

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
LABORATOIRE DE SYNTHÈSE ET CATALYSE



THÈSE

Présentée par :

Mr DORBANE Abdelkader

En vue de l'obtention du diplôme de :

DOCTORAT en Sciences

Spécialité : Génie des Matériaux

THÈME

**Contribution à l'étude des propriétés
structurales, électroniques et élastiques des
pérovskites magnétiques (La, K, Na)XO₃**

Soutenue le 30/06/2020

Devant le Jury composé de :

Président	Mr. BAGHDAD Rachid	Professeur	Université de Tiaret
Examineur	Mr. ELCHIKH Mokhtar	Professeur	USTOran-MB
Examineur	Mr. RACHED Djamel	Professeur	Univ-Djillali Liabes-SBA
Examineur	Mr. HIADSI Said	Professeur	USTOran-MB
Directeur	Mr. SAHLI Belgacem	MCA	Université de Tiaret
Co- Directeur	Mr. BOUAFIA Hamza	MCA	Université de Tiaret

Année universitaire : 2019/2020

Remerciements

Avant tout, je remercie le Dieu de nous avoir donné la force, la patience et le courage de finir ce modeste travail

Je tiens à exprimer toute ma gratitude, toute ma reconnaissance et tous mes remerciements :

A Monsieur SAHLI BELGACEM, maitre de conférences « A » à l'université Ibn Khaldounde Tiaret, pour avoir accepté de tenter l'aventure avec moi, à encadrer cette thèse, pour la confiance qu'il a placé en moi et de m'avoir aidé depuis le début du projet jusqu'à sa fin.

Je voudrais remercier tout particulièrement Monsieur BOUAFIA HAMZA, maître de conférences « A » à l'université Ibn Khaldounde Tiaret, d'avoir Co-encadré ce travail de thèse et de m'avoir largement rendu service grâce à ses profondes et nombreuses connaissances en physique. Il a toujours été à l'écoute de mes doléances, et s'est toujours intéressé à l'avancée de mes travaux. Sa capacité d'analyse des problèmes a répondu à plusieurs de mes préoccupations, son enthousiasme, son soutien moral et matériel, ses nombreuses remarques, ses suggestions et sa patience ont été très appréciables et m'ont permis de progresser. Somme toute, son érudition a participé à améliorer la qualité de cette thèse. Pour tout cela, merci.

A Monsieur BAGHDAD Rachid, professeur à l'université Ibn Khaldounde Tiaret pour l'attention qu'il a porté à ce travail et d'avoir accepté de présider le jury de cette thèse.

Mes remerciements vont à Monsieur ELCHIKH Mokhtar, Professeur à l'USTOran-MB et Monsieur RACHED Djamel, Professeur à l'Univ-Djillali Liabes-SBA et Monsieur HIADSI Saïd Professeur à l'USTOran-MB, pour l'intérêt qu'ils ont porté à ce modeste travail et pour leur consentement d'examiner ce travail et de participer au jury.

Ma reconnaissance et ma gratitude vont aussi à toute ma famille mes sœurs et frères, à mes amis et tous ceux qui d'une manière ou d'une autre ont contribué à ce travail.

Dédicaces

Je dédie ce modeste travail :

A ma Très Chère mère et a la mémoire de mon père qui ont largement contribué à mon éducation et mon enseignement.

A toute ma grande famille.

Enfin à tous ceux qui m'ont aidé de près ou de loin.

Conduire par ordre mes pensées, en commençant par les objets les plus Simples et les plus aisés à connaître, pour monter peu à peu, comme par degré, Jusqu'à la connaissance des plus composés..... .R, Descartes.

Table des Matière

Remerciements.....	I
Dédicace.....	ii
Table des Matières.....	iii
Introduction générale	1
<i>Références bibliographiques</i>	7

Chapitre I : Propriétés Magnétiques

I-1 Introduction.....	9
I-2 Présentation de quelques types de comportements magnétiques	9
I-2-a. Diamagnétisme	9
I-2-b. Paramagnétisme	10
I-2-c. Antiferromagnétisme	11
I-2-d. Ferromagnétisme	12
I-2-e. Ferrimagnétisme	14
I-3. Propriétés magnétiques des éléments purs à l'état atomique	15
I-4. Interactions d'échange	16
I-4.1. Généralités	16
I-5. Interactions d'échange dans les métaux	17
I-5.1. Interaction d'échange dans les métaux 3d	17
I-5.2. Double-échange	19
I-5.3. Le super-échange	21
I-5.4. Interaction indirecte entre moments 4f (Interaction RKKY)	22
<i>Références bibliographiques</i>	24

Chapitre II : Théorie de la fonctionnelle de la densité

(DFT)

II.1 Introduction	26
II.2- Approches Ab-initio	26
II.2.1 L'équation de Schrödinger d'un solide cristallin	26
II.2.2 Approximation de Born-Oppenheimer (adiabatique)	28
II.2.3- L'approximation de Hartree	29
II.2.4- L'approximation de Hartree-Fock	32
II.3- Théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)	34
II.3.1- Principe de la théorie fonctionnelle de la densité DFT	35
II.3.2- Théorèmes de Hohenberg et Kohn	36
II.3.2.1- Premier postulat du théorème de Hohenberg-Kohn	36
II.3.2.2- Deuxième postulat du théorème de Hohenberg-Kohn	38
II.3.3- Les équations de Kohn et Sham	39
II.3.4- La fonctionnelle d'échange-corrélation	43
II.3.4.1- L'approximation de la densité locale (LDA)	43
II.3.4.2- L'approximation du gradient généralisé (GGA)	45
II.3.5- Détermination de l'état fondamental électronique par diagonalisation de l'Hamiltonien.....	45

II.3.6- Succès et limite de la DFT	47
II.3.7- Les Approches Correctifs	47
II.3.7.2- Origines et formalisme de la méthode LDA+U	49
II.3.7.3- Implémentation de la méthode LDA+U	51
II.3.8- L'approche GW	51
II.3.9- Potentiel de Becke et Johnson modifié mBJ	52
<i>Références bibliographiques</i>	54

Chapitre III : Les Méthodes des calculs

(FP-LAPW et PPsPW)

III.1 Introduction	56
III.2. La méthode des ondes planes augmentées (APW)	56
II.3 La méthode des ondes planes augmentées linéarisées (FP-LAPW)	59
III.3.2 Principe de la méthode LAPW	59
III.3.3- Les rôles des énergies de linéarisation(E_l)	60
III.3.4 Développement en orbitales locales.....	61
III.3.4.1- La méthode LAPW+LO	61
III.3.4.2 La méthode APW+lo	62
III.3.5 Le concept de la méthode FP-LAPW	63
III.4 Le code WIEN2K	63
III.5- La méthode de pseudo-potentiels	66
III.5.1- Introduction	66
III.5.1.1- Le pseudo-potentiel	66
III.5.1.2- Approche du pseudo-potentiel	67
III.5.1.3- Pseudo-potentiel à norme conservée	68
III.5.1.4- Pseudo-potentiels ultra-doux (USPP)	68
III.5.2- Correction de cœur non linéaire NLCC (NonLinearCore Correction)	69
III.5.3- Transférabilité des Pseudo-Potentiels	70
III.5.4- Génération des Pseudo-Potentiels	71
III.5.5- Le code Quantum ESPRESSO	74
III.6- Protocole numérique	75
<i>Références bibliographiques</i>	76

Chapitre IV : Résultats et Discussions

IV.1 Introduction	78
IV.2 Détails techniques	78
IV .2.1 Présentation des composés pérovskites	79
IV.2.2. Test de convergence	79
IV-3.Propriétés structurales	80
IV-4. Propriétés élastiques	86
IV.5- Propriétés électroniques et magnétiques	101
IV.6- Propriétés thermodynamiques	114
<i>Références bibliographiques</i>	124
Conclusion générale	128

Introduction générale

Introduction générale

Les propriétés physiques des matériaux sont devenues de plus en plus très importantes pour les chercheurs afin de trouver de nouveaux matériaux qui répondent au besoin du développement technologique et cela pour le confort et la civilisation humaine. Le souci majeur des industriels spécialistes dans le domaine est de trouver des matériaux peu coûteux et adaptables pour les technologies avancées. Les matériaux dont la structure des pérovskites contiennent un grand nombre de composés, beaucoup d'entre eux sont d'une très grande importance à cause de leurs comportements tels que le magnétisme [1], la supraconductivité [2], importante conductivité thermique [3], la semi-métallicité [4], la semi-conductivité [1]...etc. A cause de ces comportements, ces matériaux sont utilisés dans plusieurs domaines et industries tels que le stockage d'hydrogène [5], combustible nucléaire [6], puissance thermoélectrique [4].

Les pérovskites font une grande partie des manteaux de la croûte terrestre, et ainsi l'étude des propriétés physiques de ces composés est hautement souhaitable à cause de leurs importances dans le domaine technologique. Elles sont caractérisées par de nombreuses propriétés physiques intéressantes du point de vue étude théorique et expérimentale, qui sont les propriétés structurales, magnétiques, électroniques, élastiques et thermodynamique, ce sont les caractéristiques communément observées de ces matériaux. Ces derniers sont fréquemment utilisés comme capteurs, substrats, électrode catalytique dans les piles à combustible et sont également des candidats prometteurs pour l'optoélectronique.

La structure pérovskite est de la forme générale ABC_3 , leur nom provient du minéral $CaTiO_3$ qui présente une structure cristalline analogue. Ce minéral fut décrit pour la première fois en 1830 par le géologue Gustav Rose qui l'a nommé en l'honneur d'un grand minéralogiste russe, le comte Lev Aleksevich von Perovski.

La plupart de ces composés existent dans les oxydes (KUO_3 , $KNbO_3$, $LaMnO_3$, $LaFeO_3$, $NaCrO_3$... etc.), les fluorures ($CsPbF_3$, $RbZnF_3$, ... etc.), les halogénures plus lourds, les hydrures, les sulfures, ... etc.

La maille typique d'une pérovskite a une symétrie cubique, mais à un nombre important d'exceptions qui sont connues, celles-ci présentent des structures voisines plus ou moins distordues. La composition chimique d'un oxyde à structure pérovskite est le plus souvent constitué d'un cation alcalino-terreux (A), un cation de transition tétravalent (B) et des anions oxyde. Cette description ($A^{II}B^{IV}O_3$) correspond à la composition de référence $CaTiO_3$

dont la structure est orthorhombique. Cependant, des compositions $A^{III}B^{III}O_3$ et $A^IVB^VO_3$ sont également connues depuis longtemps [8, 9].

La maille élémentaire d'une pérovskite idéale ABO_3 est cubique (fig.I.1.a). Les cations alcalino-terreux **A** sont situés aux sommets du cube, les cations de transition **B** au centre et les anions oxygène au centre de chaque face.

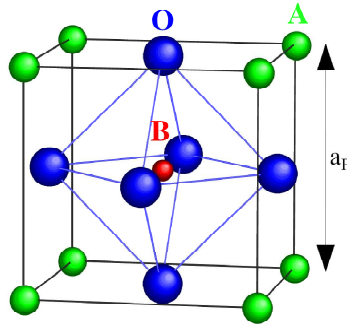


Fig. I.1.a : Maille élémentaire idéale de la pérovskite simple cubique ABO_3

Le réseau pérovskite est un ensemble très compact qui ne permet pas la formation des compositions interstitielles. En revanche, de nombreuses substitutions sont possibles sur les sites **A** ou **B**. Chaque composition ainsi obtenue peut présenter une structure pérovskite distordue, en fonction de la taille des cations occupant les sites **A** et **B**.

Ces distorsions correspondent à une déformation des octaèdres d'oxygène (avec décentrage de l'ion B) qui se produit suivant certaines directions privilégiées par les éléments de symétrie du nouveau système cristallin. Ces directions sont schématisées sur la **Figure 1.4** où les 3 axes d'ordre 4 (A4) sont dans la phase quadratique, les 6 axes d'ordre 2 (A2) sont dans la phase orthorhombique et les 4 axes d'ordre 3 (A3) sont dans la phase rhomboédrique.

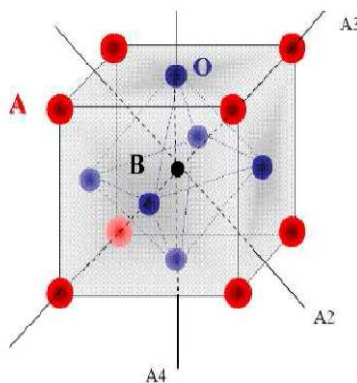


Figure 1.4 – Directions de déformations privilégiées dues au déplacement de l'ion B dans l'octaèdre des ions d'oxygènes

Introduction générale

La taille des cations **A** et **B** joue un rôle essentiel pour qu'une maille pérovskite soit stable et pour l'existence des distorsions. Une analyse géométrique simple permet de prédire les phénomènes évoqués ci-dessus. Considérons la maille pérovskite idéale (cubique) présentée sur la figure I.2. Le cation **A** se trouve au centre de la maille et les cations **B** sur les sommets. Pour le triangle rectangle isocèle (marqué sur la figure avec des lignes épaisses) la longueur du côté est $r_B + r_O$ et celle de l'hypoténuse $r_A + r_O$ (r - rayon de chaque ion). On peut alors écrire : $2(r_B + r_O)^2 = (r_A + r_O)^2$, soit $\sqrt{2}(r_B + r_O) = (r_A + r_O)$. Le rapport $\frac{r_A+r_O}{\sqrt{2}(r_B+r_O)}$ est égale à un pour la structure cubique.

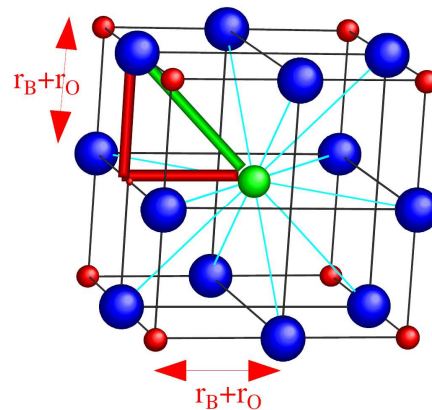


Fig. I.2 : Maille de la pérovskite simple ABO_3 cubique.

Goldschmit a défini ainsi le facteur de tolérance t (facteur de Goldschmit), comme:

$$t = \frac{r_A + r_O}{\sqrt{2}(r_B + r_O)}$$

Chaque distorsion de la structure cubique implique un écart de t par rapport à sa valeur idéale. Cette relation a un caractère très général, étant applicable aux pérovskites. En fonction de la valeur du facteur de tolérance, on peut distinguer plusieurs situations, schématisées dans le tableau suivant :

$t < 0,75$ ilménite	$0,75 < t < 1,06$ pérovskite			$t > 1,06$ hexagonal
	$0,75 < t < 0,96$ <i>distorsion orthorhombique</i>	$0,96 < t < 0,99$ <i>distorsion rhomboédrique</i>	$0,99 < t < 1,06$ <i>Cubique</i>	

Tableau I.a : Évolution des structures cristallines en fonction de la valeur du facteur de tolérance [10]

Introduction générale

Les pérovskites cubiques sont reconnues comme des pérovskites idéales avec le groupe d'espace $Pm\bar{3}m$ (#221). Les matériaux appartenant à cette classe ont un grand potentiel pour diverses applications de dispositifs en raison de leur structure cristalline simple et de leurs propriétés magnétiques, électroniques, élastiques, optiques et thermodynamiques uniques.

En raison de l'intérêt croissant pour ces composés, et de leur utilisation extensive dans la technologie existante et les applications potentielles possibles dans les dispositifs futuristes de haute technologie, l'étude des propriétés structurales, élastiques, électroniques et thermodynamiques de ces pérovskites est fortement utilisée.

La recherche computationnelle offre des opportunités prometteuses en physique de la matière condensée et donne la possibilité de modéliser tout type de matériau. Cette approche consiste à prédire les diverses propriétés en connaissant seulement sa structure avec des méthodes appelées *ab-initio* ou des calculs de premier principe. L'avantage dans cette étude est qu'aucune information expérimentale n'est nécessaire pour envisager le comportement d'un matériau avant sa synthèse. En outre, ces calculs ont certainement un grand avantage sur les expériences réelles parce qu'on a un contrôle sur presque toutes les variables dans la modélisation et simulations des matériaux. Un tel contrôle sur les variables rend possible la conception d'expériences qui peuvent être réalisées pour comprendre mieux la dépendance et le comportement d'un matériau sur une variable spécifique.

Dans un calcul, il est tout à fait simple de modifier la structure cristalline, de remplacer ou d'éliminer un atome, de faire varier la pression appliquée, de produire des déformations arbitraires et ainsi de suite et d'évaluer ensuite les résultats de ces contraintes sur les propriétés.

La théorie de la densité fonctionnelle (DFT) est peut-être une parmi les meilleurs progrès de la physique depuis le début de la mécanique quantique, qui peut utiliser plusieurs systèmes facilement. Hohenberg et Kohn ont conçu la théorie en 1960 et en reconnaissance de cette réalisation, Walter Kohn et John Pople avaient reçu le prix Nobel (1998) en chimie.

Les simulations par la DFT ont été approuvées pour être un outil précis et cohérent pour le traitement de nombreux problèmes corporels dans la physique de la matière condensée.

Les progrès de la technologie informatique et des algorithmes améliorés ont rendu possible la simulation de grands systèmes contenant plus d'atomes dans une cellule unitaire. Ces techniques sont également utilisées pour résoudre une quantité importante de problèmes réels.

Les méthodes usuelles de calcul des propriétés physiques dans les solides se séparent en deux branches : les méthodes dites "tous électrons" et les méthodes pseudo-potentiels. On peut donc faire l'économie de leur traitement explicite au cours du calcul et ne traiter que les électrons de valence. Le succès de cette méthode est remarquable dans l'explication, la reproduction et la prédiction d'une grande variété de phénomènes de matériaux.

Dans cette thèse, nous étudions les propriétés structurales, électroniques, élastiques et thermodynamiques des pérovskites cubiques KUO_3 , $KNbO_3$, $LaMnO_3$, $LaFeO_3$ et $NaCrO_3$ en utilisant la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) et en employant deux méthodes de premiers principes différentes (la méthode des pseudo-potentiels : PPsPW implémentée dans le code quantum espresso et la méthode des ondes planes augmentées linéarisées : *FP-LAPW* implémentée dans le code Wien2k [7] dans différentes approximations LDA et GGA pour calculer et comparer ces propriétés.

En premier lieu, nous avons étudié la variation de volume de la cellule unitaire en fonction de son énergie totale dans les phases magnétiques les plus stables et calculé les paramètres de réseau, les modules de compressibilité \mathbf{B} et leurs première dérivée \mathbf{B}' afin de déterminer les propriétés structurales. Les propriétés électroniques sont interprétées en termes de structure de bande et de densité d'états. Pour les propriétés élastiques, on a étudié la variation de l'énergie totale en fonction des contraintes appliquées " δ ". Nous avons calculé les constantes C_{ij} , le module d'Young E , le module de cisaillement G et le coefficient de Poisson σ , l'anisotropie A et le coefficient de Poisson ν . Nous avons également calculé la température de Debye θ_D , et finalement on a étudié la surface de la dépendance directionnelle du module de Young. Ce dernier permet d'étudier plusieurs comportements élastiques d'un matériau solide ainsi que les propriétés thermodynamiques. L'étude a aussi inclut la variation du volume, le module de compressibilité et la capacité thermique en fonction de la température pour différentes pressions comme elle a finalement inclut les propriétés magnétiques.

Notre but est d'identifier et d'étudier les différentes propriétés des pérovskites cubiques de type KXO_3 où ($X = U, Nb$), $LaYO_3$ où ($Y = Mn, Fe$) et $NaCrO_3$ par fourniture

des informations sur la compréhension des propriétés physiques de ces composites et discuter également diverses applications importantes. L'objectif principal est de donner une étude complémentaire et comparative de certains travaux théoriques et couvre également le manque de données théoriques sur les propriétés physiques de ces matériaux. Notre choix de ces matériaux a été motivé par l'absence de résultats antérieurs pour certaines propriétés et leurs intérêts technologiques. Ces dernières années, peu de calculs ab-initio sur la structure électronique et magnétique de ces composés ont été effectués. Il est important de noter qu'il n'y a pas de données théoriques et expérimentales disponibles pour certaines propriétés physiques de ces composés et c'est pourquoi, nous sommes motivés pour étudier ces matériaux théoriquement.

Pour les composés ABO_3 étudiés dans ce travail, le cation A (K^+ , La^+ et Na^+) est en (0,0,0) dans le sommet, et le cation B (U^+ , Nb^+ , Mn^+ , Fe^+ , Cr^+) en (0.5,0.5,0.5) dans le centre et l'anion O^{2-} 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).

Cette thèse est structurée en quatre chapitres qui sont organisés comme suit :

- Une introduction générale comportant une description des matériaux étudiés. Elle cite et explique le rôle de la simulation et la modélisation en sciences des matériaux.
- Le chapitre I (Propriétés Magnétiques), représente quelques modèles simples qui rendent compte des trois principaux types de magnétisme.
- Le chapitre II (*Théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)*), donne un rappel sur l'équation de Schrödinger qui est le point de départ de tous les développements des méthodes de calculs Ab-initio et décrit brièvement l'approximation de Born-Oppenheimer, la théorie de Hartree et la théorie de Hartree-Fock. Par la suite, il présente les fondements de la DFT.
- Dans le chapitre III, sont décrits les principaux détails sur les méthodes de calcul (la méthode des pseudo-potentiels et celle des ondes planes augmentées linéarisées FP-L(APW+lo)).
- Dans le chapitre IV, nous exposons les principaux résultats trouvés et leurs interprétations.
- Nous terminerons notre travail par une conclusion générale.

Références bibliographique:

- [1] S. Azam, et al., *J. Magn. Magn Mater.* 413 (2016) 57–64.
- [2] E. Reynolds, et al., *J. Nucl. Mater.* 433 (2013) 37–40.
- [3] D. Chattaraj, C. Majumder, *J. Alloy. Comp.* 732 (2018) 160–166.
- [4] Y. Hu, et al., *Mater. Lett.* 178 (2016) 124–127.
- [5] A. Banos, et al., *Corros. Sci.* 136 (2018) 129–147.
- [6] R. Bes, et al., *J. Nucl. Mater.* 507 (2018) 145–150.
- [7] Fabien Tran, Sohaib Ehsan, Peter Blaha, *Phys. Rev. Materials* 2 (2018) 023802.
- [8] A. F. Wels, *Structural Inorganic Chemistry*, Clarendon Press, Oxford (1962)
- [9] R. Ward, *Mixed Metal Oxides*, Clarendon Press, Oxford (1966)
- [10] J. B. Philipp, P. Majewski, L. Alff, A. Erb et R. Gross, *Phys. Rev. B*, **68**, 144431 (2003)

Chapitre I

Propriétés Magnétiques

I-1 Introduction :

Ce chapitre présente quelques modèles simples qui rendent compte des trois principaux types de magnétisme, les grandes classes de matériaux magnétiques sont ici présentées schématiquement, et définies par rapport à leur réponse au champ magnétique interne : dia-, para-, antiferro-, ferro-, ferrimagnétiques. En raison de l'importance capitale des substances ferro- et ferrimagnétiques, les propriétés magnétiques macroscopiques de celles-ci sont examinées de plus près : on introduit les notions de domaine de Weiss et d'anisotropie magnétique. On évoque enfin très brièvement les contributions magnétiques aux autres propriétés physiques de ces substances, ce qui permet d'introduire la notion de phénomènes de couplage.

I-2 Présentation de quelques types de comportements magnétiques :

A l'état libre, nous disons qu'un atome est magnétique s'il est porteur d'un moment magnétique permanent représenté par un vecteur de module constant. Toute substance matérielle est formée d'un ensemble d'atomes qui peuvent être soit non magnétiques soit magnétiques ; dans ce dernier cas, la direction et parfois le module du moment magnétique peuvent dépendre de l'environnement particulier de chaque atome (nature et position des atomes voisins, température, champs magnétiques appliqués).

Nous allons maintenant présenter très sommairement les principaux types de comportements magnétiques, ces principaux types de magnétisme sont les suivants : diamagnétisme, paramagnétisme, antiferromagnétisme, ferromagnétisme et ferrimagnétisme.

I-2 -a Diamagnétisme :

Le diamagnétisme caractérise les substances qui ne comportent que des atomes non magnétiques : leur aimantation, induite par le champ, est très faible et opposée à ce dernier. La susceptibilité, pratiquement indépendante du champ et de la température, est négative et habituellement de l'ordre de 10^{-5} (figure I-1).

Ce magnétisme trouve son origine dans la modification du mouvement orbital des électrons sous l'effet du champ appliqué. Selon la loi de Lenz, les courants induits donnent naissance à un flux d'induction opposé à la variation du champ appliqué. Ce magnétisme existe également dans les substances possédant des atomes magnétiques, mais il est si faible

qu'il est alors totalement masqué par la contribution des atomes magnétiques. Un très fort diamagnétisme existe enfin dans les substances supraconductrices, avec une susceptibilité égale à -1 . En raison des effets physiques très particuliers qui lui sont associés et de l'importance technologique croissante des matériaux supraconducteurs, il est essentiel d'approfondir l'étude de ces derniers.

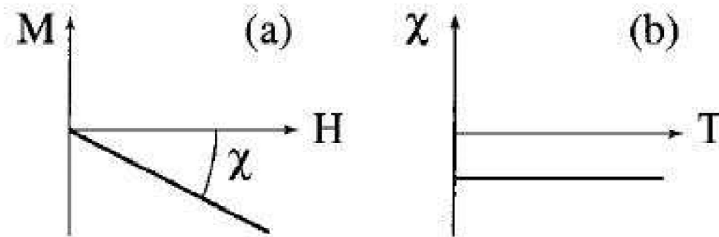


Figure I-1: Variations sous le champ magnétique de l'aimantation.
 (a) variation thermique de la susceptibilité magnétique.
 (b) pour une substance diamagnétique.

I-2 -b Paramagnétisme :

Dans un grand nombre de cas, le magnétisme des substances paramagnétiques provient des moments magnétiques permanents portés par tout ou partie des atomes.

Ces moments n'interagissent pratiquement pas entre eux et peuvent s'orienter librement dans n'importe quelle direction, on parle alors de paramagnétisme des atomes libres (Figure I-2- a).

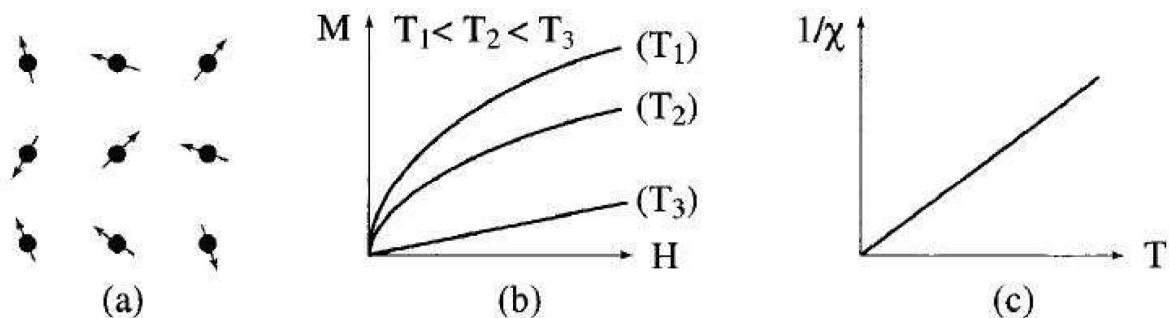


Figure I-2: Paramagnétisme des atomes libres.

Sous l'action d'un champ magnétique, la valeur moyenne de l'orientation des moments est modifiée et une aimantation induite parallèle au champ apparaît. Cette aimantation est d'autant plus faible que la température est élevée, c'est-à-dire que l'agitation thermique est importante (figure I-2-b). Au fur et à mesure que la température augmente, les variations de

l'aimantation en fonction du champ deviennent de plus en plus linéaires. La susceptibilité initiale, positive, est infinie au zéro absolu et décroît lorsque la température augmente. Elle est généralement de l'ordre de 10^{-3} à 10^{-5} à la température ambiante. Dans le cas idéal, l'inverse de la susceptibilité initiale varie proportionnellement à la température : c'est la loi de Curie (figure I-2-c).

I-2 -c Antiferromagnétisme :

L'antiferromagnétisme est un magnétisme faible similaire au paramagnétisme dans le sens où la susceptibilité est faible et positive. Cependant, la variation thermique de l'inverse de la susceptibilité, mesurée sur une substance polycristalline, présente un minimum à la température dite température de Néel T_N (figure I-3-c).

Ce maximum de susceptibilité a pour origine l'apparition, en-dessous de T_N , d'un arrangement antiparallèle des moments magnétiques présents dans la substance qui se divisent, dans les cas les plus simples, en deux sous-réseaux d'aimantations égales et opposées de sorte qu'en l'absence de champ, l'aimantation totale est nulle (figure I-3-a). Cet arrangement antiparallèle des moments individuels est la conséquence d'interactions entre atomes voisins (appelées interactions d'échange négatives).

Celles-ci s'opposent à l'action du champ appliqué qui tendrait à rendre les moments parallèles. Quand la température décroît en dessous de T_N , la susceptibilité diminue car l'agitation thermique qui s'oppose à l'ordre antiferromagnétique des moments diminue. A haute température, l'agitation thermique prend le dessus et l'on retrouve une variation thermique de la susceptibilité similaire à celle d'un paramagnétique (Figure I-3-b et -c).

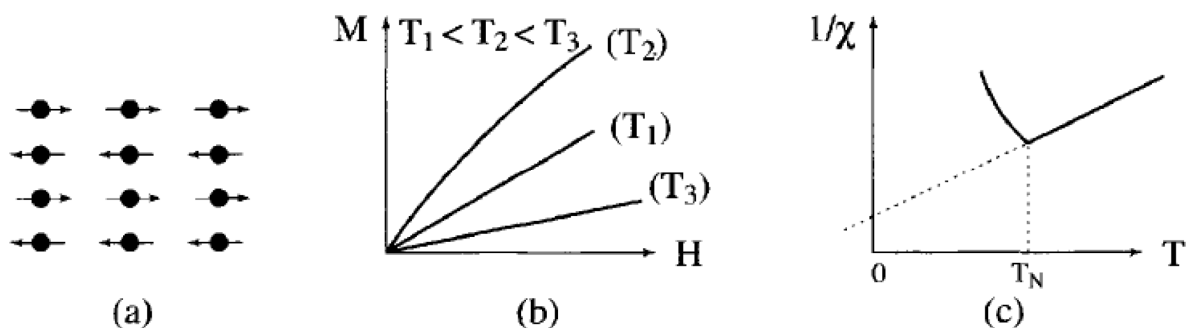
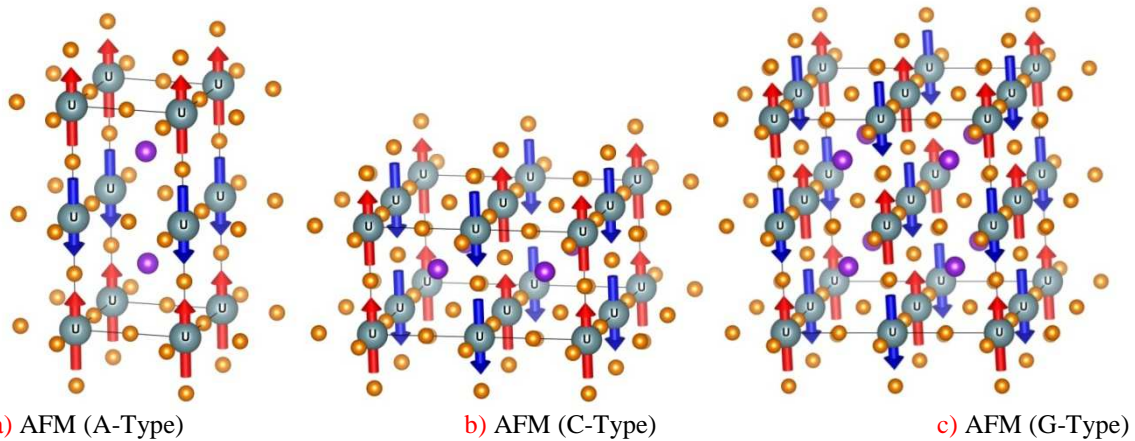


Figure I-3 : Antiferromagnétisme : (a) réseau de spins - (b) $M(H)$; (c) $x \sim 1(T)$

Nous avons présenté ici le cas le plus simple d'antiferromagnétisme, constitué de deux sous-réseaux antiparallèles. Il existe en fait de nombreuses substances antiferromagnétiques

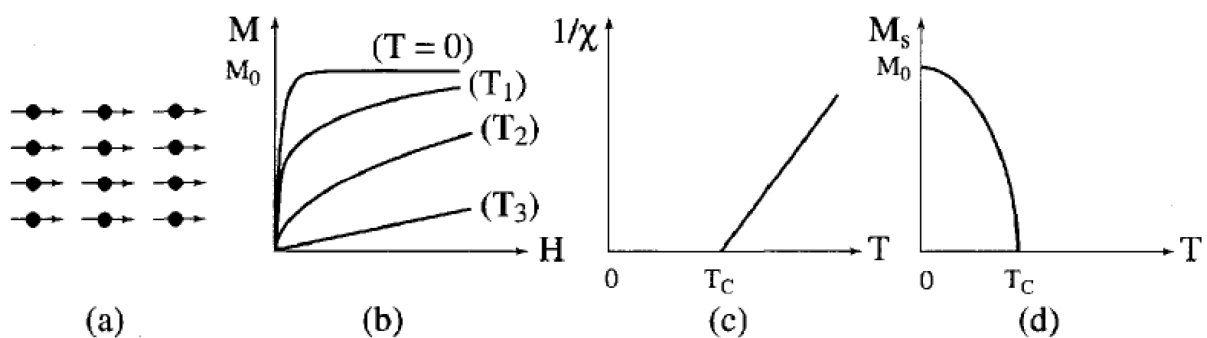
qui présentent des structures magnétiques plus complexes, en particulier non colinéaires.



I-2-d Ferromagnétisme :

Contrairement au cas précédent, des interactions dites d'échange positives favorisent, dans une substance ferromagnétique, le parallélisme des moments magnétiques d'atomes voisins (figure I-4-a).

Tout se passe alors comme si un champ magnétique, appelé champ moléculaire, alignait les moments (ce champ fictif nous sera utile pour décrire le ferromagnétisme, mais en réalité ce n'est pas un vrai champ magnétique). Comme pour l'antiferromagnétisme, à haute température l'agitation thermique conduit à une susceptibilité similaire à celle d'un paramagnétique : c'est la loi de Curie-Weiss schématisée sur la (figure I-4-c).



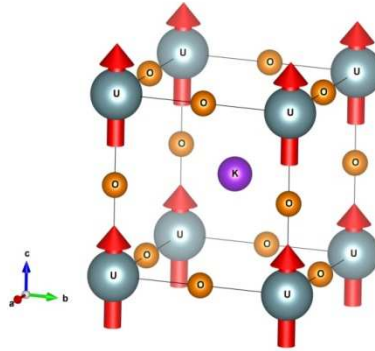


Figure I-4: Ferromagnétisme :

- (a) Réseau de spins - (b) Variation sous champ de l'aimantation ($T_1 < T_c < T_2 < T_3$)
 (c) Variation thermique de $1/\chi$ - (d) Variation thermique de l'aimantation spontanée

Cependant, en raison des interactions magnétiques, la susceptibilité, au lieu de devenir infinie à 0 K comme dans un paramagnétique, devient infinie à une température caractéristique, appelée température de Curie T_c . En dessous de cette température, les interactions dominent l'agitation thermique et une aimantation spontanée (M_s) apparaît en l'absence de champ appliqué, aimantation qui atteint à température nulle sa valeur maximale, M_0 , correspondant au parallélisme de tous les moments individuels (figures I-4 -b et I-4 -d).

Malgré l'existence d'une aimantation spontanée en dessous de T_c , un morceau de matériau ferromagnétique n'est pas toujours spontanément aimanté : son moment magnétique peut être nul, on dit alors que le matériau est désaimanté. Ceci résulte du fait que l'intérieur du matériau est divisé en domaines magnétiques, appelés domaines de Weiss; chaque domaine, qui comporte un grand nombre d'atomes, est spontanément aimanté. D'un domaine à l'autre la direction des moments, c'est-à-dire de ré-aimantation spontanée locale, varie de sorte que le moment magnétique total de l'échantillon est nul. Cependant, en appliquant un champ, on modifie la répartition des domaines et il en résulte la variation de l'aimantation représentée en trait plein sur la figure I-5 et appelée courbe de première aimantation : ainsi, au niveau macroscopique, un ferromagnétique est une substance qui acquiert généralement une forte aimantation sous l'action d'un champ.

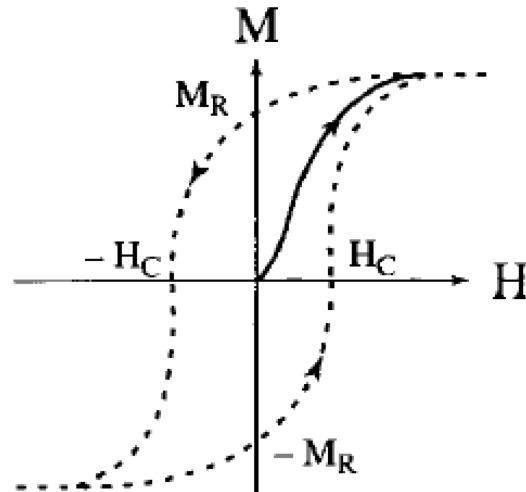


Figure I-5 : Courbe d'aimantation d'un matériel non aimanté ou courbe de première aimantation (trait plein), cycle d'hystérésis (traits discontinus)

Ici les échelles de champ (1 à 10^6 Am^{-1}) sont totalement différentes de celles de la figure I-4.b (de 10^3 à 10^7 Am^{-1}).

Sous des champs magnétiques suffisamment élevés, l'aimantation tend à se saturer. Les lois d'approche à la saturation dont il est en principe possible de déduire l'aimantation spontanée si l'on fait ensuite varier continuellement le champ appliqué entre deux valeurs extrêmes, $\pm H_0$, la variation de l'aimantation n'est plus réversible et décrit un cycle d'hystérésis. Outre une forte aimantation, la courbe de première aimantation ainsi que le cycle d'hystérésis comptent parmi les propriétés essentielles des substances ferromagnétiques. La plupart des applications technologiques sont basées sur l'existence de ce cycle.

