

الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE

والبحث العلمي وزارة التعليم العالي

MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE
SCIENTIFIQUE

جامعة عمار تليجيا لاغواط

UNIVERSITE AMAR TELIDJI, LAGHOUAT



Faculté des Sciences

Département : Science de la Matière

MEMOIRE DE MASTER

Domaine: Sciences de la Matière

Filière : Physique

Option : Physique des matériaux

Présenté par: BOUKHALKHAL Fatima .Z

THEME

***Etude Ab-initio des propriétés structurales, électroniques, optiques
et magnétiques du matériau pérovskite $InMnBr_3$***

Soutenu Publiquement devant la commission d'examen composée de:

HAMDI Rekuia

LAGOUN Brahim

CHERIET Abdrrahmane

KORIBA Imane

MCB

MCA

MAA

DOCTORANTE

Examineur

Examineur

Encadreur

Co-Encadreur

Année universitaire 2019-2020



DEDICACES

Je dédie ce modeste travail :

Aux âmes de mes chers

défuntsparents

mon mari qui m'a

soutenu et encouragé

À mes enfants :

Alhassane ;alhossine ;ahmad et djamil

et

À mes frères, sœurs et tous les amis

REMERCIEMENT

Avant tous, je remercie Allah, le tout puissant de m'avoir donné le courage, la volonté et la patience de terminer ce travail et d'arriver à ce moment de succès et de bonheur.

Je tiens à remercier chaleureusement Monsieur Cheriet Abderrahmane directeur de ce mémoire, et Melle Koriba Imane pour le soutien qu'elle m'a accordé et pour sa gentillesse. Ses conseils et ses orientations ainsi que sa rigueur scientifique ont contribué à la réalisation de travail.

Je suis très honoré que Mr. Lagoun Brahim pour accepter d'être président du jury, également Je tiens à remercier Mme Hamdi Rekuia d'avoir acceptée d'être membre du jury.

Mes profonds remerciements vont également à tous les enseignants de l'université d'Amar Telidji de Laghouat.

Enfin, Je tiens aussi à exprimer ma reconnaissance à ceux qui m'ont apporté leur soutien à certaines étapes de mon travail de près ou de loin, et qui me supportent au long de mon carrière d'étude.



Table des matières



TABLE DES MATIERES

Introduction générale	1
Chapitre I: Généralités sur les pérovskites	
I.1 Etat de l'art sur pérovskite	4
I.2 Structure cristalline des matériaux pérovskites	5
I.2.1 La formule générale des pérovskites simple ABX_3	6
I.2.2 Les type de structures pérovskites	7
I.3 Conditions de stabilité de la structure pérovskite	7
I.3.1 Facteur de tolérance	7
I.3.2 L'ionicité des liaisons anions-cations	9
I.3.3 Le facteur octaédrique	9
I.4 Magnétisme dans les matériaux pérovskites	9
I.4.1 Moment magnétique	10
I.4.2 Différentes formes de magnétisme ...	10
I.5 Les classe des pérovskites	11
I.5.1 Pérovskite orthorhombique	12
I.5.2 Pérovskite rhomboédrique	13
I.5.3 Pérovskite hexagonale	13
I.5.4 Pérovskite tétragonale	15
I.6. Applications	16
I.7 Conclusion	17
I.8. Référence	18
Chapitre II: Théorie de la Fonctionnelle de la Densité(DFT)	
II.1 Introduction	19
II.2 Equation de Schrödinger	19
II.3 Approximation de Born-Oppenheimer (1927)	20
II.4 Approximation de Hartree-Fock (1928)	20
II.5. Approximation de Hartree-Fock (1930)	21
II.6 Fondements de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)	22
II.6.1 Densité Electronique	22
II.6.2 Théorèmes et équations de Hohenberg et Kohn	22
II.6.3 Equations de Kohn et Sham	24
II.6.4 Résolution des équations de Kohn-Sham	25
II.7. Approximation de l'échange-correlation dans la DFT	26

II.7.1 Approximation de la densité locale (LDA)	26
II. 7.2 Approximation du Gradient Généralisé (GGA)	27
II.7.3. Approximation MBJ	28
II.8 Introduction à la méthode Linéaire des Ondes Planes Augmentées (LAPW)	29
II.8 .1 Méthode des ondes planes augmentées (APW)	30
II.8.2 Concept de la méthode des ondes planes augmentées linéarisées (LAPW)	32
II.8.3 Fonctions de base	33
II.10. Code WIEN2K	33
II.11. Conclusion	34
II.12. Référence	35
Chapitre III: Résultats et discussions	
III.1.Introduction	36
III.2. Détails de calcul	36
III.3.Structure cristallographique	36
III.4. Les propriétés structurales	37
III.4.2. Energies totales et paramètres de maille	38
III.5.Les propriétés magnétiques	39
III.6. Les propriétés électroniques	40
III.6.1 Structures de bandes d'énergie	40
III.6.2 Densités d'état total et partiel (DOS)	42
III.6.3.la densité électronique	43
III.7.Les propriétés optiques	44
III.7.1. Fonction diélectrique	45
III.7.Référence	49
Conclusion générale	50

LISTE DES TABLEAUX

Tableau I.1 : Positions atomiques dans la pérovskite cubique	7
Tableau I.2 : L'évolution des structures cristallines en fonction de la valeur du facteur de tolérance	8
Tableau I.3 : Positions atomiques d'une pérovskite orthorhombique	12
Tableau I.4 : Positions atomiques d'une pérovskite rhomboédrique ($R\bar{3}c$ -167)	13
Tableau I.5 : Positions atomiques dans la pérovskite hexagonale ($P6_3/mmc$)	14
Tableau I.6. Positions atomiques de la pérovskite tétragonale $BaTiO_3$ ($P4mm$ - (51))	15 36
Tableau III -1. Les états de valences et les rayons R_{MT} des atomes In, Mn et Br.	38
Tableau III .2 : Les valeurs de la différence d'énergie entre les états FM et AFM 1 et AFM2 et paramètre de maille et volume et moment.	

LISTE DES FIGURES

Figure I.1: Représentation générale des pérovskites simple ABX_3 .	6
Figure I.2: (a) Représentation de la structure pérovskite ABX_3 idéale, (b) réseau tridimensionnel formé par les octaèdres $[BX_6]$.	6
Figure I.3: Différents états magnétiques : Ferromagnétisme, Antiferromagnétisme, Ferrimagnétisme et Paramagnétisme.	11
Figure I.4: Maille élémentaire d'une pérovskite orthorhombique ($Imma-74$)	12
Figure I.5 : Maille unitaire d'une pérovskite rhomboédrique de $LaAlO_3$ ($R\bar{3}c-167$)	13
Figure I.6 : Cellule unitaire d'une pérovskite hexagonale ($P6_3/mmc$)	14
Figure I.7 : Maille élémentaire d'une pérovskite tétragonale ($I4/mcm-140$)	15
Figure I.8 : Le changement cristallographique de l'oxyde $BaTiO_3$	16
Figure II.1: Répartition de la cellule unitaire, une région interstitielle et des régions sphériques : Sphères α et β de rayons muffin-tin $R\alpha$ et $R\beta$ respectivement	31
Figure III.1 : La maille et octaèdre du composé $InMnBr_3$	37
Figure III.2. Représentation de la structure cristalline du $InMnBr_3$ et leur configuration ferromagnétique, antiferromagnétiques AFM1 et AFM2.	39
Figure III.3: L'énergie totale en fonction du volume de la maille élémentaire dans les trois d'états antiferromagnétique (AFM1) et antiferromagnétique (AFM2) et ferromagnétique (FM) de composé $InMnBr_3$.	40
Figure III.4.: Zone de Brillouin pour le réseau orthorhombique suivant les points-k de haute symétrie : $\Gamma-X-S-Y-\Gamma-L-Z-U-R-T-Z$.	41
Figure III.5 : Structure de bande $InMnBr_3$	42
Figure III.6 : Densité d'états Totale et Partielle des états de $InMnBr_3$ calculée par TB-MBJ les spins up et dn dans la phase AFM1.	43
Figure III.7: Densité des charges électroniques de la structure AFM1	44
Figure III.8. La fonction diélectrique : (a) partie réelle (b) partie imaginaire, en fonction de l'énergie du photon incident.	46
Figure III.9. Les propriétés optiques en fonction de l'énergie du photon incident (eV) le long des directions cristallographiques a,b et c: absorption I(a), l'indice de réfraction n(b), la perte d'énergie L(c) et la réflectivité R(d).	47



Introduction générale



La science des matériaux est un domaine qui traite de la découverte, le développement, la caractérisation et la synthèse des nouveaux matériaux. C'est une science multidisciplinaire qui se concentre sur l'étude des caractéristiques les plus importantes des matériaux telles que leurs propriétés physico-chimiques. Les propriétés des matériaux sont définies par la nature des liaisons chimiques, l'arrangement atomique et la microstructure, l'étude des relations entre l'organisation à l'échelle atomique.

Actuellement, il est possible de décrire les matériaux par des modèles théoriques qui peuvent expliquer les observations expérimentales, et surtout d'effectuer des modélisations ou «des expériences virtuelles» qui peuvent prédire le comportement des matériaux là où l'expérience réelle fait défaut, ou qu'elle soit très coûteuse et parfois difficilement réalisable.

Les techniques de calcul des différentes propriétés mises au point au cours des dernières décennies sont nombreuses, et en particulier, les méthodes ab-initio qui sont devenues aujourd'hui un outil de base pour le calcul des propriétés structurales, électroniques, magnétiques, élastiques, ... des systèmes les plus complexes. Elles sont aussi un outil de choix pour la prédiction des nouveaux matériaux.

Parmi les méthodes ab-initio, la méthode des ondes planes augmentées linéarisées (FP-LAPW), est l'une des plus connues et précises actuellement, pour le calcul de la structure électronique des solides dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT). Elle est restée de loin la plus utilisée et la plus efficace pendant plusieurs années. Son avantage réside dans le fait qu'elle peut traiter un grand nombre d'atomes [1, 2].

Les types pérovskite de formule ABX_3 font partie des matériaux d'intérêt scientifiques et technologique, qui forment l'une des principales familles cristallines. La famille des pérovskites ABX_3 présente une variété de propriétés : Ferroélectricité, piézoélectricité, pyroélectricité, optique non linéaire, supraconductivité, magnéto-résistance géante et offrant une vaste gamme d'applications potentielles, surtout dans la spintronique [3].

Le matériau $InMnBr_3$ qui appartient à la famille $AMnX_3$ forme l'objet de notre travail, il cristallise dans système orthorhombique $Pnma$ (62) à la température ambiante, l'intérêt de ce matériau est largement dû à la coexistence de l'ordre ferromagnétique (ou AFM) et ferroélectriques. Son grand moment magnétique due aux éléments de Mn, élucide le caractère antiferromagnétique [4, 5].

Dans cette étude, on s'intéresse à l'étude propriétés structurale, optoélectroniques et magnétiques du composé InMnBr_3 , en utilisant la théorie de la fonctionnelle de la densité basant sur la méthode FP-LAPW implémentée dans le code Wien2k. Le travail que nous présentons dans ce mémoire comprend trois chapitres :

Dans le premier chapitre, un rappel bibliographique sur les matériaux pérovskites : la structure, conditions de stabilité, ces classes et le magnétisme dans les ces derniers.

Le chapitre deuxième contient le cadre théorique, et présente les fondements théoriques de l'outil de la simulation quantique utilisé, à savoir la méthode FP-LAPW basée sur la fonctionnelle de la densité DFT.

Le troisième chapitre consacré aux résultats obtenus pour le composé étudié. Cette partie est destinée à l'étude des propriétés structurales de composé InMnBr_3 et calculs les propriétés magnétiques, électroniques et optiques de ce composé.

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

Référence :

- [1] S. Reguie, Etude et modélisation du composé CuInS_2 pour son utilisation comme couche absorbante dans la cellule solaire, Mémoire de magister, Université Abou-Bekr Belkaid, Tlemcen. (2012).
- [2] S. Benotmane, Etude ab initio des propriétés structurales, élastiques et électroniques de SrTiO_3 , Mémoire de master, Université Tahar Moulay, Saida, (2013).
- [3] K. Adaika, synthèse et caractérisation physicochimique des oxydes la $\text{Cr}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}_3$, Thèse de doctorat, Université Mohamed Khider, Biskra. (2015).
- [5] K. Uusi-Esko, J. Malm et al, Materials Chemistry and Physics, 112, 1029-1034, (2008).



Chapitre I



Dans ce chapitre nous commençons par une présentation générale sur les pérovskites, leur historique, leur classification qui est basés sur les oxydes ou sur les halogènes et leur structure correspondante. On entamera ensuite une étude plus détaillée sur les halides pérovskites, qui est le matériau étudié dans le cadre de notre travail. Enfin nous terminerons ce chapitre par une description générale des propriétés magnétiques.

I.1 Etat de l'art sur les pérovskites :

Les pérovskites à une place privilégiée en chimie du solide, tant par l'éventail de ces applications techniques que par son intérêt fondamental, dont le nom dérive d'un minéral naturel : le titanate de calcium (CaTiO_3), mais elle est également devenue le nom générique des cristaux ABO_3 possédant la même structure mère. Ce minéral fut découvert pour la première fois en 1839 par le géologue Gustav Rose, et nommée pérovskite en l'honneur du minéralogiste Russe Lev Alekseievitch Perovski (1792-1856).

La formule chimique générale pour des composés de structure pérovskite est ABX_3 , où A et B sont deux cations de rayons ioniques très différents (les atomes A sont plus grands que les atomes B) et X un anion (généralement O^{2-} , S^{2-} ou un halogène : F⁻, Cl⁻, I⁻, Br⁻). L'intérêt porté aux oxydes de structure pérovskite ABO_3 , depuis plus de quatre décennies, résulte dans la facilité de changer la nature des cations A et B présents dans la structure. De ce fait cette modifications des éléments entraîne un changement des propriétés du matériau laissant ainsi la porte ouverte à toutes sortes de propriétés physiques (demi-métallicité, semi-conductivité, conductivité ioniques, métallicité et supraconductivité) en fonction de la nature chimique et électronique des deux atomes (A et B).

La formule chimique générale pour des composés de structure pérovskite est ABX_3 , où A et B sont deux cations de rayons ioniques très différents (les atomes A sont plus grands que les atomes B) et X un anion (généralement O^{2-} , S^{2-} ou un halogène : F⁻, Cl⁻, I⁻, Br⁻). L'intérêt porté aux oxydes de structure pérovskite ABO_3 , depuis plus de quatre décennies, résulte dans la facilité de changer la nature des cations A et B présents dans la structure. De ce fait cette modifications des éléments entraîne un changement des propriétés du matériau laissant ainsi la porte ouverte à toutes sortes de propriétés physiques (demi-métallicité, semi-conductivité, conductivité ioniques, métallique et supraconductivité) en fonction de la nature chimique et électronique des deux atomes (A et B).

La formule chimique générale pour des composés de structure pérovskite est ABX_3 , où A et B sont deux cations de rayons ioniques très différents (les atomes A sont plus grands que les

atomes B) et X un anion (généralement O^{2-} , S^{2-} ou un halogène : F^- , Cl^- , I^- , Br^-). L'intérêt porté aux oxydes de structure pérovskite ABO_3 , depuis plus de quatre décennies, résulte dans la facilité de changer la nature des cations A et B présents dans la structure. De ce fait cette modifications des éléments entraîne un changement des propriétés du matériau laissant ainsi la porte ouverte à toutes sortes de propriétés physiques (demi-métallicité, semi-conductivité, conductivité ioniques, métallicité et supraconductivité) en fonction de la nature chimique et électronique des deux atomes (A et B).

