Jamal, M., et al.: J. Alloys Compd. 735, 569–579 (2018)
- [36] Michael J. Mehl, Phys. Rev. B 47 (1993)2493.
- [37] Benaissa Cherif, Y., et al.: Acta Phys. Pol. A. 131, 406–413 (2017)
- [38] Kerroum, D., et al.: Optik. 139, 315–327 (2017)
- [39] Jain, R., et al.: J. Supercond. Nov. Magn. 31, 2399 (2018)
- [40] Hill, R.: Proc. Phys. Soc. A. 65, 349 (1952)
- [41] T.Djaafri^aH.Bouafia^aB.Sahli^a et al . Journal of Magnetism and Magnetic Materials
Volume 493, 1 January 2020, 165730
- [42] M.J. Mehl, B.K. Klein, D.A. Papaconstantopoulos, Intermetallic compounds: principle and practice, in: J.H. Westbrook, R.L. Fleischer (Eds.), Principles, vol. I, John Wiley and Sons, 1995
- [43] W. Voigt, Lehrbush der Kristallphysik, Taubner, Leipzig, 1928
- [44] Schreiber, E., Anderson, O.L., Soga, N.: Elastic constants and their measurements. McGraw-Hill, New York (1973)
- [45] Mayer, B., Anton, H., Bott, E., Methfessel, M., Sticht, J., Schmidt, P.C.: Intermetallics. 11, 23 (2003)
- [46] Anderson, O.L.: J. Phys. Chem. Solids. 24, 909 (1963)
- [47] Ranganathan, S.I., Ostoja-Starzewski, M.: Phys. Rev. Lett. 101, 055504 (2008)
- [48] H. M. Huang et al ./ J Supercond Nov Magn 32, (2019) 3811–3821

- [49] A.A. Mubarak, S. Al-Omari / *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* 382 (2015) 211–218
- [50] A.S. Verma, A. Kumar / *Journal of Alloys and Compounds* 541 (2012) 210–214
- [51] Richard, G.: *J. Ball J. Mater. Chem.* 2(6), 641–652 (1992)
- [52] Nazia Erum et al. / *Chin. Phys. B* Vol. 26, No. 4 (2017) 047102
- [53] Engel, E., Vosko, S.H.: *Phys. Rev. B.* 47, 13164 (1993)
- [54] Dufek, P., Blaha, P., Schwarz, K.: *Phys. Rev. B.* 50, 7279 (1994)
- [55] Fahy, S., Chang, K.J., Louis, S.G., Cohen, M.L.: *Phys. Rev. B.* 35, 7840 (1989)
- [56] W. Voigt, *Lehrbush der Kristallphysik*, Taubner, Leipzig, 1928.
- [67] Anisimov, V.I., et al.: *J. Phys. Condens. Matter.* 9, 767–808 (1997)
- [68] Tran, F., Blaha, P.: *Phys. Rev. Lett.* 102(4), 226401(1)–226401 (2009)
- [59] Tran, F., Ehsan, S., Blaha, P.: *Phys. Rev. Materials.* 2, 023802 (2018)
- [60] Anisimov, V.I., et al.: *Phys. Rev. B.* 44, 943 (1991)
- [61] Madsen, G.K.H., Novák, P.: *Europhys. Lett.* 69, 777 (2005)
- [62] Anisimov, V.I., Gunnarsson, O.: *Phys. Rev. B.* 43, 7570 (1991)
- [63] Beridze, G., Kowalski, P.M.: *J. Phys. Chem. A.* 118, 11797–11810 (2014)
- [64] Loig Vaugier. *Electronic structure of correlated materials from first principles: Hubbard interaction and Hund's exchange. Strongly correlated electrons [cond-mat.str-el]*. Ecole Polytechnique X, 2011
- [65] Spiel, C., Blaha, P., Schwarz, K.: *Phys. Rev. B.* 79, 115123 (2009)
- [66] H. M. Huang et al. / *J Supercond Nov Magn* 32, (2019) 3811–3821
- [67] Muhammad Raza ur rehman Hashmi et al./ *Chin. Phys. B* Vol. 25, No. 11 (2016) 117401

[68] A.A. Mubarak, S. Al-Omari / Journal of Magnetism and Magnetic Materials 382 (2015) 211–218

[69] Filalli Sihem et Hamdad Noura ./ Annals of West University of Timisoara - Physics vol. LXII, 2020

[70] R.L. Moreira, A. Dias / Journal of Physics and Chemistry of Solids 68 (2007) 1617–1622

[71] Smith, N.V.: Phys. Rev. B. 3, 1862 (1971)

[72] Ehrenreich, H., Philips, H.R.: Phys. Rev. 128, 1622 (1962)

[73] Wooten, F.: Optical properties of solids. Academic press, New York (1972)

[74] Saha, S., Sinha, T.P.: And Abhijit Mookerjee. Phys. Rev. B. 62, 8828 (2000)

[75] Nazia Erum at al ./ Chin. Phys. B Vol. 26, No. 4 (2017) 047102

CONCLUSION GENERALE

Dans cette thèse, nous avons développé une compréhension à l'échelle atomique des propriétés macroscopiques de composés appartenant à une classe de matériaux pérovskites par l'étude des propriétés structurales, élastiques, électroniques et magnétiques ainsi que les propriétés optiques des composés CsFeF₃, RbUO₃ et KPaO₃, RbMnF₃, RbFeF₃.

Les pérovskites CsFeF₃, RbUO₃, RbMnF₃ et RbFeF₃ contiennent des atomes magnétiques (Fe, U et Mn), qui leur confèrent une variété de propriétés magnétiques et électroniques. Ces atomes ont également de fortes corrélations électrons-électrons qui ont un impact significatif sur les propriétés. Les calculs DFT traditionnels utilisant GGA ou LDA se sont avérés insuffisants pour ces dernières pérovskites étudiées dans ce travail. Pour ces matériaux, les calculs DFT + U se sont révélés très efficaces pour décrire leurs propriétés magnétiques et électroniques. Plusieurs méthodes de premier principe ont été utilisées, notamment celle de FP-LAPW telle qu'implémentée dans le code Wien2k.

Pour le cas de RbUO₃, qui est probablement la pérovskite la plus étudiée (a fait l'objet d'une publication internationale) offrant d'énormes perspectives pour les dispositifs de spintronique en raison de sa nature semiconductrice (ou bien un faible semi-métal), on a trouvé que la phase magnétique la plus stable est la phase G-AFM. Nous avons suggéré une méthode qui consiste à utiliser des fonctionnelles de corrélation d'échange DFT traditionnelles (telles que LDA ou GGA, qui sont connues pour sous-estimer gravement le gap d'énergie) en combinaison avec le potentiel d'échange de Becke-Johnson modifié par F. Tran et P. Blaha TB-mBJ. Les calculs par ce potentiel (TB-mBJ) donnent des valeurs de gap relativement bonnes, sa précision a été approuvée par plusieurs travaux antérieurs et a été confirmée dans ce travail.

Dans le cas du composé CsFeF₃, la phase ferromagnétique est la plus stable. Pour KPaO₃, les résultats obtenus montrent que les différentes phases ont la même énergie minimale avec un moment magnétique total nul, ce qui indique que ce composé est non-magnétique.

Les valeurs des paramètres structuraux (a_0 , B_0 , B' et E_0) de la phase magnétique la plus stable (ferromagnétique) pour les composés RbMnF₃ et RbFeF₃, et celles des différentes phases magnétiques des composés RbUO₃, KPaO₃ et CsFeF₃ ont été également déterminées.

On a également déterminé les valeurs des constantes élastiques C_{ij} (GPa), du module de compressibilité B_0 (GPa), le module de Young E (GPa), le module de cisaillement G (GPa), l'indice universel d'anisotropie A^U , vitesses d'onde élastique transversales V_t , longitudinales V_l et moyennes V_m ainsi-que celles de la température de Debye θ_D (K) des pérovskites : RbFeF₃,

CONCLUSION

RbMnF₃, RbUO₃, KPaO₃ et CsFeF₃. Les valeurs trouvées sont très satisfaisantes en comparaison avec l'expérimentale et ce qui est disponible dans la littérature.

Les structures de bandes d'énergie des composés CsFeF₃, RbFeF₃, RbMnF₃, RbUO₃ et KPaO₃ sont obtenues par GGA, GGA+U et TB-mBJ.

Nous avons également déterminé la densité d'états totale et partielle (spin majoritaire 'Up' et spin minoritaire 'Dn') des mêmes composés CsFeF₃, RbFeF₃, RbMnF₃, RbUO₃ et KPaO₃.

Les valeurs obtenues des énergies des gaps de spin-up, spin-dn et fondamental (eV) obtenues par TB-mBJ des composés pérovskites : RbFeF₃, RbMnF₃, RbUO₃, KPaO₃ et CsFeF₃ ont été comparées avec les valeurs de comparaisons disponibles et un bon accord a été noté.

Pour RbUO₃, les résultats ont montré qu'il a un très faible comportement métallique.

Les variations des deux parties réelle et imaginaire de la fonction diélectrique des composé CsFeF₃, RbFeF₃, KPaO₃, RbMnF₃, RbUO₃ sont déterminées.

L'étude des propriétés optiques a également révélée la variation du coefficient d'absorption pour ces mêmes composés.

Les valeurs de l'indice de réfraction statique $n(0)$ et des longueurs d'ondes maximales d'absorption pour les composés : RbFeF₃, RbMnF₃, RbUO₃, KPaO₃ et CsFeF₃ sont également obtenues par cette étude.

Résumé :

Récemment de nombreux travaux de recherche ont été réalisés sur les matériaux pérovskite « ABX₃ » en raison de leurs propriétés physiques intéressantes ainsi que leurs intérêts dans plusieurs industries notamment : l'industrie des mémoires non volatiles, condensateurs diélectrique, sonar piézoélectrique, capteurs ultrasoniques et appareils dans le domaine de la médecine. Ce thème a été proposé pour but d'effectuer une étude complémentaire et comparative en utilisant plusieurs méthodes de premier principe notamment celle de FP-LAPW implémenté dans le code Wien2k et ceci pour prédire les propriétés structurales, magnétiques et optoélectroniques des matériaux pérovskites de type ABX₃ : A=Cs, Rb, K ; et ; X=F, O.

Abstrait :

Recently, many research works have been carried out on perovskite "ABX₃" materials due to their interesting physical properties as well as their interests in several industries including: the non-volatile memory industry, dielectric capacitors, piezoelectric sonar, ultrasonic sensors and devices. in the field of medicine. This topic was proposed for the purpose of carrying out a complementary and comparative study using several first-principle methods, in particular that of FP-LAPW implemented in the Wien2k code and this to predict the structural, magnetic and optoelectronic properties of perovskite materials of the ABX₃ type. : A = Cs, Rb, K; and; X = F, O .

