

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. ADDOU OUSSAMA**

Sur le thème

**Investigation des propriétés électroniques et demi-métalliques  
ferromagnétiques du composé pérovskite  $\text{SrCrO}_3$**

Soutenu le **07 Juillet 2021** devant le jury composé de

M. ELKEURTI	Mohammed	Professeur	Université de Saïda	Président
M. DOUMI	Bendouma	Professeur	Université de Saïda	Rapporteur
M. MOKADDEM	Allel	Professeur	Centre universitaire Nour Bachir El Bayadh	Co- Rapporteur
M. MESKINE	Mohamed	Maître de conférences A	Université de Saïda	Examineur

Année Universitaire 2020-2021

# *Dédicaces*

*A Mes Chères Parents*

*A Mes Frères et Sœurs*

*A toute Ma Famille*

*Je dédie 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 MESKINE Mohamed Maître de conférences A 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

Introduction générale .....	01
Bibliographie .....	04
<b>CHAPITRE I</b>	
<b>Pérovskites .....</b>	<b>05</b>
I-1. Introduction générale .....	06
I-2. Généralités sur les Pérovskite $ABO_3$ .....	06
I-2.1. Structure Pérovskite $ABO_3$ .....	06
I-2.1.1. Pérovskite simple.....	07
I-2.1.2. Doubles Pérovskite.....	07
I-2.1.3. Pérovskite en couches.....	08
I-2.2. La structure composé pérovskite idéale.....	08
I-2.3. Stabilité de la structure.....	10
I-3. Importance technologique des pérovskites.....	11
I-4. L'électronique de spin.....	11
I-5. Les matériaux demi-métalliques.....	12
I-6. Interactions d'échange magnétiques.....	13
I-6.1. Interaction d'échange sp-d.....	13
I-6.2. Le double échange.....	14
Bibliographie.....	16
<b>CHAPITRE II</b>	
<b>Présentation de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) .....</b>	<b>19</b>
II-1. Reformulation de la DFT .....	20
II-1.1. Introduction .....	20
II-1.2. Résolution de l'équation de Schrödinger .....	20
II-1.3. L'approximation de Born Oppenheimer.....	21
II-1.4. Les Théorèmes de Hohenberg et Kohn et de Sham .....	21

---

II-1.4.1. Premier théorème de Hohenberg et Kohn .....	21
II- 1.4.2. Deuxième théorème de Hohenberg et Kohn .....	22
II- 1.4.3. Théorème de de Hohenberg et Kohn .....	23
II-1.5. Equations de Kohn et Sham .....	24
II-1.6. Résolution des équations de kohn et Sham .....	25
II-1.7. La fonctionnelle d'échange-corrélation .....	27
II-1.7.1. Approximation de la densité locale (LDA) .....	28
II-1.7.1.1 Modèle de Hedin et Lundqvist.....	29
II-1.7.2. Approximation du gradient généralisé (GGA) .....	29
II-2. Les méthodes des ondes planes .....	30
II-2.1. La méthode des ondes planes augmentées (APW) .....	30
II-2.2. La méthode des ondes planes augmentées linéarisées (FP-LAPW) .....	33
II-2.2.1. Méthode linéaire des ondes planes augmentées LAPW.....	33
II-2.2.2. Rôles des énergies de linéarisation (E <sub>i</sub> ).....	34
II-2.2.3. Amélioration de la méthode FP-LAPW .....	35
II-2.2.3.1 Les fenêtres d'énergie multiple.....	35
II-2.2.3.2 La méthode LAPW+LO .....	36
II-2.2.3.3. La méthode APW+lo.....	36
II-2.2.4. Avantages de la méthode LAPW .....	37
II-3. Le code WIEN2K.....	38
Bibliographie.....	40
<b>CHAPITRE III</b>	
<b>( Résultats et interprétations )</b> .....	
III-1. Méthodes et détails de calculs.....	42
III-2. Propriétés structurales du composé SrCrO <sub>3</sub> .....	44
III-2.1. Structures cristalline.....	44
III-2.2. Paramètres structuraux.....	44
III-3. Propriétés électroniques du composé SrCrO <sub>3</sub> .....	46
III-3.1. Structures de bandes.....	46

---

III-3.2. Densités d'états électroniques (DOS).....	49
III-4. Propriétés magnétiques du composé SrCrO <sub>3</sub> .....	51
Bibliographie.....	53
<b>Conclusion</b> .....	<b>55</b>

---

## Liste des Abréviations

<b>DFT</b>	Théorie de la fonctionnelle de la densité.
<b>TMR</b>	L'effet de magnéto-résistance tunnel.
<b>GMR</b>	Capteurs magnétiques, géant
<b>MRAM</b>	Mémoire magnétique à accès aléatoire.
<b>LED</b>	Diode électroluminescente à rotation.
<b>FET</b>	Transistor à effet de champ de rotation.
<b>MT</b>	Métaux de transition.
$E_F$	Le niveau de Fermi.
<b>DM</b>	Demi-métallique.
<b>DMF</b>	Demi-métallique ferromagnétique.
<b>TB-mBJ</b>	Potentiel d'échange de Becke-Johnson modifié par Tran-Blaha.
<b>DFT</b>	Fonctionnelle de la densité.
$F_{HK}[\rho]$	Fonctionnelle universelle.
<b>LDA</b>	Approximation de la densité locale.
<b>CGA</b>	Approximation du gradient généralisé.
<b>APW</b>	Méthode des ondes planes augmentées.
<b>LAPW</b>	Méthode des ondes planes augmentées linéarisée.
<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 généralisé de Perdew-Burke-Ernzerhof révisé qui améliore les propriétés des solides.
<b>DOS</b>	Densité d'états électroniques.

---

## Liste des Figures

<b>Figure I-1</b>	Structure cristalline de pérovskite simple.....	07
<b>Figure I-2</b>	Structure cristalline d'une double pérovskite.....	08
<b>Figure I-3</b>	Pérovskite en couche de Ruddlesden-Popper.....	08
<b>Figure I.4</b>	Représentations de la structure idéale de pérovskite.....	09
<b>Figure I.5</b>	Directions de déformations privilégiées dues au déplacement de l'ion B dans l'octaèdre des ions d'oxygènes.....	10
<b>Figure I.6</b>	Représentation schématique des densités d'états et polarisation en spin d'un matériau non ferromagnétique (A), d'un matériau ferromagnétique (B) et d'un matériau demi-métal (C).....	14
<b>Figure I.7</b>	Représentation schématique du mécanisme de double échange...	15
<b>Figure II.1</b>	Diagramme du cycle self-consistent dans le calcul de la théorie de la fonctionnelle de densité.....	27
<b>Figure II.2</b>	Potentiel « Muffin-tin ».....	30
<b>Figure II.3</b>	(a) potentiel muffin-tin (b) la fonction d'onde.....	31
<b>Figure II.4</b>	Structure du programme WIEN2k.....	39

---



## Liste des Tableaux

<b>Tableau III-1</b>	Paramètres structuraux $a$ , $B$ et $B'$ du composé $\text{SrCrO}_3$ .....	45
<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 $\text{SrCrO}_3$ .....	47
<b>Tableau III-3</b>	Le moment magnétique total et les moments partiels et dans les sites interstitiels du matériau $\text{SrCrO}_3$ .....	52

---

# *Introduction générale*

## **Introduction générale :**

Les propriétés physiques des matériaux sont devenues de plus en plus très importantes pour les chercheurs afin de trouver de nouveaux matériaux qui répondent au besoin du développement technologique et cela pour le confort et la civilisation humaine. Les industriels spécialistes dans le domaine des matériaux peu coûteux et modernes pour les technologies avancées. Les matériaux de structure en pérovskite ont attiré une attention particulière dans la recherche actuelle de la science des matériaux à cause de leurs performances attrayantes telles que les propriétés électroniques, magnétiques, ferroélectriques et thermoélectrique [1, 2].

La pérovskite est la structure la plus courante parmi les ternaires oxydes. Les propriétés physiques uniques de ces composés comme la ferroélectricité, la piézoélectricité, la supraconductivité à haute température, la magnéto-résistivité colossale et la conductivité ionique font significatives dans diverses applications technologiques [3-4]. Il peut être utilisé comme capteurs, substrats, électrodes catalytiques dans les piles à combustible et sont également des candidats prometteurs pour les dispositifs optoélectroniques et spintroniques.

Les pérovskites de type  $ABO_3$  sont d'une importance exceptionnelle et non seulement en raison de leurs applications dans les technologies modernes, mais aussi pour étudier les transitions de phase. Ils se stabilisent généralement la phase cubique, dans laquelle l'élément de base (A) et le métal de cation (B) sont positionnés au coin et centre de la cellule de l'unité, respectivement, tandis que l'oxygène est situé aux positions centrées [5].

Les pérovskites  $SrCrO_3$  et  $CaCrO_3$  ont fait l'objet de plusieurs études [6-7]. Il y a environ quatre décennies, certains des groupes de recherche ont synthétisé des pérovskites à base de chrome déployant une réaction à l'état solide technique avec une pression élevée de 6-10 GPa et une température élevée de  $\sim 1000$  K [8-9]. Récemment, les travaux réalisés sur les pérovskites ont révélé des propriétés intéressantes pour les composés  $CaCrO_3$  et  $SrCrO_3$

[10–11]. De plus, la recherche ciblée sur ces composés consiste à examiner leur structure en termes de (Cr – O) longueur de liaison au lieu de longueur de liaison ionique [12].

Le but de ce mémoire est l'investigation des propriétés structurales, électroniques, demi-métallique et ferromagnétiques du composé pérovskite  $\text{SrCrO}_3$  dans la structure cubique. Notre étude est basée sur les calculs de premier principe de la Théorie de la Fonctionnelle de la Densité (DFT) implémentée dans le code Wien2k. Après une introduction générale, notre mémoire est organisé comme suit ; dans le premier chapitre, nous avons présenté la classe des matériaux pérovskites de type  $\text{ABO}_3$  ainsi que leurs propriétés physiques et applications, le deuxième chapitre a été consacré aux méthodes d'approximation ab initio et la DFT, le troisième chapitre est discuté les résultats obtenus et leurs interprétations complété par une conclusion générale.

**Bibliographie :**

Références :

- [1] B. Bouadjemi, S. Bentata, A. Abbad, W. Benstaali, B. Bouhafs, *Solid State Commun.* 168 (2013) 6.
- [2] R. Søndena, P. Ravindran, Svein Stølen, T. Grande, M. Hanfland, *Phys. Rev. B* 74 (2006) 144102.
- [3] G. Murtaza, I. Ahmad, B. Amin, A. Afaq, M. Maqbool, J. Maqssod, I. Khan, M. Zahid, *Opt. Mater.* 33 (2011) 553.
- [4] Z. Ali, I. Ahmad, I. Khan, B. Amin,  
<http://dx.doi.org/10.1016/j.intermet.2012.08.001>.
- [5] M.E. Lines, A.M. Glass, *Principles and Applications of Ferroelectrics and Related Materials*, 1977.
- [6] S.V. Streltsov, M.A. Korotin, V.I. Anisimov, D.I. Khomskii, *Phys. Rev. B* 78 (2008) 054425.
- [7] Z.H. Zhu, F.J. Rueckert, J.I. Budnick, W.A. Hines, M. Jain, H. Zhang, B.O. Wells, *Phys. Rev. B* 87 (2013) 195129.
- [8] B.L. Chamberland, C.W. Moeller, *J. Solid State Chem.* 5 (1972) 39.
- [9] J.B. Goodenough, J.M. Longo, J.A. Kafalas, *Mater. Res. Bull.* 3 (1968) 471.
- [10] A.J. Williams, A. Gillies, J.P. Attfield, G. Heymann, H. Huppertz, M.J. MartínezLope, J.A. Alonso, *Phys. Rev. B* 73 (2006) 104409.
- [11] S.V. Streltsov, M.A. Korotin, V.I. Anisimov, D.I. Khomskii, *Phys. Rev. B* 78 (2008) 054425.
- [12] J.S. Zhou, J.B. Goodenough, *Phys. Rev. B* 69 (2004) 153105.

# *CHAPITRE I*

## *Composés Pérovskites*

**I-1. Introduction :**

Les pérovskites sont une classe de cristaux qui ont tous une composition similaire à la  $\text{CaTiO}_3$ . En 1839, Gustav Rose découvrit ce minéral dans les montagnes de l'Oural et le nomma pérovskite. D'après un minéralogiste russe, comte Lev Aleksevich von Perovski [1]. La plus simple et générale formule pour un pérovskite est  $\text{ABO}_3$  où A et B sont des cations et A est typiquement beaucoup plus grand que B. Il y a des structures de pérovskite simple et plus complexes telles que double couche structures sont également possibles, par exemple  $\text{Sr}_2\text{RuO}_4$  et  $\text{Sr}_3\text{Ru}_2\text{O}_7$ . Dans la symétrie cubique idéale les cations B forment un cristal cubique. Les propriétés essentielles de ces composés pour leurs applications technologiques dépendent en grande partie de choix des éléments A et B et de la coordination des ions dans la structure pérovskite. Par conséquent, la compréhension de diverses propriétés de ces composés est cruciale dans la compréhension de ces pérovskites.

**I-2. Généralités sur les Pérovskite  $\text{ABO}_3$  :****I-2.1. Structure des pérovskites de type  $\text{ABO}_3$  :**

Les matériaux oxydés de type pérovskite  $\text{ABO}_3$  [2] ont marqué un intérêt grandissant depuis de nombreuses années grâce à la facilité de changer la nature des cations A et B présents dans la structure (selon le besoin). Les modifications de ces éléments entraînent un changement des propriétés intrinsèques du matériau produisant ainsi de nouvelles propriétés physiques en fonction de la nature chimique et électronique des atomes A et B. On peut également obtenir le même réseau par une répétition de structure cubique. On peut également obtenir le même réseau par une répétition de structure cubique où les atomes A occupent le centre du cube, les atomes B les sommets et les atomes d'oxygène le milieu des arêtes du cube.

