

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 Computationnelle

Par

**Mlle KEDDAR AMINA**

Sur le thème

**Investigation des propriétés magnéto-électroniques  
du composé fluoro-pérovskite à base de fer via  
les concepts du premier principe.**

Soutenu le **09 Juin 2022** 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. MEBREK	Moued	M.C.A	Centre universitaire Nour Bachir El Bayadh	Examineur

Année Universitaire 2021-2022

# *Dédicaces*

*A Mes Pères 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 de Saïda – Dr. Moulay Tahar (ALGERIE).*

*Je tiens à exprimer ma profonde reconnaissance à Monsieur DOUMI Bendouma rapporteur de ce mémoire, professeur à l'université Dr. Tahar Moulay de Saïda, et à Monsieur MOKADDEM Allel co-rapporteur, professeur 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 MEBREK Moued maître de conférences au centre universitaire Nour Bachir d'El Bayadh, 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>Matériaux Pérovskites .....</b>	<b>06</b>
I.1. Structure idéale des pérovskites $ABO_3$ .....	07
I.2. Pérovskites simple .....	08
I.3. Pérovskite double .....	08
I-4. L'électronique de spin.....	10
I.5. Les matériaux demi-métalliques .....	11
I.6. Applications technologique des matériaux pérovskites .....	12
Bibliographie.....	14
<b>CHAPITRE II</b>	
<b>Théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT).....</b>	<b>16</b>
II.1. Présentation de la théorie de la fonctionnelle de la densité .....	17
II-1.1. Introduction .....	17
II-1.2. Résolution de l'équation de Schrödinger .....	17
II-1.3. L'approximation de Born Oppenheimer.....	18
II-1.4. Théorèmes de Hohenberg et Kohn et de Sham .....	19
II- 1.5. Théorème de Kohn et Sham .....	22
II-1.5. Les équations de Kohn et Sham .....	20
II-1.6. Résolution des équations de Kohn et Sham .....	21
II-1.7. La fonctionnelle d'échange et corrélation .....	22
II-1.7.1. Approximation de la densité locale (LDA) .....	23
II.1.7.2. Approximation du Gradient Généralisé (GGA) .....	23
II-2. Les méthodes des ondes planes .....	24

---

II-2.1. La méthode des ondes planes augmentées (APW) .....	24
II-2.2. La méthode des ondes planes augmentées linéarisées (FP-LAPW) .....	27
II.2.2.1. Principe de la méthode des ondes planes augmentées linéarisées (LAPW) .....	27
II-2.2.2. Les rôles des énergies de linéarisation ( $E_i$ ) .....	28
II-2.2.3. Amélioration de la méthode FP-LAPW.....	29
II-2.2.4. Avantages de la méthode LAPW.....	29
Bibliographie.....	30
<b>CHAPITRE III</b> <b>( Résultats et interprétations )</b> .....	<b>32</b>
III-1. Méthodes et détails de calculs .....	33
III-2. Propriétés structurales du composé $KFeF_3$ .....	34
III-2.1. Structures cristalline .....	34
III-2.2. Paramètres structuraux .....	35
III-3. Propriétés électroniques du composé $KFeF_3$ .....	37
III-3.1. Structures de bandes .....	37
III-3.2. Densités d'états électroniques (DOS) .....	38
III-4. Propriétés magnétiques du composé $KFeF_3$ .....	40
Bibliographie .....	42
<b>Conclusion</b> .....	<b>43</b>

---

## Liste des Abréviations

<b>DFT</b>	Théorie de la fonctionnelle de la densité.
<b><math>E_F</math></b>	Le niveau de Fermi.
<b>DM</b>	Demi-métallique.
<b>DMF</b>	Demi-métallique ferromagnétique.
<b>GGA-BPE</b>	l'approximation du gradient généralisé de Perdew-Burke-Ernzerhof.
<b><math>F_{HK}[\rho]</math></b>	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>DOS</b>	Densité d'états électroniques.