ملخص :

في الأونة الأخيرة ، تم إجراء العديد من الأعمال البحثية على مواد البيروفسكايت "ABX₃" نظرًا لخصائصها الفيزيائية المثيرة للاهتمام بالإضافة إلى اهتماماتها في العديد من الصناعات بما في ذلك: صناعة الذاكرة غير المتطايرة ، والمكثفات العازلة للكهرباء ، والسونار الكهروضغطي ، وأجهزة الاستشعار بالموجات فوق الصوتية والأجهزة في. مجال الطب. تم اقتراح هذا الموضوع لغرض إجراء دراسة تكميلية ومقارنة باستخدام العديد من طرق المبدأ الأول ، لا سيما تلك الخاصة بـ FP-LAPW المطبقة في كود Wien2k وهذا للتنبؤ بالخصائص الهيكلية والمغناطيسية والإلكترونية الضوئية لمواد البيروفسكايت. نوع ABX₃ : A = Cs ، Rb ، K ؛ و ؛ X = F ، O



DFT + U and QTAIM Studies of Elastic, Magnetic, Bonding, and Optoelectronic Behaviors of RbUO₃

B. Boughoufala¹ · H. Bouafia^{1,2} · B. Sahli¹ · B. Djebour¹ · S. Mokrane³ · S. Hiadsi⁴ · B. Abidri³

Received: 24 February 2019 / Accepted: 4 June 2019
© Springer Science+Business Media, LLC, part of Springer Nature 2019

Abstract

Several experimental works have shown that RbUO₃ has antiferromagnetic behavior with G-type ordering. In this work, $E = F(V)$ curves for the different spin magnetic ordering (NM, FM, A-AFM, C-AFM, and G-AFM) were analyzed, from which it was confirmed that G-AFM is the most stable magnetic order. The found lattice parameter values of RbUO₃ are very close to those found both in theory and in experimental. The obtained elastic constant values have confirmed the mechanical stability of RbUO₃. The studies of the directional dependence of Young's modulus and the found value of the universal elastic anisotropy index have shown that this compound is largely anisotropic. The electronic properties were studied taking into account the strong correlation between 5f-U electrons. The found results have shown that RbUO₃ has an indirect band gap of $X^V-\Gamma^C$ nature. The detailed study of bonding was carried out using QTAIM theory from which the number and positions of the different bonds were located, and it was found that the ionic character is predominant. The electronic transitions and optical absorption were respectively studied by the analysis of the variation of the dielectric function and that of the absorption coefficient.

Keywords RbUO₃ · Perovskite · FP-(L)APW + lo · GGA + U · QTAIM · Magnetic and optoelectronic properties

1 Introduction

Perovskites are among the most studied materials by researchers because they are widely used in several fields of applications and several industries [1]. They are found for example, in technologies based on magnetic compounds [2], Perovskite glass-ceramics [3], solar cells [4], photovoltaic and water splitting applications [5], etc. This importance also

derives from their physical properties that are very varied from one perovskite to another and from the sensitivity of their structural, electronic, and magnetic behaviors to changes in temperature and pressure [6–8]. Ab-initio studies have largely contributed to the exploration and the demonstration of the fascinating properties of these compounds as they also contributed in the discovery of several perovskites that are synthesized thanks to these studies.

Magnetic perovskites are also a very important part of this family of materials, and their mysterious optoelectronic and magnetic behaviors have made them the subject of several recent studies [9, 10]. Despite the number of researches carried out on these materials, the scientific literature is still poor in information for some magnetic perovskites, especially those based on uranium. Among uranium-based perovskites, BaUO₃ has been widely studied by several works. K. Kurosaki et al. [11] have studied its thermoelectric properties while Z. Ali et al. [12] have studied its electronic and magnetic behaviors. B. Sahli et al. [13] have predicted the elastic and magnetic properties of SrUO₃ from which they have noted the absence of several information on its physical properties. A. M. Chippindale and P. G. Dickens [14] have experimentally studied the structure of NaUO₃ from which they have found that it is orthorhombic with *Pbnm* space group.

✉ B. Boughoufala
Belkacem.Boughoufala@univ-tiaret.dz

✉ H. Bouafia
bouafia.hamza@univ-tiaret.dz

¹ Laboratoire de Génie Physique, Université Ibn Khaldoun,
14000 Tiaret, Algeria

² Département des Sciences et de la Technologie, Faculté des Sciences
Appliquées, Université Ibn Khaldoun, 14000 Tiaret, Algeria

³ Laboratoire des Matériaux Magnétiques, Université Djillali Liabès,
22000 Sidi Bel-Abbes, Algeria

⁴ Laboratoire de Microscope Electronique et Sciences des Matériaux,
département de génie physique, Université des Sciences et de la
Technologie Mohamed Boudiaf, BP1505 El m'naouar, Oran, Algeria

S. Van den Berghe et al. [15] have experimentally studied the magnetic behavior of NaUO_3 , KUO_3 and RbUO_3 by low-temperature neutron diffraction from which they have found that these three compounds show G-type antiferromagnetic ordering at low temperature. Very recently, A. Dorbane et al. [9] have theoretically studied several magnetic ordering of KUO_3 from which they have found that it is antiferromagnetic with G-type ordering which confirm the experimental results of S. Van den Berghe et al. [15]. These same authors have also studied its elastic, magnetic, and electronic properties in its G-AFM magnetic state.

The works carried out by S. Van den Berghe et al. [15] and A. Dorbane et al. [9] have shown that there is still a lack of information on physical properties of RbUO_3 . This strongly motivated us to undertake a study to confirm its magnetic ground states and to study their magnetic and optoelectronic properties in its most stable magnetic order. Our objective in this study is the theoretical prediction of some physical properties of RbUO_3 that are still unknown, such as some structural parameters (bulk modulus and cohesive energy), as well as some mechanical and thermodynamic quantities (Young's modulus, shear modulus, Poisson's ratio, and Debye temperature as well as its elastic anisotropy). This investigation also contains a detailed study of its optoelectronic and magnetic ground-state behaviors with G-AFM magnetic ordering. QTAIM has also been used in this work in order to analyze the nature of bonding between the different atoms that form RbUO_3 , as we have also studied the degree of metallic character of this compound to confirm the electronic results. In several parts of this work, we have also compared our results with those obtained by A. Dorbane et al. [9] on KUO_3 because these two compounds and according to several studies have several similar behaviors.

2 Computational Details

The present work is essentially based on two approaches, one based on density functional theory "DFT" [16] which is FP-(L)APW + lo [17, 18] implemented in WIEN2k code [19, 20] and the second is based on the topological analysis of the electronic density which is the quantum theory of atoms in molecules "QTAIM" [21, 22] implemented in Critic2 code [23, 24]. The first approach was used to predict structural, elastic, optoelectronic, and magnetic properties. The second approach, on the other hand, allows analyzing and identifying the different types of bonds between the different atoms that form RbUO_3 as well as determining the degree of metallic behavior for this compound.

The accuracy of the results is based essentially on the choice of input parameters: for FP-(L)APW + lo method, the choice of the RMT radii represents a starting point for the initialization of our calculations, hence for rubidium, uranium, and oxygen, we

have respectively chosen values of **2.1**, **2.25**, and **1.65 bohr**. GGA-PBEsol semilocal functional [25, 26] has been favorably tested on perovskites. In several proven works, its adoption has led to results very close to those of the experimental compared to the results obtained by GGA-PBE [27–30]. This strongly motivated us to choose it in our calculations for the exchange-correlation potential. To ensure the accuracy of our calculations, $R.K_{max} = 8.5$ was chosen to ensure a consistent number of plane waves, $l_{max} = 10$ for the maximum value of the partial wave inside atomic spheres and $G_{max} = 12$ for charge density Fourier expansion. We note that non-magnetic (spin non-polarized) calculations are based on the same occupation numbers of electrons for both spins while they are different for the case of spin-polarized calculations. In our work, several magnetic orders have been studied in order to determine which one is the most stable. For the antiferromagnetic ordering, a break of the crystal symmetry after a construction of a supercell is required in order to have the possibility of orienting the uranium spin according to the different chosen magnetic orders (A-AFM, C-AFM, and G-AFM). It is noted that the constructed supercell for G-AFM order is eight times larger than RbUO_3 unit cell, which contains a rubidium atom, one uranium atom and three oxygen atoms whose dimension is $2 \times 2 \times 2$. The dimension of that of C-AFM order is $2 \times 2 \times 1$ and that of A-AFM order is $1 \times 1 \times 2$. As a result, the number of K-points integration in the Irreducible Brillouin Zone (IBZ) [31] essentially depends on the size of the unit cell from which, for non-magnetic "NM," ferromagnetic "FM," and the three antiferromagnetic orders "A-AFM, C-AFM and G-AFM," we have respectively chosen $11 \times 11 \times 11$, $14 \times 14 \times 14$, $12 \times 12 \times 6$, $7 \times 7 \times 14$, and $8 \times 8 \times 8$ points to ensure a good mesh and therefore ensure the accuracy of our calculations. The last parameter is the convergence criterion, from which our results have been adopted for a convergence of energy with a limit of 10^{-5} Ry.

For QTAIM approach, the calculations are based on the output files generated by FP-(L)APW + lo calculations which contain information on RbUO_3 structure and electronic density in its most stable magnetic order (G-AFM). Topological analysis is essentially based on the determination of the critical points for which the gradient vector field vanishes. These critical points will be then classified according to the curvatures of the electronic density in their positions. Their determinations require a very dense choice of K-points from where we have chosen 5000 K-points for our calculations.

3 Results and Discussions

3.1 Ground-State Structural Properties and Most Stable Magnetic Order

Several theoretical methods allow the determination of the ground-state magnetic order of solid materials. Most of them

are based on the determination of the unit-cell total energies minima corresponding to the different magnetic orders because the most stable magnetic order is that with the global minimum of the total energy in comparison with the other magnetic orderings. In this work, and in order to determine the most stable magnetic order of RbUO_3 ground-state structure, the minima of the unit-cell total energies of several magnetic orderings {non-magnetic NM, ferromagnetic FM and A,C,G-types antiferromagnetic (A-AFM, C-AFM and G-AFM)} have been estimated. It follows that variations of RbUO_3 unit-cell volume corresponding to each magnetic order (NM, FM, A-AFM, C-AFM, and G-AFM) have been made around their static equilibrium volume, which are shown in Fig. 1. From this figure, it is clear that the most stable magnetic order of RbUO_3 -Perovskite is that of G-AFM because it has the global minimum of the total energy in comparison with other magnetic orderings.

These results are similar to those already deduced very recently for KUO_3 by A. Dorbane et al. [9], which confirms the experimental results of S. Van den Bergh et al. [15] who have found that at low temperatures, these two compounds have a G-type antiferromagnetic ordering. Figure 2 obtained by VESTA software [32] shows the spin orientations of uranium atoms according to G-AFM ordering.

Murnaghan equation fitting [33] of $E = F(V)$ variations allows the determination of several structural parameters at static equilibrium, in particular; the lattice constant a_0 , bulk modulus B , and its pressure derivative B' . Their values are grouped in Table 1 from which we notice that the results obtained for the lattice constant are close to those found previously. Consequently, they confirm the performance of GGA-PBEsol functional in the determination of structural parameters of perovskites and also confirm the tests already done using this functional [27–30]. We also

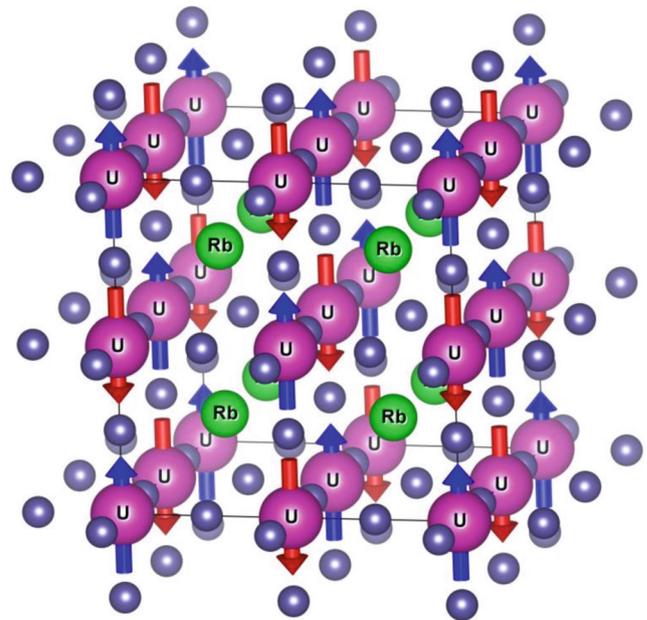


Fig. 2 RbUO_3 -supercell with representation of spin-state ordering of uranium according to G-AFM

note that for these results, the values obtained for the different magnetic orders are close to each other.