On distingue généralement deux types de pérovskites suivant l'occupation des sites A et B

### I-2.1.1. Pérovskite simple :

De manière générale, la maille cristalline de base d'une pérovskite  $ABO_3$  est cubique. Elle est composée d'octaèdres formés de 6 anions d'oxygène, les cations alcalino-terreux sont situés au sommet d'un cube (coordination 12) et les cations de transition B au centre (coordination octaédrique).

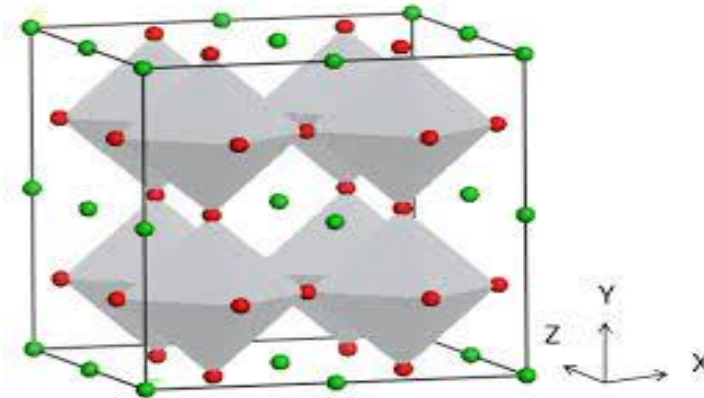


Figure I-1 : structure cristalline de pérovskite simple.

### I-2.1.2. Double Pérovskite :

Les doubles pérovskites de formule  $A_2BB'O_6$  ont été découvertes au début des années 50 [3]. La différence entre une double et une simple pérovskite est la dispersion des métaux de transition aux coins de la maille cristalline, tel qu'illustré dans la figure I-2. Une simple pérovskite aura le même métal de transition dans tous ses coins, suivant les trois axes cristallins définie par les arêtes du cube.



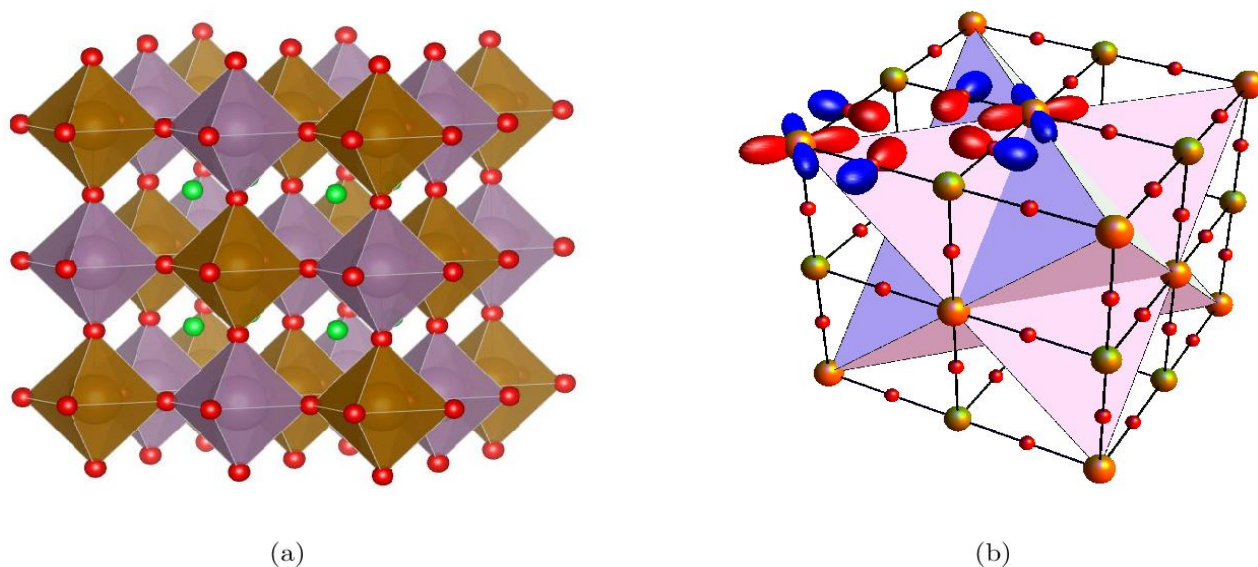


Figure I-2 : structure cristalline d'une double pérovskite.

### I-2.1.3. Pérovskite en couches :

Parmi les familles de pérovskites en couches, nous pouvons distinguer deux grandes familles de formule générale  $A_{n-1}B_nO_{3n+1}$  et  $A_nB_nO_{3n+1}$

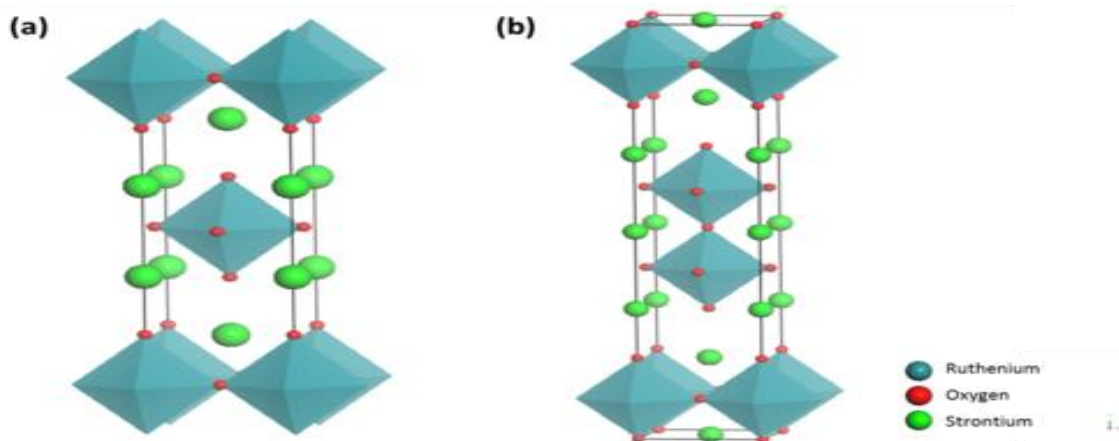


Figure I-3 : pérovskite en couche de Ruddlesden-Popper.

### I.2.1. La structure du composé pérovskite idéale $ABO_3$ :

La structure idéale d'un composé pérovskite  $ABO_3$  peut être représenté par la Figure I.4 où A Représenté un cation de grand rayon avec un nombre de coordination 12 (ex : Ba, Ca, Pb, Rb, Sr, Na, K...) et B un cation de rayon plus faible, de charge plus importante avec un nombre de coordination 6 (ex : Ti, Sn, W, Zr, Nb, Ta, ...). O est l'ion oxygène.

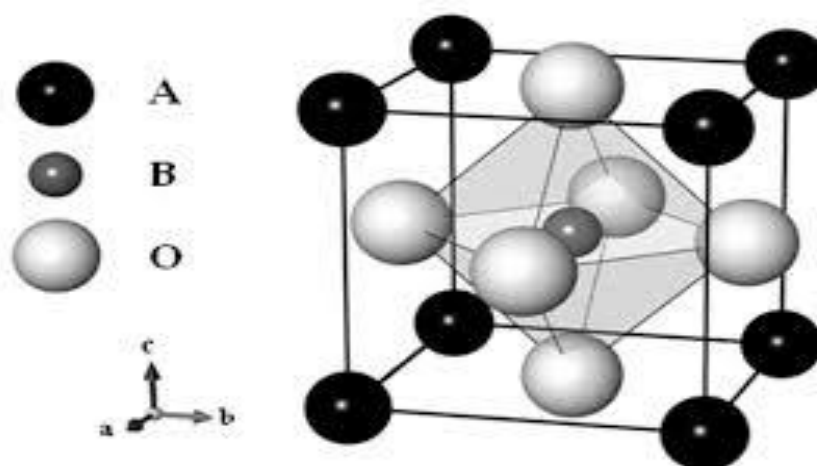
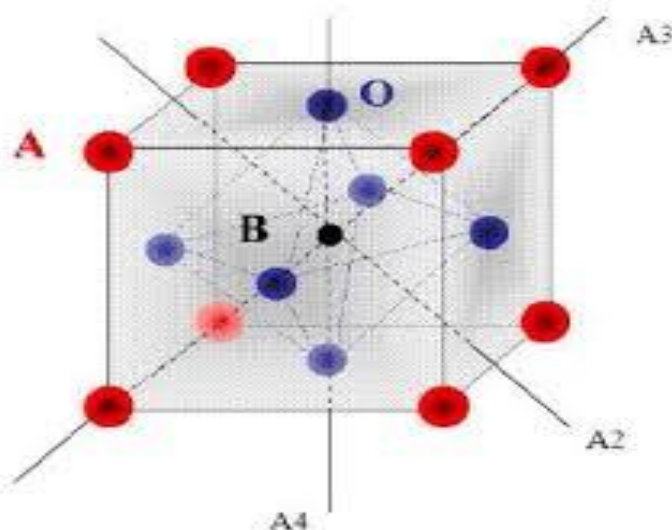


Figure I.4 : représentations de la structure idéale de pérovskite.

L'existence d'autres structures que la structure cubique idéale des oxydes pérovskites vient de la variation des cations des sites A et B (de différents rayons ioniques, charges ioniques, et électronégativité) où ces oxydes pérovskites avec d'autres structures sont souvent rencontrés à la température ambiante, mais il existe des exemples qui transforment la structure cubique à des températures élevées. Comme l'oxyde pérovskite  $CaTiO_3$  présente une structure orthorhombique avec le groupe d'espace  $Pbnm$  au-dessous de 1380 K [4].

De nombreuses pérovskites déformées sont connues. Elles ont une symétrie plus basse que la structure idéale. Les plus usuelles sont

caractérisées soit par un changement de position du cation dans l'octaèdre soit par la distorsion des octaèdres [5].



**Figure I.5 :** Directions de déformations privilégiées dues au déplacement de l'ion B dans l'octaèdre des ions d'oxygènes.

### I.2.2. Stabilité de la structure :

Il est indispensable de noter que la stabilité de la structure pérovskite dépend essentiellement des deux paramètres qui sont le facteur de tolérance  $t$ , et l'ionicité des liaisons, d'où cette dernière est proportionnelle à la différence d'électronégativité entre les cations et les anions [6]

$$t = \frac{(r_A + r_O)}{\sqrt{2}(r_B + r_O)} \quad (I.1)$$

Où  $t$  est le facteur de tolérance.

$r_A$ ,  $r_B$  et  $r_O$  désignent les rayons des ions  $A$ ,  $B$ ,  $O$  respectivement.

D'après Poix [7], la structure n'est stable que pour  $0.8 \leq t \leq 1.08$ . Toutefois, la structure pérovskite sera d'autant plus stable que  $t$  est proche de 1.

- Pour  $t=1$  : tous les ions sont en contact, on aura un empilement compact parfait.
- Pour  $t>1$  : l'ion B peut être mobile dans le réseau.
- Pour  $t<1$  : l'ion A peut-être mobile dans le réseau.

### **I-3. Importance technologique des pérovskites :**

Les pérovskites jouent un rôle important dans la technologie de l'industrie. Elles sont utilisées dans les mémoires, les condensateurs [8], les appareils à micro-ondes [9], les manomètres et l'électronique ultrarapide [10] Elles sont supraconductrices à des températures relativement élevées [11], elles transforment la pression mécanique ou la chaleur en électricité (piézoélectricité) [12], Accélèrent les réactions chimiques (catalyseurs) [13] et changent soudainement leur résistance électrique lorsqu'elles sont placées dans un champ magnétique (magnétorésistance) [14].

Les pérovskites avec les ions de métaux de transition (MT) occupants le site B, montrent une variété énorme de propriétés électroniques ou magnétiques intrigantes [15]. 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 [16]. 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 [17].

Ces matériaux très prometteurs trouvent de plus en plus des applications dans les céramiques transparentes [18], les colorants non polluants [19], les cellules photovoltaïques [20] ou les piles à combustibles [21]. 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 appelées les caméléons chimiques « Perovskites - chemical chameleons » [22].

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

Spintronique, également appelée électronique magnéto ou à base L'électronique de spin est une nouvelle technologie qui utilise à la fois la charge et le spin de l'électron avec les moments magnétiques associés pour fabriquer une nouvelle classe d'appareils modernes [23]. Le (GMR), découvert à Orsay [24] et Jülich [25] en 1988, exploitent l'influence du spin du électrons sur la conduction électrique dans une multicouche magnétique composé de couches ferromagnétiques et non magnétiques alternées, Fe et Cr par exemple. Les recherches suivant sur l'effet de magnétorésistance tunnel (TMR) dans les vannes de spin métalliques/oxyde. Cette découverte a entraîné un bouleversement technologique majeur dans le secteur de la microinformatique.

Ainsi la MRAM (Magnetic Random Acces Memory) a connu un intérêt grandissant car elle offre des caractéristiques intéressantes alliant la rapidité, la réinscribilité et la nonvolatilité de l'information même en l'absence de tension d'alimentation. D'autres possibilités permettant d'intégrer la spintronique aux technologies semiconducteurs ont suscité ces dernières années une vive activité de recherche, dont la SpinLED (Spin Light Emitting Diode) et le SpinFET (Spin Field Effect Transistor) [26]. De récentes recherches passionnantes sur la manipulation cohérente de spin dans le graphène, le diamant, les isolants topologiques et d'autre matériaux 2D accéléreront le développement du traitement de l'information quantique et de la nouvelle génération de spintronique quantique, au-delà de notre imagination [27].