---

## Liste des Figures

<b>Figure I-1</b>	Maille unitaire pérovskite cubique .....	07
<b>Figure I-2</b>	(a) Structure cristalline pérovskite $ABX_3$ cubique avec le cation A est entouré d'octaèdres $BX_6$ partageant les coins. (b) Structure cristalline pérovskite double pérovskite $A_2BB'X_6$ rock-salt, dans laquelle un réseau alterné d'octaèdres $BX_6$ ou $B'X_6$ prend la position environnante du cation A. (c) La cartographie d'éléments pérovskites ou non pérovskites caractérisés expérimentalement qui occupent les sites A, B et /ou X dans les 576 composés. ....	09
<b>Figure II.1</b>	Schéma générale de la procédure d'auto-cohérence du calcul de la densité de l'état fondamental du système .....	22
<b>Figure II.2</b>	Potentiel « Muffin-tin » .....	27
<b>Figure III.1</b>	Structure prototype du matériau pérovskite $KFeF_3$ .....	35
<b>Figure III.2</b>	Variation de l'énergie totale en fonction du volume du composé $KFeF_3$ .....	36
<b>Figure III.3</b>	Les structures de bandes des spins majoritaires ( $up$ ) et des spins minoritaires ( $dn$ ) du matériau $KFeF_3$ avec l'approximation GGA-PBE .....	38
<b>Figure III.4</b>	Les DOS totales des spins majoritaires ( $up$ ) et des spins minoritaires ( $dn$ ) du composé $KFeF_3$ .....	39
<b>Figure III.5</b>	Les DOS partielles des spins majoritaires ( $up$ ) et des spins minoritaires ( $dn$ ) du composé $KFeF_3$ .....	40

---

## Liste des Tableaux

<b>Tableau III -1</b>	Calculs des paramètres structuraux tels que la constante de réseau ( $a$ ), le module de compressibilité ( $B$ ) et sa première dérivée ( $B'$ ) du matériau $\text{KFeF}_3$ .....	36
<b>Tableau III -2</b>	Les résultats du gap demi-métallique ferromagnétique ( $G_{\text{DMF}}$ ) et le gap demi-métallique ( $G_{\text{DM}}$ ) des spins minoritaires du composé $\text{KFeF}_3$ .....	38
<b>Tableau III -3</b>	Le moment magnétique total et les moments partiels et dans les sites interstitiels du matériau $\text{KFeF}_3$ .....	41

---

# *Introduction générale*

## **Introduction générale :**

Pour répondre aux exigences des besoins technologiques avancés, les scientifiques recherchent des matériaux de bon marché et efficaces, dans lesquels des composés demi-métalliques constituent un intérêt considérable [1]. Les études approfondies sur les demi-métalliques dans les matériaux pérovskites sont liées à la probable des applications technologiques dans les dispositifs spintroniques tels que les vannes de spin, les systèmes de stockage d'informations magnétiques et les sources d'électrons polarisés en spin [1-7].

Les pérovskites possèdent une structure cubique de forme générale  $ABX_3$ , où A représente le métal alcalin, B représente le métal de transition ou un lanthanide ou un métal alcalin, et X représente soit un élément du groupe halogène soit l'oxygène (O, F, Br, I, Cl) [8]. Les fluorures de pérovskites complexes ont la formule générale  $ABF_3$  où A et B sont des cations tandis que F est un anion fluor monovalent. Parmi eux, les structures pérovskites  $KXF_3$  (X = V, Fe, Co, Ni) font l'objet de nombreuses propriétés uniques telles que la demi-métallicité, la magnéto-résistivité colossale, la supraconductivité à haute température, la séparation de phases, la ferroélectricité, la piézoélectricité, la semiconductivité, l'activité catalytique, la thermoélectricité, le phénomène de transition métal-isolant et la photoluminescence [1, 9-19].

Généralement, les composés fluorures de pérovskites  $KXF_3$  cristallisent dans la structure pérovskite cubique avec le groupe d'espace  $Pm-3m$  N° 221 selon l'étude expérimentalement de Lee et al., [20] et Manivannan et al., [21]. Dans une autre étude, Ito et Morimoto [22] ont observé une transition de phase magnétique du composé  $KFeF_3$  entre les températures 4,2 K et 300 K, où ils ont proposé un arrangement de spin en dessous de la température de Curie (TC). Shafer et al., [23] ont trouvé de nouvelles compositions ferrimagnétiques dans le système  $RbMgF_3$ - $RbCoF_3$  où  $Co^{2+}$  est le seul ion

magnétique. Théoriquement, Punkkinen [24] a étudié les états d corrélés dans les pérovskites  $KFeF_3$  et  $KCoF_3$ . D'autre part, N. Erum et M.A. Iqbal [1] ont utilisé les calculs ab-initio pour prédire les propriétés structurales, élastiques, mécaniques, magnéto-électroniques et optiques des fluoro-pérovskites  $KXF_3$  ( $X = V, Fe, Co, Ni$ ). Ils ont conclu d'après leur étude comparative de ces composés, que les divers effets magnéto-opto-électroniques doivent être pris en considération dans la fabrication de dispositifs spintroniques à base des fluoro-pérovskites  $KXF_3$  ( $X = V, Fe, Co, Ni$ ). D'après les études précédentes, on peut s'attendre à ce que les composés  $KXF_3$  aient des propriétés électroniques et magnétiques attrayantes [1].