The knowledge of the lattice constant values allows the determination of bond lengths between the different atoms that form RbUO_3 from which we also notice that our results (Table 1) are very close to those obtained experimentally and theoretically. On the other hand, we note the absence of all the previous results with regard to bulk modulus, its pressure derivative, and the total energy of RbUO_3 and we hope that there will be future work to confirm our values.

Fig. 1 Variation of the total energy as a function of the unit cell volume for G-AFM, C-AFM, A-AFM, and FM magnetic orders of RbUO_3

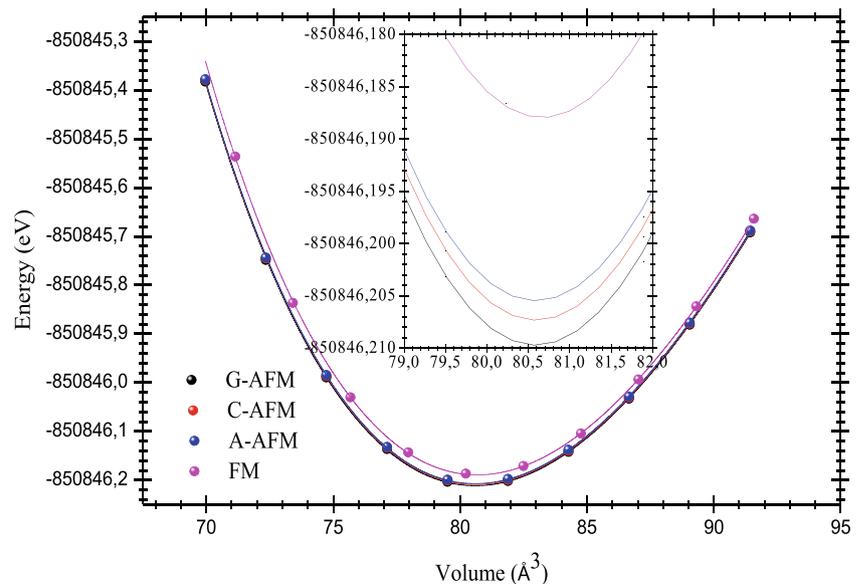


Table 1 Calculated lattice constant “ a_0 ” (Å), Bulk modulus “ B_0 ” (GPa), its pressure derivative “ B' ,” cohesive energy “ E_{coh} ” (eV/cell), and different bond lengths (Å) for NM, FM, A-AFM, C-AFM, and G-AFM magnetic orders of RbUO₃ compared to other available results

RbUO ₃		a_0	B_0	B'	E_{Coh}	Rb-O Bond length	U-O Bond length	Rb-U Bond length
Our results	NM	4.31821	147.0704	4.6367	− 31.6403	3.05344	2.15911	3.73968
	FM	4.32105	145.9193	4.7454	− 31.9332	3.05544	2.16053	3.74214
	A-AFM	4.31958	145.0491	4.6849	− 31.9514	3.05440	2.15979	3.74087
	C-AFM	4.31961	145.0936	4.6851	− 31.9530	3.05443	2.15981	3.74089
	<i>G-AFM</i>	<i>4.31950</i>	<i>145.0902</i>	<i>4.6920</i>	<i>− 31.9554</i>	<i>3.05435</i>	<i>2.15975</i>	<i>3.74080</i>
Experiment		4.3275 ^a	--	--	--	--	--	--
		4.326 ^b	--	--	--	--	2.163 ^b	--
		4.354 ^c	--	--	--	--	--	--
		4.3222 ^d	--	--	--	--	--	--
		4.323 ^e	--	--	--	--	--	--
		4.323 ^f	--	--	--	--	--	--
		4.323 ^g	--	--	--	--	--	--
Other theoretical works		4.3222 ⁱ (FM)	--	--	--	3.056 ⁱ (FM)	2.161 ⁱ (FM)	3.743 ⁱ (FM)

^a Ref [34]^b Ref [35]^c Ref [36]^d Ref [15]^e Ref [37]^f Ref [38]^g Ref [39]^h Ref [40]ⁱ Ref [41]

Cohesive energy is another tool for confirming the energy stability of RbUO₃ and that of its most stable magnetic order at static equilibrium. Its determination is also based on the knowledge of the minimum total energy of RbUO₃ unit cell of each magnetic order using the following relation:

$$E_{\text{Coh}} = E_{\text{total}}^{\text{RbUO}_3} - (3E_{\text{atom}}^{\text{O}} + E_{\text{atom}}^{\text{Rb}} + E_{\text{atom}}^{\text{U}}) \quad (1)$$

With $E_{\text{total}}^{\text{RbUO}_3}$, $E_{\text{atom}}^{\text{O}}$, $E_{\text{atom}}^{\text{Rb}}$, and $E_{\text{atom}}^{\text{U}}$ representing respectively RbUO₃ unit-cell total energy, oxygen-atom energy, rubidium-atom energy, and uranium-atom energy. We recall that a unit cell of RbUO₃-cubic perovskite contains one atom of rubidium, an atom of uranium, and three atoms of oxygen. The different values of cohesive energy of the different magnetic orders of RbUO₃-perovskite are shown in Table 1. We note that the lowest value (or the largest in absolute value) is that of G-AFM order which confirms that it is the ground-state magnetic order of RbUO₃-cubic perovskite and confirms the energy stability of this compound.

3.2 Elasticity and Mechanical Stability

The elasticity of RbUO₃-perovskite can be studied by investigating its energy behavior (variation of the unit-cell energy)

under the effect of small applied strains $E = F(\delta)$. This study allows the determination of its elastic constants C_{ij} as well as the prediction of its mechanical stability. Since RbUO₃ is a cubic perovskite, its structure has only three elastic constants denoted C_{11} , C_{12} , and C_{44} . To check its mechanical stability, its elastic constants must satisfy Born stability criteria that are given by [42, 43]

$$C_{11} + 2C_{12} > 0, C_{11} - C_{12} > 0 \text{ and } C_{44} > 0 \quad (2)$$

So, the verification of the mechanical stability and the study of the elasticity of RbUO₃ are mainly based on the knowledge of its elastic constants C_{ij} . In this work, the theoretical model implemented in IRelast package [44, 45] which is compatible with WIEN2k code, was used to determine the elastic constants C_{ij} of RbUO₃-cubic perovskite. According to this model, and for a cubic structure, the determination of the elastic constants is based on the application of three distortions D_i on the unit cell of RbUO₃-cubic perovskite whose matrices are respectively given by

$$D_1 = \begin{bmatrix} 1 + \delta & 0 & 0 \\ 0 & 1 - \delta & 0 \\ 0 & 0 & \frac{1}{1 - \delta^2} \end{bmatrix} \quad (3)$$

This first distortion matrix D_1 keeps the unit-cell volume of $RbUO_3$ constant but its structure becomes orthorhombic. This deformation makes it possible to determine $C_a = C_{11} - C_{12}$ by a polynomial fitting of $E = F(\delta)$ variation according to the following relation:

$$E_{D1}(V, \delta) = E(V_0, \delta = 0) + V_0 [C_a \delta^2 + O(\delta^4)] \quad (4)$$

where $E_{D1}(V, \delta)$, $E(V_0, \delta = 0)$, V_0 , and $O(\delta^4)$ represent respectively the strained unit-cell energy according to D_1 distortion, the unstrained unit-cell energy, the unstrained unit-cell volume, and a term that is proportional to δ^4 (δ is the applied strain), which represents $E_{D1}(V, \delta)$ deviation from its polynomial fit.

The second distortion matrix D_2 changes the volume of $RbUO_3$ unit cell but preserves its cubic symmetry:

$$D_2 = \begin{bmatrix} 1 + \delta & 0 & 0 \\ 0 & 1 + \delta & 0 \\ 0 & 0 & 1 + \delta \end{bmatrix} \quad (5)$$

This deformation makes it possible to determine $C_b = C_{11} + 2C_{12}$ by a polynomial fitting of $E = F(\delta)$ variation using the following relation:

$$E_{D2}(V, \delta) = E(V_0, \delta = 0) + V_0 \delta [\tau_1 + \tau_2 + \tau_3] + V_0 [(3/2) C_b \delta^2 + O(\delta^3)] \quad (6)$$

where τ_1 , τ_2 , and τ_3 represent three parameters related to this distortion.

These two distortions make it possible to determine C_{11} and C_{12} elastic constants according to the two following equations:

$$C_{11} = \frac{C_b + 2C_a}{3} \quad (7)$$

and

$$C_{12} = \frac{C_b - C_a}{3} \quad (8)$$

The last distortion matrix D_3 keeps $RbUO_3$ unit-cell volume constant but its cubic symmetry becomes monoclinic; it is given by

$$D_3 = \begin{bmatrix} 1 & \delta & 0 \\ \delta & 1 & 0 \\ 0 & 0 & \frac{1}{1 - \delta^2} \end{bmatrix} \quad (9)$$

From this deformation, we can determine C_{44} elastic constant by using a polynomial fitting of $E = F(\delta)$ variation according to the relation

$$E_{D3}(V, \delta) = E(V_0, \delta = 0) + V_0 [(2C_{44})\delta^2 + O(\delta^4)] \quad (10)$$

Figure 3 represents the variations of the total energy of $RbUO_3$ unit cell as a function of the applied strains δ according to the three distortions D_i , which are polynomially fitted using different orders. We note that we have chosen a maximum strain of $\delta = 0.02$ with a step of 0.01 to preserve the elasticity of the $RbUO_3$ unit cell.

Table 2 contains the obtained values of the elastic constants of $RbUO_3$, from which we note that they satisfy Born stability criteria, which indicates that $RbUO_3$ is mechanically stable in its cubic perovskite structure. On the other hand, we note that the obtained values are far from those found theoretically. We justify this difference by the sensitivity of the elastic constants estimation to the used theoretical model because this sensitivity is the origin of that of the estimated energy by the two methods. We justify the accuracy of our values, on the one hand, by tests already carried out on perovskites using IRelast package and which give results close to those found experimentally and to those of other theoretical methods [45–47]. On the other hand, by the bulk modulus value found in the structural part which is very close to that calculated based on the elastic constants (Table 2) using the following relation [48]:

$$B = \frac{C_{11} + 2C_{12}}{3} \quad (11)$$

Several other mechanical and thermodynamic parameters can be determined once the elastic constants are determined, in particular; Young's modulus E , shear modulus G , and Debye temperature θ_D . We have determined these parameters by Hill's proposition [49], which is Reuss and Voigt average value for each of them.