I.2 Structure cristalline des matériaux pérovskite :

La structure pérovskite ABX_3 est constituée d'un enchainement tridimensionnel d'octaèdres BX_6 connectés par les sommets tandis que le cation A est entouré de 12 atomes X. Elle est souvent cubique avec un paramètre de maille de l'ordre $a \approx 3.9 \text{ \AA}$ (Voir figure I.2 (a)) et qui appartient au groupe d'espace $Pm\bar{3}m$ (groupe spatial n° 221 dans les tables cristallographiques internationales). Par extension, on désigne sous la dénomination générique de pérovskite un nombre considérable d'oxydes mixtes représentés conventionnellement sous la formule chimique ABX_3 avec [1]:

- A un cation de grand rayon ionique, il appartient généralement à la série des terres rare ou des alcalino-terreux (ex : Ba, Ca, Pb, Rb, Sr, Na, K,) avec douze anions d'oxygène comme proches voisins (coordinance égal à 12).
- B un cation de rayon ionique plus faible, il est généralement un métal de transition ou un métal noble (ex : Ti, Sn, W, Zr, Nb, Ta, ...), de valence plus grande entourée par six anions d'oxygène comme proches voisins (coordinance 6).
- X est l'ion d'oxygène ou halogène, possédant dans cette structure six proches voisins

(4 cations du type A et 2 du type B) (Voir la figure I.1). [2]

I.2.1 La formule générale des pérovskites simple ABX_3 :

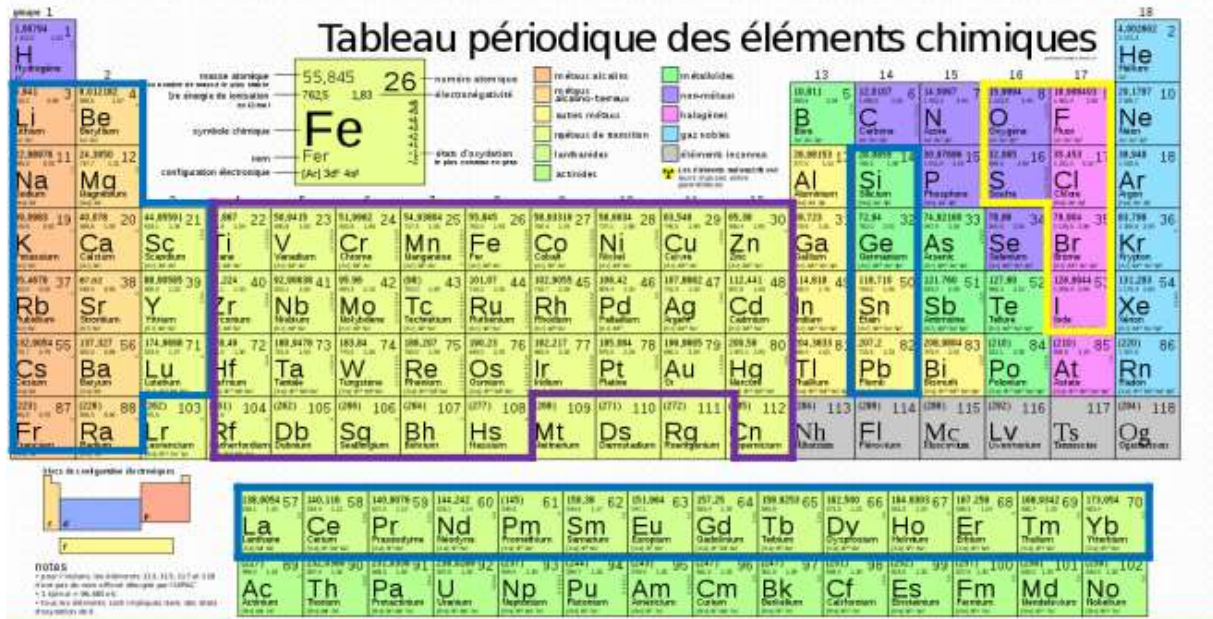


Figure I.1: Représentation générale des pérovskites simple ABX_3 .

Dans la description classique, sous forme d'empilement de polyèdres, les anions d'oxygènes ou halogènes occupent les faces tandis que les atomes A occupent les sommets et les atomes B occupent les centres. On peut également obtenir le même réseau par une répétition de structure cubique ou les atomes A occupent le centre du cube, les atomes B les sommets et les atomes X le milieu des arêtes du cube (Figure I. 2(a) et (b)).

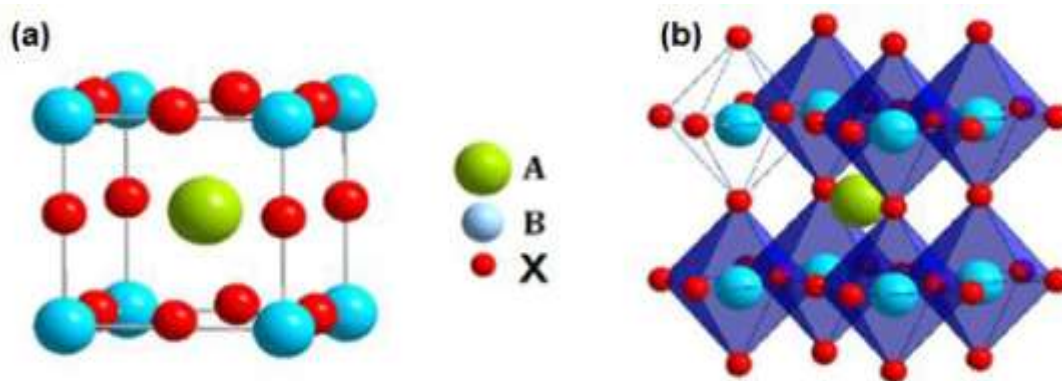


Figure I.2: (a) Représentation de la structure pérovskite ABX_3 idéale, (b) réseau tridimensionnel formé par les octaèdres $[BX_6]$.

Tableau I.1 : Positions atomiques dans la pérovskite cubique .

Site	Location	Positions
Cation A	(1b)	($\frac{1}{2}$, $\frac{1}{2}$, $\frac{1}{2}$)
Cation B	(1a)	(0, 0, 0)
Anion X	(3d)	($\frac{1}{2}$, 0, 0)

I.2.2 Les type de structures pérovskites :

Suivant l'occupation des sites A et B, on peut définir deux types des pérovskites :

➤ **Les pérovskites simples** : ce sont les pérovskites pour lesquels le site A et le site

B sont occupés par un seul type d'atome, on peut citer par exemple les composés : CaTiO_3 , BaTiO_3 , NaTaO_3 , PbTiO_3

➤ **Les pérovskites complexes** : ce sont des pérovskites dont l'un des deux sites A ou B est occupé par deux types d'atomes, la distribution des cations pouvant être aléatoire ou ordonnée citons par exemple les composés utilisé dans la fabrication des condensateurs : $\text{PbMg}_{0.33}\text{Nb}_{0.66}\text{O}_3$, $\text{PbSc}_{0.5}\text{Ta}_{0.5}\text{O}_3$, $\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$.

I.3. Conditions de stabilité d'une structure pérovskite :

le choix des atomes positionnés sur les sites des cations A et B dans la structure cristalline des pérovskites est primordial et essentiel dans la stabilité de ces composés, particulièrement la relation liant les longueurs des rayon ioniques des cations A, B et de l'anion X par l'ionicité des liaisons ainsi que de la différence d'électronégativité entre les cations et les anions jouant un rôle décisif dans la détermination des propriétés de ces matériaux.

I.4.1 Facteur de tolérance :

Le facteur de tolérance (t) de Goldschmidt [3], permet d'avoir une idée sur la stabilité de la structure pérovskite en fonction des rayons ioniques. En considérant les ions comme des sphères rigides, il est possible, dans une structure pérovskite idéale, de relier la longueur d'une arête de la maille aux rayons ioniques des atomes B et X, pour le triangle rectangle isocèle (marqué sur la figure avec des lignes épaisses) la longueur du côté $r_B + r_X$ et celle de l'hypoténuse $r_A + r_X$

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

I.1

Le facteur de tolérance est un concept usuellement utilisé pour établir et analyser des relations structure-propriétés pouvant exister dans les composés à structure pérovskite. Tenant compte de simples considérations géométriques, le facteur de tolérance de Goldschmidt traduit l'équilibre entre les longueurs des liaisons A-X et B-X et rend compte des distorsions présentes dans la structure (déformations, rotations, basculement d'octaèdres...).

- **Ecarts a l'idéalité :**

Ce facteur géométrique décrit l'écart à l'idéalité de la pérovskite obtenue et implique alors une déformation de la structure. La structure pérovskite est stable lorsque $0,75 < t < 1,06$ et se présente sous la forme d'une maille cubique idéale, non-distordue, pour une valeur du facteur de tolérance $t = 1$. En revanche, lorsqu'on s'éloigne de cette valeur, la symétrie de la maille est abaissée et cette dernière peut être soumise à différentes distorsions: Pour un facteur de tolérance situé dans l'intervalle $0,75 \leq t \leq 0,95$, la structure aura une distorsion orthorhombique et lorsqu'il se trouve entre $0,95 \leq t \leq 0,99$, la structure sera rhomboédrique. Finalement, pour $0,99 \leq t \leq 1,06$, la structure sera cubique. On peut donc distinguer plusieurs situations en fonction de la valeur du facteur de tolérance comme le montre le tableau I.2.

Tableau I.2 : L'évolution des structures cristallines en fonction de la valeur du facteur de tolérance

$t < 0,75$ ilménite	$0,75 < t < 1,06$ Pérovskite			$t > 1,06$ hexagonal
	$0,75 < t < 0,96$ Distorsion orthorhombique	$0,96 < t < 0,99$ Distorsion rhomboédrique	$0,99 < t < 1,06$ Distorsion cubique	

L'utilisation du facteur de tolérance t ne se cantonne pas uniquement à fournir des indications sur la stabilité des structures, mais permet également d'obtenir de précieuses informations concernant les propriétés physiques des matériaux.

- Si $t > 1$, lorsque le cation positionné sur le site A comble intégralement la cavité, le cation présent sur le site B se déplace hors du centre de la cavité afin de réduire les distances B-O et diminuer la coordinance du cation B. Observé par exemple pour les composés BaTiO_3 ($t = 1.063$) et PbTiO_3 ($t = 1.001$) à température ambiante, ce cas de figure est généralement favorable à l'apparition d'une structure polaire et ferroélectrique.
- Si $t < 1$, le cation présent sur le site B comble la cavité octaédrique et le cation placé en A est plus petit que la cavité cuboctaédrique. On observe alors une déformation de celle-ci afin de minimiser les distances A-O et réduire la coordinance du cation présent sur le site A. C'est notamment le cas du composé BiFeO_3 ($t = 0.913$).

À cet égard, de nombreuses études basées sur le calcul du facteur de tolérance, se sont attachées à prédire et inventorier les évolutions structurales de nombreux composés.

I.3.2 L'ionicité des liaisons anions-cations :

Le second paramètre qui définit un critère de stabilité est l'ionicité de la liaison anion-cation. Le caractère ionique d'une structure pérovskite de type ABX_3 est quantifié d'après l'échelle de Pauling [4] à partir de la différence d'électronégativité qui est donnée par :

$$X = \frac{\chi_{A-X} + \chi_{B-X}}{2} \quad \text{I.2}$$

Où χ_{A-X} et χ_{B-X} sont respectivement les différences d'électronégativité entre A, B et les oxygènes ou halogènes associés. La structure pérovskite est d'autant plus stable quand les liaisons mises en jeu présentent un fort caractère ionique. Ainsi les pérovskites à base de plomb du type covalent sont moins stables que les pérovskites plus ioniques comme BaTiO_3 et SrTiO_3 [5].

I.4.3 Le facteur octaédrique :

Il est également possible de définir le facteur octaédrique (μ), correspondant au rapport des rayons ioniques de B et de X (et permettant de rendre compte de la stabilité de l'octaèdre BX_6). Afin que l'octaèdre reste stable, ce facteur doit être compris entre 0,414 et 0,738.

$$\mu = R_B/R_X \quad \text{I.3}$$

I.5. Magnetisme dans les matériaux pérovskite :

le magnétisme a connu un essor considérable et une importance technologique considérable, les matériaux magnétiques sont présents partout en électronique, en électromécanique et

électricité. D'autre part, le magnétisme résulte des charges qui sont en mouvement et occupe une place remarquable dans la description des propriétés fondamentales de la matière [6-7].

I.5.1. Moment magnétique :

- Le moment magnétique atomique résulte des états quantiques de spin des électrons ainsi que leur mouvement orbital autour du noyau. De ce fait, chaque électron possède deux moments différents : le moment cinétique orbital et le moment cinétique de spin auxquels sont associés respectivement des moments magnétiques :
- Le moment magnétique orbital : $\vec{\mu}_l = \frac{\mu_B}{\hbar} \vec{l}$ où $\mu_B = 9,274 \cdot 10^{-24} \text{ A.m}^2$, μ_B est le magnéton de Bohr et \hbar la constante de Planck réduite.
- Le moment magnétique de spin : $\vec{\mu}_s = -g \frac{\mu_B}{\hbar} \vec{s}$ où g est le facteur de Landé qui vaut environ 2 dans le cas de l'électron. Lorsque la somme des moments magnétiques est nulle le matériau est diamagnétique et c'est là où tous les électrons sont appariés et le moment magnétique total est nul. Le champ magnétique appliqué cause une déformation des orbitales de manière que la circulation des électrons crée un champ magnétique qui s'oppose au champ extérieur, ce qui diminue le champ magnétique à l'intérieur du matériau. Exemple : l'argent et le bismuth. Dans le cas contraire un matériau est paramagnétique lorsqu'il y a des électrons non-appariés (métaux de transition, etc.) et le moment magnétique total n'est pas nul. Sous l'effet du champ magnétique appliqué, ces moments magnétiques élémentaires d'origines de spin et d'orbital, tendent à s'aligner avec le champ extérieur, ce qui augmente l'intensité du champ à l'intérieur du matériau. Le paramagnétisme est déterminé par les propriétés des atomes individuels. L'effet diamagnétique existe, mais il est submergé par l'effet dominant du paramagnétisme. Exemple : le manganèse et le tungstène.

I.5.2 Différentes forme de magnétisme :

Le couplage entre les spins et la structure du cristal va déterminer le type d'état magnétique, selon l'alignement des spins on distingue trois types d'état magnétique

A- Le Ferromagnétisme :

Dans un matériau ferromagnétique tous les spins sont ordonnés parallèlement dans le réseau cristallin (la même direction). Leur aimantation est forte au-dessous d'une température d'ordre appelé température de Curie ferromagnétique. Un corps ferromagnétique possède une

aimantation spontanée même en absence du champ magnétique extérieur. Exemple : le nickel et ses alliages comme NiFe.

B- L'antiferromagnétisme :

Les matériaux antiferromagnétiques sont caractérisés par le fait que les moments magnétiques sont ordonnés antiparallèlement dans deux sous-réseaux cristallins, dont les aimantations se compensent, l'aimantation macroscopique résultante étant nulle. Exemple : les alliages FeMn et l'oxyde NiO.

C- Le Ferrimagnétisme :

Les spins sont répartis dans deux sous-réseaux alignés dans des directions antiparallèles mais n'ont pas la même valeur. Elles sont organisées comme les antiferromagnétiques, mais les aimantations des deux sous-réseaux ne se compensent pas exactement : il existe une aimantation résiduelle forte au-dessous de la température de Néel. Exemple des matériaux ferrimagnétiques : Fe_3O_4 , $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$.

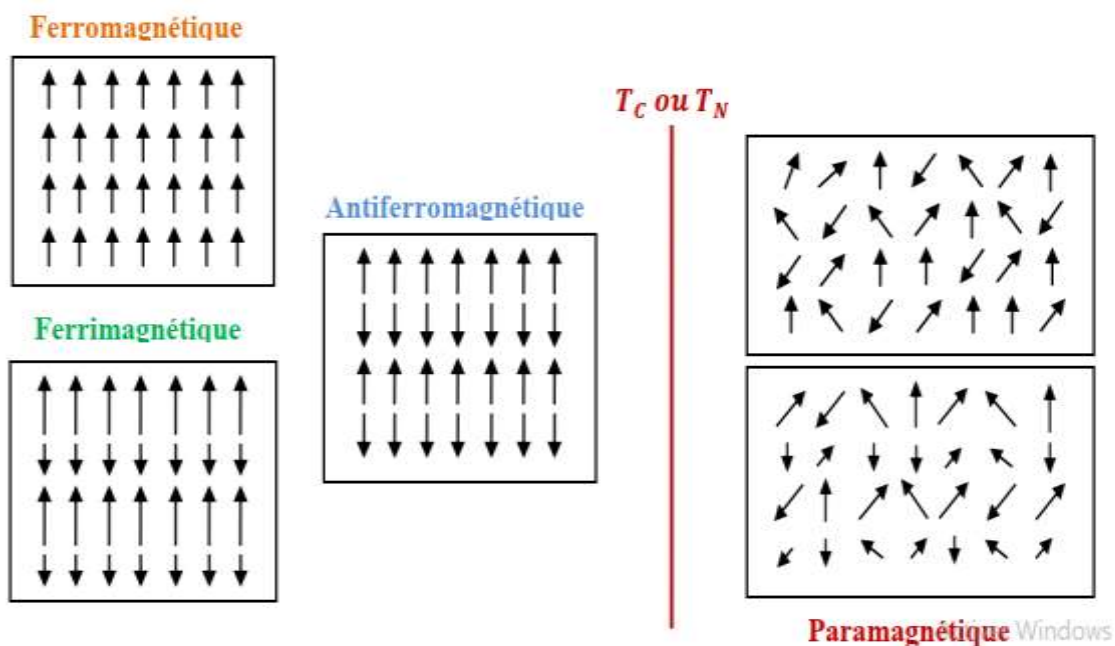


Figure I.3: Différents états magnétiques : Ferromagnétisme, Antiferromagnétisme, Ferrimagnétisme et Paramagnétisme.