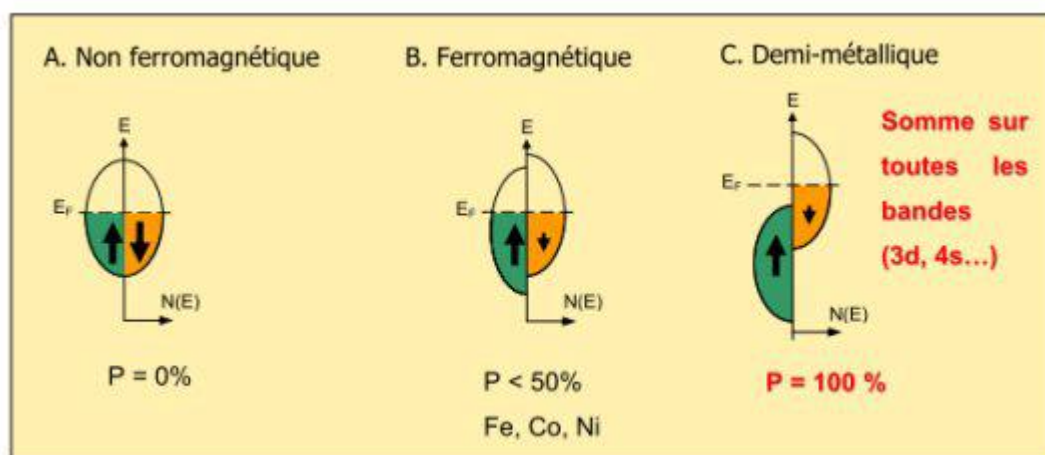
#### **I-5. Les matériaux demi-métalliques :**

De Groot et al., en 1983, ont introduit pour la première fois la théorie de la moitié métallique ferromagnétique en calculant les structures de bandes électroniques de Alliages NiMnSb et PtMnSb Heusler [28]. Dans un demi-métal seuls les électrons d'une orientation de spin donnée (« up » ou « down ») sont métalliques, tandis que les électrons de l'autre orientation de spin ont un comportement isolant. Autrement dit, les demi-métaux ont une polarisation en spin de 100 % Puisque ne contribuent à la conduction que soit des électrons de spin « up » soit des électrons de spin « down ».

D'une manière plus éclairante, ils décrivent aussi un demi-métal comme un matériau magnétique métallique pour les spins majoritaires et semi-conducteur pour les spins minoritaires. Ils ont découvert cette propriété en faisant des calculs de bande sur les composés de la famille demi-Heusler et notamment sur le NiMnSb, faisant de ce composé le premier demi-métal prédit par un calcul de structure de bande [29]. La polarisation en spin ( $P$ ) autour du niveau de Fermi ( $E_F$ ) d'un matériau polarisé en spin est donné par la relation suivant [30].

$$P = \frac{N_{\uparrow}(E_F) - N_{\downarrow}(E_F)}{N_{\uparrow}(E_F) + N_{\downarrow}(E_F)} \quad (I.2)$$

Ou  $N_{\uparrow}(E_F)$  et  $N_{\downarrow}(E_F)$  sont les densités d'états électroniques des spins majoritaires et minoritaires au niveau de Fermi, respectivement.



**Figure I.6** : représentation schématique des densités d'états et polarisation en spin d'un matériau non ferromagnétique (A), d'un matériau ferromagnétique (B) et d'un matériau demi-métal (C) [31].

## I-6. Interaction d'échange magnétiques :

### I-6.1. Interaction d'échange sp-d :

Dans n'importe quel matériau magnétique, l'atome individuel et le champ cristallin Contribué à induire le magnétisme [32].

Dans les pérovskites oxydes, l'origine du couplage d'échange des états d des métaux de transitions 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. 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 [33].

$$N_0\alpha = \frac{\Delta E_C}{\chi(S)} \quad (I.3)$$

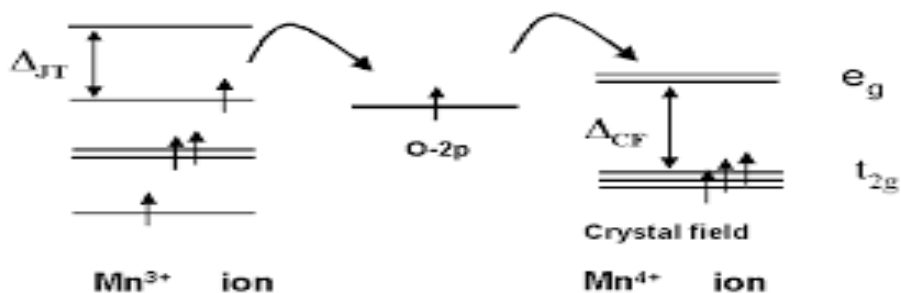
$$N_0\beta = \frac{\Delta E_V}{x\langle S \rangle} \quad (I.4)$$

Ou 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-6.2. Le double échange :

Le premier modèle proposé fut celui de Zener en 1951 [34,35], qui intervient les ions d'oxygène pour assurer le transport des électrons entre les cations manganèse d'états de charges différents, qui sont séparés par une distance trop grande et pour lesquels l'échange direct (cation-cation) est nul.

Une interaction ferromagnétique entre les ions  $Mn^{3+}$  et  $Mn^{4+}$ , appelée double échange, se produit comme la montre sur la figure I.7



**Figure I.7 :** Représentation schématique du mécanisme de double échange.



***Bibliographie du chapitre I:***

Références :

- [1] M. Levy, "Crystal structure and defect properties in ceramic materials," Ph.D. dissertation, University of London, 2005. [Online]. Available. [http://abulafia.mt.ic.ac.uk/publications/theses.html#person levy](http://abulafia.mt.ic.ac.uk/publications/theses.html#person%20levy).
- [2] B. Ilschner et Ch. Janot, *Matériaux émergents*, 19,118 (2001).
- [3] Tezuka, H, *Physica C* : 468(15-20) : p. 1152-1154.5 (2008).
- [4] L. S. Cavalcante, V. S. Marques, J. C. Sczancoski, M. T. Escote, M. R. Joya, J. A. Varela, M. R. M. C. Santos, P. S. Pizani and E. Longo, *Chemical Engineering* 143 299-307, (2008).
- [5] I. CHADLI. Thèse doctorat, université Mohamed Khider de Biskra, (2017).
- [6] H. LIDJICI, Thèse doctorat, université de Toulouse, (2011).
- [7] Lichtenberg, F, A. Catana, J.M. Schlom, *Applied Physic Letters*, 60(9): p.1138-1140.(1992).
- [8] H. Bali, and B. Raveau, *Mat. Chem.and Phys.*, 8, 469 (1983).
- [9] G. Demazeau, *J. Développements Technologiques et Scientifiques*, 12, 933 (2009).
- [10] M. Ghedira, J. Marcus, J. Mercier, and C. Schlenker, *J. Chim. Sol.* 47, 113 (1983).
- [11] S. Gariglio et J.M. Triscone, *Compte Rendu Physique*, 59, 1 (2011).
- [12] R. Von Der et al. *Solides State Communications*, 3, 151 (1979).
- [13] P. Guillaume et al. *Comptes Rendus Chimie*, 12, 731 (2009).
- [14] Chun-lian Hu et al. *Solide State Communications*, 149, 334 (2009).

- [15] S. Nirpendra, J. R. Yul, Journal of the Korean Physical Society, 53, 806 (2008).
- [16] J.P. Monthéard et al. European Polymer Journal, 12, 1158M, (1988).
- [17] Site web: [www.newtonphysics.on.ca/info/author.htm](http://www.newtonphysics.on.ca/info/author.htm).
- [18] Ph. Courty, H. Ajot, Ch. Marcilly, and B. Delmon, Powder Technology, 7, 21 (1973).
- [19] J. G. Mc Carty and H. Wise, Catal. Today 8, 231 (1990).
- [20] A. Kunioka and Y. Sakai, Solid-State Electronics, 8, 961 (1965).
- [21] N. Q. Minh, Ceramic fuel cells, J. Am. Ceram. Soc. 76, 563 (1993)
- [22] A. Reller, T. Williams, Chemistry in Britain, 25, 1227 (1989).
- [23] Mahmood Q, Alay-e-Abbas SM, Yaseen M, Mahmood A, Rashid M, Noor NA. Theoretical investigation of half-metallic ferromagnetism in Mg<sub>0.75</sub>Ti<sub>0.25</sub>Y (Y  $\frac{1}{4}$  S, Se, Te) alloys by using DFT-mBJ studies. J Supercond Nov Magn 2016;29(5):1387e97.
- [24] M.N. Baibich, J.M. Broto, A. Fert, F. Nguyen Van Dau, F. Petroff, P. Etienne, G. Creuzet, A. Friederich, J. Chazelas, Phys. Rev. Lett. 61 (1988) 2472.
- [25] G. Binash, P. Grünberg, F. Saurenbach, W. Zinn, Phys. Rev., B 39 (1989) 4828.
- [26] Thomas Chanier, Thèse de doctorat, Université de Provence Aix-Marseille 1 (2008).
- [27] Y. Xu, D.D. Awschalom, J. Nitta, Handbook of Spintronics (Berlin : Springer), (2016).
- [28] De Groot RA, Mueller FM, Van Engen PG, Buschow KHJ. New class of materials: half-metallic ferromagnets. Phys Rev Lett 1983 ;50(25):2024.

- [29] Emmanuel Favre-Nicolin, Thèse de doctorat, Université Grenoble I - Joseph Fourier (2003).
- [30] F. S. Galasso. Structure Properties and Preparation of Perovskite Type Compounds. Pergamon Press, Oxford, (1969).
- [31] Groot, R. A. and e. al Phys. Rev. Lett. 50: 2024(1983).
- [32] N.A. Noor, S. Ali, A. Shaukat, J. Phys. Chem. Solids 72 (2011) 836.
- [33] J.A. Gaj, R. Planel, G. Fishman, Solid State Commun. 29 (1984) 86134.
- [34] C. Zener, Phys. Rev, 81, 440-444 (1951).
- [35] C. Zener, Phys. Rev, 82 (3), 403-405 (1951).

# *CHAPITRE II*

*Présentation de la théorie de*  
*La*  
*Fonctionnelle de la densité*  
*(DFT)*

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

### **II-1.1. Introduction :**

L'équation de Schrödinger devient de ce fait mathématiquement insoluble. Plusieurs approximations ont été faites pour pallier à cette situation difficile. Une des méthodes utilisées est la théorie de la fonctionnelle de la densité (*DFT*), développée par Hohenberg et Kohn [1]. La théorie de la fonctionnelle de la densité électronique (*DFT*) a été développée en deux temps, en 1964 et en 1965, par Hohenberg, Kohn et Sham [2, 3]. Elle consiste en la réduction du problème à plusieurs corps en un problème à un seul corps dans un champ effectif prenant en compte toutes les interactions. Les deux théorèmes montrent l'existence d'une fonctionnelle de la densité qui permet de calculer l'énergie de l'état fondamental d'un système.

### **II-1.2. Résolution de l'équation de Schrödinger :**

L'équation de Schrödinger, conçue par le physicien autrichien Erwin Schrödinger en 1925, est une équation fondamentale en mécanique quantique. Elle décrit les mouvements des électrons et également ceux des noyaux. L'équation de Schrödinger indépendante du temps est décrite par [4,5,6].

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

Le problème général peut être posé sous la forme d'une équation du mouvement de toutes les particules présente dans le cristal. L'hamiltonien exact du cristal (non relativiste) résulte de la présentes des forces électrostatiques d'interaction : Répulsion ou attraction suivant la charge des particules (ions, électrons).

$$\hat{H} = \hat{T}_n + \hat{T}_e + \hat{v}_{en} + \hat{v}_{ee} + \hat{v}_{nn} \quad (\text{II.2})$$

Où :

$T_n$  : est l'énergie cinétique des noyaux.

$T_e$  : est l'énergie cinétique des électrons.

$V_{ne}$  : est l'énergie d'interaction entre les électrons et noyaux.

$V_{ee}$  : est l'énergie d'interaction des électrons

$V_{nn}$  : est l'énergie d'interaction des noyaux

La solution de l'équation (II.2) conduit à la résolution d'un problème à N corps se trouvant en interaction. Il est hors de question des résoudre ce problème exactement. Afin de trouver des états propres approximés acceptables, nous avons besoin de faire des approximations.

### **II-1.3. L'approximation de Born Oppenheimer :**

Max Born (1882-1970) et Robert Oppenheimer (1904-1967) ont proposé une approximation pour simplifier la résolution de l'équation de Schrödinger [7]. Cette approximation se base sur le fait que la masse d'un noyau quelconque est nettement supérieure à celle de l'électron. Pour cette raison, le mouvement des noyaux par rapport aux électrons peut être négligé, on peut donc considérer que les noyaux sont figés. Leur énergie cinétique est de ce fait nulle ( $T_n=0$ ) et l'énergie de répulsion coulombienne entre noyaux devient une constante ( $V_{nn}=0$ ). Avec ces considérations, le nouveau Hamiltonien des électrons est défini comme suit :

$$\hat{H} = \hat{T}_e + \hat{V}_{en} + \hat{V}_{ee} \quad (II.3)$$

$$\hat{H} = -\sum_i \frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_i^2 + \sum_{ij(j \neq i)} \frac{e^2}{8\pi\epsilon_0 |\vec{r}_i - \vec{r}_j|} - \sum_{ij(j \neq i)} \frac{e^2 Z_j}{4\pi\epsilon_0 |\vec{r}_i - \vec{R}_j|} \quad (II.4)$$

Le problème est maintenant purement électronique et néglige les vibrations du réseau ; ce qui donne à cette approximation le nom adiabatique. Cependant, le problème est plus simple que l'original, mais toujours difficile à résoudre. De nombreuses méthodes ont été développées pour résoudre l'équation de Schrödinger multiélectronique, en décrivant par exemple la méthode Hartree-Fock et la Théorie de la Fonctionnelle de la Densité (Density Functional Theory : *DFT*).

