

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE  
MINISTRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR  
ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE

UNIVERSITE « Dr. TAHAR MOULAY » DE SAIDA

FACULTE DES SCIENCES

DEPARTEMENT DE PHYSIQUE



## MEMOIRE

Présenté en vue de l'obtention du diplôme de

## MASTER

Spécialité : PHYSIQUE

Option : Physique des Matériaux

Par

**M. BEKIRI MOHAMED**

Sur le thème

**Caractérisation des propriétés structurales, électroniques  
et magnétiques du composé pérovskite oxyde  $\text{CaCrO}_3$**

Soutenu le **18 Juin 2020** devant le jury composé de

M. ELKEURTI	Mohammed	Professeur	(Université de Saïda)	Président
M. DOUMI	Bendouma	Maître de conférences A	(Université de Saïda)	Rapporteur
M. MOKADDEM	Allel	Maître de conférences A	(C.U. Nour Bachir El Bayadh)	Co- Rapporteur
M. BOUDALI	Abdelkader	Professeur	(Université de Saïda)	Examineur

Année Universitaire 2019-2020

# *Dédicaces*

*A Mes Pères Parents*

*A Mes Frères et Sœurs*

*A toute Ma Famille*

*Je dédis ce modeste travail.*

---

## *Remerciement*

*Ce mémoire de master a été réalisé à l'universitaire Docteur Moulay Tahar de SAIDA (ALGERIE).*

*Je tiens à exprimer ma profonde reconnaissance à Monsieur DOUMI Bendouma rapporteur de ce mémoire, maître de conférences à l'université Dr. Tahar Moulay de Saïda, et à Monsieur MOKADDEM Allel co-rapporteur, maître de conférences au centre universitaire Nour Bachir d'El Bayadh, pour ses conseils et encouragements. Je les remercie pour ses esprits scientifiques, ses compréhensions, ses disponibilités et la patience qu'ils m'ont témoignée pendant toute la période de ce travail. Qu'ils trouvent ici l'expression de mon profond respect et ma grande estime.*

*Mes plus sincères remerciements aux membres de jury pour l'honneur qu'ils me font en acceptant de juger ce travail. Ma profonde gratitude à monsieur ELKEURTI Mohammed professeur à l'université de Saïda pour l'honneur qu'il me fait en acceptant la présidence de ce jury. Je tiens à remercier monsieur BOUDALI Abdelkader professeur à l'université de Saïda, qui m'a fait l'honneur en acceptant de faire partie de ce jury pour examiner ce mémoire de master.*

---

## *Table des matières*

<b>Introduction générale</b>	01
Bibliographie .....	04
<b>CHAPITRE I</b>	
<b>Pérovskites</b> .....	06
I-1. Introduction .....	07
I-2. Importance technologique des pérovskites oxydes .....	07
I-3. Structure idéale des pérovskites oxydes $ABO_3$ .....	08
I-4. L'électronique de spin .....	09
I-5. Interactions d'échange magnétiques .....	10
I-5.1. Interaction d'échange sp-d .....	10
I-5.2. Le double échange .....	11
I-6. Définition d'un matériau demi-métallique .....	12
Bibliographie .....	13
<b>CHAPITRE II</b>	
<b>Présentation de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)</b> .....	16
II-1. Reformulation de la DFT .....	17
II-1.1. Introduction .....	17
II-1.2. Résolution de L'équation de Schrödinger .....	17
II-1.3. Les Théorèmes de Hohenberg et Kohn et de Sham .....	18
II-1.3.1. Premier théorème de Hohenberg et Kohn .....	18
II-1.3.2. Second théorème de Hohenberg et Kohn .....	19
II-1.3.3. Théorème de Kohn et Sham .....	20
II-1.4. Equations de Kohn et Sham .....	21
II-1.5. Résolution des équations de Kohn et Sham .....	22

---

II-1.6. La fonctionnelle d'échange-corrélation .....	24
II-1.6.1. Approximation de la densité locale (LDA) .....	25
II-1.6.2. Approximation du gradient généralisé (GGA) .....	27
II-2. Les méthodes des ondes planes .....	28
II-2.1. La méthode des ondes planes augmentées (APW) .....	28
II-2.2. La méthode des ondes planes augmentées linéarisées (FP-LAPW) .....	30
II-2.2.1. Présentation de la méthode FP-LAPW .....	30
II-2.2.2. Principe de la méthode FP-LAPW .....	31
II-2.2.3. Les énergies de linéarisation ( $E_l$ ) .....	33
II-2.2.4. Détermination des fonctions de base .....	33
II-2.2.5. Avantages de la méthode LAPW .....	34
Bibliographie .....	35
 <b>CHAPITRE III</b>	
<b>( Résultats et interprétations )</b> .....	37
III-1. Méthodes et détails de calculs .....	38
III-2. Propriétés structurales du composé $\text{CaCrO}_3$ .....	40
III-2.1. Structures cristalline .....	40
III-2.2. Paramètres structuraux .....	40
III-3. Propriétés électroniques du composé $\text{CaCrO}_3$ .....	42
III-3.1. Structures de bandes .....	42
III-3.2. Densités d'états électroniques (DOS) .....	45
III-4. Propriétés magnétiques du composé $\text{CaCrO}_3$ .....	47
Bibliographie .....	49
<b>Conclusion</b> .....	51

---

## Liste des Abréviations

<b>DFT</b>	Théorie de la fonctionnelle de la densité.
<b>LDA</b>	Approximation de la densité locale.
<b>GGA</b>	Approximation du gradient généralisée.
<b>APW</b>	Méthode des ondes planes augmentées.
<b>LAPW</b>	Méthode des ondes planes augmentées linéarisées.
<b>FP-LAPW</b>	Méthode des ondes planes augmentées linéarisées avec potentiel complet.
<b>WIEN2k</b>	Programme des ondes planes augmentées plus orbitales locales pour calculer les propriétés des cristaux.
<b>GGA-PBEsol</b>	Approximation du gradient généralisée de Perdew-Burke-Ernzerhof révisé qui améliore les propriétés d'équilibre des solides.
<b>TB-mBJ</b>	Potentiel d'échange de Becke-Johnson modifié par Tran-Blaha.
<b>DOS</b>	Densité d'états électroniques.
<b>DM</b>	Demi-métallique.
<b>DMF</b>	Demi-métallique ferromagnétique.

---

## Liste des Figures

<b>Figure I.1</b>	Structure idéale des pérovskites .....	09
<b>Figure I.2</b>	Représentation schématique du mécanisme de double échange. La flèche rouge représente le spin échangé entre $Mn^{3+}$ et $Mn^{4+}$ via l'anion $O^{2-}$ .....	11
<b>Figure I.3</b>	Les densités d'états électroniques d'un matériau demi-métallique, où les spins majoritaires sont métalliques et les spins minoritaires ont un gap .....	12
<b>Figure II.1</b>	Schéma général de la procédure d'auto-cohérence du calcul de la densité de charge de l'état fondamental du système .....	23
<b>Figure II.2</b>	Potentiel « Muffin-Tin » .....	28
<b>Figure III.1</b>	Structure cristalline du composé pérovskite $CaCrO_3$ .....	40
<b>Figure III.2</b>	Variation de l'énergie totale en fonction du volume du composé $CaCrO_3$ .....	41
<b>Figure III.3</b>	Les structures de bandes des spins majoritaires ( $up$ ) et des spins minoritaires ( $dn$ ) du matériau $CaCrO_3$ .....	44
<b>Figure III.4</b>	Les DOS totales des spins majoritaires ( $up$ ) et des spins minoritaires ( $dn$ ) du composé $CaCrO_3$ .....	46
<b>Figure III.5</b>	Les DOS partielles des spins majoritaires ( $up$ ) et des spins minoritaires ( $dn$ ) du composé $CaCrO_3$ .....	47

---

## Liste des Tableaux

<b>Tableau III -1</b>	Paramètres structuraux $a$ , $B$ et $B'$ du composé $\text{CaCrO}_3$ .....	41
<b>Tableau III -2</b>	Les calculs des gaps demi-métallique ferromagnétique ( $G_{\text{DMF}}$ ) et demi-métallique ( $G_{\text{DM}}$ ) des spins minoritaires du matériau $\text{CaCrO}_3$ .....	43
<b>Tableau III -3</b>	Le moment magnétique total et les moments partiels et dans les sites interstitiels du matériau $\text{CaCrO}_3$ .....	48

---



# *Introduction générale*

## **Introduction générale :**

Les chercheurs ont porté un grand intérêt pour développer des matériaux innovants et simples avec des performances optimisées pour élaborer des dispositifs efficaces et pratiquement réalisables pour des applications dans des applications technologiques avancées [1-4]. Les pérovskites ont suscité un intérêt considérable tant du point de vue théorique que du point de vue d'application. En particulier, les pérovskites de type  $ABO_3$  ont fait l'objet de recherches approfondies parmi les pérovskites cubiques à cause de leur utilité et la grande variété de leur propriétés physiques fascinantes, comme par exemple la ferroélectricité, la piézoélectricité, la semi-conductivité, la thermoélectricité, la supraconductivité, magnétoresistance et les propriétés de transport [4-9]. En raison de ces propriétés intrigantes, les matériaux pérovskites sont des candidats potentiels pour les dispositifs microélectroniques et spintroniques et sont également utilisés comme capteurs et électrodes de catalyseur [9-12].

Généralement, les pérovskites  $ABO_3$  possèdent une structure cubique; où le cation "A" est l'élément de base résidant au coin de la maille élémentaire, le cation B est le métal (métal de transition dans notre étude) résidant au centre et les atomes d'oxygène sont situés aux sites faces centrés de la maille élémentaire [13, 14]. Les pérovskites  $CaCrO_3$  et  $SrCrO_3$  ont fait l'objet de plusieurs études [14-17]. Zhou et al. [18], ont étudié de manière intensive les échantillons poly-cristallins de  $CaCrO_3$  et  $SrCrO_3$  sous haute pression, où ils ont caractérisé leur structure cristalline et susceptibilité magnétique ainsi que ses conductivités thermiques et électriques. Récemment, N.A Noor et al., [14] ont investigué le comportement demi-métallique ferromagnétique et des propriétés thermoélectriques des composés cubiques  $XCrO_3$  ( $X = Ca, Sr, Ba$ ) via les approches de premier principe. Ces matériaux sont stables dans l'état ferromagnétique avec un

caractère demi-métallique ferromagnétique et ils sont appropriés pour applications spintroniques.

L'objectif de notre mémoire de master est de faire une étude théorique sur les propriétés structurales, électroniques, demi-métalliques et ferromagnétiques du composé pérovskite oxyde  $\text{CaCrO}_3$  dans la structure cubique. Nous avons prédit ces propriétés par l'utilisation des calculs du premier principe de la théorie de la fonctionnelle de la densité (Density Functional Theory) (DFT) et la méthode des ondes planes augmentées linéarisées à potentiel complet (Full Potential Linearized Augmented Plane Waves) (FP-LAPW) [19, 20], qui sont implémentées dans le code WIEN2K [21]. Les propriétés structurales ont été calculées par l'approximation du gradient de Perdew-Burke-Ernzerhof révisée qui améliore les propriétés d'équilibre des solides (GGA-PBEsol) [22], tandis que le potentiel de Becke-Johnson (TB-mBJ) modifiée par Tran-Blaha combiné à l'approximation de densité locale [23, 24] a été employé pour prédire les propriétés électroniques et magnétiques.

Nous avons présenté notre mémoire de master en trois chapitres. Les pérovskites et leur importance dans les applications technologiques ainsi que ses applications ont été décrites dans le premier chapitre. Dans le deuxième chapitre, nous avons discuté la reformulation de la théorie de la fonctionnelle de la densité et les méthodes des ondes planes. Dans le dernier chapitre, nous avons déterminé les paramètres structuraux, les structures électroniques telles que les structures de bandes et les densités d'états électroniques ainsi que le gap demi-métallique et le gap demi-métallique ferromagnétique du composé  $\text{CaCrO}_3$ . Nos résultats trouvés ont été discutés et interprétés par rapport aux autres calculs théoriques. Notre étude a été terminée par une conclusion générale sur les résultats trouvés et la possibilité d'utilisation du composé pérovskite oxyde  $\text{CaCrO}_3$  pour les applications spintroniques.

**Références :**

- [1] C. Zhan, G. Yu, Y. Lu, L. Wang, E. Wujcik, S. Wei, J. Mater. Chem. C5 (2017) 1569–1585.
- [2] M.R. Lukatskaya, B. Dunn, Y. Gogotsi, Nat. Commun. 7 (2016) 12647.
- [3] W.N. Ye, Y. Xiong, J. Mod. Opt. 60 (2013) 16.
- [4] Noor, N. A., Mahmood, Q., Rashid, M., Ul Haq, B., Laref, A., Ahmad, S. A.: Journal of Solid State Chemistry, 263 (2018) 115–122.
- [5] A.K. Yadav, P. Rajput, O. Alshammari, M. Khan, G. Anita, S. Kumar, P.M. Kumar, S. Shirage, S. Biring, J. Sen, Alloys Compd. 701 (2017) 619.
- [6] D.J. Shin, J. Kim, S.J. Jeong, J.K. Koh, Mater. Res. Bull. 82 (2016) 7.
- [7] N.A. Noor, M. Rashid, S.M. Alay-e-Abbas, M. Raza, A. Mahmood, Shahid M. Ramay, G. Murtaza, Mater. Sci. Semicond. Process. 49 (2016) 40.
- [8] Noor, N. A., Hassan, M., Rashid, M., Alay-e-Abbas, S. M., Laref, A.: Systematic study of elastic, electronic, optical and thermoelectric properties of cubic BiBO 3 and BiAlO 3 compounds at different pressure by using ab-initio calculations. Materials Research Bulletin, 97 (2018) 436–443.
- [9] Yang, K., He, Y., Cheng, Y., Che, L., & Yao, L.: Physics Letters A, 381(9) (2017) 890–895
- [10] M. Dawber, K.M. Rabe, J.F. Scott, Rev. Mod. Phys. 77 (2005) 1083–1130.
- [11] H.Y. Hwang, Y. Iwasa, M. Kawasaki, B. Keimer, N. Nagaosa, Y. Tokura, Nat. Mater. 11 (2012) 103–113.
- [12] H. Tanaka, M. Misono, Curr. Opin. Solid State Mater. Sci. 5 (2001) 381–387.
- [13] M.E. Lines, A.M. Glass, Principles and Applications of Ferroelectrics and Related Materials, Clarendon Press, Oxford, (1977).
- [14] Noor, N. A., Saddique, M. B., Ul Haq, B., Laref, A., Rashid, M.: Physics Letters A, 382 (42-43) (2018) 3095–3102.