According to Hill et al. [49], shear modulus can be obtained by [48, 49]

$$G = \frac{G_V + G_R}{2} \quad (12)$$

where

$$G_V = \frac{C_{11} - C_{12} + 3C_{44}}{5} \quad (13)$$

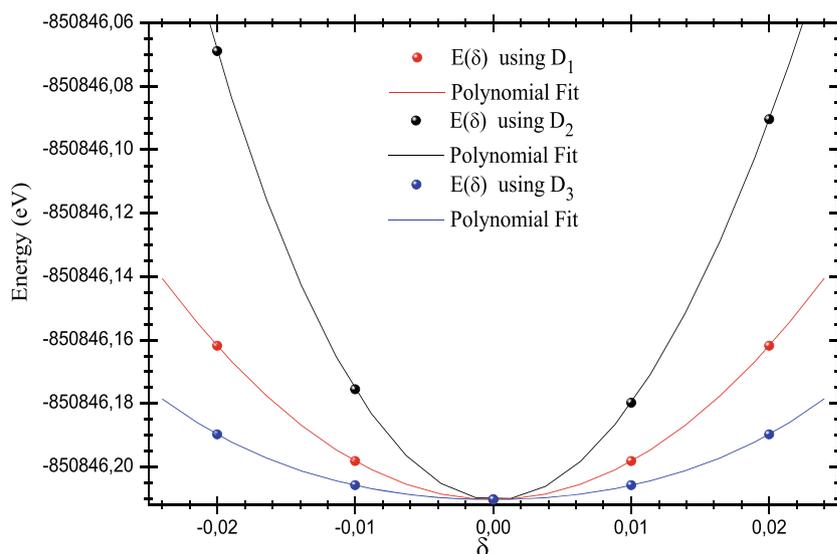
and

$$G_R = \frac{5C_{44}(C_{11} - C_{12})}{3(C_{11} - C_{12}) + 4C_{44}} \quad (14)$$

Once the bulk modulus and shear modulus are determined, Young's modulus can be directly obtained by [50–53]:

$$E = \frac{9GB}{G + 3B} \quad (15)$$

Fig. 3 Total energy variations as a function of strains “ δ ” for the different distortions “ D_i ” of RbUO_3



The determination of the elastic constants and these mechanical quantities therefore allows the knowledge of the Debye temperature, which is a thermodynamic property that expresses the temperature limit for which the atoms of a solid material reach their maximum vibration modes. It can be obtained by the following relation [50–53]:

$$\theta_D = \frac{h}{k} \left[\frac{3n}{4\pi} \left(\frac{N_A \rho}{M} \right) \right]^{1/3} V_a \tag{16}$$

For this equation; k , h , n , M , N_A , and ρ represent respectively Boltzmann’s constant, Planck’s constant, number of atoms per RbUO_3 -unit cell, RbUO_3 -unit cell molecular mass, Avogadro constant, and the density, while V_a represents the average elastic wave velocity which is given by the following relation [54]:

$$V_a = \left[\frac{1}{3} \left(\frac{2}{V_t^3} + \frac{1}{V_l^3} \right) \right]^{-1/3} \tag{17}$$

where V_t being the transverse elastic wave velocity and V_l being that of longitudinal; they are given by [54, 55]

$$V_l = \left(\frac{3B + 4G}{3\rho} \right)^{1/2} \tag{18}$$

and

$$V_t = \left(\frac{G}{\rho} \right)^{1/2} \tag{19}$$

Hill’s values of these mechanical and thermodynamic quantities described above are also grouped in Table 2. We note that, to our knowledge, the scientific literature has no comparative value.

Ductility and brittleness are also the subject of this study, which can be predicted by the knowledge of B/G ratio (in this work we have used Hill’s values for B and G). S. F. Pugh [56] proposed a value of 1.75 for this ratio, which limits the ductility region to that of the brittleness for a solid material. If the value of this ratio is greater than this limit, the material is ductile; otherwise, it is brittle. B/G found value for RbUO_3 is 1.9685 (Table 2) which is greater than that of the limit, which indicates that this compound is ductile.

The knowledge of the bulk modulus value and that of shear modulus by Reuss and Voigt approximations makes it possible to calculate the universal elastic anisotropy index A^U according to the relation [57]:

$$A^U = \frac{5G_V}{G_R} + \frac{B_V}{B_R} - 6 \tag{20}$$

This mechanical quantity allows the determination of the elastic anisotropy of a solid material from where, and for an elastically isotropic material, the value of this index is zero (or close to zero) while the more its value is far from zero, the more this material is elastically anisotropic. The obtained value for RbUO_3 is far from zero, which indicates that it is elastically anisotropic.

The elastic anisotropy of RbUO_3 -Perovskite can be verified by that of Young’s modulus by studying its directional dependence surface. According to J. F. Nye [58], and for a cubic structure, its equation is given as a function of the direction cosines l_i and the elastic compliance constants S_{ij} :

$$E = \frac{1}{S_{11} - 2 \left(S_{11} - S_{12} - \frac{1}{2} S_{44} \right) (l_1^2 l_2^2 + l_2^2 l_3^2 + l_3^2 l_1^2)} \tag{21}$$

Table 2 Calculated elastic constants “ C_{ij} ” (GPa), shear modulus “ G ” (GPa), Young’s modulus “ E ” (GPa), Bulk modulus “ B ” (GPa), “ B/G ” ratio, Poisson’s ratio “ ν ”, [transverse “ ν_t ”, longitudinal “ ν_l ” and average “ ν_a ”] elastic wave velocities ($m s^{-1}$), Debye temperature “ θ_D ” (K $^\circ$),

universal elastic anisotropy index “ A^U ” and 3D [maximum “ E_{max} ”, minimum “ E_{min} ” and average “ E_a ”] values of Young’s modulus of $RbUO_3$ compared to other theoretical results

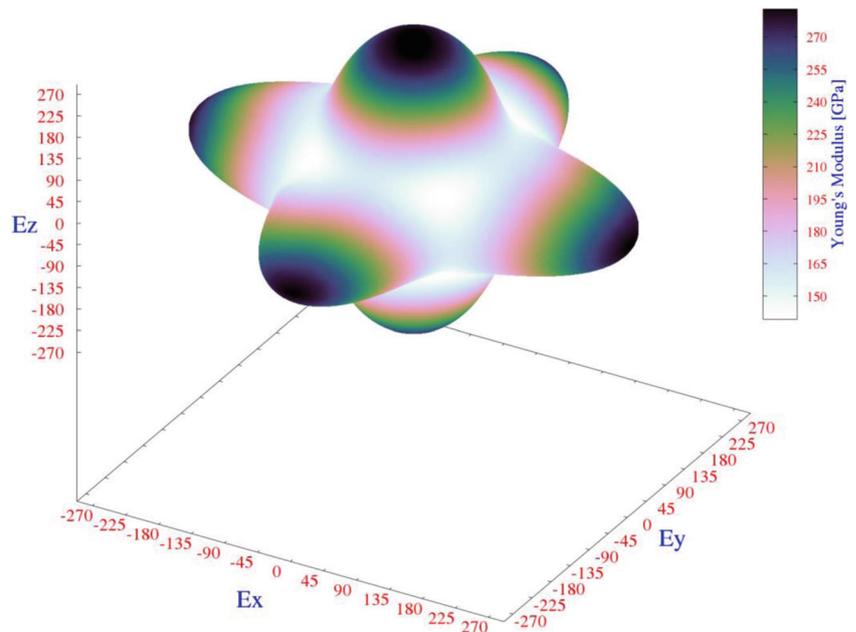
$RbUO_3$	C_{11}	C_{12}	C_{44}	G	E	B
Present study	305.0944	64.0328	51.9884	73.350	188.183	144.386
Other theoretical works	382.4 ^a	113.8 ^a	113.8 ^a	–	–	–
	B/G	ν	ν_t	ν_l	ν_a	θ_D
Present study	1.9685	0.282	3095.61	5624.97	3450.28	406.653
	A^U		E_{max}	E_{min}	$(E_{max}+E_{min})/2$	E_a
Present study	0.8995		282.8790	139.2544	211.0667	193.6198

^a Ref [36]

This surface is a sphere of E radius if Young’s modulus of the studied material is perfectly isotropic; otherwise, it is deformed if it is anisotropic. The anisotropy of Young’s modulus indicates the elastic anisotropy of the studied compound. Based on the elastic results, we have plotted the directional dependence surface of Young’s modulus in Fig. 4. It is obvious that it is widely deformed which indicates that Young’s modulus of $RbUO_3$ is largely anisotropic and therefore confirms the large elastic anisotropy of $RbUO_3$. On the other hand, the different regions of this surface, which represent the maximum/minimum values of Young’s modulus, show the directions for which $RbUO_3$ is more/less resistant to the lengthwise-applied strains. For more detail, we represent in Table 2 the maximum and the minimum value of Young’s modulus of $RbUO_3$ according to the different directions of space. We note that the difference between these two values (E_{max} -

E_{min}) is very far to be negligible which confirms the large deformation of the directional dependence surface and therefore confirms the large elastic anisotropy of $RbUO_3$ in its ground-state structure. The origin of this large elastic anisotropy may be due to two reasons: perovskite structure and the nature of bonds between the different atoms that form this compound, and which is mixed despite the predominance of the ionic character (see Sect. 3.4). This consequently results in a different reaction of the material to the applied strain when we change its direction. On the other hand, its average value E_a is very close to that deduced from Eq. 15, which confirms the performance of this theoretical model for cubic materials and which has been already tested previously [9]. At the end of this part, we want to note that the mechanical behavior of $RbUO_3$ is similar to that of KUO_3 which has been already studied by A. Dorbane et al. [9].

Fig. 4 3D surface of directional dependence of Young’s modulus of $RbUO_3$



3.3 Electronic and Magnetic Properties

It is well known that current technology is too much based on the magnetic and electronic behaviors of materials, which motivate researchers to rely much more on these physical behaviors. To study the electronic and magnetic properties of RbUO_3 , several considerations should be taken into account. Because, on the one hand, GGA semilocal functional largely underestimates the band gap energy [59–61] and on the other hand, this functional does not take into account the strong correlation between the strongly correlated electrons of d/f orbital which gives erroneous results on the electronic and magnetic behavior of compounds based on strongly correlated elements [62].

Therefore, to overcome the problem of the underestimation of the band gap energy, several methods have been proposed by theorists. Hence, in this work, we have used the modified Becke-Johnson exchange potential (mBJ) [63] which makes it possible to estimate the band gap value of solid materials with the same precision as GW method and hybrid functionals but in a time similar to that of semilocal functionals [64]. This potential has been parameterized by several previous works in order to improve its results [65] from where, recently, Radi A. Jishi et al. [66] have proposed a new parameterization for perovskite materials. In this work, we have used mBJ based on the parameterization of Radi A. Jishi et al. [66] to estimate the band gap energy of RbUO_3 -Perovskite.