## **II-1.4. Les Théorèmes de Hohenberg et Kohn et de Sham :**

### **II-1.4.1. Premier théorème de Hohenberg et Kohn :**

Le premier théorème de Hohenberg et Kohn [8] a 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. Elle s'écrit sous la forme :

$$E = E[\rho] \tag{II.6}$$

Rappelons que pour un système électronique décrit par l'Hamiltonien  $H$  (II.3), l'énergie et la fonction d'onde de l'état fondamental sont déterminées par la minimisation de la fonctionnelle  $E[\Psi]$ . Pour un système à  $N$  électrons, le potentiel externe  $V_{ext}(r)$  fixe complètement l'Hamiltonien  $H$ . Ceci signifie que si nous connaissons le nombre d'électrons  $N$  du système ainsi que le potentiel externe  $V_{ext}(r)$ , alors nous pouvons déterminer de façon unique l'Hamiltonien et donc accéder à l'énergie et à la fonction d'onde de l'état fondamental.

### **II-1.4.2. Deuxième théorème de Hohenberg-Kohn :**

Le second théorème de Hohenberg et Kohn [9,10] 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 densité  $F_{HK}[\rho(r)]$  indépendante du potentiel  $V_{ext}(r)$  qui s'écrit :

$$F_{HK}[\rho(r)] = T_e[\rho(r)] + V_{ee}[\rho(r)] \tag{II.7}$$

Où :

$T_e[\rho]$  et  $V_{ee}[\rho]$  sont respectivement les fonctionnelle de la densité relative à l'énergie cinétique et à l'interaction électron-électron.

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

$$E[\rho(r)] = F_{HK}[\rho(r)] + \int \rho(r)V_{ext}(r) dr \quad (II.8)$$

Et dont les propriétés sont :

- La valeur minimale de  $F[\rho(r)]$ , où  $\rho(r)$  est normalisée par  $\int_0^\infty \rho(r)dr = n$ , est obtenue pour la densité électronique de l'état fondamental. En d'autres termes, la vraie densité électronique de l'état fondamental est celle qui minimise  $F[\rho(r)]$  [11].
- La valeur minimale de la fonctionnelle ainsi obtenu 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 (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  $F[\rho(r)]$ .

### **II-1.4.3. Théorème de Kohn et Sham :**

Ce sont Kohn et Sham, en 1965, qui ont élaboré une méthode pratique pour trouver l'énergie de l'état fondamental à partir de la densité électronique de l'état fondamental [12], parce que les théorèmes de Hohenberg et Kohn ne donnent pas une procédure pour calculer cette énergie. L'idée de Kohn-Sham est d'utiliser un système fictif de  $n$  électrons non interagissant, de même densité électronique que le système réel en interaction.

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

$$\rho(\vec{r}) = \sum_{i=1}^N |\psi(\vec{r})|^2 \quad (II.9)$$

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  $\psi_i$



$$T_s(\vec{r}) = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \sum_{l=1}^N \int \psi_{(\vec{r})}^* \Delta \psi_{(\vec{r})} d\vec{r} \quad (\text{II.10})$$

A partir de la densité (II.11), on peut définir la fonctionnelle relative à l'énergie coulombienne (ou l'énergie de Hartree) :

$$E_H[\rho] = \frac{e^2}{8\pi\epsilon_0} \int \frac{\rho(\vec{r})\rho(\vec{r}')}{|\vec{r}-\vec{r}'|} d\vec{r} d\vec{r}' \quad (\text{II.11})$$

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

$$E_{xc}[\rho] = T[\rho] - T_s[\rho] + V_{ee}[\rho] + E_H[\rho] \quad (\text{II.12})$$

On notera que cette énergie d'échange et corrélation (II.12) 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 :

$$E[\rho] = T_s[\rho] + E_H[\rho] + E_{xc}[\rho] + \int dr^3 V_{ext}\rho(r) \quad (\text{II.13})$$

Où la densité électronique est définie par l'expression (II.7).

### **II-1.5. Equations de Kohn et Sham :**

Pour mener à bien le calcul de la minimisation de l'échange totale, telle qu'elle est définie dans la relation (II.13), Kohn et Sham ont appliqué le principe variationnel, non pas par rapport à  $\rho(r)$ , mais par rapport aux orbitales [13]. Pourtant les orbitales ne peuvent pas varier arbitrairement car elles doivent être orthonormales. Il faut donc contraindre

$$\int \psi_i^*(r)\psi_j(r) dr = \delta_{ij} \quad (\text{II.14})$$

On définit alors la fonctionnelle

$$\Omega = E[\rho] - \sum_{ij} \delta_{ij} \int \psi_i^*(r)\psi_j(r) dr \quad (\text{II.15})$$

Ou les coefficients  $\varepsilon_{ij}$  sont des multiplicateurs de Lagrange. Le minimum de  $E(\rho)$  avec les contraintes [Eq.II.15) est ensuite donné par la solution :

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m}\Delta + v^{eff}\right)\Psi_i = \Sigma\varepsilon_{ij}\psi_j \quad (II.16)$$

Avec :

$$v^{eff}(r) = v^{ext}(r) + \frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0} \int \frac{\rho(r')}{|r-r'|} dr' + \frac{\delta E_{xc}[\rho]}{\delta\rho(r)} \quad (II.17)$$

Comme le potentiel  $v^{eff}(r)$ , appelé aussi potentiel de Kohn-Sham est réel, le hamiltonien effectif de l'équation (II.16) est hermétique. Donc la matrice  $\varepsilon_{ij}$  est hermétique et on peut la diagonaliser. C'est ainsi que l'on obtient les fameuses équations de Kohn-Sham[14] :

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m}\Delta + v^{eff}\right)\psi_i = \varepsilon_{ij}\psi_j \quad (II.18)$$

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.18). Ce sont des équations de type Schrödinger, dont les solutions sont des orbitales mon électronique. Après résolution des équations (II.18), l'énergie totale du système dans son état fondamental est donnée par [15] :

$$E_{GS} = \sum_i^N \varepsilon_i - \frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0} \int \int \frac{\rho(r)\rho(r')}{|r-r'|} dr dr' + E_{xc}[\rho] - \int \rho(r) \frac{\delta E_{xc}[\rho]}{\delta\rho(r)} dr \quad (II.19)$$

Le potentiel exprime dans l'équation (II.17) qui apparait sous la forme :

$$v_{xc}(r) = \frac{\delta E_{xc}[\rho]}{\delta\rho(r)} \quad (II.20)$$

Avec :

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

### **II-1.6. Résolution des équations de Kohn et Sham :**

Est résoudre les équations de Kohn et Sham de manière auto-cohérente (SCF) [16]. La procédure habituelle du schéma est décrite dans la figure (II.1.).

Ceci est réalisé en injectant la densité de charge initiale  $\rho(r)$  pour diagonaliser l'équation séculaire :

$$(H - \varepsilon_i S) = 0 \quad (\text{II.21})$$

Où :  $H$  : représente la matrice Hamiltonienne.

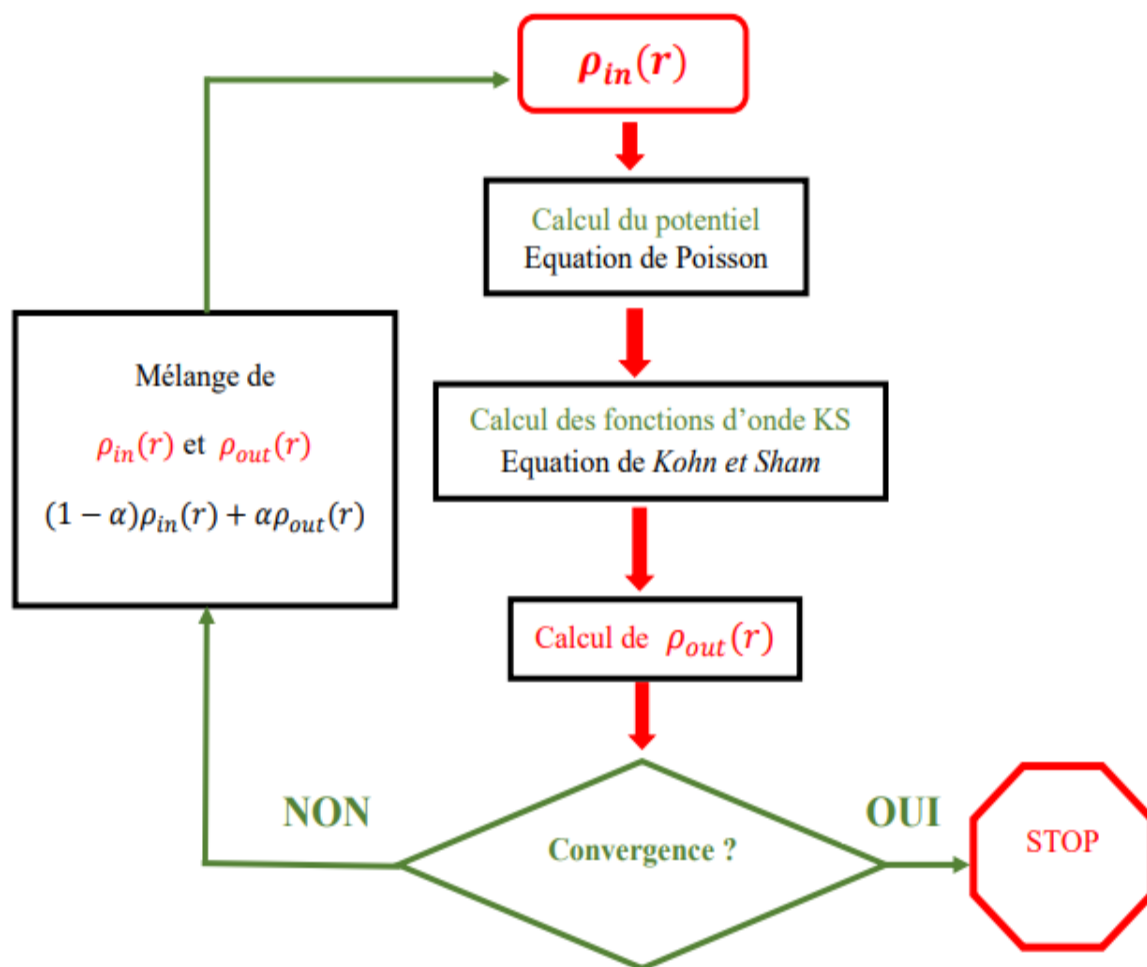
$S$  : La matrice de recouvrement. Ensuite, la nouvelle densité de charge  $\rho_{out}$  est construite avec les vecteurs propres de cette équation séculaire en utilisant la densité de charge totale qui peut être obtenue par une sommation sur toutes les orbitales occupées.

Si l'on n'obtient pas la convergence des calculs, on mélange les densités de charges  $\rho_{in}$  et  $\rho_{out}$  de la manière suivante :

$$\rho_{in}^{i+1} = (1 - \alpha)\rho_{in}^i + \alpha\rho_{out}^i \quad (\text{II.22})$$

$i$  représente la  $i^{me}$  itération et  $\alpha$  un paramètre de mixage. Ainsi la procédure itérative peut être poursuivie jusqu'à ce que la convergence soit réalisée.

Lorsqu'on dit que le potentiel n'est pas auto-cohérent, cela signifie que l'on s'arrête à la première itération.



**Figure II.1 :** Diagramme du cycle self-consistent dans le calcul de la théorie de la fonctionnelle de densité (DFT)

### II-1.7. La fonctionnelle d'échange-corrélation :

La théorie de la fonctionnelle de la densité appliquée dans le cadre de l'approche orbitaire de Kohn et Sham demeure exacte dans son formalisme. Progressivement la partie inconnue dans la fonctionnelle  $F[\rho]$  a été réduite à une fonctionnelle universelle  $F_{HK}[\rho]$  et finalement à une énergie d'échange et corrélation  $E_{xc}[\rho]$ . A ce stade, il est nécessaire d'approcher l'expression de cette fonctionnelle d'échange et corrélation, de sorte qu'elle offre une description aussi précise que possible du système, pour cela, on désigne l'approximation de la densité locale (LDA) et l'approximation du Gradient Généralisé (GGA).

### II-1.7.1. L'Approximation de la Densité Locale (LDA) :

L'approximation la plus simple de l'énergie d'échange-corrélation est celle de la densité locale (LDA). L'idée de l'approximation de la densité locale est de considérer le potentiel d'échange et de corrélation comme une quantité locale, définie en un point  $r$ , dépendant faiblement des variations de la densité autour de ce point  $r$  [17,18]. Ainsi en un point  $r$  auquel correspond une densité  $\rho(r)$ , il sera associé un potentiel d'échange et de corrélation comparable à celui d'un gaz d'électrons de même densité  $\rho(r)$ . L'énergie d'échange et de corrélation donnée par :

$$E_{xc}^{LDA}[\rho] = \int \rho(r) \varepsilon_{xc}[\rho(r)] d^3r \quad (II.23)$$

Où :

$\varepsilon_{xc}[\rho(r)]$  Représente l'énergie d'échange et de corrélation par électron dans un gaz d'électrons dont la distribution est supposée uniforme.

Le potentiel d'échange-corrélation  $v_{xc}^{LDA}[r]$  peut être obtenu d'une façon variationnelle correspondant à (II.20) selon l'équation :

$$v_{xc}^{LDA}[r] = \frac{\delta E_{xc}[\rho(r)]}{\delta \rho(r)} = \varepsilon_{xc}^{LDA}(\rho(r)) + \rho(r) \frac{d\varepsilon_{xc}^{LDA}}{dn} \quad (II.24)$$

Le terme ( $\varepsilon_{xc}$ ) est divisé en deux contributions ; énergie d'échange et énergie de corrélation telle que :

$$\varepsilon_{xc}[\rho(r)] = \varepsilon_x[\rho(r)] + \varepsilon_c[\rho(r)] \quad (II.25)$$

L'énergie d'échange par électron dans l'approximation de la densité locale est connue et provient de la fonctionnelle formulée par Dirac [19] :

$$\varepsilon_x(\rho) = -\frac{3}{4} \left( \frac{3}{\pi} \rho(r) \right)^{\frac{1}{3}} \quad (II.26)$$

Des valeurs précises de  $\varepsilon_c(\rho)$  sont disponibles par les calculs de Monte Carlo quantique de Ceperley et Alder (1980) [20]. Ces valeurs ont été interposées pour avoir une forme analytique, de  $\varepsilon_c(\rho)$  [21]. 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) [22].