I.6 Les classe pérovskites :

Pas mal d'études ont été en mesure de déterminer plus précisément d'autres structures des pérovskites qui peuvent ensuite être utilisés comme base d'applications technologiques. Parmi

ces structures, on trouve ; pérovskite orthorhombique, rhomboédrique, tétraédrique ou même hexagonale, ...

I .6.1. Pérovskite orthorhombique :

Dans la littérature on trouve des matériaux présentant la structure déformée orthorhombique avec le groupe d'espace Pnma (62) (ou Pbnm) à température ambiante, caractérisée par des paramètres de maille ($a \neq b \neq c$) et ($\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$). Dans cette structure les octaèdres de BX_6 sont distordus et inclinés. En outre le polyèdre AX_{12} est sévèrement distordu, montrant des coordinations 12. Les positions des atomes pour telle distorsion, sont données dans le tableau I. 4. Cette structure déformée peut être vue sur la figure I. 5, elle est le double de la taille de la maille cubique. [9-10]

Parmi les exemples les plus connus qui cristallisent dans cette structure ; on trouve le $YFeO_3$ (Pbnm) avec $a=5.2819 \text{ \AA}$, $b= 5.5957 \text{ \AA}$ et $c=7.6046$, $ErFeO_3$ (Pbnm) avec $a=5.263\text{\AA}$, $b= 5.582 \text{ \AA}$ et $c=7.591 \text{ \AA}$

Tableau I.3 : Positions atomiques d'une pérovskite orthorhombique . [11]

Site	Local	Coordonnées
Cation A	4c	(0, 1/4, z)
Cation B	4b	(0, 0, 1/2)
Anion X(1)	4c	(0, 1/4 ; z)
Anion X(2)	8d	(1/4, y, 1/4)

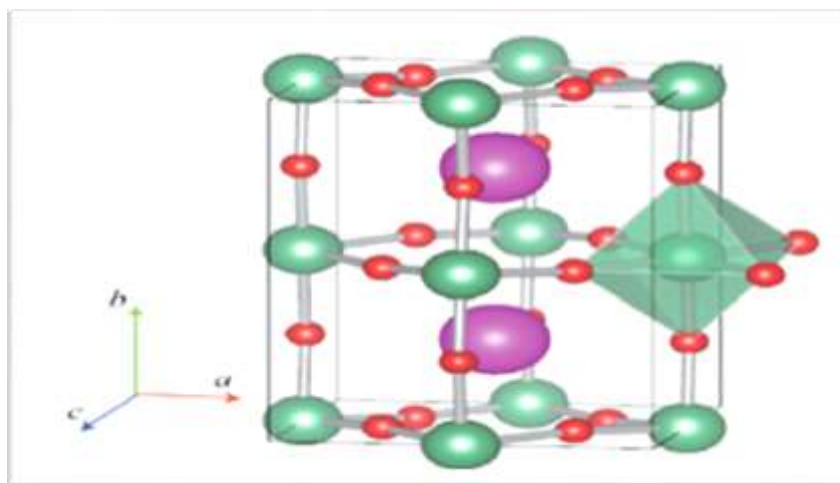


Figure I.4: Maille élémentaire d'une pérovskite orthorhombique (Imma-74).

I.6.2. Pérovskite rhomboédrique :

Une autre distorsion est également possible résulte en une structure rhomboédrique caractérisée par trois paramètres de longueurs égales, $a = b = c$, et trois angles α, β, γ égaux, mais différents de $\pi/2$ (90°). La structure rhomboédrique est représentée sur la figure I. 6; les positions atomiques sont données dans le tableau I. 5. Parmi les exemples qui cristallisent dans cette structure ; SmAlO_3 ($R\bar{3}m$) avec $a = 5.316\text{\AA}$ et $\alpha = 60.19^\circ$, LaCoO_3 ($R\bar{3}c$) avec $a = 5.3416\text{\AA}$ et $\alpha = 60.99^\circ$. [12-13]

Tableau I.4 : Positions atomiques d'une pérovskite rhomboédrique ($R\bar{3}c$ -167)

Site	Local	Coordonnées
Cation A	2a	$(\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{4})$
Cation B	2b	$(0, 0, 0)$
Anion X	6c	$(x, y, \frac{3}{4})$

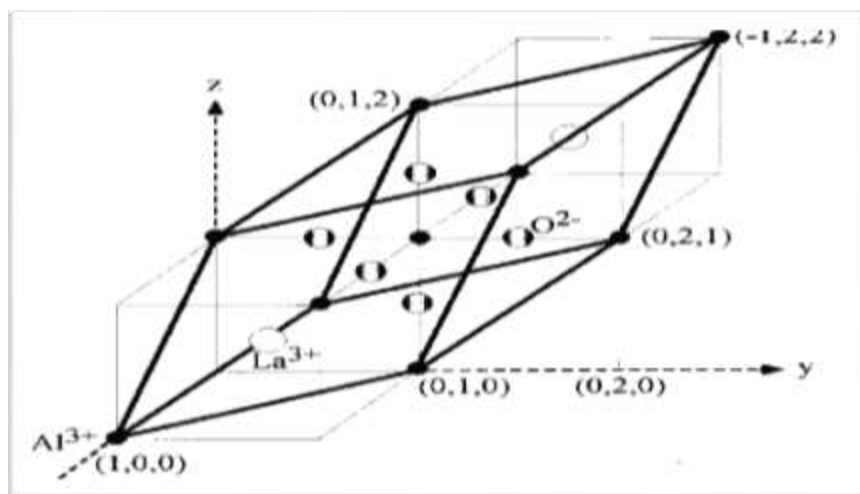


Figure I.5 : Maille unitaire d'une pérovskite rhomboédrique de LaAlO_3 ($R\bar{3}c$ -167)

I.6.3. Pérovskite hexagonale :

Une distorsion supplémentaire peut être observée avec la formation d'une structure $P6_3cm$ hexagonale, visible sur la figure I.7, avec les paramètres de maille ($a = b \neq c$), ($\alpha = \beta = 90^\circ$, $\gamma = 120^\circ$) et avec des positions atomiques données dans le tableau I.6. Dans cette variante, les distorsions de réseau sont assez grandes, et la structure a perdu sa similarité directe avec la symétrie pérovskite. En tant que tels, bien qu'ils soient parfois appelés pérovskites, ils ne sont pas strictement des structures pérovskites et sont mieux considérés comme des structures intermédiaires. [14-15]

Tableau I.5 : Positions atomiques dans la pérovskite hexagonale ($P6_3/mmc$)

Site	Local	Coordonnées
Cation A(1)	2a	(0, 0, 0)
Cation A(2)	2a	(0, 0, 1/2)
Cation B(1)	2c	(1/3, 2/3, 1/4)
Cation B(2)	2c	(2/3, 1/3, 3/4)
Anion X(1)	2b	(0, 0, 1/4)
Anion X(2)	2b	(0, 0, 3/4)
Anion X(3)	4f	(1/3, 2/3, z)
Anion X(4)	4f	(2/3, 1/3, z)

Parmi les exemples les plus connus qui cristallisent dans cette structure ; $YMnO_3$ ($P6_3/mmc$) avec $a = 3.518 \text{ \AA}$ et $c = 11.29 \text{ \AA}$; $LuMnO_3$ ($P6_3cm$) avec $a = 6.046 \text{ \AA}$ et $c = 11.371 \text{ \AA}$.

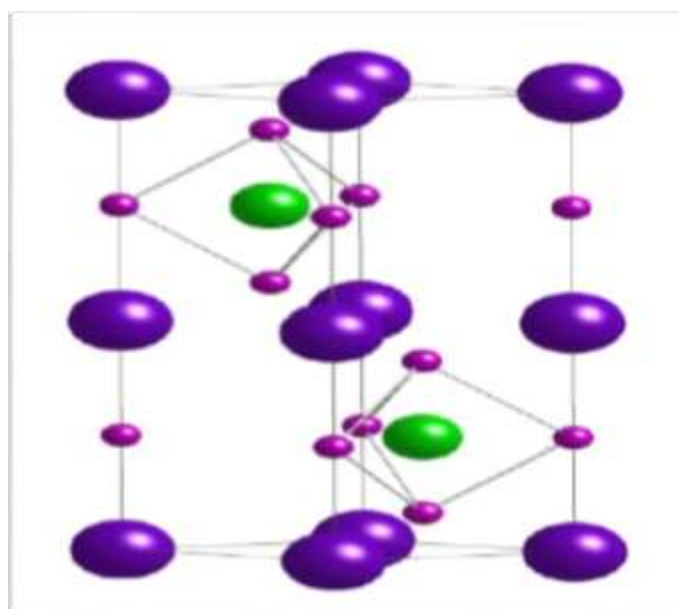


Figure I.6 : Cellule unitaire d'une pérovskite hexagonale ($P6_3/mmc$).

I.6.4. Pérovskite tétragonale:

Cette Pérovskite est caractérisée par une structure légèrement distordue des octaèdres BX_6 au long de l'axe z . On trouve à titre d'exemple le $BaTiO_3$, à une température ambiante, il cristallise dans une maille tétragonale, avec les paramètres $a = 4.000 \text{ \AA}$ et $c = 4.024 \text{ \AA}$ (tandis que $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$). Les ions de Ba occupent les huit sommets du cube, les ions Ti sont situés à la position 0.201 \AA au-dessus du centre du corps de l'octaèdre le long de l'axe C_4 et les ions O sont situés au centre du cube pour former un octaèdre (TiO_6). [16-17]

Tableau I.6. Positions atomiques de la pérovskite tétragonale $BaTiO_3$ (P4mm-(51))

Site/atome	Coordonnées
Ba	(0, 0, 0.01)
Ti	($\frac{1}{2}$, $\frac{1}{2}$, 0.527)
O	($\frac{1}{2}$, $\frac{1}{2}$, -0.023)
O	($\frac{1}{2}$, 0, $\frac{1}{2}$)

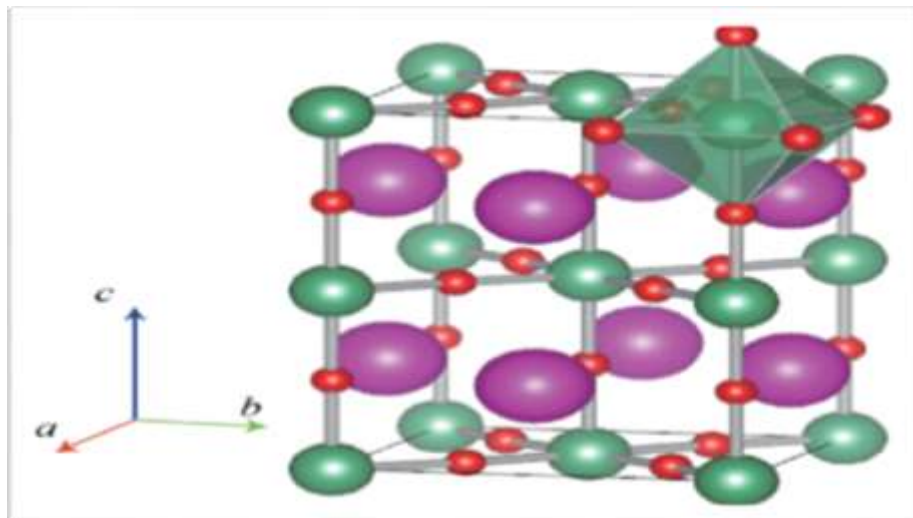


Figure I.7: Maille élémentaire d'une pérovskite tétragonale (I4/mcm-140).

Un autre point qu'il faut mentionner, c'est que pour le même matériau, il est possible et en fonction de la température (**Figure I.8**), que les dimensions cristallographiques et par conséquent le système cristallin change en raison de la distorsion des octaèdres, ce qui donne des formes polymorphes, ou ce qu'on appelle le polymorphisme dans les matériaux, avec des propriétés physico-chimiques différentes et intéressantes. A titre d'exemple, le composé $BaTiO_3$ subit plusieurs changements cristallographiques sensibles à la température suivis par des transitions de phases successives rhomboédrique, orthorhombique, tétragonale et cubique.

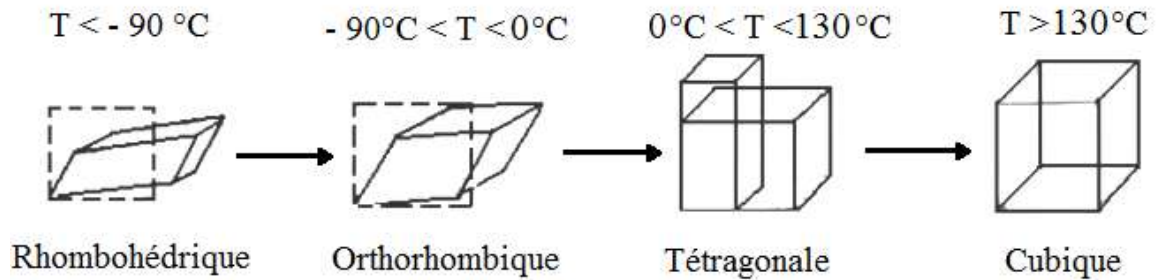


Figure I.8. Le changement cristallographique de l'oxyde BaTiO₃.

I .7. Applications :

Les pérovskites jouent un rôle important dans la technologie de l'industrie. Elles sont utilisées dans les mémoires, les condensateurs, les appareils à micro-ondes, les manomètres et l'électronique ultrarapide. Elles sont supraconductrices à des températures relativement élevées, elles transforment la pression mécanique ou la chaleur en électricité (piézoélectricité), accélèrent les réactions chimiques (catalyseurs) et changent soudainement leur résistance électrique lorsqu'elles sont placées dans un champ magnétique (magnétorésistance). Les pérovskites avec les ions de métaux de transition occupants le site B, Montrent une variété très intéressante et énorme de propriétés électroniques ou magnétiques. Cette variété est non seulement liée à leur flexibilité chimique, mais également au plus grand degré relié au caractère complexe que les ions de métaux de transition jouent dans certaines coordinations avec l'oxygène ou les halogénures. Tandis que le magnétisme et les corrélations électroniques sont habituellement liés aux couches d'électrons 3d non remplies, des propriétés diélectriques prononcées sont reliées aux couches d'électrons 3d remplies. Ces matériaux très prometteurs trouvent de plus en plus des applications dans les céramiques transparentes, les colorants non polluants, les cellules photovoltaïques ou les piles à combustibles. Les pérovskites ont des possibilités d'utilisation quasi universelles car il est possible de faire varier dans des limites très larges leurs propriétés, pour cette raison A. Reller et T. Williams les ont nommées les caméléons chimiques « chemical chameleons ». D'autres applications possibles sont les transducteurs, transformant un champ électrique en champ magnétique, ou encore l'utilisation de l'échange biais dans des structures composées d'une couche ferroélectrique et d'une couche antiferromagnétique. [1-6]

I.8. Conclusion :

Ce premier chapitre constitue un état de l'art sur les halogènes et Oxyde pérovskites, nous avons présentés des généralités sur les matériaux pérovskites du point de vue de leurs structures cristallines, leurs classifications et leurs propriétés d'usage. Nous avons aussi rapporté dans ce chapitre les notions de base sur les différents types de magnétisme qui ont fait l'objet dans notre étude. Les matériaux pérovskites ont acquis un énorme intérêt et sont devenue l'un des sujets les plus motivants dans le domaine de la recherche scientifique en raison de la simplicité de leur structure cristalline.

Vue de leur propriété intéressante discuté dans ce chapitre, nous allons étudier dans le chapitre suivant les différentes techniques de modélisation numérique qui est basé sur la simulation quantiques de premiers principes « ab-initio » et en utilisant le formalisme de la théorie de la fonctionnelle de la densité DFT et la méthode des ondes planes augmentées linéarisées.

Référence :

- [1] R. H. Mitchell, Almaz Press Inc., Ontario, Canada (2002).
- [2] R. D. Shannon and C. T. Prewitt, *Acta Crystallogr. A: Found. Crystallogr.* 32, 751 (1976).
- [3] V. M. Goldschmidt, *Geochemische Verteilungsgesetze der Element VII, VIII* (1928).
- [4] L. Pauling, New York: Cornell University Press. p. 267, (1967)
- [5] T. R. ShROUT and A. Halliyal. *Am. Ceram. Soc. Bull.*, 704-711 (1987).
- [6] N. W. Thomas, *Acta Cryst. B* 54, 337-344 (1989).
- [7] C. Kittel. *Physique de l'état solide*. Dunod, 5e édition, (1983). [106] A. Munoz, J. A. Alonso et al, *Journal of Physics-Condensed Matter*, 12(7):1361–1376, 2000.
- [8] K. Charles, *Introduction to Solid State Physics*, 7th ed., Wiley.
- [9] A. Munoz, J. A. Alonso *et al*, *Journal of Physics-Condensed Matter*, 12(7) (2000) 1361–1376.
- [10] L. Vasylechko, L. Akselrud *et al*, *Journal of Alloys and Compounds*, 297(1) (2000) 46–52.
- [11] Y. Kususe *et al*, *Journal of Solid State Chemistry*, 239 (2016) 192–199.
- [12] S. Geller, , *Acta Crystallogr*, 10 (1957) 243.
- [13] G. Thornton, B. C. Tofield, and A. W. Hewat. *Journal of Solid State Chemistry*, 61(3) (1986) 301–307.
- [14] K. Uusi-Esko, J. Malm *et al*, *Materials Chemistry and Physics*. 112 (2008) 1029.
- [15] A. Filippetti, N.A. Hill, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 236 (2001) 176–189.
- [16] X. Meng, Xiaohong Wenb, Gaowu Qin, *Computational Materials Science*, 49 (2010) S372–S377.
- [17] K. Łukaszewicz and J.K. Kalicińska, *Ferroelectrics*, 7 (1974). 81-82.