On the other hand, the strong correlation between 5f-uranium electrons was taken into account with Hubbard's correction [67] to GGA semilocal functional by the effective on-site Coulomb interaction parameter " U_{eff} " which was estimated in this work by constrained LDA method (cLDA) [68, 69]. This parameter is not transferable from one system to another [70] because it depends on charge transfer and hybridization between d/f orbital and the other orbital of others atoms [71] and on the oxidation state of uranium [70]. By using cLDA method, we consider a one uranium atom of RbUO_3 -supercell as impurity. The value of the effective on-site Coulomb interaction parameter U_{eff} can be obtained by the calculation of difference between

5f-uranium spin-up eigenvalues relative to Fermi energy E_F after the application of a modification (constraint) on the electronic occupation of 5f-orbital of the uranium impurity according to the relation [72]:

$$U_{\text{eff}}^{\text{cLDA}} = \varepsilon_{5f\uparrow} \left(+\frac{1}{2}e \right) - \varepsilon_{5f\uparrow} \left(-\frac{1}{2}e \right) - E_F \left(+\frac{1}{2}e \right) + E_F \left(-\frac{1}{2}e \right) \quad (22)$$

The values of 5f-uranium spin-up eigenvalues and those of Fermi energies E_F relating to removal and addition of electrons as well as that of the effective on-site Coulomb interaction parameter U_{eff} are grouped together in Table 3. It is noted that U_{eff} found value is different from that obtained by A. Dorbane et al. [9] for KUO_3 , which confirms that it is not transferable. On the other hand, it is also lower than 1 eV which allows us to justify this by the few electrons of U-5f state and the charge transfer that will be detailed in bonding part of this work.

Figure 5 shows the electronic band structures of RbUO_3 using GGA, GGA + U and mBJ(GGA + U). From this figure, it is clear that the three band structures have almost the same topology with a small shift between that obtained by GGA and that obtained by GGA + U and which is mainly due to Hubbard's correction. That obtained by mBJ(GGA + U) is largely shifted, which consequently largely widens the band gap between the valence band top and the conduction band bottom. In this same figure, the curves of the total density of states confirm these remarks from which we can see that peaks obtained by the three approaches {GGA, GGA + U and mBJ(GGA + U)} are almost similar with the same shifts noted for the obtained electronic band structures.

On the other hand, the valence band top obtained by GGA + U and mBJ(GGA + U) is represented by bands of very thin width which cross slightly the Fermi level, which may indicate the possible presence of a weak metallic character of this compound. For the various used approaches, the valence band top is located at X point of high symmetry while the conduction band bottom is located at Γ point. The different values of the direct and indirect band gaps are shown in Table 3 from which we can see that for all used approaches, the small value is that of $X^V-\Gamma^C$ which represents the fundamental band gap of RbUO_3 and its value is very close to that direct $\Gamma^V-\Gamma^C$. On the other hand, the largest values are those

Table 3 Calculated 5f-spin-up eigenvalues of uranium " $\varepsilon_{5f\uparrow}$ " and Fermi energies " E_F " corresponding to adding and removing electrons, effective on-site Coulomb interaction parameter " U_{eff} " (eV), direct and

indirect band gap energies " E_g " (eV), uranium magnetic moment " MM_{Uranium} " (μ_B /atom), and total magnetic moment " MM_{Total} " (μ_B /cell) of RbUO_3

RbUO_3	$\varepsilon_{5f\uparrow}(+0.5e)$	$\varepsilon_{5f\uparrow}(-0.5e)$	$E_F(+0.5e)$	$E_F(-0.5e)$	U_{eff}		
	-7.71903	-7.78631	6.13160	6.93491	0.87059		
	$X^V-\Gamma^C$	$\Gamma^V-\Gamma^C$	X^V-X^C	M^V-M^C	MM_{Uranium}		MM_{Total}
GGA	0.50207	0.50469	0.51974	0.60833	1.010		0.000
GGA + U	1.14114	1.14338	1.15976	1.23865	1.016		0.000
mBJ(GGA + U)	3.37088	3.37116	3.44419	3.62385	0.997		0.000

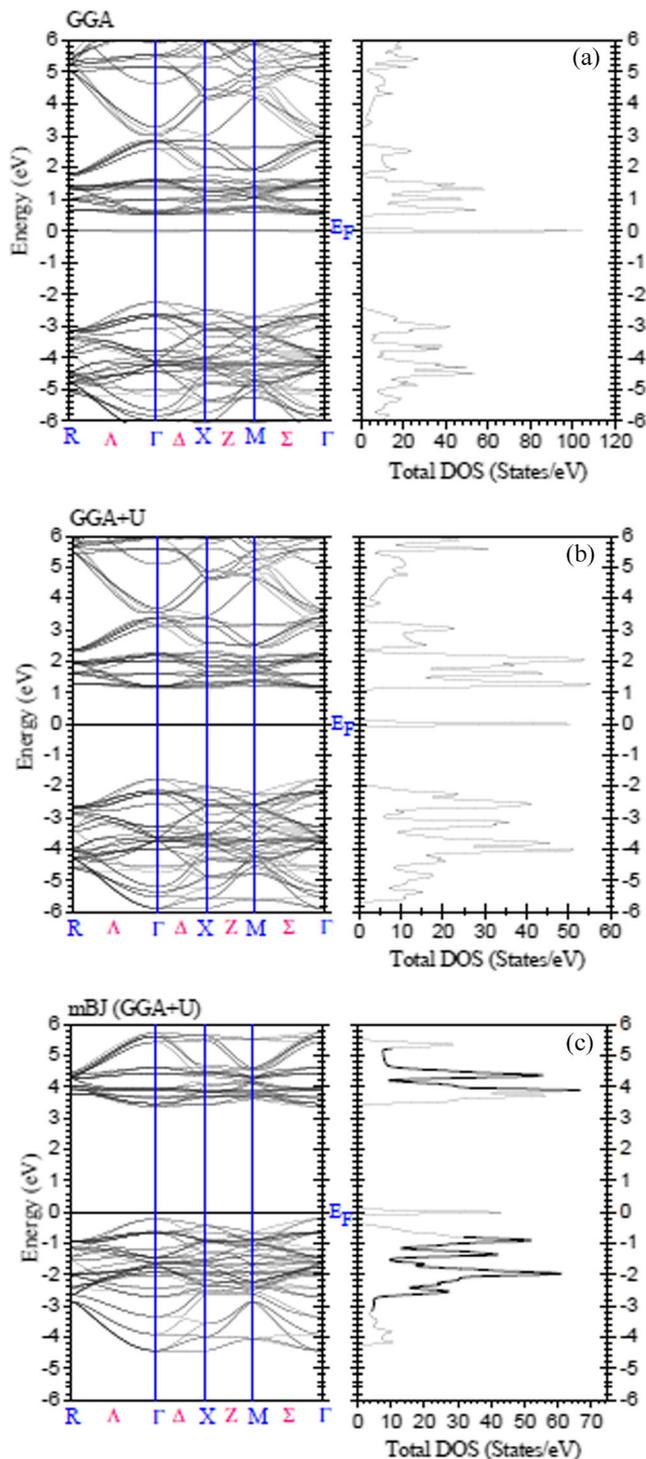


Fig. 5 Electronic band structure and total density of states of RbUO_3 obtained by **a** GGA, **b** GGA + U, and **c** mBJ(GGA + U)

obtained by mBJ(GGA + U) which is obvious because GGA largely underestimates the band gap energy. To our knowledge, there is no comparison value. Table 3 also contains all

obtained values of the total magnetic moment and that of uranium, from which we note that the value of the total magnetic moment obtained by the different approaches is zero, which confirms that RbUO_3 is antiferromagnetic. On the other hand, the found values for uranium magnetic moment by the different approaches are almost similar and close to 1. According to the obtained results of this part of our work, we notice that RbUO_3 has almost the same electronic and magnetic behavior of that of KUO_3 with a slight difference in band gap energies and U_{eff} values.

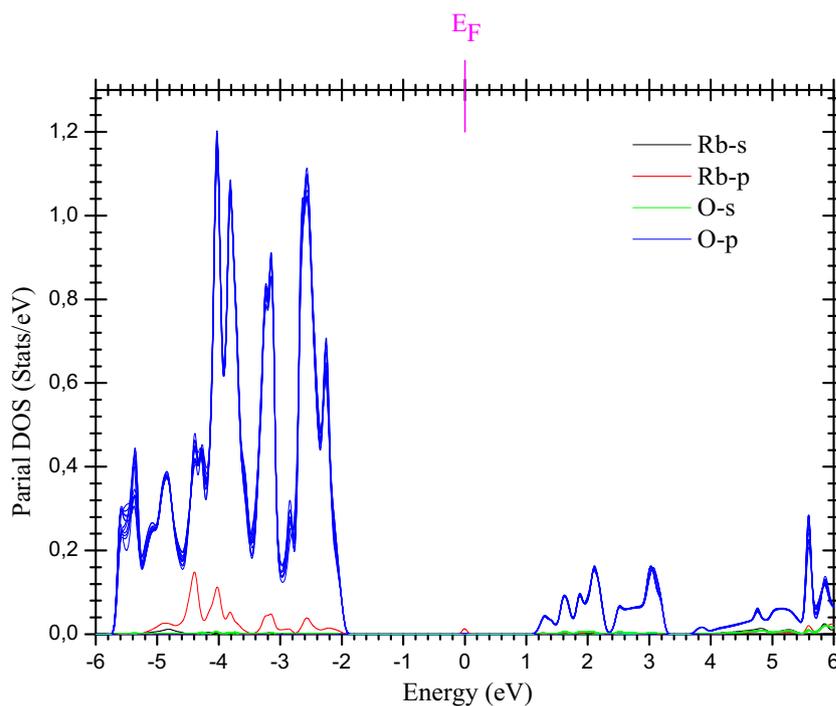
The curves of the partial density of states which are shown in Figs. 6 and 7 not only allow the identification of the different states contributions but also make it possible to better understand the electronic and magnetic behavior of this compound. For rubidium and oxygen atoms, the curves are symmetrical for both spins because they are non-magnetic. While uranium's are antisymmetric (each spin-up peak of a uranium atom has a symmetric spin-down peak but of another uranium atom of opposite spin) which results in a perfect symmetry of the total density of states for both spins and which confirms the antiferromagnetic behavior of RbUO_3 . It is also noted that for oxygen, the break of symmetry has generated 12 inequivalent atoms and their density of states curves are almost symmetrical and are superposed (Fig. 6). According to Figs. 6 and 7, it is noted that the bands which are below the valence band top are dominated by U-(f and p) states in hybridization with O-p and Rb-p states while the valence band top is mainly due to U-f states. On the other hand, peaks of U-f states of the valence band top cross slightly the Fermi level, which confirms what was mentioned for the electronic band structure that this compound has a weak metallic character.

3.4 Chemical Bonding Properties

It is important in this study to analyze the nature and behavior of the different bonds between the atoms that form RbUO_3 . The charge density contours according to (110) plane are shown in Fig. 8. It is noted that the peripheral contours of oxygen largely overlap those of rubidium. However, there are few peripheral contours, which cover the oxygen atoms with those of uranium with the absence of direct contact between rubidium contours and those of uranium, which means that there is no direct bonding between Rb and U and the only bonds that exist are Rb–O and U–O. On the other hand, we note that the peripheral contours, which cover Rb–O occupy a wide region of the atomic space relative to those which cover U–O. These remarks qualitatively indicate that Rb–O bond is of ionic nature while U–O bond is of ionic-covalent nature.