### **II-1.7.1.1 Modèle de Hedin et Lundqvist :**

Dans ce modèle, Les termes d'échange et de corrélation sont évalués séparément [23]. Le terme d'échange s'écrit sous la forme :

$$\varepsilon_x = -\frac{3\varepsilon^2}{4\pi} (3\pi^2\rho)^{\frac{1}{3}} = -\frac{3\varepsilon^2}{4\pi a r} \quad (\text{II.27})$$

Le potentiel d'échange a pour expression :

$$v_x(r) = \varepsilon_x(\Gamma) - \frac{r}{3} \frac{d\varepsilon(r)}{dr} = \frac{4}{3} \varepsilon_x(r) \quad (\text{II.28})$$

Le terme de corrélation est défini comme suit :

$$\varepsilon_c^{HL} = -C \frac{\varepsilon^2}{2} (1+x^3) \log\left(1+\frac{1}{x}\right) - C \frac{\varepsilon^2}{2} \left(\frac{x}{2} - x^2 - \frac{1}{3}\right) \quad (\text{II.29})$$

Où :

$$x = \frac{\Gamma}{21}$$

### **II-1.7.2 Approximation du gradient généralisé (GGA) :**

Pour améliorer certains nombres de problème de la *LDA* pour certaines applications, il faut introduire des termes en gradient dans l'expression de l'énergie d'échange et de corrélation, c. à. d tenant compte de l'inhomogénéité de la densité électronique. Cette amélioration est connue sous le nom de L'approximation du gradient généralisé (*GGA*, Generalized Gradient Approximation) [24]. Ainsi la fonctionnelle  $E[\rho(r)]$  rend compte du caractère non uniforme du gaz d'électrons. Dans ce cas, la contribution de  $E[\rho(r)]$  à l'énergie totale du système peut être additionnée de façon cumulée à partir de chaque portion du gaz non uniforme comme s'il était localement non uniforme. Elle s'écrit de la forme :

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

et si en tenant compte de spin, l'équation (II.29) s'écrit de la forme :

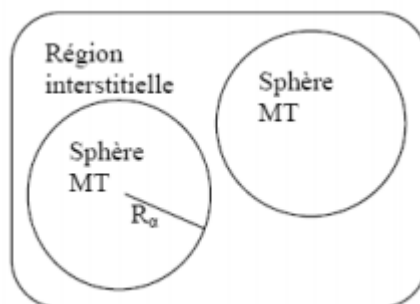
$$E_{xc}^{GGA}[\rho \uparrow, \rho \downarrow] = \int \rho(r) \varepsilon_{xc}[\rho \uparrow(r), \rho \downarrow(r), \nabla \rho(r) \uparrow, \nabla \rho(r) \downarrow \dots] d^3r \quad (II.31)$$

Où  $(\rho(r) \nabla \rho(r))$  représente l'énergie d'échange-corrélation par électron dans un système d'électrons en interaction mutuelle de densité non uniforme. L'utilisation des fonctionnelles de type *GGA* permet d'accroître de façon significative la précision des calculs en comparaison avec la description fournie par la *LDA* en particulier pour l'énergie de liaison des molécules. Ce qui est à l'origine de l'utilisation massive de la *DFT* par les chimistes dans les années 90.

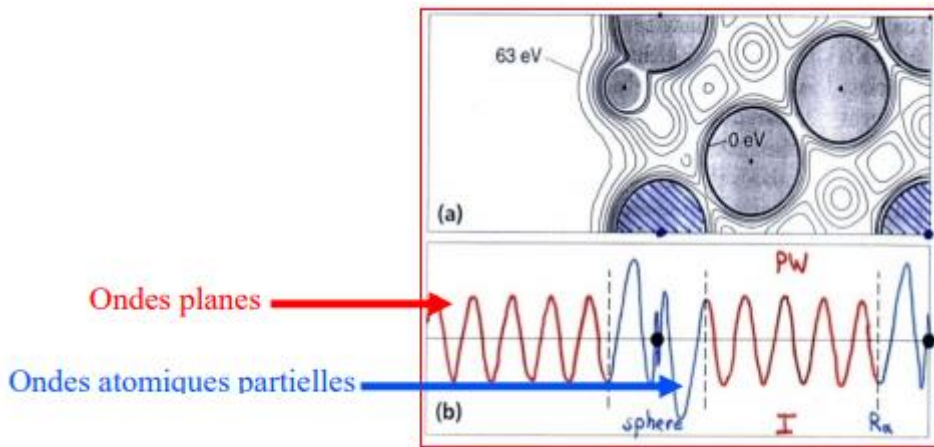
## II-2. Les méthodes des ondes planes :

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

Cette méthode trouve son origine des travaux de Slater [25,26,27]. Qui stipule que la solution de l'équation de Schrödinger pour un potentiel constant est une onde plane, tandis que pour un potentiel sphérique c'est une fonction radiale. Une façon de décrire un potentiel cristallin de type Muffin-tin est donc de diviser l'espace en deux régions : une première région (I) constituée de sphères centrées sur chaque site atomique, dans lesquelles les fonctions d'ondes seront basées sur des fonctions radiales ; une seconde région (II), dite interstitielle, se situe entre les atomes et pour laquelle les fonctions de bases seront des ondes planes.



**Figure II.2 :** potentiel « Muffin-tin »



**Figure II.3 :** (a) potentiel muffin-tin (b) la fonction d'onde

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

$$\varphi(r) = \begin{cases} \frac{1}{\Omega^{3/2}} \sum_G C_G e^{i(G+k)r} & r \in I \\ \sum_{lm} A_{lm} U_l(r) Y_{lm}(\theta, \gamma) & r \in S \end{cases} \quad (\text{II.32})$$

$\Omega = 1$

$U_l(r)$  : est la fonction d'onde.

$\Omega$  : est le volume de la maille unité.

$Y_{lm}(\theta, \gamma)$  : harmoniques sphériques.

$C_G$  et  $A_{lm}$  : coefficients de développement.

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

$$\left\{ -\frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} + V(r) - E_l \right\} r U_l(r) = 0 \quad (\text{II.33})$$

Dans la quelle  $V(r)$  représente le potentiel « Muffin-tin » et  $E_l$  l'énergie de linéarisation.



Les fonctions radiales définies par la relation (II.2) sont orthogonales à tout état propre du cœur mais cette orthogonalité disparaît à la limite des sphères [25]. Le chevauchement de cette dernière est construit à partir de :

$$(E_2 - E_1)rU_1U_2 = U_2 \frac{d^2 rU_1}{dr^2} - U_1 \frac{d^2 rU_2}{dr^2} \quad (\text{II.34})$$

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

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 la symétrie du matériau [28].

De manière à assurer la continuité de la fonction  $\varphi(r)$  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. Cette procédure conduit à la condition :

$$A_{lm} = \frac{4\pi i^l}{\Omega Y^2 U_l(R_\alpha)} \sum_G C_G J_l(|k + g|R_\alpha) Y_{lm}^*(k + G) \quad (\text{II.35})$$

Avec  $Y=1$

L'origine est prise au centre de la sphère, et les coefficients  $A_{lm}$  sont déterminés à partir de ceux des ondes planes  $C_G$ . Les paramètres d'énergie  $E_l$  sont appelés les coefficients variationnels de la méthode *APW*. Les fonctions individuelles, étiquetées par  $G$  deviennent ainsi compatibles avec les fonctions radiales dans les sphères, et on obtient alors des ondes planes augmentées (*APW*).

La méthode *APW*, ainsi construite, présente quelques difficultés liées à la fonction  $U_l(R_\alpha)$  qui apparaît au dénominateur de l'équation (II.35). 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 ont été apportées à la méthode  $APW$ , notamment celles proposées par Koelling [29] et par Anderson [25]. La modification consiste à représenter la fonction d'onde à l'intérieur des sphères par une combinaison linéaire des fonctions radiales  $U_l(R_\alpha)$  et de leurs dérivées par rapport à l'énergie  $U_l(r)$ , donnant ainsi naissance à la méthode  $LAPW$ .

La puissance et l'exactitude de cette méthode ont été largement démontré à travers des séries de calculs de surface adsorbées, et de structures électroniques, par plusieurs auteurs tels que (Jepsen et al (1978) [30], Krakaver et al (1979) [31], Hamman et al (1979) [32], Wimmer et al (1981) [33], Japsen et al (1984), Mattheiss et al (1986) [34], Blaha et al (1990) [35]. Ils ont prouvé que c'est la méthode la plus adaptée pour les calculs des structures de bandes électroniques.

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

### **II-2.2.1. Méthode linéaire des ondes planes augmentées LAPW :**

La méthode linéaire des ondes planes augmentées  $LAPW$  développée par Anderson [36], constitue l'une des bases les plus précises pour le calcul des solides cristallin. Elle correspond à une amélioration de la méthode dite des ondes planes augmentées élaborée par Slater [37,38]. L'amélioration apportée dans ce formalisme comparativement à la méthode  $APW$  concerne le fait que les fonctions de base dans les sphères  $MT$  sont des combinaisons linéaires des fonctions radiales multipliées par des harmoniques sphériques,  $U_l(r)Y_l$ , et de leurs dérivées,  $\dot{U}_l(r)Y_l$ , par rapport à l'énergie.

Les fonctions  $U_l$  sont définies comme dans la méthode  $APW$  et la fonction  $\dot{U}_l(r)Y_l$  doit satisfaire la condition suivante [39] :

$$\left\{ -\frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} + V(r) - E_l \right\} rU_l(r) = r\dot{U}_l(r) \quad (\text{II.36})$$

Dans un traitement non-relativiste, les fonctions radiales  $U_1$  et  $U_2$  assurent, à la surface de la sphère  $MT$ , la continuité avec les ondes planes. Les fonctions d'onde ainsi augmentées constituent les fonctions de base de la méthode  $LAPW$  :

$$\varphi(r) = \begin{cases} \frac{1}{\Omega^{Y_2}} \sum_G C_G e^{i(G+k)r} & r \in I \\ \sum_{lm} [A_{lm} U_l(r) + B_{lm} \dot{U}_l(r)] Y_{lm}(\theta, \phi) & r \in S \end{cases} \quad (II.37)$$

Avec  $Y=1$

Où  $B_{lm}^\alpha$  sont les coefficients correspondant à la fonction  $\dot{U}_l$  et sont de même nature que les coefficients  $A_{lm}^\alpha$ . Les coefficients  $A_{lm}^\alpha$  et  $B_{lm}^\alpha$  sont déterminés de sorte que chaque fonction de base et sa dérivée soient continués au niveau du passage sphères Muffin-Tin / région interstitielle.

Les fonctions  $LAPW$  sont des ondes planes uniquement dans les zones interstitielles comme dans la méthode  $APW$ . En effet, si  $E_l$  diffère un peu de l'énergie de bande  $E$  une combinaison linéaire de  $U_l$  et  $\dot{U}_l$  reproduira mieux la fonction radiale que les fonctions  $APW$  constituées d'une seule fonction radiale. Par conséquent, la fonction  $U_l(r)$  peut être développée en fonction de sa dérivée  $\dot{U}_l(r)$  de l'énergie  $E_l$ .

$$U_l(E, r) = U_l(E_l, r) + (E - E_l) \dot{U}_l(r) + O((E - E_l)^2) \quad (II.38)$$

Où :

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

La précision dans la méthode  $LAPW$  est contrôlée par deux paramètres :  $R_\alpha^{min}$ ,  $k_{max}$  et  $I_{max}$

$R_\alpha^{min}$  : Représente le plus petit rayon des sphères Muffin-tin.

$k_{max}$  : La coupure des ondes plane dans la région interstitielle.

$I_{max}$  : La coupure du moment angulaire dans les sphères Muffin-tin.

Une stratégie raisonnable consiste à choisir ces coupures, tels que  $R_{\alpha}^{min} k_{max} = I_{max}$

En pratique  $I_{max}$  est fixé à 10 et  $R_{\alpha}^{min} k_{max}$  est compris entre 7-10.

### **II-2.2.2. Rôles des énergies de linéarisation ( $E_l$ ) :**

Les fonctions  $U_l$  et  $\dot{U}_l$  sont orthogonales à n'importe quel état de cœur strictement limité à la sphère  $MT$ . Mais cette condition n'est satisfaite que dans le cas où il n'y a pas d'états de cœur avec le même  $l$ , et, par conséquent, on prend le risque de confondre les états de semi-cœur avec les états de valence. Ce problème n'est pas traité par la méthode  $APW$ , alors que la non orthogonalité de quelques états de cœur dans la méthode  $LAPW$  exige un choix délicat de  $E_l$ . Dans ce cas, on ne peut pas effectuer le calcul sans modifier  $E_l$ . La solution idéale dans de tels cas est d'utiliser un développement en orbitales locales. Cependant, cette option n'est pas disponible dans tous les programmes, et, dans ce cas, on doit choisir un rayon de la sphère le plus grand possible. Finalement, il faut remarquer que les divers  $E_l$  devraient être définis indépendamment les uns des autres. Les bandes d'énergie ont des orbitales différentes. Pour un calcul précis de la structure électronique,  $E_l$  doit être choisi le plus proche possible de l'énergie de la bande si la bande a le même  $l$ .