Chapitre II



II.1 Introduction :

La compréhension des différentes propriétés des matériaux consiste à étudier le système d'électrons et de noyaux fortement interagissant qui le constituent. Malheureusement la résolution de l'équation de Schrödinger pour un tel système est extrêmement difficile, il faut donc faire recours à diverses approximations. Une des méthodes les plus utilisées est la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT).

L'objectif principal de la (DFT) est de remplacer la fonction d'onde multiélectronique qui dépend de $3N$ variables (N est le nombre total de particules du système) par la densité électronique est seulement fonction de trois variables, il s'agit donc d'une quantité plus facile à traiter tant mathématiquement que conceptuellement. Le principe de la (DFT) consiste en une reformulation du problème quantique à N corps en un problème mono corps

II.2 Equation de Schrödinger :

L'état d'un système à M noyaux et N électrons est décrit en mécanique quantique par une fonction d'onde ψ satisfaisant à l'équation de Schrödinger [1] :

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

Où \hat{H} représente l'hamiltonien du système cristallin, ψ sa fonction propre et E l'énergie propre. La fonction d'onde ψ dépend de toutes les particules de cristal.

L'hamiltonien \hat{H} contient différentes formes d'énergie :

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

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

$$T_n = -\frac{\hbar^2}{2} \sum_i \frac{\nabla^2}{M_n} R_i, \text{ est l'énergie cinétique des noyaux.}$$

$$T_e = \frac{\hbar^2}{2} \sum_i \frac{\nabla^2}{M_e} r_i, \text{ est l'énergie cinétique des électrons.}$$

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

$$V_{n-n} = \frac{1}{8\pi\epsilon_0} \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{|\vec{R}_i - \vec{R}_j|}, \text{ interaction répulsive noyaux- noyaux.}$$

$V_{e-n} = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{i,j} \frac{e^2 Z_i}{|R_i - r_j|}$, interaction attractive noyaux-électrons.

$V_{e-e} = \frac{1}{8\pi\epsilon_0} \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{|r_i - r_j|}$, interaction répulsive électrons - électrons.

La résolution exacte de l'équation de Schrödinger (II-1) n'est possible que pour les systèmes hydrogénoïdes mais dans la plupart de cas, il faut faire recours à des approximations, en particulier à celle de Born-Oppenheimer.

II.3 Approximation de Born-Oppenheimer (1927) :

L'approximation de Born-Oppenheimer [2] considère que les noyaux sont très lourds et donc plus lents que les électrons. Les noyaux apparaissent comme immobiles. Dans cette approximation, on étudie le mouvement des électrons dans le champ des noyaux supposés fixes. On néglige ainsi l'énergie cinétique T_n et l'énergie potentielle noyaux-noyaux devient une constante qu'on peut choisir comme la nouvelle origine des énergies. On définit alors l'Hamiltonien électronique :

$$H_{el} = V_{e-e} + V_{e-n} + T_e \quad \text{II.3}$$

Grâce à cette approximation qui permet de séparer le mouvement des électrons à ceux des noyaux, le problème de la résolution de l'équation de Schrödinger se réduit à celui du comportement des électrons, mais il reste encore très complexe à cause des interactions électrons-électrons. Ces simplifications ne suffisent pas pour résoudre le problème, donc on a recouru à d'autres approximations complémentaires.

II.4 Approximation de Hartree-Fock (1928)

L'approximation introduite par Hartree [3] en 1928, consiste à substituer le système à Ne électrons en interaction par un système à Ne électrons indépendants. En tenant compte de cette approximation, chaque électron se déplaçant dans un champ moyen créé par les noyaux et les autres électrons du système. De ce fait, la fonction d'onde à Ne électrons se ramène à un produit de n fonctions d'ondes ψ_i à un seul électron:

$$\Psi(\vec{r}) = \prod_{i=1}^n \psi_i(\vec{r}_i) \quad \text{II.4}$$

L'Hamiltonien électronique donné par l'équation (II.2), s'écrit comme la somme des Hamiltoniens à un électron :

$$H_e = \sum_{i=1}^{N_n} \left(-\frac{1}{2} \nabla_i^2 + \sum_{j>i}^{N_e} \frac{1}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} - \sum_{\alpha=1}^{N_n} \frac{Z_\alpha}{|\vec{r}_i - R_\alpha|} \right) \quad \text{II.5}$$

Cette approximation est basée sur l'hypothèse d'électrons libres ce qui revient à dire que le mouvement des électrons est supposé non corrélé. Hartree a introduit ce qu'il avait appelé méthode du champ auto-consistant (Self-Consistent Field method, SCF) comme un moyen qualitatif pour résoudre l'équation de Schrödinger (l'équation I.1), mais malgré tout sa cette approximation souffre cependant de différents problèmes: l'hamiltonien de départ n'est qu'une approximation de champ moyen et les électrons ne sont pas traités comme des fermions. La difficulté à décrire les électrons en interaction, nous oblige à passer par d'autres approximations pour résoudre ce problème.

II.5. Approximation de Hartree-Fock (1930) :

L'approximation de Hartree-Fock [4] est l'extension de l'approximation de Hartree, incluant la symétrie de permutation des fonctions d'ondes qui mène à l'interaction d'échange. L'échange est dû au principe d'exclusion de Pauli, qui découle du principe de Heisenberg, lequel stipule que toute fonction d'onde pour un système donné doit être antisymétrique vis à vis de l'échange de deux particules. Fock a donc proposé d'exprimer la fonction d'onde d'un système à n électrons, en utilisant une combinaison linéaire des fonctions d'ondes des électrons indépendants, sous la forme générale d'un déterminant de Slater:

$$\Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_n) = \frac{1}{\sqrt{n!}} \begin{vmatrix} \Psi_1(\vec{r}_1) & \dots & \Psi_N(\vec{r}_1) \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ \Psi_1(\vec{r}_N) & \dots & \Psi_N(\vec{r}_N) \end{vmatrix} \quad \text{II.6}$$

Où $\frac{1}{\sqrt{n!}}$ est le facteur de normalisation. (\vec{r}_i) Représente la fonction d'onde d'un système de n électrons dans la représentation spin orbite.

Cette approximation conduit à des bons résultats, notamment en physique moléculaire, mais elle ne peut traiter que des systèmes avec peu d'électrons comme des petites molécules.

Elle ne tient pas compte aussi des effets de corrélations électroniques. C'est plus facile de comprendre la méthode de Hartree-Fock étant donné qu'elle est considérée comme la première étape dans l'évolution théorique de la DFT.

II.6 Fondements de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) :

La DFT est la théorie qui a permis le développement considérable que l'on connaît du calcul ab-initio. Le principe fondamental de cette théorie réside dans le fait que toutes les propriétés d'un système à plusieurs particules en interaction peuvent être considérées comme une fonctionnelle de la densité de l'état fondamental $\rho_0(\mathbf{r})$. L'idée originale de la DFT a vu le jour dans les travaux de Thomas et Fermi [5-6] en 1927. Bien que leurs approximations ne soient pas suffisamment appropriées pour des calculs de structure électronique, cette approche élucide la manière de fonctionnement de la DFT. Dans leur premiers travaux, Thomas et Fermi ont écarté les interactions entre les électrons, considérant ainsi le système comme un gaz homogène et son énergie cinétique comme fonctionnelle de la densité (locale). Les deux auteurs ont négligé les effets d'échange-corrélation qui surgissent entre les électrons, cependant ce défaut fut corrigé par Dirac [7] en 1930, qui a introduit l'approximation d'échange locale. Les théorèmes constituant la théorie de base de la fonctionnelle de la densité ont été formulés par Hohenberg, Kohn et Sham.

Avant d'aborder les fondements de la Théorie de la Fonctionnelle de la Densité, il paraît essentiel de définir la quantité centrale de cette théorie : la densité électronique.

II.6.1 Densité Electronique :

Lors de ce chapitre, nous avons défini les électrons comme étant des particules indissociables et indiscernables. En effet, un électron ne peut être localisée 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 (ρ). 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. La densité électronique $\rho(\mathbf{r})$ est une fonction positive dépendant uniquement des 3 coordonnées (x, y, z) de l'espace. Cette quantité s'annule à l'infini et vaut N - nombre total d'électrons - lorsqu'elle est intégrée sur tout l'espace.

II.6.2 Théorèmes et équations de Hohenberg et Kohn :

L'approche de Hohenberg et Kohn [8] vise à faire de la DFT une théorie exacte pour les systèmes à plusieurs corps, nous présentons leurs énoncés et nous les expliquerons brièvement dans ce qui suit :

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

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

$$E_V[\rho_0] = F[\rho_0] + \int d\vec{r} V(\vec{r})\rho_0(\vec{r}) \quad \text{II.7}$$

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

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

« On peut définir une fonctionnelle universelle de l'énergie $F[\rho]$ en terme de la densité $\rho(\mathbf{r})$, valide pour tout potentiel externe $V_{\text{ext}}(\mathbf{r})$. Pour chaque $V_{\text{ext}}(\mathbf{r})$ particulier, l'énergie exacte de l'état fondamental du système est le minimum global de cette fonctionnelle et la densité qui minimise la fonctionnelle de l'énergie est la densité exacte de l'état fondamental ».

La valeur minimale de l'énergie est normalisée par :

$$E_0 = E(\rho_0) = \min E[\rho(\mathbf{r})] \quad \text{II.8}$$

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

$$E[\rho(\vec{r})] = F_{HK}[\rho(\vec{r})] + \int \rho(\vec{r})U_{\text{ext}}(\vec{r})d\vec{r} \quad \text{II.9}$$

$$F_{HK}[\rho(\vec{r})] = E_{\text{cin}}[\rho(\vec{r})] + E_{ee}[\rho(\vec{r})] \quad \text{II.10}$$

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

$$F[\rho(\mathbf{r})] = T[\rho(\mathbf{r})] + V_{ee}[\rho(\mathbf{r})] \quad \text{II.11}$$

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

Remarque :

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

$$E \equiv [\rho\uparrow, \rho\downarrow] \quad \text{II.12}$$

II.6.3 Equations de Kohn et Sham :

En 1965, Kohn et Sham [9] ont eu l'idée de représenter un système de N électrons en interaction dans un potentiel extérieur V_{ext} par un système auxiliaire de N électrons sans interaction se déplaçant dans un potentiel effectif V_{eff} . Cette approche a pour but de déterminer les propriétés exactes d'un système à plusieurs particules en utilisant des méthodes à particules indépendantes, en pratique cette révolution en la matière a permis d'effectuer certaines approximations qui se sont révélées très satisfaisantes. L'approche de Kohn et Sham remplace le système à particules interagissant entre elles par un système moins complexe facilement solvables, cela nous amène à réécrire le problème sous la forme de trois équations interdépendantes :

- La première donne la définition du potentiel effectif dans lequel baignent les électrons :

$$V_{\text{eff}}(r) = V_{\text{ex}}(r) + V_{\text{H}}[\rho(r)] + V_{\text{xc}}[\rho(r)] \quad \text{II.13}$$

Avec $V_{\text{H}}[\rho(r)] = \frac{1}{2} \int \frac{\rho(r')}{|r-r'|} dr'$: le potentiel de Hartree .

$V_{\text{xc}}[\rho(r)] = \frac{\partial \text{Exc}[\rho(r)]}{\partial \rho(r)}$: le potentiel d'échange et corrélation.

- La seconde utilise ce potentiel effectif dans les N équations de Schrödinger mono-électroniques dans le but d'obtenir les (ϕ_i) :

$$\left(-\frac{1}{2}\nabla^2 + V_{\text{eff}}(r)\right) \phi_i(r) = \epsilon_i^K \phi_i(r) \quad \text{II.14}$$

Avec ϵ_i^K et $\phi_i(r)$ sont les énergies propres et les fonctions d'ondes propres, respectivement.

- La troisième indique comment accéder à la densité à partir des N fonctions d'onde mono-électroniques :

$$\rho(r) = \sum_{i=1}^N f_i |\phi_i(r)|^2 \quad \text{II.15}$$

La méthode de kohn et sham donne des solutions exactes du problème à N électrons en interactions, si la fonctionnelle d'échange et corrélation $V_{xc}[\rho(r)]$ est connue. Il est donc nécessaire de proposer une expression explicite pour la fonctionnelle d'échange et corrélation.

II.6.4 Résolution des équations de Kohn-Sham :

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

$$H_{SP}\varphi_i(r) = \varepsilon_i\varphi_i(r) \quad \text{II.16}$$

Tel que $H_{SP} = \left(-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 + \frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0} \int \frac{\rho(r')}{|r-r'|} dr + V_{XC} + V_{EXT}\right)$ est l'hamiltonien de Kohn et Sham pour une seule particule.

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 + \frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0} \int \frac{\rho(r')}{|r-r'|} dr + V_{XC} + V_{EXT}\right)\varphi_i(r) = \varepsilon_i\varphi_i(r) \quad \text{II.17}$$

Il existe diverses méthodes pour résoudre les équations de Kohn et Sham. On différencie ces méthodes selon : le potentiel d'interaction électron-noyau (v_{ext}), le potentiel d'échange corrélation et la base d'onde sur laquelle sont développées les fonctions d'onde. Dans cette thèse on a choisi un type de représentation, celui de (FP-LAPW) (Full potential –linearized augmented plane wave) qu'on va voir en détail dans la partie suivante.

Dans la méthode FP-LAPW, les orbitales de Kohn et Sham peuvent être écrits sous la forme:

$$\varphi(r) = \sum C_{i\alpha}\varphi_\alpha(r) \quad \text{II.18}$$

Où : $\varphi_\alpha(r)$ sont les fonctions de base et les $C_{i\alpha}$ sont les coefficients de l'expansion.

La solution de l'équation de Kohn et Sham est obtenue pour les coefficients $C_{i\alpha}$ pour les orbitales occupées qui minimisent l'énergie totale. La résolution de l'équation de Kohn et Sham pour les points de symétrie dans la première zone de Brillouin permet de simplifier les calculs.

Donc la résolution se fait d'une manière itérative en utilisant un cycle d'itérations auto-cohérent. On commence par injecter la densité de charge initiale ρ_0 pour diagonaliser l'équation séculaire $(H - \varepsilon_i S)$. Tel que H représente la matrice Hamiltonien et S la matrice de recouvrement. Ensuite, la nouvelle densité de charge ρ out est construite avec les vecteurs propres de l'équation séculaire en utilisant la densité de charge totale qui peut être obtenue par une sommation sur toutes les orbitales occupées. Si les calculs ne concordent pas, on mélange les deux densités de charge ρ_{in} et ρ_{out} de la manière suivante :

$$\rho_{in}^{i+1} = (1 - \alpha) + \alpha\rho_{out}^i \quad \text{II.19}$$

Où l'indice i représente le nombre d'itération(i) et α le paramètre de mixage. la procédure des itérations est poursuivie jusqu'à ce que la convergence soit atteinte. Nous résumons ce cycle par les étapes suivantes

- Commencer par une densité d'essai pour la première itération
- Calculer la densité et du potentiel d'échange corrélation pour un point.
- Résoudre l'équation de Kohn-Sham.
- Calculer la nouvelle densité.
- Vérifier le critère de convergence (en comparant l'ancienne et la nouvelle densité).
- Calculer les différents grandeurs physiques (Energie, forces, ...) ; Fin de calcul.

II.7. Approximation de l'échange-correlation dans la DFT :

La théorie DFT est, au stade des équations de Kohn et Sham, une théorie parfaitement exacte dans la mesure où la densité électronique qui minimise l'énergie totale est exactement la densité du système à N électrons en interaction. La difficulté principale dans le développement du formalisme de Kohn-Sham réside dans la construction des fonctionnelles d'échange-corrélation E_{XC} . Il faut alors avoir recours à une approximation pour l'évaluer. Il existe de nombreuses approximations de la fonctionnelle d'échange-corrélation. Afin de permettre la résolution des équations de Kohn-Sham, trois classes de fonctionnelles sont disponibles. La première fonctionnelle propre DFT, proposée dans ce sens est l'approximation de la densité locale (LDA).