I-2 -e Ferrimagnétisme :

Le ferrimagnétisme caractérise un matériau de type antiferromagnétique dans lequel les deux sous-réseaux n'ont pas la même aimantation (Figure I-6-a) : il n'y a alors plus compensation exacte de l'aimantation des deux sous-réseaux. Il en résulte, en dessous de la température d'ordre T_C , une aimantation spontanée de sorte que, comme le montrent les Figure I-6-b et Figure I-6-d, les propriétés macroscopiques d'un ferrimagnétique dans cette gamme de températures peuvent présenter une ressemblance frappante avec celles d'un ferromagnétique.

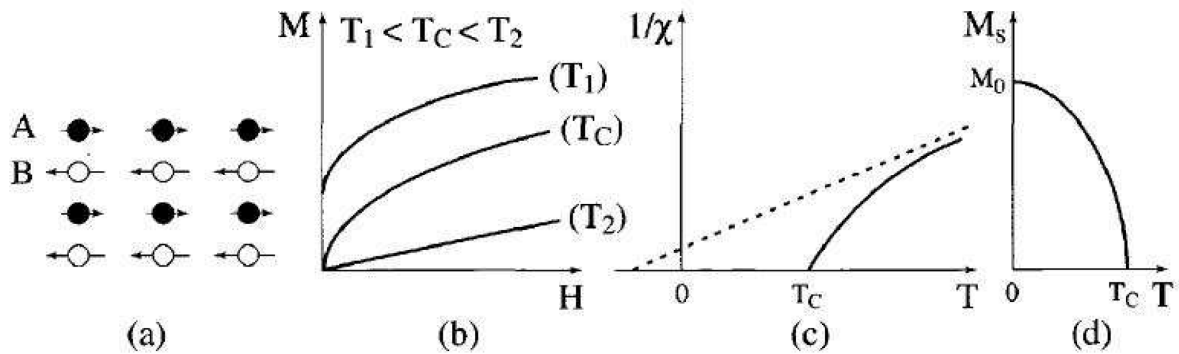


Figure I-6: Ferrimagnétisme (a) Réseau de spins –
 (b) Variation sous champ de l'aimantation
 (c) Variation thermique de $1/\chi$ –
 (d) Variation thermique de l'aimantation spontanée

Notons toutefois que l'aimantation spontanée des substances ferrimagnétiques peut présenter des variations thermiques beaucoup plus tourmentées que celle présentée sur la figure I-6-d, avec en particulier la possibilité de s'annuler à une température T_{comp} inférieure à T_C , en raison de la compensation exacte des deux sous-réseaux :

T_{comp} est alors appelée température de compensation. De même, si à très haute température, l'inverse de la susceptibilité magnétique varie à peu près linéairement avec la température, elle s'écarte notablement de ce comportement linéaire en approchant la température de Curie.

Par ailleurs, l'asymptote de la courbe $1/\chi(T)$ coupe l'axe des abscisses dans la zone des températures négatives (voir figure I-6-c), contrairement au cas des substances ferromagnétiques. Ces comportements seront discutés en détail au chapitre suivant. Nous verrons par la suite que de nombreux matériaux qui présentent des structures magnétiques non colinéaires et/ou qui sont constituées de plusieurs types d'atomes magnétiques présentant des moments différents peuvent être classés dans la catégorie des substances ferromagnétiques ou ferrimagnétiques.

I-3. Propriétés magnétiques des éléments purs à l'état atomique :

79 parmi les 103 premiers éléments purs sont porteurs d'un moment magnétique à l'état atomique fondamental, ainsi que la montre le tableau I.1.

H																		He
Li	Be											B	C	N	O	F		Ne
Na	Mg											Al	Si	P	S	Cl		Ar
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br		Kr
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	<i>Tc</i>	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I		Xe
Cs	Ba	La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At		Rn
Fr	Ra	Ac																
			Ce	Pr	Nd	<i>Pm</i>	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu		
			Th	<i>Pa</i>	U	<i>Np</i>	<i>Pu</i>	<i>Am</i>	<i>Cm</i>	<i>Bk</i>	<i>Cf</i>	<i>Es</i>	<i>Fm</i>	<i>Md</i>	<i>No</i>	<i>Lw</i>		

Tableau I.1 : Propriétés magnétiques des éléments à l'état atomique

A l'état atomique fondamental, les seuls éléments non magnétiques (gras encadrés) sont ceux pour lesquels $J = 0$. Les atomes radioactifs sont donnés en italique.

I-4. Interactions d'échange :

I-4.1. Généralités :

Souvent, dans la matière, les moments magnétiques ne sont pas libres mais interagissent entre eux et avec leur environnement. Il en résulte un comportement collectif qui se manifeste, en dessous d'une température critique, par l'apparition d'ordres magnétiques tels que le ferro-, le ferri- ou l'antiferromagnétisme. Ceux-ci se caractérisent, à basse température, par un arrangement microscopique des moments magnétiques atomiques que l'on peut observer par diffraction neutronique, technique expérimentale essentielle en magnétisme.

A haute température, l'agitation thermique finit par l'emporter et l'on observe un comportement paramagnétique. Parmi les interactions que nous venons d'évoquer, deux sont prépondérantes et donc responsables des comportements magnétiques microscopiques de la plupart des matériaux : ce sont l'interaction d'échange et les interactions responsables de l'anisotropie magnéto-cristalline.

Les aspects fondamentaux de ces deux types d'interaction font appel à la mécanique quantique. D'autres interactions sont également présentes mais constituent seulement une faible perturbation des propriétés magnétiques, certaines seront abordées ultérieurement. Bien entendu, il existe aussi l'interaction magnétique dipolaire classique entre moments

magnétiques, et qui est responsable du champ créé par la matière à l'intérieur comme à l'extérieur de celle-ci.

Cependant, cette interaction est si faible en comparaison des autres qu'elle ne contribue pas (ou très peu) aux propriétés magnétiques microscopiques de la matière. En revanche, parce que c'est une interaction à longue portée, elle joue un rôle fondamental dans les processus d'aimantation des ferromagnétiques, et dans la plupart des applications techniques.

Nous allons décrire maintenant l'interaction d'échange et ses effets, puisque c'est elle qui est responsable de l'apparition d'un ordre magnétique dans bon nombre de substances.

I-5 Interactions d'échange dans les métaux :

Dans un métal, ce sont les électrons de conduction qui sont responsables des interactions d'échange. Cependant, les cas des métaux **3d** et **4f** sont différents : dans les métaux de transition, les électrons **3d** sont à l'origine à la fois du moment magnétique et des interactions d'échange. Alors que dans les terres rares, le moment magnétique est celui des électrons **4f** et l'interaction d'échange est due aux électrons de conduction (s, p et d).

I-5.1 Interaction d'échange dans les métaux 3d :

Dans les métaux de transition, le moment magnétique provient d'une différence d'occupation des bandes de spin \uparrow et \downarrow et peut donc prendre des valeurs non entières de μ_B . Ce moment magnétique de bande apparaît lorsque l'interaction coulombienne intrasite, qui tend à localiser les électrons, est suffisamment grande par rapport à l'énergie cinétique des électrons **d**. Les interactions $U_{mm'}$ et $J_{mm'}$ permettent de stabiliser un moment magnétique sur chaque site. L'interaction entre ces moments a lieu grâce au recouvrement entre les fonctions d'onde **3d** des sites voisins (intégrales de transfert β_{ij} ; les électrons s, présents également au niveau de Fermi, jouent un rôle négligeable autant dans la stabilisation des moments magnétiques (la polarisation de la bande s est négligeable) que dans l'interaction entre les moments.

Le recouvrement entre les fonctions d'onde a deux effets contradictoires : si $\beta \gg U$ et J , la bande ne sera pas magnétique car le critère de Stoner ne sera pas satisfait, et si $\beta \ll U$ et J , les interactions d'échange intersites seront faibles. La figure II-7 montre comment les interactions varient en fonction du rapport U/β . Les interactions les plus fortes sont obtenues pour des

valeurs de U/β légèrement supérieures au seuil d'apparition du magnétisme.

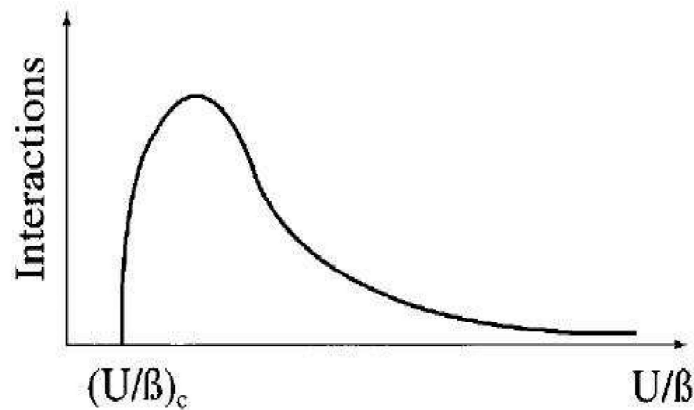


Figure I-7 : Variation qualitative des interactions entre moments en fonction de U/β

La valeur critique $(U/\beta)_c$ correspond au critère de Stoner. Le signe de l'interaction entre moments **3d** dépend, comme dans le cas des terres rares du remplissage de la bande : elle est ferromagnétique pour une bande presque vide (ou presque pleine) et antiferromagnétique pour une bande à moitié pleine.

Il est possible de donner une discussion très simplifiée du signe de l'interaction pour les métaux de transition. Si **T**, on considère deux atomes premiers voisins avec un petit nombre d'électrons (ou de trous), la configuration ferromagnétique sera privilégiée car elle minimise l'énergie cinétique en permettant aux électrons de se déplacer d'un atome à l'autre (figure I-8) tout en respectant la règle de Hund. C'est la situation du nickel et du cobalt, pour lesquels la bande **3d** est presque pleine, et, dans une moindre mesure, du fer.

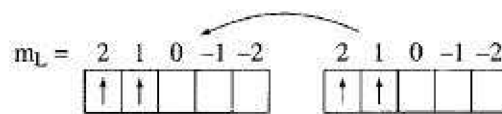


Figure I-8 : Ferromagnétisme d'une bande presque vide.

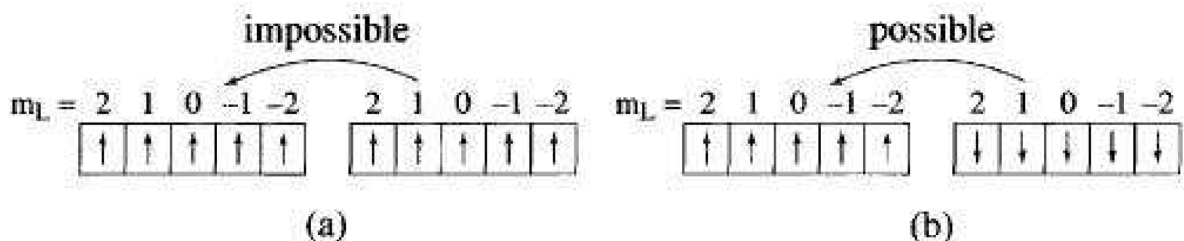


Figure I-9 : Antiferromagnétisme d'une bande à moitié pleine.

Si la bande est à moitié remplie, la configuration ferromagnétique ne permet pas aux électrons de se déplacer, comme le montre la figure I-9-a : en revanche, la configuration

antiferromagnétique le permet, comme le montre la figure I-9-b :celle-ci sera donc privilégiée. C'est le cas du chrome et du manganèse. La structure antiferromagnétique du premier est sinusoïdale et celle du second, colinéaire.

La valeur des interactions entre les moments magnétiques $3d$ dépend beaucoup de la structure électronique. Les températures de Curie du fer et du cobalt sont très élevées (respectivement 1043 et 1388 K) mais dans des composés proches de l'instabilité de Stoner elles sont beaucoup plus faibles : 6 K pour Sc_3In par exemple.

I-5.2 Double échange :

Jonker et van Santen [1,2] ont observé, dans les manganites substitués, $\text{La}_{(1-x)}\text{D}_x\text{MnO}_3$, où D est un cation alcalino-terreux divalent, une forte corrélation entre le caractère métallique et ferromagnétique de certains de ces composés. Pour expliquer ceci, Zener [3,4], a proposé un mécanisme, appelé de "double échange", dans lequel il fait intervenir les ions oxygène pour assurer le transport des électrons entre les cations manganèse de charges 3^+ et 4^+ , qui sont séparés par une distance trop grande et, pour lesquels, l'échange direct (cation-cation) est nul. La configuration du système (figure I-10), avant et après le transfert électronique, peut être décrite par les fonctions d'onde dégénérées $\Psi_1: \text{Mn}^{3+}\text{O}^{2-}\text{Mn}^{4+}$ et $\Psi_2: \text{Mn}^{4+}\text{O}^{2-}\text{Mn}^{3+}$.

En raison de leur dégénérescence, ces fonctions peuvent être combinées pour obtenir deux autres fonctions d'onde, plus exactes : $\Psi^+ = \Psi_1 + \Psi_2$ et $\Psi^- = \Psi_1 - \Psi_2$. L'énergie du système sera minimale lorsque l'orientation des spins des cations de manganèse voisins sera parallèle, conduisant ainsi à des interactions ferromagnétiques et, en même temps, à une délocalisation des électrons.

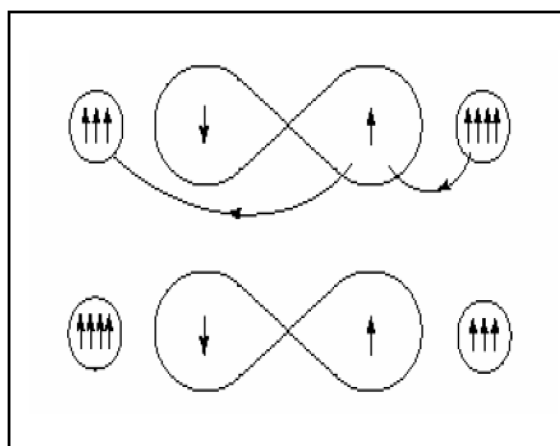


Figure I-10: Double échange. Cas de deux ions Mn^{4+} et Mn^{3+} séparés par un ion oxygène. Au même moment où un électron de l'ion Mn^{4+} saute vers l'oxygène, celui-ci cède un électron vers l'autre ion Mn. Ceci n'est possible que si les deux ions de Mn ont leurs spins parallèles.

De Gennes a établi une relation entre l'angle d'échange θ_{ij} entre les spins électroniques S_i et S_j , et la constante de couplage t_{ij} (Figure I-11).

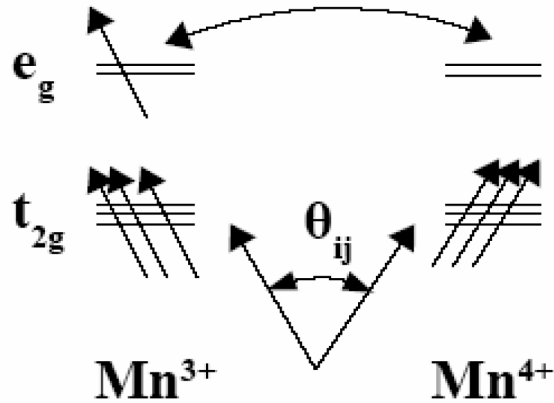


Figure I-11: Interaction de double échange entre un cation Mn^{3+} et un cation Mn^{4+} dont les spins font un angle θ_{ij} entre eux $t_{ij} = b_{ij} \cos(\theta_{ij}/2)$.

La relation suivante relie l'angle entre deux spins, le taux d'ions Mn^{4+} , la constante b et l'intégrale d'échange :

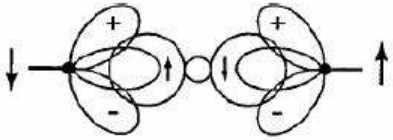
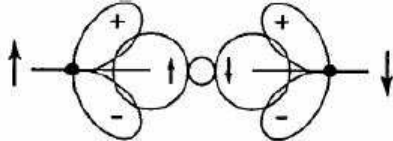
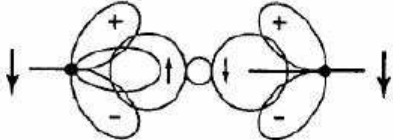
$$\cos \frac{\theta}{2} = \frac{xb}{4|J|S^2} \quad (I.1)$$

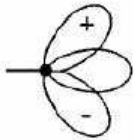
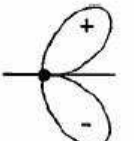
La théorie prévoit ainsi que le ferromagnétisme apparaît pour $x \approx |J|/b$. Dans les DMS le même phénomène peut se produire : les électrons $3d$ dans les orbitales $3d$ partiellement occupées des métaux de transition peuvent se mettre sur l'orbitale $3d$ du métal de transition voisin si les deux ions ont des moments magnétiques parallèles.

I-5.3 Super échange :

L'antiferromagnétisme par interaction de super-échange a été mis en évidence pour des cristaux de $LaMnO_3$ [5]. Goodenough *al.* [6] ont formalisé l'interaction de super échange, ce qui a donné lieu aux règles de Goodenough-Kanamori. Un ion de la série des métaux de transition se trouvant dans un champ cristallin de symétrie quadratique subit une levée de dégénérescence des niveaux électroniques $3d$ en deux groupes séparés par l'énergie du champ cristallin Δ . Dans le cas d'une symétrie octaédrique, le triplet de plus basse énergie est appelé t_{2g} et le doublet de plus haute énergie e_g . Dans le tableau I.2, figure un schéma qui donne les différentes configurations cation-anion-cation à 180° . Dans le cas où les deux cations ont une orbitale e_g à moitié pleine pointant dans la direction de l'anion, le couplage

est direct par les règles de Hund et donne de l'antiferromagnétisme fort (cas 1 dans le tableau I.2). Le cas où les deux orbitales **eg** sont vides (cas 2 dans le tableau I.2) donne également de l'antiferromagnétisme, mais faible. On peut imaginer que les électrons du cation ont une probabilité non nulle de se trouver sur l'orbitale vide **eg**, et que cette probabilité est identique pour les deux cations, ainsi, nous retrouvons le cas 1, mais uniquement pendant un temps très bref, ce qui explique pourquoi l'interaction est faible. Par contre, dans le cas 3 du tableau I.2, un des cations a une orbitale **eg** à moitié pleine et l'autre vide. Dans ce cas, l'électron en question peut virtuellement passer d'un cation à l'autre à condition que les deux cations aient leurs spins parallèles. Ce passage virtuel donne naissance à l'interaction ferromagnétique faible. Nous avons considéré ci-dessus un champ cristallin de symétrie octaédrique. Dans ZnO dopé avec du Co, les ions Co se substituant au Zn, voient un champ cristallin de symétrie tétraédrique, et la position en énergie des orbitales **eg** et **t2g** est inversée par rapport à ce premier cas. Nous pouvons cependant appliquer le même raisonnement sur l'ordre magnétique. Il est évident que la nature du couplage dépend également de l'angle entre les cations magnétiques, ainsi que de leur concentration. Le super échange ne nécessite pas la présence d'électrons délocalisés, et nous pouvons alors imaginer qu'il existe des cas où la concentration d'ions Co ainsi que l'angle entre eux donne une interaction ferromagnétique.

Cas	Configuration orbitale	Couplage échange	par super-
1		Couplage fort	antiferromagnétique
2		Couplage faible	antiferromagnétique
3		Couplage faible	ferromagnétique

Cation	Description
	Orbitales t_2 à demi-remplies et une orbitale e à demi-remplie pointant dans la direction de l'anion.
	Orbitales t_2 à demi-remplies et une orbitale e vide pointant dans la direction de l'anion.

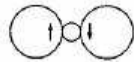
Anion	Description
	Orbitale $p\sigma$

Tableau I.2– Ordre magnétique en fonction du type d'orbitale des cations avoisinants.

L'angle entre deux cations est fixé à 180° et description des orbitales **3d** du cation et **2p**.

I-5 4 Le couplage RKKY (Ruderman- Kittel-Kasuya-Yoshida) :

Le mécanisme RKKY a été introduit pour expliquer le ferromagnétisme dans les terres rares. En effet, dans ces matériaux, l'orbitale atomique non complètement pleine qui porte le moment magnétique est une orbitale profonde, et ainsi le modèle de ferromagnétisme pour les

métaux de transition ne peut s'appliquer.

L'interaction RKKY est une interaction d'échange indirecte très forte entre les moments localisés portés par les orbitales $4f$ des terres rares, réalisée par l'intermédiaire des électrons de conduction. Dans ce modèle, le signe du couplage J dépend de la distance entre deux ions magnétiques, alternativement ferromagnétique et antiferromagnétique (figure I.12). Ce modèle a ensuite été appliqué pour expliquer le couplage ferromagnétique/antiferromagnétique entre deux couches minces d'un métal ferromagnétique séparées par une couche mince d'un métal non-magnétique donnant lieu à un couplage ferromagnétique ou antiferromagnétique entre les deux couches selon l'épaisseur de la couche non-magnétique [7].

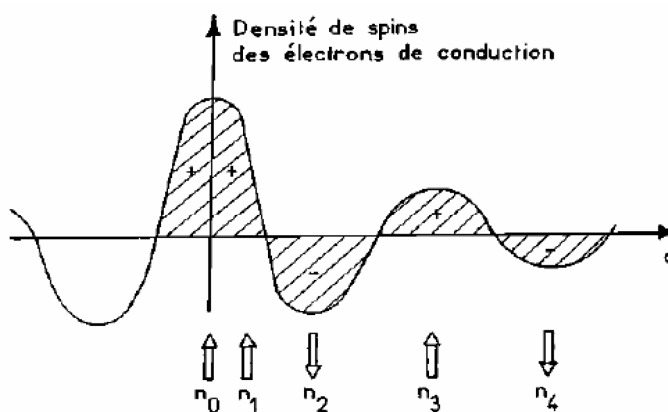


Figure I.12 : Représentation schématique de l'interaction d'échange indirect RKKY isotrope. (+) et (-) représentent la polarisation des électrons de conduction en fonction de l'éloignement d de l'ion magnétique situé en site n_0 . \uparrow et \downarrow représentent l'orientation des moments magnétiques.

Références bibliographiques:

- [1] M. Oshikiri, F. Aryasetiawan, J. Phys. Soc. Jpn. 69 , 2123. (2000).
- [2] A. Mang, K. Reimann, S. Rubenacke, Solid State Commun. 94 , 251(1995).
- [3] S. Massidda, R. resta, M. Posternak, A. Baldereschi, Phys. Rev. B 52 ,R16977. (1995).
- [4] Y.N. Xu, W.Y. Ching, Phys. Rev. B 48, 4335. (1993).
- [5] Z.G. Yu, H. Gong, P.Wu, Journal of Crystal Growth 287 , 199 203. (2006).
- [6] A. Spaldin, Phys. Rev. B 69, 125201 (2004).
- [7] K. Sato, H.Katayama – Yoshida, Physica E 10 , 251-255. (2001).
- [8] Yifang Ouyang¹, Mei Tang¹, Jie Fang¹, Peng Xiang¹, Yong Du², Yuehui He² and Yong Liu² Phys. Scr. **80** (2009).

Chapitre II

Théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)

II.1- Introduction :

De prime abord, ce chapitre débute par un rappel de l'équation de Schrödinger qui constitue le point de départ de tous les développements des méthodes de calculs Ab-initio. Nous présentons également une brève description de l'approximation de Born-Oppenheimer, la théorie de Hartree et la théorie de Hartree-Fock, ainsi que les fondements de la Théorie de la Fonctionnelle de la Densité (DFT; Density Functional Theory).

II.2- Approches Ab-initio :

La première exploitation des calculs Ab-initio a été abordée en 1985, par R. Car et M. Parrinello [1]. Depuis cette date, cette méthode a porté ses fruits et essaimé dans de nombreuses directions de la recherche, surtout avec la disponibilité d'ordinateurs de plus en plus puissants grâce aux avancées technologiques dans le domaine de la micro-informatique.

La simulation sur un ordinateur offre une manière qualitative d'étudier les propriétés de la matière et donne au simulateur une possibilité d'établir le modèle d'un vrai système et explore son comportement. Les approches Ab-initio constituent le fondement de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT). Les codes de calcul dans tous les domaines et spécialement l'état de la matière, solide, liquide ou gaz ont été mis en service ces trois dernières décennies. Ils sont devenus de plus en plus sophistiqués pour décrire plus précisément l'interaction des phases.

Les calculs Ab-initio ou du premier principe, cherchent à prédire les propriétés des matériaux, par la résolution des équations de la mécanique quantique, sans utiliser des variables ajustables [2]. Le point de départ de tous les développements est l'équation de Schrödinger.

II.2.1- L'équation de Schrödinger d'un solide cristallin :

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 [3] :

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

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. A l'ordre zéro on trouve l'approximation de **Born-Oppenheimer** ou **l'approximation adiabatique**.

II.2.2- L'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 . 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.2.3- L'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 \mathbf{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 :

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

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 :

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

Nous trouvons :

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

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 :

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

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.2.4- L'approximation de Hartree-Fock :

Une combinaison convenable des fonctions d'onde des électrons prise à part est décrite par un déterminant de Slater[3] :

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

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 $i^{\text{ème}}$ colonne du déterminant représente le $i^{\text{ème}}$ électron décrit par différentes spin-orbitales et la $j^{\text{ème}}$ 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.

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

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 .

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

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

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 $V_H(\mathbf{r})$ et $V_{XC}(\mathbf{r})$ 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 $V_H(\mathbf{r})$ et $V_{XC}(\mathbf{r})$.
 - 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.3- Théorie de la fonctionnelle de la densité DFT (DFT ; Density Functional Theory):

Dans cette partie, toutes les équations sont écrites en unités atomiques, c'est-à-dire avec $\hbar = m_e = e = 1$, m_e étant la masse de l'électron et e est la charge élémentaire (un électron a donc une charge égale à (-1)).

Dans toutes les méthodes Ab-initio décrivant un système à N_e électrons, on recherche une approximation de la fonction d'onde exacte qui contient toutes les informations accessibles du système. Toutefois ces calculs sont très coûteux en temps et en mémoire, notamment lorsqu'on souhaite étudier des systèmes relativement grands. Par conséquent, il est légitime d'essayer de développer des théories moins coûteuses même au risque de perdre une partie de l'information.

La théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) a pour objet de décrire un système en considérant la densité $n(\vec{r})$ comme une variable de base.

Historiquement, les premiers à avoir exprimé l'énergie en fonction de la densité furent Thomas [4, 5] et Fermi [6, 7]. Dans leur modèle, les interactions électroniques sont traitées classiquement et l'énergie cinétique est calculée en supposant la densité électronique homogène. Ce modèle amélioré par Dirac [8] avec un terme d'échange, ne permet pas de rendre compte de la stabilité des molécules vis-à-vis des dissociations. Un peu plus tard,

Slater [9] proposa un modèle basé sur l'étude d'un gaz uniforme amélioré avec un potentiel local.

La DFT a véritablement débuté avec les théorèmes fondamentaux de Hohenberg et Kohn en 1964 [10] qui établissent une relation fonctionnelle entre l'énergie de l'état fondamental et sa densité.

Dans cette partie, nous présentons brièvement les principes de la DFT et son application en physique moléculaire. Puis nous discuterons différentes fonctionnelles couramment utilisées et leurs propriétés. Enfin, nous rappellerons brièvement les succès et les limites de la DFT.

II.3.1- Principe de la théorie fonctionnelle de la densité (DFT):

Lors des paragraphes précédents, nous avons défini les électrons comme étant des particules indissociables et indiscernables. En effet, un électron ne peut être localisé en tant que particule individuelle, par contre sa probabilité de présence dans un élément de volume peut être estimée et correspond à la densité électronique $n(\vec{r})$. Les électrons doivent donc être considérés dans leur aspect collectif (nuage électronique) et la densité électronique permet de connaître les régions de l'espace où les électrons séjournent le plus souvent [11].

La densité électronique $n(\vec{r})$ est une fonction positive dépendant uniquement des trois coordonnées (x, y, z) de l'espace. Cette quantité s'annule à l'infini et vaut N_e (nombre total des électrons) lorsqu'elle est intégrée sur tous l'espace.

$$\left\{ \begin{array}{l} n(\vec{r} \rightarrow \infty) = 0 \\ \int n(\vec{r}) d\mathbf{r} = N_e \end{array} \right. \quad (\text{II.24})$$

Où : $n(\vec{r})$ représente donc, par définition, la probabilité de trouver un électron dans un volume unitaire $d\tau$ défini par \vec{r} . Ainsi la densité électronique, à la différence de la fonction d'onde, est une observable qui peut être mesurée expérimentalement (par diffraction X).

Finalement on peut remarquer que $n(\vec{r})$ semble contenir assez d'informations pour décrire le système tandis que la fonction d'onde ψ dispose de beaucoup plus d'informations dont certaines ne sont pas nécessaires pour la description de la liaison chimique. L'ensemble de ces arguments semble indiquer que la densité électronique suffit à la détermination

complète des propriétés d'un système atomique et c'est pour cette raison que plusieurs tentatives de mise en place d'un formalisme quantique basé sur cette quantité ont été proposées. Mais c'est à Hohenberg et Kohn [10] que nous devons la proposition d'un formalisme exact (exempt de toute approximation) énoncé sous la forme de deux postulats.

II.3.2- La DFT comme une théorie de plusieurs corps : Le théorème de Hohenberg-Kohn :

La DFT a pour objectif de déterminer, à l'aide de la seule connaissance de la densité électronique, les propriétés de l'état fondamental d'un système composé d'un nombre fixé d'électrons en interaction coulombienne avec des noyaux ponctuels. Elle repose sur un théorème fondamental qui se divise en deux parties, démontré par Hohenberg-Kohn.

II.3.2.1- Premier postulat du théorème de Hohenberg-Kohn (La densité comme une variable de base) :

La première partie du théorème de Hohenberg-Kohn déclare que [10] :

« Chaque quantité observable d'un système quantique stationnaire est déterminée par la densité électronique de l'état fondamentale, seule ».

Le premier postulat de théorème de Hohenberg-Kohn consiste à donner une justification théorique à l'idée que l'énergie de l'état fondamental du système d'électrons, soumis à un potentiel extérieur $V_{ext}(\vec{r})$ (par exemple le champ créé par les noyaux ou encore un champ appliqué, etc.) est une fonctionnelle qui dépend uniquement de la densité électronique $n(\vec{r})$ sans aucun recours à la fonction d'onde [10].

Ceci montre que toute observable d'un système à plusieurs électrons est une fonctionnelle de la densité électronique qui constitue la base théorique de la DFT.

Démonstration :

Considérons un système de N électrons non-relativistes dans un potentiel extérieur V . Dans l'approximation de Born Oppenheimer, l'Hamiltonien du système est donné par :

$$H = T + V + V_{ee} \quad (\text{II.25})$$

Où : T et V_{ee} sont les opérateurs d'énergie cinétique et d'énergie d'interaction électron-électron respectivement.

Cette première partie du théorème montre qu'il y'a une correspondance biunivoque entre la densité fondamentale $n(\mathbf{r})$ et le potentiel extérieur V (l'interaction ions-électrons dans ce cas).

La preuve est faite en deux étapes :

a) Si V et V' sont deux potentiels différents par plus d'une constante C , ils ne conduisent pas à la même fonction d'onde de l'état fondamental $\Psi_0(r_1, r_2 \dots)$.

b) Si les états fondamentaux Ψ et Ψ' des deux Hamiltoniens H et H' sont différents, ils ne peuvent pas donner la même densité électronique $n(\mathbf{r})$.

Il s'ensuit de (a) pour l'état fondamental Ψ associé au potentiel V et pour l'état fondamentale Ψ' associé au potentiel V' :

$$\begin{aligned}(T + V_{ee} + V)|\Psi\rangle &= E|\Psi\rangle \\ (T + V_{ee} + V')|\Psi'\rangle &= E'|\Psi'\rangle\end{aligned}\tag{II.26}$$

En supposant que $\Psi = \Psi'$, on trouve :

$$(V - V')|\Psi\rangle = (E - E')|\Psi\rangle\tag{II.27}$$

Ce qui donne immédiatement $V = V' + C$, et cela est en contradiction avec la supposition donnée en (a).

En utilisant maintenant le principe variationnel dans le cas de (b) on peut démontrer que si $\Psi \neq \Psi'$ cela implique que $n(\mathbf{r}) \neq n'(\mathbf{r})$.

Si Ψ est la fonction d'onde de l'état fondamental associée avec l'Hamiltonien \hat{H} alors :

$$\begin{aligned}E &= \langle \Psi | H | \Psi \rangle = \langle \Psi' | H | \Psi' \rangle = \langle \Psi' | H' + V - V' | \Psi' \rangle \\ &= E' + \int n'(r)[v(r) - v'(r)]dr\end{aligned}\tag{II.28}$$

Si maintenant Ψ' est la fonction d'onde de l'état fondamental associé à l'Hamiltonien \hat{H}' , alors :

$$\begin{aligned} E' &= \langle \Psi' | H' | \Psi' \rangle < \langle \Psi | H' | \Psi \rangle = \langle \Psi | H + V' - V | \Psi \rangle \\ &= E + \int n(r)[v'(r) - v(r)]dr \end{aligned} \quad (\text{II.29})$$

L'addition de (II.28) et (II.29) en supposant que $n(\mathbf{r}) = n(\mathbf{r}')$ conduit à la contradiction :

$$E + E' < E + E' \quad (\text{II.30})$$

D'où on conclut que $n(\mathbf{r}) \neq n(\mathbf{r}')$, ce qui implique qu'il y a une correspondance biunivoque entre la densité fondamentale, la fonction d'onde et le potentiel. Par conséquent chaque observable du système est une fonctionnelle unique de la densité électronique donnée par :

$$\langle \Psi[n] | O | \Psi[n] \rangle = O[n] \quad (\text{II.31})$$

II.3.2.2- Deuxième postulat du théorème de Hohenberg-Kohn (Le principe variationnel):

Dans la première partie du théorème de Hohenberg-Kohn, on a montré que Ψ est une fonctionnelle de la densité, et par suite \hat{T} et \hat{V}_e sont aussi, alors Hohenberg et Kohn ont défini la fonctionnelle :

$$F[n(\mathbf{r})] = \langle \Psi | T + V_{ee} | \Psi \rangle \quad (\text{II.32})$$

$$F[n(\mathbf{r})] = T[n(\mathbf{r})] + V_{ee}[n(\mathbf{r})] \quad (\text{II.33})$$

Qui est une fonctionnelle universelle, vraie pour n'importe quel nombre de particules et n'importe quel potentiel extérieur $V_{ext}(\mathbf{r})$.

A l'aide de cette fonctionnelle, ils définissent pour un potentiel donné, la fonctionnelle d'énergie :

$$E[n(\mathbf{r})] = \int V_{ext}(\mathbf{r})n(\mathbf{r})d\mathbf{r} + F[n(\mathbf{r})] \quad (\text{II.34})$$

On va voir maintenant à travers le principe variationnel que le minimum de $E[n(\mathbf{r})]$ est obtenu pour la valeur fondamentale exacte de la densité $n(\mathbf{r})$.

Soit $\Psi(\mathbf{r})$ la fonction d'onde de l'état fondamental, par le principe variationnel de Reileigh-Ritz, on a :

$$F[n(\mathbf{r})] = \langle \Psi(\mathbf{r}) | H | \Psi(\mathbf{r}) \rangle < \langle \Psi'(\mathbf{r}) | H | \Psi'(\mathbf{r}) \rangle = F[n'(\mathbf{r})] \quad (\text{II.35})$$

Donc le minimum de l'énergie est établi par rapport à toutes les densités $n'(\mathbf{r})$ associées avec d'autres potentiels extérieurs $V'(\mathbf{r})$, d'où la deuxième partie du théorème :

«Une fonctionnelle universelle pour l'énergie $E[n(\mathbf{r})]$ peut être définie pour tout système d'électrons. Pour un $V_{\text{ext}}(\mathbf{r})$ donné, l'énergie fondamentale exacte est le minimum absolu par rapport à $n(\mathbf{r})$, et la densité $n(\mathbf{r})$ qui minimise cette fonctionnelle est la densité fondamentale exacte ».

II.3.3- La DFT comme une théorie à un seul corps (Les équations de Kohn-Sham) :

Peu de temps après la formulation des lois de la mécanique quantique, Thomas et Fermi avaient déjà essayé d'exprimer l'énergie totale en fonction de la densité [5, 6]. Le point faible de cette démarche résidait cependant dans l'expression de l'énergie cinétique en l'absence d'orbitales, il ne leur permettait pas d'atteindre une précision satisfaisante. Après une quarantaine d'année d'efforts, c'est finalement l'approche de Kohn et Sham [12, 13] qui s'est imposée, car le seul terme qu'elle laisse indéterminé est le plus petit de l'énergie totale : le terme d'échange-corrélation. L'idée de Kohn-Sham est d'introduire un système de particules sans interaction et dont l'état fondamental est caractérisé en tout point par la même densité $n(\mathbf{r})$ que celle de l'état fondamental réel.

La démarche de Kohn-Sham comporte deux étapes:

- Les orbitales sont réintroduites, afin de traiter le terme d'énergie cinétique de manière exacte.
- Le système étudié est redéfini par rapport à un système d'électrons sans interaction de même densité $n(\mathbf{r})$, de façon à faire apparaître les termes d'interaction comme des corrections aux autres termes.

C'est à dire ils ont démontré qu'il est possible d'aborder le problème à N corps en interaction en utilisant une base de N orbitales à une particule se sont les orbitales de Kohn-Sham.

On a vu à partir du théorème de Hohenberg–Kohn que l'énergie de l'état fondamental d'un système d'électrons en interaction dans un potentiel extérieur $V_{ext}(\mathbf{r})$ peut s'écrire sous la forme :

$$E = \int V_{ext}(\mathbf{r})n(\mathbf{r})d\mathbf{r} + F[n(\mathbf{r})] \quad (\text{II.36})$$

Où : $F[n(\mathbf{r})]$ représente une fonctionnelle universelle qui peut se mettre sous la forme :

$$F[n(\mathbf{r})] = T[n(\mathbf{r})] + V_{ee}[n(\mathbf{r})] \quad (\text{II.37})$$

Où : $T[n(\mathbf{r})]$ est la fonctionnelle énergie cinétique, et $V_{ee}[n]$ est la fonctionnelle représentant l'interaction électron-électron donné par :

$$V_{ee}[n] = \iint \frac{n(\mathbf{r})n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d^3r d^3r' + W_{ee}[n] \quad (\text{II.38})$$

Le terme intégral représente la répulsion électron-électron classique et $W_{ee}[n]$ est le terme non classique de l'interaction électron-électron.