### **II-2.2.3. Amélioration de la méthode FP-LAPW :**

L'objectif de la méthode  $LAPW$  est d'obtenir des énergies de bande précises au voisinage des énergies de linéarisation  $E_l$  [40]. Pour de nombreux matériaux, cette condition peut être remplie en choisissant les valeurs d'énergie  $E_l$  au centre des bandes. Cependant, dans les matériaux caractérisés par des états semi-cœur, états intermédiaires entre un état de valence et un état de cœur, le choix d'une seule valeur d'énergie  $E_l$  peut s'avérer insuffisant. C'est le problème fondamental de l'état semi-cœur qui est un état intermédiaire entre l'état de valence et l'état de cœur.

Il existe deux moyens pour traiter cette situation :

- L'usage des fenêtres d'énergie multiple
- L'utilisation d'un développement en orbitales locale.

### **II-2.2.3.1 Les fenêtres d'énergie multiple :**

La technique la plus utilisée pour traiter le problème du semi-cœur est celle qui consiste à diviser le spectre énergétique en fenêtres dont chacune correspond à une énergie  $E_l$  [39].

Dans ce traitement par le moyen de fenêtres, une séparation est faite entre l'état de valence et celui de semi-cœur où un ensemble de  $E_l$  est choisi pour chaque fenêtre pour traiter les états correspondants. Ceci revient à effectuer deux calculs par la méthode *LAPW*, indépendants, mais toujours avec le même potentiel.

La méthode *FP-LAPW* est basée sur le fait que les fonctions  $U_l$  et  $\dot{U}_l$  sont orthogonales à n'importe quel état propre du cœur et, en particulier, à ceux situés à la surface de la sphère. Cependant, les états de semi-cœur satisfont souvent à cette condition, sauf s'il y a la présence de bandes « fantômes » entre l'état de semi-cœur et celui de valence.

### **II-2.2.3.2 La méthode LAPW+LO:**

Dans notre cas le développement de la méthode *LAPW* en orbitales locales consiste à modifier les orbitales de sa base pour éviter l'utilisation de plusieurs fenêtres, en utilisant une troisième catégorie de fonctions de base. L'idée principale est de traiter toutes les bandes avec une seule fenêtre d'énergie. Singh [41] a proposé une combinaison linéaire de deux fonctions radiales correspondant à deux énergies différentes et de la dérivée par rapport à l'énergie de l'une de ces fonctions ce qui donne naissance à la méthode *LAPW+LO* :

$$\Phi_{lm} = [A_{lm}U_l(r, E_l) + B_{lm}\dot{U}_l(r, E_l) + C_{lm}U_l(r, E_l)]Y_{lm}(r) \quad r < S \quad (\text{II.39})$$

Ou, les coefficients  $A_{lm}$ ,  $B_{lm}$  et  $C_{lm}$  sont définis comme étant les coefficients du développement en harmoniques sphériques,  $Y_{lm}$ ,  $U_l(r, E_l)$  et  $\dot{U}_l(r, E_l)$  sont les fonctions radiales et de leurs dérivées qui correspondent aux coefficients respectivement.

### II-2.2.3.3. La méthode APW+lo :

Le problème de la méthode *APW* était la dépendance en énergie de l'ensemble des fonctions de base. Cette dépendance a pu être éliminée dans la méthode *LAPW+LO*, au prix d'un plus grand ensemble de fonctions de base. Récemment, une approche alternative est proposée par Sjösted et al [42] nommée la méthode *APW+lo*. Dans cette méthode, l'ensemble des fonctions de base sera indépendant en énergie et a toujours la même taille que celui de la méthode *APW*. Dans ce sens, *APW+lo* combine les avantages de la méthode *APW* et ceux de la méthode *LAPW+LO*. L'ensemble des fonctions de base d'*APW+lo* contient deux types de fonctions d'ondes. Les premières sont des ondes planes augmentées *APW*, avec un ensemble d'énergies  $E_l$  fixées :

$$\varphi(r) = \begin{cases} \frac{1}{\Omega Y^2} \sum_G C_G e^{i(G+k)r} & r \in I \\ \sum_{lm} A_{lm} U_l(r) Y_{lm}(\theta, \gamma) & r \in S \end{cases} \quad (\text{II.40})$$

Avec  $Y=1$

Le deuxième type de fonctions sont des orbitales locales (*lo*) différentes de celle de la méthode *LAPW+LO*, définies par :

$$\varphi(r) = \begin{cases} 0 & r \in I \\ \sum_{lm} [A_{lm} U_l(r, E_l) + B_{lm} \dot{U}_l(r, E_l)] Y_{lm} & r \in S \end{cases} \quad (\text{II.41})$$

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

bien les atomes ayant une petite taille de sphère avec la base *APW+lo* et le reste avec une base *LAPW* [43].

#### **II-2.2.4. 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 bases 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*.

#### **II-3. Le code WIEN2K :**

Un code plein potentiel *LAPW* a été développé pour les solides cristallins. Une première version sous droits d'auteur a été appelée *WIEN* et a été publiée par P. Blaha, K. Schwarz, P. Sorantin, et S. B. Trickey en 1990[44].

Dans les années suivantes des versions de mises à jour nettement améliorées de l'UNIX de l'original code *WIEN* ont été développées : *93 WIEN*, *WIEN 95* et *WIEN 97*. Ce code a permis de traiter avec succès les systèmes supraconducteurs à haute température, les minéraux, les surfaces des métaux de transition, les oxydes non ferromagnétiques, les molécules ainsi que le gradient du champ électrique. L'usage des différents programmes est illustré dans la figure (II.4).

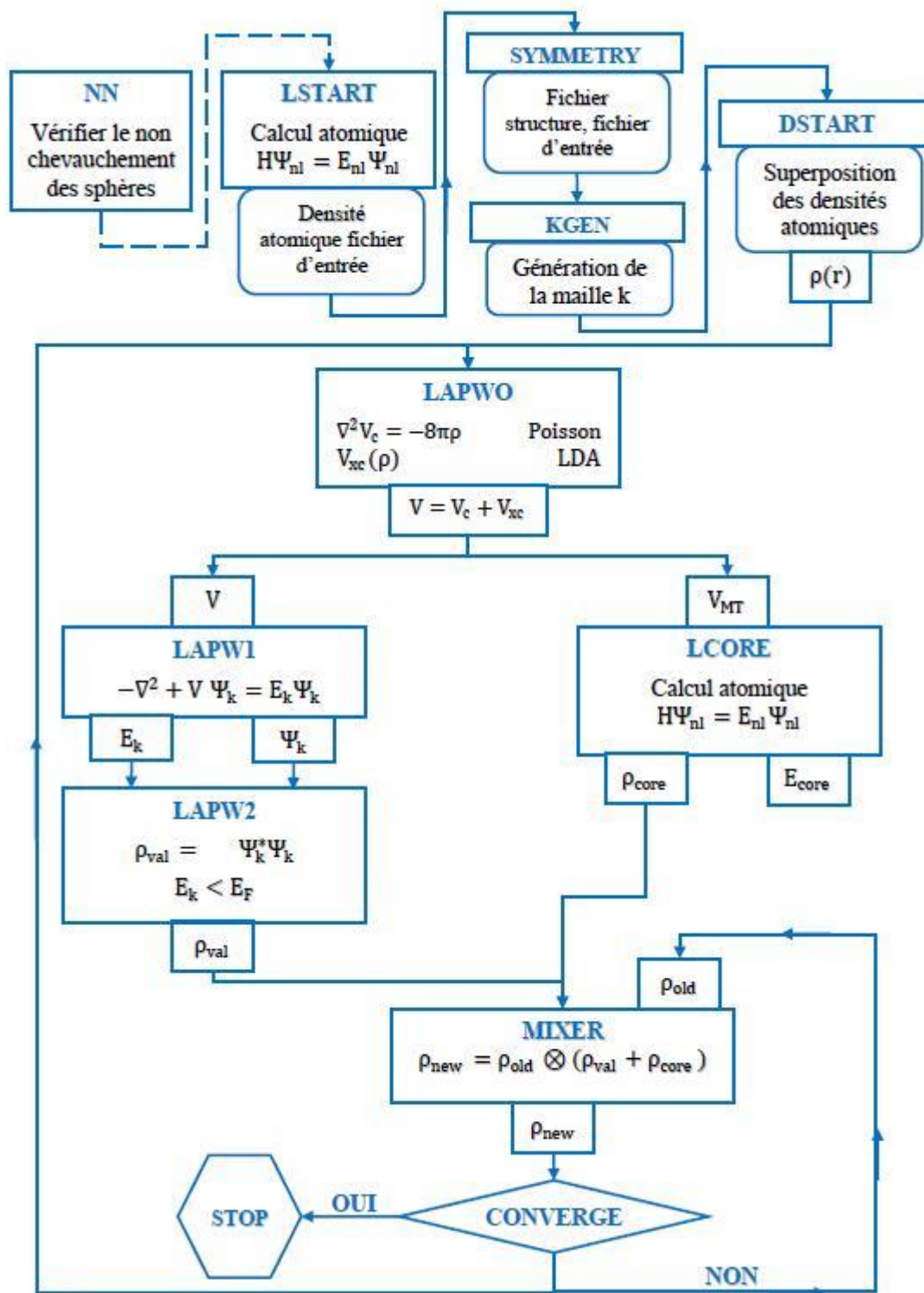


Figure II.4 : Structure du programme WIEN2k



***Bibliographie du chapitre II :***

Références :

- [1] P. Hohenberg, W. Kohn: Phys. Rev. B 136. 864 (1969).
- [2] P. Hohenberg et W. Kohn, Phys. Rev. 136 (1964) B864.
- [3] W. Kohn et L. J. Sham, Phys. Rev. 140 (1965) A1133.
- [4] J.C. Slater. Quantum Theory of Molecules and Solids, V2, Ch.8(1965).
- [5] C. Herring, Phys. Rev. 57, 1169 (1940).
- [6] J.C. Slater, Phys. Rev. 51, 846 (1937).
- [7] M. Born and R. Oppenheimer, Annalen der Physik 389, 457 (1927).
- [8] M. C. Payne, M. P. Teter, D. C. Allan, T. A. Arias and J. D. Joannopoulos, Rev. Mod. Phys, 64, 4 (1992).
- [9] J.P. Perdew Y.Wang, in Electronic Structure of Solid 91 ed. P.Ziesche, H.Escheringe, Academia Verlag, Berlin, p11,(1991).
- [10] A.D. Bercke, J. Chem. Phys. 98, 5648, (1993).
- [11] R.G. Parr, W. Yang, Density Functional Theory of Atoms and Molecules, Oxford university press New-York, (1989).
- [12] Subramanyam. T. K, Srinivasulu Naidu. B, Uthanna. Cryst. Res. Technol, S. 35, (2000), 1193.
- [13] W.Kohn, L.J. Sham, Phys. Rev, 137, N°6, (1965).
- [14] D. J. Singh. Plane Waves, Pseudopotentials and the LAPW method, Kluwer Academic Publishers, Boston, (1994).
- [15] W.Kohn and L. J.Sham, Phys. Rev, 140: A1133-A1138, (1965).
- [16] D. R. Hartree, Proc. Cambridge. Philos. Soc. 24,328 (1928).
- [17] P. Bendt and A. Zunger, Phys. Rev. B26, 3114 (1982).

- [18] G. B. Bachelet, D. R. Hamann and M. Schluter, Phys. Rev. B 26, 4199 (1982).
- [19] W.E.Pickett, "pseudo-potential methods in condensed matter applications", NorthHolland-Amsterdam (1989).
- [20] D.M. Ceperley and B. J. Alder. Phys. Rev. Lett. 45:566-569, (1980).
- [21] R.G. Parr, W. Yang, Density Functional Theory of Atoms and Molecules, Oxford university press New-York, (1989).
- [22] L. Hedin and B.I. Lundqvist, J. Phys. C: Solid State Phys, 4:2064-2083,(1971).
- [23] A. M. Rappe, K. M. Rabe, E. Kaxiras and J. D. Joannopoulos, Phys. Rev. B41, 1227 (1990).
- [24] J.A.White and D.M.Bird. Implementation of gradient-corrected exchange-correlations potentials in Car-Parrinello total-energy calculations. Pys .Rev. B. 50(70):4957, Aug (1994).
- [25] J.C. Slater, Phys. Rev. 51, 846 (1937).
- [26] J.C. Slater,Advences in Quantum Chemistry 1,35 (1964).
- [27] J.C. Slater, Quantum theory of molecules and Solids-volume 2-Symmetry and energy ands in crystals, McGraw-Hill (1965).
- [28] F.El Haj Hassan, Université de METZ, Thèse (2000).
- [29] D.D. Koelling and G.O.Arbman, J. Phys. F5, 2041 (1971).
- [30] E. Fermi, Z. Phys. 48, 73 (1928).
- [31] P. Hohenbenrg, W. Kohn, Phys. Rev. 136, B 864 (1964).
- [32] W. Kohn, L. Sham, Phys. Rev. 140, A1133 [1965].
- [33] U. Von Barth, L. Hedin, J. Phys. C5, 1629 (1972).
- [34] K. Schwarz and P. Blaha: Lecture Notes in Chemistry 67,139 (1996).

- [35] E. P. Wigner, Trans. Faraday Soc, 34.678 (1938).
- [36] O.K. Anderson, Phys. Rev. B 12, 3060 (1975).
- [37] D. Singh, L. NORDSTRÖM Planewaves, pseudopotentials and the LAPW-method, Springer (2006), ISBN 0-387-29684-0. 2eme Edition.
- [38] D. J. Singh, Phys. Rev. B 43, 6388 (1991).
- [39] E. Sjösted, L. Nordstrom and D. J. Singh, Solid State Commun. 114, 15 (2000).
- [40] G. H. K. Madsen, P. Blaha, K. Schwarz, E. Sjösted and L. Nordström, Phys. Rev. B. 64,195134 (2001).
- [41] D. J. Singh, Phys. Rev. B 43, 6388 (1991).
- [42] E. Sjösted, L. Nordstrom and D. J. Singh, Solid State Commun. 114, 15 (2000).
- [43] . G. H. K. Madsen, P. Blaha, K. Schwarz, E. Sjösted and L. Nordström, Phys. Rev. B. 64,195134 (2001).
- [44] P. Blaha, K. Schwars, P. Sorantin, and S.B. Tricky, in Comput. Phys. Commun. 59 (1990) 399.