Le présent mémoire de master est consacré à étude des propriétés structurales, électroniques, magnétiques du matériau fluoro-pérovskite à base de fer  $KFeF_3$  dans la phase cubique. Les propriétés précitées ont été calculées en utilisant la théorie de la fonctionnelle de la densité (Density Functional Theory) (DFT) [25] et la méthode des ondes planes augmentées linéarisées « Full-Potential Linearized Augmented Plane Wave » (FP-LAPW) [26] implémentés dans le code WIEN2k [27]. Ce travail a été présenté en trois chapitres. Le premier chapitre exprime les matériaux pérovskites de forme  $ABX_3$ , leur structure leurs caractéristiques et applications. Dans le deuxième chapitre, nous avons présenté les méthodes d'approximation ab initio et les méthodes de premier principe telles que la DFT et la FP-LAPW. Dans le dernier chapitre, nous avons discuté et interprétés nos résultats trouvés par rapport à d'autres travaux théoriques et expérimentaux. Notre étude a été terminée par une conclusion générale sur l'application technologique du composé fluoro-pérovskite  $KFeF_3$ .

**Références:**

- [1] N. Erum, M. A. Iqbal, *Solid State Commun.* 264 (2017) 39-48.
- [2] Nazia Erum, Muhammad Azhar Iqbal, *Chin. Phys. B* 26 (4) (2017) 047102.
- [3] Nazia Erum, Muhammad Azhar Iqbal, *Mater. Res. Express* 4 (2017) 025904.
- [4] Nazia Erum, Muhammad Azhar Iqbal, *Commun. Theor. Phys.* 66 (2016) 571–578.
- [5] Zahid Ali, Abdul Sattar, S. Jalali Asadabadi, Iftikhar Ahmad, *J. Phys. Chem. Solids* 86 (2015) 114–121.
- [6] G. Lupina, O. Seifarth, G. Kozłowski, P. Dudek, J. Dąbrowski, G. Lippert, H.J. Müssig, *Microelectron. Eng.* 86 (184) (2009) 2–4.
- [7] Purnendu Parhi, Jon Kramer, V. Manivannan, *J. Mater. Sci.* 43 (2008) 5540–5545.
- [8] A.H. Reshak, S. Khan, A. Laref, G. Murtaza, J. Bila, *Optical Materials* 109 (2020) 110325.
- [9] F. Zhang, Y. Mao, T.J. Park, S.S. Wong, *Adv. Funct. Mater.* 18 (1) (2008) 103–112.
- [10] A.V. Gektin, I.M. Krasovitskaya, N.V. Shiran, *J. Lumin.* 72 (1997) 664–666.
- [11] M. Eibschütz, H.J. Guggenheim, *Solid State Commun.* 6 (10) (1968) 737–739.
- [12] P. Berastegui, S. Hull, S.G. Eriksson, *J. Phys. Condens. Matter* 13 (22) (2001) 5077.
- [13] R.R. Daniels, G. Margaritondo, R.A. Heaton, C.C. Lin, *Phys. Rev. B* 27 (6) (1983) 3878.
- [14] J. Julliard, J. Nouet, *Rev. Phys. Appl.* 10 (5) (1975) 325–329.
- [15] R. Hua, B. Lei, D. Xie, C. Shi, *J. Solid State Chem.* 175 (2) (2003) 284–288.
- [16] G. Horsch, H.J. Paus, *Optic Commun.* 60 (1–2) (1986) 69–73.