- [15] A.J. Williams, A. Gillies, J.P. Attfield, G. Heymann, H. Huppertz, M.J. Martínez-Lope, J.A. Alonso, Phys. Rev. B 73 (2006) 104409.
- [16] L. Ortega-San-Martin, A.J. Williams, J. Rodgers, J.P. Attfield, G. Heymann, H. Huppertz, Phys. Rev. Lett. 99 (2007) 255701.
- [17] S.V. Streltsov, M.A. Korotin, V.I. Anisimov, D.I. Khomskii, Phys. Rev. B 78 (2008) 054425.
- [18] J.S. Zhou, C.Q. Jin, Y.W. Long, L.X. Yang, J.B. Goodenough, Phys. Rev. Lett. 96 (2006) 046408.
- [19] P. Hohenberg, W. Kohn, Physical review, 136, B864 (1964)
- [20] W. Kohn, L.J. Sham, Physical review, 140, A1133 (1965)
- [21] Blaha, P., Schwarz, K., Madsen, G.K.H., Kvasnicka, D., Luitz, J.: WIEN2k, An augmented plane wave plus local orbitals program for calculating crystal properties. Vienna University of Technology, Vienna (2001)
- [22] Perdew, J.P., Ruzsinszky, A., Csonka, G.I., Vydrov, O.A., Scuseria, G.E., Constantin, L.A., Zhou, X., Burke, K.: Phys. Rev. Lett. 100, 136406 (2008)
- [23] F. Tran, P. Blaha, Physical review letters, 102, 226401 (2009)
- [24] Koller, D., Tran, F., Blaha, P.: Phys. Rev. B 83, 195134 (2011)

# *CHAPITRE 1*

## *Pérovskites Oxydes*

**I-1. Introduction :**

Les chercheurs ont porté un grand intérêt à développer des matériaux innovants et simples avec des performances optimisées pour réaliser des dispositifs efficaces et pratiquement réalisables pour des applications dans des applications technologiques avancées [1–4]. Le progrès dans la réalisation de propriétés nouvelles et améliorées dans les matériaux pour ajuster leurs propriétés est devenu important parce que ce sont les aspects majeurs fiables dans plusieurs phases cristallographiques stables [1, 5, 6]. Ainsi, divers efforts ont été réalisés pour stabiliser les phases qui existent à peine dans des conditions normales. La simplicité structurelle d'un composé en fait des matériaux attrayants, ce qui permet d'exposer de manière complète ses caractéristiques offrant des perspectives de réglage ou de surveillance des propriétés du matériau [1, 7, 8].

**I.2. Importance technologique des pérovskites oxydes :**

La famille des matériaux pérovskites a une importance technologique considérable, en particulier en ce qui concerne ses propriétés physiques et électriques telles que la piézoélectrique, les effets électro-optiques linéaires et non linéaires, les propriétés diélectriques et supraconductrices [9]. Les pérovskites de type  $ABO_3$  ont été étudiées principalement parmi les pérovskites de structure cubique à cause de leurs applications stimulantes dans de nombreux domaines, tels que les effets photo-réfractifs, les constantes diélectriques statiques élevées, les matériaux ferroélectriques et les grands coefficients électro-optiques [1, 10-12].

Les oxydes pérovskites sont bien connus en tant que matériaux larges pragmatiques à des fins industrielles en raison de leurs propriétés physiques spéciales, comme la piézoélectricité, la ferroélectricité, le ferromagnétisme et

la technologie des semiconducteurs [13–17]. Par conséquent, les matériaux de pérovskite ont été prouvés comme candidats potentiels à des candidatures de nouveaux dispositifs, tels que les micro-systèmes électromécaniques, les mémoires non volatiles, comme les catalyseurs et la magnéto-résistance [13, 18, 19]. La demi-métallicité a été révélée dans les matériaux pérovskites, ce qui est dû à l'origine de leurs performances. Ainsi, le champ spintronique est l'endroit admirable pour utiliser ce type de matériaux dans les applications technologiques similaires aux capteurs magnétiques à rendement concentré réalisable et à source d'électrons à spin unique [13, 20, 21].

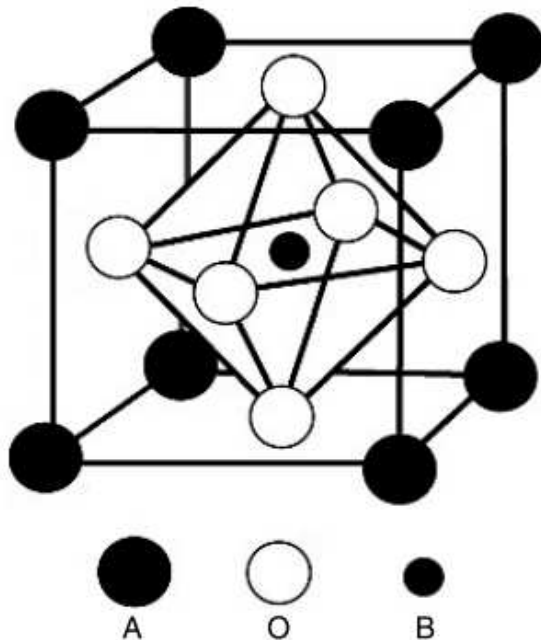
Dans ce contexte, les pérovskites de métaux de transition promettent en outre d'explorer le ferromagnétisme sous diverses formes de matériaux magnétiques. À partir du moment où la forte hybridation p-d commence à cause des états d de l'élément de métal de transition avec les états p d'anions en raison de la dégénérescence des états d. En raison de ce rôle attrayant, une croissance rapide dans le cadre des travaux théoriques a été encouragée pour décrire la propriété demi-métallique ferromagnétique [13, 22-24].

### **I.3. Structure idéale des pérovskites oxydes $ABO_3$ :**

Les pérovskites de type  $ABO_3$  sont des matériaux importants à cause de leur importance pour la technologie avancée et la recherche de leur mutation de phase. Généralement, les pérovskites  $ABO_3$  sont de structure cubique; où le cation "A" est l'élément de base résidant au coin de la maille élémentaire, le cation B est un métal positionné au centre et l'oxygène est situé aux sites centrés sur les faces de la maille élémentaire [25, 26]. La structure idéale d'un composé pérovskite  $ABO_3$  peut être représenté par la Figure I.1, où A est un grand cation métallique compacté en couches avec des ions oxygène et B est



un ion métallique plus petit situé dans la coordonné octaèdre entre les couches serrées [27].



**Figure I.1** : Structure idéale des pérovskites [27].

De nombreux matériaux pérovskites ont une symétrie différente de structure cubique à la température ambiante, mais se transforment en symétrie cubique à haute température [27, 28–33]. Les pérovskites ayant la structure idéale adoptent le groupe d'espace cubique  $Pm\bar{3}m$ . La stabilité de la structure des pérovskites  $ABO_3$  est principalement dérivée de l'énergie électrostatique obtenue en disposant les cations B dans des octaèdres partagés en coin [27, 31, 32].

#### **I-4. L'électronique de spin :**

L'électronique de spin ou spintronique est un moderne domaine de recherche multidisciplinaire de l'électronique qui se développe rapidement. La recherche dans ce domaine est étroitement liée à la physique, la chimie, la

science des matériaux, la fabrication d'appareils, le génie électrique, l'informatique et l'intégration de systèmes. La découverte de la magnétorésistance géante (GMR) dans les multicouches métalliques magnétiques au début des années 80 a initié la recherche spintronique métallique. Les recherches suivantes sur l'effet de magnétorésistance tunneling Tunneling Magnetoresistance (TMR) dans les vanes de spin métalliques/oxyde ont conduit à développement de mémoires magnétiques à accès aléatoire (Magnetic Random Access Memory) MRAM. La recherche de semi-conducteurs magnétiques dilués et les structures hybrides ouvrent la voie au développement des transistors à effet de champ de spin (spin field-effect transistors) (spin-FET), capable à la fois de stocker et de traiter des données. De récentes recherches passionnantes sur la manipulation cohérente de spin dans le graphène, le diamant, les isolants topologiques et d'autres matériaux 2D accéléreront le développement du traitement de l'information quantique et de la nouvelle génération de spintronique quantique, au-delà de notre imagination [34].

## **I-5. Interactions d'échange magnétiques :**

### **I-5.1. Interactions d'échange sp – d :**

Dans les pérovskites oxydes, l'origine du couplage d'échange des états d des métaux de transition avec les états 2p d'oxygène à travers la séparation (splitting) d'échange peut être expliquée par le splitting entre les bords des bandes de conduction des spins minoritaires et majoritaires  $\Delta E_c = E_c^\downarrow - E_c^\uparrow$  et le splitting entre les bords des bandes de valence des spins minoritaires et majoritaires  $\Delta E_v = E_v^\downarrow - E_v^\uparrow$  au point de haute symétrie  $\Gamma$  [35]. Ce splitting d'échange se décrit par la mesure de la constante d'échange s-d ( $N_0\alpha$ ) et de la

constante d'échange p-d ( $N_0\beta$ ) à partir de la théorie du champ moyen par l'expression suivante [36, 37] :

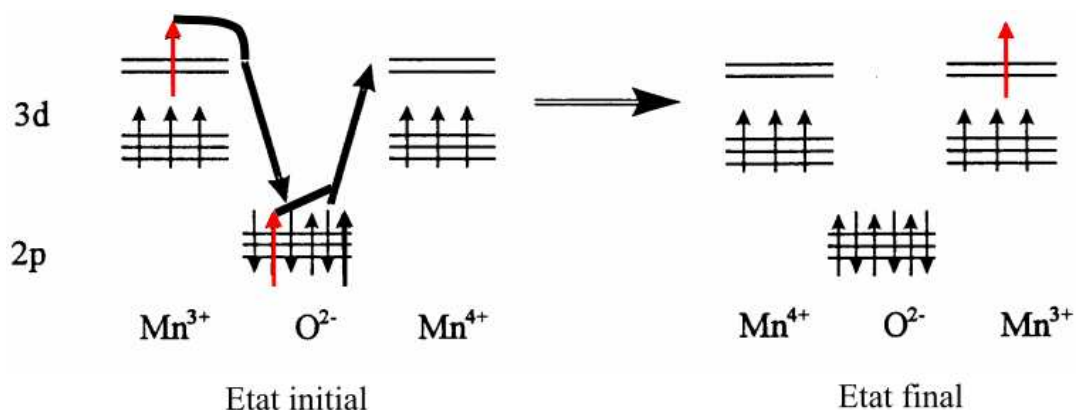
$$N_0\alpha = \frac{\Delta E_c}{x \langle s \rangle} \quad (\text{I.1})$$

$$N_0\beta = \frac{\Delta E_v}{x \langle s \rangle} \quad (\text{I.2})$$

où les valeurs de  $x$  et  $\langle s \rangle$  représentent respectivement la concentration et le demi moment magnétique de l'atome magnétique du métal de transition.

### I-5.2. Le double échange :

Le modèle de double échange a été proposé par Zener [38] pour expliquer l'interaction ferromagnétique forte. Ce mécanisme résulte dans la configuration des ions  $\text{Mn}^{3+}\text{-O}^{2-}\text{-Mn}^{4+}$ , où les états de valence des ions de manganèse peuvent échanger des électrons par deux sauts simultanés de l'électron des états  $e_g$  de  $\text{Mn}^{3+}$  à l'orbitale p de l'oxygène; et de l'orbitale p de l'oxygène vers des états  $e_g$  vides de  $\text{Mn}^{4+}$  (voir la Figure I.2). Les deux électrons échangés par l'oxygène doivent avoir un spin haut comme celui des états de manganèse [39].



**Figure I.2** : Représentation schématique du mécanisme de double échange.

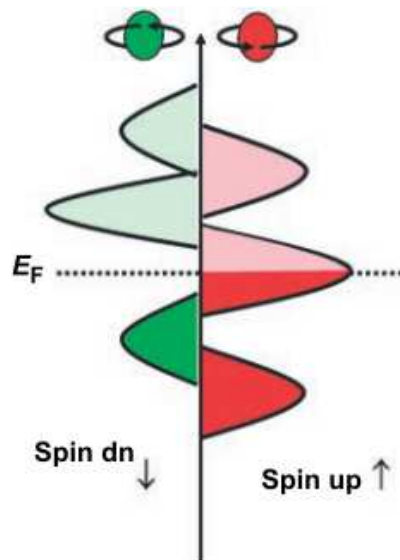
La flèche rouge représente le spin échangé entre  $\text{Mn}^{3+}$  et  $\text{Mn}^{4+}$  via l'anion  $\text{O}^{2-}$  [39].