# *CHAPITRE III*

## *Résultats et interprétations*

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

Nous avons calculé les paramètres structuraux, les structures électroniques et les propriétés demi-métalliques ferromagnétiques du matériau de type pérovskite  $ABO_3$  tel que le  $SrCrO_3$  dans la structure cubique. Les propriétés précitées ont été investiguées en utilisant les calculs du premier principe de 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 introduites dans le package de WIEN2k [3]. Dans la méthode FP-LAPW, la maille unitaire est divisée en deux types de zones telles que les sphères de Muffin-tin sans recouvrement centrées sur les différents sites atomiques et la zone interstitielle entre les atomes [6]. Dans la région des sphères de Muffin-tin, le potentiel est décrit par sa moyenne sphérique, tandis que dans la zone interstitielle, le potentiel est supposé constant et remplacé par sa valeur moyenne. Dans les sphères de Muffin-tin, la fonction d'onde est supposée comme une fonction atomique, tandis qu'elle est décrite par des ondes planes dans la région interstitielle [7]. Ce qui indique que dans le calcul tous les électrons de cœur et de valence ont été pris en considération. Les paramètres structuraux ont été calculés par l'approximation du gradient de PerdewBurke-Ernzerhof révisée (GGA-PBEsol) due à sa performance pour déterminer les propriétés d'équilibre des solides [8]. Les propriétés magnétique, électroniques et les gaps du composé  $CaCrO_3$  ont été calculées avec le potentiel d'échange de Becke-Johnson modifié par Tran-Blaha combiné au potentiel de corrélation de la densité locale (TB-mBJ) [9, 10].

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  $R_{MT} k_{\max} = 8$ , où RMT est le rayon moyen des sphères de Muffin-tin) [11]. Les états électroniques tels que  $4p^6 5s^2$  de strontium ( $^{38}Sr$ ),  $4s^1 3d^5$  de chrome ( $^{24}Cr$ ) et  $2s^2 2p^4$  d'oxygène (80) ont été traités comme des

états de valence à cause de leurs énergies relativement élevées. Les moyens des rayons de Muffin-tin des atomes Sr, Cr et O ont été sélectionnés de manière que les sphères Muffin-tin ne se chevauchent pas. Nous avons réalisé l'intégration 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 est assurée par la convergence de chaque calcul self-consistant par la répétition du procédé d'itération jusqu'à ce que l'énergie totale converge vers une valeur inférieure à 1 mRyd. Nous avons déterminé les constantes du réseau d'équilibre du composé  $\text{SrCrO}_3$  par ajustement de l'énergie totale en fonction du volume en utilisant l'équation de Murnaghan [14] suivante.

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

Nous avons calculé le paramètre du réseau ( $a$ ) à partir du minimum du graphe de la variation de l'énergie totale en fonction du volume. D'autre part, les modules de compressibilité ( $B$ ) sont déterminés par l'expression suivante :

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

La première dérivée du module de compressibilité ( $B'$ ) est déterminée par la relation :

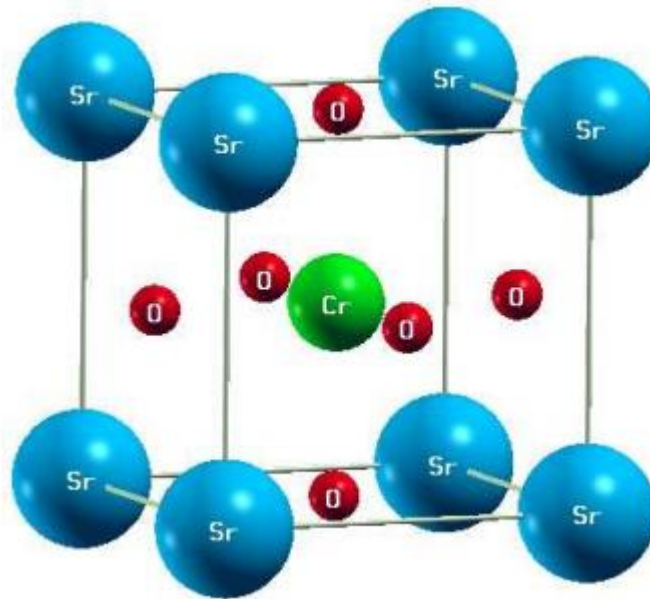
$$E(V) = E_0 + \frac{B}{B'(B'-1)} \left[ V \left( \frac{V_0}{V} \right) - V_0 \right] + \frac{B}{B'} (V - V_0) \quad (\text{III.3})$$

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

### **III-2.1. Structure cristalline :**

Les propriétés du composé pérovskite  $\text{CaCrO}_3$  a été investiguées dans la structure cubique possédant le groupe d'espace  $Pm\bar{3}m$  No. 221. Cette structure est montrée par la Figure III.1, où l'atome de strontium (Sr) est situé à la position  $(0, 0, 0)$  et l'atome de chrome (Cr) est localisé au site  $(0.5, 0.5,$

0.5) du centre du cube. L'atome Cr est entouré par les atomes d'oxygène situés aux six faces du cube.



**Figure III.1 :** Structure prototype du matériau pérovskite SrCrO<sub>3</sub>.

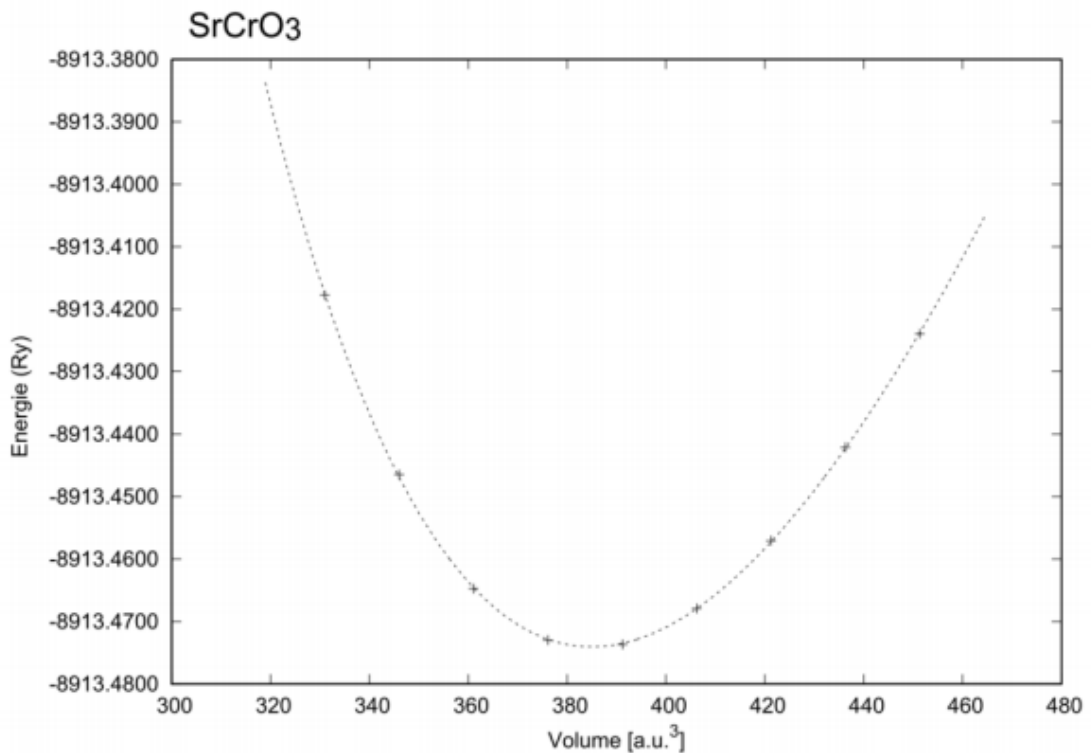
### III-2.2. Paramètres structuraux :

L'optimisation de l'énergie totale en fonction du volume est représentée par la Figure III.2. Nous avons déterminé les paramètres structuraux tels que les constantes des réseaux ( $a$ ), les modules de compressibilité ( $B$ ) et ses premières dérivées ( $B'$ ) du matériau SrCrO<sub>3</sub> par l'ajustement de ce graphe avec l'équation de Murnaghan [14].

Le Tableau III.1 représente les calculs des paramètres structuraux avec d'autres valeurs théoriques [15] et expérimental [16] à des fins de comparaison. Les paramètres  $a$  et  $B$  de SrCrO<sub>3</sub> concordent avec les résultats théoriques [15] calculés par l'approximation GGA-PBEsol.

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

Composé	$a$ (Å)	$B$ (GPa)	$B'$	Méthode
$\text{SrCrO}_3$	3.8496	180.84	3.92	GGA-PBEsol
Autres calculs				
$\text{SrCrO}_3$	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  $\text{SrCrO}_3$ .

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

Le potentiel d'échange de Becke-Johnson modifié par Tran-Blaha combiné au potentiel de corrélation de la densité locale (TB-mBJ) [9, 10] est utilisé pour déterminer les propriétés électroniques telles que les structures de bandes et densité d'états électroniques et les gaps du matériau  $\text{SrCrO}_3$ .

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



Les structures de bandes du matériau  $\text{SrCrO}_3$  calculées par TB-mBJ sont données la Figure III.3. Nous constatons que les spins majoritaires car le niveau de Fermi  $E_F$  est dominé par des bandes aux points de hautes symétries R, X et M pour, tandis que les spins minoritaires sont semiconducteur, qui signifie le composé  $\text{SrCrO}_3$  a un caractère demi-métallique.

Les spins minoritaires du composé  $\text{SrCrO}_3$  ont un gap demi-métallique ferromagnétique de type direct entre le maximum de la bande de valence et le minimum de la bande de conduction localisés entre les points de hautes symétries M et  $\Gamma$ , respectivement. En outre, ces spins minoritaires sont caractérisés par gap demi-métallique déterminé 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]. Le composé  $\text{SrCrO}_3$  a un gap demi-métallique de 0.84 eV situé entre le maximum de la bande de valence et le niveau de Fermi au point de haute symétrie M.

Le Tableau III.2 présente les résultats du le gap demi-métallique ferromagnétique ( $G_{DMF}$ ) et le gap demi-métallique ( $G_{DM}$ ) du matériau avec d'autre calculs théoriques [15]. Nos gaps trouvés par l'approximation TB-mBJ concordent avec les résultats théoriques [15] par le même potentiel.

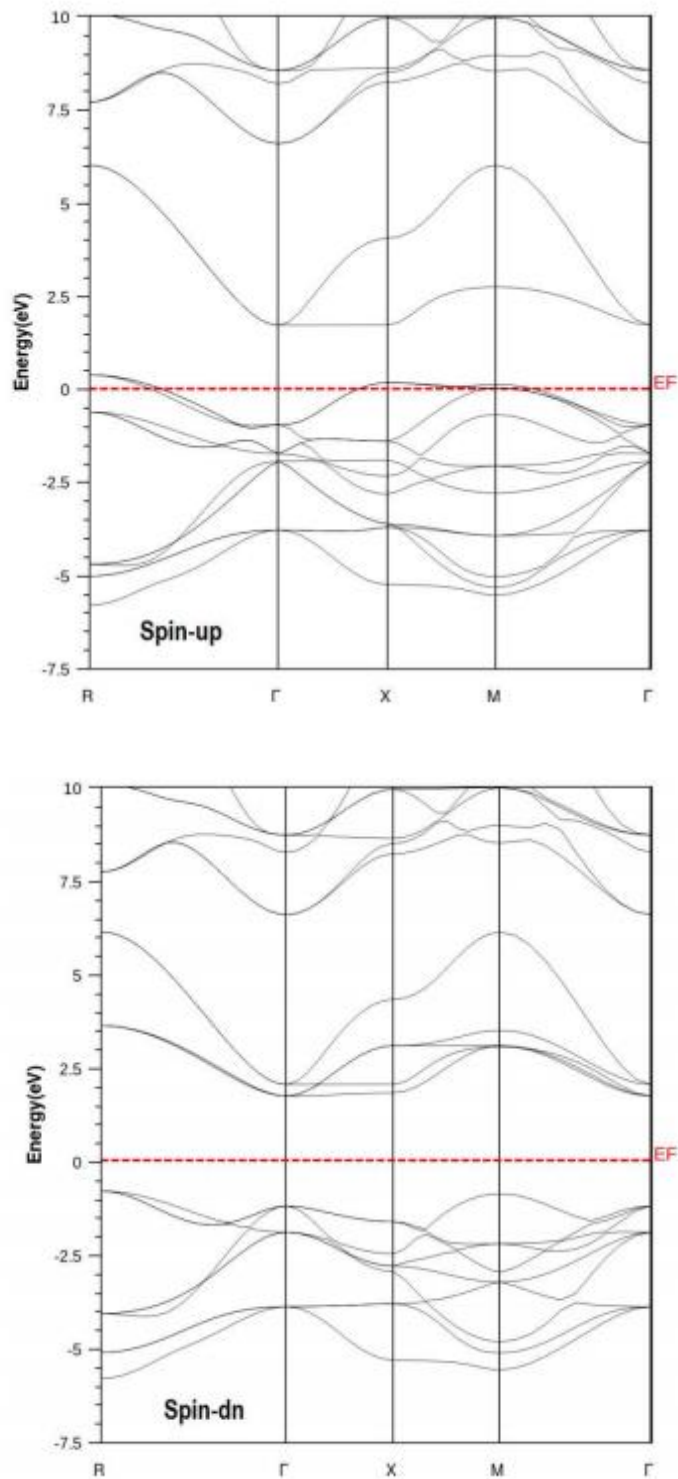
Le composé  $\text{CaCrO}_3$  a une nature métallique pour les spins majoritaires et un comportement semiconducteur avec un gap demi-métallique ferromagnétique et un gap demi-métallique de 2.54 et 0.84 eV, respectivement. Par conséquent, le composé  $\text{SrCrO}_3$  est un demi-métallique ferromagnétique avec une polarisation en spin de 100 % et il un candidat promoteur pour les applications des dispositifs spintroniques.