Si la fonctionnelle universelle $F[n(\mathbf{r})]$ était connue, il serait relativement simple d'utiliser le principe variationnel (la deuxième partie du théorème de Hohenberg-Kohn) pour déterminer l'énergie et la densité d'électrons de l'état fondamental, quel que soit le potentiel externe considéré. Cependant, ce n'est pas le cas car cette fonctionnelle n'est pas connue et toute la complexité du problème à N électrons réside dans sa détermination.

A cette situation, il est utile de noter que les deux parties du théorème suscitée s'appliquent bien également à un système d'électrons non-interagissant, c.à.d. sans terme de répulsion électron-électron. Kohn et Sham ont considéré un tel système (de référence) dont l'Hamiltonien est :

$$H_S = T + V \quad (\text{II.39})$$

$$H_S = \sum_{i=1}^N \left[\frac{-1}{2} \nabla_i^2 + V_{eff}(r_i) \right] \quad (\text{II.40})$$

La fonction d'onde d'un tel système peut se mettre sous la forme d'un produit de N fonctions individuelles ou encore d'un déterminant de Slater si on veut tenir compte du

principe d'exclusion de Pauli. Ces fonctions individuelles permettent de déterminer la densité électronique en tout point de l'espace :

$$n(r) = \sum_{i=1}^N |\Phi_i(r)|^2 \quad (\text{II.41})$$

Où $\Phi_i(r)$ représentent les orbitales mono électroniques. Dans ce cas, l'énergie cinétique peut se mettre sous la forme :

$$T_S[n] = \sum_{j=1}^N \left(-\frac{1}{2} \int \Phi_j^* \Delta \Phi_j d^3r_j \right) \quad (\text{II.42})$$

Kohn et Sham ont résolu le problème de façon à faire correspondre $T_S[n]$ à l'énergie cinétique exacte.

Ces auteurs ont défini une fonctionnelle $E_{XC}[n]$, qui correspond à l'échange-corrélation, par :

$$F[n] = T_S[n] + \iint \frac{n(r)n(r')}{|r-r'|} d^3r d^3r' + E_{XC}[n] \quad (\text{II.43})$$

D'après les équations (II.40), (II.42) et (II.43) on peut écrire :

$$E_{XC}[n] = T[n] - T_S[n] + W_{ee}[n] \quad (\text{II.44})$$

Cela signifie que la fonctionnelle énergie d'échange et de corrélation contient la différence entre $T[n]$ et $T_S[n]$, vraisemblablement assez petite, et la partie non classique de l'interaction électron-électron.

Donc l'énergie totale du système peut se mettre sous la forme suivante :

$$E_{KS}[n(r)] = T_S[n(r)] + \underbrace{\frac{1}{2} \int \frac{n(r)n(r')}{|r-r'|} dr dr'}_{E_H} + \int V_{ext}(r)n(r)dr + E_{XC}[n(r)] \quad (\text{II.45})$$

En appliquant le principe variationnel à cette fonctionnelle on trouve :

$$\frac{\delta E_{KS}[n]}{\delta n(r)} = V_{ext}(r) + \int \frac{n(r')}{|r-r'|} d^3r' + \frac{\delta T_S[n]}{\delta n(r)} + \frac{\delta E_{XC}[n]}{\delta n(r)} \quad (\text{II.46})$$

Si on compare l'équation (II.46) ci-dessus à l'équation similaire pour un système d'électrons sans interactions, se déplaçant dans un potentiel effectif $V_{eff}(\mathbf{r})$:

$$\frac{\delta E[n]}{\delta n(\mathbf{r})} = V_{eff}(\mathbf{r}) + \frac{\delta T_S[n]}{\delta n(\mathbf{r})} \quad (\text{II.47})$$

On trouve que les deux équations sont identiques à condition que :

$$V_{eff}(\mathbf{r}) = V_{ext}(\mathbf{r}) + \int \frac{n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d^3r' + \frac{\delta T_{XC}[n]}{\delta n(\mathbf{r})} \quad (\text{II.48})$$

Ainsi, la densité d'électrons qui satisfait l'équation (II.45) peut être obtenue en résolvant l'équation type de Schrödinger à un électron, correspondant à des électrons sans interactions se déplaçant dans le potentiel effectif $V_{eff}(\mathbf{r})$.

$$H_S \Phi_i(\mathbf{r}) = \left[-\frac{1}{2} \nabla^2 + V_{eff}(\mathbf{r}) \right] \Phi_i(\mathbf{r}) = \varepsilon_i \Phi_i(\mathbf{r}) \quad (\text{I.49})$$

La densité dans ce cas sera donnée par :

$$n(\mathbf{r}) = \sum_{i=1}^N |\Phi_i(\mathbf{r})|^2 \quad (\text{II.50})$$

Où la somme est sur les N états occupés dans le schéma à une particule.

Les équations (II.48) et (II.49) sont appelées les équations de Kohn-Sham, elles doivent être résolues de façon auto cohérente : la densité $n(\mathbf{r})$ doit correspondre au potentiel effectif $V_{eff}(\mathbf{r})$ exact. L'énergie de l'état fondamental est donc donnée par :

$$E = \sum_{i=1}^N \varepsilon_i - \iint \frac{n(\mathbf{r})n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d^3r d^3r' - \int V_{XC}(\mathbf{r})n(\mathbf{r})d^3r + E_{XC}[n] \quad (\text{II.51})$$

Avec :

$$V_{XC}(\mathbf{r}) = \frac{\delta E_{XC}[n]}{\delta n(\mathbf{r})} \quad (\text{II.52})$$

Où : $V_{XC}(\mathbf{r})$ est le potentiel d'échange-corrélation.

L'opérateur H_S , défini par les équations (II.49), est appelé Hamiltonien de Kohn-Sham. Seule la somme de ses valeurs propres (ϵ_i) a une signification et correspondra à une partie de l'expression de l'énergie totale de l'état fondamental. Les solutions des équations de Kohn-Sham seront obtenues par une procédure itérative.

A ce stade, tous les termes de l'énergie et leurs potentiels associés, peuvent être évalués à l'exception du terme d'échange-corrélation. Mais pour résoudre ces équations et obtenir l'énergie totale, il est nécessaire d'introduire une expression pour E_{XC} que l'on ne connaisse pas dans le cas général. Pour cela, on fait appel à l'approximation de la densité locale LDA.

Les équations de Kohn-Sham sont beaucoup plus pratiques et les solutions qu'elles offrent s'améliorent à chaque nouvelle approximation de E_{XC} . De plus, elles pourraient donner les valeurs exactes de $n(\mathbf{r})$ et de E si E_{XC} était connue avec précision.

II.3.4- La fonctionnelle de l'échange-corrélation:

Le but de la méthode de la fonctionnelle de la densité est la détermination de la fonctionnelle d'échange-corrélation, c'est le dernier terme pour lequel nous ne connaissons pas d'expression en fonction de la densité ou les orbitales. La recherche d'approximation précise pour l'échange-corrélation est toujours d'actualité et nous ne présentons ici que les fonctionnels standards, qui ont déjà été largement utilisés.

II.3.4.1- Approximation de la densité locale (LDA ; Local Density Approximation) :

L'approximation de la densité locale LDA est l'approximation sur laquelle repose pratiquement toutes les approches actuellement employées.

Elle a été proposée pour la première fois par Kohn et Sham, mais la philosophie de cette approximation était déjà présente dans les travaux de Thomas et Fermi. Pour comprendre le concept de LDA rappelons d'abord comment l'énergie cinétique d'un système de particules indépendantes $T_s[n]$ est traité dans l'approximation de Thomas et Fermi [5, 6].

Dans un système homogène, il est bien connu que :

$$T_S^{hom}(n) = \frac{3\hbar^2}{10m} (3\pi^2)^{2/3} n^{5/3} \quad (\text{II.53})$$

Où : n est constante.

Dans un système inhomogène, avec $n = n(\mathbf{r})$, on peut approximer localement son énergie cinétique par unité de volume comme suit :

$$T_S(r) = T_S^{hom}[n(r)] = \frac{3\hbar^2}{10m} (3\pi^2)^{2/3} n(r)^{5/3} \quad (\text{II.54})$$

L'énergie cinétique totale du système est trouvée par intégration sur tout l'espace :

$$T_S^{LDA}[n(r)] = \int d^3r T_S^{hom}[n(r)] = \frac{3\hbar^2}{10m} (3\pi^2)^{2/3} \int d^3r n(r)^{5/3} \quad (\text{II.55})$$

Avec l'approximation $T_S[n] \approx T_S^{LDA}[n]$, la valeur trouvée pour l'énergie cinétique était très inférieure à celle trouvée par traitement de T_S en termes d'orbitales données par les équations de Kohn-Sham, mais à partir d'ici le concept de LDA s'est tourné vers une autre composante de l'énergie totale pour être très utile et efficace : c'est le terme d'échange et de corrélation qui va être maintenant traité par LDA.

L'approximation LDA consiste alors à utiliser directement le résultat d'énergie exacte d'échange-corrélation par particule d'un gaz d'électrons homogène, pour la détermination de l'énergie d'échange et de corrélation d'un gaz d'électrons inhomogène en remplaçant la densité $n = \text{constante}$ par $n(\mathbf{r})$ dans l'expression de l'énergie d'échange et de corrélation du gaz d'électrons homogène. On considère le gaz d'électrons inhomogène comme localement homogène, ce qui revient à négliger les effets des variations de la densité. En d'autres termes, elle repose sur l'hypothèse que les termes d'échange-corrélation ne dépendent que de la valeur locale de $n(\mathbf{r})$. L'énergie d'échange et de corrélation s'exprime alors de la manière suivante :

$$E_{xc}^{LDA} = \int E_{xc}[n(r)] n(r) d^3r \quad (\text{II.56})$$

Où : $E_{xc}[n(\mathbf{r})]$ est l'énergie d'échange et de corrélation par particule d'un gaz d'électrons uniforme, qui a été paramétré pour différentes valeurs de la densité électronique.

On pourrait s'attendre à ce qu'une telle approximation, qui ne repose pas sur des critères physiques, ne donne des résultats corrects que dans des cas assez particuliers, où la densité varie peu. L'expérience a montré qu'au contraire, elle permet d'obtenir dans de très nombreux cas une précision équivalente, sûrement meilleure, que l'approximation de Hartree-Fock.

II.3.4.2- Approximation du gradient généralisé (GGA ; Generalized Gradient Approximation) :

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

$$E_{xc}^{GGA}[n(\mathbf{r})] = \int d^3r \varepsilon(n(\mathbf{r}), \vec{\nabla}n(\mathbf{r})) \quad (\text{II.57})$$

Les différentes GGA qui existent, diffèrent l'une de l'autre par le choix de la fonctionnelle $\varepsilon(n(\mathbf{r}), \vec{\nabla}n(\mathbf{r}))$. La forme de GGA la plus souvent employée est celle proposée par Perdew-Burke et Enzerhoft [14] en 1996.

II.3.5- Détermination de l'état fondamental électronique par diagonalisation de l'Hamiltonien :

Le principe de déterminer l'état fondamental, est d'annuler les forces s'exerçant sur les atomes afin d'obtenir le minimum absolu de l'énergie totale du système, en utilisant les équations de Kohn-Sham. Afin de mieux connaître les propriétés de l'état fondamental d'un système, il faut déterminer les orbitales de Kohn-Sham qui minimisent l'énergie totale qui ne représente qu'un seul minimum. Une des méthodes consiste à partir d'un jeu de fonctions d'ondes initiales, à construire la densité électronique et l'Hamiltonien de Kohn-Sham correspondant, puis diagonaliser l'Hamiltonien afin d'obtenir ses états propres. Ceux-ci serviront à construire une nouvelle densité puis un nouveau Hamiltonien et ainsi de suite, jusqu'à l'auto cohérence représentée sur la Figure II.1.

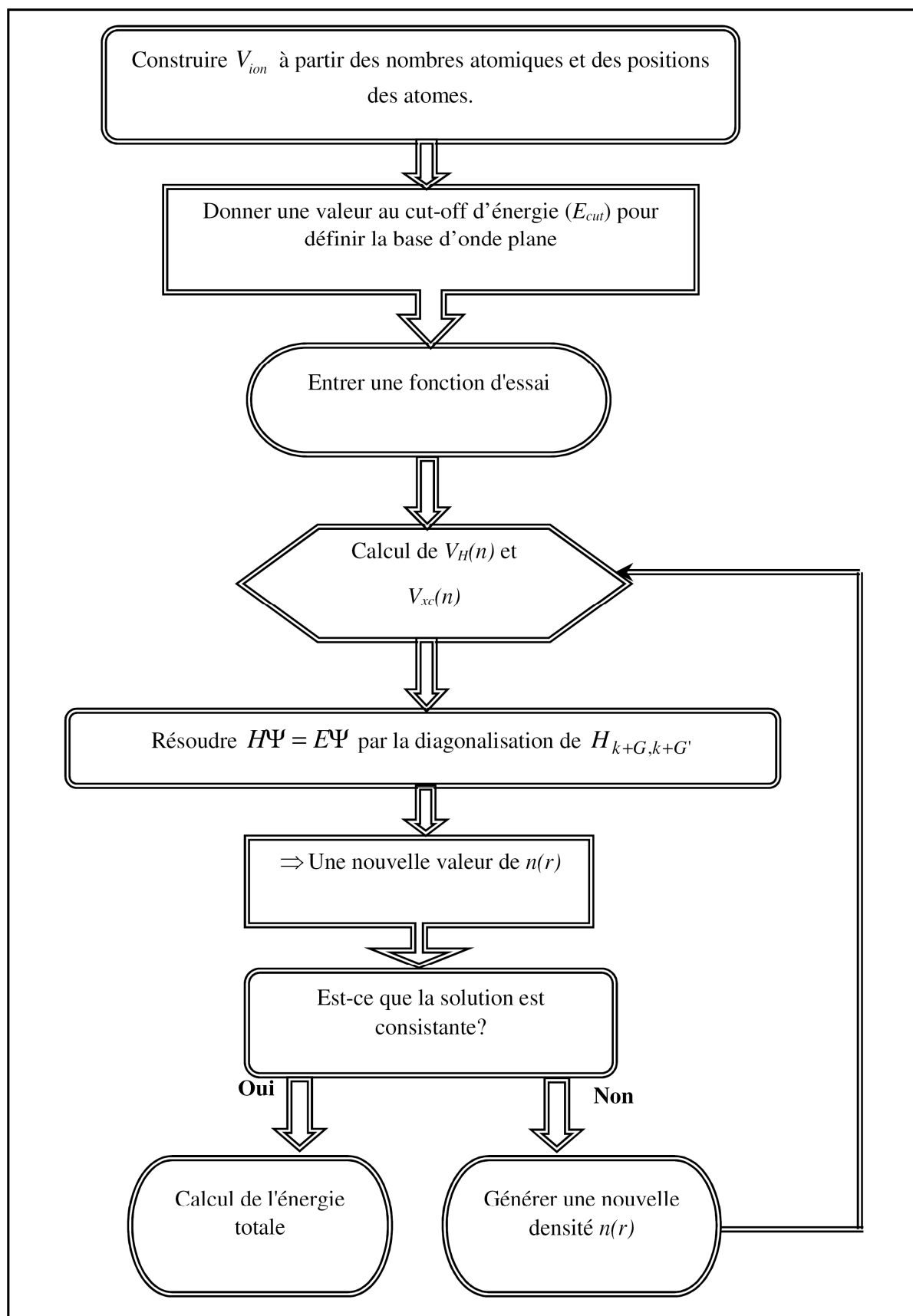


Figure II.1 : Organigramme représentant le principe de la résolution des équations de Kohn-

Sham par la diagonalisation de la matrice Hamiltonien.

II.3.6- 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.

II.3.7- Approches Correctifs :

II.3.7.1- Introduction :

La théorie de la fonctionnelle de la densité a été reconnue pour son aptitude théorique à décrire les propriétés de l'état fondamental des molécules et des solides. Cette méthode est

valable en principe pour des densités lentement variables. Son mérite tient essentiellement au fait qu'elle traite de manière égale l'énergie d'échange et l'énergie de corrélation, ce qui n'est pas réalisé dans la méthode de Hartree-Fock. Cependant, certaines prédictions de la LDA ne s'accordent pas avec l'expérience. Par exemple, l'énergie de cohésion de la plupart des solides et l'énergie de liaisons des molécules sont souvent surestimées, alors que leur distance à l'équilibre est sous-estimée. Autre exemple, l'approximation LSDA est fondée sur la théorie du gaz homogène d'électrons, il semble logique d'imputer le désaccord relevé pour ce type de matériaux à la présence d'électrons fortement localisés. Cette forte localisation donne lieu à une densité qui n'est plus lentement variable et engendre des inhomogénéités. L'énergie de corrélation évaluée par LSDA est alors sous-évaluée et ne corrige pas suffisamment le terme de répulsion coulombienne. Ce défaut apparaît essentiellement pour des systèmes comportant des électrons **d** ou **f** en couche ouverte. Pour réduire le désaccord survenant lors de l'application pratique de la théorie de Kohn-Sham, de nombreuses améliorations ont été proposées, elles tentent de corriger l'approximation elle-même. La question est donc de savoir si ce désaccord et notamment l'erreur sur la prédiction de la bande interdite dans les calculs DFT-GGA est imputable à l'utilisation de la GGA ou inhérente à la DFT elle-même.

Pour les systèmes périodiques, l'équation de KS pour une fonction d'onde d'un seul électron s'écrit:

$$\left(-\frac{1}{2}\nabla^2 + v_{eff,\sigma}^{KS}(r)\right)\psi_{i,\sigma}(r) = \varepsilon_{i,\sigma}\psi_{i,\sigma}(r) \quad (\text{II.58})$$

Avec $v_{eff,\sigma}^{KS}(\mathbf{r}) = v_{ext} + v_H + v_{xc,\sigma}$ étant le potentiel multiplicatif effectif qui est la somme du potentiel externe, Hartree et le terme d'échange corrélation(XC). Le dernier terme est donné approximativement alors que les autres termes sont calculés numériquement.

La DFT ne peut pas prédire les propriétés des états excités, cela dit que les équations de KS sous-estiment le gap des semi-conducteurs ou les isolants.

Parmi les solutions possibles, l'utilisation du potentiel optimisé effective [16] appliqué à la fonctionnelle échange exacte qui permet d'avoir le gap proche de l'expérimental mais cette méthode est trop lourde et le terme **xc** est peut être empirique.

Une méthode alternative pour mieux estimer le gap, la fonction hybride [17] qui est une fraction de l'échange exacte remplaçant une fraction de la LDA/GGA. Cette méthode

s'avère trop lourde et n'est pas satisfaisante dans tous les cas, alors on propose d'étudier les approches suivantes :

- LDA+U [18] peut être appliquée au système corrélé et les électrons localisés **3d** ou **4f**, méthode très réussite en la combinant avec la DMFT [19]
- GW [20]
- L'approche TB-mBJ.

II.3.7.2- Origines et formalisme de la méthode LDA+U :

En dépit de ses nombreux succès, la L(S)DA/GGA rencontre des problèmes pour traiter les matériaux fortement corrélés. Les corrélations électroniques sont fortes lorsque les répulsions électron-électron intrasites **U** sont beaucoup plus importantes que les énergies associées au recouvrement des orbitales appartenant à des atomes différents. Ces dernières sont caractérisées dans un solide par la largeur de bande **W**. Le problème de la LDA est que, bien qu'elle puisse reproduire la première règle de Hund (multiplicité de spin **S** maximale) liée à la polarisation en spin, elle ne peut pas vérifier la seconde règle de Hund qui définit la configuration électronique la plus stable pour un moment angulaire total **L** maximal. Les corrélations électroniques à l'origine de la seconde règle de Hund sont responsables de la polarisation orbitale et de la formation de moments locaux. C'est précisément en raison de cette incapacité à reproduire la polarisation des orbitales, que la LDA ne peut décrire les systèmes fortement corrélés tels que les isolants de Mott [21].

Les systèmes fortement corrélés sont généralement décrits par des modèles du type Hubbard ou Anderson. L'idée à la base de ces modèles est que les électrons **d** ou **f**, fortement corrélés (Descriptibles dans une base de liaisons fortes), sont sujets à des interactions intra-sites quasi-atomiques. L'interaction électron-électron est décrite par le paramètre d'Hubbard **U** défini par [22]:

$$U = E[d^{n-1}] + E[d^{n-1}] - 2E[d^n] \quad (\text{II. 59})$$

C'est à dire l'énergie de Coulomb nécessaire pour placer deux électrons **d** sur le même site. En toute rigueur, cette énergie de Coulomb dépend également de l'occupation des autres orbitales délocalisées (**s**, **p**) qui normalisent l'interaction de Coulomb.

L'idée principale de la méthode LDA+U est la même que pour le modèle d'impureté

d'Anderson ou le modèle de Hubbard: séparer les électrons en deux sous-systèmes les électrons **d** localisés pour lesquels l'interaction de Coulomb **d - d** est prise en compte via un terme de Hubbard, et les électrons (**s, p**) délocalisés décrit par un potentiel à un électron indépendant de l'orbitale (LDA). Il s'agit donc de modifier la partie de l'énergie LDA qui est responsable de l'interaction entre les électrons localisés en se basant sur un Hamiltonien modèle de type Hubbard. On introduit donc une correction pour les états localisés et la fonctionnelle de l'énergie devient

$$E[n, n_i] = E^{LDA}[n] + \Delta E_{cor}[n_i] \quad (\text{II.60})$$

Où n est la densité de charge totale et n_i l'ensemble des occupations des orbitales des états localisés. ΔE_{cor} , est de la forme :

$$\Delta E_{cor}[n_i] = -E_{dd}^{LDA}[n_d] + E^H[n_i] \quad (\text{II.61})$$

où E_{dd}^{LDA} est l'interaction électron-électron pour les états localisés en LDA et qui ne dépend que du nombre total d'électrons $n_d = \sum_i n_i$. Cette dépendance n'est évidemment pas satisfaisante si l'on veut respecter les règles de Hund. Ce terme est donc soustrait à l'énergie totale LDA et d'un autre côté nous ajoutons une expression de Hartree pour l'interaction **d - d** avec un paramètre de Coulomb **U**. Dans un souci de compréhension nous omettons pour l'instant l'interaction d'échange et la non-sphéricité des termes d'interaction. L'énergie d'interaction de Hartree entre les orbitales **d** est fonction de l'occupation particulière de chacune des orbitales

$$E^H[n_i] = \frac{U}{2} \sum_{i \neq j} n_i n_j \quad (\text{II.62})$$

En revanche l'énergie de Hartree prise en compte en LDA, ne dépend pas de l'occupation particulière de chaque orbitale, mais de l'occupation totale des orbital $n_d = \sum_i n_i$

$$E_{dd}^{LDA} = \frac{U}{2} n_d (n_d - 1) \quad (\text{II.63})$$

La correction $\Delta E_{cor}[n_i]$ à apporter à la LDA s'écrit donc sous la forme suivante :

$$\Delta E_{cor}[n_i] = -\frac{U}{2} n_d (n_d - 1) + \frac{U}{2} \sum_{i \neq j} n_i n_j \quad (\text{II.64})$$

II.3.7.3- Implémentation de la méthode LDA+U :

La méthode LDA+U dépasse le cadre de l'approximation LSDA et permet de restaurer la discontinuité du potentiel d'échange-corrélation à la traversée de la bande interdite, c'est-à-dire lorsque l'on passe du système à N électrons, au système à $N+1$ électrons. Nous avons montré dans la section précédente que ceci était rendu possible par l'introduction d'une nouvelle fonctionnelle énergie totale de la densité :

$$E^{LDA+U} = E^{LSDA} + E^{e-e} - E_{dc}^{LSDA} \text{ avec } E_{dc}^{LSDA} = \frac{U}{2}n(n-1) - \frac{J}{2} \sum_{\sigma} n^{\sigma} (n^{\sigma} - 1) \quad (\text{II.65})$$

Dans laquelle les corrélations pour les électrons des états localisés étaient prises en compte de manière explicite. Dans cette nouvelle expression de la fonctionnelle énergie totale, les effets d'échange, de non-sphéricité des orbitales \mathbf{d} , ainsi que l'invariance du système par rapport au système d'axes choisi sont inclus. Cependant le problème de cette correction est la détermination des valeurs de U de l'interaction électron-électron intra-site et de l'interaction d'échange J . La valeur de U généralement utilisée est obtenue à partir de calculs où on peut l'extraire à partir des résultats expérimentaux.

II.3.8- L'approche GW :

Dans la LDA, l'énergie d'échange-corrélation, est calculée en considérant le système traité sous forme d'un gaz d'électrons localement homogène, et donc d'une densité uniforme. Cependant la GGA, tient en compte de l'inhomogénéité des systèmes et donc de la variation spatiale de la densité électronique. Le domaine d'application de la LDA et de la GGA reste restreint aux états fondamentaux. Par contre, l'approximation **GW** basée sur la fonction de Green \mathbf{G} et l'interaction coulombienne écrantée \mathbf{W} (Green's function and screened Coulomb interaction, GW) [23] peut accéder aux états électroniques excités, grâce à un paramètre de discontinuité du potentiel d'échange-corrélation, noté \mathbf{J} .

La fonction de Green \mathbf{G} permet d'extraire l'ensemble des observables du système. L'approximation GW a particulièrement fait ses preuves dans le calcul des gaps d'une très large gamme de matériaux. Elle permet une amélioration quasi-systématique des gaps calculés en DFT. L'approximation GW donne des résultats plus proches de l'expérience (notamment la largeur de la bande interdite) mais elle nécessite des moyens de calcul plus puissants. Afin de remédier à ce problème, une autre approche a été récemment développée :

le potentiel d'échange de Becke et Johnson (BJ), qui est une manière plus simple et moins couteuse que la GW pour éliminer la sous-estimation des énergies de gap produites par les approximations standards de la DFT telles que la LDA et la GGA.

II.3.9- Potentiel de Becke et Johnson modifié mBJ :

Une nouvelle version du potentiel d'échange, proposée pour la première fois par Becke et Johnson [24], a été récemment publiée par Tran et Blaha [25]. Il s'agit du potentiel mBJ « modified Becke Johnson Potentiel » (dit aussi le potentiel TB : Tran-Blaha) qui a été implémenté dans la dernière version du code ab initio Wien2k.

Tran et Blaha [25] ont testé le potentiel d'échange proposé par Becke et Johnson (BJ) [26] qui a été conçu pour la reproduction de la forme du potentiel d'échange exacte c.-à-d. le potentiel effectif optimisé (PEO) « the optimized effective potential (OEP) ». Ils ont constaté que l'utilisation du potentiel BJ combiné au potentiel de corrélation de la LDA donne, toujours, des énergies de gap sous-estimées. Afin d'améliorer ces résultats, Tran et Blaha ont introduit une simple modification du potentiel BJ original et ont obtenu un bon accord avec d'autres approches plus couteuses (cause de leur grande auto-cohérence) telles que les fonctionnelles hybrides et la méthode GW. Le potentiel BJ modifié (mBJ) proposé par Tran et Blaha a la forme suivante :

$$U_{x,\sigma}^{mBJ}(r) = cU_{x,\sigma}^{BR}(r) + (3c - 2) \frac{1}{\pi} \sqrt{\frac{5}{12}} \sqrt{\frac{2t_\sigma(r)}{\rho_\sigma(r)}} \quad (\text{II.66})$$

Où $\rho(r) = \sum_{i=1}^{n_\sigma} |\psi_{i,\sigma}(r)|^2$ est la densité des électrons, $t_\sigma(r) = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{n_\sigma} \nabla \psi_{i,\sigma}^*(r) \nabla \psi_{i,\sigma}(r)$ est la densité de l'énergie cinétique et

$$U_{x,\sigma}^{BR}(r) = -\frac{1}{b_\sigma(r)} \left(1 - e^{-x_\sigma(r)} - \frac{1}{2} x_\sigma(r) e^{-x_\sigma(r)} \right) \quad (\text{II.67})$$

$U_{x,\sigma}^{BR}(r)$ est le potentiel de Becke-Roussel (BR) [Becke (1989)] qui a été proposé pour modéliser le potentiel coulombien créé par le trou d'échange. L'indice est la notation de spin.

Le terme x_σ dans l'équation (II.67) a été déterminé à partir de $\rho_\sigma(r)$, $\nabla \rho_\sigma(r)$, $\nabla^2 \rho_\sigma(r)$ $t_\sigma(r)$, tandis que le terme $b_\sigma(r)$ a été calculé en utilisant la relation suivante :

$$b_{\sigma}(r) = \left[\frac{x_{\sigma}^3(r) e^{-x_{\sigma}(r)}}{8\pi\rho_{\sigma}(r)} \right]$$

Dans l'équation (II.66) c a été choisi pour dépendre linéairement de la racine carrée de

$$\text{la moyenne de } \frac{\nabla\rho(r)}{\rho(r)} \text{ et } c = \alpha + \beta \left(\frac{1}{V_{\text{cell}}} \int \frac{\nabla\rho(r')}{\rho(r')} d^3r' \right)^{1/2} \quad (\text{II.68})$$

α et β sont des paramètres ajustables ($\alpha = -0.012$ (sans dimension) et $\beta = 1.023 \text{ Bohr}^{1/2}$) et V_{cell} est le volume de la maille élémentaire. L'équation (II.65) a été choisie de manière à rétablir le potentiel d'exchange de la LDA : $U_x^{\text{LDA}}[\rho(r)] = -\left(\frac{3}{\pi}\right)^{1/3} (2\rho_{\sigma}(r))^{1/2}$ (quel que soit la valeur de c) pour une densité d'électrons constante. En plus, le potentiel $U_{x,\sigma}^{\text{BR}}(r)$ est pris égal au potentiel de Slater $U_{x,\sigma}^{\text{Slater}}(r)$ qui représente la moyenne du potentiel de Hartree-Fock [43] $U_{x,\sigma}^{\text{BR}}(r) \simeq U_{x,\sigma}^{\text{Slater}}(r)$ il en résulte que le potentiel $U_{x,\sigma}^{\text{BR}}(r)$ se réduit à 3/2 du potentiel U_x^{LDA} , et le second terme de l'équation (II.66) (sans $(3c-2)$) se réduit en $-\frac{1}{2}U_x^{\text{LDA}}$ puisque $t_{\sigma} = \left(\frac{3}{20}\right) (3\pi^2)^{2/3} * (2\rho_{\sigma})^{5/3}$ pour une densité constante.

Pour $c=1$, le potentiel BJ original est reproduit. En variant c pour un matériau donné, il a été constaté que pour plusieurs solides, l'énergie de gap augmente d'une façon monotone par rapport à c . Spécifiquement, pour les solides ayant des petits gaps, c_{opt} s'étend de 1.1 à 1.3 alors que pour les solides d'un gap plus large, c_{opt} est plus grand (sa valeur varie de 1.4 à 1.7). En s'inspirant du principe des fonctionnelles hybrides écrantées (Screened Hybrid Functional, HSE) Tran et Blaha ont utilisé l'équation (II.65) pour ajuster la valeur de c par rapport à la valeur de c_{opt} . Donc, l'équation (II.65) est considérée comme étant une sorte de potentiel hybride dont la valeur du potentiel d'échange « exacte » est donnée par c . [20] Cependant, à la différence des deux méthodes précédentes, l'approche mBJ propose une correction sur le XC-potentiel, et non sur le XC-fonctionnelle d'énergie.

L'enjeu maintenant est de déterminer à partir de ces équations les fonctions d'ondes qui à leur tour vont déterminer la densité électronique sachant que le potentiel effectif dépend de cette densité. Il s'agit d'un processus auto-cohérent ou self consistent. A partir d'une densité initiale, le potentiel est alors calculé et les équations de KS sont résolues pour les orbitales i . À partir de ces orbitales, une nouvelle densité est calculée, et la procédure est répétée à nouveau jusqu'à la convergence.

Références bibliographique:

- [1] R. Car and M. Parrinello. *Phys. Rev. Len.* **55** :2471-2474, (1985).
- [2] Richard Martin, *Electronic structure, Basic theory and practical methods*, Cambridge University press, USA, 2004.
- [3] Labгаа Noudjoud, *Thèse de Doctorat, Propriétés structurales, élastiques et optiques des semiconducteurs à grand gap : les alliages $ZnxCd1-xSe$ et $ZnTexSe1-x$ et le β -SiC*, UFAS Algérie, (2011).
- [4] L. H. Thomas. *The calculations of Atomic fields*, *Proc. Cam. Phil. Soc.*, **23**, p 542 (1927).
- [5] L. H. Thomas, *Proc. Cambridge Philos. Soc.*, **23**: 542 (1928).
- [6] E. Fermi. *Accad. Lincei*, **6**, p 602 (1927).
- [7] E. Fermi, *Z. Phys.* **48** : 73 (1928).
- [8] P. A. M. Dirac. *Proc. Cambridge Philos. Soc.*, **26** : 376 (1930).
- [9] J. C. Slater, *Rev.* **81**, 385 (1951).
- [10] P. Hohenberg, W. Kohn, *Phys. Rev. B* **136**, 864 (1964).
- [11] W. Heizenberg, *Z. Physik* **43**, 172 (1927).
- [12] W. Kohn, L. J. Sham, *Phy Rev. A* **140**, 1133 (1965).
- [13] W. Kohn, *Reviews of Modern Physics*, Vol. **71**, 1253 (1999).
- [14] J. P. Perdew, K. Burke, and M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.* **77**, 3865 (1996).
- [15] D. R. Hamman, M. Schlüter and C. Chiang. *Phys. Rev. Lett*, **43**. 1494 (1979).
- [16] M. Stadele, M. Moukara, J. A. Majewski, P. Vogl, A. G'orling, *Phys. Rev. B* **59**, 10031 (1999).
- [17] J. Heyd, J. E. Peralta, G. E. Scuseria, R. L. Martin, *J. Chem. Phys.* **123**, 174101 (2005).
- [18] V. I. Anisimov, J. Zaanen, O. K. Andersen, *Phys. Rev. B* **44**, 943 (1991).
- [19] A. Georges, G. Kotliar, W. Krauth, M. J. Rozenberg, *Rev. Mod. Phys.* **68**, 13 (1996).
- [20] F. Bechstedt, F. Fuchs, G. Kresse, *Phys. Status Solidi B* **246**, 1877 (2009).
- [21] *Ann. Phys. Fr.*, Vol. **21**, N°3, pp. 267-336(1996).
- [22] L. Vaugier, H. Jiang, S. Biermann, *Phys. Rev B*, vol. **86**. 165105, (2012).
- [23] Becke A D and Johnson E R, *J. Chem. Phys.* **124**, 221101(2006).
- [24] Fabien Tran, Peter Blaha, *PHYSICAL REVIEW LETTERS*, **124** (2009).
- [25] F. Tran, P. Blaha, and K. Schwarz, *J. Phys. Condens. Matter* **19**, 196208 (2007).
- [26] Christine Frayret, *Application de la théorie de la fonctionnelle de la densité à la modélisation de la diffusion de l'ion oxygéné dans des électrolytes solides et des conducteurs mixtes*, Université de Bordeaux I, 2004.
- [27] C. Kittel - *Physique de l'état solide*, Dunod Paris(1983).

Chapitre III

Les Méthodes des calculs :
FP-LAPW et PPsPW

III.1- Introduction :

Il existe plusieurs méthodes de calculs les 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).

Les codes de calcul WIEN2k et QUANTUM ESPRESSO sont utilisés dans ce travail. WIEN2k permet d'effectuer les calculs, avec une grande précision. Il est basé sur la méthode FP-LAPW. Le deuxième, QUANTUM ESPRESSO est basé sur l'approche pseudo-potentiel. Il est primordial de montrer ces deux codes et mettre en évidence les similitudes et les différences entre eux car ils n'ont pas les mêmes caractéristiques et n'utilisent pas les mêmes bases. A cet effet, ils ne sont pas utilisés dans les mêmes finalités (sauf pour résoudre les équations de Kohn-Sham).

III.2- La méthode des ondes planes augmentées (APW) :

Slater a développé la méthode APW (Augmented Plane Wave) [1], Il a introduit en 1937 des ondes planes augmentées (APW) comme des fonctions de base pour résoudre les équations à un électron, qui correspondent aujourd'hui aux équations de Kohn-Sham.

Dans le schéma de l'APW, la cellule primitive est divisée en deux types de régions :

- Des sphères muffin-tin (*MT*) concentrées autour de tous les emplacements atomiques constitutifs et de rayons R .

- Une région interstitielle restante. Au voisinage du noyau atomique, le potentiel et les fonctions d'onde sont de la forme « Muffin-Tin » (MT) présentant une symétrie sphérique à l'intérieur de la sphère MT de rayon R_α . Entre les atomes le potentiel et les fonctions d'onde peuvent être considérés comme étant lisses.

En conséquence, les fonctions d'ondes du cristal sont développées dans des bases différentes selon la région considérée : solutions radiales de l'équation de Schrödinger à l'intérieur de la sphère MT et ondes planes dans la région interstitielle (Fig. III.1)

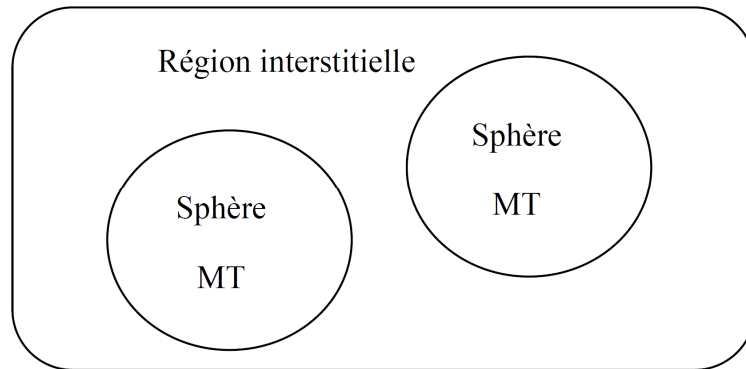


Figure III.1 : Potentiel «Muffin-Tin»

la fonction d'onde est de la forme:

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

Où R_α est le rayon de la sphère MT, Ω le volume de la cellule, C_G et A_{lm} les coefficients du développement en harmoniques sphériques Y_{lm} .