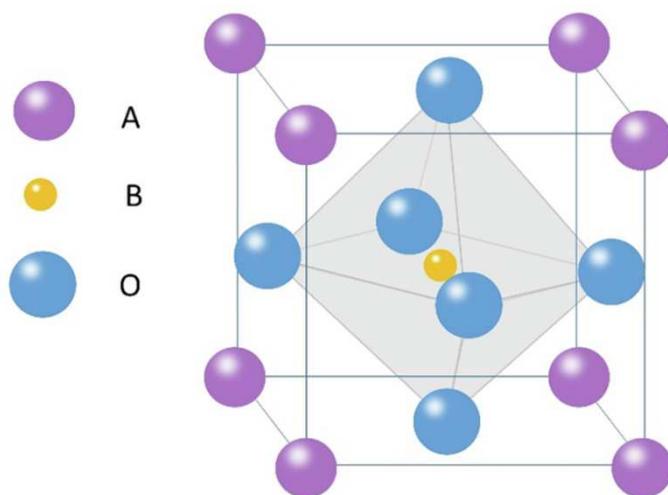
- [17] T. Nishimatsu, N. Terakubo, H. Mizuseki, Y. Kawazoe, D.A. Pawlak, K. Shimamura, T. Fukuda, *Jpn. J. Appl. Phys.* 41 (4A) (2002) L365.
- [18] C. Dotzler, G.V.M. Williams, A. Edgar, *Curr. Appl. Phys.* 8 (3–4) (2008) 447–450.
- [19] A.A. Mubarak, A.A. Mousa, *Comput. Mater. Sci.* 59 (2012) 6–13.
- [20] J. Lee, H. Shin, H. Chung, Q. Zhang, F. Saito, *Mater. Trans.* 44 (2003) 1457.
- [21] V. MANIVANNAN, P. PARHI, J.O.N.A.T.H.A.N.W. KRAMER, *Bull. Mater. Sci.* 31 (7) (2008) 987–993.
- [22] A. Ito, S. Morimoto, *J. Phys. Soc. Jpn.* 39 (4) (1975).
- [23] M.W. SHAFER, T.R. McGUIRE, B.E. ARGYLE, G. FAN, *Appl. Phys. Lett.* 10 (1967) 202.
- [24] M.P.J. Punkkinen, *Solid State Commun.* 111 (1999) 477–481.
- [25] Hohenberg, P., Kohn, W.: *Phys. Rev.* 136, B864–871 (1964)
- [26] Schwarz, K., Blaha, P.: *Comput. Mater. Sci.* 28, 259 (2003)
- [27] 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)

# *CHAPITRE 1*

*Matériaux pérovskites*

### I.1. Structure idéale des pérovskites $ABO_3$ :

Les pérovskites oxydes de formule générale  $ABO_3$ , dans laquelle A et B sont des cations électropositifs, présentent une classe importante de matériaux à cause de leurs propriétés intéressantes telles que les propriétés électroniques, magnétiques, ferroélectriques et thermoélectriques [1-5] car la structure des pérovskites peut accueillir la plupart des ions métalliques dans le tableau périodique avec un nombre important de différences [2, 6]. Un oxyde de pérovskite cubique idéal possède une stœchiométrie  $ABO_3$  dont la symétrie appartient au groupe d'espace cubique  $Pm\bar{3}m$  avec le cation A présentant le numéro de coordination 12 et le cation B étant coordonné par six anions O (Figure I.1). Une pérovskite  $ABO_3$  cubique typique présente un agencement tridimensionnel d'unités octaédriques  $BO_6$  partageant les coins avec le cation A situé au centre du corps du cube et le cation B à chacun des huit coins et l'anion O aux centres des bords. Cependant, les déplacements atomiques ou l'inclinaison des unités octaédriques  $BO_6$  peuvent rompre la symétrie cubique et entraîner des structures cristallines non pérovskites telles que l'ilménite et la calcite [2, 7].



**Figure I.1 :** Maille unitaire pérovskite cubique. Les anions d'oxygène forment un octaèdre.

## I.2. Pérovskites simple :

Le matériau pérovskite a été découvert par un minéralogiste allemand en 1839, et le terme « pérovskite » a été dérivé du nom du minéralogiste russe Lev Pervoski avec la structure cristalline des composés de titanate de calcium (CaTiO<sub>3</sub>) [8-10].

La stabilité de divers types de structures de pérovskite basées sur la formule chimique ABX<sub>3</sub> a été prédite par un nombre sans dimension appelé facteur de tolérance de Goldschmidt (t), comme indiqué dans l'équation suivante [11]:

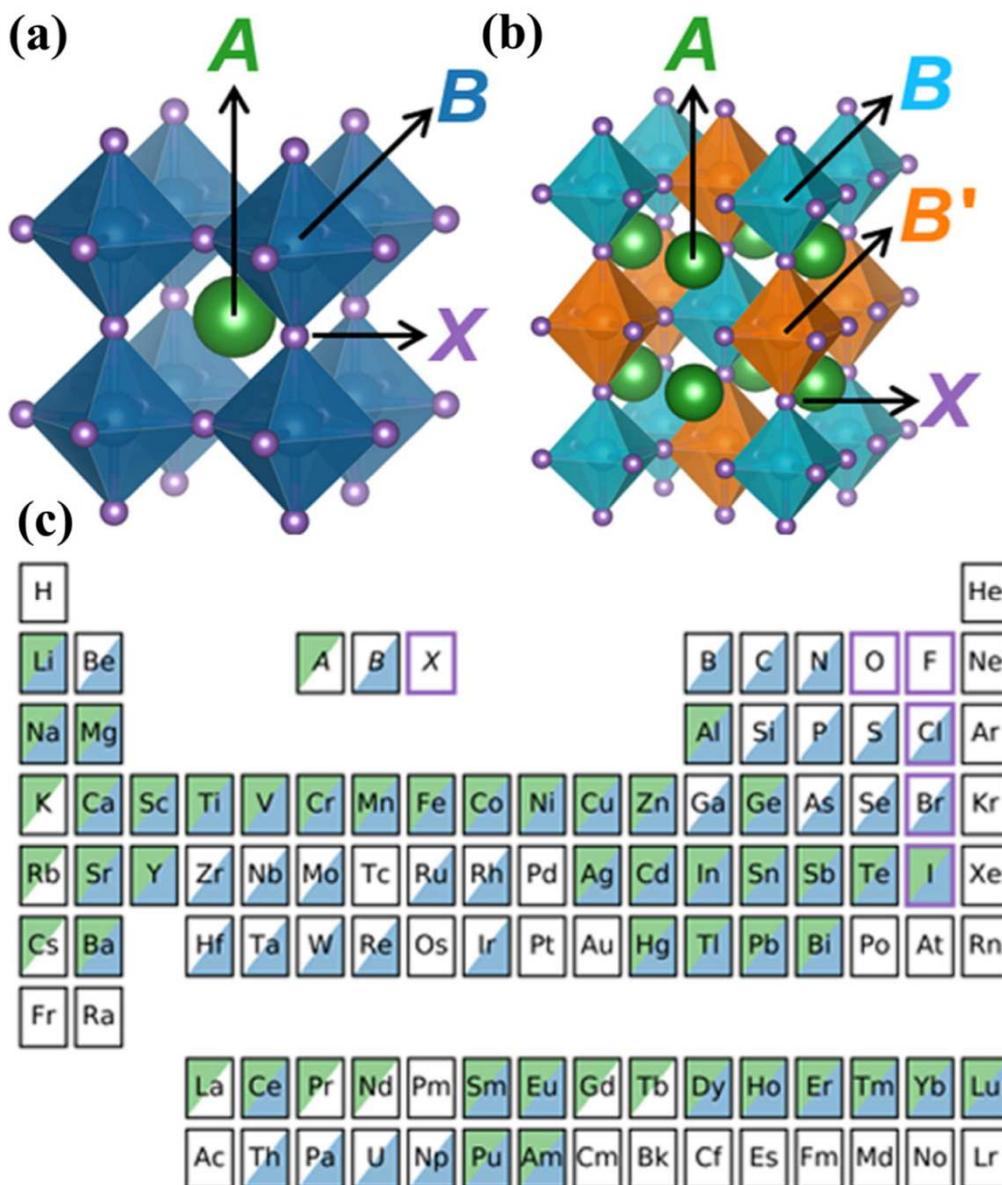
$$t = \frac{r_A + r_X}{\sqrt{2}(r_B + r_X)} \quad (1)$$

où  $r_A$ ,  $r_B$  et  $r_X$  sont respectivement le rayon du cation A, du cation B et de l'anion X. La Figure I.2 (a) représente la structure cristalline de la pérovskite, définie comme tout composé ABX<sub>3</sub> avec un réseau d'octaèdres BX<sub>6</sub> partageant les coins entourant un cation de site A plus grand ( $r_A > r_B$ ), où l'anion X est généralement un chalcogène ou un halogène. et les cations, A et B, peuvent couvrir le tableau périodique comme montré par la Figure I.2 (c) [10].

## I.3. Pérovskite double :

Les composés doubles pérovskites de la forme A<sub>2</sub>BB'X<sub>6</sub> cristallisent dans la structure rock-salt dans laquelle un réseau alternatif d'octaèdres BX<sub>6</sub> ou B'X<sub>6</sub> prend la position environnante du cation A, comme illustré sur la Figure I.2 (b). La Figure I.2 (c) montre la cartographie des éléments pérovskites ou non pérovskites caractérisés expérimentalement, qui occupent les sites A, B et / ou X dans les 576 composés. Le facteur de tolérance (t) joue un rôle clé dans la détermination de la déformation structurale et de la stabilité de la pérovskite. Lorsque  $t = 1$ , il montre la structure cubique de pérovskite de haute qualité, alors que  $t < 1$  prédit la déformation octaédrique et affecte les

propriétés électroniques en raison de la perte de symétrie. Le facteur de tolérance pour les pérovskites aux halogénures de métaux alcalins, la formabilité varie de 0,813 à 1,107 ( $0,813 < t < 1,107$ ) [10].