**Tableau III.2 :**

Les calculs des gaps demi-métallique ferromagnétique ( $G_{DMF}$ ) et demi-métallique ( $G_{DM}$ ) des spins minoritaires du matériau SrCrO<sub>3</sub>.

Composé	$G_{DMF}$ (eV)	$G_{DM}$ (eV)
SrCrO <sub>3</sub>	2.54	0.84
Autre calcul		
SrCrO <sub>3</sub>	2.4 [15]	0.80 [15]

---



**Figure III.3** : Les structures de bandes des spins majoritaires (*up*) et des spins minoritaires (*dn*) du matériau SrCrO<sub>3</sub>.

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

Les graphes des Figures III.4 et III.5 montrent respectivement les densités d'états électroniques totales et partielles du composé SrCrO<sub>3</sub>. Figure III.4 révèle que la DOS est polarisée en spin de 100 % car les spins minoritaires ont un gap et les spins majoritaires ont une nature métallique, qui signifie le matériau SrCrO<sub>3</sub> est demi-métallique ferromagnétique.

La Figure III.5 des DOS partielles montre que le caractère métallique provient de la large hybridation p-d entre les états p de l'oxygène et les états 3d de chrome (Cr). D'autre part, des orbitales 3d de Cr sont dégénérées en double niveaux distincts ; un doublet des états de haute énergie  $e_g$  ( $d_{x^2}$  and  $d_{x^2-y^2}$ ) et un triplet des états de basse énergie  $t_{2g}$  ( $d_{xy}$ ,  $d_{xz}$  et  $d_{yz}$ ) [19]. L'éclatement des niveaux 3d de Cr résulte de l'effet du champ cristallin octaédrique généré par les ions de l'oxygène (O). La nature octaédrique champ cristallin est confirmée par la contribution des niveaux qui sont placés au-dessus des états  $t_{2g}$ .

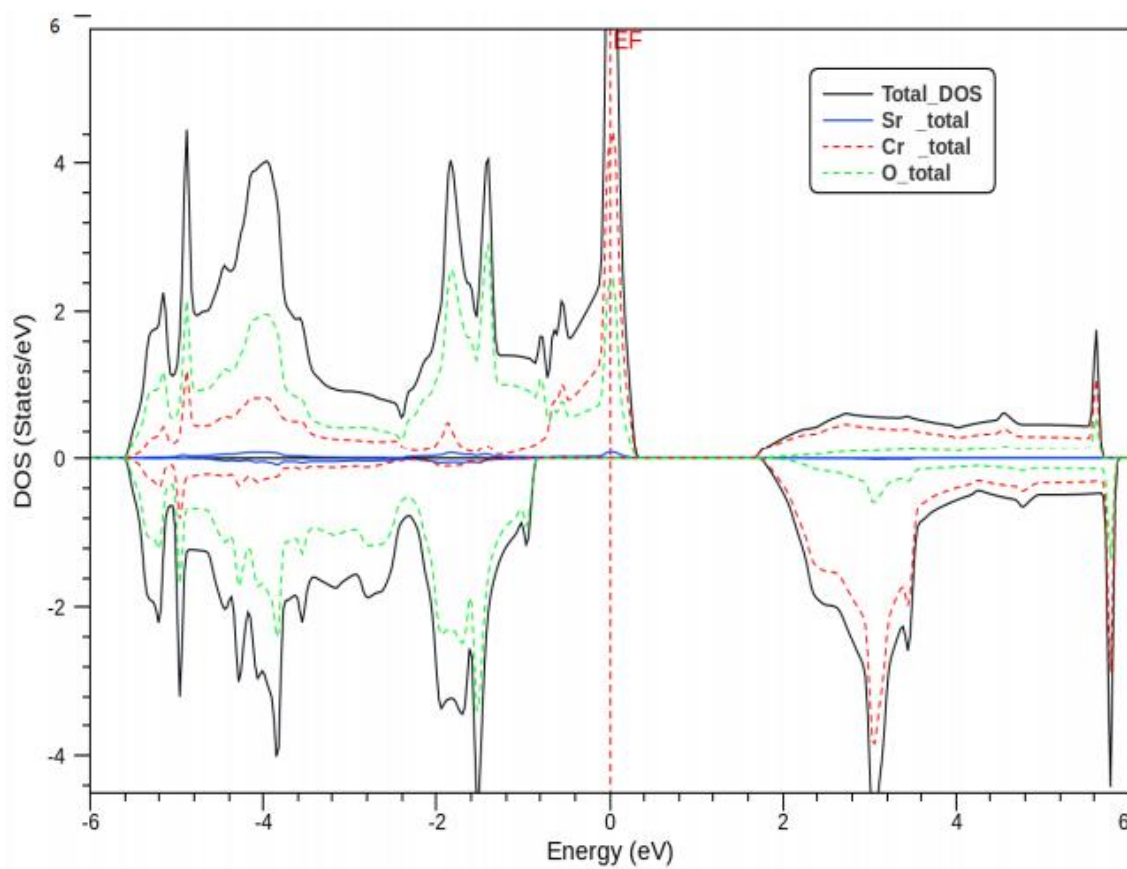
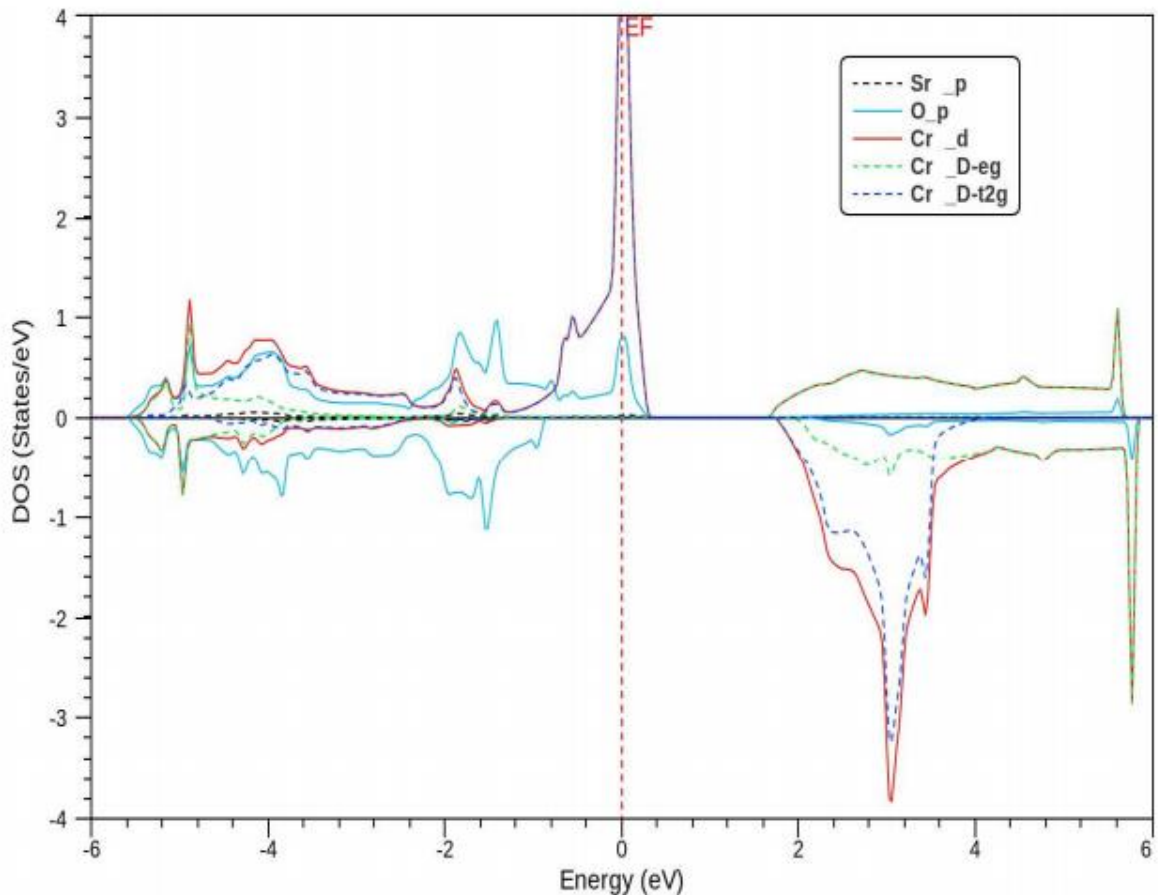


Figure III.4 : Les DOS totales des spins majoritaires (*up*) et des minoritaires (*dn*) du composé SrCrO<sub>3</sub>.



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

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

L'origine du magnétisme dans le composé  $\text{SrCrO}_3$  provient des niveaux 3d de Cr partiellement occupés. Le Tableau III.3 montre les calculs résultats du moment magnétique total et des moments locaux des atomes Sr, Cr et O et dans des sites interstitiels du composé  $\text{SrCrO}_3$ . La Figure III.5 montre que les niveaux 3d- $e_g$  sont complètement vides, par contre les niveaux 3d- $t_{2g}$  sont partiellement occupés par deux électrons produisant un moment magnétique de  $2 \mu_B$ , où  $\mu_B$  est le magnéton de Bohr. Ce moment magnétique est nombre entier qui affirme le caractère demi-métallique du matériau étudié. Le

moment magnétique fourni par l'ion de chrome Cr est réduit moins de  $2 \mu_B$  et faibles moments magnétiques sont induits aux sites atomiques de Sr et O, cela résulte de l'effet de l'interaction d'échange p-d entre les niveaux p de O et 3d de Cr. Les valeurs positives des moments magnétiques de Cr et Sr montrent que l'interaction est ferromagnétique entre ces, tandis que le moment magnétique négatif de O révèle une interaction antiferromagnétique entre les moments de O et Cr.

**Tableau III.3 :**

Le moment magnétique total et les moments partiels et dans les sites interstitiels du matériau SrCrO<sub>3</sub>.

Composé	Total ( $\mu_B$ )	Cr ( $\mu_B$ )	Sr ( $\mu_B$ )	O ( $\mu_B$ )	Interstitiel ( $\mu_B$ )
SrCrO <sub>3</sub>	2.0000	1.8674	0.0019	- 0.1036	0.2343

***Bibliographie du chapitre III:***

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 Academic 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)
- [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 :**

Dans ce travail, nous avons calculé les paramètres structuraux, les structures électroniques polarisées en spins, les propriétés demi-métalliques ferromagnétiques du composé pérovskite de type  $ABO_3$  tel que le  $SrCrO_3$  dans la structure cubique. Les propriétés précitées ont été investiguées à l'aide des méthodes du premier principe de la DFT et la méthode FP-LAPW en utilisant le package WIEN2k.

Les paramètres structuraux du matériau  $SrCrO_3$  sont en bon accord avec les résultats expérimentaux et d'autres calculs théoriques récents. Les structures électroniques montrent que le composé  $SrCrO_3$  montre un caractère demimétallique ferromagnétique, où la nature métallique des spins majoritaires résulte de large hybridation p-d entre les états p de (O) et 3d de Cr. Les structures de bandes révèlent que le  $SrCrO_3$  est polarisé en spins de 100 % et possède un demi-métallique ferromagnétique, qui est en bon accord avec d'autre calcul théorique. Par conséquent, il peut être considéré comme un matériau promoteur pour les applications spintroniques.

## Résumé

Nous avons utilisé le package WIEN2k basé sur les calculs du premier principe de la DFT et la méthode FP-LAPW pour investiguer les propriétés structurales, électroniques, demi-métalliques ferromagnétiques du composé pérovskite  $\text{SrCrO}_3$  dans la structure cubique.

Les résultats propriétés structurales, électroniques et magnétiques sont en bon accord avec d'autres calculs théoriques. Le  $\text{SrCrO}_3$  montre un gap demi-métallique ferromagnétique avec une polarisation en spin de 100 %. Le nombre entier du moment magnétique total confirme la nature demi-métallique du composé pérovskite  $\text{SrCrO}_3$ . Par conséquent, il peut être considéré comme un matériau promoteur pour les applications spintroniques.

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

## ملخص

Nous avons utilisé le package WIEN2k basé sur les calculs du premier principe de la DFT et la méthode FP-LAPW pour investiguer les propriétés structurales, électroniques, demi-métalliques ferromagnétiques du composé pérovskite  $\text{SrCrO}_3$  dans la structure cubique.

قمنا باستخدام برنامج WIEN2k بناءً على حسابات المبدأ الأول لـ DFT و طريقة FP-LAPW للتحقيق في الخصائص الهيكلية، الإلكترونية و النصف-المعدنية المغناطيسية لمركب بيروفسكايت  $\text{SrCrO}_3$  في الهيكل المكعب.

تتوافق نتائج الخصائص التركيبية، الإلكترونية و المغناطيسية بشكل جيد مع الحسابات النظرية الأخرى. يُظهر  $\text{SrCrO}_3$  فجوة شبه معدنية مغناطيسية مع استقطاب سبيني بنسبة 100%. يؤكد العدد الكامل للعزم المغناطيسي الكلي الطبيعة الشبه المعدنية لمركب البيروفسكايت  $\text{SrCrO}_3$ . لذلك، يمكن اعتباره مركباً محتملاً للتطبيقات السبين الإلكترونية.

**كلمات مفتاحية :** بيروفسكايت، النصف-المعدنية، الفيرومغناطيسية، سبين إلكترونيك.