La fonction $U_l(\mathbf{r})$ est une solution régulière de l'équation de Schrödinger pour la partie radiale qui s'écrit sous la forme :

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

$V(\mathbf{r})$ représente le potentiel Muffin-Tin et E_l l'énergie de linéarisation. Les fonctions radiales $U_l(\mathbf{r})$ définies par (III.2) sont orthogonales à tout état propre du cœur. Cette orthogonalité disparaît en limite de sphère [2] comme le montre l'équation de Schrödinger

suivante :

$$(E_2 - E_1)rU_1U_2 = U_2 \frac{d^2rU_1}{dr^2} - U_1 \frac{d^2rU_2}{dr^2} \quad (\text{III.3})$$

Où U_1 et U_2 sont des solutions radiales pour les énergies E_1 et E_2 . Le recouvrement étant construit en intégrant par parties l'équation (III.3).

La justification de Slater dans le choix particulier de ces fonctions en notant que les ondes planes, sont des solutions de l'équation de Schrödinger lorsque le potentiel est constant. Quant aux fonctions radiales, elles sont des solutions dans le cas d'un potentiel sphérique, lorsque E_l est une valeur propre. Cette approximation est très bonne pour les matériaux à structure cubique à faces centrées, et de moins en moins satisfaisante quand la symétrie du matériau diminue. Pour assurer la continuité de la fonction $\Phi(\mathbf{r})$ à la surface de la sphère MT, les coefficients A_{lm} doivent être développés en fonction des coefficients C_G des ondes planes existantes dans les régions interstitielles. Ces coefficients sont ainsi exprimés par l'expression suivante :

$$A_{lm} = \frac{4\pi i^l}{\Omega^{1/2}U_l(R_\alpha)} \sum_G C_G j_l(|K + g|R_\alpha) Y_{lm}^*(K + G) \quad (\text{III.4})$$

L'origine est prise au centre de la sphère, et les coefficients A_{lm} sont déterminés à partir de ceux des ondes planes C_G . Les paramètres d'énergie E_l sont appelés les coefficients variationnels de la méthode APW. Les fonctions individuelles, étiquetées par G deviennent ainsi compatibles avec les fonctions radiales dans les sphères, et on obtient alors des ondes planes augmentées (APW). Les fonctions APW sont des solutions de l'équation de Schrödinger dans les sphères, mais seulement pour l'énergie E_l . En conséquence, l'énergie E_l doit être égale à celle de la bande d'indice G . Ceci signifie que les bandes d'énergie (pour un point \mathbf{k}) ne peuvent pas être obtenues par une simple diagonalisation, et qu'il est nécessaire de traiter le déterminant séculaire comme une fonction de l'énergie.

La méthode APW, ainsi construite, présente quelques difficultés liées à la fonction radiale $U_l(\mathbf{R}_\alpha)$ qui apparaît au dénominateur de l'équation (III.4). En effet, suivant la valeur du paramètre E_l , la valeur de $U_l(\mathbf{R}_\alpha)$ peut devenir nulle à la surface de la sphère MT, entraînant une séparation des fonctions radiales par rapport aux fonctions d'ondes planes. Afin de surmonter ce problème plusieurs modifications sont apportées à la méthode APW,

principalement celles proposées par *Koelling* [3] et par *Andersen* [4]. La modification consiste à représenter la fonction d'onde $\Phi(\mathbf{r})$ à l'intérieur des sphères par une combinaison linéaire des fonctions radiales $U_l(\mathbf{r})$ et leurs dérivées par rapport à l'énergie $\dot{U}_l(\mathbf{r})$, donnant ainsi naissance à la méthode **FP-LAPW**.

III.3- La méthode des ondes planes augmentées linéarisées (FP-LAPW) :

III.3.2- Principe de la méthode LAPW :

La méthode LAPW (Linearized Augmented Plane Wave) correspond à une amélioration de la méthode dite des ondes planes augmentées (APW) élaborée par Slater [5-7]. Les fonctions de base dans les sphères MT sont des combinaisons linéaires des fonctions radiales $U_l(\mathbf{r})$ et $Y_{lm}(\mathbf{r})$ et de leurs dérivées $\dot{U}_l(\mathbf{r})$ et $\dot{Y}_{lm}(\mathbf{r})$ par rapport à l'énergie. Les fonctions U_l sont définies comme dans la méthode APW (III.3) et la fonction $\dot{U}_l(\mathbf{r})Y_{lm}(\mathbf{r})$ doit satisfaire la condition suivante :

$$\left\{ -\frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} + V(r) - E_l \right\} r\dot{U}_l(r) = rU_l(r) \quad (\text{III.5})$$

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

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

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

Par conséquent, la fonction U_l peut être développée en fonction de sa dérivée \dot{U}_l et de l'énergie E_l .

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

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

La méthode LAPW assure ainsi la continuité de la fonction d'onde à la surface de la sphère MT. Mais, avec cette procédure, les calculs perdent en précision, par rapport à la méthode APW qui reproduit, elle, les fonctions d'ondes très correctement, tandis que la méthode FP-LAPW entraîne une erreur sur les fonctions d'ondes de l'ordre de $(E-E_l)^2$ et une autre sur les énergies de bandes de l'ordre de $(E-E_l)^4$. Malgré cet ordre d'erreur, les fonctions LAPW forment une bonne base qui permet, avec un seul E_l , d'obtenir toutes les bandes de valence dans une grande région d'énergie.

Lorsque cela n'est pas possible, on peut généralement diviser en deux parties la fenêtre énergétique, ce qui représente une grande simplification par rapport à la méthode APW. En général, si U_l est égale à zéro à la surface de la sphère, sa dérivée \dot{U}_l sera différente de zéro. Par conséquent, le problème de la continuité à la surface de la sphère MT ne se posera pas dans la méthode LAPW.

Takeda et Kubler [8] ont proposé une généralisation de la méthode LAPW dans laquelle N fonctions radiales et leurs $(N-1)$ dérivées sont utilisées. Chaque fonction radiale possédant son propre paramètre E_{li} de sorte que l'erreur liée à la linéarisation soit évitée. On retrouve la méthode LAPW standard pour $N=2$ et E_{li} proche de E_{l2} , tandis que pour $N>2$ les erreurs peuvent être diminuées. Malheureusement, l'utilisation de dérivées d'ordre élevé pour assurer la convergence nécessite un temps de calcul beaucoup plus grand que dans la méthode FP-LAPW standard. Singh [9] qui a représenté l'erreur quadratique énergétique par $O((E-E_l)^2)$, a modifié cette approche en ajoutant des orbitales locales à la base sans augmenter l'énergie de coupure (cut-off energy) des ondes planes.

III.3.3- Les rôles des énergies de linéarisation (E_l) :

Les fonctions U_l et \dot{U}_l sont orthogonales à n'importe quel état de cœur strictement limité à la sphère MT. Mais cette condition n'est satisfaite que dans le cas où il n'y a pas d'états de cœur avec la même valeur de l , et, par conséquent, on prend le risque de confondre les états de semi-cœur avec les états de valence. Ce problème n'est pas traité par la méthode APW, alors que la non orthogonalité de quelques états de cœur dans la méthode FP-LAPW

exige un choix délicat de E_l . Dans ce cas, on ne peut pas effectuer le calcul sans modifier E_l .

La solution idéale dans de tels cas est d'utiliser un développement en orbitales locales. Cependant, cette option n'est pas disponible dans tous les programmes, et, dans ce cas, on doit choisir un rayon de la sphère le plus grand possible.

Finalement, il faut remarquer que les divers E_l devraient être définis indépendamment les uns des autres. Les bandes d'énergie ont des orbitales différentes. Pour un calcul précis de la structure électronique, E_l doit être choisi le plus proche possible de l'énergie de la bande si la bande a le même l .

III.3.4- 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.3.4.1- 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.

$$\phi(r) = \begin{cases} 0 & r > R_\alpha \\ [A_{lm}U_l(r, E_l) + B_{lm}U_l(r, E_l) + C_{lm}U_l(r, E_l)]Y_{lm}(r) & r < R_\alpha \end{cases} \quad (\text{III.8})$$

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.3.4.2- 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 $U_l(\mathbf{r})$ 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 :

$$\phi(r) = \begin{cases} \frac{1}{\Omega^{1/2}} \sum_G C_G e^{i(G+K)r} & r > R_\alpha \\ \sum_{lm} A_{lm} U_l(r) Y_{lm}(r) & r < R_\alpha \end{cases} \quad (\text{III.9})$$

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

$$\phi(r) = \begin{cases} 0 & r > R_\alpha \\ [A_{lm}U_l(r, E_l) + B_{lm}U_l(r, E_l)]Y_{lm}(r) & r < R_\alpha \end{cases} \quad (\text{III.10})$$

Dans un calcul, une base mixte LAPW et APW+lo peut être employée pour des atomes différents et même pour des valeurs différentes du nombre l . En général, on décrit les orbitales qui convergent plus lentement avec le nombre des ondes planes (comme les états $3d$ des métaux de transition), ou bien les atomes ayant une petite taille de sphère avec la base APW+lo et le reste avec une base LAPW [17].

III.3.5- Le concept de la méthode FP-LAPW :

Dans la méthode des ondes planes augmentées linéarisées à potentiel total (Full Potential Linearized Augmented Plane Waves : FP-LAPW) [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 :

$$V(r) = \begin{cases} \sum_K V_K e^{iK r} & r > R_\alpha \\ \sum_{lm} V_{lm}(r) Y_{lm}(r) & r < R_\alpha \end{cases} \quad (\text{III.11})$$

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

$$\rho(r) = \begin{cases} \sum_K \rho_K e^{iK r} & r > R_\alpha \\ \sum_{lm} \rho_{lm}(r) Y_{lm}(r) & r < R_\alpha \end{cases} \quad (\text{III.12})$$

III.4- Le code WIEN2K :

Un code plein potentiel LAPW a été développé pour les solides cristallins sur une période de plus de vingt ans. Une première version sous droits d'auteur a été appelé WIEN et la été publié par P. Blaha, K. Schwarz, P. Sorantin, et S. B. Trickey en 1990 [19].

Dans les années suivantes des versions des mises à jour nettement améliorée de l'UNIX de l'original code WIEW ont été développées: 93 WIEN, WIEN 95 et WIEN 97. Maintenant, une nouvelle version, WIEN2K, est disponible. Cette dernière version permet une amélioration significative, en particulier en termes de rapidité, d'universalité, de

convivialité et de nouvelles fonctionnalités. WIEN2K est écrit en FORTRAN 90, il travaille en unités atomiques : les distances en Bohr ($1a_0 = 0.529177\text{\AA}$) et les énergies en Rydberg ($1\text{Ry} = 13.601468\text{ eV}$).

La méthode LAPW Wien2K consiste en différents programmes indépendants qui sont liés par le C-SHELL SCRIPT.

L'initialisation consiste à faire fonctionner des petits programmes auxiliaires qui génèrent :

- **NN** : Un programme qui donne les distances entre plus proches voisins, qui aident à déterminer le rayon atomique de la sphère.
- **LSTART** : Un programme qui génère les densités atomiques et détermine comment les différentes orbitales sont traitées dans le calcul de la structure de bande, comme des états du cœur avec ou sans orbitales locales.
- **SYMMETRY** : Génère les opérations de symétrie du groupe spatial, détermine le groupe ponctuel des sites atomiques individuels, génère l'expansion LM pour les harmoniques du réseau et détermine les matrices de rotation locale.
- **KGEN** : Génère une maille k dans la zone de Brillouin.
- **DSTART** : Génère une densité de départ pour le cycle SCF par la superposition des densités atomiques générées dans **LSTART**.

Alors un cycle self consistant est initialisé et répété jusqu'à ce que le critère de convergence soit atteint. Ce cycle s'inscrit dans les étapes suivantes :

- **LAPW0** : Génère le potentiel pour la densité.
- **LAPW1** : Calcul les bandes de valence, les valeurs propres et les vecteurs propres.
- **LAPW2** : Calcul les densités de valence pour les vecteurs propres.
- **LCORE** : Calcul les états du cœur et les densités.

- **MIXER** : Mélange les densités d'entrée et de sortie.

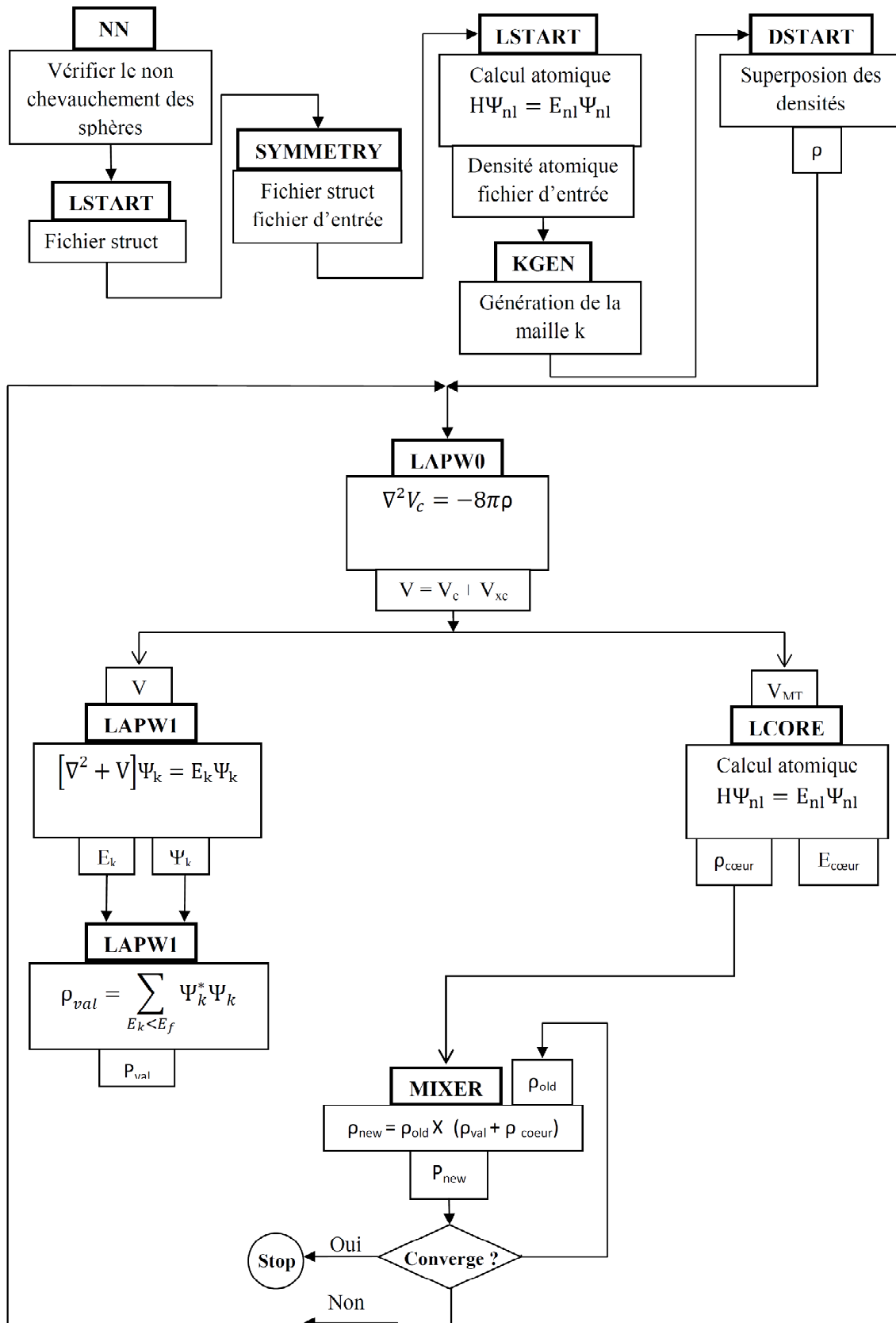


Figure III.2: Diagrammes du WIEN2K

III.5- La méthode de pseudo-potentiels :

III.5.1- Introduction :

A l'aide des concepts développés précédemment, il est déjà possible de définir un schéma de principe afin de déterminer l'état fondamental électronique d'un système quelconque dans la formulation de Kohn et Sham. Le problème qui se pose est que les calculs deviennent de plus en plus coûteux en temps au fur et à mesure que la taille des atomes augmente, d'une part, à cause de l'augmentation du nombre d'électrons, et d'autre part, du caractère localisé de certaines orbitales, comme par exemple les orbitales *d*. Dans ce cadre, certains éléments du tableau périodique vont pouvoir être modélisés avec beaucoup d'efficacité, tandis que d'autres, comme les éléments lourds ou les métaux de transition, vont nécessiter des moyens de calculs extrêmement puissants.

Or, dans la majorité des cas, les électrons de valence sont les seuls à intervenir dans les liaisons chimiques. Les électrons de cœur ne sont quasiment pas affectés par les changements d'environnement et demeurent inchangés par rapport à la situation de l'atome isolé.

Nous allons donner un aperçu sur l'approximation des pseudo-potentiels qui est basée sur le fait que les propriétés physiques sont déterminées par leurs électrons de valence.

III.5.1.1- Le pseudo-potentiel :

Dans l'atome, on peut faire la distinction entre deux types d'électrons : les électrons de cœur (ceux des couches les plus proches du noyau, et sont peu affectés par les potentiels créés par les noyaux environnants) et les électrons de valence. Les orbitales de cœur sont les plus basses en énergie, elles sont localisées près du noyau, sont très peu sensibles à l'environnement et ne participent pas aux liaisons chimiques. En outre, elles sont difficiles à représenter sur une base d'ondes planes car elles possèdent généralement de fortes oscillations autour des noyaux. En revanche, les orbitales de valence sont peu localisées et s'étendent donc loin du noyau. Ce sont elles qui déterminent au premier ordre les propriétés physico-chimiques.

L'idée introduite par Fermi est alors la simplification des calculs de la structure électronique par élimination des états de cœur, ce qui influe sur le temps de calcul. C'est

l'approximation des cœurs gelés (FCA ; Frozen Core Approximation) [20].

L'effet des électrons de cœur sera remplacé par un pseudo-potentiel effectif. Le système que l'on traite à présent n'est plus le système {noyau nu + électrons} mais {(noyau nu + électrons de cœur) + électrons de valence} c'est-à-dire cette approximation consiste à regrouper les électrons de cœur avec leur noyau en un ion de cœur dont les états électroniques resteront inchangés, quel que soit l'environnement dans lequel l'atome sera placé.

On cherche donc à remplacer un potentiel électrons-noyaux par un potentiel plus faible, d'une part, qui traduit l'écrantage du noyau par les électrons de cœur, et d'autre part, qui conduit, pour une configuration électronique de référence de l'atome isolé, aux valeurs propres exactes et à des fonctions propres aussi régulières que possible en accord avec les fonctions d'ondes atomiques au-delà d'un certain rayon choisi appelé rayon de coupure r_c . Ces fonctions propres, appelées pseudo-fonctions d'ondes PWP (PWP ; Plane Wave Pseudo-potential), possèdent les mêmes propriétés de diffusion (les mêmes dérivées logarithmiques) que les fonctions d'ondes réelles.

Ce pseudo potentiel possède deux choses importantes : sa douceur et sa transférabilité. Le terme douceur caractérise la possibilité de calculer l'énergie du système avec une petite valeur d'énergie de coupure E_{cut} . Plus ce paramètre est petit plus le pseudo-potentiel est considéré comme doux. La transférabilité du pseudo-potentiel est sa capacité à prédire ou reproduire correctement un grand nombre de propriétés du matériau considéré, c'est-à-dire qu'il soit utilisable dans le plus grand nombre possible de systèmes (dans des environnements thermodynamiques différents).

III.5.1.2- Approche du pseudo-potentiel :

L'avantage de cette approximation est que le nombre d'électron apparaissant d'une manière explicite dans les calculs soit réduit, donc le nombre d'équation à résoudre s'en trouve fortement réduit car dans un atome, seuls les électrons de périphériques (en petit nombre) contribuent à la formation des liaisons chimiques, alors que les électrons du cœur (en grand nombre) sont eux fortement liés au noyau atomique et donc peu sensible à l'environnement proche de l'atome, c'est-à-dire seuls les électrons de valence sont pris en compte.

III.5.1.3- Pseudo-potentiel à norme conservée :

L'efficacité du pseudo-potentiel a évolué considérablement et cette évolution a été motivée par les objectifs suivants :

- Le pseudo-potentiel doit être le plus doux possible, ce qui signifie qu'il doit permettre de représenter la pseudo-fonction d'onde en utilisant le plus petit nombre d'ondes planes possible.
- Il doit être le plus transférable possible, c'est-à-dire le pseudo-potentiel généré pour une configuration atomique doit reproduire exactement d'autres configurations, ce qui assure que les résultats dans un solide, où le potentiel cristallin est nécessairement différent de celui d'un seul atome, vont être acceptables.
- La densité de charge construite en utilisant la pseudo-fonction doit reproduire la densité de charge de valence construite en utilisant la fonction d'onde réelle avec une grande exactitude.

En 1979 HAMANN, SCHLÜTER et CHIANG [21] ont conduit à une révolution dans ce champ lorsqu'ils ont proposé une méthode d'extraction des pseudo-potentiels à partir des principes de base de calcul pour les atomes. La méthode de HAMANN, SCHLÜTER et CHIANG exige à la base que, pour une configuration particulière de référence, les résultats fournis par la méthode du pseudo-potentiel soient en accord avec ceux du calcul faisant intervenir tous les électrons, non seulement pour les valeurs propres de valence, mais aussi pour les fonctions d'onde de valence au-delà de la région de cœur, et que la charge contenue dans la région de cœur doit converger identiquement vers la charge réelle dans cette région; pour cette raison ce type de pseudo-potentiel est dit à norme conservée. Cette dernière condition semble essentielle pour obtenir un pseudo-potentiel de grande qualité.

Avec le concept de conservation de la norme, la pseudo-fonction d'onde est construite de telle sorte qu'elle soit égale à la fonction d'onde et le pseudo-potentiel est construit de telle sorte qu'il soit égal au potentiel à l'extérieur du rayon r_C autour de l'atome. A l'intérieur de r_C la pseudo-fonction et la fonction d'onde de valence sont différentes mais leurs normes sont conditionnées pour être identiques.

III.5.1.4- Pseudo-potentiels ultra-doux (USPP) :

En pratique, la synthèse d'un pseudo-potentiel avec conservation de la norme présentant une faible énergie cinétique de coupure n'est pas toujours possible [25,26], en

particulier pour des éléments présentant des électrons **d** ou **f**. Les métaux de transition, les alcalins et les alcalino-terreux, pour lesquels le traitement explicite des états intermédiaires 'semicore states' comme états de valence est en général indispensable, conduisent à des pseudo-potentiels très 'durs' qui présentent une faible transférabilité. La solution à ce problème a été proposée par Vanderbilt [24] grâce aux pseudo-potentiels dits 'ultra mous' ('ultra soft'), pour lesquels la contrainte de conservation de la norme est supprimée, puis généralisée par Blochl [27] par l'approche des ondes augmentées de projecteurs, PAW pour 'Projector Augmented Waves'.

En 1990, Vanderbilt [24] a apporté une nouvelle approche dans laquelle les pseudo-fonctions d'ondes sont forcées à égaliser les fonctions d'ondes tout électrons au-delà de r_c , comme dans le concept de conservation de la norme, mais sont les plus douces possibles à l'intérieur. Afin de permettre ce dernier point, la conservation de la norme est abandonnée. De grandes valeurs de r_c peuvent alors être employées, et par conséquent, le rayon de coupure de l'onde plane nécessaire pour les calculs peut être considérablement réduit.

L'utilisation des pseudo-potentiels ultrasoft permet de diminuer le nombre d'ondes planes nécessaires aux calculs et par conséquent de conserver un temps de calcul raisonnable.

III.5.2- Correction de cœur non linéaire NLCC (Non Linear Core Correction) :

Dans le formalisme du pseudo-potentiel, la densité de charge est séparée en deux composantes, une densité électronique de cœur implicitement continue dans le pseudo-potentiel et une densité de charge de valence. La contribution des électrons de cœur à l'énergie totale du système est alors supposée constante, c'est-à-dire que l'on ne travaille qu'avec la densité de valence. Toutes les interactions entre les électrons de cœur et de valence sont contenues dans les pseudo-potentiels.

Dans le cas où les électrons de cœur et les électrons de valence sont bien séparés spatialement, ce formalisme où le cœur est fixé une fois pour toute, n'introduit pas d'erreurs importantes. Mais s'il y a un recouvrement spatial entre orbitales de cœur et orbitale de valence, le pseudo-potentiel sera moins transférable et on aura des erreurs systématiques sur l'énergie totale.

Pour trouver une solution au problème précédent, Louie et autres ont proposé pour la première fois la correction non-linéaire de la région du cœur.

Ils ont montré qu'elle est également importante pour les systèmes avec spins polarisés et ont proposé un nouveau pseudo-potentiel ionique défini comme suit :

$$V_{ion,l}^{ps}(r) = V_{scr,l}^{ps}(r) - V_H^{ps} - V_{XC}^{ps}[n_C(r) + n_V(r)] \quad (\text{III.13})$$

Où, $n_V(r)$ et $n_C(r)$, sont respectivement les densités de charge de valence et de cœur.

Par conséquent, dans le calcul d'ondes planes, il faudra calculer le terme d'échange et de corrélation, pas seulement pour les électrons de valence, mais pour tous les électrons.

Comme, les fonctions d'onde de cœur oscillent fortement dans la région du cœur, un grand nombre d'ondes planes sera donc nécessaire pour les décrire correctement, l'utilisation de la densité de charge de cœur $n_C(r)$ est alors extrêmement lourde et devient contraire à la philosophie pseudo-potentielle. Ce qui nous sauve, c'est que les charges de cœur ont un effet non négligeable uniquement dans les régions où il y a recouvrement avec les électrons de valence. L'effet est notamment quasi nul près du noyau où se situe la grande majorité des charges de cœur. On va donc travailler avec une densité partielle de cœur, identique à la vraie densité de charges de cœur au-delà d'un rayon R_0 et choisie à l'intérieur de la région définie par R_0 . La valeur de ce rayon est empirique et de multiples tests ont montré qu'il doit correspondre approximativement au rayon pour lequel la densité de cœur $n_C(r)$ varie de 1 à 2 fois plus importante que la densité de valence $n_V(r)$ Louie et autres ont montré que la fonction de Bessel sphérique j_0 convenait parfaitement pour représenter la densité partielle de cœur. Celle-ci s'écrit comme suit :

$$n_C^{partielle}(r) = \begin{cases} A \sin \frac{Br}{r} & \text{Si: } r \leq R_0 \\ n_C(r) & \text{Si: } r \geq R_0 \end{cases} \quad (\text{III.14})$$

A et B étant définis par la valeur de la densité et de son gradient en $r = R_0$.

III.5.3- Transférabilité des Pseudo-Potentiels :

La transférabilité est l'avantage principal de la technique pseudo-potentielle dans le cadre de la DFT. Le pseudo-potentiel doit reproduire le calcul de tous les électrons dans l'environnement dans lequel il a été généré. Ils peuvent également être employés sûrement pour n'importe quelle autre configuration atomique ou dans divers environnements à semi-conducteurs dus à la manière dans laquelle ils sont produits, ce qui garantissent les propriétés

correctes de dispersion sur un grand choix d'énergie de coupure.

III.5.4- Génération des Pseudo-Potentiels :

Il existe deux méthodes distinctes qui sont utilisées pour la génération du pseudo-potentiel. Dans les deux méthodes, la première étape de la construction consiste à déterminer les énergies propres et les états propres d'un atome isolé dans une configuration de référence, habituellement son état fondamental lorsque la charge totale est nulle. Dans la première méthode, le pseudo-potentiel est généré à partir des pseudo-fonctions, ces dernières sont prises de telle sorte qu'elles coïncident avec les fonctions d'onde trouvées par la méthode faisant intervenir tous les électrons à l'extérieur du rayon r_C , et à l'intérieur de la région définie par ce rayon, elles sont conditionnées d'avoir la même norme. Les pseudo-fonctions d'onde sont aussi conditionnées d'avoir les mêmes énergies propres que celles associées avec les fonctions d'onde de valence. Ensuite on inverse l'équation de Kohn-Sham pour obtenir le potentiel écranté de Kohn-Sham qui a ces pseudo-fonctions comme solution. Finalement l'écrantage du pseudo-potentiel est enlevé, puis il est ajusté (fited) avec une forme analytique. La première méthode est illustrée dans la Figure III.3. La deuxième méthode est illustrée dans la Figure III.4. On procède comme suit :

Après le calcul des fonctions d'onde de valence et des énergies par la méthode faisant intervenir tous les électrons, une forme paramétrée pour le pseudo-potentiel est choisie. Les paramètres sont ajustés de telle sorte que les calculs sur le pseudo-atome donnent des pseudo-fonctions égales aux fonctions d'onde issues du calcul prenant en compte tous les électrons à l'extérieur de la région définie par le rayon r_C , et à l'intérieur de cette région, il donne la même norme pour les deux fonctions. Ce calcul doit aussi donner des énergies propres égales à celles trouvées dans le calcul qui prend en considération tous les électrons.

La même forme d'énergie d'échange et de corrélation que celle employée dans le calcul qui fait intervenir tous les électrons est utilisée dans ce calcul.

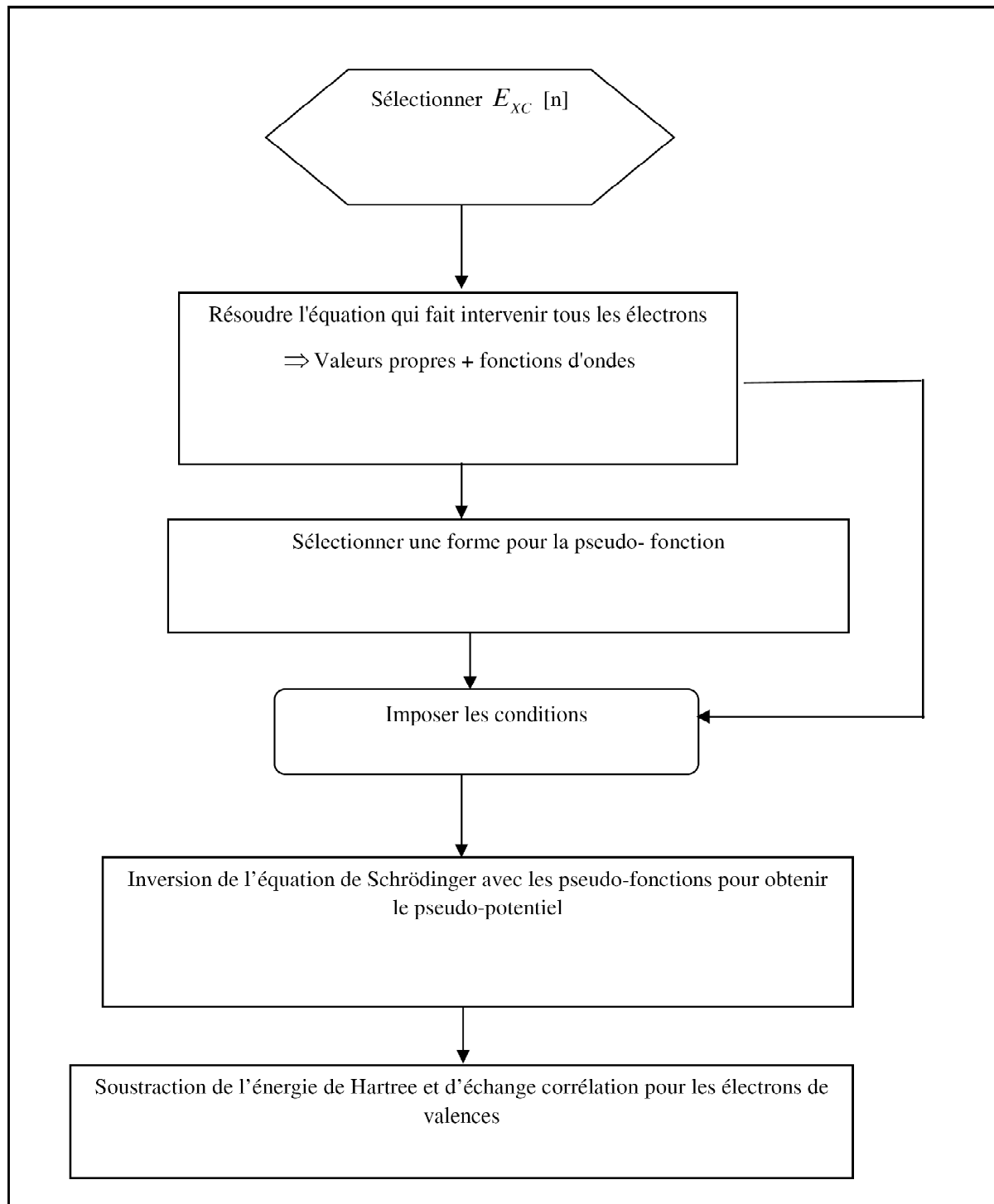


Figure (III.3) : Organigramme de la construction du pseudo-potentiel par la première méthode.

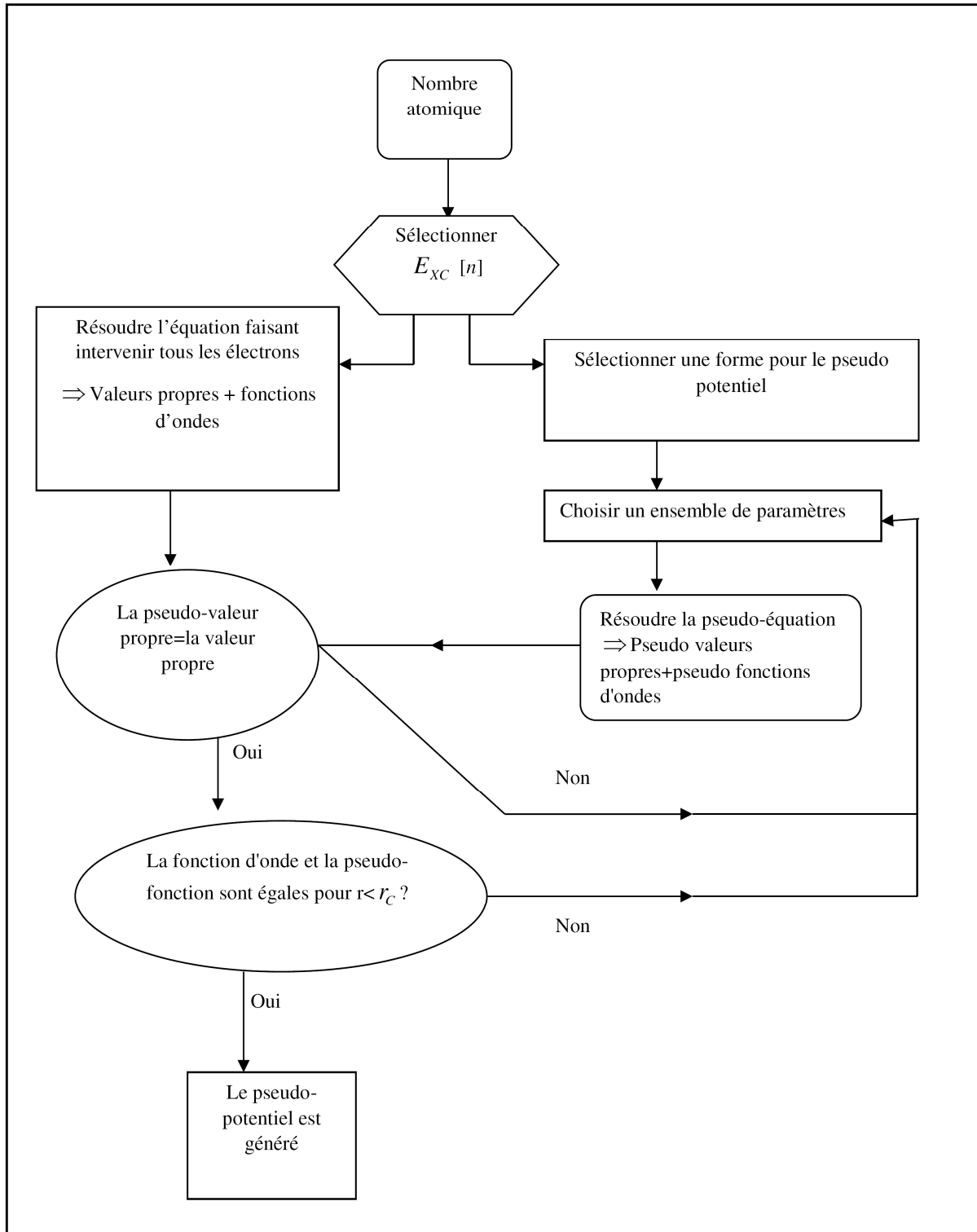


Figure (III.4): Organigramme de la construction du pseudo-potential par la deuxième méthode.

La méthode du pseudo-potential a permis donc de simplifier le problème considérablement :

1. Premièrement, en remplaçant l'atome par un pseudo-atome, le nombre d'orbitales qui doit être calculé est réduit.
2. La taille de la base est réduite (la pseudo-fonction est plus simple que celle faisant intervenir tous les électrons).

En plus, les effets relativistes qui sont importants pour les éléments lourds peuvent être inclus dans la construction du pseudo-potentiel.

III.5.5- Le code Quantum ESPRESSO :

Quantum ESPRESSO est une suite de codes de calcul, pour les structures électroniques et la modélisation de matériaux, basée sur la théorie de la fonctionnelle de la densité, une base d'ondes planes et les pseudo-potentiels [22]. Cette suite de codes est construite autour de l'usage des conditions aux limites périodiques qui permet de traiter les systèmes cristallins. Les systèmes finis sont aussi traités en utilisant des super-cellules. Quantum ESPRESSO peut être utilisé, aussi bien pour les métaux que pour les isolants. Les cœurs atomiques peuvent être représentés par des pseudo-potentiels à norme conservés (NCPPs), Ultrasoft (USPPs), ou par des bases de type PAW. Plusieurs fonctions d'échange-corrélation sont disponibles (LDA, GGA, ou plus avancées Hubbard U corrections, meta-GGA et fonctionnelles hybrides).