### I-6. Définition d'un matériau demi-métallique :

Le terme demi-métal à été introduit par De Groot et al. [40] en 1983 pour expliquer le comportement métallique et semiconducteur révélés dans les structures de bandes des alliages Heusler. Un matériau demi-métallique montre une nature métallique pour une direction de spins et un caractère semiconducteur (gap) pour l'autre direction. La polarisation en spin ( $P$ ) autour du niveau de Fermi ( $E_F$ ) d'un matériau polarisé en spin est donnée par la relation suivante [41].

$$P = \frac{N_{\uparrow}(E_F) - N_{\downarrow}(E_F)}{N_{\uparrow}(E_F) + N_{\downarrow}(E_F)} \times 100 \quad (I.3)$$

où  $N_{\uparrow}(E_F)$  et  $N_{\downarrow}(E_F)$  sont les densités d'états électroniques des spins majoritaires et minoritaires au niveau Fermi, respectivement. Dans un matériau demi-métallique l'une des densités d'états  $N_{\uparrow}(E_F)$  ou  $N_{\downarrow}(E_F)$  doit être égale à zéro qui conduit à une polarisation en spin de 100 % ( $P = 1$ ) comme indiqué dans la Figure I.3 [42].



**Figure I.3** Les densités d'états électroniques d'un matériau demi-métallique, où les spins majoritaires sont métalliques et les spins minoritaires ont un gap. [42]

**Références :**

- [1] Noor, N.A., Mahmood, Q., Rashid, M., Ul Haq, B., Laref, A., Ahmad, S.A.:  
Journal of Solid State Chemistry, 263, 115–122 (2018)
- [2] C. Zhan, G. Yu, Y. Lu, L. Wang, E. Wujcik, S. Wei, J. Mater. Chem. C5, 1569–  
1585 (2017)
- [3] M.R. Lukatskaya, B. Dunn, Y. Gogotsi, Nat. Commun. 7, 12647 (2016)
- [4] W.N. Ye, Y. Xiong, J. Mod. Opt. 60, 16 (2013)
- [5] M. Hassan, G. Springholz, R.T. Lechner, H. Groiss, R. Kirchschlager, G.  
Bauer, J. Cryst. Growth 323, 363–367 (2011)
- [6] R.T. Lechner, G. Springholz, M. Hassan, H. Groiss, R. Kirchschlager, J.  
Stangl, N. Hrauda, G. Bauer, Appl. Phys. Lett. 97 (2), 023101 (2010)
- [7] N.A. Noor, S.M. Alay-e-Abbas, M. Hassan, I. Mahmood, Z. Alahmed, A.H.  
Reshak, Philos. Mag. 97, 1884–1901 (2017)
- [8] B. Zhang, Philos. Mag. Lett. 97, 169–179 (2017)
- [9] Sebastian, M. T. Dielectric Materials for Wireless Communication;  
Elsevier, Science and Technology Publishers: Oxford, U.K., (2008)
- [10] Richard E. Eitel, Clive A. Randall, Thomas R. Shrout, Seung-Eek Park, Jpn.  
J. Appl. Phys. 41, 4A (2002)
- [11] Eric Cockayne, Benjamin P. Burton, Phys. Rev. B 62, 3735 (2000)
- [12] M.D. Fontana, F. Abdi, J. Appl. Phys. 77, 2102 (1995)
- [13] B. Amin, Farzana Majid, M. Bilal Saddique, Bakhtiar Ul Haq, A. Laref,  
Tahani A. Alrebdi, Muhammad Rashid. Computational Materials Science,  
146, 248–254 (2018)
- [14] J.G. Bednorz, K.A. Muller, Phys. Rev. Lett. 52, 2289 (1984)
- [15] P. Baettig, C.F. Schelle, R. Lesar, U.V. Waghmare, N.A. Spaldin, Chem.  
Mater. 17, 1376 (2005)

- [16] H. Wang, B. Wang, Q. Li, Z. Zhu, R. Wang, C.H. Woo, Phys. Rev. B 75, 245209 (2007)
- [17] H.P.R. Frederikse, W.R. Thurber, W.R. Hosler, Phys. Rev. 134, A442 (1964)
- [18] Y. Moritomo, A. Asamitsu, H. Kuwahara, Y. Tokura, Nature 380, 141 (1996)
- [19] J.M. De Teresa, M.R. Ibarra, P.A. Alagarabel, C. Ritter, C. Marquina, J. Blasco, J. Garcia, A.D. Moral, Z. Arnold, Nature 386, 256 (1997)
- [20] S. Chattopadhyay, T.K. Nath, Current Appl. Phys. 11, 1153–1158 (2011)
- [21] J.G. Banach, W.M. Temmerman, Phys. Rev. B 69, 054427 (2004)
- [22] Z. Ali, I. Ahmad, I. Khan, B. Amin, Intermetallic 31, 287 (2012)
- [23] M. Rashid, Z. Abbas, M. Yaseen, Q. Afzal, Asif Mahmood, Shahid M. Ramay, J. Supercond. Nov. Magn. 30, 3129 (2017)
- [24] B. Sabir, G. Murtaza, Q. Mahmood, R. Ahmad, K.C. Bhamu, Curr. Appl. Phys. 17, 1539–1546 (2017)
- [25] Noor, N. A., Saddique, M. B., Ul Haq, B., Laref, A., Rashid, M.: Phys. Lett. A, 382, 3095–3102 (2018)
- [26] M.E. Lines, A.M. Glass, Principles and Applications of Ferroelectrics and Related Materials, Clarendon Press, Oxford, (1977)
- [27] M. T. Sebastian, ABO<sub>3</sub> type perovskites, dielectric materials for wireless communication (2008)
- [28] H. D. Megaw. Proc. Phys. Soc. 58, 133–152 (1946)
- [29] F. S. Galasso. Structure Properties and Preparation of Perovskite Type Compounds. Pergamon Press, Oxford, (1969)
- [30] R. Roy. J. Am. Ceram. Soc. 37, 581–588 (1954)
- [31] J.B. Goodenough and J.M. Longo. Crystallographic and Magnetic Properties of Perovskite and Perovskite Related Compounds. Landolt-

- Bornstein New Series group III, Springer Verlag, New York, Vol. 4a (1970)
- [32] M.T. Anderson, K.B. Greenwood, G.A. Taylor, and K.R. Poeplmeir. *Prog. Solid State Chem.* 22, 197–233 (1993)
- [33] F. S. Galasso. *Perovskites and High Temperature Superconductors.* Gordon & Breach Science Publishers, (1990)
- [34] Y. Xu, D.D. Awschalom, J. Nitta, *Handbook of Spintronics, Handbook of Spintronics* (Berlin: Springer), (2016)
- [35] B. Sabir, G. Murtaz, R.M. Arif Khalil, *Journal of Molecular Graphics and Modelling* 94, 107482 (2020)
- [36] S. Sanvito, P. Ordejon, N.A. Hill, *Phys. Rev. B* 63, 165206 (2001)
- [37] H. Raebiger, A. Ayuela, R.M. Nieminen, *J. Phys. Condens. Matter* 16, L457 (2004)
- [38] C. Zener, *Phys. Rev.* 82, 403 (1951)
- [39] Mohamed Baazaoui. *Thèse de Doctorat. Elaboration et étude des propriétés structurales, magnétiques, électriques et magnétocaloriques d'oxydes mixtes type Pérovskites.* Université de Grenoble, France, (2012)
- [40] Soulen Jr, R.J., Byers, J.M., Osofsky, M.S., Nadgorny, B., Ambrose, T., Cheng, S.F., Broussard, P.R., Tanaka, C.T., Nowak, J., Moodera, J.S., Barry, A., Coey, J.M.D.: *Science* 282, 85–88 (1998)
- [41] de Groot, R.A., Mueller, F.M., van Engen, P.G., Buschow, K.H.J.: *Phys. Rev. Lett.* 50, 2024-2027 (1983)
- [42] Felser, C., Fecher, G.H., Balke, B.: *Angew. Chem. Int. Edit.* 46, 668-699 (2007)

# *CHAPITRE 2*

## *Présentation de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)*



**II-1. Reformulation de la DFT:**

**II-1.1. Introduction :**

La DFT est la méthode la plus moderne et peut-être la plus puissante. Son histoire revient à la première trentaine du 20<sup>ème</sup> siècle mais elle a été formellement établie en 1964 par les deux théorèmes de Hohenberg et Kohn [1]. Ces auteurs ont démontré que tous les aspects de la structure électronique d'un système dans un état fondamental non dégénéré sont complètement déterminés par sa densité électronique  $\rho(r)$  au lieu de sa fonction d'onde.

**II-1.2. Résolution de L'équation de Schrödinger :**

L'équation fondamentale à résoudre pour décrire la structure électronique d'un système à plusieurs noyaux et électrons est l'équation établie par Erwin Schrödinger (1887-1961) en 1925 [2], appelée depuis équation de Schrödinger, et qui s'écrit:

$$H\Psi = \left[ -\sum_{i=1}^A \frac{\hbar^2}{2M_n} \nabla_{\vec{R}_i}^2 + -\sum_{i=1}^N \frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_{\vec{r}_i}^2 + \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{ij} \frac{e^2 Z_i}{|\vec{R}_i - \vec{r}_j|} + \frac{1}{8\pi\epsilon_0} \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} + \frac{1}{8\pi\epsilon_0} \sum_{I \neq J} \frac{e^2 Z_i Z_j}{|\vec{R}_I - \vec{R}_J|} \right] \Psi = E\Psi \dots\dots\dots (II.1)$$

où H est l'hamiltonien moléculaire et la fonction d'onde. Les deux premiers termes de l'hamiltonien sont respectivement les opérateurs énergie cinétique des A noyaux atomiques des N électrons. Les trois autres termes représentent les différents potentiels d'interaction : électron-noyau, électron-électron et noyau-noyau.

Sous cette forme, l'équation de Schrödinger est trop complexe pour pouvoir être résolue analytiquement. Max Born (1882-1970) et Robert Oppenheimer (1904-1967) ont proposé une approximation pour simplifier la

résolution de l'équation de Schrödinger [3]. L'approximation de Born-Oppenheimer considère la position des noyaux atomiques comme fixes, leur énergie cinétique peut donc être négligée et le terme d'interaction entre noyaux peut être considéré comme une constante (que l'on notera C). Cette approximation se justifie par le rapport de masse entre les particules constitutives du noyau (protons et neutrons) et les électrons. L'équation à résoudre s'écrit alors (Eq. II.1) :

$$H\Psi = \left[ -\sum_{i=1}^N \frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_{\vec{r}_i}^2 + \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{i,j} \frac{e^2 Z_i}{|\vec{R}_i - \vec{r}_j|} + \frac{1}{8\pi\epsilon_0} \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} + C \right] \Psi = E\Psi \dots (II.2)$$

De manière à alléger les notations, on représentera, par convention, l'opérateur énergie cinétique par  $T$ , le potentiel externe ressenti par les électrons par  $V_{exr}$  et le potentiel d'interaction électron-électron par  $V_{ee}$ . L'équation s'écrit dès lors sous une forme plus condensée :

$$H\Psi = [T + V_{exr} + V_{ee}] \Psi = E\Psi \dots (II.3)$$

De nombreuses méthodes ont été développées pour résoudre l'équation de Schrödinger multiélectronique, en décrivant par exemple la fonction d'onde comme un déterminant de Slater ; c'est le cas de la méthode Hartree-Fock. La DFT fournit une méthode alternative en considérant la densité électronique comme quantité de base pour la description du système.

### II-1.3. les Théorèmes de Hohenberg et Kohn et de Sham :

#### II-1.3.1. Premier théorème de Hohenberg et Kohn :

La densité électronique  $\rho(r)$  du système dans son état fondamental non dégénéré,

$$\rho(r) = N \int \Psi_{GS}^*(r_1, r_2, r_3, \dots, r_N) \Psi_{GS}(r_1, r_2, r_3, \dots, r_N) dr_1 dr_2 dr_3 \dots dr_N \dots (II.4)$$

détermine de manière unique le potentiel externe  $V_{ext}(r)$ .

Dans le terme « unique » nous devons comprendre « unique à une constante additive près ». En effet, la fonction d'onde GS du système (La fonction d'onde GS du système doit être normalisée dans (II.4), et par conséquent la densité de charge, n'est pas modifiée si une constante est ajoutée au potentiel externe [4].

D'après ce théorème, la variable de base du problème n'est plus nécessairement la fonction d'onde, elle est désormais la densité électronique. Ceci conduit à la formulation du second théorème de Hohenberg et Kohn.

### II-1.3.2. Second théorème de Hohenberg et Kohn :

Le second théorème de Hohenberg et Kohn [5, 6] découle du premier théorème est reconsidère le principe variationnel d'énergie en fonction de la densité électronique. Il suppose l'existence d'une fonctionnelle universelle de la densité,  $F[\rho]$ , indépendante du potentiel externe  $V_{ext}(r)$ , qui s'écrit :

$$F[\rho] = \left\langle \Psi_{GS}^{[\rho]} \left| T + V_{ee} \right| \Psi_{GS}^{[\rho]} \right\rangle = T[\rho] + V_{ee}[\rho] \dots \dots \dots (II.5)$$

Où  $T[\rho]$  et  $V_{ee}[\rho]$  sont respectivement les fonctionnelles de la densité relatives à l'énergie cinétique et à l'interaction électron-électron.