Elle a été proposée dans le document original de Kohn-Sham en 1965, mais la philosophie était déjà présentée dans la théorie de Thomas-Fermi-Dirac . D'autres approximations ont par la suite été proposées afin d'améliorer le traitement de l'échange-corrélation proposé au niveau de LDA.

Ces fonctionnelles constituent des tentatives de prises en compte de la non homogénéité, comme dans les approximations du gradient généralisé (Gradient Generalized Approximation GGA).

II.7.1 Approximation de la densité locale (LDA) :

L'approximation LDA [10] (en anglais Local Density Approximation) est l'approximation la plus simple qui présente la continuité de la démarche de Kohn et Sham. L'idée de la LDA est de considérer le potentiel d'échange corrélation comme une quantité locale définie en un point r , dépendant faiblement des variations de la densité autour de ce même point r . L'approximation LDA consiste à considérer la densité comme étant équivalente à celle

d'un gaz d'électrons homogènes. L'énergie d'échange-corrélation s'exprime selon l'équation suivante :

$$E_{xc}^{LDA}[\rho(r)] = \int \epsilon_{xc}^{LDA}[\rho(r)] d^3r \quad \text{II.20}$$

Avec : $\epsilon_{xc}^{LDA}[\rho(r)]$ est l'énergie d'échange et de corrélation d'un gaz d'électrons uniforme de densité $\rho(r)$ constante. La fonctionnelle $\epsilon_{xc}^{LDA}[\rho(r)]$ peut être considérée comme la somme d'une contribution d'échange et de corrélation, telle que:

$$\epsilon_{xc}^{LDA}[\rho(r)] = \epsilon_x^S[\rho(r)] + \epsilon_c^{LD}[\rho(r)] \quad \text{II.21}$$

Où: $\epsilon_x^S[\rho(r)]$: fonctionnelle d'échange et $\epsilon_c^{LD}[\rho(r)]$: fonctionnelle de corrélation

La partie échange est calculée via la fonctionnelle d'énergie d'échange formulée par Dirac [22] (symbolisée par S fait que cette expression fut reprise par Slater) :

$$\epsilon_x^S[\rho(r)] = -\frac{3}{4\pi r_s} \left(\frac{9\pi}{4}\right)^{1/3} \quad \text{II.22}$$

Pour la partie de corrélation, aucune expression analytique explicite de ce type n'est connue. Plusieurs paramétrisations différentes ont été proposées depuis le début des années 1970. Les résultats les plus précis sont basés sur les simulations de Monte-Carlo quantiques de Ceperley et Alder. Rappelons que la LDA permet de décrire seulement l'état fondamental des systèmes électroniques mais pas les états excités. Les largeurs de bande d'énergies interdites des semi-conducteurs et des isolants sont sous-estimées dans cette approximation. Pour certains systèmes à fort effets de corrélations (bandes f ou d'étroites), l'approximation LDA ne permet pas de décrire correctement les propriétés du système. En particulier, les composés de métaux de transition de type isolants de Mott-Hubbard ou isolants à transfert de charge sont prédits métalliques.

II. 7.2 Approximation du Gradient Généralisé (GGA) :

L'approximation du gradient généralisé (GGA: Generalized Gradient Approximations) apporte une amélioration par rapport à la LDA [11]. Dans l'approximation locale, le potentiel d'échange et de corrélation ne dépend que de la densité $\rho(\vec{r})$ alors que dans l'approximation GGA, le potentiel s'exprime en fonction de la densité électronique locale $\rho(\vec{r})$ et de son gradient $\nabla\rho(\vec{r})$.

L'expression du terme échange-corrélation s'écrit dans sa forme générale :

$$E_{xc}^{GGA}[\rho(r)] = \int \rho(r) [\rho(r) |\nabla \rho(r)|] d^3r$$

II.23

Où : $\epsilon_{xc}^{GGA} [\rho(r) |\nabla \rho(r)|]$ représente l'énergie d'échange-corrélation par électron dans un système d'électrons en interaction simultanée de densité inhomogène.

En particulier, il existe plusieurs versions de la GGA : WC (Wu-Cohen) et EV (Engel Vosko) , la plus utilisées actuellement en physique du solide est la fonctionnelle PBE de Perdew, Burke et Ernzerhof [12-13]. Ces méthodes non-empiriques sont simples et précises.

L'utilisation de la GGA permet en effet d'accroître la précision des calculs par rapport à la LDA et permet d'améliorer les paramètres de maille des cristaux et les énergies de cohésion. En revanche, en raison de son caractère local, l'amélioration n'est pas toujours systématique. La GGA ne parvient pas à traiter correctement les systèmes caractérisés par des interactions de Van der Walls, liées à des corrélations de longue portée.

I.7.3. Approximation MBJ :

La fonctionnelle de Tran et Blaha [14] notée (MBJ) est une version modifiée de la fonctionnelle de Becke et Johnson. Cette dernière a prouvé rapidement son efficacité par rapport aux modes de calculs les plus souvent utilisés tel que LDA et GGA .Messieurs Tran et Blaha proposent dans leur article publié le 3 Juin 2009 dans Physical Review Letters, une version modifiée de la fonctionnelle de Becke et Johnson [15], qui a été implémentée dernièrement dans le code Wien2k. Tran et Blaha ont testé le potentiel d'échange proposé par Becke et Johnson (BJ) qui a été conçu pour la reproduction de la forme du potentiel d'échange exacte c'est-à-dire le potentiel effectif optimisé (PEO). Ils ont constatés 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 (a cause de leur grande auto-cohérence) telles que les fonctionnels hybrides [16] et la méthode GW [46-48]. Le potentiel BJ modifié (mBJ) proposé par Tran et Blaha a la forme suivante:

$$v_{X,\sigma}^{TB-mBJ}(r) = Cv_{X,\sigma}^{BR} + (3c - 2) \frac{1}{\pi} \sqrt{\frac{5}{12}} \sqrt{\frac{2t_{\sigma}(r)}{\rho_r}} \quad \text{II-24}$$

Avec

$$\rho_{\sigma}(r) = \sum_{i=1}^{N_{\sigma}} |\Psi_{i,\sigma}|^2 \quad \text{La densité électronique.}$$

$$t_{\sigma}(r) = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{N_{\sigma}} |\Psi_{i,\sigma} * \nabla \Psi_{i,\sigma}|^2 \quad \text{La densité d'énergie cinétique.}$$

$$v_{X,\sigma}^{BR}(r) \quad \text{Le potentiel de Becke-Roussel.}$$

La modification principale se trouve au niveau de l'apparition du paramètre dans la formule de la fonctionnelle. Notons que si on prend $c=1$ on retombe sur la fonctionnelle de Becke et Johnson Ce paramètre a été choisi pour dépendre linéairement de la racine carrée de la moyenne de $\left| \frac{|\nabla\rho(r)|}{\rho(r)} \right|$

$$\text{La forme proposée pour } c \text{ est la suivante : } c = \alpha + \beta \left(\frac{1}{V_{\text{cell}}} \int \frac{|\nabla\rho(r')|}{\rho(r')} d^3r' \right)^{1/2}$$

V_{cell} est le volume de la maille élémentaire, et α , β et sont deux paramètres indépendants dont les valeurs sont : $\alpha = -0.012$ (sans dimension) et $\beta = 1.023 \text{ Bohr}^{1/2}$. Ces deux paramètres sont obtenus selon un ajustement aux résultats expérimentaux.

II.8 Introduction à la méthode Linéaire des Ondes Planes Augmentées (LAPW) :

Dans le but de prédire les propriétés électroniques des matériaux, diverse méthode ont été employées en allant des méthodes classiques aux approches de la mécanique quantique. Ainsi plusieurs méthodes de calcul ont vu le jour, à savoir : Les méthodes empiriques, Les méthodes semi-empiriques et les méthodes de premier principe ou ab initio. Ces dernières demandent beaucoup de temps de calcul, mais leurs avantages c'est qu'ils ne nécessitent aucune donnée expérimentale dans les calculs. En vue de décrire correctement les fonctions d'ondes de l'électron du système étudié, il est nécessaire de choisir un ensemble approprié de fonctions de base simples avec lesquelles on peut écrire un développement de série de fonctions d'ondes électroniques.

En effet, la résolution des équations de Kohn-Sham nécessite l'utilisation d'un deuxième type d'approximation qui est d'ordre "technique" lié à la mise en œuvre pratique d'un code de calcul (et non à la DFT), et concerne les choix effectués pour simplifier la résolution de ces équations ; il s'agit principalement du choix de la base des fonctions d'ondes pour projeter les états mono-électroniques de Kohn-Sham et du choix de la forme du potentiel effectif généré par un nombre infini de noyaux ou d'ions, c.-à-d., le potentiel externe. Les bases de fonctions d'ondes sont répertoriées dans trois types : (1) combinaison linéaire d'orbitales atomiques (linear combination of atomic orbitals 'LCAO'), (2) ondes planes augmentées linéarisées (linearized augmented plane waves 'LAPW') et (3) ondes planes (plane waves 'PW'). De l'autre côté, on pourra citer trois formes du potentiel : le modèle de jellium, la méthode des pseudopotentiels et les méthodes tous électrons. Dans cette partie on ne s'intéresse qu'à la description des approches implémentées dans notre code de calcul 'Wien2K'.

II.8 .1 Méthode des ondes planes augmentées (APW) :

La méthode linéaire des ondes planes augmentées (LAPW) [17-18] est une modification fondamentale de la méthode des ondes planes augmentées (APW). Donc, avant d'entamer cette nouvelle méthode, on commence tout d'abord par un petit rappel sur les différents aspects de la méthode APW et ces motivations dans la méthode LAPW. En 1937, Slater [42,43] a développé une nouvelle méthode APW dans laquelle il a proposé une étape radiale par l'introduction d'approximation Muffin-tin pour décrire le potentiel cristallin. Selon cette approximation, la cellule unité sera divisée en deux types de régions [19]:

- La première région appelé également la région Muffin-Tin (MT) est prise près du noyau atomique, où le potentiel et la fonction d'onde sont similaires à ceux d'un atome isolé, c'est à dire ils varient fortement, donc, dans cette région qui est définie par des sphères atomiques (S) de rayon R_α , le potentiel est à symétrie sphérique et les fonctions d'ondes sont des fonctions radiales « solution de l'équation de Schrödinger.
- La deuxième région c'est la région interstitielle (I), où le potentiel est considéré constant et les fonctions d'ondes utilisées sont des ondes planes (figure III-1).

La convergence dans cette méthode est contrôlée par un paramètre de « cut-off » $R_{Mt} * K_{max}$ qui est le produit du rayon de la plus petite sphère de muffin-tin (R_{Mt}) par l'énergie de coupure de la base d'ondes planes. Cette méthode permet la considération d'un potentiel réaliste (FP = Full Potential) qui ne se restreint pas à la composante sphérique. Contrairement aux méthodes utilisant des pseudo-potentiels, les électrons de cœur sont intégrés dans le calcul. On obtient ainsi une description correcte des fonctions d'onde près du noyau. C'est la méthode la plus précise, mais elle est lourde en temps de calcul. Cette méthode est implémentée dans le code WIEN2k, développé par Blaha et Schwarz [20] depuis 1990 à l'Institut de Chimie des Matériaux de Vienne.

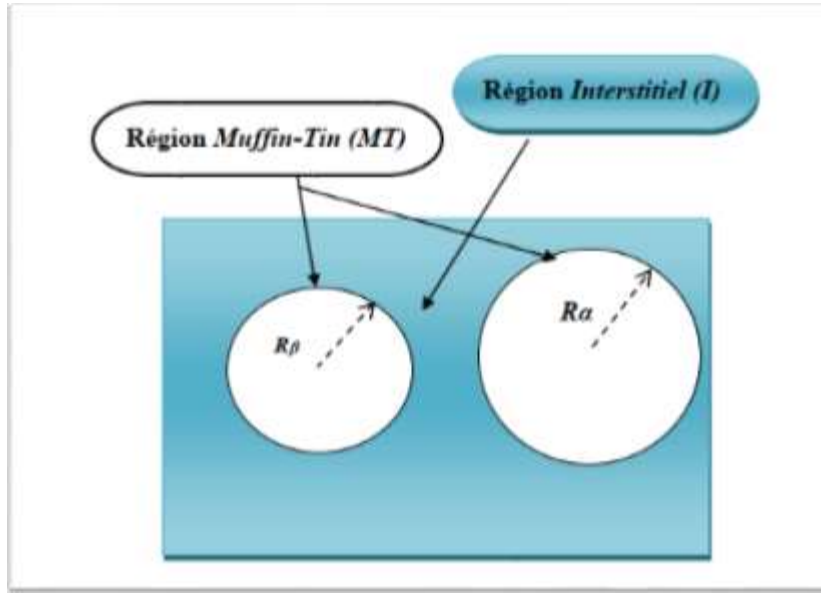


Figure II.1: Répartition de la cellule unitaire, une région interstitielle et des régions sphériques : Sphères α et β de rayons muffin-tin R_α et R_β respectivement.

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

$$\Phi(r) = \begin{cases} \frac{1}{\Omega^{1/2}} \sum_G C_G e^{i(G+K)r} & r > R_\alpha \\ \sum_{lm} A_{lm} U_l(r) Y_{lm}(r) & r < R_\alpha \end{cases} \quad \text{II.25}$$

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

$U_l(r)$ est la solution régulière de l'équation de Schrödinger donnée par :

$$\left\{ -\frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} + V(r) - E_l \right\} r U_l(r) = 0 \quad \text{II.26}$$

E_l est l'énergie de linéarisation et $V(r)$ est le composant sphérique du potentiel dans la sphère. Les fonctions radiales définies par l'équation (II.29) sont orthogonales à n'importe quel état propre du cœur. Cette orthogonalité disparaît à la frontière de sphère comme le montre l'équation de Schrödinger suivante :

$$(E_2 - E_1) r U_1 U_2 = U_2 \frac{d^2 r U_1}{dr^2} - U_1 \frac{d^2 r U_2}{dr^2} \quad \text{II.27}$$

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

Slater a justifié l'utilisation de ces fonctions en notant que les ondes planes sont des solutions de l'équation de Schrödinger lorsque le potentiel est constant. Par contre les fonctions radiales, sont des solutions dans le cas d'un potentiel sphérique avec les valeurs propres E_l . Cette approximation est très bonne pour les matériaux à structure cubique à faces centrées et de moins en moins satisfaisante avec la diminution de la symétrie du matériau. Le problème présenté dans la relation (II.27) repose sur la continuité de l'énergie cinétique à la limite de la sphère n'est pas assurée. Ou bien, il est indispensable d'imposer cette difficulté dans la méthode, en définissant les coefficients A_{lm} en fonction des coefficients C_G des ondes planes existant dans les régions interstitielles. Ces coefficients sont donnés par la relation suivante :

$$A_{lm} = \frac{4\pi i^l}{\Omega^{1/2} U_l(R_\alpha)} \sum C_G j_l |k + G| R_\alpha Y_{lm}(K + G) \quad \text{II.28}$$

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

La méthode APW ainsi construite représente quelques difficultés de calcul, dont celles liées à la fonction $U_l(R_\alpha)$ qui apparaît au dénominateur de l'équation (II.28). Il est donc possible de trouver des valeurs de l'énergie pour lesquels la valeur $U_l(R_\alpha)$ s'annule à la limite de la sphère. C'est ce qu'on appelle le problème de l'asymptote. Les calculs deviennent plus compliqués quand les bandes apparaissent près de l'asymptote. Donc, afin de surmonter ce problème, plusieurs modifications à la méthode APW ont été apportées, notamment celles proposées par Koelling et par Andersen [21-22].

II.8.2 Concept de la méthode des ondes planes augmentées linéarisées (LAPW) :

La méthode LAPW constitue l'une des bases les plus précises pour le calcul des propriétés des solides cristallins, et comme nous avons déjà mentionné dans les paragraphes précédents que cette dernière utilise une description du potentiel de type Muffin-Tin et correspond à une amélioration de la méthode APW développée par Andersen, Koelling et Arbman basé sur l'idée de Marcus.

II.8.3 Fonctions de base :

Dans la méthode LAPW les fonctions de base dans MT sont des combinaisons linéaires des fonctions radiales $U_l(\vec{r}, E_l)$ et de leurs dérivées $\dot{U}_l(\vec{r}, E_l)$ par rapport à l'énergie. Les fonctions $U_l(\vec{r}, E_l)$ comme dans la méthode APW et la fonction $\dot{U}_l(\vec{r}, E_l)$ doivent satisfaire la condition suivante :

$$\left[-\frac{d^2}{d\vec{r}^2} + \frac{l(l+1)}{\vec{r}^2} + V(\vec{r}) - E_l \right] \vec{r} \dot{U}_l(\vec{r}, E_l) = \vec{r} U_l(\vec{r}, E_l) \quad \text{II.29}$$

Avec ce développement, la forme explicite des fonctions de base est :

$$\Phi(r) = \begin{cases} \frac{1}{\Omega^{1/2}} \sum_G C_G e^{i(G+K)r} & r > R_\alpha \\ \sum_{lm} [A_{lm} U_l(r) + B_{lm} \dot{U}_l(r)] Y_{lm}(r) & r < R_\alpha \end{cases} \quad \text{II.30}$$

Les coefficients B_{lm} correspondent à la fonction $\dot{U}_l(\vec{r}, E_l)$, ont la même nature de A_{lm} . 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, signalé précédemment dans la méthode APW, ne se posera pas dans cette méthode.