III.5.5.1-Simulations de base :

Parmi les simulations de base pouvant être réalisées avec Quantum ESPRESSO, nous citons :

- Le calcul des orbitales de Kohn-Sham pour des systèmes périodiques ou isolés, et de leurs énergies fondamentales ;
- Optimisation structurale complète des systèmes microscopiques et macroscopiques.
- L'état fondamental des systèmes magnétiques, incluant le magnétisme non colinéaire et le couplage spin-orbite.
- Dynamique moléculaire ab initio.
- Théorie de la fonctionnelle de la densité en perturbation (DFPT), afin de calculer les secondes et troisièmes dérivées de l'énergie pour une longueur d'onde arbitraire, ce qui

nous permet d'obtenir les courbes de dispersion de phonons, les interactions électron-phonons et phonons-phonons, spectres infrarouges ...etc. ;

- Calcul de la résonance magnétique nucléaire (RMN) ;

Bien sûr, Quantum ESPRESSO possède des fonctionnalités plus avancées et d'autres en cours de développement, tel la TDFT, qui sont décrites en détail dans la base d'aide de la suite.

III.6- Protocole numérique :

Différents codes sont utilisés pour décrire les solides avec des vitesses de calculs et des précisions différentes. Pour réaliser notre étude, nous avons utilisé deux codes : le code WIEN2K et le code Quantum ESPRESSO basé respectivement sur les méthodes FP-LAPW et pseudo-potentiels.

Une partie importante du travail consiste à optimiser les structures. Déterminer une structure à l'équilibre et de déterminer son énergie fondamentale. En se basant sur la structure optimisée, le calcul itératifs (self consistent) sera appliqué pour extraire l'énergie total, le gap, le moment total ...[\[23\]](#).

Références bibliographique:

- [1] F. Bloch, *Z. Phys.* **52**, 555(1928).
- [2] J.C. Slater, « *Quantum Theory of Molecules and Solids* », V2, Ch. 8 (1965).
- [3] C. Herring, *Phys. Rev.* **57**, 1169 (1940).
- [4] J. Koringa, *Physica* **13**, 392 (1947).
- [5] F.S. Ham, B. Segall, *Phys. Rev.* **124**, 1786 (1961).
- [6] O.K. Andersen, *Phys. Rev. B* **12**, 3060 (1975).
- [7] J.C. Slater, *Phys. Rev.* **51**, 846 (1937).
- [8] D.D. Koelling and G.O. Arbman, *J. Phys. F* **5**, 2041 (1975).
- [9] T.L. Loucks, « *The Augmented Plane Wave Method* », Benjamin, New York (1967).
- [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** ,
- [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).
- [19] A pseudo-potential plane waves program (pwscf) and some case studies, volume 67.Lecture Notes in Chemistry, 1996.
- [20] P. Giannozzi, S. Baroni et All. Quantum espresso: a modular and open-source software project for quantum simulations of materials. *Journal of Physics: Condensed Matter*, **21**(39) :395502, 2009.
- [21] D. D. Johnson. Modifiedbroyden's method for accelerating convergence in self-consistent calculations.*Phys. Rev. B*, **38** :12807_12813, Dec 1988.
- [22] E.Betranhandy, Thèse de doctorat, Université de Bordeaux I, (2005).
- [23] Hamann,D.R.; Schulter,M., *Phys. Rev. Lett.* **43**, (1979) 1494.
- [24] Vanderbilt, D., *Phys. Rev. B* **41**, (1990) 7892.
- [25] Bachelet, G.B.; Hamann,D.R.; Schulter,M., *Phys. Rev. B* **26**, (1982) 4199.
- [26] Kerker,G.J., *Phys. C*, **13**, (1980) L189.
- [27] P.E. Bloch 'Projector augmented-wave method' *Phys. Rev. B* **50**, (1994) 17953.

Chapitre IV

Résultats et Discussions

IV.1- Introduction :

La modélisation et la simulation vivent à l'intersection de la théorie et de l'expérimental. D'une part, un modèle et sa mise en œuvre associée dans un logiciel (outil de simulation) sont une expression de la théorie. D'autre part, l'exécution de la simulation et la collecte des résultats à partir de celle-ci peuvent être considérées comme une expérience virtuelle.

La simulation implique la validation, la vérification et la quantification de l'incertitude du logiciel de simulation ainsi que des données qu'il consomme et produit.

Dans tous les cas, la modélisation et la simulation ne sont jamais destinées à remplacer des expériences réelles dans le monde réel. La modélisation et la simulation ne doivent jamais être considérées comme un substitut à l'expérimentation dans le monde réel.

Au lieu de cela, la modélisation et la simulation sont très appréciées dans les découvertes scientifiques car elles fournissent des informations supplémentaires qui sont souvent impraticables ou impossibles à découvrir par le biais d'analyses expérimentales et théoriques du monde réel uniquement. La modélisation et la simulation servent à compléter et à informer les branches expérimentales et théoriques de la méthode scientifique.

Ainsi, la simulation peut illustrer des concepts et des situations scientifiques, permettant ainsi aux chercheurs d'explorer la nature des choses ; de surmonter des problèmes tels que le coût, la sécurité, la portée, le temps et l'échelle.

Dans le cadre de la DFT, les méthodes du premier principe sont basées essentiellement sur le choix judicieux des paramètres d'entrée pour assurer une précision des résultats. L'objectif principal de ce travail est la prédiction de la phase magnétique de l'état fondamental et l'étude des propriétés structurales, élastiques, électroniques et thermodynamiques des composés (K, La, Na)XO₃, on a utilisé deux méthodes décrites dans la première partie (FPLAPW et PPsPW).

IV.2- Détails techniques :

IV.2.1- Présentation de composés pérovskites :

La formule générale d'une structure pérovskite est ABO_3 où le cation A, généralement assez gros et peu chargé (mono ou divalent). Le cation B est un cation plus petit, di ou trivalent. Dans le cas d'une symétrie cubique, les cations A (K, La, Na) sont situés aux sommets du cube (0,0,0), les cations B (U, Nb, Mn, Fe, Cr) au milieu du cube (1/2,1/2,1/2) et l'atome d'oxygène O au centre des faces du cube (0,1/2,1/2), (1/2,0,1/2) et (1/2,1/2,0).

IV.2.2- Test de convergence :

Avant d'exposer nos résultats sur les pérovskites, leurs propriétés structurales, élastiques, électronique, magnétiques et thermodynamiques, nous allons tout d'abord, faire des études sur les paramètres qui conditionnent de manière cruciale toutes les simulations dans un formalisme DFT. En général, il y a deux ajustements à effectuer :

- La taille de la base d'ondes planes, par le choix de l'énergie de coupure E_c pour la méthode PPsPW ou bien son analogie qui est le paramètre RK_{max} pour la méthode FP-LAPW, a été choisie avec des valeurs poussées pour assurer une précision adéquate dans un temps relativement raisonnable.
- La qualité de l'échantillonnage de la zone de Brillouin (par la définition du nombre de points K) a été aussi optimisée et les valeurs choisies sont regroupées dans le tableau IV.1.

Les tests que nous avons effectués nous ont conduits à choisir les paramètres qui sont utilisés dans notre calcul pour les deux méthodes (FPLAPW et PPsPW), mentionnés dans le tableau IV.1.

Pour les deux méthodes (PPsPW et FP-LAPW), l'énergie a été choisie comme critère de convergence de nos calculs self-consistent avec une précision de 10^{-5} Ry.

Tableau IV.1: Les dimensions de supercellules, nombre de points \mathbf{k} et énergie de coupure, $\mathbf{R}_{MT}\mathbf{K}_{MAX}$ (\mathbf{K}_{MAX} est le vecteur d'onde de coupure dans l'espace réciproque) et \mathbf{R}_{MT} (rayon minimum des sphères muffin-tin).

Les composés		FP-(L)APW+lo			PPsPW		
Phase	Supercellules	R. \mathbf{K}_{MAX}	k-points	RMTs (a.u)	E_{cut} (Ry)	k-points	
K ₂ UO ₇	NM	1x1x1		1500			
	FM	1x1x1	8.5	3000	K (2.0)	160	6x6x6
	AFM type A	1x1x2		1000	U (2.25)		
	AFM type C	2x2x1		750	O (1.65)		
	AFM type G	2x2x2		500			
KNbO ₃	NM	1x1x1	8.5	3000	K (1.9)	100	4x4x4
	FM	1x1x1		Nb (1.95)			
	AFM	1x1x2		O (1.55)			
LaFeO ₃	FM	1x1x1	8.5	3000	La (2.25) Fe (1.95) O (1.55)	160	8x8x8
LaMnO ₃	FM	1x1x1	8.5	3000	La (2.25) Mn (2.0) O (1.55)	100	4x4x4
NaCrO ₃	FM	1x1x1	8.5	3000	Na (1.9) Cr (1.8) O (1.55)	100	6x6x6

IV.3- Propriétés structurales :

L'étude de la variation du volume de la cellule élémentaire des matériaux solides en fonction de son énergie en se basant sur les méthodes de premier principe permet non seulement la prédiction des paramètres structuraux à l'équilibre statique mais elle permet aussi la prédiction de la phase magnétique la plus stable. En comparant les énergies minimales des différentes phases magnétiques d'un matériau solide (non-magnétique NM, ferromagnétique FM ou bien antiferromagnétique AFM), on peut prédire l'énergie la plus basse qui représente celle de son état fondamental. Plusieurs travaux expérimentaux et théoriques effectués ont montré que LaFeO₃, LaMnO₃ et NaCrO₃ sont des matériaux ferromagnétiques tandis que K₂UO₇ est antiferromagnétique. Néanmoins, pour le composé KNbO₃, plusieurs études ont étudié ses propriétés physiques dans la phase ferromagnétique et d'autres les ont étudiés dans sa phase non-magnétique, tandis que la phase la plus stable est toujours méconnue. Dans ce travail, nous avons étudié la variation de l'énergie de la maille élémentaire des différentes pérovskites ferromagnétiques dans leurs phases les plus stables, tandis que pour les composés K₂UO₇ et KNbO₃, nous les avons étudiés dans plusieurs phases

magnétiques (NM, FM et AFM), pour d'une part, confirmer que la phase antiferromagnétique est la plus stable pour KVO_3 et pour prédire celle la plus stable pour le KNbO_3 .

Les figures 1 (a, b, c, d et e) montrent les différentes variations de l'énergie totale de la maille élémentaire des différentes pérovskites étudiées en fonction de leur volume dans leurs phases les plus stables pour les pérovskites ferromagnétiques ou bien dans plusieurs phases pour KVO_3 et KNbO_3 . Les variations de ces deux dernières pérovskites ont montré que la phase la plus stable de KVO_3 est la phase antiferromagnétique de type G. Ce résultat confirme les études expérimentales effectuées sur ce composé [1,2]. D'autre part, on a trouvé, d'après la figure 1 (b), que la phase la plus stable de la pérovskite KNbO_3 est celle non-magnétique.

L'ajustement de ces variations par l'une des équations d'état EoS permet la détermination de plusieurs paramètres structuraux à l'équilibre statique des différentes pérovskites notamment, le paramètre de maille a_0 , le module de compressibilité B_0 , sa dérivée par rapport à la pression B' ainsi que l'énergie minimale E_0 . Dans ce travail, ces différentes variations, dans les différentes phases magnétiques, ont été ajustées par l'équation de Murnaghan [3] donnée par :

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

E_0 et V_0 sont l'énergie et le volume d'équilibre, B et B' sont le module de compressibilité et sa dérivée par rapport à la pression.

Le paramètre du réseau d'équilibre a_0 et le module de la compression B est donné par le minimum de la courbe de l'énergie totale E_{tot} en fonction du volume :

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

Les résultats obtenus par les deux méthodes (FP-LAPW et Pseudo-potentiels) sont montrés dans le **Tableau IV.2**. On note que généralement, les résultats trouvés sont similaires entre eux et proches des valeurs théoriques et expérimentales trouvées. Pour le paramètre de maille a_0 , on note l'absence des résultats expérimentaux sauf pour le KVO_3 et KNbO_3 , d'où on peut constater que les valeurs obtenues par FP-LAPW sont les plus proches des valeurs expérimentales en comparaison avec celles obtenues par la méthode des Pseudo-potentiels

malgré que ces dernières soient aussi très proches. Pour les autres pérovskites, les valeurs obtenues sont très proches des valeurs théoriques trouvées mais on ne peut juger laquelle des deux méthodes est la plus précise à cause de la grande disparité entre les résultats de comparaison trouvées.

D'autre part, on note l'absence de tous les résultats expérimentaux de comparaison pour le module de compressibilité, sa dérivée par rapport à la pression ainsi que pour l'énergie minimale. On note la même chose pour les résultats théoriques antérieurs sauf pour ceux du module de compressibilité des composés LaFeO_3 , LaMnO_3 et KNbO_3 d'où on note le bon accord entre nos résultats et ceux trouvés antérieurement. Les valeurs de l'énergie minimale confirment numériquement ce qu'on a mentionné auparavant sur la phase la plus stable des deux pérovskites KVO_3 et KNbO_3 . On remarque également que la valeur relative à la phase antiferromagnétique de type G de KVO_3 est la plus stable ce qui confirme les résultats expérimentaux trouvés. D'autre part, on note aussi que la valeur minimale de la phase non-magnétique est la plus basse pour KNbO_3 ce qui confirme son comportement non-magnétique trouvé par plusieurs travaux antérieurs.

On note que les résultats trouvés dans cette partie concernant le paramètre de maille et la phase magnétique la plus stable seront adoptés pour la réalisation du reste de notre travail.

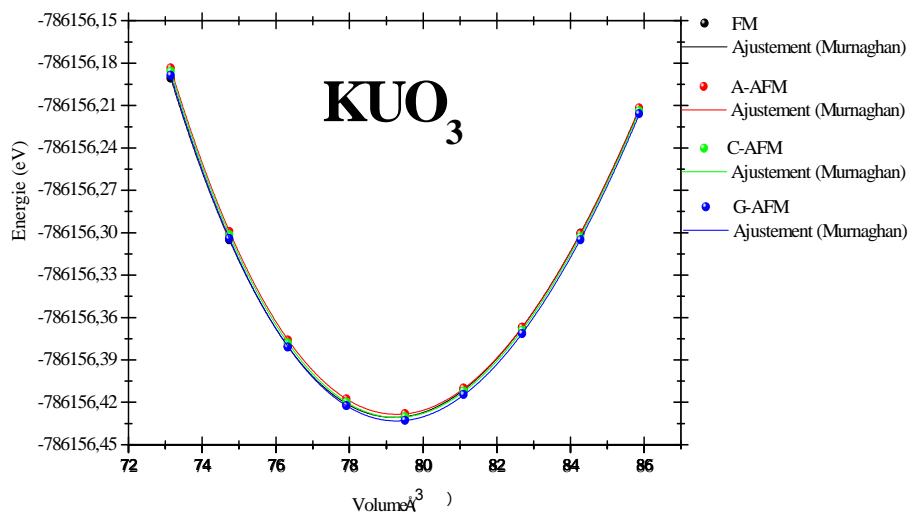


Fig 1 (a) : Courbes d'énergie totale en fonction du volume pour l'état ferromagnétique (*FM*, *AFM* (type *A*), *AFM* (type *C*) et *AFM* (type *G*)) de KVO_3 .

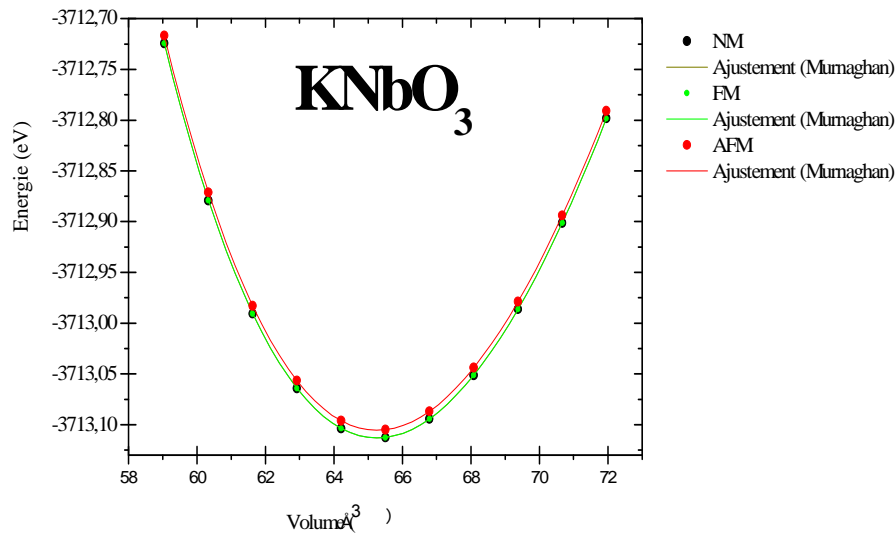


Fig 1 (b) : Courbes d'énergie totale en fonction du volume pour l'état ferromagnétique (*NM*, *FM* et *AFM* (type A)) de KNbO₃.

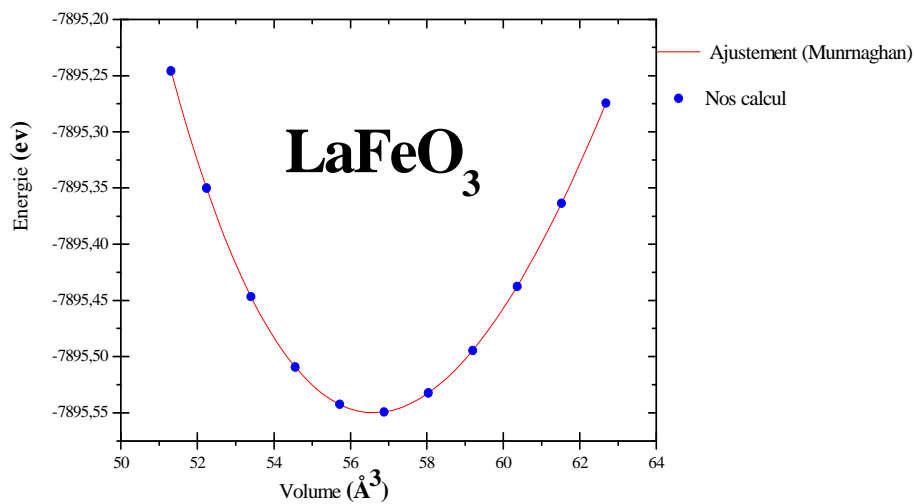


Fig 1 (c) : Courbes d'énergie totale en fonction du volume pour l'état ferromagnétique (*FM*) de LaFeO₃.

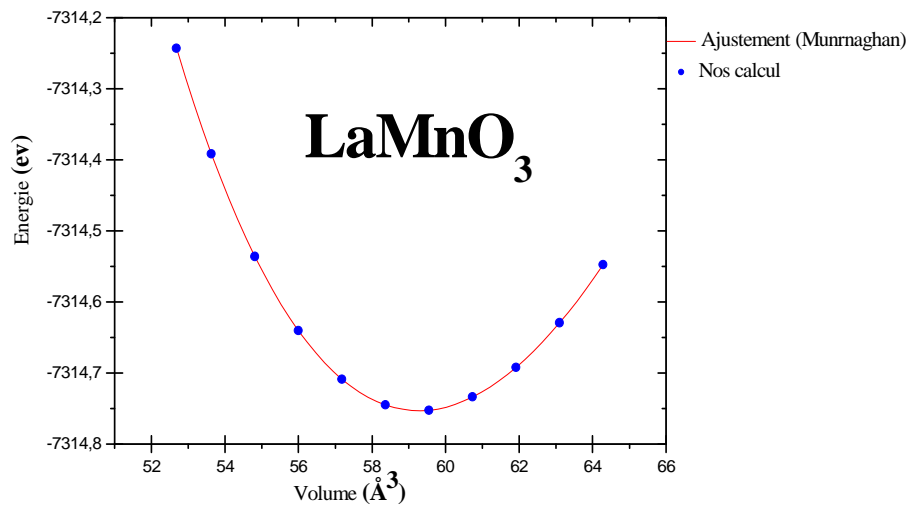


Fig 1 (d) : Courbes d'énergie totale en fonction du volume pour l'état ferromagnétique (*FM*) de LaMnO₃.

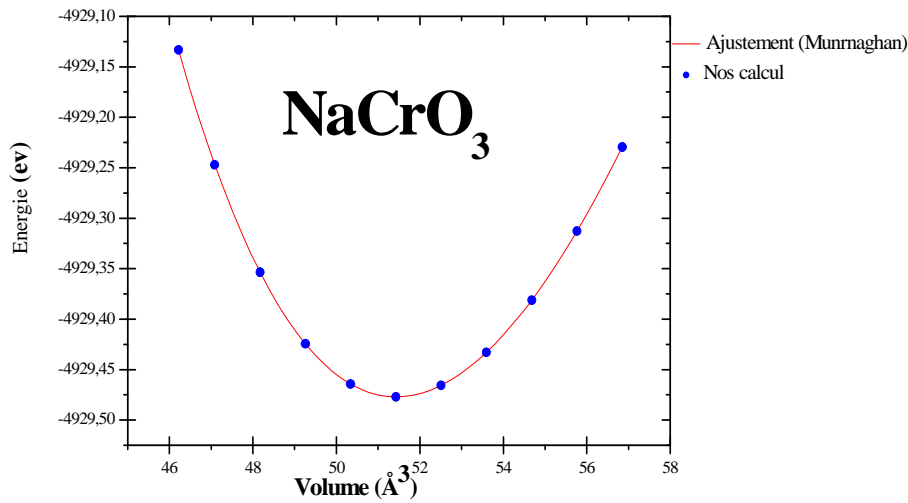


Fig 1 (e) : Courbes d'énergie totale en fonction du volume pour l'état ferromagnétique (*FM*) de NaCrO₃.

Tableau IV.2 : Paramètre de réseau a_0 (Å), module de compressibilité B_0 (GPa) et sa dérivée de pression B' , l'énergie totale de la cellule unitaire E_0 (eV / cellule) de KUO_3 , $KNbO_3$, $LaMnO_3$, $LaFeO_3$ et $NaCrO_3$ comparés à certains résultats disponibles.

Les composés	Méthode	a_0	B_0	B'	E_0	Phase magnétique		
$LaFeO_3$	Nos calculs	Pseudo-potentiels	3.8877	159.25	4.554	-7895.54992	FM	
		FP-(L)APW+lo	3.8164	181.0379	6.0345	- 271763.6655		
	Autres calculs		3.92 ^a	--	--	--		
			3.92 ^b	--	--	--		
		3.92 ^c	186.5 ^c	--	--			
$LaMnO_3$	Nos calculs	Pseudo-potentiels	3.9054	176.10	4.36	-7314.75305	FM	
		FP-(L)APW+lo	3.8462	170.3567	4.51	- 268661.4177		
	Autres calculs		3.934 ^a	--	--	--		
			3.739 ^b	220.91 ^b	--	--		
			3.874 ^c	--	--	--		
			3.90 ^d	--	--	--		
	3.934 ^e	--	--	--				
	3.947 ^f	--	--	--				
$KNbO_3$	Nos calculs	Pseudo-potentiels	4,0261	174.79	4.49	-3713,113020143	NM	
			4,0261	174.78	4.49	-3713,113019885	FM	
			4,0261	174.80	4.49	-3713,105515527	AFM	
	FP-(L)APW+lo		3.9920	190.7881	4.5301	- 126344.3169	NM	
		Expérimental	4.007 ^a	--	--	--		
		4.007 ^b	--	--	--			
Autres calculs		4.027 ^c	185 ^c	--	--	NM		
		4.026 ^d	--	--	--			
		4.065 ^e	--	--	--			
KUO_3	Nos calculs	Pseudo-potentiels	4.3271	133.309	4.227	-4269.19473	AFM type G	
		FP-(L)APW+lo		4.2923	144.9442	4.3158	-786156.13984	NM
				4.2946	144.1400	4.3244	-786156.43074	FM
				4.2958	144.8751	3.9971	-786156.43322	AFM type G
				4.2958	144.8999	3.9995	-786156.43077	AFM type C
				4.2959	144.8668	3.9948	-786156.42855	AFM type A
	Expérimental		4.2966 ^a	--	--	--		
			4.294 ^b	--	--	--		
			4.2960 ^c	--	--	--		
			4.294 ^d	--	--	--		
	4.294 ^e	--	--	--				
	4.293 ^f	--	--	--				
	4.29 ^g	--	--	--				
	4.29 ^h	--	--	--				
Autre calculs		4.32 ⁱ	--	--	--			
		4.2930 ^j	--	--	--			
$NaCrO_3$	Nos calculs	Pseudo-potentiels	3.71	198.21	4.45	-4929.47543	FM	
		FP-(L)APW+lo	3.6607	207.6281	4.6239	- 39087.53688		
	Autre calculs		3.6 ^a	--	--	--		
		3.88 ^b	--	--	--			

$LaFeO_3$ (^aRef[4], ^bRef[5], ^cRef[6]), $LaMnO_3$ (^aRef[7], ^bRef[8], ^cRef[9], ^dRef[10], ^eRef[11], ^fRef[12]), $KNbO_3$ (^aRef[5], ^bRef[4], ^cRef[13], ^dRef[4], ^eRef[14]), KUO_3 (^aRef[15], ^bRef[16], ^cRef[17], ^dRef[18], ^eRef[19], ^fRef[20], ^gRef[1], ^hRef[21], ⁱRef[22], ^jRef[2]), $NaCrO_3$ (^aRef[23], ^bRef[24]).

IV.4- Propriétés élastiques et stabilité mécanique :

Dans notre travail, la confirmation de la stabilité mécanique des composés qu'on a étudiés et l'étude de leurs comportements élastiques comptent parmi nos principaux objectifs. Nous rappelons qu'à l'échelle microscopique, et selon la loi de Hooke, l'étude de l'élasticité est basée sur l'analyse du comportement énergétique d'un matériau sous l'effet de légères contraintes. Selon cette théorie, le comportement élastique de la matière est représenté par un tenseur [C] représenté par une matrice C_{ij} qui est le rapport entre le tenseur des contraintes $[\sigma]$ et le tenseur des déformations $[\varepsilon]$. Les éléments C_{ij} sont appelés constantes élastiques. La symétrie cristalline diminue le nombre des éléments indépendants de la matrice C_{ij} d'où, pour un système cubique, il en existe trois seulement $\{C_{11}, C_{12}$ et $C_{44}\}$, la matrice [C] devient donc :

$$\begin{bmatrix} C_{11} & C_{12} & C_{12} & 0 & 0 & 0 \\ C_{12} & C_{11} & C_{12} & 0 & 0 & 0 \\ C_{12} & C_{12} & C_{11} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & C_{44} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & C_{44} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & C_{44} \end{bmatrix} \quad (\text{IV.3})$$

On peut en conclure donc que la détermination des constantes élastiques nous permet de prédire la stabilité mécanique et la détermination de plusieurs grandeurs mécaniques et thermodynamiques liées notamment, le module de Young E, le module de cisaillement G, le coefficient de poisson ν , l'anisotropie élastique et la température de Debye θ_D .

Nous rappelons que selon Born, pour qu'un matériau de structure cubique soit stable mécaniquement, ses constantes élastiques doivent vérifier les conditions de stabilité mécanique qui sont données par les inéquations suivantes [25,26] :

$$C_{11} + 2C_{12} > 0 \quad (\text{IV.4})$$

$$C_{11} - C_{12} > 0 \quad (\text{IV.5})$$

$$C_{44} > 0 \quad (\text{IV.6})$$

En se basant sur les méthodes du premier principe, plusieurs modèles théoriques ont été proposés pour prédire les constantes élastiques des matériaux solides. Ils sont tous basés sur l'analyse de la variation de l'énergie totale de la maille élémentaire en fonction de légères

contraintes $E=f(\delta)$. Dans ce travail, on a utilisé deux modèles théoriques qui sont basés sur les deux méthodes adoptées dans ce travail {FP-(L)APW+lo et pseudo-potentiels} qui sont respectivement implémentés dans le package IRelast [30,31] qui est compatible avec le code WIEN2k [67] et le package thermo_pw [68] qui est compatible avec le code Quantum ESPRESSO [69]. Ces modèles ont été déjà testés antérieurement et ont prouvé leurs succès dans la prédiction des grandeurs élastiques.

Dans le modèle implémenté dans le package IRelast, on applique trois déformations notées D_1 , D_2 et D_3 pour déterminer respectivement les constantes $(C_{11} - C_{12})$, $(C_{11} + 2C_{12})$ et C_{44} avec :

D_1 : une distorsion orthorhombique avec volume conservé, donnée par la matrice suivante :

$$D_1 = \begin{bmatrix} 1+\delta & 0 & 0 \\ 0 & 1-\delta & 0 \\ 0 & 0 & \frac{1}{1-\delta^2} \end{bmatrix} \quad (\text{IV.7})$$

D_2 : une déformation de trois contraintes identiques appliquées selon les trois directions en préservant la symétrie cubique du matériau mais le volume n'est pas conservé qui est représentée par la matrice suivante:

$$D_2 = \begin{bmatrix} 1+\delta & 0 & 0 \\ 0 & 1+\delta & 0 \\ 0 & 0 & 1+\delta \end{bmatrix} \quad (\text{IV.8})$$

D_3 : une distorsion monoclinique avec volume conservé est donnée par :

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

Les valeurs des constantes élastiques C_{ij} peuvent être estimées par un ajustement polynomial des variations de l'énergie totale de la maille primitive en fonction des contraintes appliquées "δ" qui sont régies par les expressions suivantes [28,29]:

$$E_{D1}(\delta) = E(0) + V_0 [(C_{11} - C_{12})\delta^2 + O(\delta^4)] \quad (\text{IV.10})$$

$$E_{D2}(\delta) = E(0) + V_0 \delta[\tau_1 + \tau_2 + \tau_3] + V_0 [(2/3)(C_{11} + 2C_{12})\delta^2 + O(\delta^3)] \quad (\text{IV.11})$$

$$E_{D3}(\delta) = E(0) + V_0 [(2C_{44})\delta^2 + O(\delta^4)] \quad (\text{IV.12})$$

Avec :

V_0 étant le volume de la maille élémentaire sans contrainte et $E(0)$ étant son énergie correspondante avec τ_i représentant des paramètres liés à la contrainte appliquée.

Dans notre travail, un intervalle de contraintes "δ" entre -2% jusqu'à 2% a été choisi avec un pas de 1 % pour assurer que la contrainte soit légère afin de maintenir l'élasticité des composés KNbO_3 , KVO_3 , LaMnO_3 , LaFeO_3 et NaCrO_3 .

Les figures 2 (a, b, c, d et e) montrent les variations de l'énergie totale en fonction des contraintes appliquées $E_{Di}(\delta)$ selon les trois déformations D_i qui sont ajustées polynomialement à différents ordres.

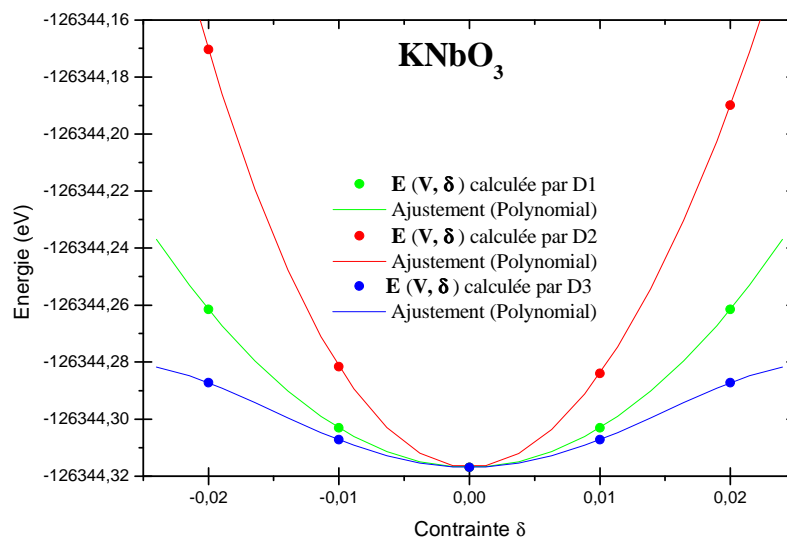


Fig 2 (a) : variations de l'énergie totale en fonction des contraintes appliquées "δ" pour le composé KNbO_3 .

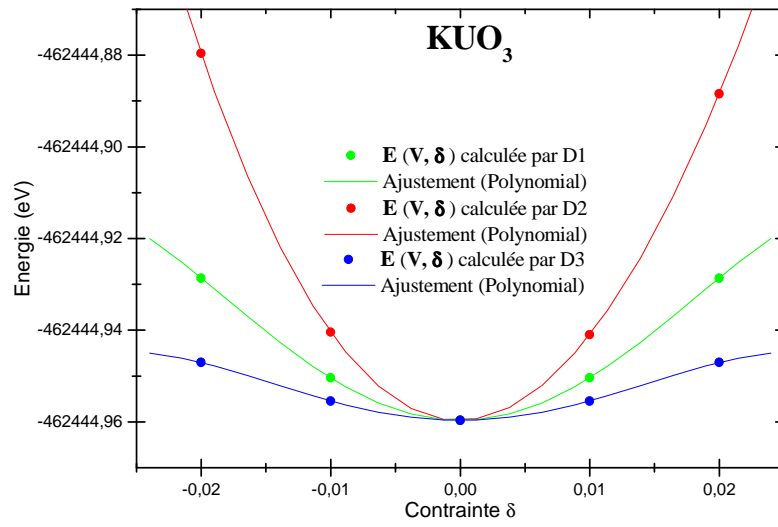


Fig 2 (b) : variations de l'énergie totale en fonction des contraintes appliquées " δ " pour le composé K₂UO₆.

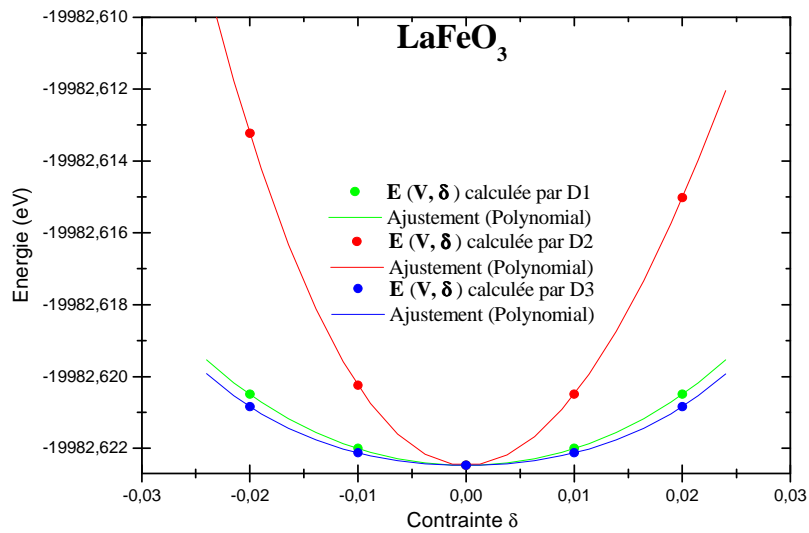


Fig 2 (c) : variations de l'énergie totale en fonction des contraintes appliquées " δ " pour le composé LaFeO₃.

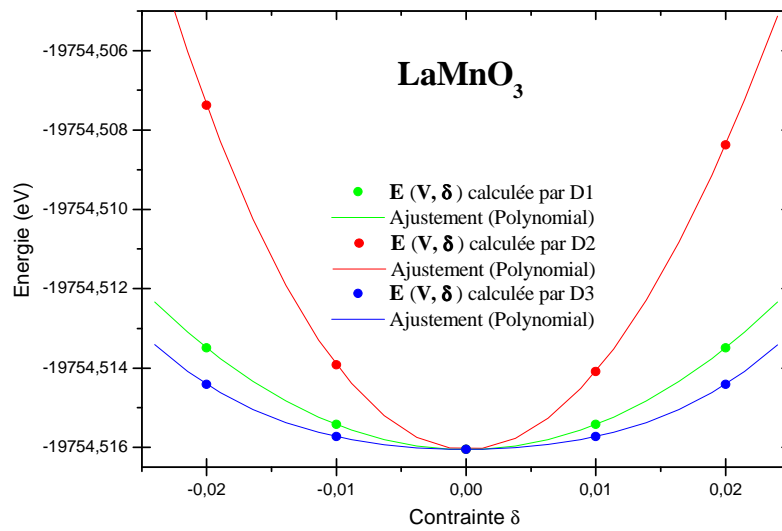


Fig 2 (d) : variations de l'énergie totale en fonction des contraintes appliquées "δ" pour le composé LaMnO₃.

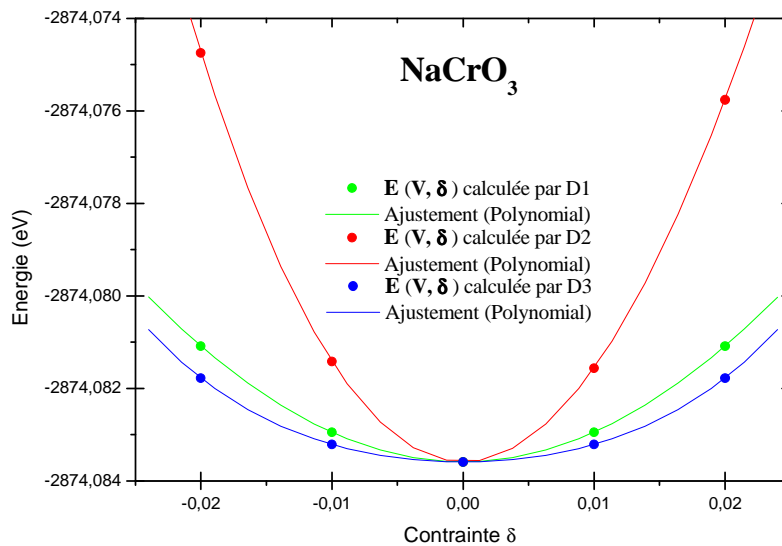


Fig 2 (e) : variations de l'énergie totale en fonction des contraintes appliquées "δ" pour le composé NaCrO₃.

Le modèle théorique implémenté dans le package thermo_pw est basé sur le même principe de celui de IRelast, pour plus de détails, se référer à [29].