**Figure I.2 :** (a) Structure cristalline pérovskite  $ABX_3$  cubique avec le cation A entouré d'octaèdres  $BX_6$  partageant les coins. (b) Structure cristalline pérovskite double  $A_2BB'X_6$  rock-salt, dans laquelle un réseau

alterné d'octaèdres  $BX_6$  ou  $B'X_6$  prend la position environnante du cation A.  
(c) La cartographie d'éléments pérovskites ou non pérovskites caractérisés expérimentalement qui occupent les sites A, B et /ou X dans les 576 composés. [12]

#### **1.4. L'électronique de spin :**

L'électronique traditionnelle est basée sur l'utilisation de semi-conducteurs et repose une propriété essentielle de l'électron, sa charge électrique. La spintronique (ou électronique de spin), aussi connue sous le nom de magnétoélectronique, est une technologie émergente qui exploite la propriété quantique du spin des électrons. Cette nouvelle branche de l'électronique, au lieu d'être basée uniquement sur la charge des porteurs comme dans l'électronique traditionnelle à base de semi-conducteurs, est basée sur l'état de spin «up» ou «down» des porteurs et sur la dépendance en spin de la conduction dans certains matériaux magnétiques. Elle ouvre des portes à des applications nouvelles, sans pour autant modifier totalement la technologie bien maîtrisée du silicium. Les origines de l'électronique de spin remontent à la découverte du couplage d'échange entre deux couches ferromagnétiques séparées par une couche non magnétique [13], et à la découverte de la magnétorésistance géante dans des multicouches Fe/Cr en 1988 par deux équipes indépendantes, celle d'Albert Fert de l'Université de Paris Sud Orsay, et celle de Peter Grunberg du Centre de Recherche de Jülich en Allemagne [13, 14]. L'une équipe de recherche d'IBM menée par Stuart Perkin a réalisé la même expérience sur des couches poly cristallines en 1989, ouvrant la voie à des applications suffisamment peu chères pour envisager des applications commerciales. Les débouchés industrie les ne se sont pas fait attendre. L'une des premières applications a été la réalisation d'un capteur de champ magnétique, conduisant à un nouveau type de tête de lecture dans les disques

durs d'ordinateurs. Le premier dispositif utilisant la magnétorésistance géante a été commercialisé par IBM en 1997 [13, 14].

Aujourd'hui, 90% des nouveaux disques sont des têtes de lecture qui fonctionnent sur le principe de la magnétorésistance géante. De manière générale, les phénomènes de l'électronique de spin n'apparaissent que pour des longueurs d'échelle caractéristique; par exemple, l'épaisseur des couches doit être inférieure au libre parcours moyen des électrons, d'où des épaisseurs souvent inférieures à 10 nm. L'essor de la magnétorésistance géante a été suivi par celui de la magnétorésistance tunnel observé dans des jonctions tunnel magnétiques, qui sont très prometteuses au niveau des applications. On peut ainsi citer le nouveau type de mémoire MRAM (Magnétique Random Access Memory). Celles-ci ont pour avantage d'être non volatiles et donc économes en énergie, d'être insensibles aux radiations ionisantes, et d'offrir des temps d'accès comparables aux mémoires volatiles actuelles (SRAM, DRAM). La non-volatilité permet également de supprimer les délais, souvent longs, nécessaires à la mise en route des ordinateurs [15].

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

Le terme «demi-métal» est apparu au début de l'année 1980 [16]. Dans un matériau demi-métal, d'après de Groot, 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 caractère semiconducteur. 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» Les demi-métaux ne doivent pas être confondus avec les ferromagnétiques forts comme le Co ou le Ni. En effet, les bandes 3d du Co ou Ni sont bien polarisées en spin à 100% mais les bandes 4s, qui se trouvent au niveau de Fermi, ne sont pas polarisées. Des électrons up ou

down sont donc présents au niveau de Fermi. Pour obtenir un demi-métal, il faut alors une hybridation des bandes 3d et 4s pour que le niveau de Fermi ne se trouve plus dans la bande 4s. C'est pour cela qu'aucun matériau constitué d'un seul atome n'est demi-métallique. De plus, les métaux demi-métalliques ne doivent pas être confondus avec les semi-métaux comme le bismuth, qui ont un nombre égal de trous et d'électrons du fait d'un léger recouvrement entre les bandes de valence et de conduction [15].