L'énergie totale du système est donc une fonctionnelle de la densité, qui s'écrit :

$$E = E[\rho] = F[\rho] + \int dr V_{ext}(r) \rho(r) \dots \dots \dots (II.6)$$

et dont les propriétés sont :

- La valeur minimale de  $E[\rho]$ , où  $\rho(r)$  est normalisée par  $\int dr \rho(r) = N$ , est obtenue pour la densité électronique de l'état fondamental (Eq. II.4). En d'autres termes, la vraie densité électronique de l'état fondamental est celle qui minimise  $F[\rho]$  [7].

- La valeur minimale de la fonctionnelle ainsi obtenue est l'énergie totale de l'état fondamental du système.

Par ces théorèmes, Hohenberg et Kohn déplacent le problème de la résolution de l'équation de Schrödinger multiélectronique (eq II.1). La DFT suppose que, si l'on connaît la forme de la fonctionnelle, il est relativement facile de déterminer l'énergie de l'état fondamental dans un potentiel externe donné. Tout le problème réside donc maintenant dans la formulation de cette fonctionnelle  $F[\rho]$ .

### II-1.3.3. Théorème de Kohn et Sham :

En s'appuyant sur le fait que les théorèmes de Hohenberg et Kohn sont valides quel que soit le système, Kohn et Sham ont eu l'idée, en 1965 [8], de considérer un système fictif de  $N$  électrons indépendants ( $V_{ee} = 0$ ), dont l'état fondamental est le déterminant de Slater formé par les  $N$  orbitales  $\psi_i$  des électrons, et dont la densité électronique est la même que celle du vrai système d'électrons en interaction.

La densité électronique s'exprime alors en fonction des orbitales  $\psi_i$  :

$$\rho(r) = \sum_{i=1}^N |\psi_i(\vec{r})|^2 \dots \dots \dots (II.5)$$

L'intérêt de l'introduction de ce système fictif est que l'on peut désormais exprimer la fonctionnelle de l'énergie cinétique en fonction des orbitales  $\psi_i$  :

$$T_s(r) = -\frac{\hbar^2}{2m} \sum_{i=1}^N \int \psi_i^*(r) \Delta \psi_i(r) dr \dots \dots \dots (II.6)$$

(L'indice  $s$  fait référence à une seule particule)

A partir de la densité (II.5), on peut définir la fonctionnelle relative à l'énergie coulombienne (ou énergie de Hartree):

$$E_H[\rho] = \frac{e^2}{8\pi\epsilon_0} \int \frac{\rho(r)\rho(r')}{|r-r'|} dr dr' \dots \dots \dots (II.7)$$

Le lien avec le système en interaction se fait en définissant une énergie d'échange et de corrélation par

$$E_{xc}[\rho] = T[\rho] - T_S[\rho] + V_{ee}[\rho] - E_H[\rho] \dots \dots \dots (II.8)$$

On notera que cette énergie d'échange et corrélation (Eq. II.8) contient la partie de l'énergie cinétique du système d'électrons en interaction, que l'on avait négligé en considérant le système fictif d'électrons indépendants.

Avec cette définition de l'énergie d'échange et corrélation, le théorème de Hohenberg et Kohn exprime que l'énergie de l'état fondamental est obtenue en minimisant la fonctionnelle :

$$E[\rho] = T_S[\rho] + E_H[\rho] + E_{xc}[\rho] + \int \rho(r)V^{ext} dr \dots \dots \dots (II.9)$$

où la densité électronique est définie par l'expression (II.5).

**II-1.4. Equations de Kohn et Sham :**

Pour mener à bien le calcul de la minimisation de l'énergie totale, telle qu'elle est définie dans la relation (II.9), Kohn et Sham ont appliqué le principe variationnel, non pas par rapport à  $\rho(r)$ , mais par rapport aux orbitales [9]. Pourtant, les orbitales ne peuvent pas varier arbitrairement car elles doivent être orthonormales (car sinon la densité et l'énergie cinétique n'auraient pas la même forme). Il faut donc contraindre

$$\int \psi_i^*(r)\Delta\psi_j(r)dr = \delta_{ij} \dots \dots \dots (II.10)$$

On définit alors la fonctionnelle

$$\Omega = E[\rho] - \sum_{ij} \delta_{ij} \int \psi_i^*(r)\psi_j(r)dr$$

Où les coefficients  $\varepsilon_{ij}$  sont des multiplicateurs de Lagrange. Le minimum de  $E(\rho)$  avec les contraintes (Eq. II.10) est ensuite donné par la solution :

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m}\Delta + V^{eff}\right)\psi_i = \sum_j \varepsilon_{ij}\psi_j \dots \dots \dots (II.11)$$

Avec :

$$V^{eff}(r) = V^{ext}(r) + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \int \frac{\rho(r')}{|r-r'|} dr' + \frac{\delta E_{xc}[\rho]}{\delta \rho(r)} \dots\dots\dots (II.12)$$

Comme le potentiel  $V^{eff}(r)$ , appelé aussi potentiel de Kohn-Sham, est réel (c'est la dérivée fonctionnelle d'une énergie par une densité, qui sont tous deux réels), le hamiltonien effectif de l'équation (II.11) est hermitique. Donc la matrice  $\epsilon_{ij}$  est hermitique et on peut la diagonaliser. C'est ainsi que l'on obtient les fameuses équations de Kohn-Sham [10]:

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m} \Delta + V^{eff}\right) \psi_i = \epsilon_{ij} \psi_i \dots\dots\dots (II.13)$$

Dans les codes de calcul de structures électroniques reposant sur la DFT, la minimisation de l'énergie totale du système se fait donc en résolvant de façon auto-cohérente les équations de Kohn-Sham (Eq. II.13). Ce sont des équations de type Schrödinger, dont les solutions sont des orbitales monoélectroniques. Après résolution des équations (II.13), l'énergie totale du système dans son état fondamental est donnée par [11]:

$$E_{GS} = \sum_i^N \epsilon_i - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \iint \frac{\rho(r)\rho(r')}{|r-r'|} drdr' + E_{xc}[\rho] - \int \rho(r) \frac{\delta E_{xc}[\rho]}{\delta \rho(r)} dr$$

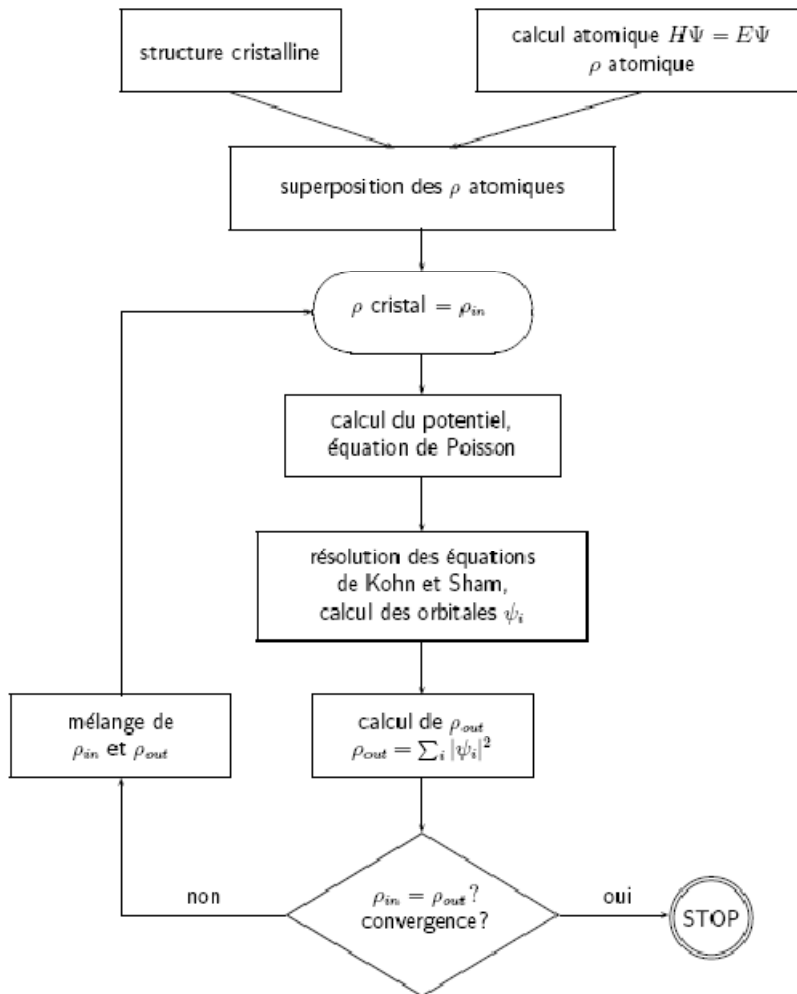
Le potentiel exprimé dans l'équation (II.12) qui apparaît sous la forme :

$$V_{XC}(r) = \frac{\delta E_{xc}[\rho]}{\delta \rho(r)} \dots\dots\dots (II.14)$$

$V_{XC}(r)$ : est le potentiel d'échange et de corrélation.

**II-1.5. Résolution des équations de Kohn et Sham :**

est résoudre les équations de Kohn et Sham de manière auto-cohérente (SCF) [8]. La procédure habituelle du schéma est décrite dans la figure II.1.



**Figure II.1 :** Schéma général de la procédure d'auto-cohérence du calcul de la densité de charge de l'état fondamental du système.

Nous commençons le calcul à partir d'une structure cristalline, ou plus généralement des positions atomiques dans une cellule donnée (on peut donc traiter une structure désordonnée si l'on a des positions atomiques). Pour chaque type d'atome du système étudié, on calcule une densité de charge par un calcul atomique. Ensuite, compte tenu de la position des atomes dans le système, on superpose les densités de charge atomiques, ce qui conduit à une densité du cristal qu'on appelle  $\rho_{in}$ , qui devient le point de départ du cycle d'auto-cohérence.

La suite du cycle d'auto-cohérence est la suivante. A partir de  $\rho_{in}$ , on calcule un potentiel en résolvant numériquement l'équation de Poisson. Ce potentiel est ensuite utilisé dans les équations de Kohn Sham (Eq. II.13), que l'on résout par une technique de diagonalisation de système d'équations aux valeurs propres. Les vecteurs propres ainsi obtenus sont les fameuses orbitales  $\psi_i$  de Kohn et Sham, à partir desquelles on détermine une nouvelle densité électronique  $\rho_{out}$  (Eq. II.5). On compare ensuite  $\rho_{out}$  à  $\rho_{in}$ . Si elles sont différentes (ce qui est a priori le cas à l'issue de la première itération), on détermine un nouveau  $\rho_{in}$  en mélangeant  $\rho_{in}$  et  $\rho_{out}$  et on recommence le cycle. Le moyen le plus simple d'effectuer ce mélange est de calculer

$$\rho_{in}^{n+1} = (1 - \alpha)\rho_{in}^n + \alpha\rho_{out}^n ,$$

Où l'exposant fait référence au numéro de l'itération et où  $\alpha$  est un paramètre de mélange, qui doit être suffisamment petit pour atteindre la convergence. La procédure a de fait convergé quand  $\rho_{out}$  est égal à  $\rho_{in}$ . La densité de charge ainsi obtenue correspond au minimum de l'énergie totale du système.

NB: Lorsqu'on dit que le potentiel n'est pas autocohérent, cela signifie que l'on s'arrête à la première itération.

### II-1.6. La fonctionnelle d'échange-corrélation :

La forme de la fonctionnelle échange corrélation, présentent la principale difficulté de la DFT.

Il faut alors avoir recours à une approximation pour l'évaluer. Il existe des nombreuses approximation de la fonctionnelle d'échange corrélation. Pour cela, on désigne l'approximation de la densité locale (LDA) et l'Approximation du Gradient Généralisé (GGA).



**II-1.6.1. Approximation de la densité locale (LDA) :**

L'approximation de la densité locale (connue sous le nom de LDA) permet de transformer la DFT, théorie à N corps exacte et inutile, en une théorie approchée mais très utile (et très utilisée). La LDA est l'approximation la plus simple pour exprimer l'énergie d'échange et de corrélation  $E_{xc}[\rho]$  [12, 13] (Eqs. II.8 et II.12) :

$$E_{xc}^{LDA}[\rho] = \int \rho(r) \varepsilon_{xc}(\rho) dr \dots\dots\dots (II.15)$$

Où  $\varepsilon_{xc}(\rho)$ , désigne l'énergie d'échange et de corrélation pour une particule d'un gaz homogène d'électrons, de densité  $\rho$ . Le potentiel d'échange et de corrélation correspondant (Eq. II.14) devient :

$$V_{xc}^{LDA}(r) = \frac{\delta E_{xc}^{LDA}[\rho]}{\delta \rho(r)} = \varepsilon_{xc}(\rho) + \rho(r) \frac{\partial \varepsilon_{xc}(\rho)}{\partial \rho}$$

Les équations de Kohn-Sham s'écrivent alors :

$$\left( \frac{\hbar^2}{2m} \Delta + V^{ext}(r) + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \int \frac{\rho(r')}{|r-r'|} dr' + V_{xc}^{LDA}(r) \right) \psi_i = \varepsilon_i \psi_i \dots\dots\dots (II.16)$$

La résolution autocohérente des équations (II.16) est souvent connue dans la littérature sous le nom de méthode LDA.