Les différentes valeurs des constants élastiques obtenus sont regroupées dans **Tableau IV.3**, d'où on peut constater que pour tous les matériaux, elles satisfont les critères de stabilité mécanique de Born, ce qui permet de confirmer que tous les composés étudiés sont stables mécaniquement. D'autre part, malgré la différence radicale entre les deux fondements théoriques des deux méthodes utilisées {FP-(L)APW+lo et pseudo-potentiels}, les valeurs des constantes élastiques sont similaires, notamment pour les constantes C_{12} et C_{44} tandis qu'on note qu'il y a relativement un large écart pour la constante C_{11} qui est justifié par la sensibilité de cette constante au changement de la méthode et l'estimation de l'énergie totale. On note aussi un manque flagrant des résultats antérieurs ce qui met en évidence l'originalité de notre travail, et les valeurs trouvées sont aussi, relativement, proches des valeurs qu'on a obtenues. D'autre part, il existe un moyen pour confirmer la précision de nos résultats qui est la comparaison entre les valeurs du module de compressibilité qui sont obtenues par l'ajustement par l'équation de Murnaghan dans la partie structurale avec celles obtenues en se basant sur les constantes élastiques en utilisant la relation pour une structure cubique qui est donnée par l'expression suivante [30]:

$$B_V = B_R = B_H = \frac{C_{11} + 2C_{12}}{3} \quad (\text{IV.13})$$

Avec B_V , B_R et B_H représentant respectivement les valeurs du module de compressibilité B en se basant sur les approximations de Voigt, Reuss et Hill. Pour une méthode donnée {FP-(L)APW+lo ou bien pseudo-potentiels}, toutes les valeurs obtenues du module de compressibilité B en utilisant l'équation 10 sont très proches des valeurs obtenues dans la partie structurales ce qui confirme et prouve la précision des résultats qu'on a obtenus et met en évidence les performances des modèles théoriques adoptés dans ce travail.

Tableau IV.3 : Constantes élastiques C_{ij} (GPa), module de compressibilité B_0 (GPa) pour les composés KNbO_3 , KVO_3 , LaMnO_3 , LaFeO_3 et NaCrO_3 .

Les composés	Méthode	C_{11}	C_{12}	C_{44}	B	
LaFeO_3	Nos calculs	Pseudo-potentiels	307.92	123.78	77.18	185.16
		FP-(L)APW+lo	311.95	116.54	81.68	181.68
	Expérimental	--	--	--	--	
	Autre calculs	--	--	--	186.5 ^a	
LaMnO_3	Nos calculs	Pseudo-potentiels	300.71	136.11	82.91	190.98
		FP-(L)APW+lo	337.72	92.05	80.76	173.94
	Expérimental	--	--	--	--	
	Autre calculs	234.52 ^b	214.10 ^b	16.8 ^b	220.91 ^b	
KNbO_3	Nos calculs	Pseudo-potentiels	396.37	72.79	98.19	180.65
		FP-(L)APW+lo	424.02	75.09	89.46	191.40
	Expérimental	--	--	--	--	
	Autre calculs	400.74 ^c	77.89 ^c	99.18 ^c	185 ^c	
KVO_3	Nos calculs	Pseudo-potentiels	267.46	57.59	48.79	127.55
		FP-(L)APW+lo	310.70	61.27	51.74	144.41
	Expérimental	--	--	--	--	
	Autre calculs	398.9 ^d	107.7 ^d	107.7 ^d	--	
NaCrO_3	Nos calculs	Pseudo-potentiels	295.88	67.26	97.24	143.46
		FP-(L)APW+lo	390.35	113.18	102.88	205.57
	Expérimental	--	--	--	--	
	Autre calculs	--	--	--	--	

^aRef[6], ^bRef[8], ^cRef[14], ^dRef[31]

La détermination des constantes élastiques permet de calculer les différentes propriétés mécaniques dont la connaissance est d'une très grande importance pour plusieurs domaines d'applications, notamment le module d'Young E , le module de cisaillement G , le coefficient de Poisson ν et la température de Debye θ_D .

Le module de cisaillement qui est une grandeur physique propre à chaque matériau et qui intervient dans la caractérisation des déformations causées par des efforts de cisaillement, est donné par :

$$G = \frac{G_V + G_R}{2} \quad (\text{IV.14})$$

Ainsi pour une structure cubique, G_V est le module de cisaillement de Voigt, G_R représente le module de cisaillement de Reuss, les deux modules sont donnés par [32] :

$$G_V = \frac{C_{11} - C_{12} + 3C_{44}}{5} \quad (\text{IV.15})$$

$$G_R = \frac{5C_{44}(C_{11} - C_{12})}{3(C_{11} - C_{12}) + 4C_{44}} \quad (\text{IV.16})$$

Pour une approximation donnée {Voigt, Reuss et Hill}, La connaissance des valeurs du module de compressibilité B et celles du module de cisaillement G permet la détermination de la valeur du module de Young E en utilisant la relation générale suivante [33,34] :

$$E = \frac{9GB}{G + 3B} \quad (\text{IV.17})$$

Par conséquent, la connaissance de la valeur du module de Young et celle du module de compressibilité permet de déterminer la valeur du coefficient de poisson donnée par la relation générale suivante :

$$\nu = \frac{3B - E}{6B} \quad (\text{IV.18})$$

La température de Debye θ_D est un paramètre fondamental étroitement lié à de nombreuses propriétés physiques des solides telles que la chaleur spécifique et les constantes élastiques. Théoriquement, cette grandeur physique représente une analogie entre la température et les modes de vibrations des atomes qui constituent un matériau donné, elle représente la valeur pour laquelle ces modes atteignent leur valeur maximale.

La température de Debye θ_D calculée à partir de constantes élastiques peut être estimée à partir de la vitesse d'onde élastique moyenne V_m par l'équation suivante [35-37]:

$$\theta_D = \frac{h}{k} \left[\frac{3n}{4\pi} \left(\frac{N_A \rho}{M} \right) \right]^{1/3} V_m \quad (\text{IV.19})$$

Où h : est la constante de Planck, k : la constante de Boltzmann, N_A : le nombre d'Avogadro, n : le nombre d'atomes par maille élémentaire, M : la masse moléculaire, $\rho=(M/V)$: la densité et V_m représente la vitesse d'onde élastique moyenne. Cette dernière est donnée par l'équation :

$$V_m = \left[\frac{1}{3} \left(\frac{2}{V_t^3} + \frac{1}{V_l^3} \right) \right]^{-1/3} \quad (\text{IV.20})$$

Où V_l représente la vitesse d'onde élastique longitudinale, donnée par :

$$V_l = \left(\frac{3B + 4G}{3\rho} \right)^{1/2} \quad (\text{IV.21})$$

Et V_t étant la vitesse d'onde élastique transversale, donnée par :

$$V_t = \left(\frac{G}{\rho} \right)^{1/2} \quad (\text{IV.22})$$

Les valeurs du module de Young E , le module de cisaillement G [38], le coefficient de Poisson ν les vitesses d'onde élastique (V_m , V_l et V_t) et la température de Debye θ_D sont regroupées dans **Tableau IV.4** d'où on note que pour une grandeur mécanique donnée, les valeurs obtenues par les deux modèles théoriques adoptés sont similaires ce qui montre une fois de plus la précision de nos résultats, d'autre part, on note l'absence totale des valeurs de comparaison.

Tableau IV.4 : Module de cisailment G (GPa), Module de Young E (GPa), coefficient de Poisson ν , vitesses d'ondes élastiques longitudinale, transversale et moyenne (V_l , V_t et V_m en $m s^{-1}$) et la température de Debye θ_D (K°) pour les composés $KNbO_3$, KUO_3 , $LaMnO_3$, $LaFeO_3$ et $NaCrO_3$.

Les composés		Méthode	G_V	G_R	G_H	E_V	E_R	E_H	ν	V_l	V_m	V_t	θ_D
$LaFeO_3$	Nos calculs	Pseudo-potentiels	83.14	82.52	82.83	216.94	215.54	216.24	0.305	6563.79	5194.91	3474.50	508.25
		FP-(L)APW+lo	88.09	87.41	87.75	227.494	225.993	226.74	0.291	6417.39	3881.39	3478.41	517.78
	Expérimental		--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--
	Autre calculs		--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--
$LaMnO_3$	Nos calculs	Pseudo-potentiels	82.67	82.66	82.67	216.73	216.72	216.73	0.311	6685.89	5323.85	3502.62	510.58
		FP-(L)APW+lo	97.59	93.58	95.58	246.638	238.051	242.36	0.267	6534.54	4094.12	3679.99	541.91
	Expérimental		--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--
	Autre calculs		--	--	14.16 ^a	--	--	49.15 ^a	--	--	--	--	--
$KNbO_3$	Nos calculs	Pseudo-potentiels	123.63	116.51	120.07	302.00	287.68	294.84	0.228	8595.35	6258.44	5102.34	711.82
		FP-(L)APW+lo	123.46	111.11	117.29	304.835	279.295	292.18	0.245	8603.41	5543.91	4996.24	707.01
	Expérimental		--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--
	Autre calculs		--	--	121 ^b	--	--	298 ^b	--	--	--	--	--
KUO_3	Nos calculs	Pseudo-potentiels	71.25	62.08	66.67	180.20	160.24	170.22	0.277	5705.28	4379.74	3166.40	408.94
		FP-(L)APW+lo	--	--	74.24	237.456	228.077	190.13	0.280	5978.14	3678.86	3301.59	435.98
	Expérimental		--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--
	Autre calculs		--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--
$NaCrO_3$	Nos calculs	Pseudo-potentiels	104.07	103.42	103.74	251.41	250.14	250.78	0.209	8423.55	6010.46	5111.06	772.67
		FP-(L)APW+lo	117.16	114.70	115.93	295.369	290.138	292.76	0.262	9301.05	5867.31	5277.06	815.97
	Expérimental		--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--
	Autre calculs		--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--

^aRef[8], ^bRef[14]

Le rapport de Pugh (B/G) permet la prédiction de la fragilité ou bien la ductilité d'un matériau solide [38] d'où pour une valeur supérieure à la valeur limite de ce rapport et qui est de « 1.75 », le matériau est ductile sinon il est fragile pour une valeur inférieure à cette valeur limite. Pour tous les composé étudiés, les deux méthodes ont indiqué le même comportement (fragilité/ductilité) sauf pour le composé NaCrO_3 , les comportements obtenus sont contradictoires et vu l'absence des résultats expérimentaux, on ne peut juger de la précision des deux résultats. D'autre part, nos résultats ont montré que LaFeO_3 , LaMnO_3 et KVO_3 sont des matériaux ductiles tandis que KNbO_3 est fragile.

Les résultats obtenus permettent de déduire aussi d'autres paramètres mécaniques tels que le facteur d'anisotropie de Zener A et l'indice universel d'anisotropie élastique A^U [39] qui sont des grandeurs importantes qui nous informent sur l'invariance des comportements élastiques et la possibilité de provoquer des microfissures dans les matériaux. En se basant sur les constants élastiques obtenus et leurs grandeurs mécaniques liées, ces deux quantités physiques peuvent respectivement être obtenues par les expressions suivantes :

$$A = \frac{2C_{44}}{C_{11} - C_{12}} \quad (\text{IV.23})$$

$$A^U = \frac{5G_V}{G_R} + \frac{B_V}{B_R} - 6 \quad (\text{IV.24})$$

Une valeur proche de l'unité '1' du facteur d'anisotropie de Zener A ou bien une valeur proche de zéro pour l'indice universel d'anisotropie élastique A^U indique l'isotropie d'un matériau solide tandis-que toute valeur loin de ces deux valeurs limites indique son anisotropie. De même pour ces deux grandeurs physiques, on note l'absence totales des valeurs de comparaisons. D'autre part, les résultats obtenus par les deux méthodes ont montré que tous les matériaux étudiés sont élastiquement anisotropes, relativement faible pour LaFeO_3 et sévère pour KVO_3 et KNbO_3 tandis que pour NaCrO_3 , les deux méthodes ont montré deux comportements contradictoires.

Tableau IV.5 : Facteur d'anisotropie A , l'indice universel d'anisotropie élastique A^U et le rapport B/G pour les composés, KNbO_3 , KUO_3 , LaMnO_3 , LaFeO_3 et NaCrO_3 .

Les composés		Méthode	A	A^U	B/G
LaFeO_3	Nos calculs	Pseudo-potentiels	0.8383	0,0376	2.2354
		FP-(L)APW+lo	0.8359	0.0385	2,0704
	Autres calculs		--	--	--
LaMnO_3	Nos calculs	Pseudo-potentiels	1.0074	0,0006	2.3101
		FP-(L)APW+lo	0.6574	0.2140	1,8198
	Autres calculs		--	--	--
KNbO_3	Nos calculs	Pseudo-potentiels	0.6069	0,3056	1.5045
		FP-(L)APW+lo	0.5127	0.5554	1,6319
	Autres calculs		--	--	--
KUO_3	Nos calculs	Pseudo-potentiels	0.4649	0,7386	1.9131
		FP-(L)APW+lo	0.4148	0.9905	1.9453
	Autres calculs		--	--	--
NaCrO_3	Nos calculs	Pseudo-potentiels	0.8507	0,0314	1.3829
		FP-(L)APW+lo	0.7423	0.1069	1,7732
	Autres calculs		--	--	--

Le module de Young est une propriété mécanique d'une très grande importance car elle nous informe sur la relation entre la déformation d'un matériau solide et la contrainte appliquée dans l'intervalle de l'élasticité. Sa valeur n'est qu'une valeur moyenne de toutes les valeurs selon les trois directions de l'espace (E_{moyenne}) car réellement elle varie dans les trois directions de l'espace selon la nature et le comportement physique du matériau étudié. Selon J. F. Nye [40], la dépendance directionnelle du module de Young d'un matériau cubique est décrite en fonction des constantes de souplesses élastiques S_{ij} et les cosinus directeurs l_i par la relation suivante :

$$\frac{1}{E} = S_{11} - 2(S_{11} - S_{12} - \frac{1}{2}S_{44})(l_1^2 l_2^2 + l_2^2 l_3^2 + l_3^2 l_1^2) \quad (\text{IV.25})$$

L'étude de la surface de la dépendance directionnelle du module de Young permet d'étudier plusieurs comportements élastiques d'un matériau solide notamment son anisotropie ainsi que la détermination des directions pour lesquelles le module de Young atteint ses valeurs maximales et minimales. En se basant sur ses objectifs, un matériau parfait avec un module de Young isotrope doit avoir une valeur maximale de E égale à sa valeur minimal ($E_{\text{min}}=E_{\text{max}}=E$) selon les trois directions de l'espace et par conséquent, la surface de la

dépendance directionnelle du module de Young est une sphère de rayon E tandis que toute déformation de cette sphère ($E_{\min} \neq E_{\max}$) indique l'anisotropie du matériau et plus la sphère est déformée plus le matériau est anisotrope.

Les surfaces de la dépendance directionnelle du module de Young pour tous les matériaux étudiés sont représentées dans les figures 3 (a, b, c, d et e) d'où on constate qu'elles sont toutes déformées par rapport à la forme sphérique ce qui indique que tous les matériaux étudiés sont élastiquement anisotropes. D'autre part, les surfaces les plus déformées sont celles de KUO_3 et $KNbO_3$ ce qui indique que leurs anisotropies élastiques sont très larges tandis que celle du $LaFeO_3$ est la moins déformée ce qui confirme les résultats obtenus par le facteur d'anisotropie de Zener A et l'indice universel d'anisotropie élastique A^U . Ces remarques montrent une autre fois la précision de nos résultats.

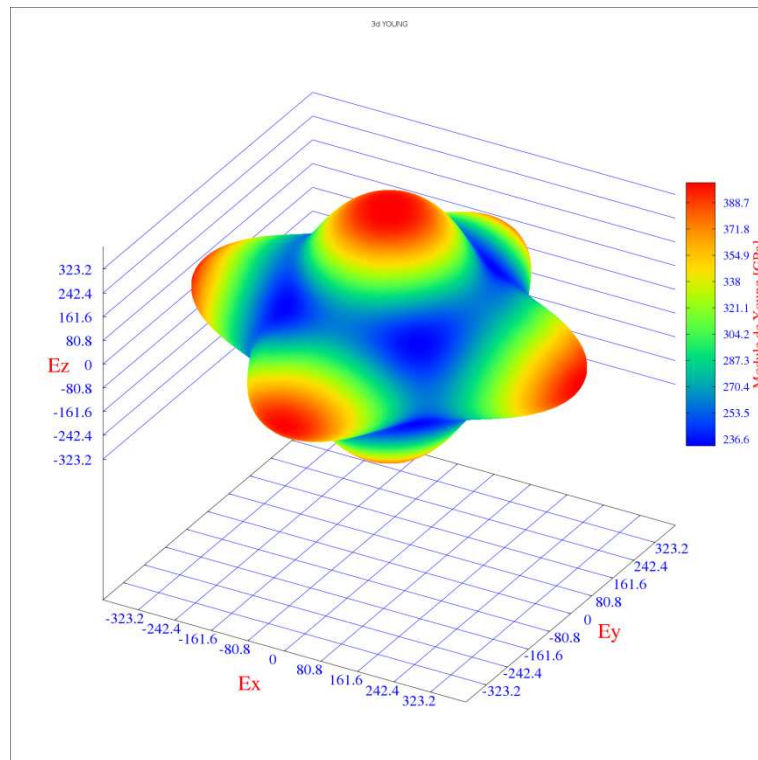


Fig3(a) : Représentation 3D de la surface de la dépendance directionnelle du module de young pour le composé $KNbO_3$.

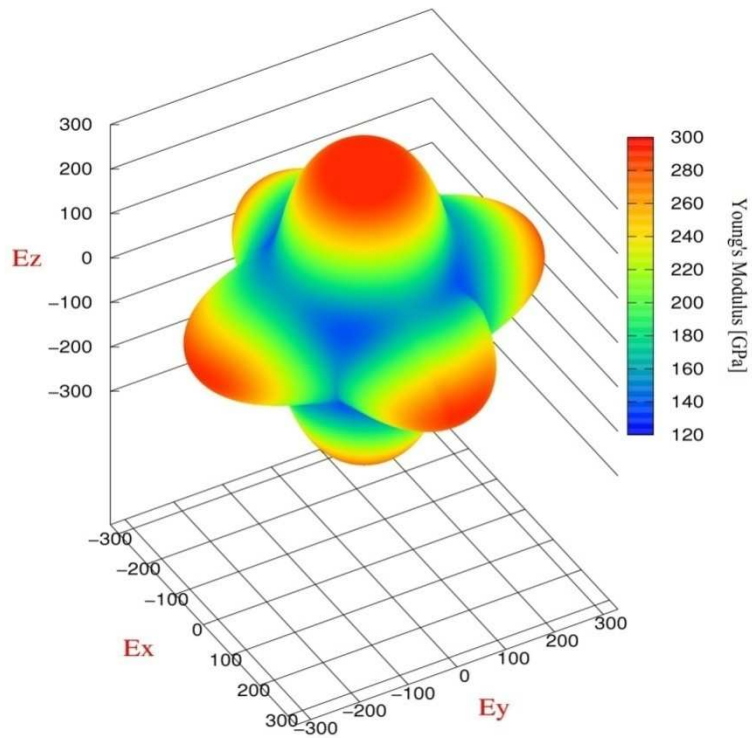


Fig3(b) :Représentation 3D de la surface de la dépendance directionnelle du module de young pour le composé KUO_3 .

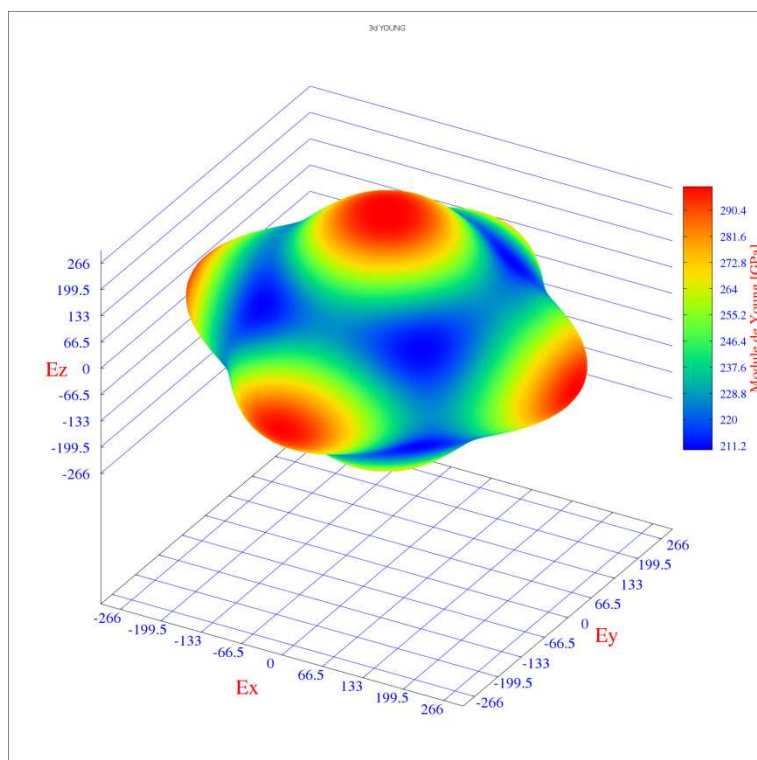


Fig3(c) :Représentation 3D de la surface de la dépendance directionnelle du module de young pour le composé $LaMnO_3$.

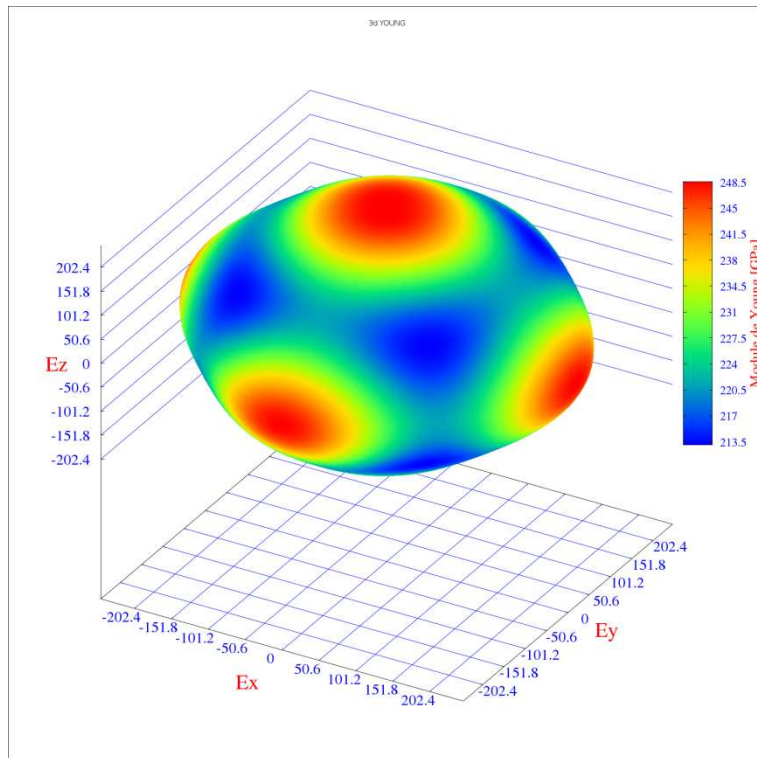


Fig3(d) :Représentation 3D de la surface de la dépendance directionnelle du module de young pour le composé LaFeO_3 .

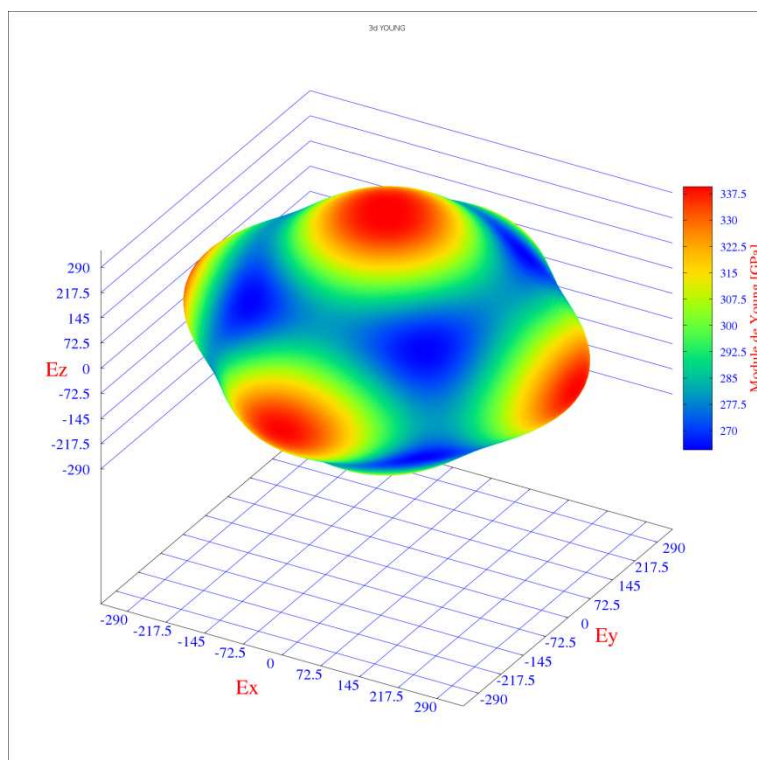


Fig3(e) :Représentation 3D de la surface de la dépendance directionnelle du module de young pour le composé NaCrO_3 .

Les valeurs maximales E_{\max} , minimales E_{\min} et moyennes E_{moyenne} et celle de $(E_{\min}+E_{\max})/2$ sont regroupées dans le **Tableau IV.6** d'où on note un large écart entre les valeurs maximales et celles minimales ce qui confirme l'anisotropie élastique de tous les composés étudiés. D'autre part, les valeurs moyennes sont proches des valeurs du module de Young obtenus par l'approximation de Reuss ce qui confirme la précision de ce modèle théorique. Finalement, les valeurs de $(E_{\min} + E_{\max})/2$ sont loin des valeurs moyennes ce qui indique que la variation du module de Young et par conséquent celle de l'anisotropie élastiques n'est pas symétrique.

Tableau IV.6 : Module de Young E (GPa) (Les valeurs maximale E_{\max} , minimales E_{\min} et moyenne E_{moyenne} et celle de $(E_{\min}+E_{\max})/2$ pour les composés KNbO_3 , KVO_3 , LaMnO_3 , LaFeO_3 et NaCrO_3).

Les composés		E_{moyenne}	E_{\max}	E_{\min}	$(E_{\min} + E_{\max})/2$
KNbO_3	Nos calculs	300.2099	401.4259	232.2020	316.8139
	Expérimental	--	--	--	--
	Autres calculs	--	--	--	--
KVO_3	Nos calculs	195.471	290.515	138.656	214.586
	Expérimental	--	--	--	--
	Autres calculs	--	--	--	--
LaMnO_3	Nos calculs	247.9547	298.2813	209.8121	254.0467
	Expérimental	--	--	--	--
	Autres calculs	--	--	--	--
LaFeO_3	Nos calculs	229.4685	248.5559	213.1006	230.8282
	Expérimental	--	--	--	--
	Autres calculs	--	--	--	--
NaCrO_3	Nos calculs	298.0067	339.4675	264.5182	301.9928
	Expérimental	--	--	--	--
	Autres calculs	--	--	--	--

IV.5- Propriétés électroniques et magnétiques :

Dans cette partie de notre travail, nous allons étudier en détails les propriétés électroniques et magnétiques des composés choisis. Ces propriétés sont très importantes car l'industrie et la technologie actuelles sont fortement basées sur elles. Pour classifier les comportements électroniques et magnétiques d'un composé il suffit de calculer sa structure de bandes qui nous permet de voir s'il est isolant, métallique, semi-conducteur, semi-métal ou

bien un demi-métal et ceci par l'analyse de la présence/absence d'un chevauchement de bandes entre le haut de la bande de valence et le bas de la bande de conduction et l'analyse de la position du niveau de Fermi par rapport à ces dernières. Cette analyse pour les deux spin (Up et Dn) nous permet aussi de confirmer ou bien de prédire son comportement magnétique (non-magnétique NM, ferromagnétique FM, ou bien antiferromagnétique AFM).

Il faut noter que les fonctionnelles semi-locales basées sur LDA/GGA sous-estiment largement la valeur de l'énergie de gap. Comme il faut noter aussi que la plupart des pérovskites étudiées présentent un fort caractère magnétique, de ce fait, il est important de noter que ces mêmes fonctionnelles semi-locales ne traitent pas avec précision le comportement électroniques des matériaux qui possèdent des couches 'd' où 'f' qui sont partiellement remplies [41,42], ce qui impliquerait des résultats erronés. La correction d'Hubbard apportée à ces fonctionnelles est l'une des méthodes les plus utilisées afin de palier au problème de la forte corrélation qui n'est pas prise en considération par la fonctionnelle GGA adoptée dans ce travail [43]. Pour l'estimation de cette correction qui est basée sur la valeur du terme effectif d'interaction de coulomb « Ueff », on a utilisé dans ce travail deux approches différentes, l'approche cLDA [44] qui est basée sur la méthode FP-(L)APW+lo et l'approche de la réponse linéaire [45] qui est basée sur la méthode des pseudo-potentiels.

Pour l'approche cLDA, la méthode d'estimation est basée sur la construction d'une super-cellule et la considération de l'atome qui contient des électrons fortement corrélés comme impureté en changeant respectivement l'occupation électronique de leur orbital (*d* ou *f*) par un ajout et une suppression d'un électron. Le terme effectif d'interaction de coulomb « Ueff » peut-être donc obtenu par la relation suivante [46] :

$$U_{\text{eff}} = \varepsilon_{(d,f)\uparrow} \left(+\frac{1}{2}e \right) - \varepsilon_{(d,f)\uparrow} \left(-\frac{1}{2}e \right) - \varepsilon_F \left(+\frac{1}{2}e \right) + \varepsilon_F \left(-\frac{1}{2}e \right) \quad (\text{IV.26})$$

D'où ; ε_F et $\varepsilon_{(d,f)\uparrow}$ étant respectivement l'énergie de Fermi et la valeur propre de l'état (*d* ou *f*) qui contient les électrons fortement corrélés de l'atome magnétique.

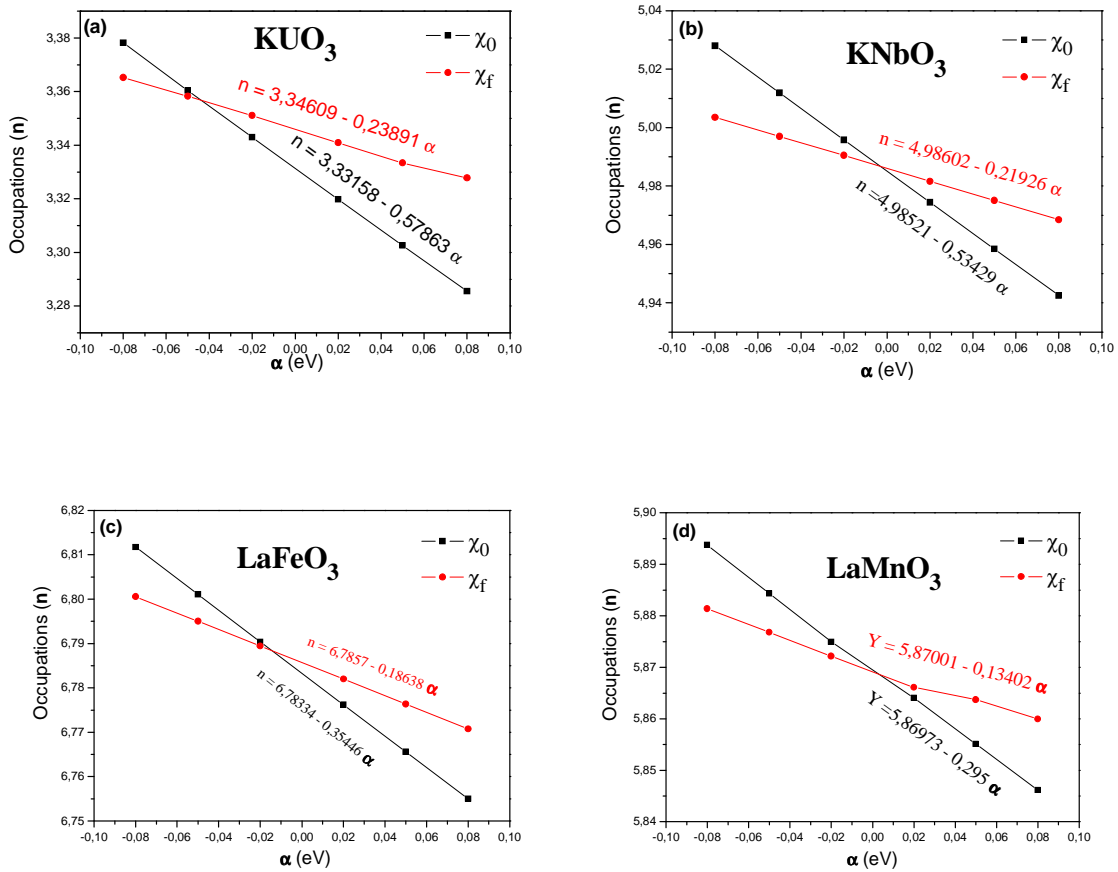
Pour l'estimation du terme effectif d'interaction de coulomb (terme d'Hubbard) par la l'approche de la réponse linéaire, la méthode est aussi basée sur l'application d'une variation sur l'occupation électronique de l'orbital des électrons fortement corrélés. Selon cette méthode, le terme effectif d'interaction de coulomb est donné par l'expression suivante :

$$U = (\chi_0^{-1} - \chi^{-1}) \tag{IV.27}$$

Avec χ et χ_0 étant respectivement les pentes des variations linéaires de l'occupation électronique « n » de départ et celle finale en fonction du terme de la perturbation appliquée sur le potentiel de Kohn-Sham « α ». leurs expressions sont données par [66]:

$$\chi = \frac{\partial n}{\partial \alpha}$$

Figures 3 (a, b, c, d et e) : Variations linéaires de l'occupation électronique « n » en fonction de « α » avec leurs ajustements linéaires.



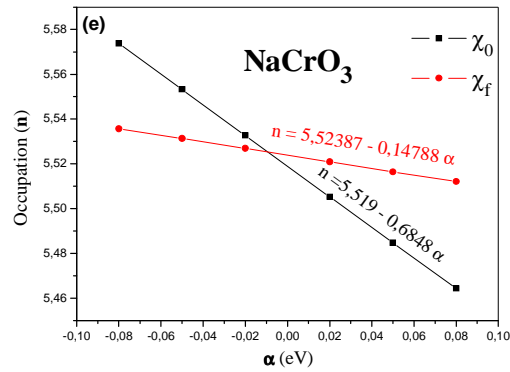


Fig4 : Variations linéaires de l'occupation électronique « n » en fonction de « α » pour les composés KVO_3 , KNbO_3 , LaFeO_3 , LaMnO_3 et NaCrO_3

Les valeurs du terme effectif d'interaction de coulomb (terme d'Hubbard) obtenues par les deux approches (cLDA et la réponse linéaire) sont montrées dans le **tableau IV.7**. On note que pour les atomes de Mn (du LaMnO_3) et Fe (du LaFeO_3), les valeurs obtenues par les deux méthodes sont similaires et montrent la précision de notre calcul. D'autre part, on note que pour les autres atomes magnétiques (U, Nb et Cr) des autres pérovskites, les valeurs obtenues par les deux méthodes sont largement/légèrement écartées. Cette différence peut être justifiée par plusieurs raisons, notamment, le choix des pseudo-potentiels et la différence radicale entre les deux méthodes (FP-LAPW et PPsPW) sur lesquelles les deux approches se basent, ce qui, par conséquent, influe sur le taux du transfert de charge et l'estimation des différentes énergies.

Tableau IV.7 : Valeurs du terme effectif d'interaction de coulomb (terme d'Hubbard).

Les composés	U_{eff} (eV)	
	FP-(L)APW+lo	PWscf
KVO_3	0.4849	2.6930 2.6 ^b
KNbO_3	1.09429	2.1076
LaFeO_3	3.55652	3.5659
LaMnO_3	5.24772	4.2193 3.618 ^a
NaCrO_3	2.34067	4.5091

^aRef[9], ^bRef[65]

Malgré l'ajout de cette correction, seules les énergies des orbitales qui possèdent des électrons fortement corrélés seront affectés, de ce fait, le problème de la sous-estimation de l'énergie de gap n'est pas encore corrigé. Ainsi, pour remédier à ce problème, plusieurs modèles théoriques ont été proposés. Dans ce travail, on a utilisé le potentiel d'échange modifié de Becke-Jonson "mBJ" [47] en utilisant le nouveau paramétrage dédié aux

matériaux pérovskites proposés par Radi A. Jishi et al. [48] qui est implémenté très récemment dans le code WIEN2k. L'avantage de cette méthode est qu'elle est basée sur les fonctionnelles semi-locales GGA/LDA ce qui permet de donner des résultats de la même précision que GW dans un temps relativement très court [49-51].

Dans ce travail, les structures de bandes ont été obtenues en tenant compte de la forte corrélation des électrons des atomes magnétiques et en utilisant le potentiel d'échange mBJ {mBJ (GGA+U)}. Dans les **figures 5 (a, b, c, d et e)**, on représente les structures de bandes obtenues par {mBJ(GGA+U)}, pour les différents matériaux étudiés par comparaison avec celles obtenues par GGA. On remarque que pour KVO_3 et KNbO_3 , la tenue en compte de la forte corrélation (GGA+U) et l'adoption du potentiel d'échange mBJ montrent un élargissement de la valeur de l'énergie de gap avec un léger changement de la topologie (caractérisée par un déplacement du bas de la bande de conduction et le haut de la bande de valence) en comparaison avec les résultats obtenus par GGA. Pour LaMnO_3 , LaFeO_3 et NaCrO_3 , on note un changement radical des résultats, de la nature électronique de ces composés, qui sont obtenus par {mBJ (GGA+U)} en comparaison avec ceux obtenus par GGA, d'où on remarque que {mBJ (GGA+U)} a montré que LaMnO_3 et NaCrO_3 sont des demi-métaux, tandis que LaFeO_3 est un semi-conducteur. Ces résultats sont en contradiction avec ceux obtenus par GGA, ce qui montre que tous ces trois composés sont des métaux. Les résultats obtenus par {mBJ (GGA+U)} sont en parfait accord avec certains résultats expérimentaux, ce qui montre l'importance des deux corrections (correction d'Hubbard et l'adoption du potentiel d'échange mBJ) pour cette étude et confirme ce qu'on a mentionné auparavant sur l'insuffisance de l'utilisation de la GGA sans aucune correction pour l'étude électronique des matériaux à base d'éléments qui contiennent des électrons fortement corrélés.