#### **I.6. Applications technologique des matériaux pérovskites :**

Les pérovskites jouent un rôle important dans la technologie de l'industrie [17]. Elles sont utilisées dans les mémoires, les condensateurs [18], les appareils à micro-ondes [19], les manomètres et l'électronique ultrarapide [20]. Elles sont supraconductrices à des températures relativement élevées [21], elles transforment la pression mécanique ou la chaleur en électricité (piézoélectricité) [22]. Accélèrent les réactions chimiques (catalyseurs) [23] et changent soudainement leur résistance électrique lorsqu'elles sont placées dans un champ magnétique (magnétorésistance) [24].

Les pérovskites avec les ions de métaux de transition (MT) occupants le site B, montrent une variété énorme de propriétés électroniques ou magnétiques intrigantes [25]. Cette variété est non seulement liée à leur flexibilité chimique, mais également au plus grand degré 3d relié au caractère complexe que les ions de métaux de transition jouent dans certaines coordinations avec l'oxygène ou les halogénures [26], tandis que le magnétisme et les corrélations électroniques sont habituellement liés aux couches des électrons 3d non remplies, des propriétés diélectriques prononcées sont reliées aux couches d'électrons 3d remplies [27]. Ces matériaux très prometteurs trouvent de plus en plus des applications dans les céramiques transparentes [28], les colorants non polluants [29], les cellules

photovoltaïques [30] ou les piles à combustibles [31]. Les pérovskites sont des possibilités d'utilisation quasi universelles car il est possible de faire varier dans des limites très larges leurs propriétés, pour cette raison A. Railler et T. Williams les ont appelées les caméléons chimiques «Pérovskites chemical chameleons» [32].

Dans ce travail, nous nous sommes intéressés aux composés fluorures de pérovskites complexes de type  $KXF_3$ , et en particulier au matériau pérovskite  $KFeF_3$ . Les structures de pérovskite  $KXF_3$  ( $X = V, Fe, Co, Ni$ ) sont soumises à de nombreuses propriétés uniques telles que la demi-métallicité, la magnéto-résistivité colossale, la supraconductivité à haute température, la séparation de phase, la ferroélectricité, la piézoélectricité, la semiconductivité, l'activité catalytique, la thermoélectricité, phénomène de transition métal-isolant et de photoluminescence. Ces matériaux ont attiré une grande attention dans le domaine de la spintronique qui concerne les matériaux fortement polarisés en spin pour améliorer la magnéto-résistance à effet tunnel et les jonctions tunnel magnétiques [33].

**Références :**

- [1] R. Søndena, P. Ravindran, Svein Stølen, T. Grande, M. Hanfland, *Phys. Rev. B* 74, 144102 (2006)
- [2] H. Liua,b, J. Cheng, H. Donga et al., *Computational Materials Science* 177, 109614 (2020)
- [3] A. Kumar, M. Kumar, R.P. Singh, P.K. Singh, *Solid State Communications* 324, 114139 (2021)
- [4] A.S. Bhalla, R. Guo, R. Roy, The perovskite structure—a review of its role in ceramic science and technology, *Mater. Res. Innov.* 4, 3–26 (2000)
- [5] M.A. Pena, J.L.G. Fierro, Chemical structures and performance of perovskite oxides, *Chem. Rev.* 101, 1981–2018 (2001)
- [6] Y. Yang, Y. Sun, Y. Jiang, *Mater. Chem. Phys.* 96, 234–239 (2006)
- [7] Olaf Muller, Rustum Roy (Eds.), *The Major Ternary Structural Families*, Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, (1974)
- [8] J.P. Attfield, P. Lightfoot, R.E. Morris, *Perovskites*, *Dalt. Trans.* 44 (2015)
- [9] P.-H. Huang, C.-W. Huang, C.-C. Kang, C.-H. Hsu, S.-Y. Lien, N.-F. Wang, C.-J. Huang, *Crystals* 10, 236 (2020)
- [10] A. Raj, M. Kumar, A. Anshul, *Materials Today Chemistry* 22, 100595 (2021)
- [11] V.M. Goldschmidt, *Mat.-Naturev. Kl.* 2 (1926) 8.
- [12] C.J. Bartel, C. Sutton, B.R. Goldsmith, R. Ouyang, C.B. Musgrave, L.M. Ghiringhelli, M. Scheffler, *Sci. Adv.* 5, 1-10 (2019)
- [13] 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.
- [14] G. Binash, P. Grünberg, F. Saurenbach, W. Zinn, *Phys. Rev., B* 39 (1989) 4828.
- [15] Abada Ahmed, thèse de doctorat en physique, calcul ab-initio des propriétés physiques des matériaux demi-métalliques, université d'Oran, (2016)
- [16] R.A. De Groot, F.M. Mueller, P.G. Van Engen, K.H.J. Buschow. *Phys Rev Lett*, 50(25), 2024 (1983)
- [17] Addou Oussama, mémoire de master, Investigation des propriétés électroniques et demi-métalliques ferromagnétiques du composé pérovskite SrCrO<sub>3</sub>, université de Saida, (2021)