QTAIM theoretical approach allows the deep study of bonding by a topological analysis of the electron density inside RbUO_3 . This theory makes it possible to identify the critical points of the spatial distribution of the electron density $\rho(r)$, which consequently allows the determination of the

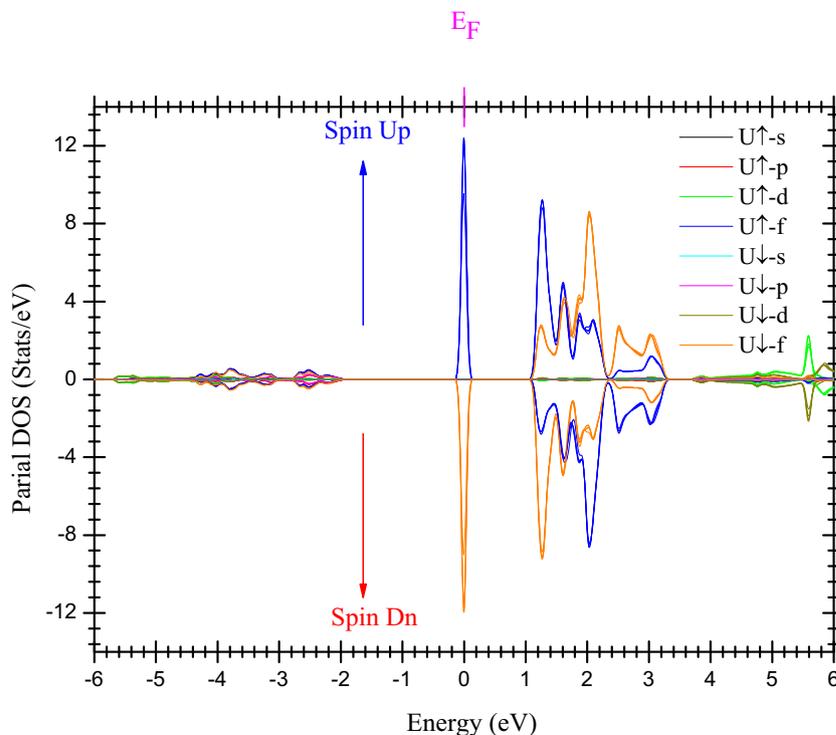
Fig. 6 Calculated partial density of states of rubidium and oxygen for RbUO_3



positions of bonds as well as their numbers by the localization of bond critical points BCP and this by the calculation of the gradient vector field of the electron density. At the different critical points of the electron density, the gradient vector field vanishes $\nabla\rho(\mathbf{r}) = 0$. Their classification (bond, cage, and ring critical points) is essentially based on the determination of the electronic density curvatures in their positions according

to the three directions of space by the calculation of the Hessian matrix of $\rho(\mathbf{r})$ [21, 22]. QTAIM considers atoms as atomic basins of charges delimited by surfaces defined by the zero-flux in the gradient vector field of the electron density ($\nabla\rho(\mathbf{r}) \cdot \mathbf{n}(\mathbf{r}) = 0$, where $\mathbf{n}(\mathbf{r})$ being the normal vector to the zero-flux surface}. Gradients paths {a trajectory of $\nabla\rho(\mathbf{r})$ } that start from nuclei do not cross the zero flux surface and only one

Fig. 7 Calculated partial density of states of uranium for RbUO_3



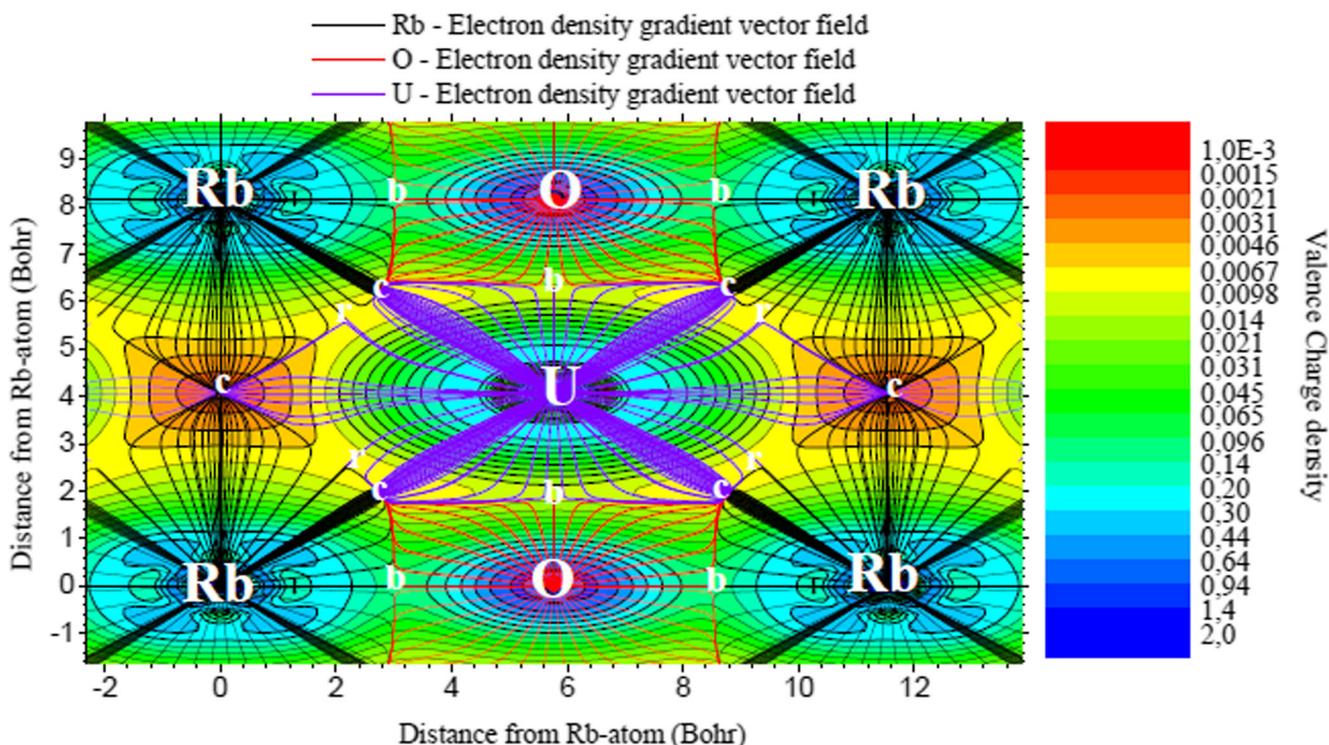


Fig. 8 Calculated valence charge density contours and electron-density gradient vector field along (110) plane of RbUO₃. b, c, and r represent respectively the positions of bond, cage, and ring critical points

trajectory arrives at the surface and encounters a similar trajectory of the neighboring atom at BCP point; this trajectory is called “bond path” [21, 22].

In the same Fig. 8 and superposed with charge density contours, the gradient vector field of the electron density of RbUO₃ has been plotted with positions of the different types of critical points. Lines where gradient paths of a two-atomic basins approach and converge represent the edges of basins. According to this figure, we note the presence of BCP between uranium-oxygen and rubidium-oxygen, which confirms what we have mentioned before that there is no direct bond between uranium and rubidium. Based on QTAIM principles, atoms are considered as atomic basins of the electron density, which allows

calculating their volumes as well as their topological charges. Table 4 contains the values of the topological volumes of the different atomic basins as well as their topological charges from which we note that the volume of rubidium basin is the largest while that of oxygen is the smallest but close to that of uranium despite the big difference between their atomic numbers. It means that the charge of these two atoms (rubidium and oxygen) is spread over a wide space that can be due to the important charge transfer between these two atoms, which indicates the strong ionic character between them. To confirm these remarks, the charge transfer of the different atoms was calculated using the following relation [73]:

$$CT_{\Omega} = \frac{Q_{\Omega}}{OS_{\Omega}} \tag{23}$$

Table 4 Topological volume “V_Ω” (Å³), topological charge “Q_Ω”, charge transfer “CT_Ω”, ionicity index “α,” and topological index of valence electron density flatness “f” of RbUO₃

	RbUO ₃	Rb	U	O
V _Ω (Å ³)	80.5937	22.2459	15.9644	14.1278
Q _Ω		0.8149	2.6823	-1.1660
CT _Ω		81.49%	53.65%	58.30%
α	62.01%			
f	20.31%			

where OS_Ω and Q_Ω represent respectively the nominal oxidation state and the topological charge of Ω-atom. It is noted that each rubidium atom is linked with 12 oxygen atoms, and each uranium atom is surrounded by 6 oxygen atoms. It has already been deduced that there is no bond between rubidium and uranium. Therefore, according to the charge transfer values of rubidium and uranium atoms, it can be seen that the charge transfer of rubidium is close to its nominal oxidation state, which indicates that Rb-O bond has a strong ionic character. While the charge

transfer of uranium is slightly higher than 50%, which indicates that U–O bond is of ionic-covalent type with a dominance of the ionic character. To confirm these results, ionicity index can inform us about the character of the predominant bonding for RbUO_3 , and its relation is given by [73]

$$\alpha = \frac{1}{N} \sum_{\Omega=1}^N \frac{Q_{\Omega}}{OS_{\Omega}} \quad (24)$$

The found ionicity index value (Table 4) is about 60%, which indicates according to Paula Mori-Sánchez et al. [73], that the ionic character is predominant for bonds of RbUO_3 .

QTAIM also allows the prediction of the degree of predominance of the metallic character of solid materials by the calculation of the valence electron density flatness, which is given by [73]

$$f = \frac{\rho_c^{\min}}{\rho_b^{\max}} \quad (25)$$

where ρ_c^{\min} and ρ_b^{\max} represent respectively the minimum and the maximum of the electron density which are respectively among cage and bond critical points. A value of “ f ” which is close to unity indicates the strong metallic character while a value close to zero indicates the non-metallic character. The found value for RbUO_3 is 0.2031 (20.31%) which indicates that this compound has a weak metallic character and confirms the results found in the previous part of this work.

3.5 Optical Properties

After the electronic and magnetic study of RbUO_3 , we have found that it has an indirect band gap of value very close to the direct one. These results motivated us to predict its optical behavior and consequently the analysis of the probable electronic transitions. According to these same results and to the valence electron density flatness, we have also found that this compound may have a weak metallic character. Therefore, in addition to interband transitions (between two different bands), those intraband (between two energy levels in the same band) must also be taken into account in this study despite the weak metallic character of this compound. This study is mainly based on the determination of the dielectric function, which is given by [74]

$$\varepsilon(\omega) = \varepsilon_1(\omega) + i \varepsilon_2(\omega) \quad (26)$$

where ε_1 and ε_2 represent respectively the real and imaginary parts of the dielectric function [75, 76]. Optical properties are related to electronic properties from where for this study, and to confirm our electronic results, we have plotted the variation of the dielectric function using the different approaches used

in the electronic part {GGA, GGA + U and mBJ(GGA + U)} and which are shown in Fig. 9. The variation curves of the imaginary part, as shown in Fig. 9, make it possible to determine the different possible transitions. It is noted from these transitions that the variations of the imaginary part for low energies (energies lower than that of the valence band top E_V) that are obtained by the different approaches are of zero values for the variations only based on interband transitions. Whereas those obtained by GGA + U and mBJ(GGA + U), which are based on the interband + intraband transitions, are of non-zero values. However, they decrease rapidly to zero when energy reaches a value near to that of the valence band top E_V , which means that these variations are only due to the contribution of intraband transitions and confirms the weak metallic character of this compound. These results also confirm the importance of Hubbard’s correction for the study of optical properties.