D'après les structures de bandes obtenues par {mBJ(GGA+U)}, on peut constater que pour KVO_3 et KNbO_3 , les bandes des deux spins sont identiques à cause de leurs comportements antiferromagnétique et non-magnétique respectivement tandis que pour les autres pérovskites (LaMnO_3 , LaFeO_3 et NaCrO_3), les bandes des deux spins sont différentes à cause de leurs caractères ferromagnétiques. Ces résultats confirment ce qu'on a mentionné auparavant dans la partie structurale en ce qui concerne leurs phases les plus stables. D'autre part, pour les composés KNbO_3 et LaFeO_3 , le niveau de Fermi se situe en haut de la bande de valence tandis que pour KVO_3 il le croise légèrement avec l'absence d'un chevauchement de

bandes entre le haut de la bande de valence et le bas de la bande de conduction. Ceci indique que ces trois matériaux ont un comportement semi-conducteur/isolant avec un très faible caractère métallique pour le KVO_3 . Le haut de la bande de valence se trouve au point de haute symétrie **M** pour KNbO_3 et à ce même point de symétrie mais avec des bandes de **spin-Up** pour LaFeO_3 tandis que pour KVO_3 , les hauts de la bande de valence aux deux points de haute symétrie **X** et **G** ont la même énergie. Le bas de la bande de conduction se trouve au point de haute symétrie **X** des bandes de **spin-Dn** pour LaFeO_3 et au point de haute symétrie **G** pour KNbO_3 et KVO_3 . Ces résultats montrent que LaFeO_3 et KNbO_3 ont un gap d'énergie de nature indirecte tandis que le gap d'énergie de KVO_3 est de nature directe.

Tous les résultats des valeurs de l'énergie de gap des différents composés étudiés par les différentes méthodes (FP-(L)APW+lo et pseudo-potentiels) et les différents fonctionnelles et potentiels (GGA-PBE, mBJ) sont montrés dans le **tableau IV.8** d'où on note que pour GGA et GGA+U, les résultats obtenus par la méthode FP-(L)APW+lo et par la méthode pseudo-potentiels sont similaires.

Tableau IV.8 : Energies de gap des composés (K, La et Na)XO₃.

Composés	Méthode	Energie de gap		Nature de gap	Type électronique
		FP-(L)APW+lo	Pseudo-potentiel		
K ₂ O ₃	GGA	0.5077	0.38	X ^V -Γ ^C	Semi-conducteur
		0.5082	0.38	Γ ^V -Γ ^C	
	GGA+U	0.8599	2.25	X ^V -Γ ^C	Semi-conducteur
		0.8604	2.50	Γ ^V -Γ ^C	
	mBJ (GGA+U)	3.1675	--	X ^V -Γ ^C	Semi-conducteur
3.1675		--	Γ ^V -Γ ^C		
KNbO ₃	GGA	1.58 (1.48) ^b (1.53) ^c	1.22	R ^V -Γ ^C	Semi-conducteur
		2.21 (1.97) ^b (2.13) ^c	2.24	Γ ^V -Γ ^C	
	GGA+U	1.64	1.63	R ^V -Γ ^C	Semi-conducteur
		2.32 (3.30) ^f	2.27	Γ ^V -Γ ^C	
	mBJ (GGA+U)	3.37	--	R ^V -Γ ^C	Semi-conducteur
		3.51	--	Γ ^V -Γ ^C	
Expérimentales	3.14 ^a , 3.13 ^d , 3.22 ^e , 3.25 ^g				
LaFeO ₃	GGA	--	--	--	Métal
		--	--	--	
	GGA+U	2.01	2.2	Γ ^V -Γ ^C	Demi-métal (Dn)
		--	--	--	
	mBJ (GGA+U)	2.7	--	R ^V -X ^C	Semi-conducteur
2.82		--	M ^V -M ^C		
Expérimentales	2.15 ^k , 1.57 ^h				
LaMnO ₃	GGA	--	--	R ^V -Γ ^C	Métal
		--	--	Γ ^V -Γ ^C	
	GGA+U	3.45	3.13	R ^V -Γ ^C	Demi-métal (Dn)
		3.57	3.36	Γ ^V -Γ ^C	
	mBJ (GGA+U)	0.21 (0.32) ^j	--	Γ ^V -Γ ^C	Demi-métal (Dn)
--		--	--		
NaCrO ₃	GGA	--	--	--	Métal ^m
		--	--	--	
	GGA+U	--	--	R ^V -Γ ^C	Métal
		--	--	Γ ^V -Γ ^C	
	mBJ (GGA+U)	1.63	--	X ^V -X ^C	Demi-métal (Dn)
--		--	--		

^aRef[52], ^bRef[14], ^cRef[53], ^dRef[54], ^eRef[55], ^fRef[56], ^gRef[57], ^hRef[58], ⁱRef[59], ^jRef[60], ^kRef[61], ^lRef[8], ^mRef[27]

On note aussi que pour K₂O₃ et KNbO₃, les résultats obtenus par GGA, GGA+U et mBJ ont montré qu'ils sont des semi-conducteurs. Les valeurs obtenues par GGA et GGA+U sont largement sous-estimées par rapport à celles obtenues par mBJ, ce qui confirme ce qu'on a mentionné auparavant que l'ajout de la correction d'Hubbard corrige la forte corrélation mais ne corrige pas la sous-estimation de l'énergie de gap par les fonctionnelles semi-locales. Pour KNbO₃, les résultats obtenus par mBJ sont les plus proches des valeurs expérimentales trouvées, ce qui confirme la précision de cette méthode, et d'autre part, les résultats trouvés par mBJ pour K₂O₃ ont montré qu'il est un semi-conducteur de gap direct et KNbO₃ est un semi-conducteur à gap indirect.

Pour LaFeO_3 , les résultats obtenus par GGA ont montré un caractère métallique, les résultats obtenus par GGA+U ont montré qu'il est demi-métal tandis que ceux obtenus par mBJ ont montré qu'il est semi-conducteur à gap indirect. Vu la précision du potentiel mBJ, nous pensons que les résultats obtenus par ce dernier sont les plus précis.

Pour LaMnO_3 et NaCrO_3 , les résultats obtenus par mBJ, sont contradictoires par rapport à ceux obtenus par GGA et GGA+U mais vu la précision de ce potentiel d'échange on note que ces deux composés sont des demi-métaux.

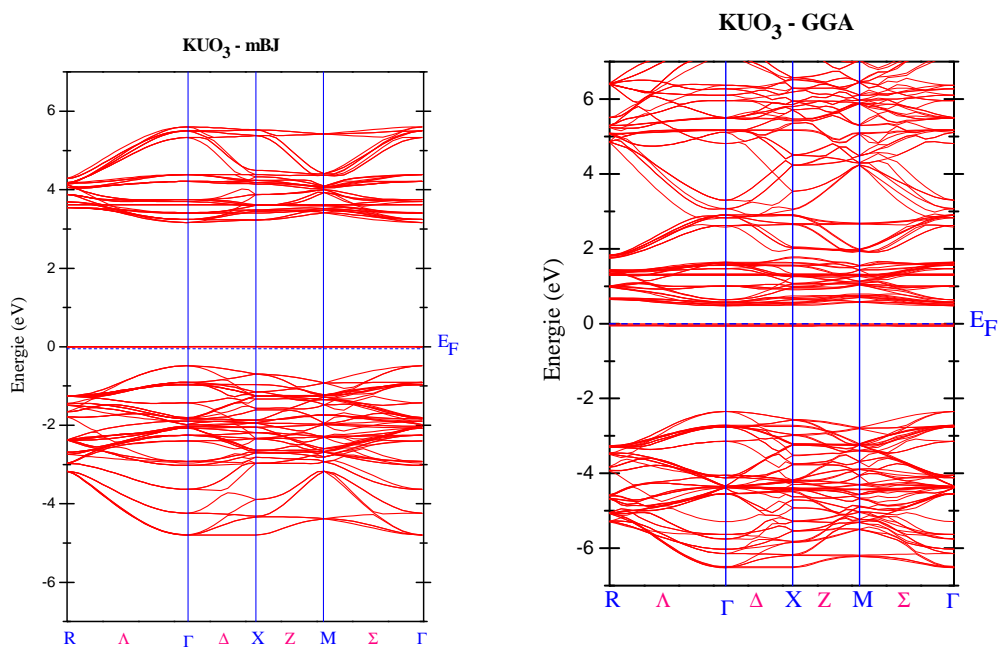


Fig 5 (a) : Structure de bandes d'énergie du composé K_2O_3 .

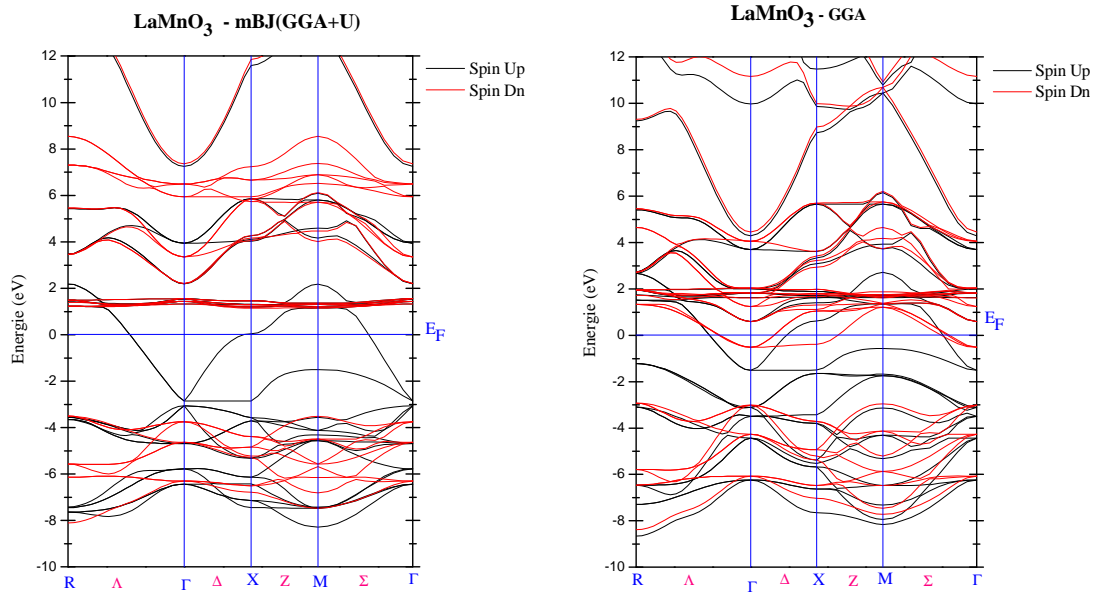


Fig 5 (b) : Structure de bandes d'énergie du composé LaMnO_3 .

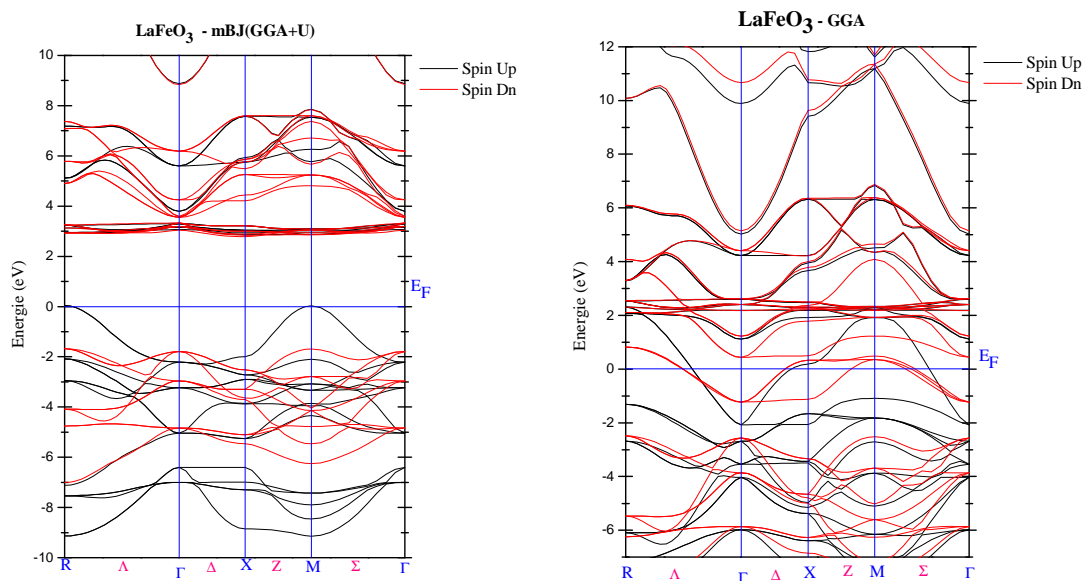


Fig 5 (c) : Structure de bandes d'énergie du composé LaFeO_3 .

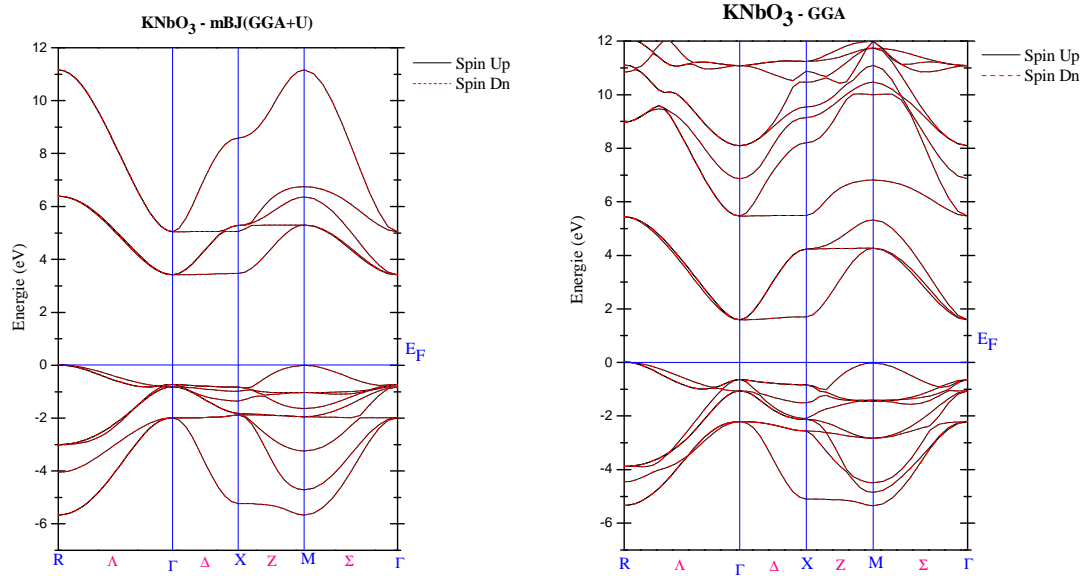


Fig 5 (d) : Structure de bandes d'énergie du composé KNbO_3 .

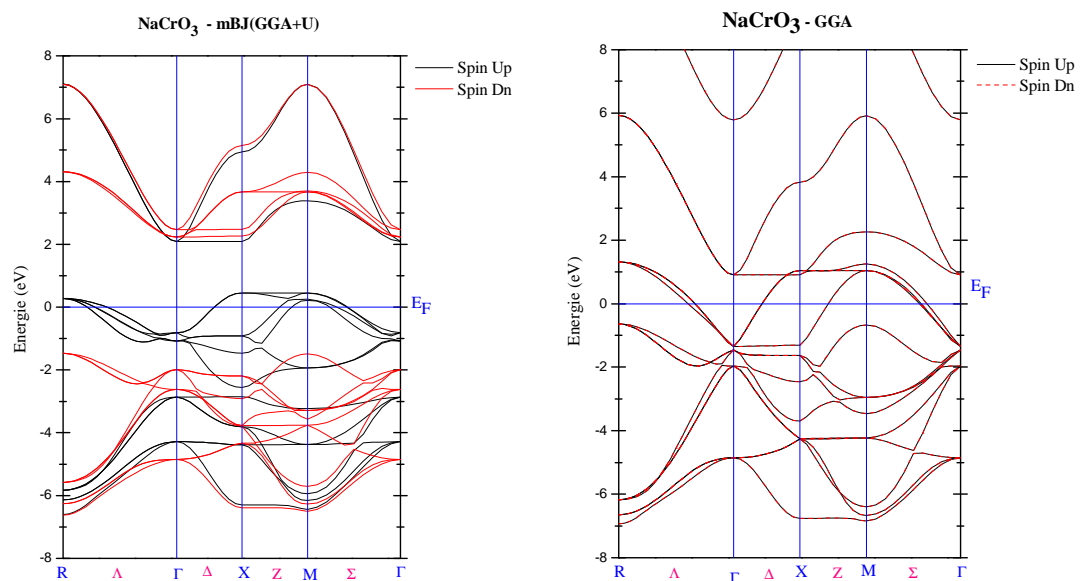


Fig 5 (e) : Structure de bandes d'énergie du composé NaCrO_3 .

Toutes les pérovskites étudiées ont un caractère magnétique. Le **tableau IV.9** contient les valeurs des moments magnétiques totaux et les valeurs partielles des atomes magnétiques d'où on note que pour LaMnO_3 et LaFeO_3 , les valeurs des moments totaux qui sont obtenus par GGA+U et mBJ sont les plus proches des valeurs expérimentales trouvées, et leurs larges valeurs montrent leur fort caractère ferromagnétique. On note l'absence des résultats de

comparaison pour le reste des pérovskites étudiées. Pour NaCrO_3 , le moment magnétique total obtenu par GGA+U et mBJ est proches de $1 \mu_B$ en indiquant son faible comportement ferromagnétique relativement à ceux de LaMnO_3 et LaFeO_3 . Le moment magnétique total de KVO_3 est nul à cause de son comportement antiferromagnétique et celui de KNbO_3 est aussi nul à cause de son comportement non-magnétique. On note que pour tous les composés étudiés, à part KNbO_3 , le moment magnétique total est principalement dû à la contribution de l'atome magnétique pour chaque pérovskite.

Tableau IV.9 : Les valeurs calculées des moments magnétiques totaux pour les composés KVO_3 , KNbO_3 , LaMnO_3 , LaFeO_3 et NaCrO_3 .

Matériaux		KVO_3	KNbO_3	LaMnO_3	LaFeO_3	NaCrO_3	
moment magnétique total (μ_B)	Nos calculs	GGA	0.0018	0.0000	3.45295	2.80215	0.0000
		GGA+U	0.0000	0.00001	4.00000	4.50591	0.88224
		mBJ (GGA+U)	0.0000	0.0000	4.00000	5.00061	1.00000
	Expérimental	--	--	3.9 ^b	4.6 ^b	--	
	Théorique	--	--	3.5 ^c 2.632 ^d	2.9 ^c 4.38 ^a	--	

^aRef[58], ^bRef[59], ^cRef[60], ^dRef[8]

Pour donner plus de détails à cette étude, nous avons tracé les courbes de la densité d'états partielle pour tous les composés étudiés qui sont représentées dans les **figures 6 (a, b, c, d et e)** et qui sont obtenues par mBJ{GGA+U}. Pour KVO_3 , on note que pour les atomes de potassium et d'oxygène, il y a une symétrie entre les pics des deux spins (Up and Dn) car ils sont non-magnétiques. Pour un atome d'uranium donné, on remarque une grande différence entre les courbes de la densité d'états pour les deux spins à cause du fort caractère magnétique de ces atomes. D'autre part, chaque pic d'un atome d'uranium donné dans la partie **spin-up** possède son pic symétrique dans la partie **spin-dn** d'un autre atome d'uranium mais de spin opposé. Il en résulte une symétrie de la densité d'états totale à cause du comportement antiferromagnétique de KVO_3 . Le haut de la bande de valence et le bas de la bande de conduction sont dominés principalement par les états f-Uranium avec une très faible contribution des états p-oxygène, p-uranium et d-uranium. Pour KNbO_3 , on remarque une symétrie entre les pics de **spin-Up** de tous les états avec leurs pics de **spin-Dn** ce qui confirme le comportement non-magnétique de cette pérovskite. Le bas de la bande de valence est dominé principalement par les états p-O avec les états d-Nb tandis que le bas de conduction est dû principalement aux états d-Nb. Pour NaCrO_3 , on remarque que le niveau de Fermi passe par le milieu du haut de la bande de valence des états de **spin-Up** et en dessus de ceux de **spin-Dn** ce qui confirme son comportement demi-métallique. La différence entre les pics

de **spin-Up** et ceux de **spin-Dn** confirme le comportement ferromagnétique de ce composé. Le haut de valence est dominé par les états p-O et d-Cr. Pour LaFeO_3 et LaMnO_3 , on note aussi la différence entre les pics des deux spins, ce qui confirme leur comportement ferromagnétique. Pour ces deux pérovskites, le bas de la bande de valence est dominé par les états p-O, d-Fe, Mn et le bas de la bande de conduction est principalement dû aux états f-La.

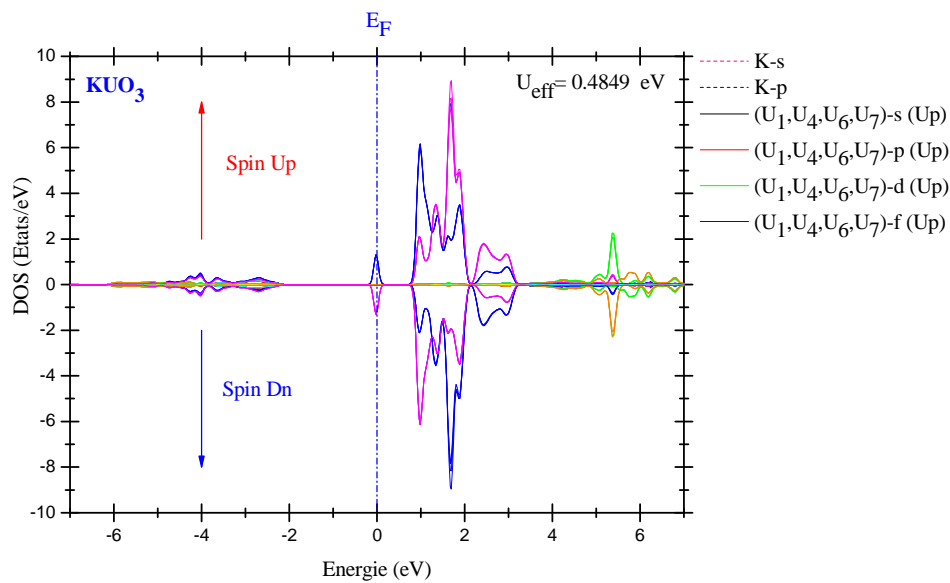


Fig 6 (a) : Densité d'états totale et partielle du composé KUO_3 .

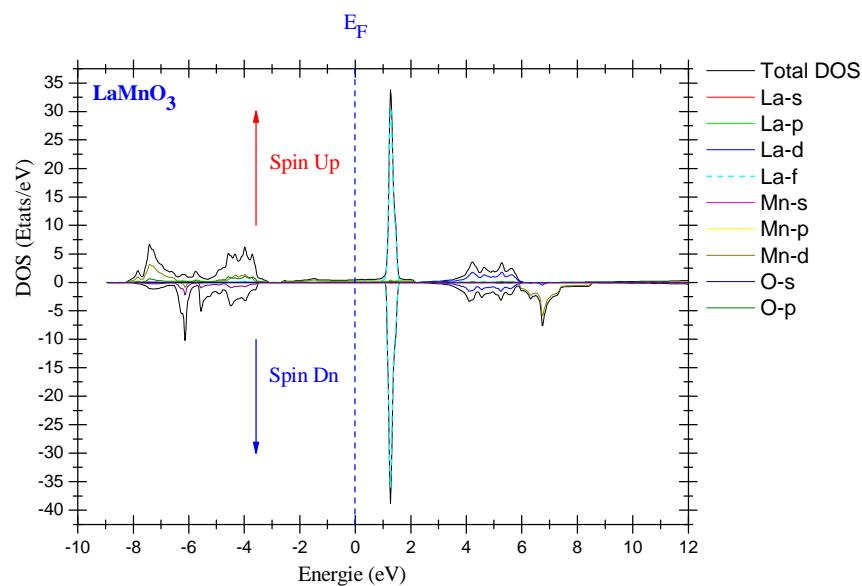


Fig 6 (b) : Densité d'états totale et partielle du composé LaMnO_3 .

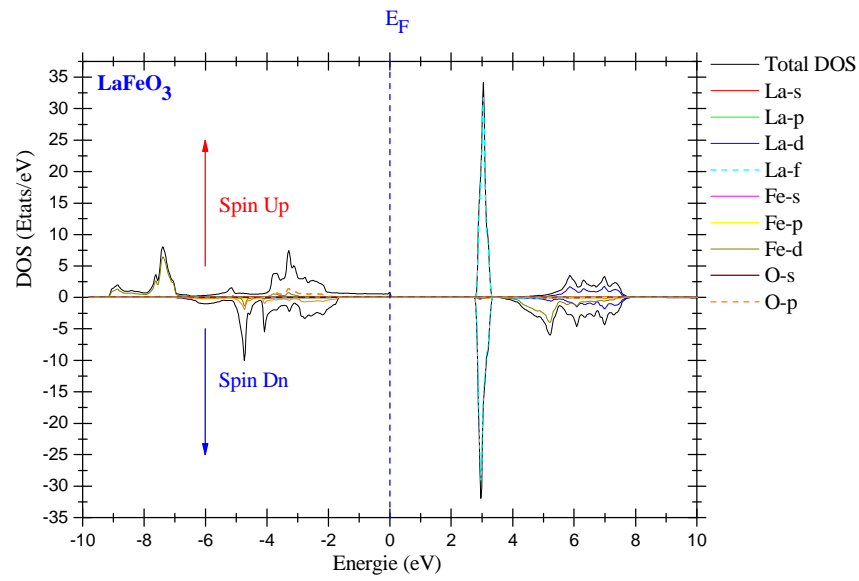


Fig 6 (c) : Densité d'états totale et partielle du composé LaFeO₃.

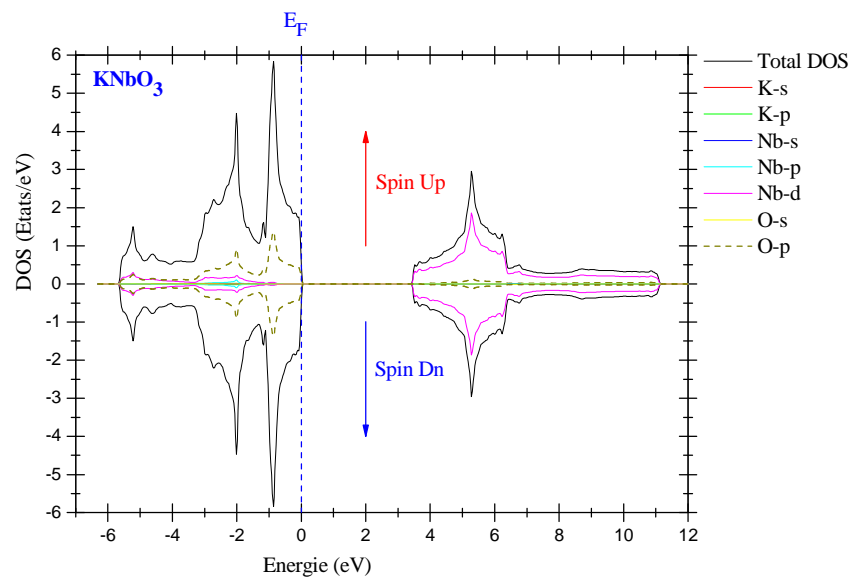


Fig 6 (d) : Densité d'états totale et partielle du composé KNbO₃.

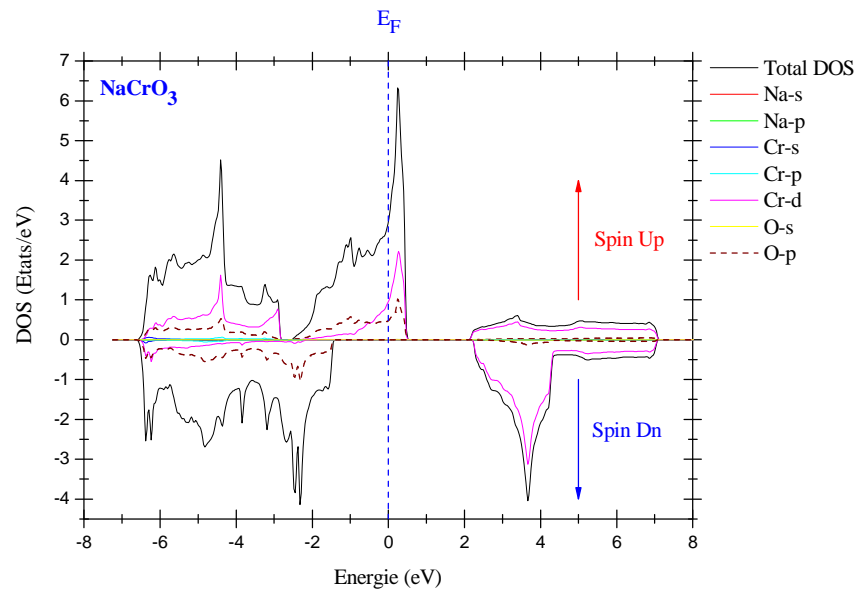


Fig 6 (e) : Densité d'états totale et partielle du composé NaCrO_3 .

IV.6- Propriétés thermodynamiques :

Dans ce travail, l'étude de l'effet de la pression et de la température a été déjà étudiée, car ces propriétés sont liées aux changements des modes de vibrations du réseau par l'absorption de l'énergie sous forme de température ou bien sa perte sous forme de pression. De ce fait, nous avons étudié ces effets sur la maille élémentaire, le module de compressibilité et la capacité calorifique des composés étudiés. Toutes ces propriétés peuvent être déterminées thermodynamiquement par le modèle quasi harmonique implémenté dans le code Gibbs [62,63] qui est basé sur la détermination de l'énergie minimale de l'énergie Gibbs (hors-équilibre) qui représente l'état d'équilibre thermodynamique d'un matériau solide. Son expression est donnée par :

$$G^*(V, P, T) = E(V) + PV + A_{\text{vib}}[\theta(V), T] \quad (\text{IV.28})$$

Dans cette équation, $E(V)$, V , P et A_{vib} étant respectivement l'énergie totale de la maille élémentaire des différentes pérovskites étudiées, son volume, la pression hydrostatique appliquée, un terme lié aux modes de vibrations du réseau. Afin de déterminer les différents comportements thermodynamiques envisagés dans ce travail, on doit tout d'abord définir le minimum de la fonction de Gibbs non équilibrée en utilisant l'expression suivante [64] :

$$\left[\frac{\partial G^*(V,P,T)}{\partial V} \right]_{P,T} = 0 \quad (\text{IV.29})$$

Une fois cette équation résolue, toutes les informations sur l'évolution du volume de la maille élémentaire, le module de compressibilité et la capacité calorifique peuvent être déterminées.

Dans ce travail, et pour que nos résultats soient physiquement logiques, l'étude thermodynamique a été effectuée sous un intervalle de pression inférieure ou égale à 10 GPa. Pour l'effet de la température sur le volume de la maille élémentaire et sur le module de compressibilité, l'étude a été réalisée pour une valeur maximale de température de 600 K et pour la capacité calorifique, la température a été augmentée jusqu'à la valeur de saturation (la limite de Dulong et Petit).

Les différentes variations du volume de la maille élémentaire en fonction de la température et de la pression des différentes pérovskites étudiées sont montrées dans les **Figures 7 (a, b, c, d et e)**. On peut constater que toutes ces variations ont le même comportement. Pour une pression donnée, le volume augmente avec un comportement quasi-linéaire, modérément entre 0 et 100 K et plus progressivement en dépassant la température de 100 K. C'est évident, car le volume augmente avec l'augmentation de l'absorption de l'énergie à cause de l'augmentation des modes de vibrations des atomes qui constituent le réseau. Pour une température donnée, le volume diminue avec l'augmentation de la pression hydrostatique à cause de la perte d'énergie thermique sous l'effet de la pression.

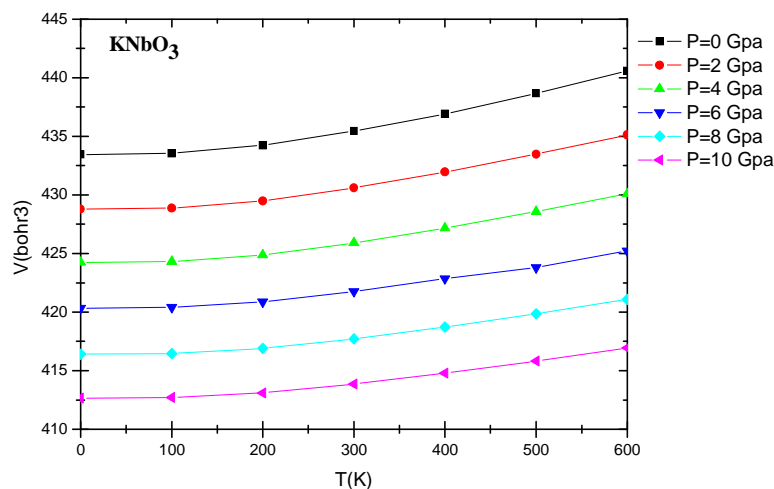


Fig 7 (a) : Variation du volume en fonction de la température pour différentes pressions de la pérovskite KNbO₃.

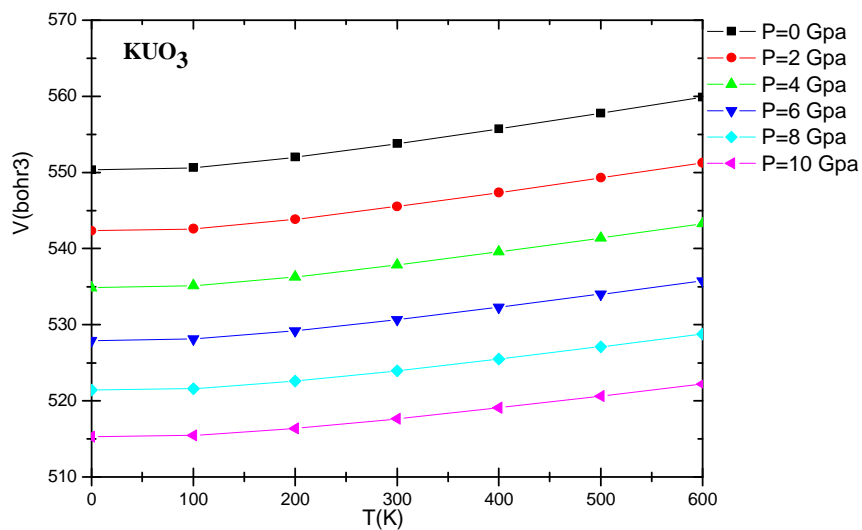


Fig 7 (b) : Variation du volume en fonction de la température pour différentes pressions de la pérovskite KUO₃.

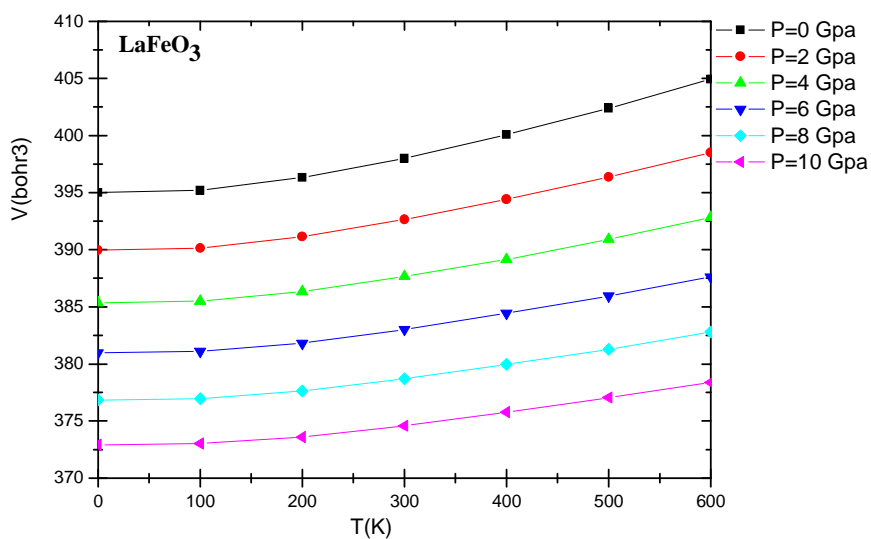


Fig 7 (c) : Variation du volume en fonction de la température pour différentes pressions de la pérovskite LaFeO₃.

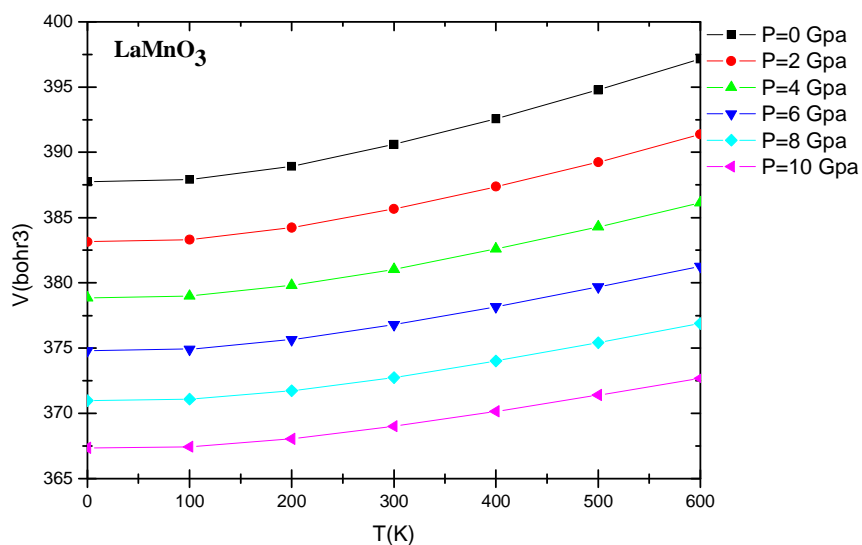


Fig 7 (d) : Variation du volume en fonction de la température pour différentes pressions de la pérovskite LaMnO_3 .