II.10. Code WIEN2K :

L'ensemble des calculs présentés dans ce travail ont été réalisés en utilisant le code de modélisation numérique appelé WIEN2K, développé à l'origine en 1990 par Blaha, Schwarz et leurs collaborateurs. Il s'agit d'un code de calcul ab initio et il fait partie d'un ensemble de logiciels de simulation numériques. Ce code a permis de traiter avec succès des systèmes supraconducteurs à haute température, des minéraux, des surfaces des métaux de transition ou encore des oxydes ferromagnétiques et non magnétiques.

Dans les années qui suivirent, ce code a été continuellement révisé et a subi plusieurs mises à jour. Des versions du code Wien original ont été développées (appelées, selon l'année de leur parution, Wien93, Wien95 et Wien97). Nous avons utilisé la version Wien2k (année 2014) qui a subi une amélioration notable. Le package Wien2k est écrit en FORTRAN90 et fonctionne sous un système d'exploitation UNIX (LINUX dans notre cas, qui est la version d'UNIX disponible sur les Ordinateurs personnels PC à microprocesseurs Intel). Il est constitué de plusieurs programmes Indépendants qui exécutent des calculs de structure électronique dans les corps solides en se Basant sur la théorie de la fonctionnelle de densité (DFT). Plusieurs propriétés des matériaux Peuvent être calculées avec ce code, la structure de ce code est

constituée de plusieurs sous-programmes indépendants, liés par un script de type C-Shell permettant d'effectuer des calculs auto-cohérents (Fig. II.1). Avant de commencer chaque calcul, certains fichiers d'entrée doivent être créés. Parmi eux, le "case.struct" est le fichier d'entrée maître qui contient tous les détails de la structure tels que les paramètres de maille, les positions des atomes à l'intérieur de la cellule, le type de réseau, le nombre atomique de chacun des atomes et le groupe d'espace, cette étape est nommée par l'initialisation.

II.11. Conclusion :

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

Aujourd'hui, les méthodes de calcul constituent un formidable outil dans l'étude d'un matériau, soit en justifiant ou en complétant les informations fournies par l'expérience, soit en anticipant sur de nouvelles propriétés jusque-là inexplorées. C'est ce que nous constaterons au cours des deux prochains chapitres. Il reste maintenant d'appliquer ces approches sur une série de matériaux qui seront présentés dans la partie suivante.

Référence :

- [1] E. Schrödinger, Ann. Physik 79, 361 (1926).
- [2] M. Born and J. R. Oppenheimer, Ann. Phys. 87, 457 (1927).
- [3] D. R. Hartree. Proc. Cambridge Phil. Soc. Math. Phys. Sci., 24 : 89 426,(1928).
- [4] V. Fock. Z. Phys, 61 (1930) 795.
- [5] L. H. Thomas. Proc. Cambridge Phil. Roy. Soc. 23, 542 (1927).
- [6] E. Fermi. Rend. Accad. Naz. Lincei. 6, 602 (1927).
- [7] P. A. M. Dirac, Proc. Cambridge Phil. Roy. Soc. 26:376-385, (1930).
- [8] H. Hohenberg and W. Kohn, Phys. Rev. B, 136, 864 (1964)
- [9] W. Kohn and L. J. Sham, Phys. Rev. A 140, 1133 (1965).
- [10] D.M. Ceperley, B.J. Alder. *Phys. Rev. Lett*, 45 (1980) 566.
- [11] J.P. Perdew and A. Zunger, Phys. Rev. B 23 (1981) 5048.
- [12] Z. Wu and R. E. Cohen, *Phys. Rev. B* 73 (2006) 235116.
- [13] J. Tao, J. P. Perdew, V. N. Staroverov, and G. E. Scuseria, Phys. Rev. Lett, 91 (2003) 146401.
- [14] F. Tran and P. Blaha, Phys. Rev. Lett, 102 (2009) 226401.
- [15] A. D. Becke and E. R. Johnson, J. Chem. Phys, 124 (2006) 221101.
- [16] J. C. Slater, « *Quantum theory of Molecules and Solids* », V2, Ch. 8 (1965).
- [17] J.C. Slater, Phys. Rev. 51 (1937) 846
- [18] O.K. Andersen, *Phys. Rev B*. 12, (1975) 3060.
- [19] D.J. Singh Introduction to the LAPW Method. In: Plane waves, Pseudo potentials and the LAPW Method. Springer, Boston, MA. (1994),
- [20] F. Tran and P. Blaha, Phys. Rev. Lett, 102 (2009) 226401.
- [21] D. D. Koelling and G.O. Arbman, J. Phys. F5, 2041 (1975).
- [22] P. W. Anderson, Phys. Rev, 124 (1961) 41.



Chapitre III



III.1.Introduction :

Au cours de ce chapitre, nous allons analyser et interpréter les résultats obtenus par les calculs des propriétés structurales, électroniques, magnétique et optiques de composé InMnBr_3 , en utilisant la méthode des ondes planes augmentées et linéarisées (FP-LAPW), Cette méthode de premier principe basée sur la théorie de fonctionnelle de la densité (DFT) implémentée dans le code Wien2k.

En premier lieu nous avons abordé le calcul des propriétés structurales (paramètre du réseau à l'équilibre), ensuite on a étudié les propriétés électroniques, a savoir les structures de bande et les densités d'états totales et partielles ainsi que leurs propriétés optiques.

III.2. Détails de calcul :

Dans ce travail, les calculs sont effectués par la méthode des ondes planes augmentées linéarisées à potentiel total dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) implémenté dans le code WIEN2k. Le potentiel d'échange et de corrélation est calculé par l'approximation du gradient généralisé (WC-GGA) de Wu et Cohen.

Dans ce travail les ondes planes sont limitées à $R_{MT} \times K_{max} = 7$ (ou R_{MT} est le plus petit rayon des sphères MT et K_{max} est le maximum du vecteur d'onde K).

Pour l'intégration on a utilisé une maille de $8 \times 20 \times 5$ points-k dans la première zone de Brillouin.

Dans le composé InMnBr_3 la configuration électronique et de chaque élément est:

Tableau III -1. Les états de valences et les rayons R_{MT} des atomes In, Mn et Br.

	États de valence	R_{MT}
In	$5s^2 5p^1$	2.2
Mn	$4s^2 3d^5$	2
Br	$4s^2 4p^5$	2

III.3.Structure cristallographique :

Le composé InMnBr_3 cristallise dans la structure orthorhombique (groupe d'espace Pnma) (classé 62 dans le tableau international de la cristallographie) [1]. Les ions de l'indium sont entourés par des octaèdres de MnBr_6 . Dans notre cas, l'atome de In est situé à la position

du orthorhombique $(0, 1/4, z)$, l'atome Mn au centre du corps $(0, 0, 1/4)$ et trois atomes Br au centre de la face les positions $(0, 1/4, z)$; $(1/4, y, 1/4)$ formant un octaèdre régulier comme le montre la figure **III.1**.

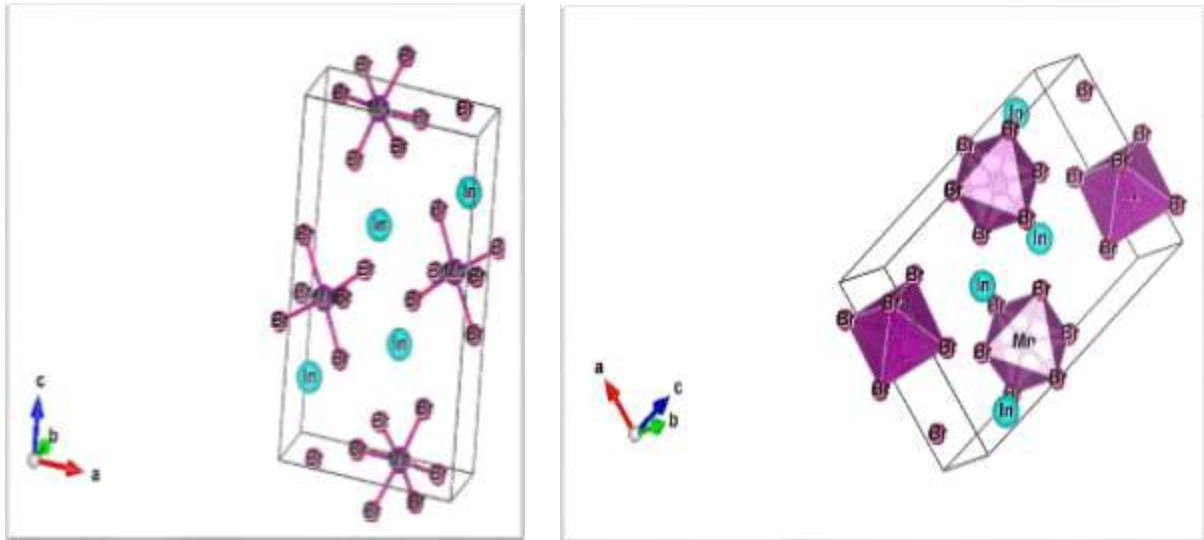


Figure III.1 : Représentation de la maille et les octaèdres du composé InMnBr_3

La visualisation cristalline de cette structure orthorhombique a été obtenue en utilisant le programme de visualisation **3D VESTA** (Visualization for Electronic and Structural Analysis) [2]

III.4. Les propriétés structurales :

- L'étape la plus importante dans un calcul ab-initio est la détermination des propriétés structurales afin d'avoir plus d'informations sur les propriétés des matériaux à étudier. La connaissance de ces informations nous permet d'accéder par la suite à d'autres propriétés physiques (électroniques, optiques,...
- Nous avons présenté une optimisation structurale détaillée en minimisant l'énergie totale, l'optimisation s'effectue en calculant l'énergie totale en fonction des trois variables « V », « c/a » et « b/a » et en procédant de la manière suivante :
- En premier lieu, l'optimisation s'effectue en calculant l'énergie totale en fonction de volume pour obtenir le $(V)_{\text{eq}}$ et gardé le c/a et le b/a constante.
- En deuxième lieu, on a utilisé le volume d'équilibre et on a optimisé le rapport (c/a) pour obtenir le $(c/a)_{\text{eq}}$.

- En utilisant ensuite les paramètres (c/a) éq et on a optimisé le rapport (b/a) pour obtenir le (b/a) éq.

III.4.1.Énergies totales et paramètres de maille :

Pour déterminer le paramètre de maille d'équilibre et trouver comment l'énergie totale varie en fonction du volume, nous avons effectué des optimisations structurales sur le pérovskite pour trois états à la fois, l'état ou antiferromagnétiques (AFM1), (AFM2) et l'état ferromagnétique (FM).

L'optimisation structurale s'effectue en minimisant l'énergie totale en fonction du volume de la maille élémentaire par unité de formule. Le cycle d'optimisation est reproduit jusqu'à ce que la convergence soit atteinte.

Les valeurs de la différence d'énergie entre les états FM, AFM1 et AFM2 sont aussi indiquées dans le tableau2.

Le tableau2 : Les valeurs de la différence d'énergie entre les états FM et AFM 1 et AFM2 et paramètre de maille et volume et moment.

	a (Å°)	b (Å°)	c (Å°)	Volume (Å°)	Energie (ev)	μ_{tot}	μ_{Mn}
Exp^[1]	9.431	3.989	1535.3	577.6	-		5.92
FM	9.30059	3.894	14.98929	542.997343	-118874.732	20	4.14
AFM1	9.30059	3.894	14.98929	542.997343	-118874.735	0	4.13
AFM2	9.30059	3.894	14.98929	542.997343	-118874.734	0	4.14

La **figure III. 2** montre les variations des énergies totales pour les trois configurations FM et AFM1 et AFM2 en fonction du volume, de la maille élémentaire, pour InMnBr₃. La phase AFM1 montre des énergies plus basses que les phases AFM2 et FM.

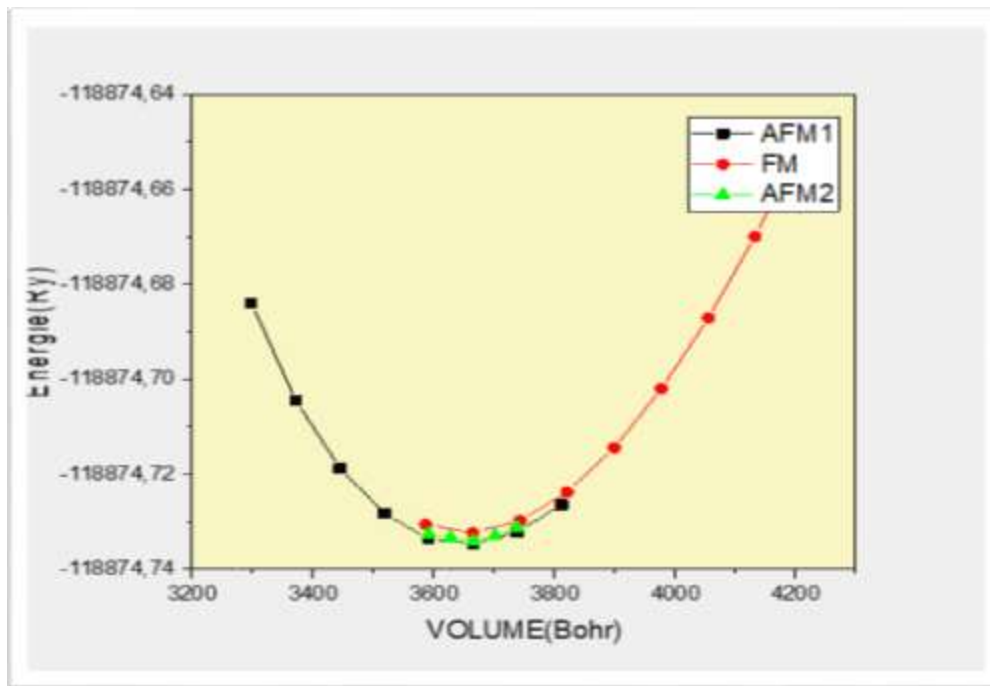


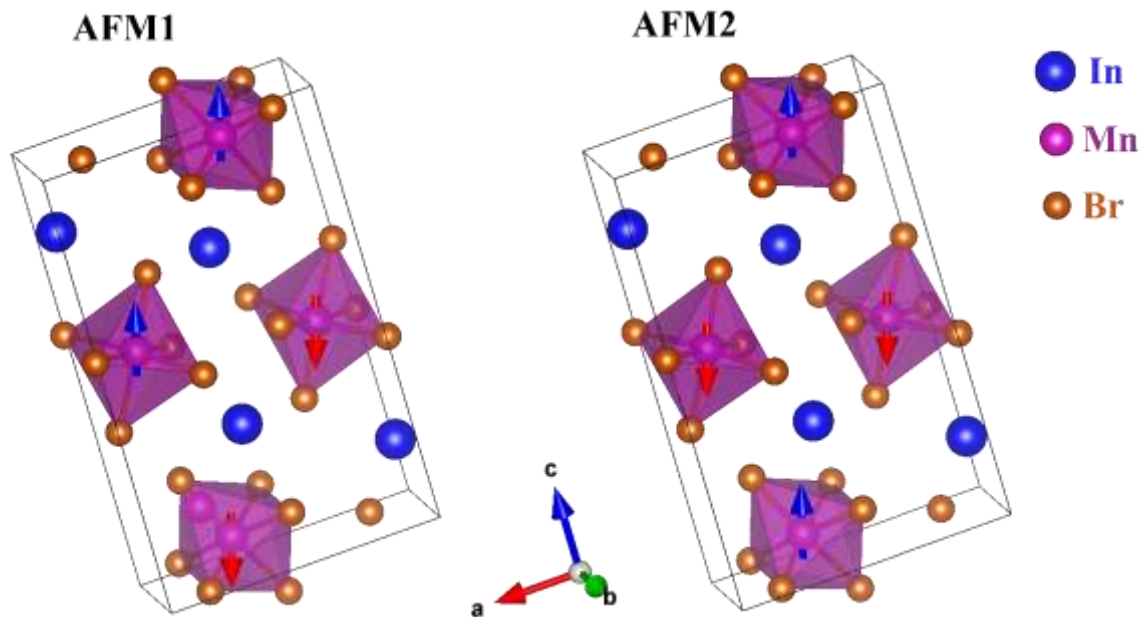
Figure III. 2: L'énergie totale en fonction du volume, antiferromagnétique (AFM1), antiferromagnétique (AFM2) et ferromagnétique (FM) du composé InMnBr_3 .