For higher energies than the value of the direct band gap (which corresponds to the energy of the small direct transition), we remark weak peaks of transitions, which are mainly due to the transitions between the valence band top (which is represented by a very thin band) and the conduction band bottom. Once the energy exceeds the value corresponding to the energy difference between the bands below the thin band of the valence band top and the conduction band bottom, the peaks become remarkable of relatively large values (large number of transitions because of the width of these bands, which is relatively very large and which increases the number of transitions). On the other hand, we notice that the peaks obtained by the different approaches are similar with shifts corresponding to the differences between the band gap energies that are obtained by these different approaches, which means that the bands are of the same topology and consequently confirms our electronic results. We also note that for energies higher than the direct band gap values that are obtained by the different approaches, the variations of the two parts of the dielectric function based on interband transitions and those based on interband + intraband transitions are almost identical which means that the metallic character is very weak for this compound and confirms our electronic results.

The determination of the two parts of the dielectric function makes it possible to estimate the refractive index using the following relation [77]:

$$n(\omega) = \frac{1}{\sqrt{2}} \left[\varepsilon_1(\omega) + \sqrt{\varepsilon_1(\omega)^2 + \varepsilon_2(\omega)^2} \right]^{\frac{1}{2}} \quad (27)$$

This relation allows the determination of the static refractive index $n(\omega = 0)$ from which for the interband transitions, the values found by GGA, GGA U, and mBJ(GGA + U) are respectively 2.21047, 2.19342, and 1.82281 while those for interband + intraband transitions are respectively 2.21047, 2.38091, and 1.81875. Only the two values obtained by

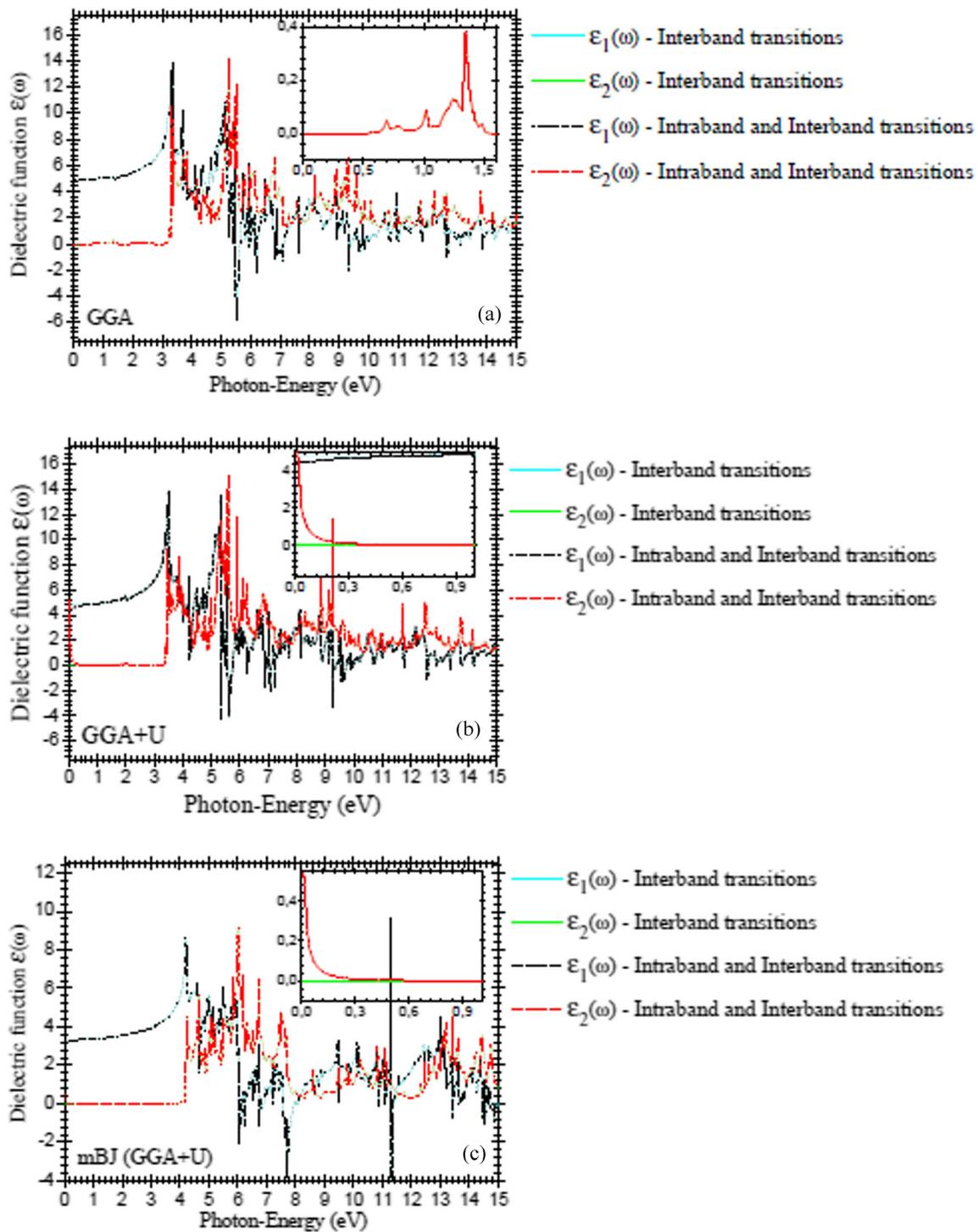


Fig. 9 Variation of real and imaginary parts of the dielectric function as a function of energy obtained by a GGA, b GGA + U, and c mBJ(GGA + U) of RbUO₃

GGA + U and mBJ(GGA + U) which have slightly changed, which confirms that the metallic character is very weak for this compound and also confirms the importance of the Hubbard's correction for the study of this property.

The absorption coefficient is also another very important optical property that can be obtained by knowing the two parts of the dielectric function according to the relation [76]:

$$\alpha(\omega) = \sqrt{2}\omega \left[\sqrt{\varepsilon_1(\omega)^2 + \varepsilon_2(\omega)^2} - \varepsilon_1(\omega) \right]^{\frac{1}{2}} \quad (28)$$

Figure 10 shows the variations of the absorption coefficient of RbUO₃ that are obtained by GGA, GGA + U, and mBJ(GGA + U). It is noted that for very low energies, the

values of the absorption coefficient for the interband + intraband transitions obtained by GGA + U and mBJ(GGA + U) are very small (of the order of 10^3 cm^{-1} for GGA + U and 10^2 cm^{-1} for mBJ, for this reason, we cannot see them in this figure). On the other hand, we note that variations based on interband transitions and those based on interband + intraband transitions are almost identical which confirms that the metal character is very weak for this compound. On the other hand, for energies lower than 15 eV, the obtained results show that the absorption coefficient reaches its maximum value for an energy of approximately $\sim 14 \text{ eV}$ for GGA and of about $\sim 9 \text{ eV}$ for GGA + U while the results obtained by mBJ(GGA + U) have given a maximum value of about $\sim 11 \text{ eV}$. These three values correspond respectively to wavelengths of approximately 88.56 nm, 137.76 nm, and 112.71 nm, which belong to ultraviolet region of the electromagnetic spectrum. These results show that RbUO_3 has a large region of optical absorption.

4 Conclusion

This work is mainly based on FP-(L)APW + lo and the quantum theory of atoms in molecules (QTAIM) approaches to predict elastic, optoelectronic, magnetic, and bonding properties of RbUO_3 after the confirmation of its ground-state magnetic ordering. The analysis of $E = F(V)$ variations for the different magnetic orders (NM, FM, A-AFM, C-AFM, and G-AFM) has shown that RbUO_3 is antiferromagnetic with G-AFM ordering and the found lattice parameter values are very close to previous found values. The cohesive energy as well as the values of the elastic constants that have satisfied Born stability criteria have respectively shown the energy and mechanical stability of this compound in perovskite structure with G-AFM ordering. The elastic constant values have also allowed the determination of several other related mechanical quantities including Young's modulus, shear modulus, Poisson's ratio, and Debye temperature. The studies of the directional dependence of the Young's modulus as well as the value of the universal elastic anisotropy index have shown the large elastic anisotropy of RbUO_3 . The electronic properties were studied taking into account the strong correlation between U-5f electrons by Hubbard's correction provided to GGA semilocal functional after the estimation of the effective on-site Coulomb interaction parameter U_{eff} by cLDA method. Modified Becke-Johnson exchange potential (mBJ) was used for the estimation of the band gap energy of RbUO_3 . The curves of the electronic band structures and of the density of states obtained by the different used approaches {GGA, GGA + U and mBJ(GGA + U)} have shown that RbUO_3 has an indirect band gap of $X^{\text{V}}-\Gamma^{\text{C}}$ nature. Bands of the valence

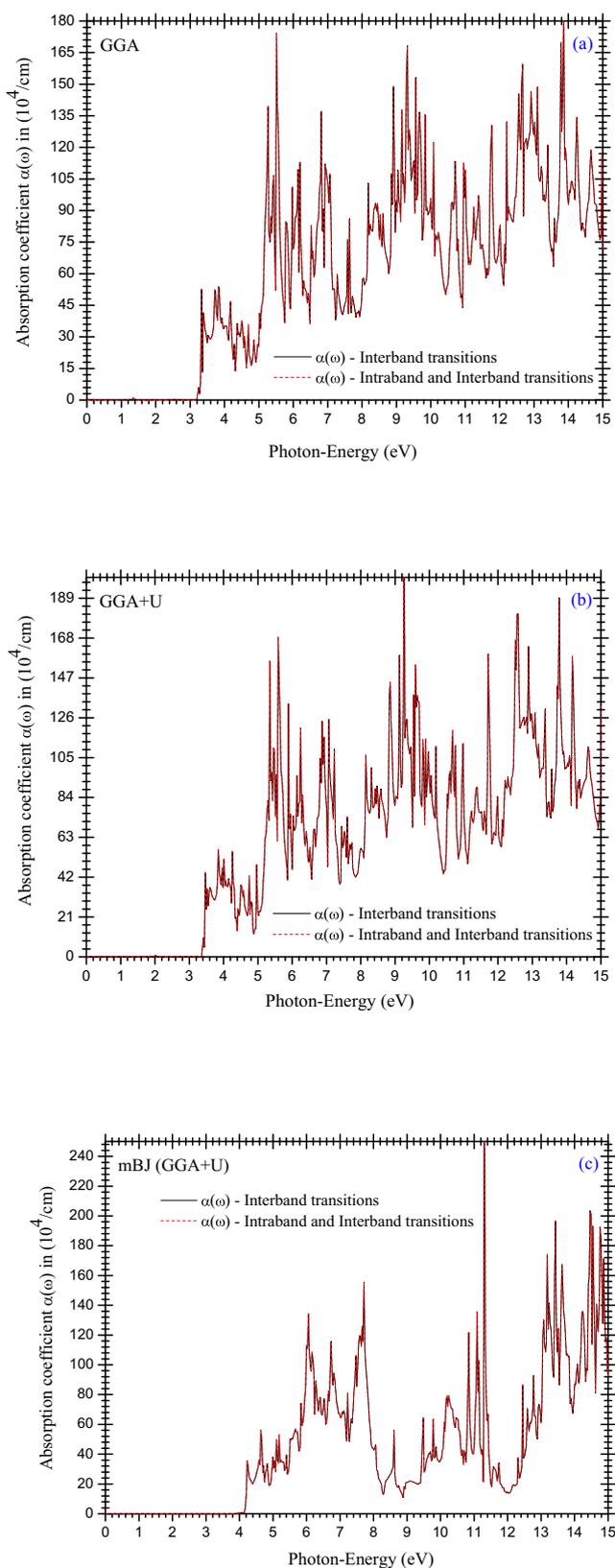


Fig. 10 Variations of absorption coefficient as a function of energy obtained by **a** GGA, **b** GGA + U, and **c** mBJ(GGA + U) of RbUO_3

band top cross slightly the Fermi level indicating the possible presence of a weak metallic character of this compound. The topological analysis by QTAIM makes it possible to determine the number and the positions of the different critical points. The values of the charge transfers as well as ionicity index have shown that the ionic character is predominant for the bonds between the atoms that form RbUO_3 . The value of the valence electron density flatness has confirmed that RbUO_3 has a weak metallic character. The possible transitions between the valence band top and the conduction band bottom of RbUO_3 have been studied by the variation curves of the dielectric function. Given the weak metallic character found for this compound, intraband transitions have been taken into consideration in this study, from which it has been found that their contribution is very low, especially for energies greater than the value of the fundamental band gap, which confirms the very weak metallic behavior of this compound. Optical absorption was also studied by analyzing the variation of the absorption coefficient. Finally, we note that elastic, magnetic, and electronic properties of RbUO_3 are similar to those of KVO_3 , which have been recently studied by A. Dobane et al.