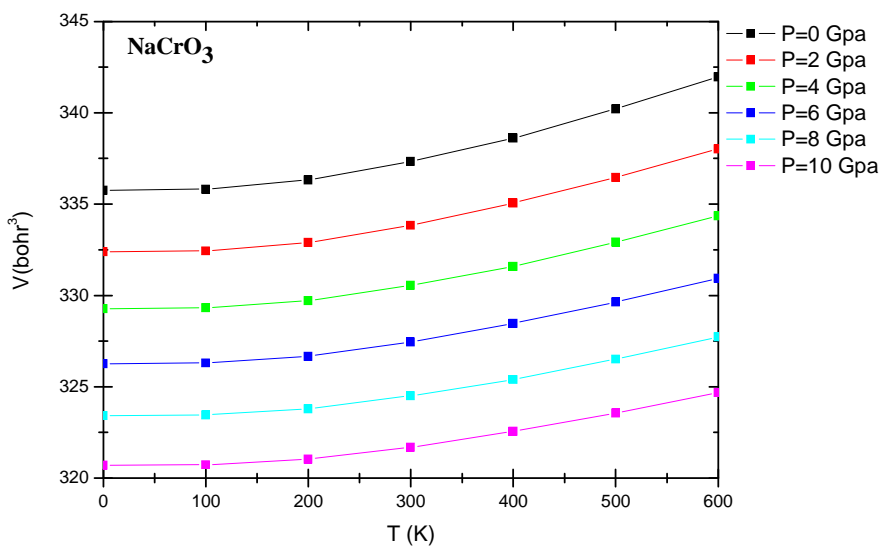


Fig 7 (e) : Variation du volume en fonction de la température pour différentes pressions de la pérovskite NaCrO_3 .

Le comportement du module de compressibilité des différentes pérovskites sous l'effet de la pression et de la température est montré dans les **Figures 8 (a, b, c, d et e)**. En comparant ces variations avec celles du volume, on peut constater qu'elles sont inversées mais avec le même comportement quasi-linéaire. Le module de compressibilité diminue avec l'augmentation de la température car l'augmentation des modes de vibrations diminue la rigidité des matériaux. Pour une température donnée, l'augmentation de la pression augmente la valeur du module de compressibilité car la pression a tendance d'augmenter la rigidité des matériaux par une perte d'une partie de leurs énergies de vibrations.

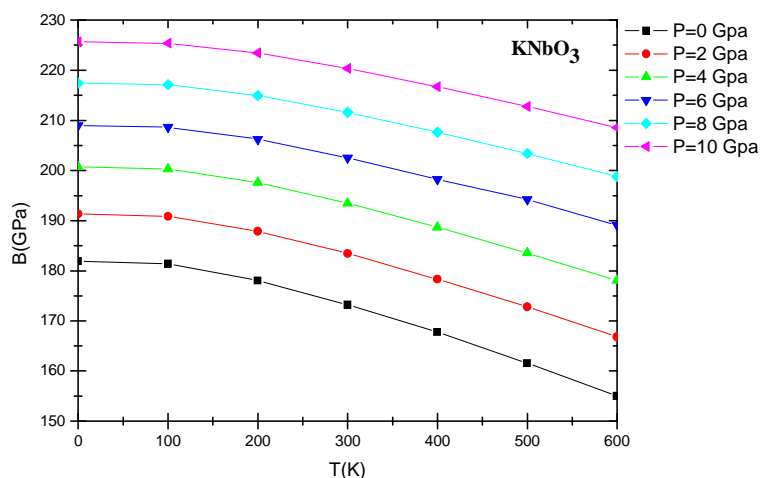


Fig 8 (a) : Variation du module de compressibilité en fonction de la température pour différentes pressions de la pérovskite KNbO₃.

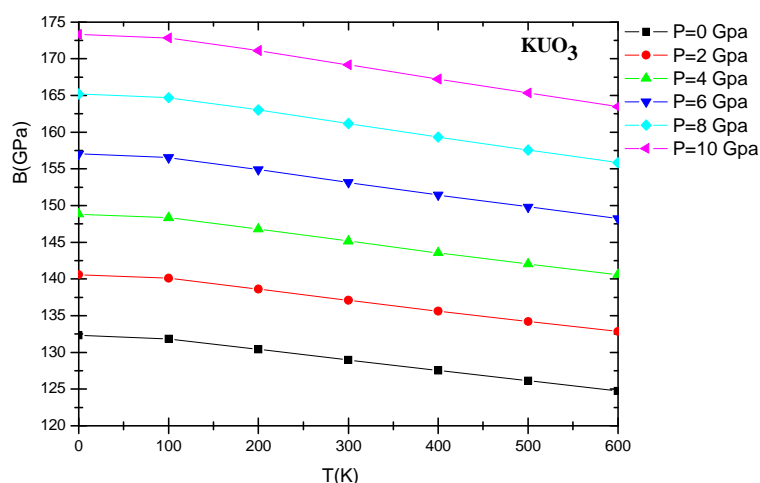


Fig 8 (b) : Variation du module de compressibilité en fonction de la température pour différentes pressions de la pérovskite KVO₃.

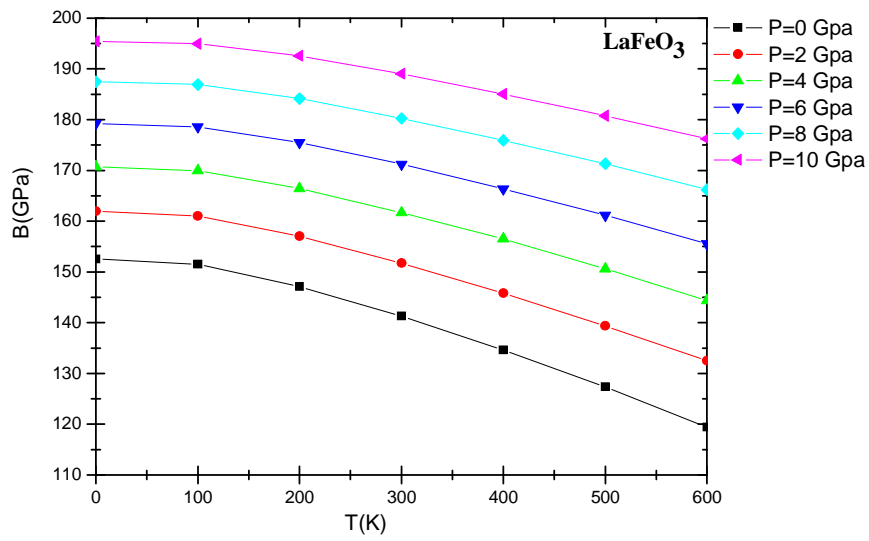


Fig 8 (c) : Variation du module de compressibilité en fonction de la température pour différentes pressions de la pérovskite LaFeO₃.

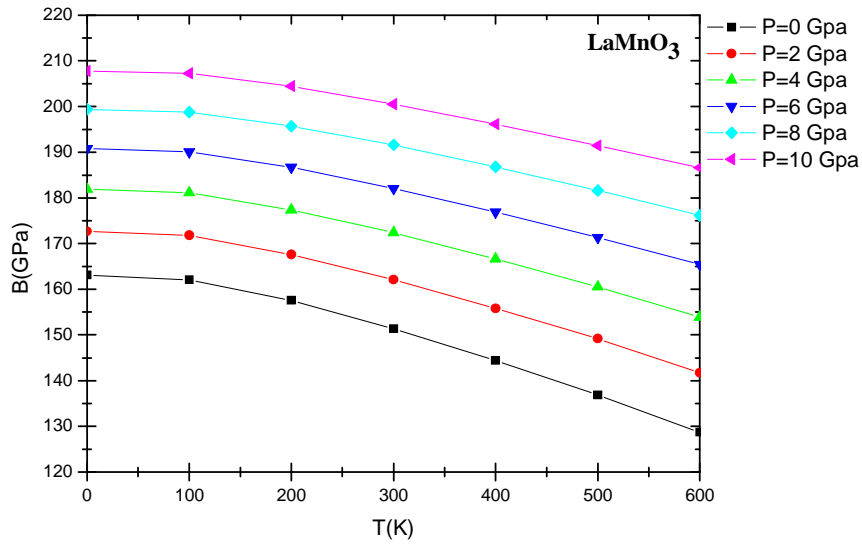


Fig 8 (d) : Variation du module de compressibilité en fonction de la température pour différentes pressions de la pérovskite LaMnO₃.

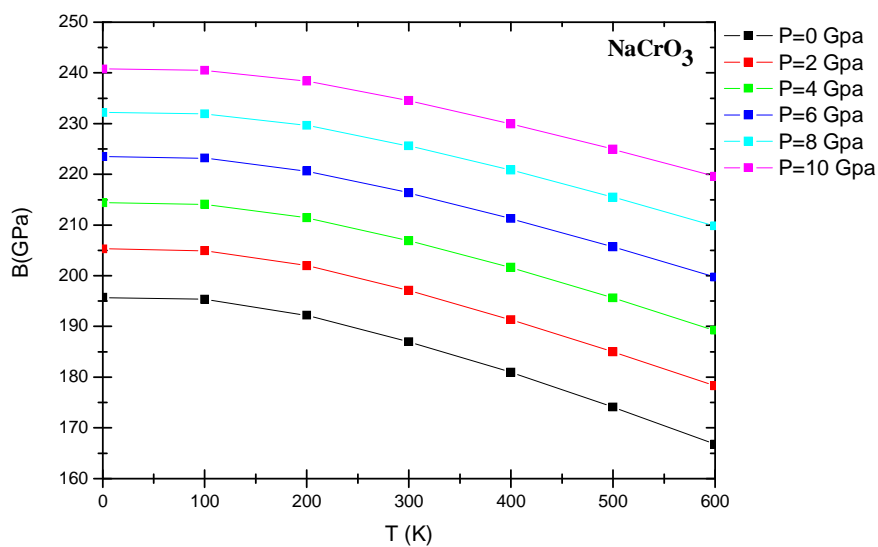


Fig 8 (e) : Variation du module de compressibilité en fonction de la température pour différentes pressions de la pérovskite NaCrO_3 .

L'étude de l'effet de la température et la pression sur la capacité calorifique à volume constant C_V a fait aussi l'objet de notre travail. Les différentes variations sont montrées dans les **figures 9 (a, b, c, d et e)**. On peut remarquer, qu'à basse température, les différentes variations ont un comportement presque-linéaire. A des températures plus élevées, ce comportement devient proportionnel à T^3 jusqu'à une valeur proche de celle de la température de Debye où il devient presque constant lorsque la capacité atteint sa valeur de saturation qui est proches de la valeur théorique ($C_V \approx 3Nk_B$). Cette grandeur physique, est moins sensible à la variation de la pression et ceci pour tous les composés étudiés.

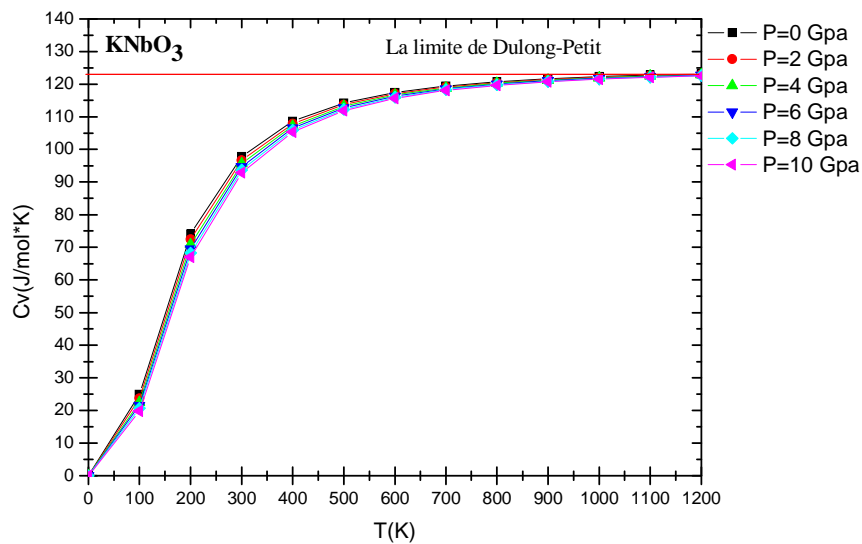


Fig9(a) : la variation de la capacité thermique C_V en fonction de la température pour différentes pressions de la pérovskite KNbO_3 .

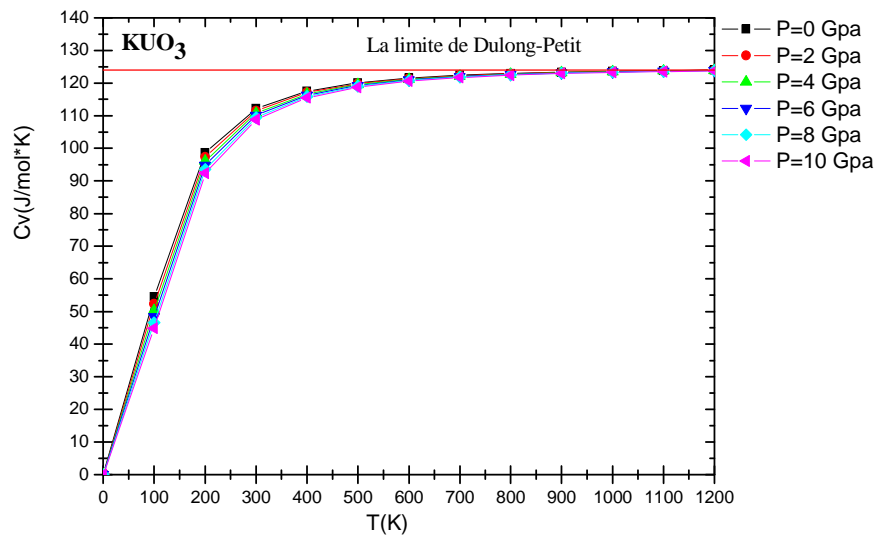


Fig9(b) :Variation de la capacité thermique C_v en fonction de la température pour différentes pressions de la pérovskite KVO_3 .

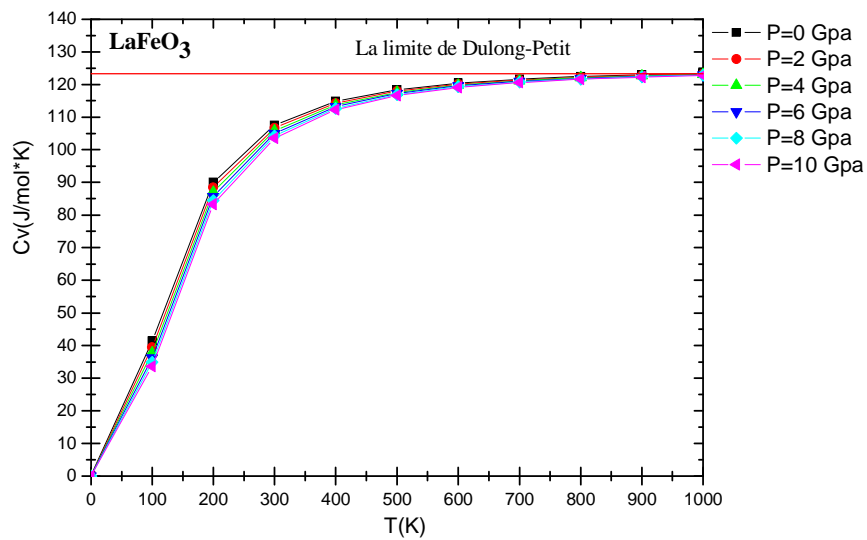


Fig9(c) :Variation de la capacité thermique C_v en fonction de la température pour différentes pressions de la pérovskite $LaFeO_3$.

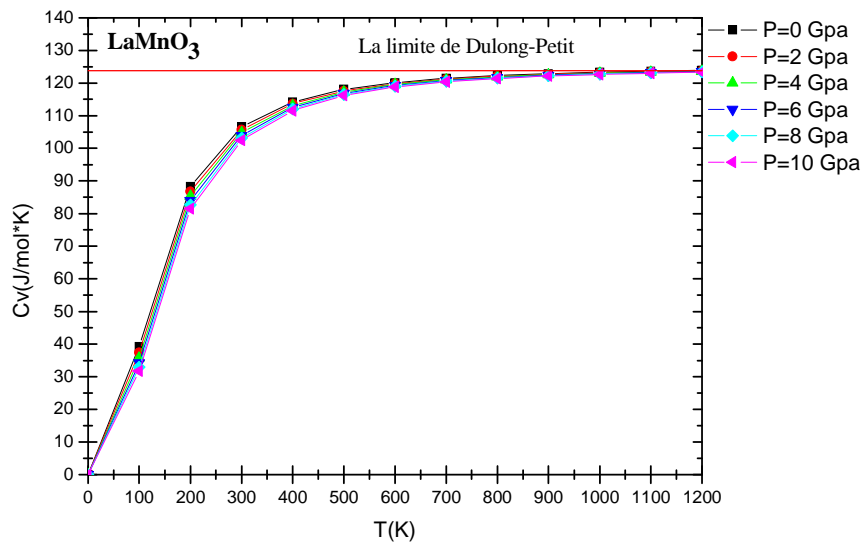


Fig9(d) :Variation de la capacité thermique C_v en fonction de la température pour différentes pressions de la pérovskite LaMnO_3 .

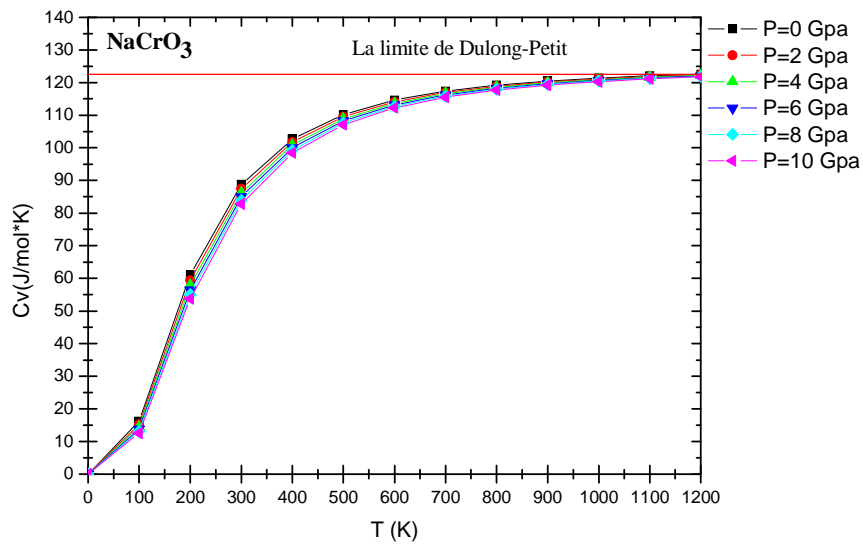


Fig9(e) :Variation de la capacité thermique C_v en fonction de la température pour différentes pressions de la pérovskite NaCrO_3 .

Références :

- [1] R.L. Moreira, A. Dias, *J. Phys. Chem. Solid.* 68 (2007) 1617–1622.
- [2] S. Azam, A.H. Reshak, *J. Organomet. Chem.* 766 (2014) 22–33.
- [3] F. D. Murnaghan, *Natl. Acad. Sci. U. S. A.* 30, (1994) 5390.
- [4] A.S. Verma, V.K. Jindal. Lattice constant of cubic perovskites. *Journal of Alloys and Compounds* 485 (2009) 514–518.
- [5] Rick Ubic. Revised Method for the Prediction of Lattice Constants in Cubic and Pseudocubic Perovskites. *J. Am. Ceram. Soc.* 90, 3326–3330 (2007).
- [6] A.S. Verma, A. Kumar. Bulk modulus of cubic perovskites. *Journal of Alloys and Compounds* 541 (2012) 210–214.
- [7] H Zenia, G A Gehring and W M Temmerman. Orbital ordering in cubic LaMnO_3 from first principles calculations. *New Journal of Physics* 7 (2005).
- [8] M. Dine El Hannani, D. Rached, M. Rabah, R. Khenata, N. Benayad, M. Hichour, A. Bouhemadou. First-principles investigations of structural, electronic and magnetic properties of cubic LaMnO_3 . *Materials Science in Semiconductor Processing* 11 (2008) 81–86.
- [9] A. Aezami, M. Abolhassani and M. Elahi, Effects of electron correlations application to Ti atoms on physical properties of $(\text{LaMnO}_3)_m/(\text{SrTiO}_3)_n$ superlattices, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials.* (2015).
- [10] by G. H. J O N K E R and J. H. VAN SANTEN. FERROMAGNETIC COMPOUNDS OF MANGANESE WITH PEROVSKITE STRUCTURE. *Physica XVI*, no3 (1950).
- [11] Takao Kotani and Hiori Kino. Re-examination of half-metallic ferromagnetism for doped LaMnO_3 in a quasiparticle self-consistent GW method. *J. Phys.: Condens. Matter* 21 (2009).
- [12] X. Zhang , A.M. Zhang, W.M. Xie, J.G. Lin, X.S. Wu. Effect of strain-modulated lattice distortion on the magnetic properties of LaMnO_3 films. *Physica B* (2015).
- [13] M.A. Faridi , Saad Tariq , M. Imran Jamil , Abeeha Batool ,Sohail Nadeem , Aneela Amin. Pressure induced band-gap tuning in KNbO_3 for piezoelectric applications: Quantum DFT-GGA approach. *Chinese Journal of Physics.* 2018.
- [14] Hu Zhang, Jian-Qing Dai , Yu-Min Song. Electron tunneling in $\text{Fe}/\text{KNbO}_3/\text{Fe}$ multiferroic tunnel junctions. *Computational Materials Science* 112 (2016) 257–262.
- [15] A.B. Van Egmond, E.H.P. Cordfunke, *J. Inorg. Nucl. Chem.* 38 (1976) 2245–2247.
- [16] Yukio Hinatsu, *J. Alloy. Comp.* 203 (1994) 251–257.
- [17] Peter G. Dickens, V. Powell Anthony, *J. Mater. Chem.* 1 (1991) 137–138.
- [18] Yukio Hinatsu, *J. Solid State Chem.* 110 (1994) 118–123.
- [19] Y. Hinatsu, et al., *J. Alloy. Comp.* 270 (1998) 127–131.
- [20] S. Van den Berghe, et al., *J. Solid State Chem.* 177 (2004) 2231–2236.
- [21] Takeo Fujino, Keiji Naito, *J. Am. Ceram. Soc.* 52 (1969) 574–577.
- [22] G. Richard, J. Ball, *J. Mater. Chem.* 2 (6) (1992) 641–652.
- [23] Y. Chen, Z. G. Liu and Y. N. Cao. ATOM PROBE MICROANALYSIS OF AN ELINVAR TYPE ALLOY. *Scripta METALLURGICA.* Vol. 22, pp. 1075-1078, 1988.

- [24] A. A. Tsirlin, M. G. Rabie, A. Efimenko, Z. Hu, R. Saez-Puche, and L. H. Tjeng. Importance of tetrahedral coordination for high-valent transition-metal oxides: YCrO₄ as a model system. *PHYSICAL REVIEW B* 90, 085106 (2014).
- [25] G.J.Ackland, *Rep.Prog.Phys.* 64 (2001) 483.
- [26] L.D.Landau, E.M.Lifshitz, *Theory of Elasticity*, 3rd English ed. (PergamonPress, Oxford, 1986; Nauka, Moscow, 1987).
- [27] M. Jamal, et al., *Comput. Mater. Sci.* 95 (2014) 592–599.
- [28] M. Jamal, et al., *J. Alloy. Comp.* 735 (2018) 569–579.
- [29] A pseudo-potential plane waves program (pwsfc) and some case studies, volume 67. *Lecture Notes in Chemistry*, 1996.
- [30] R. Hill, *Proc. Phys. Soc.* 65 (1952) 349.
- [31] Richard G. J. Ball / *J. Mater. Chem.*, 2(6)(1992) 641-652.
- [32] Md I. Kholil, et al., *Comput. Condens. Matter.* 13 (2017) 65–71.
- [33] M.J. Mehl, B.K. Klein, D.A. Papaconstantopoulos, *Intermetallic compounds: principle and practice*, in: J.H. Westbrook, R.L. Fleischeir (Eds.), *Principles*, vol. I, John Wiley and Sons, 1995.
- [34] B. Mayer, H. Anton, E. Bott, M. Methfessel, J. Sticht, P.C. Schmidt, *Intermetallics* 11 (2003) 23.
- [35] D.C. Wallace, *Thermodynamics of Crystals*, Willey, New York, 1972.
- [36] E. Schreiber, O.L. Anderson, N. Soga, *Elastic Constants and Their Measurements*, McGraw-Hill, New York, NY, 1973.
- [37] O.L. Anderson, *J. Phys. Chem. Solid.* 24 (1963) 909.
- [38] S. F. Pugh, *Philos.* **45**, (1954) 823.
- [39] S.I. Ranganathan, M. Ostoja-Starzewski, *Phys. Rev. Lett.* 101 (2008) 055504.
- [40] J.F. Nye, *Physical Properties of Crystals*, Clarendon Press, Oxford, 1985.
- [41] S. Massidda, R. resta, M. Posternak, A. Baldereschi, *Phys. Rev. B* 52 ,R16977. (1995).
- [42] Y.N. Xu, W.Y. Ching, *Phys. Rev. B* 48, 4335. (1993).
- [43] P. Dufek, P. Blaha, K. Schwarz, *Phys. Rev. B* 50 (1994) 7279.
- [44] E. Engel, S.H. Vosko, *Phys. Rev. B* 47 (1993) 13164.
- [45] M. Cococcioni et S. de Gironcoli. *Physical Review B* **71** , 035105 (2005).
- [46] Christian Spiel, Peter Blaha, Karlheinz Schwarz, *Phys. Rev. B* 79 (2009) 115123.
- [47] F. Tran, P. Blaha, *Phys. Rev. Lett.* 102 (2009) 226401(1)–226401(4).
- [48] A. Jishi Radi, et al., *J. Phys. Chem. C* 118 (2014) 28344–28349.
- [49] Fabien Tran, Sohaib Ehsan, Peter Blaha, *Phys. Rev. Materials* 2 (2018) 023802.
- [50] J. Yan, K.W. Jacobsen, K.S. Thygesen, *Phys. Rev. B* 86 (2012) 045208.
- [51] F. Huser, T. Olsen, K.S. Thygesen, *Phys. Rev. B* 87 (2013) 235132.
- [52] S. Raja, R. Ramesh Babu, K. Ramamurthi, K. Sethuraman, Influence of Cr-doping on structural, morphological, optical, dielectric and magnetic properties of KNbO₃ ceramics, *Materials Chemistry and Physics* (2018).
- [53] Bingcheng Luo, Xiaohui Wang, Enke Tian, Guowu Li, Longtu Li. Structural and electronic properties of cubic KNbO₃ (0 0 1) surfaces: A first-principles study. *Applied Surface Science* 351 (2015) 558–564.
- [54] S. Raja, R. Ramesh Babu, K. Ramamurthi. Magnetic and photocatalytic properties of bismuth doped KNbO₃ microrods. *Materials Research Bulletin* 105 (2018) 349–359.

- [55] S. Raja, R. Ramesh Babu, K. Ramamurthi and S. Moorthy Babu, Room temperature ferromagnetic behavior, linear and nonlinear optical properties of KNbO₃ microrods, *Ceramics International* (2017).
- [56] B. Song, X. Wang, C. Xin, L. Zhang, B. Song, Y. Zhang, Y. Wang, J. Wang, Z. Liu, Y. Sui, J. Tang, Multiferroic properties of Ba/Ni co-doped KNbO₃ with narrow band-gap, *Journal of Alloys and Compounds* (2017).
- [57] L. Yu et al., Band gap engineering and magnetic switching in a novel perovskite (1-x)KNbO_{3-x} BaNb_{1/2}Fe_{1/2}O₃, *Materials Letters* (2017).
- [58] Jiawang Hong, Alessandro Stroppa, Jorge Íñiguez, Silvia Picozzi, and David Vanderbilt. Spin-phonon coupling effects in transition-metal perovskites: a DFT+U and hybrid-functional study (2012).
- [59] Asokamani et al. Crystal Structure Transitions in Aerospace Materials and Magnetic Phase Transitions in Inorganic Cubic Perovskites at High Pressures. Crystal, structure transitions at high pressures (1994).
- [60] Sabine Körbel, a,b,† Miguel A.L. Marques, c,d and Silvana Botti. Stability and electronic properties of new inorganic perovskites from high-throughput ab initio calculations. Royal Society of Chemistry (2016).
- [61] Sumalin Phokha. Supree Pinitsoontorn. Santi Maensiri. Saroj Rujirawat. Structure, optical and magnetic properties of LaFeO₃ nanoparticles prepared by polymerized complex method. Springer Science+Business Media New York (2014).
- [62] M. A. Blanco, Martin Pend_s, E.Francisco, J.M.Recio and R.Franco, *J.Molec. Struct.Theochem.* 368, (1996) 245.
- [63] M.Fl_rez, J. M. Recio, E .Francisco, M.A .Blanco and A. Martin Pend_s, *Phys. Rev.B* 66, (2002) 144112.
- [64] M. A. Blanco, Francisco and V. Luaña, *Comput. Phys. Commun.* 158, (2004) 57.
- [65] George Beridze, and Piotr M. Kowalski. Benchmarking the DFT+U Method for Thermochemical Calculations of Uranium Molecular Compounds and Solids. *The Journal of Physical Chemistry A* (2014).
- [66] M. COCCIONI AND S. DE GIRONCOLI, *Physical Review B* 71, 035105 (2005).
- [67] P. Blaha, K. Schwarz, G. Madsen, D. Kvasnicka, J. Luitz: WIEN2k userguide (2013).
- [68] Oleksandr Motornyi et al 2018 *J. Phys.:* Conf. Ser. 1136 012008.
- [69] P. Giannozzi *et al.*, *J.Phys.:Condens.Matter* **21**, 395502 (2009).

Conclusion générale

Le but de notre travail est de faire une étude complémentaire et comparative des propriétés structurales, élastiques, électroniques et thermodynamiques des matériaux pérovskites (K, Na, La)XO₃.

Pour atteindre ces objectifs, nous avons utilisé deux méthodes de premiers principes différentes (FP-LAPW+lo et PPsPW). Cette diversité de méthodes nous a permis de juger l'authenticité des résultats obtenus par chaque approche.

Nous nous concentrons principalement sur les résultats qui pourront faire leurs preuves pour être efficaces dans le futur, mais qui seront aussi innovateurs pour les besoins de la technologie de plus en plus défiante. A cet effet, on peut résumer les conclusions les plus pertinentes en ce qui suit :

1. Les propriétés structurales :

Les résultats obtenus par les deux méthodes (FP-LAPW+lo et PPsPW) des propriétés structurales telles que le paramètre de maille, module de compressibilité ainsi que sa dérivée, sont en bon accord avec les valeurs théoriques et expérimentales disponibles. On peut constater que les valeurs obtenues par FP-LAPW+lo sont les plus proches des valeurs expérimentales et théoriques trouvées en comparaison avec celles obtenues par la méthode des Pseudo-potentiels malgré que ces dernières soient aussi très proches.

Les valeurs de l'énergie minimale confirment numériquement les phases magnétiques les plus stables des pérovskites KUO₃, KNbO₃, LaFeO₃, LaMnO₃ et NaCrO₃. On note que les résultats trouvés dans cette partie concernant le paramètre de maille et la phase magnétique la plus stable seront adoptés pour la réalisation du reste de notre travail.

2. Propriétés élastiques et mécaniques :

Les valeurs des constantes élastiques C_{ij} des composés (K, La, Na)XO₃ qui ont été obtenues par les deux méthodes (FP-LAPW+lo et PPsPW) sont en parfait accord avec les valeurs d'autres travaux théoriques et expérimentaux disponibles. Ces valeurs satisfont les critères de stabilité mécanique de Born, ce qui signifie que tous les composés étudiés sont stables mécaniquement dans leurs structures cubiques. D'autre part, malgré la différence radicale entre les deux fondements théoriques des deux méthodes utilisées (FP-LAPW+lo et PPsPW), les valeurs des constantes élastiques sont similaires entre eux. La connaissance des

constantes élastiques nous a permis de connaître plusieurs grandeurs mécaniques liées notamment le module de Young E , le module de cisaillement G , le coefficient de Poisson ν , le facteur d'anisotropie ainsi que la température de Debye.

3. Propriétés électroniques :

L'étude des propriétés électroniques et magnétiques des composés choisis est très importante car l'industrie et la technologie actuelles sont principalement basées sur elles.

Pour l'estimation de la correction d'Hubbard qui est basée sur la valeur du terme effectif d'interaction de coulomb « U_{eff} », on a utilisé dans ce travail deux approches différentes, l'approche cLDA qui est basée sur la méthode FP-(L)APW+lo et l'approche de la réponse linéaire qui est basée sur la méthode des pseudo-potentiels.

Nous avons utilisé plusieurs fonctionnelles telles la GGA, GGA+U et TB-mBJ (potentiel modifié de Becke–Johnson) par les deux méthodes (FP-LAPW+lo et PPsPW). On note que les meilleurs résultats trouvés sont ceux calculés par la fonctionnelle TB-mBJ. Concernant les matériaux dont il y'a un manque de données dans la littérature scientifique sur les valeurs de gap, nous estimons que les valeurs trouvées par mBJ seront les plus proches des valeurs expérimentales une fois mesurées.

Les structures de bandes pour les deux spins ont confirmé les comportements magnétiques des différentes pérovskites étudiées. Ces résultats confirment ce qu'on a mentionné auparavant dans la partie structurale.

Les valeurs de gap obtenues par les deux méthodes sont similaires et montrent la précision de notre calcul sauf pour le composé KUO_3 . Cette différence peut être justifiée par la différence radicale entre les deux méthodes (FP-LAPW+lo et PPsPW) sur les quelles les deux approches se basent.

Les trois matériaux KUO_3 , $KNbO_3$ et $LaFeO_3$ ont un comportement semi-conducteur avec un très faible caractère métallique pour le KUO_3 . D'autre part, les composés $LaMnO_3$ et $NaCrO_3$ ont un comportement demi-métal.

Il existe une concordance, entre les deux méthodes considérées (FP-LAPW+lo et PPsPW).

4. Propriétés thermodynamiques :

Les propriétés thermodynamiques ont aussi fait l'objet de cette étude, nous avons vérifié la loi de Dulong et Petit, et étudié l'évolution des paramètres structuraux et la capacité calorifique à volume constant sous l'effet de la température à des pressions différentes pour les pérovskites (K, La, Na)XO₃.

Ce travail n'est que le premier pas vers l'investigation d'une grande variété de matériaux qui ne sont pas encore investis et dont on ne dispose d'aucune donnée précise sur les différentes propriétés physiques.

Nous espérons que ce travail pourra apporter un plus pour la communauté physicienne et jeter un peu de lumière sur ces composés.

Résumé :

Le but de ce travail est d'identifier et d'étudier les différentes propriétés physiques des pérovskites cubiques de type KXO_3 où ($X = U, Nb$), $LaYO_3$ où ($Y = Mn, Fe$) et $NaCrO_3$ pour fourniture des informations sur la compréhension des propriétés physiques de ces composés et discuter également diverses applications importantes. Nous avons réalisé une étude complémentaire et comparative des propriétés structurales, l'analyse de la stabilité mécanique, les propriétés électroniques et magnétiques ainsi que les propriétés thermodynamiques sur ces composés. Pour l'ensemble de ces études, on a utilisé les méthodes (FP-(L)APW+lo et PPsPW). Nos résultats sont en très bon accord avec ceux disponibles. La fiabilité de ces méthodes nous a permis de dire que les résultats des autres matériaux choisis, et qui ne sont pas encore synthétisés, sont aussi satisfaisants. Dans notre travail on a étudié les composés KUO_3 , $KNbO_3$, $LaMnO_3$, $LaFeO_3$ et $NaCrO_3$ dans leur structure cubique. Le choix de ces composés a été motivé par l'importance industrielle et technologique des ces composés et l'absence d'informations pour certaines propriétés physiques de ces matériaux.

Les mots-clés :

Pérovskite, DFT, FP-(L)APW+lo, PPsPW, Stabilité structurale, Propriétés électroniques, Propriétés élastiques, État fondamental magnétique.

ملخص:

هدفنا من هذا العمل هو تحديد ودراسة الخصائص الفيزيائية المختلفة للبيروفسكايت المكعبة من النوع KXO_3 حيث ($X=U, Nb$)، $LaYO_3$ حيث ($Y = Mn, Fe$) و $NaCrO_3$ من خلال توفير معلومات من اجل فهم الخصائص الفيزيائية لهذه المركبات وأيضاً مناقشة مختلف التطبيقات الهامة. أجرينا دراسة تكميلية ومقارنة للخصائص الهيكلية، تحليل الثبات الميكانيكي، الخصائص الإلكترونية و المغناطيسية و كذلك الخصائص الديناميكية الحرارية على هذه المركبات. استخدمنا الطرق (FP-(L) APW + lo و PPsPW). نتائجنا في اتفاق جيد للغاية مع تلك المتاحة. سمحت لنا موثوقية هذه الطرق بقول أن نتائج المواد الأخرى المختارة، التي لم يتم تجميعها بعد ، مرضية أيضاً. في عملنا درسنا المركبات KUO_3 و $KNbO_3$ و $LaMnO_3$ و $LaFeO_3$ و $NaCrO_3$ في تركيبها المكعبة. كان الدافع وراء اختيارنا لهذه المركبات هو الأهمية الصناعية والتكنولوجية لهذه المركبات ونقص المعلومات المتعلقة ببعض الخصائص الفيزيائية لهذه المواد.

Summary :

The aim of this work is to identify and study the different physical properties of cubic perovskites of type KXO_3 where ($X = U, Nb$), $LaYO_3$ where ($Y = Mn, Fe$) and $NaCrO_3$ by providing information on understanding physical properties of these compounds and also discuss various important applications. We carried out a complementary and comparative study of the structural properties, the analysis of the mechanical stability, the electronic and magnetic properties as well as the thermodynamic properties on these compounds. For this purpose, we used the (FP-(L)APW+lo and PPsPW) methods. Our results are in very good agreement with those available. The reliability of these methods allowed us to say that the results of the other chosen materials, and which are not yet synthesized, are also satisfactory. In our work we studied the compounds KUO_3 , $KNbO_3$, $LaMnO_3$, $LaFeO_3$ and $NaCrO_3$ in their cubic structure. The choice of these compounds was motivated by the industrial and technological importance of these compounds and the lack of information for certain physical properties of these materials.