La fonction  $\varepsilon_{xc}(\rho)$  peut être séparée en un terme d'échange et un terme de corrélation :

$$\varepsilon_{xc}(\rho) = \varepsilon_x(\rho) + \varepsilon_c(\rho)$$

La contribution d'échange est connue, elle est donnée par la fonctionnelle d'énergie d'échange de Dirac [7]:

$$\varepsilon_{xc}(\rho) = -\frac{3}{4} \left( \frac{3}{\pi} \rho(r) \right)^{1/3} \dots\dots\dots (II.17)$$

Des valeurs précises de  $\varepsilon_c(\rho)$  sont disponibles par les calculs de Monte Carlo quantique de Ceperley et Alder (1980) [14]. Ces valeurs ont été interpolées pour avoir une forme analytique, de  $\varepsilon_c(\rho)$  [7]. Il existe ainsi différentes paramétrisations, numériques ou analytiques, de  $\varepsilon_c(\rho)$ . L'une

d'elles est plus connue des utilisateurs de programmes de diffusion multiple, il s'agit de la fonctionnelle d'échange et de corrélation de Hedin et Lundqvist (1971) [15].

Utiliser l'approximation de la densité locale (Eq. II.15) pour une molécule ou un solide revient à supposer que l'on peut obtenir l'énergie d'échange et de corrélation pour un système inhomogène en appliquant les résultats d'un gaz homogène d'électrons à des portions infinitésimales de la distribution électronique inhomogène, ayant chacune  $\varepsilon_c(\rho) dr$  électrons, puis étendue sur tout l'espace les contributions individuelles  $\varepsilon_c(\rho) \rho(r) dr$ .

On peut appliquer la LDA à des systèmes dont la densité électronique ne varie pas trop mais, en réalité, il est difficile de justifier formellement son utilisation pour des systèmes très inhomogènes, telles que les molécules. L'impact de la LDA en physique des solides est resté limité jusqu'à la fin des années 1970, quand les travaux de Zunger et Freeman (1977) [16-17] et ceux de Moruzzi et al. (1978) [11] ont montré la faisabilité de cette approche dans la détermination des propriétés des solides et ce avec une bonne précision.

N.B : Bien avant la méthode LDA, Slater (1951) [18] proposa la méthode  $\chi_\alpha$  comme une simplification de la méthode Hartree-Fock, en invoquant le modèle du gaz homogène d'électrons. Cette simplification aboutit à l'équation suivante :

$$\left( -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta + V^{ext}(r) + \frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0} \int \frac{\rho(r')}{|r-r'|} dr' + V_{x\alpha}(r) \right) \psi_i = \varepsilon_i \psi_i \dots\dots\dots(\text{II.18})$$

Avec le potentiel local  $\chi_\alpha$

$$\chi_\alpha = -\frac{3}{2} \alpha \left( \frac{3}{\pi} \rho(r) \right)^{1/3} \dots\dots\dots(\text{II.19})$$

Dans l'expression (II.19),  $\alpha$  désigne un paramètre initialement égal à 1, qui par la suite, a été évalué de façon autocohérente pour tous les atomes neutres (Schwarz, 1972 [19]). Kohn et Sham ont réalisé que l'équation  $\chi_\alpha$

était équivalente à leur approximation de la densité locale, si la corrélation était ignorée et si  $\alpha = 2/3$ . La méthode  $\chi_\alpha$  peut donc être vue comme un formalisme de fonctionnelle de la densité, qui néglige la corrélation et qui utilise l'expression suivante pour l'énergie d'échange :

$$E_x^{LDA}[\rho] = -\frac{9}{8} \alpha \left(\frac{3}{4}\right)^{1/3} \int \rho(r)^{4/3} dr \dots\dots\dots (II.20)$$

La dérivée fonctionnelle de (II.20) donne le potentiel de l'équation (II.19).

**II-1.6.2. Approximation du gradient généralisé (GGA) :**

Pour aller au-delà de la LDA, on peut considérer un terme d'échange et de corrélation prenant en compte le gradient de la densité en r. C'est ce qu'on appelle l'approximation du gradient généralisé (Generalized Gradient Approximation ou GGA) [20]. La fonctionnelle d'échange et de corrélation s'exprime alors à partir d'une fonction  $f_{xc}$  qui dépend de la densité en r, et du gradient de la densité en r:

$$E_{xc}^{GGA}[\rho] = \int \rho(r) f_{xc}(\rho(r), \nabla\rho(r)) \dots\dots\dots (II.21)$$

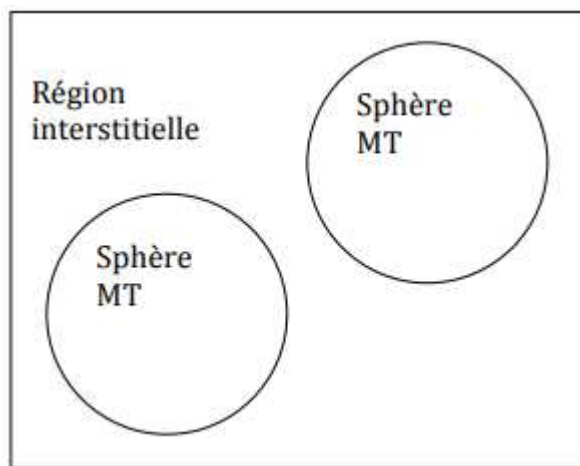
A nouveau, comme pour la LDA, il existe différentes paramétrisations de la GGA [6-13]. Il faut cependant noter que l'approximation GGA ne mène pas obligatoirement à de meilleurs résultats que la LDA, tout dépend de la propriété que l'on calcule et du système que l'on traite.

quand  $\rho_{out}$  est égal à  $\rho_{in}$ . La densité de charge ainsi obtenue correspond au minimum de l'énergie totale du système.

## II-2. Les méthodes des ondes planes :

### II-2.1. La méthode des ondes planes augmentées (APW) :

Slater expose la méthode APW (Augmented Plane Wave) dans son article [21]. Au voisinage d'un noyau atomique, le potentiel et les fonctions d'onde sont de la forme « Muffin-Tin » ( MT ) présentant une symétrie sphérique à l'intérieur de la sphère MT de rayon  $R_\alpha$ . Entre les atomes le potentiel et les fonctions d'onde peuvent être considérés comme étant lisses. En conséquence, les fonctions d'onde du cristal sont développées dans des bases différentes selon la région considérée: Solutions radiales de l'équation de Schrödinger à l'intérieur de la sphère MT et ondes planes dans la région interstitielle (Figure II.2).



**Figure II.2 :** Potentiel « Muffin-Tin »

Alors la fonction d'onde  $\phi(r)$  est de la forme :

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

Où  $R_\alpha$  représente le rayon de la sphère MT,  $\Omega$  le volume de la cellule,  $C_G$  et  $A_{lm}$  les coefficients du développement en harmoniques sphériques  $Y_{lm}$ .

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

$$\left\{ -\frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} + V(r) - E_l \right\} rU_L(r) = 0 \dots\dots\dots(\text{II.23})$$

$V(r)$  représente le potentiel Muffin-Tin et  $E_l$  l'énergie de linéarisation. Les fonctions radiales définies par (II.23) sont orthogonales à tout état propre du cœur. Cette orthogonalité disparaît en limite de sphère [22] comme le montre l'équation de Schrödinger suivante :

$$(E_2 - E_1)rU_1U_2 = U_2 \frac{d^2rU_1}{dr^2} + U_1 \frac{d^2rU_2}{dr^2} \dots\dots\dots(\text{II.24})$$

Où  $U_1$  et  $U_2$  sont des solutions radiales pour les énergies  $E_1$  et  $E_2$ . Le recouvrement étant construit en utilisant l'équation (II.24) et en l'intégrant par parties.

Slater justifie le choix particulier de ces fonctions en notant que les ondes planes sont des solutions de l'équation de Schrödinger lorsque le potentiel est constant. Quant aux fonctions radiales, elles sont des solutions dans le cas d'un potentiel sphérique, lorsque  $E_l$  est une valeur propre.

Cette approximation est très bonne pour les matériaux à structure cubique à faces centrées, et de moins en moins satisfaisante avec la diminution de symétrie du matériau.

Pour assurer la continuité de la fonction  $\phi(r)$  à la surface de la sphère MT, les coefficients  $A_{lm}$  doivent être développés en fonction des coefficients  $C_G$  des ondes planes existantes dans les régions interstitielles. Ainsi, après quelques calculs algébriques, nous trouvons que :

$$A_{lm} = \frac{4\pi i^l}{\Omega^{1/2}U_l(R_\alpha)} \sum_G C_G j_l(|K + g|R_\alpha) Y_{lm}^*(K + G) \dots\dots\dots(\text{II.25})$$

L'origine est prise au centre de la sphère, et les coefficients  $A_{lm}$  sont déterminés à partir de ceux des ondes planes  $C_G$ . Les paramètres d'énergie  $E_l$  sont appelés les coefficients variationnels de la méthode APW. Les

fonctions individuelles, étiquetées par  $G$  deviennent ainsi compatibles avec les fonctions radiales dans les sphères, et on obtient alors des ondes planes augmentées (APWs).

Les fonctions APWs sont des solutions de l'équation de Schrödinger dans les sphères, mais seulement pour l'énergie  $E_l$ . En conséquence, l'énergie  $E_l$  doit être égale à celle de la bande d'indice  $G$ . Ceci signifie que les bandes d'énergie (pour un point  $k$ ) ne peuvent pas être obtenues par une simple diagonalisation, et qu'il est nécessaire de traiter le déterminant séculaire comme une fonction de l'énergie.

La méthode APW, ainsi construite, présente quelques difficultés liées à la fonction  $U_l(R_\alpha)$  qui apparaît au dénominateur de (II.25). En effet, suivant la valeur du paramètre  $E_l$ , la valeur de  $U_l(R_\alpha)$  peut devenir nulle à la surface de la sphère MT, entraînant une séparation des fonctions radiales par rapport aux fonctions d'onde plane. Afin de surmonter ce problème plusieurs modifications à la méthode APW ont été apportées, notamment celles proposées par Koelling [12] et par Andersen [22]. La modification consiste à représenter la fonction d'onde  $\phi(r)$  à l'intérieur des sphères par une combinaison linéaire des fonctions radiales  $U_l(r)$  et de leurs dérivées par rapport à l'énergie  $\dot{U}_l(r)$ , donnant ainsi naissance à la méthode FP-LAPW.

## **II.2.2. La méthode des ondes planes augmentées linéarisées (FP-LAPW) :**

### **II-2.2.1. Présentation de la méthode FP-LAPW :**

La méthode LAPW (Linearized Augmented Plane Wave), développée par Andersen [22], est fondamentalement une amélioration de la méthode dite des ondes planes augmentées (APW) élaborée par Slater [21-23].

Une nouvelle technique pour résoudre l'équation de Poisson [24] à été ajoutée à la méthode LAPW pour que nous puissions traiter l'absorption

moléculaire sur les surfaces. Ainsi la méthode LAPW, qui assure la continuité du potentiel à la surface de la sphère « muffin-tin » MT, développe le potentiel sous la forme suivante:

$$\overline{V(r)} = \begin{cases} \sum_{lm} V_{lm}(r) Y_{lm}(r) & \text{à l'intérieur de la sphère} \\ \sum_k V_k e^{ikr} & \text{à l'extérieur de la sphère} \end{cases} \dots\dots\dots(\text{II.26})$$

Ce qui est à l'origine du nom de la méthode FP-LAPW « Full-Potential LAPW ».

**II-2.2.2. Principe de la méthode FP-LAPW :**

Dans la méthode FP-LAPW [25-26], les fonctions de base dans les sphères MT sont des combinaisons linéaires des fonctions radiales  $U_l(r)Y_{lm}(r)$  et de leurs dérivées  $\dot{U}_l(r)Y_{lm}(r)$  par rapport à l'énergie.

Les fonctions  $U_l$  sont définies comme dans la méthode APW (II.23) et la fonction  $\dot{U}_l(r)Y_{lm}(r)$  doit satisfaire la condition suivante :

$$\left\{ -\frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} + V(r) - E_l \right\} r\dot{U}_l(r) = rU_l(r) \dots\dots\dots(\text{II.27})$$

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

$$\phi(r) = \begin{cases} \frac{1}{\Omega^{1/2}} \sum_G C_G e^{i(G+K)r} & r > R_\alpha \\ \sum_{lm} [A_{lm} U_l + B_{lm} \dot{U}_l] Y_{lm}(r) & r < R_\alpha \end{cases} \dots\dots\dots(\text{II.28})$$

où les coefficients  $B_{lm}$  correspondent à la fonction  $\dot{U}_l$  et sont de même nature que les coefficients  $A_{lm}$  . Les fonctions LAPWs sont des ondes planes uniquement dans les zones interstitielles comme dans la méthode APW. A l'intérieur des sphères, les fonctions LAPWs sont mieux adaptées que les fonctions APWs. En effet, si  $E_l$  diffère peu de l'énergie de bande E, une

combinaison linéaire reproduira la fonction radiale mieux que les fonctions APWs. Par conséquent, la fonction  $U_l$  peut être développée en fonction de sa dérivée  $\dot{U}_l$  et de l'énergie  $E_l$ .

$$U_l(E, r) = U_l(E_l, r) + (E - E_l)\dot{U}_l(E, r) + O((E - E_l)^2) \dots \dots \dots (II.29)$$

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

La méthode FP-LAPW assure ainsi la continuité de la fonction d'onde à la surface de la sphère MT. Mais, avec cette procédure, les calculs perdent en précision, par rapport à la méthode APW qui reproduit, elle, très correctement les fonctions d'onde, tandis que la méthode FP LAPW entraîne une erreur sur les fonctions d'onde de l'ordre de  $(E - E_l)^2$  et une autre sur les énergies de bandes de l'ordre de  $(E - E_l)^4$ . Malgré cet ordre d'erreur, les fonctions LAPWs forment une bonne base qui permet, avec un seul  $E_l$ , d'obtenir toutes les bandes de valence dans une grande région d'énergie. Lorsque cela n'est pas possible, on peut généralement diviser en deux parties la fenêtre énergétique, ce qui est une grande simplification par rapport à la méthode APW. En général, si  $U_l$  est nulle à la surface de la sphère, sa dérivée  $\dot{U}_l$  sera différente de zéro. Par conséquent, le problème de la continuité à la surface de la sphère MT ne se posera pas dans la méthode FL-LAPW.