References

- Damerdj, N.O., Amrani, B., Khodja, K.D., et al.: *J. Supercond. Nov. Magn.* **31**, 2935 (2018)
- Tiwari, S., Saleem, M., Mishra, A., et al.: *J. Supercond. Nov. Magn.* (2019). <https://doi.org/10.1007/s10948-018-4979-y>
- Xie, W., et al.: *Ceram. Int.* **45**, 5392 (2019)
- Park, N.-G.: *Mater. Today*. **18**, 65 (2015)
- Moniruddin, M., et al.: *Mater. Today Energy*. **7**, 246–259 (2018)
- Dar, S.A., Srivastava, V., Sakalle, U.K., et al.: *J. Supercond. Nov. Magn.* **31**, 3201 (2018)
- El Amine Monir, M., Baltach, H., El Haj Hassan, F., et al.: *J. Supercond. Nov. Magn.* (2018). <https://doi.org/10.1007/s10948-018-4938-7>
- Qu, N., Li, Z.: *J. Supercond. Nov. Magn.* **31**, 2869 (2018)
- Dorbane, A., et al.: *Solid State Sci.* **90**, 56–67 (2019)
- Sana, B., et al.: *Optik*. **168**, 196–207 (2018)
- Kurosaki, K., et al.: *J. Alloys Compd.* **319**, 271–275 (2001)
- Ali, Z., et al.: *Physica B*. **410**, 217–221 (2013)
- Sahli, B., et al.: *J. Alloys Compd.* **635**, 163–172 (2015)
- Chippindale, A.M., Dickens, P.G.: *J. Solid State Chem.* **78**, 256–261 (1989)
- Van den Bergh, S., et al.: *J. Solid State Chem.* **177**, 2231–2236 (2004)
- Hohenberg, P., Kohn, W.: *Phys. Rev. B*. **136**, 864 (1964)
- Madsen, G.K.H., Blaha, P., Schwarz, K., Sjöstedt, E., Nordström, L.: *Phys. Rev. B*. **64**, 195134 (2001)
- Schwarz, K., Blaha, P., Madsen, G.K.H.: *Comput. Phys. Commun.* **147**, 71 (2002)
- P. Blaha, K. Schwarz, G. K. H. Madsen, D. Kvasnicka, J. Luitz, R. Laskowski, F. Tran and L. D. Marks, wien2k, an augmented plane wave + local orbitals program for calculating crystal properties (Karlheinz Schwarz, Techn. Universität Wien, Austria), 2018
- Blaha, P., Schwarz, K., Sorantin, P., Trickey, S.K.: *Comput. Phys. Commun.* **59**, 339 (1990)
- Bader, R.F.W.: *Atoms in molecules*. Oxford University Press, Oxford (1990)
- Bader, R.F.W., Nguyen-Dang, T.T., Tal, Y.: *Rep. Prog. Phys.* **44**, 893 (1981)
- Otero-de-la-Roza, A., Johnson, E.R., Luaña, V.: *Comput. Phys. Commun.* **185**, 1007–1018 (2014)
- Otero-de-la-Roza, A., Blanco, M.A., Martín Pendás, A., Luaña, V.: *Comput. Phys. Commun.* **180**, 157–166 (2009)
- Perdew, J.P., Burke, K., Ernzerhof, M.: *Phys. Rev. Lett.* **77**, 3865 (1996)
- Perdew, J.P., Ruzsinszky, A., Csonka, G.I., Vydrov, O.A., Scuseria, G.E., Constantin, L.A., Zhou, X., Burke, K.: *Phys. Rev. Lett.* **100**, 136406 (2008)
- Csonka, G.I., et al.: *Phys. Rev. B*. **79**, 155107 (2009)
- Bouafia, H., et al.: *Comput. Mater. Sci.* **75**, 1–8 (2013)
- Bouafia, H., et al.: *Superlattice. Microst.* **82**, 525–537 (2015)
- Hiadsi, S., et al.: *Solid State Sci.* **58**, 1–13 (2016)
- Bloch, P., Jepsen, O., Andersen, O.K.: *Phys. Rev. B*. **49**, 16223 (1994)
- Momma, K., Izumi, F.: VESTA 3 for three-dimensional visualization of crystal, volumetric and morphology data. *J. Appl. Crystallogr.* **44**, 1272–1276 (2011)
- Murnaghan, F.D.: *Prot. Natl. Acad. Sci. USA*. **30**, 244 (1944)
- Van Egmond, A.B., Cordfunke, E.H.P.: *J. Inorg. Nucl. Chem.* **38**, 2245–2247 (1976)
- Hinatsu, Y.: *J. Alloys Compd.* **203**, 251–257 (1994)
- Richard, G.: *J. Ball J. Mater. Chem.* **2**(6), 641–652 (1992)
- Moreira, R.L., Dias, A.: *J. Phys. Chem. Solids*. **68**, 1617–1622 (2007)
- Jiang, L.Q., et al.: *J. Phys. Chem. Solids*. **67**, 1531–1536 (2006)
- Kemmler-Sack, S., Rüdorff, W.: Ternäre Oxide. VII. Ternäre Uran(V)-oxide mit 1- und 2-wertigen Kationen. *Z. Anorg. Allg. Chem.* **354**, 255–272 (1967)
- Kemmler-Sack, S.: Das Spektroskopische Verhalten des Uran(V)-Ions in ternären Oxiden. *Z. Anorg. Allg. Chem.* **363**, 295–304 (1968)
- Azam, S., Reshak, A.H.: *J. Organomet. Chem.* **766**, 22–33 (2014)
- Born, M.: *Math. Proc. Camb. Philos. Soc.* **36**, 160 (1940)
- Mouhat, F., Coudert, F.-X.: *Phys. Rev. B*. **90**, 224104 (2014)
- Jamal, M., et al.: *Comput. Mater. Sci.* **95**, 592–599 (2014)
- Jamal, M., et al.: *J. Alloys Compd.* **735**, 569–579 (2018)
- Benaissa Cherif, Y., et al.: *Acta Phys. Pol. A*. **131**, 406–413 (2017)
- Kerroum, D., et al.: *Optik*. **139**, 315–327 (2017)
- Jain, R., et al.: *J. Supercond. Nov. Magn.* **31**, 2399 (2018)
- Hill, R.: *Proc. Phys. Soc. A*. **65**, 349 (1952)
- M.J. Mehl, B.K. Klein, D.A. Papaconstantopoulos, Intermetallic compounds: principle and practice, in: J.H. Westbrook, R.L. Fleischer (Eds.), *Principles*, vol. I, John Wiley and Sons, 1995
- W. Voigt, *Lehrbuch der Kristallphysik*, Taubner, Leipzig, 1928
- Schreiber, E., Anderson, O.L., Soga, N.: *Elastic constants and their measurements*. McGraw-Hill, New York (1973)
- Mayer, B., Anton, H., Bott, E., Methfessel, M., Sticht, J., Schmidt, P.C.: *Intermetallics*. **11**, 23 (2003)
- Anderson, O.L.: *J. Phys. Chem. Solids*. **24**, 909 (1963)
- Wallace, D.C.: *Thermodynamics of crystals*. Wiley, New York (1972)
- Pugh, S.F.: *Philos. Mag.* **45**, 823 (1954)
- Ranganathan, S.I., Ostoja-Starzewski, M.: *Phys. Rev. Lett.* **101**, 055504 (2008)
- Nye, J.F.: *Physical properties of crystals*. Clarendon Press, Oxford (1985)

59. Engel, E., Vosko, S.H.: Phys. Rev. B. **47**, 13164 (1993)
60. Dufek, P., Blaha, P., Schwarz, K.: Phys. Rev. B. **50**, 7279 (1994)
61. Fahy, S., Chang, K.J., Louis, S.G., Cohen, M.L.: Phys. Rev. B. **35**, 7840 (1989)
62. Anisimov, V.I., et al.: J. Phys. Condens. Matter. **9**, 767–808 (1997)
63. Tran, F., Blaha, P.: Phys. Rev. Lett. **102**(4), 226401(1)–226401 (2009)
64. Tran, F., Ehsan, S., Blaha, P.: Phys. Rev. Materials. **2**, 023802 (2018)
65. Koller, D., Tran, F., Blaha, P.: Phys. Rev. B. **85**, 155109 (2012)
66. Radi, A.: Jishi et al. J. Phys. Chem. C. **118**, 28344–28349 (2014)
67. Anisimov, V.I., et al.: Phys. Rev. B. **44**, 943 (1991)
68. Madsen, G.K.H., Novák, P.: Europhys. Lett. **69**, 777 (2005)
69. Anisimov, V.I., Gunnarsson, O.: Phys. Rev. B. **43**, 7570 (1991)
70. Beridze, G., Kowalski, P.M.: J. Phys. Chem. A. **118**, 11797–11810 (2014)
71. Loig Vaugier. Electronic structure of correlated materials from first principles: Hubbard interaction and Hund’s exchange. Strongly correlated electrons [cond-mat.str-el]. Ecole Polytechnique X, 2011
72. Spiel, C., Blaha, P., Schwarz, K.: Phys. Rev. B. **79**, 115123 (2009)
73. Mori-Sánchez P, Martín Pendás A, Luaña. J.Am.Chem.Soc.124 (2002)14721
74. Smith, N.V.: Phys. Rev. B. **3**, 1862 (1971)
75. Ehrenreich, H., Philips, H.R.: Phys. Rev. **128**, 1622 (1962)
76. Wooten, F.: Optical properties of solids. Academic press, New York (1972)
77. Saha, S., Sinha, T.P.: And Abhijit Mookerjee. Phys. Rev. B. **62**, 8828 (2000)

Publisher’s Note Springer Nature remains neutral with regard to jurisdictional claims in published maps and institutional affiliations.