D'après la **figure III. 3**, on constate que la pérovskite adoptent un état antiferromagnétique (AFM1) vu que l'énergie correspondante est la plus basse contrairement à la phase antiferromagnétique (AFM2) et ferromagnétique (FM). Par conséquent, dans ce qui suit, nous allons déterminer les différentes propriétés de complexe dans la phase AFM1.

En analysant les résultats, on voit bien que la méthode GGA (FP-LAPW) sous-estime les paramètres a, b et c, c'est la sous-estimation de la WC- GGA du paramètre a, b et c, ce qui est contraire à la tendance générale de la GGA.

III.5. Les propriétés magnétiques :

Nous avons calculé les moments magnétiques existant dans les atomes de manganèse et le moment magnétique total, locaux et interstitiels calculés (en Bohr magnéton μ_B), sont énumérés dans le tableau III.2, en utilisant l'approximation WC- GGA. Dans notre calcul, le pérovskite se stabilise dans la phase antiferromagnétique (voir la figure III.3)



La figure III.3. Représentation de la structure cristalline du InMnBr_3 et leur configuration ferromagnétique, antiferromagnétiques AFM1 et AFM2.

III.6. Les propriétés électroniques :

L'étude de propriété électronique d'un matériau prend une place très importante du fait qu'elles nous permettent d'analyser et de comprendre la nature des liaisons qui se forment entre les différents éléments qui entrent dans la composition de ce matériau. Par la suite les différents phénomènes qui entrent en jeu pour la définition de ces propriétés physiques comprennent les structures de bandes, les densités d'états et les densités de charge électronique. Dans notre travail, nous sommes essentiellement consacrés à l'étude de propriété électronique importante: la structure de bande d'énergie et les densités d'états pour le matériau. [3]

III.6.1 Structures de bandes d'énergie :

La structure de bandes électroniques des solides révèle les valeurs propres associées aux bandes de conduction et de valence suivant des directions spécifiques dans la zone de Brillouin d'une structure particulière de cristal. Une des raisons les plus importantes pour calculer la structure de bandes électroniques est de déterminer la bande interdite (le gap d'énergie) qui représente la différence entre les valeurs des énergies de la bande de valence supérieure et la bande de conduction inférieure, car cela peut donner une idée sur les utilisations potentielles pour des applications de différents dispositifs.

Afin de déterminer la structure de bandes électroniques d'un matériau, un calcul de l'énergie au point singulier (calculation of single-point energy) est d'abord effectuée pour déterminer la densité self-consistant de l'état fondamental. Ceci fixe la forme de l'Hamiltonien de Kohn-Sham, qui est résolu pour donner les valeurs propres de Kohn-Sham correspondantes. Les valeurs propres sont calculées à un plus grand nombre de points-k, le long des directions spécifiques dans la zone de Brillouin, que celle utilisée dans le calcul de l'énergie. La représentation des bandes d'énergie dans l'espace réciproque donne les énergies permises d'un électron en fonction du vecteur d'onde k. le long des directions spécifiques dans la zone de Brillouin.

La **figure III.4** montre la zone de Brillouin liée à la structure orthorhombique, avec les points-k de symétrie utilisées [4]: (Γ -X-S-Y- Γ -L-Z-U-R-T-Z) dans le calcul de la structure de bande exécuté dans la présente étude. Les calculs des structures de bande du composé InMnBr₃ ont été réalisés suivant les points de haute symétrie dans la première zone de Brillouin associée à la structure orthorhombique, calculées avec les paramètres de maille optimisés en utilisant de l'approximation TB-mBJ, pour les spins up et down dans la configuration antiferromagnétique (AFM1) structures de bandes calculées dans notre travail sont illustrées sur le **figure III.4**

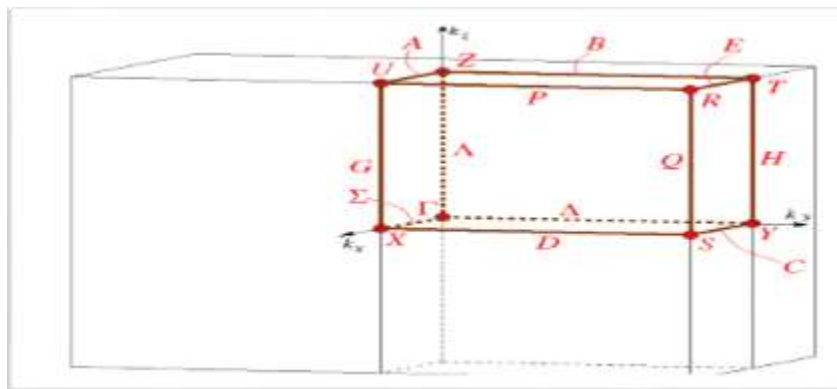


Figure III.4.: Zone de Brillouin pour le réseau orthorhombique

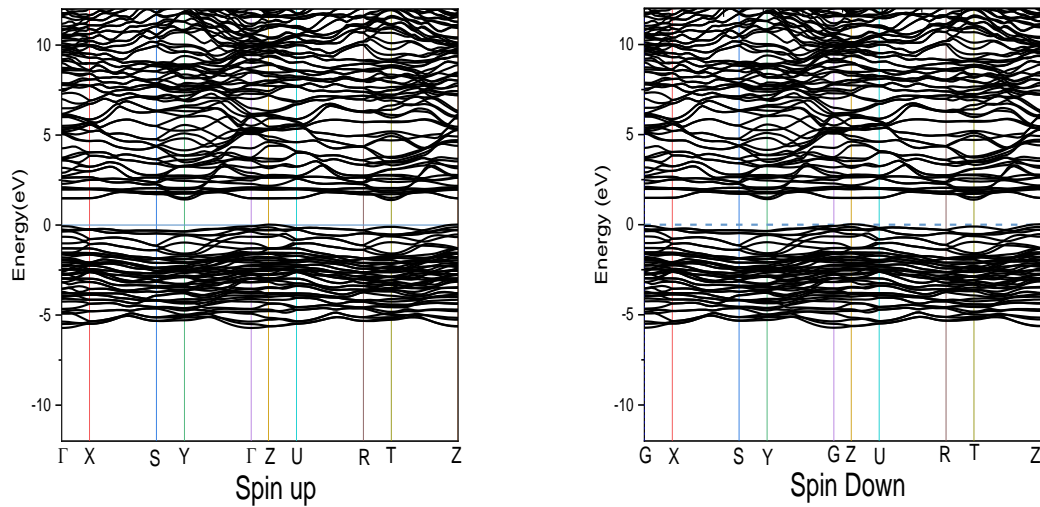


Figure III.5: Structure de bande du composé InMnBr_3

On constate que le maximum de bandes de valence se trouve au point Z tandis que le minimum de bandes de conduction se trouve au point T, et par conséquent le composé InMnBr_3 possède un gap indirect (Z-T). Sa valeur énergétique a été calculée à l'aide de l'approximation TB-mBJ elle vaut 1.39 eV.

III.6.2 Densités d'état total et partiel (DOS) :

Dans le but d'identifier avec précision les états formant chaque bande nous avons tracé les densités des états total et partiel (DOS), les résultats sont représentés sur la Figure (III.5) pour le composé InMnBr_3 .

Nous avons calculé les densités d'états (DOS) totales et partielles de composé InMnBr_3 en utilisant le paramètre de maille optimisé lors des calculs des propriétés structurales et à l'aide d'approximation TB-mBJ.

Les densités d'états totales (DOS) et partielles (PDOS) du InMnBr_3 , en fonction de l'énergie en eV, sont représentées dans la **Figure III.6**.

On peut remarquer que les états de valences sont divisés en trois régions et les états de conduction, une seule région.

➤ Les états de valences :

- La 1ère région qui se situe dans l'intervalle $[-15.48, -14.23]$ eV : est composée par les états 3-d de (Br) et les états 4-d de (In).

- La 2ème région de l'intervalle [-13.74,-13.28] eV: est composés par les états 4-s de (Br).
 - La 3ème région de l'intervalle [-5.85,-0.185] eV: est composés par les états 4-p de (Br) et les états 3-d de (Mn), avec une faible contribution des états 5-s de (In).
- **Les états de conduction :**
- Une seule région de l'intervalle [1.3, 16.86] eV se constitue essentiellement des états 3-d de Mn et partiellement des états 4-p du Br et les états 5-p de In.

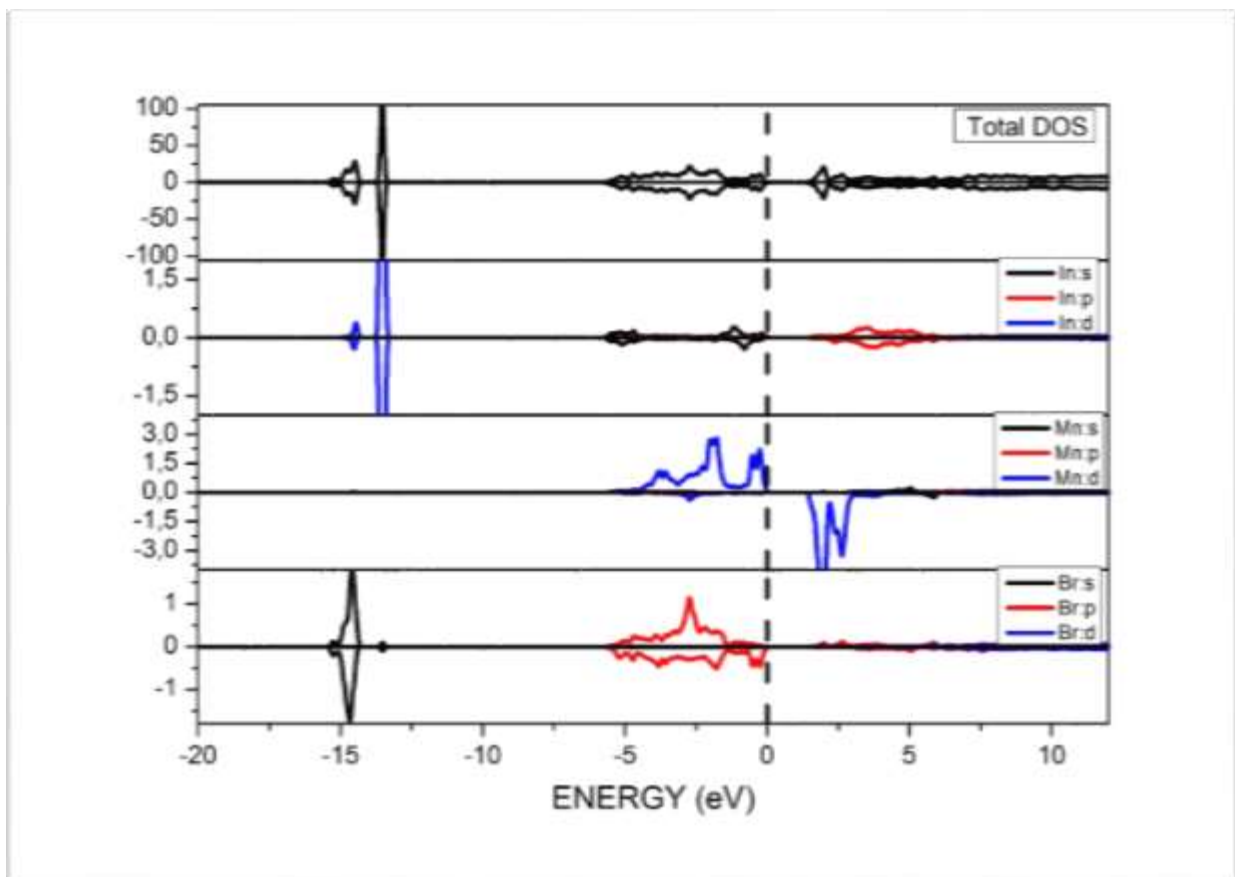


Figure III.6 : Densité d'états Totale et Partielle des états de InMnBr₃ calculée par TB-mBJ les spins up et dn dans la phase AFM1.

III.6.3. la densité électronique :

Pour donner une bonne description pour les liaisons chimiques dans InMnBr₃, nous avons calculé la densité de charge de notre matériau. Les cartes de la densité de charge servent comme un outil complémentaire pour parvenir à une bonne compréhension de la structure électronique du système étudié et par conséquent sur le caractère ionique ou covalent des liaisons. La densité de charge électronique est définie comme étant la probabilité de trouver un électron de charge

«e» dans une région de l'espace. La **figure III.7** présente la distribution (contour) de charge le long un plan aléatoire contenant le maximum des atomes In, Mn et Br dans antiferromagnétique (AFM1).

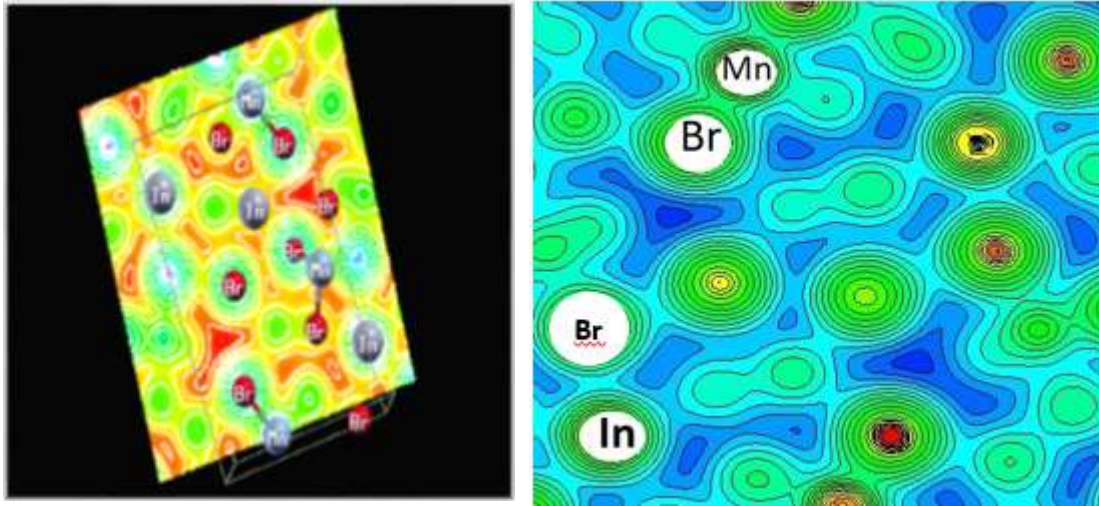


Figure III.7: Densité des charges électroniques de la structure AFM1

La **Figure III. 7.** présente la répartition des charges (cartes ou contours de charge) dans le plan avec le code XCrysdn pour les une phase AMF1, elle montre une répartition de charge entre l'atome de In et l'atome Br ce qui indique la présence d'un double caractère ionique-covalent de la liaison In -Br. Le même constat est observé entre les atomes de Mn et Br. On signale que le caractère ionique dans la liaison In-Br est plus grand que celui dans la liaison Mn-Br.

III.7. Les propriétés optiques :

Dans les semi-conducteurs, les propriétés optiques résultent des transitions électroniques entre les niveaux de la bande de valence et de la bande de conduction. Les transitions peuvent être directes ou indirectes, peuvent impliquer des interactions entre les paires électron-trou et les niveaux énergétiques dus à des impuretés ou des défauts .les propriétés optiques dépendent donc beaucoup de l'échantillon lui-même. Les mesures optiques donnent des informations sur la structure et la composition du matériau.

L'interaction d'un électron avec un photon se fait, comme toute interaction, avec conservation de l'énergie et du vecteur d'onde. Le vecteur d'onde du photon étant très inférieur à celui des électrons, les transitions optiques directes entre la bande de valence et la bande de conduction apparaissent verticales dans le diagramme de bande des électrons. [3]

III. 7.1. Fonction diélectrique :

La fonction diélectrique est déterminée par les transitions électroniques entre les bandes de conduction et les bandes de valence. Elle est calculée en évaluant les éléments matriciels en représentation de l'impulsion. Elle met en contribution une partie réelle et une autre imaginaire, donnée par [5]:

$$\varepsilon(\omega) = \varepsilon_1(\omega) + i\varepsilon_2(\omega) \quad \text{III.1}$$

La partie imaginaire $\varepsilon_2(\omega)$ est donnée par la relation suivante [5]:

$$\varepsilon_2(\omega) = \frac{4\pi e^2}{m^2 \omega^2} \sum_{\varphi_i \varphi_f} \int \frac{2d^3 \vec{k}}{(2\pi)^3} |\langle \varphi_{fk} | e \cdot p | \varphi_{ik} \rangle|^2 f_{ik} (1 - f_{fk}) \delta[E_f(\omega) - E_i(\omega) - \hbar\omega] \quad \text{III.2}$$

Avec: e la charge de l'électron et m sa masse, φ_{ik} est l'état initial rempli d'énergie E_i et φ_{fk} est l'état final vide d'énergie E_f . la partie imaginaire $\varepsilon_2(\omega)$ du constant diélectrique dépend de la transition électronique à l'origine de l'absorption.