Takeda et Kubler [27] ont proposé une généralisation de la méthode LAPW dans laquelle N fonctions radiales et leurs (N-1) dérivées sont utilisées. Chaque fonction radiale possédant son propre paramètre  $E_{li}$  de sorte que l'erreur liée à la linéarisation soit évitée. On retrouve la méthode FP LAPW standard pour N=2 et  $E_{l1}$  proche de  $E_{l2}$ , tandis que pour N>2 les erreurs peuvent être diminuées. Malheureusement, l'utilisation de dérivées d'ordre élevé pour assurer la convergence nécessite un temps de calcul beaucoup plus grand que dans la méthode FP-LAPW standard. Singh [28] a modifié cette



approche en ajoutant des orbitales locales à la base sans augmenter l'énergie de cutoff des ondes planes.

### **II-2.2.3. Les énergies de linéarisation ( $E_l$ ):**

Les fonctions  $U_l$  et  $\dot{U}_l$  sont orthogonales à n'importe quel état de coeur strictement limité à la sphère MT. Mais cette condition n'est satisfaite que dans le cas où il n'y a pas d'états de coeur avec le même  $l$ , et, par conséquent, on prend le risque de confondre les états de semi-coeur avec les états de valence [25-26]. Ce problème n'est pas traité par la méthode APW, alors que la non orthogonalité de quelques états de coeur dans la méthode FP-LAPW exige un choix délicat de  $E_l$ . Dans ce cas, on ne peut effectuer le calcul sans modifier  $E_l$ .

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

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

### **II-2.2.4. Détermination des fonctions de base :**

Les fonctions de base de la méthode FP-LAPW sont des ondes planes dans la zone interstitielle. Elles sont développées sous la forme de fonctions radiales numériques à l'intérieur des sphères MT à condition que les fonctions de base et leurs dérivées soient continues à la surface de la sphère

MT [25]. Ainsi, la construction des fonctions de base de la méthode FP-LAPW consiste à déterminer :

- Les fonctions radiales  $U_l$  et leurs dérivées par rapport à l'énergie  $\dot{U}_l$ .
- Les coefficients  $a_{lm}$  et  $b_{lm}$  qui satisfont aux conditions aux limites.

Les conditions aux limites fournissent un moyen simple pour la détermination du cutoff du moment angulaire  $I_{max}$  et pour la représentation du cutoff  $G_{max}$  des ondes planes dans la sphère de MT pour un rayon  $R_\alpha$ . Un choix judicieux consiste à prendre ce cutoff, tels que  $R_\alpha G_{max} = I_{max}$ , ce qui est réalisé en pratique puisque la convergence des calculs de FP-LAPW est assurée pour  $R_\alpha G_{max}$  compris entre 7 et 9.

#### II-2.2.5. Avantages de la méthode LAPW :

- il n'y a pas de problème d'asymptote car la contrainte supplémentaire, c'est-à-dire la continuité de la dérivée, assure le non découplage des ondes planes et des orbitales locales.
- dans les sphères, les fonctions de base de la méthode LAPW ont une meilleure flexibilité que celles de la méthode APW, car on a deux fonctions à la place d'une. Ceci signifie qu'il n'y a pas de difficultés dans le traitement des potentiels non sphériques.
- les bandes d'énergie précises à un point  $k$  donné sont obtenues avec une seule diagonalisation.
- la convergence est obtenue plus rapidement.
- le temps de calcul est réduit comparativement à la méthode APW.

**Références :**

- [1] P. Hohenberg, W. Kohn, "Inhomogeneous electron gas", Phys. Rev. 136 (1964), B864-B871.
- [2] E. Schrödinger, Phys. Rev. 28, 1049 (1926).
- [3] M. Born and R. Oppenheimer, Annalen der Physik 389, 457 (1927).
- [4] J. Callaway and N. H. March. Density functional methods: theory and applications. Solid State Physics, 38:135-221, (1984).
- [5] J. P. Perdew Y.Wang, in Electronic Structure of Solid 91 ed. P. Ziesche, H.Eschrig, Academia Verlag, Berlin, p11, (1991).
- [6] A. D. Bercke, J. Chem. Phys. 98, 5648, (1993).
- [7] R. G. Parr, W. Yang, Density Functional Theory of Atoms and Molecules, Oxford university press New-York, (1989).
- [8] W. Kohn and L. J. Sham, Phys. Rev, 140: A1133-A1138, (1965).
- [9] W. Kohn, L. J. Sham, Phys. Rev, 137, N°6, (1965).
- [10] D. J. Singh. Plane waves, pseudopotentials and the LAPW method, Kluwer Academie Publishers, Boston, (1994).
- [11] V. L. Moruzzi, J. F. Janak, and A. R. Williams. Calculated Electronic Properties of Metals. Pergamon, New York (1978).
- [12] D.D. Koelling and G.O. Arbman, J. Phys. F 5, 2041 (1975).
- [13] M. Lannoo, J. Phys, 44, 1355. (1983).
- [14] D. M. Ceperley and B. J. Alder. Phys. Rev. Lett., 45:566-569, (1980).
- [15] L. Hedin and B.I. Lundqvist, J. Phys. C: Solid state Phys, 4:2064-2083,(1971).
- [16] A. Zunger and A. J. Freeman. Ground- and excited-state properties of Lif in the local-density formalism. Phys. Rev. B, 16:2901-2926, (1977).

- [17] A. Zunger and A. J. Freeman. Ground-state electronic properties of diamond in the local-density formalism. *Phys. Rev. B*, 15:5049-5065,(1977).
- [18] J. C. Slater. A simplification of the Hartree-Fock method. *Phys. Rev.*, 81:385-390, (1951).
- [19] K. Schwarz. Optimization of the statistical exchange parameter  $\alpha$  for the free atoms H to Nb. *Phys. Rev. B*, 5:2466-2468, (1972).
- [20] D.R. Hartree, *Proc. Cambridge. Philos. Soc.*, 24, 328 (1928).
- [21] J. L. Basdevant, *Mécanique Quantique*, édition ellipse, Paris (1986).
- [22] O.K. Andersen, *Phys. Rev. B* 12, 3060 (1975).
- [23] J.C. Slater, *Advences in Quantum Chemistry* 1, 35 (1964).
- [24] E. Wimmer, H. Krakauer, M. Weinert and A.J. Freeman, *Phys. Rev B* 24, 864 (1981).
- [25] D. J. Singh. *Plane waves, pseudo potentials and the LAPW method*, Kluwer Academie Publishers, Boston, (1994).
- [26] A. Canning, W. Mannstadt, A.J. Freeman, *Comput. Phys. Commun.* 130,233–243 (2000).
- [27] T. Takeda and J. Kubler, *J. Phys. F* 5, 661 (1979).
- [28] D. Singh, *Phys. Rev. B* 43, 6388 (1991).

# *CHAPITRE 3*

## *Résultats et interprétations*

### **III-1. Méthodes et détails de calculs :**

Les propriétés structurales, électroniques et demi-métalliques ferromagnétiques du composé pérovskite  $\text{CaCrO}_3$  dans la structure cubique ont été étudiées en utilisant les méthodes du premier principe telles que la théorie de la fonctionnelle de la densité (Density Functional Theory) (DFT) [1] et la méthode des ondes planes augmentées linéarisées Full-Potential Linearized Augmented Plane Wave (FP-LAPW) [2], qui sont implémentées dans le code de WIEN2k [3]. Les équations de Kohn–Sham [4] ont été résolues par l'approximation de Muffin-tin (MT) [5], où la maille unitaire est divisée en deux types de régions telles que les sphères de Muffin-tin sans recouvrement centrées sur les différents sites atomiques et la zone interstitielle entre les atomes [6]. Dans les sphères de Muffin-tin, le potentiel est remplacé par sa moyenne sphérique, tandis que dans la région interstitielle, le potentiel est supposé comme constant et égal à sa valeur moyenne. Dans les sphères de Muffin-tin, la fonction d'onde est remplacée par une fonction atomique, alors qu'elle est décrite par des ondes planes dans la zone interstitielle [7]. Ceci signifie que tous les électrons de cœur et de valence ont été considérés dans le calcul. La stabilité structurale et les paramètres structuraux ont été déterminés par l'approximation du gradient de Perdew-Burke-Ernzerhof révisée qui améliore les propriétés d'équilibre des solides (GGA-PBEsol) [8]. Le potentiel d'échange de Becke-Johnson modifié par Tran-Blaha combiné au potentiel de corrélation de la densité locale (TB-mBJ) [9, 10] a été utilisé pour calculer propriétés électroniques et les gaps parfaits du composé  $\text{CaCrO}_3$ .

Les fonctions de base et les potentiels sont étendus en combinaison d'harmoniques sphériques autour des sites atomiques avec un cutoff  $l_{\max} = 10$ , et dans la région interstitielle en série de Fourier, elles sont étendues en ondes planes avec un cutoff  $R_{\text{MT}} k_{\max} = 8$ , où  $R_{\text{MT}}$  est le rayon moyen des

sphères de Muffin-tin) [11]. Les états électroniques tels que  $3p^6 4s^2$  de calcium ( $^{20}\text{Ca}$ ),  $4s^1 3d^5$  de chrome ( $^{24}\text{Cr}$ ) et  $2s^2 2p^4$  d'oxygène ( $^8\text{O}$ ) ont été traités comme des états de valence en raison de leurs énergies relativement élevées. Nous avons choisi les moyens des rayons de Muffin-tin des atomes Ca, Cr et O à condition que les sphères Muffin-tin ne se chevauchent pas. L'intégration a été effectuée sur les points  $k$  spéciaux dans la zone de Brillouin en utilisant le maillage de Monkhorst et Pack [12, 13] de  $(7 \times 7 \times 7)$ .

L'optimisation des paramètres structuraux mérite la convergence de chaque calcul self-consistant. La convergence est assurée par la répétition du procédé d'itération jusqu'à ce que l'énergie totale converge vers une valeur inférieure à 1 mRyd. Les paramètres des réseaux d'équilibre du composé  $\text{CaCrO}_3$  ont été déterminés par ajustement de l'énergie totale en fonction de volume en utilisant l'équation de Murnaghan [14] donnée par l'expression suivante.

$$V = V_0 \left( 1 + \frac{B'P}{B} \right) \dots\dots\dots(\text{III.1})$$

La constante du réseau ( $a$ ) est calculée à partir du minimum de la courbe qui représente la variation de l'énergie totale en fonction de volume. Les modules de compressibilité ( $B$ ) sont donnés par la relation suivante :

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

La première dérivée du module de compressibilité ( $B'$ ) est calculée par l'expression suivante :

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

## III-2. Propriétés structurales du composé $\text{CaCrO}_3$ :

### III-2.1. Structure cristalline :

Nous avons étudié le composé pérovskite  $\text{CaCrO}_3$  dans la structure cubique ayant le groupe d'espace  $Pm\bar{3}m$  No. 221 donnée par la Figure III.1. Dans cette structure, l'atome de calcium (Ca) occupe le site  $(0, 0, 0)$  et l'atome Cr occupe la position  $(0.5, 0.5, 0.5)$  du centre du cube, qui est entouré par six atomes d'oxygène situés aux faces du cube.

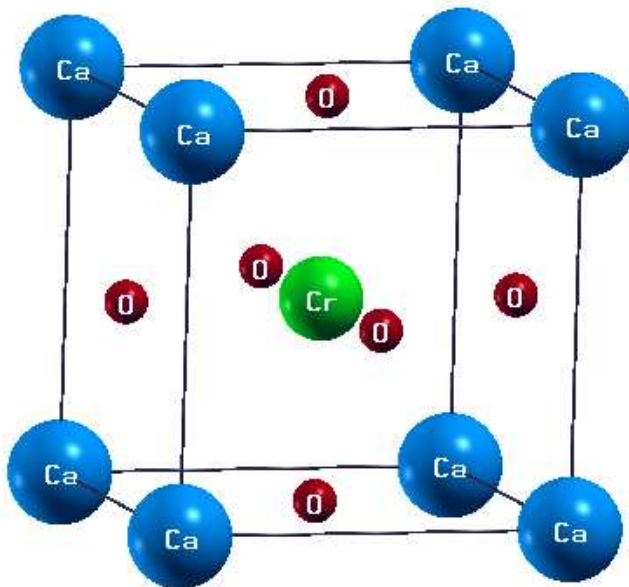


Figure III.1 : Structure cristalline du composé pérovskite  $\text{CaCrO}_3$ .