On peut tirer les transitions inter-bandes directs à partir de l'identification avec la structure de bandes d'énergie. La partie réelle est déterminée à partir de $\varepsilon_2(\omega)$, elles sont liées par la relation de Kroning- Kramers [7-8]:

$$\varepsilon_1(\omega) = 1 + \frac{2}{\pi} p \int_0^\infty \frac{\omega' \varepsilon_2(\omega) d\omega'}{\omega'^2 - \omega^2} \quad \text{III.3}$$

On peut alors déduire les autres propriétés comme la réflectivité, l'absorption, la perte d'énergie (energy loss) et l'indice de réfraction qui sont donnés par les relations suivantes :

$$R(\omega) = \left(\frac{\sqrt{\varepsilon(\omega)} - 1}{\sqrt{\varepsilon(\omega)} + 1} \right)^2 \quad \text{III.4}$$

$$I(\omega) = \sqrt{2\omega} - (\sqrt{\varepsilon_1^2(\omega) + \varepsilon_2^2(\omega)} - \varepsilon_1(\omega))^{1/2} \quad \text{III.5}$$

$$L(\omega) = \frac{\varepsilon_1(\omega)}{\varepsilon_1^2(\omega) + \varepsilon_2^2(\omega)} \quad \text{III.6}$$

$$n(\omega) = \frac{1}{\sqrt{2}} (\sqrt{\varepsilon_1^2(\omega) + \varepsilon_2^2(\omega)} + \varepsilon_1(\omega))^{1/2} \quad \text{III.7}$$

Avant d'exposer nos résultats avec la méthode FP-LAPW il faut juste remarquer que le calcul des propriétés optique doit se faire avec un maillage plus dense que celui utilisé pour le calcul des propriétés structurales et électroniques, alors il fallait utiliser un nombre de 120

points k dans la première zone de Brillouin. Dans nos calculs des propriétés optiques, on n'a pas utilisé la correction du ciseau, parce que la différence entre le gap expérimental et le gap calculé est très faible. Les courbes de dispersion des propriétés optiques : la fonction diélectrique (partie imaginaire $\varepsilon_2(\omega)$ et partie réelle $\varepsilon_1(\omega)$), la réflectivité $R(\omega)$, l'absorption $I(\omega)$, la perte d'énergie $L(\omega)$ et les indices de réfraction $n(\omega)$ le long des trois directions cristallographiques a , b et c sont présentées dans **Figure III.8** et **Figure III.9**

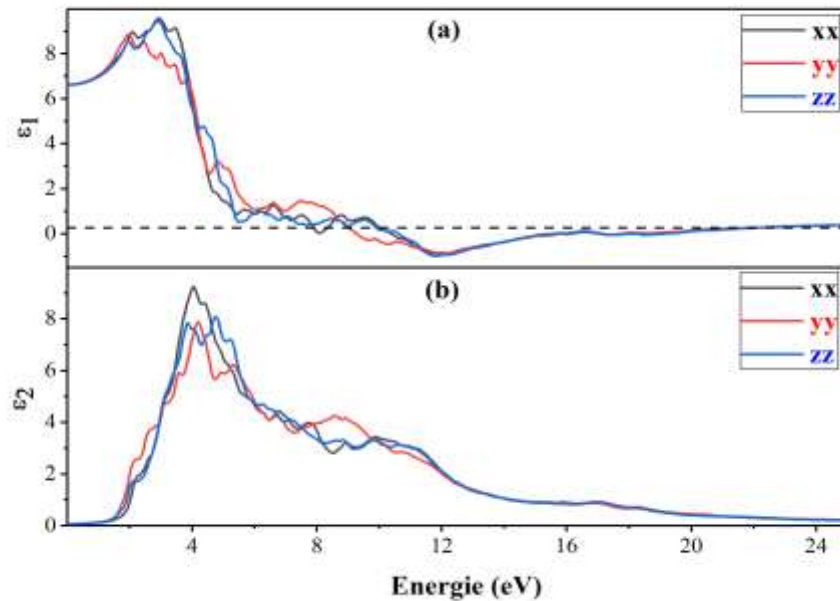


Figure III.8. La fonction diélectrique : (a) partie réelle (b) partie imaginaire, en fonction de l'énergie du photon incident.

Les calculs du spectre électronique ont été effectués pour un rayonnement d'énergie dans l'intervalle 0 à 25 eV au-dessus du niveau de *Fermi*.

La partie réelle de la fonction diélectrique $\varepsilon_1(\omega)$ est représentée sur **Fig.III.8.a**. Elle explique largement la polarisabilité électronique de ce matériau. Dans l'intervalle d'étude 0 à 25 eV, il y a la présence d'une région négative localisée entre 10 et 20.25 eV suivant les directions cristallographiques [100] et [001]; et de 9 et 20.25 eV suivant la direction [010]. Ceci signifie qu'une partie de l'onde électromagnétique (onde évanescente) se propage à la surface de notre matériau, ce qui explique l'augmentation de la réflectivité dans cette gamme d'énergie. L'autre partie de cette onde électromagnétique se propage à l'intérieur du matériau.

La constante diélectrique statique $\varepsilon_1(0)$, obtenue à partir de la partie réelle a pour valeur 6.61 pour les trois directions cristallographiques, le long des axes (x, y, z). Ces résultats confirment

clairement l'anisotropie des propriétés optiques. À partir de la limite de fréquence zéro, la constante diélectrique statique $\epsilon(\theta)$ commence à accroître pour atteindre la valeur maximale de 1.96 eV pour la direction [010], et de 2.94 eV pour les directions [100] [001] respectivement.

La partie imaginaire $\epsilon_2(\omega)$ **Fig.III.8.b**, est capable de nous informer sur le taux d'absorption de matériau InMnBr₃. Le seuil d'énergie de la fonction diélectrique est à 1.35 eV. C'est exactement la valeur du gap de structure de bande calculée avec TB-MBJ. D'après cette figure, de la partie imaginaire $\epsilon_2(\omega)$, il est clair qu'il existe de forts pics d'absorption dans l'intervalle d'énergie de 3-10.5 eV, ces pics reflètent certaines transitions entre différentes orbitales. Et on peut reconnaître que les pics autour de 3.6-5.7 eV sont principalement dus aux transitions des bandes de valence (Mn-d, Br-p) aux bandes de conduction (Mn-d, In-p).

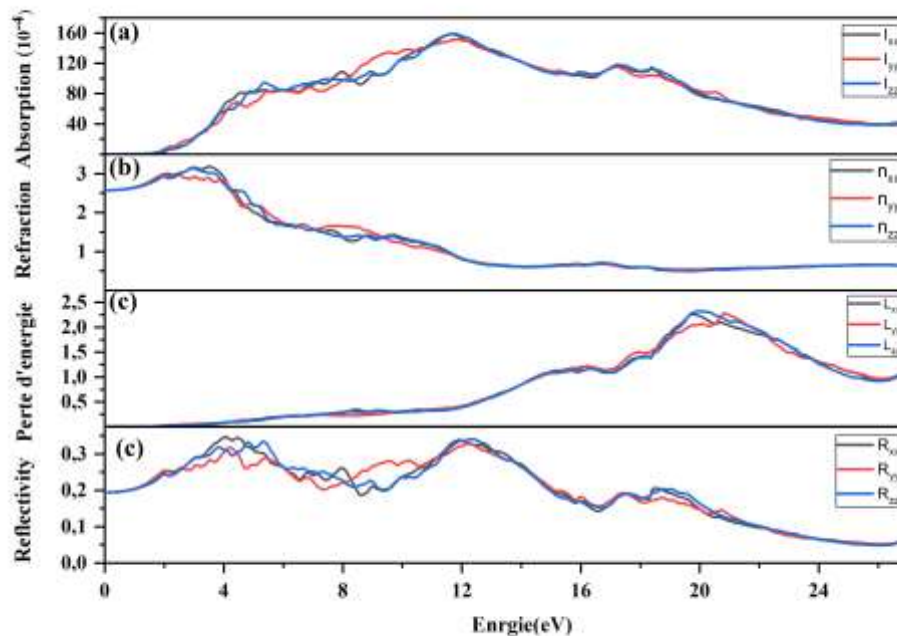


Figure III.9. Les propriétés optiques en fonction de l'énergie du photon incident (eV) le long des directions cristallographiques a, b et c: absorption I(a), l'indice de réfraction n(b), la perte d'énergie L(c) et la réflectivité R(d).

Le coefficient d'absorption α **Fig.III.9.a**, enregistre ses valeurs maximales $158.7 \times 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$ à 11.66 eV pour les directions cristallographiques [100] et [001]; et $155 \times 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$ à 11.9 eV pour la direction [010]. On a pu constater aussi que notre matériau est totalement transparent dans la gamme 0 à 1.35 eV, ne peut pas absorber la lumière en dessous des valeurs du gap de

bande d'énergie aux long des 3 axes .Alors qu'au-delà de cette valeur, son absorption croît rapidement. On peut conclure que notre matériau est hautement absorbant.

La fonction de perte d'énergie $L(\omega)$ est représentée sur la **Fig.III.9.c**, il est évident à partir de la figure que pour un photon ayant une énergie inférieure à la bande interdite d'un matériau, aucune perte d'énergie ne se produit, ce qui signifie qu'aucune dispersion ne se produit. On observe dans la gamme d'énergie 18.4-23.5 eV que la perte d'énergie est maximale, où il y a deux pics à 19.8 eV suivant les directions cristallographiques [100] et [001]; et 20.85 eV suivant la direction [010]. Ces pics dans le spectre de perte d'énergie correspondent à la résonance du plasma.

L'indice de réfraction calculé $n(\omega)$ dans la plage d'énergie 0-25 eV est représenté sur la figure **Fig.III.9.b**. D'après cette figure l'indice de réfraction statique $n(0)$ est de 2.57 pour les trois directions cristallographiques. L'indice de réfraction maximum se trouve dans la transition indirecte de la bande de valence à la bande de conduction. Après cette valeur de crête, l'indice de réfraction diminue par rapport aux énergies plus élevées, ceci est dû au fait que les photons de plus haute énergie sont absorbés par le matériau et que le matériau devient progressivement opaque.

Le coefficient de réflectivité $R(\omega)$ représenté sur la figure **Fig.III.9.d**, la valeur de réflectivité à fréquence zéro est de 20 % pour les trois directions cristallographiques .Les valeurs de réflectivité maximales sont d'environ 34.6, 34.05 et 32,7% ce qui se produit à 4.12 eV pour [100], 5,37 eV, 12.23 eV pour [010] et [001] respectivement. Fait intéressant, la forte réflectivité est entre 11.5 et 13.5 eV.

Référence :

- [1] Dronskowski, Richard. "InFeBr₃ and InMnBr₃: Synthesis, Crystal Structure, Magnetic Properties, and Electronic Structure." *Inorganic Chemistry* 33.25 (1994): 5927-5933.
- [2] K. Momma and F. Izumi, « VESTA 3 for three-dimensional visualization of crystal, volumetric and morphology data », *J. Appl. Crystallogr.*, 44, 1272-1276 (2011).
- [3] Cheriet, A., Lagoun, B., Halit, M., Zaabat, M., Abdelhakim, C., & Hamza, L.. First-principles study of structural, electronic, optical and elastic properties of cadmium based Fluoro-Perovskite MCdF₃ (M= Rb, Tl). In *Solid State Phenomena* (Vol. 297, pp. 173-186). Trans Tech Publications Ltd, 2019.
- [4] Setyawan, Wahyu, and Stefano Curtarolo. "High-throughput electronic band structure calculations: Challenges and tools." *Computational materials science* 49.2 (2010): 299-312.
- [5] H. A. Kramers. *Nature* 113 (1924) 673.
- [6] R. L. Kronig. *J Opt Soc Am.* 547 (1926) 12.
- [7] Z. H. Levine and D. C. Allan, *Phys. Rev. Lett.* 63, (1989) 1719.
- [8] W. Setyawan, S. Curtarolo, *Computational Materials Science* 49, 299-312, (2010).



Conclusion générale



Dans ce travail, nous avons étudié les propriétés structurales, électroniques et optiques à structure pérovskite, InMnBr_3 en utilisant une méthode ab-initio dite méthode des ondes planes linéairement augmentées (FP-LAPW) implémentée par le code Wien2k et dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de la densité. Le potentiel d'échange et de corrélation a été traité dans le cadre de l'approximation du gradient généralisé (GGA).

Dans un premier temps, nous nous sommes intéressés à l'étude des propriétés structurales à l'équilibre en déterminant le paramètre du réseau. Les résultats obtenus pour le composé InMnBr_3 sont en bon accord avec l'expérimentale.

Nos calculs de structures de bandes électroniques pour le un composé, révèlent la présence d'un gap énergétique indirect ($Z \rightarrow T$) de 1.39 eV. Parmi les grandeurs déterminées figurent la densité d'états totale et partielle de composé InMnBr_3 . Ces courbes ont donné une explication détaillée de la contribution des différentes orbitales.

Pour les propriétés optiques nous avons fait des études qualitatives pour certaines constantes optiques, c'est-à-dire que la fonction diélectrique, l'indice de réfraction, coefficient d'extinction et la réflectivité, ont été évalués dans la gamme d'énergie (0-25) eV et nous avons identifié l'origine microscopique des principaux comportements des spectres optiques à partir des schémas de bandes

Finalement, les résultats de notre travail semblent très satisfaisants et nous ne pouvons témoigner de la fiabilité et la puissance de la méthode FP-LAPW. Les résultats obtenus sont encourageants et nous ont permis la prédiction de certaines caractéristiques de ces matériaux. Ainsi, nous espérons que notre étude théorique motivera les chercheurs pour étudier ces propriétés expérimentalement.

Les perspectives à la suite de ce travail sont nombreuses. Il semblerait intéressant d'étudier les propriétés élastiques et thermodynamique de ce composé.

Résumé : Dans ce mémoire nous avons étudié les propriétés structurales, optoélectroniques et magnétiques du matériau pérovskite InMnBr_3 en utilisant la méthode des ondes planes augmentées linéarisées avec un potentiel total (FP-LAPW) basée sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT). L'approximation du gradient généralisée (GGA) a été utilisée pour traiter le potentiel d'échange et de corrélation.

Les propriétés structurales telles que les paramètres de maille, le module de compressibilité et sa dérivée sont en bon accord avec les données disponibles. Il s'est avéré que InMnBr_3 est un semi-conducteur antiferromagnétique de type AFM1.

Les propriétés optiques ont été étudiées en déterminant la fonction diélectrique complexe à partir de laquelle sont obtenus les autres paramètres qui en dérivent. Les résultats obtenus s'accordent très bien avec d'autres travaux théoriques et expérimentaux.

Mots clés : pérovskite, DFT, Propriétés optoélectroniques, InMnBr_3 .

Abstract: In this thesis we have studied the structural, optoelectronic and magnetic properties of the perovskite material InMnBr_3 using the method of linearized augmented plane waves with a total potential (FP-LAPW) based on the density functional theory (DFT). The generalized gradient approximation (GGA) was used to deal with the exchange and correlation potential.

Structural properties such as lattice parameters, compressibility modulus and its derivative are in good agreement with the available data. InMnBr_3 has been shown to be an antiferromagnetic semiconductor of AFM1.

The optical properties have been studied by determining the complex dielectric function from which the other parameters which are derived from them are obtained. The results obtained agree very well with other theoretical and experimental work.

Key words: perovskite, DFT, Optoelectronic properties, InMnBr_3

ملخص: درسنا في هذه المذكرة الخصائص البنيوية, الكهروضوئية والمغناطيسية لمادة البيروفسكايت InMnBr_3 باستخدام طريقة الامواج المستوية المترابطة خطيا ذات الكمون الكلي (FP-LAPW) بناءً على نظرية الكثافة الوظيفية (DFT). تم استخدام تقريب التدرج المعمم (GGA) لحساب كمون التبادل والترابط.

تتوافق الخصائص البنيوية مثل ثابت الشبكة ومعامل الانضغاط ومشتقته بشكل جيد مع البيانات المتاحة. لقد ثبت أن InMnBr_3 هو نوع من أشباه الموصلات ذات المغناطيسية الحديدية المضادة من النوع AFM1.

تمت دراسة الخواص الضوئية عن طريق تحديد دالة العزل المركبة التي يتم من خلالها الحصول على المعلومات الأخرى المشتقة منها. تتفق النتائج التي تم الحصول عليها بشكل جيد مع الأعمال النظرية والتجريبية الأخرى.

الكلمات المفتاحية: بيروفسكايت, نظرية دالية الكثافة, الخصائص الكهروضوئية, InMnBr_3 .