### III-2.2. Paramètres structuraux :

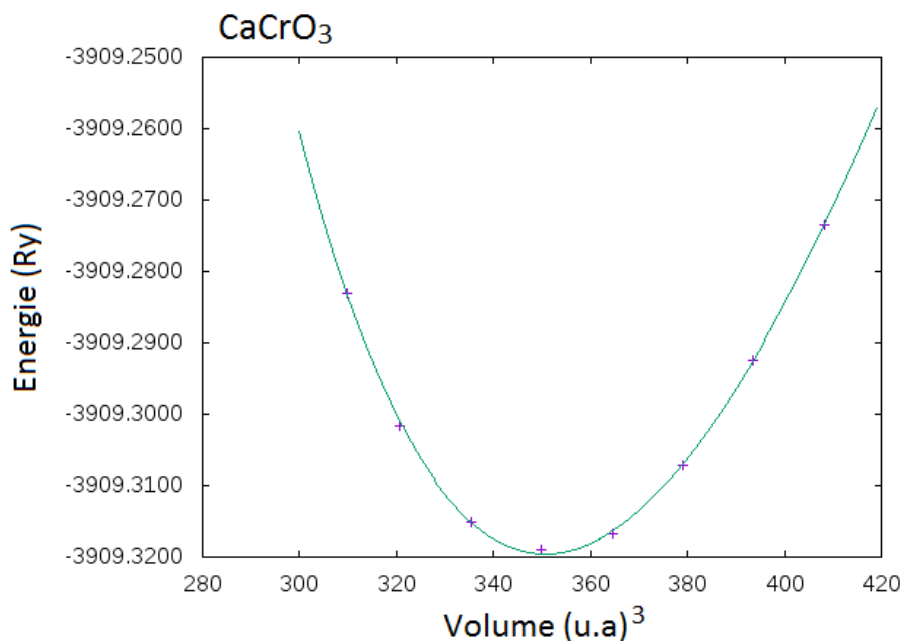
Les propriétés structurales du composé  $\text{CaCrO}_3$  sont déterminées par l'optimisation de l'énergie totale en fonction du volume donnée par la Figure III.2. La courbe de cette figure est ajustée avec l'équation de Murnaghan [14] pour afin de déterminer les paramètres structuraux tels que les constantes des réseaux ( $a$ ), les modules de compressibilité ( $B$ ) et ses premières dérivées ( $B'$ ).



Les résultats des paramètres structuraux ainsi que d'autre calcul théorique [15] et expérimental [16] à des fins de comparaison sont donnés par le Tableau III.1. Les constantes  $a$  et  $B$  sont en bon accord avec les valeurs des calculs théoriques de la référence [15] trouvés par l'utilisation de la même approximation GGA-PBEsol. Nous constatons que le paramètre de réseau du composé  $\text{CaCrO}_3$  est inférieur à celui de  $\text{SrCrO}_3$  [15], qui cela est dû à la différence de taille des rayons ioniques des atomes de Ca et Sr.

**Tableau III.1** : Paramètres structuraux  $a$ ,  $B$  et  $B'$  du composé  $\text{CaCrO}_3$ .

Composé	$a$ (Å)	$B$ (GPa)	$B'$	Méthode
$\text{CaCrO}_3$	3.778	182.69	3.87	GGA-PBEsol
Autres calculs				
$\text{CaCrO}_3$	3.79 [15]	183.03 [15]		GGA-PBEsol
$\text{SrCrO}_3$	3.85 [15]	181.73 [15]		GGA-PBEsol
	3.81982 [16]			Expérimentale



**Figure III.2** : Variation de l'énergie totale en fonction du volume du composé  $\text{CaCrO}_3$ .

### **III-3. Propriétés électroniques du composé $\text{CaCrO}_3$ :**

Nous avons calculé les structures électroniques et les gaps parfaits du composé  $\text{CaCrO}_3$  par l'utilisation du potentiel d'échange de Becke-Johnson modifié par Tran-Blaha combiné au potentiel de corrélation de la densité locale (TB-mBJ) [9, 10].

#### **III-3.1. Structures de bandes :**

La Figure III.3 montre les structures de bandes polarisées en spin composé  $\text{CaCrO}_3$  déterminées par TB-mBJ. Les spins majoritaires sont métalliques car le maximum de la bande de valence se chevauche avec le niveau de Fermi  $E_F$  aux points de hautes symétries R, X et M, par contre les spins minoritaires révèlent un gap. Par conséquent le matériau a un comportement demi-métallique.

Le composé  $\text{CaCrO}_3$  possède un gap indirect appelé gap demi-métallique ferromagnétique qui se produit entre le maximum de la bande de valence et le minimum de la bande de conduction situés respectivement aux points de hautes symétries M et  $\Gamma$ . Un autre paramètre important d'un composé demi-métallique est le gap demi-métallique ou flip-gap, qui est défini comme étant le minimum entre l'énergie la plus basse des spins majoritaires (*minoritaires*) des bandes de conduction par rapport au niveau de Fermi, et les valeurs absolues de l'énergie la plus élevée des spins majoritaires (*minoritaires*) des bandes de valence [17, 18]. Dans le cas du matériau  $\text{CaCrO}_3$ , le gap  $\text{CaCrO}_3$  est localisé au point de haute symétrie M entre le maximum de la bande de valence et le niveau de Fermi.

Les calculs des gaps tels que le gap demi-métallique ferromagnétique ( $G_{DMF}$ ) et le gap demi-métallique ( $G_{DM}$ ) des spins minoritaires du matériau  $\text{CaCrO}_3$ , et d'autre résultat théorique [15] sont donnés par le Tableau III.2.

Nous constatons que les gaps demi-métallique ferromagnétique demi-métallique calculés par le potentiel TB-mBJ sont en bon accord avec les valeurs théoriques de N.A. Noor et al. [15], trouvés par la même approche TB-mBJ.

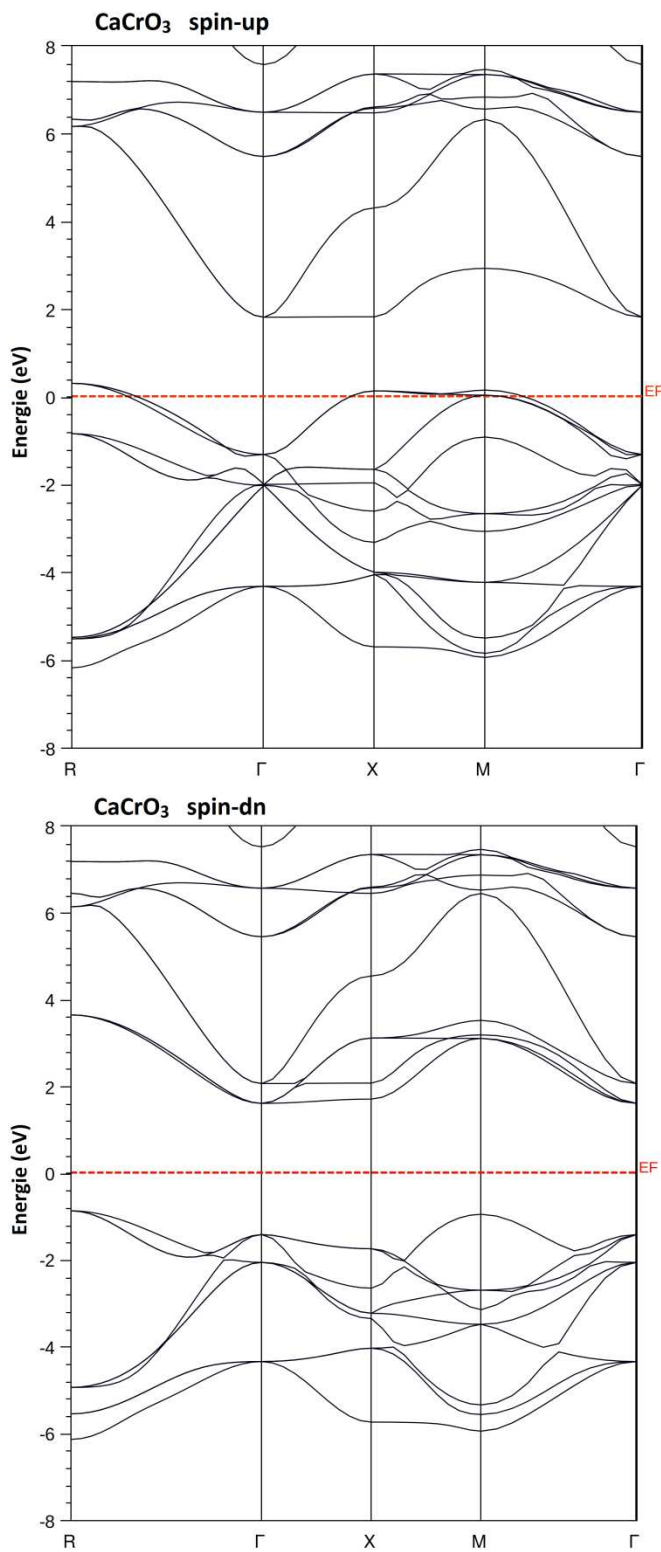
Les spins minoritaires du composé  $\text{CaCrO}_3$  ont un caractère semiconducteur avec un gap demi-métallique ferromagnétique indirect de 2.39 eV, et un gap demi-métallique de 0.89 eV, tandis que les spins majoritaires sont métalliques. Par conséquent, le matériau  $\text{CaCrO}_3$  a un comportement demi-métallique ferromagnétique avec une polarisation en spin de 100 % et il peut être considéré comme un candidat potentiel pour de possibles applications en spintronique.

**Tableau III.2 :**

Les calculs des gaps demi-métallique ferromagnétique ( $G_{\text{DMF}}$ ) et demi-métallique ( $G_{\text{DM}}$ ) des spins minoritaires du matériau  $\text{CaCrO}_3$ .

Composé	$G_{\text{DMF}}$ (eV)	$G_{\text{DM}}$ (eV)
$\text{CaCrO}_3$	2.39	0.89
Autre calcul		
$\text{CaCrO}_3$	2.35 [15]	0.86 [15]

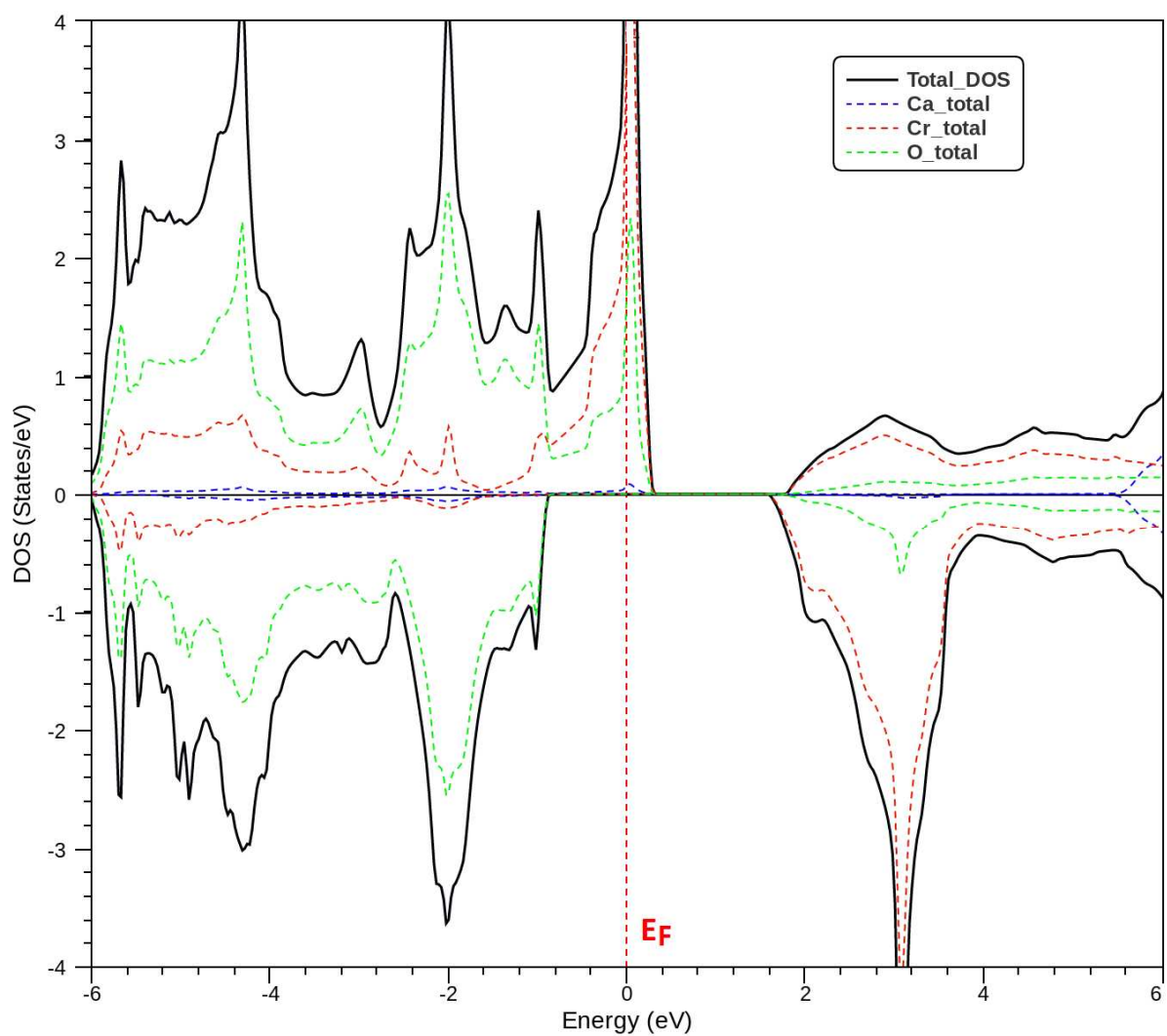
---



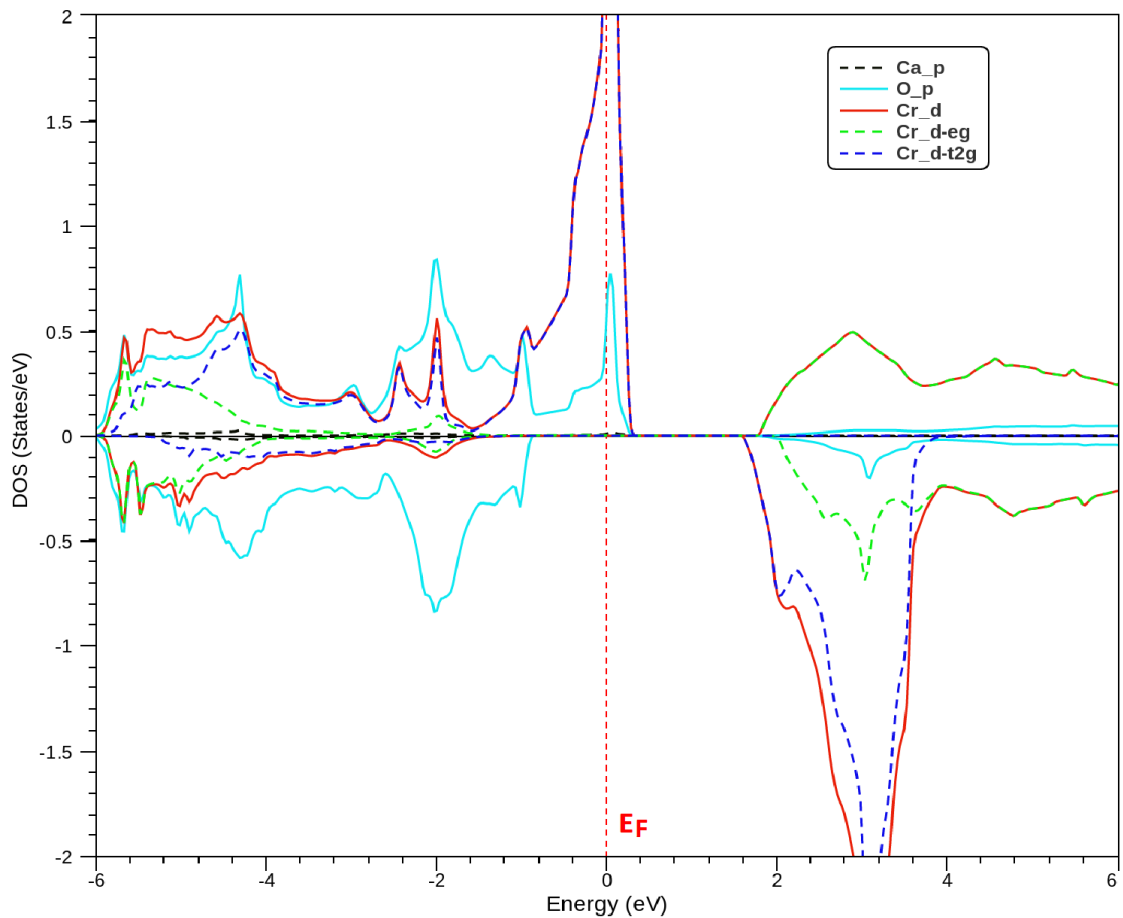
**Figure III.3** : Les structures de bandes des spins majoritaires (*up*) et des spins minoritaires (*dn*) du matériau  $\text{CaCrO}_3$ .

### III-3.2. Densités d'états électroniques (DOS) :

Les densités d'états électroniques totales et partielles polarisées en spins du matériau  $\text{CaCrO}_3$  sont montrées par la Figures III.4 et III.5, respectivement. Nous constatons de la DOS totale (Figure III.4) que les états de spins majoritaires sont métalliques, tandis que les états de spins minoritaires sont semiconducteurs. Par conséquent, le composé  $\text{CaCrO}_3$  est demi-métallique ferromagnétique avec une polarisation en spin de 100 %. La Figure III.5 des DOS partielles montre que la partie supérieure de la bande de valence et la partie inférieure de la bande de conduction respectivement des spins majoritaires et minoritaires sont dominées principalement de la contribution des états 3d-Cr. La nature métallique résulte de la forte hybridation de des états 3d et p de chrome (Cr) de l'oxygène (O), respectivement. Nous distinguons aussi que des états 3d-Cr sont dégénérés en double niveaux séparés; un triplet des états de basse énergie  $t_{2g}$  ( $d_{xy}$ ,  $d_{xz}$  et  $d_{yz}$ ) et un doublet des états de haute énergie  $e_g$  ( $d_{x^2}$  and  $d_{x^2-y^2}$ ) [19]. La division des 3d-Cr est due à l'effet du champ cristallin octaédrique produit par les ions de l'oxygène (O). La Figure III.5 montre que les états  $e_g$  sont situés au-dessus des états  $t_{2g}$ , qui confirme que l'atome de Cr est situé dans un environnement octaédrique [20].



**Figure III.4 :** Les DOS totales des spins majoritaires (*up*) et des spins minoritaires (*dn*) du composé CaCrO<sub>3</sub>.



**Figure III.5 :** Les DOS partielles des spins majoritaires (*up*) et des spins minoritaires (*dn*) du composé  $\text{CaCrO}_3$ .

#### III-4. Propriétés magnétiques du composé $\text{CaCrO}_3$ :

Le magnétisme dans le matériau  $\text{CaCrO}_3$  est interprété par des états 3d-Cr partiellement remplis. Les calculs du moment magnétique total et des moments partiels des atomes Ca, Cr et O et dans des sites interstitiels du matériau  $\text{CaCrO}_3$  sont donnés par le Tableau III.3.

Les états 3d- $e_g$  sont totalement vides, tandis que les états 3d- $t_{2g}$  sont partiellement occupés, qui fournies un moment magnétique de  $2 \mu_B$ , où  $\mu_B$  est le magnéton de Bohr. Le nombre entier de  $2 \mu_B$  du moment magnétique total confirme le comportement demi-métallique du composé  $\text{CaCrO}_3$ .

D'autre part, l'interaction d'échange p-d entre les états p-O et 3d-Cr réduit le moment magnétique de Cr moins de  $2 \mu_B$  et induit des petites contributions sur les sites non-magnétiques de Ca, O et sur les sites interstitiels. Les moments magnétiques partiels des atomes Cr, Ca et O sont positifs, qui indiquent que l'interaction est ferromagnétique entre des spins magnétiques de ces atomes. Les résultats précédents des moments magnétiques reflètent le caractère ferromagnétique du matériau étudié  $\text{CaCrO}_3$ .

**Tableau III.3 :**

Le moment magnétique total et les moments partiels et dans les sites interstitiels du matériau  $\text{CaCrO}_3$ .

Composé	Total ( $\mu_B$ )	Cr ( $\mu_B$ )	Ca ( $\mu_B$ )	O ( $\mu_B$ )	Interstitiel ( $\mu_B$ )
$\text{CaCrO}_3$	2	1.796	0.002	0.001	0.201



**Références :**

- [1] Hohenberg, P., Kohn, W.: Phys. Rev. 136, B864–871 (1964)
- [2] Schwarz, K., Blaha, P.: Comput. Mater. Sci. 28, 259 (2003)
- [3] Blaha, P., Schwarz, K., Madsen, G.K.H., Kvasnicka, D., Luitz, J.: WIEN 2K, An Augmented Plane Wave + Local Orbitals Program for Calculating Crystal Properties. In: Schwarz, K. (ed.). Techn. Universität, Wien, Austria (2001)
- [4] Kohn, W., Sham, L.J.: Phys. Rev. 140, A1133–A1138 (1965)
- [5] Canning, A., Mannstadt, W., Freeman, A.J.: Comput. Phys. Commun. 130, 233–243 (2000)
- [6] Schwarz, K.: J. Solid State Chem. 176, 319–328, (2003)
- [7] Gao, S.: Comput. Phys. Commun. 153, 190–198 (2003)
- [8] Perdew, J.P., Ruzsinszky, A., Csonka, G.I., Vydrov, O.A., Scuseria, G.E., Constantin, L.A., Zhou, X., Burke, K.: Phys. Rev. Lett. 100, 136406 (2008)
- [9] Tran, F., Blaha, P.: Phys. Rev. Lett. 102, 226401 (2009)
- [10] Koller, D., Tran, F., Blaha, P.: Phys. Rev. B 83, 195134 (2011)
- [11] Singh, D.J.: Plane waves, pseudopotentials and the LAPW method, Kluwer Academie Publishers, Boston, (1994)
- [12] Monkhorst, H.J., Pack, J.D.: Phys. Rev. B 13, 5188 (1976)
- [13] Pack, J.D., Monkhorst, H.J.: Phys. Rev. B 16, 1748 (1977)
- [14] Murnaghan, F. D.: Proc. Natl. Acad. Sci. USA 30, 5390 (1944)
- [15] Noor, N. A., Saddique, M. B., Ul Haq, B., Laref, A., Rashid, M.: Phys. Lett. A, 382, 3095–3102 (2018)
- [16] Zhou, J.S., Jin, C.Q., Long, Y.W., Yang, L.X., Goodenough, J.B.: Phys. Rev. Lett. 96, 046408 (2006)
- [17] Yao, K.L., Gao, G.Y., Liu, Z.L., Zhu, L.: Solid State Commun. 133, 301 (2005)

- [18] Gao, G.Y., Yao, K.L., Şaşıoğlu, E., Sandratskii, L.M., Liu, Z.L., Jiang, J.L.: Phys. Rev. B 75, 174442 (2007)
- [19] Hu, C.-E., Zeng, Z.-Y., Kong, C.-Y., Cui, Y.-T., & Zhang, L.: Physica B, 407(24), 4671–4675 (2012)
- [20] B. Doumi, A. Mokaddem, L. Temimi, N. Beldjoudi, M. Elkeurti, F. Dahmane, A. Sayede, A. Tadjer, M. Ishak-Boushaki, Eur. Phys. J. B 88, 93 (2015)

# *Conclusion*

## Conclusion :

Les propriétés structurales, électroniques, demi-métalliques et ferromagnétiques du matériau pérovskite  $\text{CaCrO}_3$  dans la structure cubique ont été étudiées à l'aide du code WIEN2k en utilisant les méthodes du premier principe de la DFT et la méthode FP-LAPW.

Les paramètres structuraux du composé  $\text{CaCrO}_3$  sont en bon accord avec des récents calculs théoriques trouvés par GGA-PBEsol. Les propriétés électroniques révèlent un comportement demi-métallique ferromagnétique. Les densités d'états électroniques montrent que la nature métallique des spins majoritaires résulte de la forte hybridation p-d entre les états p-O et 3d-Cr. Les structures de bandes révèlent que les spins minoritaires sont caractérisés par deux types de gaps tels que le gap demi-métallique ferromagnétique et le gap demi-métallique, les calculs de ces gaps sont en bon accord avec d'autre calcul théorique avec le même potentiel TB-mBJ. Le comportement demi-métallique ferromagnétique est confirmé par les résultats des moments magnétiques.

Nous avons prédit que le matériau  $\text{CaCrO}_3$  est un demi-métallique ferromagnétique avec une polarisation en spin de 100 %. Par conséquent, il est considéré comme un candidat potentiel pour de possibles applications en spintronique.

## Résumé

Les calculs du premier principe de la DFT et la méthode FP-LAPW implémentés dans le code WIEN2k ont été utilisés pour prédire les propriétés structurales électroniques, demi-métalliques et ferromagnétiques du matériau pérovskite  $\text{CaCrO}_3$  dans la structure cubique. Les paramètres structuraux ont été calculés par le potentiel GGA-PBEsol, tandis que les propriétés électroniques et magnétiques ont été déterminées par le potentiel TB-mBJ.

Les propriétés structurales et électroniques sont en bon accord avec d'autres calculs théoriques. Les structures électroniques révèlent un caractère demi-métallique ferromagnétique avec une polarisation en spin de 100 %. Le comportement demi-métallique est confirmé par le nombre entier du moment magnétique total. Par conséquent, le composé pérovskite  $\text{CaCrO}_3$  est un candidat potentiel pour les applications spintroniques.

**Mots clés :** TB-mBJ, Demi-métallique ferromagnétique, Pérovskite, Spintronique

## ملخص

تم استخدام حسابات المبدأ الأول لـ DFT وطريقة FP-LAPW التي تم تنفيذها في برنامج WIEN2k للتنبؤ بالخصائص الهيكلية، الإلكترونية، النصف-المعدنية و المغناطيسية لمركب بيروفسكيت  $\text{CaCrO}_3$  في الهيكل المكعب. تم حساب الخصائص الهيكلية بتقريب GGA-PBEsol، في حين تم تحديد الخصائص الإلكترونية و المغناطيسية بتقريب TB-mBJ.

الخصائص الهيكلية و الإلكترونية تتوافق بشكل جيد مع الحسابات النظرية الأخرى. تكشف الهياكل الإلكترونية عن الخاصية النصف-المعدنية الفيرومغناطيسية مع استقطاب سبيني بنسبة 100 %. السلوك النصف-المعدني مؤكد من خلال العدد الصحيح للعزم المغناطيسي الكلي. و بالتالي، يعتبر مركب البيروفسكيت  $\text{CaCrO}_3$  مرشحاً محتملاً للتطبيقات السبين الإلكترونية.

**كلمات مفتاحية :** TB-mBJ، النصف-المعدنية الفيرومغناطيسية، بيروفسكيت، سبين إلكترونيك.