- [18] H. Bali, and B. Raveau, *Mat. Chem. and Phys.*, 8, 469 (1983).
- [19] G. Demazeau, *J. Développements Technologiques et Scientifiques*, 12, 933 (2009).
- [20] M. Ghedira, J. Marcus, J. Mercier, and C. Schlenker, *J. Chim. Sol.* 47, 113 (1983).
- [21] S. Gariglio et J.M. Triscone, *Compte Rendu Physique*, 59, 1 (2011).
- [22] R. Von Der et al. *solides State Communications*, 3, 151 (1979).
- [23] P. Guillaume et al. *Comptes Rendus Chimie*, 12, 731 (2009).
- [24] Chun-lian Hu et al. *Solide State Communications*, 149, 334 (2009).
- [25] S. Nirpendra, J. R. Yul, *Journal of the Korean Physical Society*, 53, 806 (2008).
- [26] J.P. Monthéard et al. *European Polymer Journal*, 12, 1158M, (1988).
- [27] Site web : [www.newtonphysics.on.ca/info/author.htm](http://www.newtonphysics.on.ca/info/author.htm).
- [28] Ph. Courty, H. Ajot, Ch. Marcilly, and B. Delmon, *Powder Technology*, 7, 21 (1973).
- [29] J. G. Mc Carty and H. Wise, *Catal. Today* 8, 231 (1990).
- [30] A. Kunioka and Y. Sakai, *Solid-State Electronics*, 8, 961 (1965).
- [31] N. Q. Minh, *Ceramic fuel cells*, *J. Am. Ceram. Soc.* 76, 563 (1993)
- [32] A. Reller, T. Williams, *Chemistry in Britain*, 25, 1227 (1989).
- [33] N. Erum, M. A. Iqbal, *Solid State Commun.* 264, 39-48 (2017)

# *CHAPITRE 2*

## *Théorie de la fonctionnelle de la densité*

## **II.1. Présentation de la théorie de la fonctionnelle de la densité**

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

L'interprétation du comportement d'un système physique composé de propriétés physiques des matériaux consiste à étudier le système d'électrons en interaction entre eux et avec les ions. Le calcul de ses propriétés à l'état fondamental d'un système à  $N$  électrons dans un cristal est très difficile, du fait que chaque particule interagit avec toutes les autres particules. 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 DFT est la méthode la plus efficace dans le calcul des structures de bandes pour les solides, nous l'utiliserons par conséquent dans cette étude.

### **II.1.2. Résolution 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 [3] :

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

Avec

$H$  : l'opérateur Hamiltonien du cristal.

$\varphi$  : Fonction d'onde décrivant l'état du système,

$E$  : L'énergie totale du système.

$$H = T_e + T_N + V_{ee} + V_{NN} + V_{eN} \quad (\text{II. 2})$$

L'opérateur Hamiltonien peut être décomposé en deux contributions, cinétique et potentielle.

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

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

$V_{ee}$  : est l'énergie potentielle de répulsion entre les électrons.

$V_{NN}$  : est l'énergie potentielle de répulsion entre les noyaux.

$V_{eN}$  : est l'énergie potentielle d'attraction électrons-noyaux.

Les formules utilisées sont exprimées en unités atomiques (u .a)

( $\hbar^2 = e^2 = m = \hbar\pi\epsilon_0 = 1$ ) : on écrit ce Hamiltonien pour un système ayant  $N$  noyaux et  $n$  électrons

$$H = -\frac{\hbar^2}{2m} \sum_i^n \nabla_i^2 - \frac{\hbar^2}{2} \sum_K^N \frac{\nabla_K^2}{M_K} + \frac{1}{2} \sum_i^n \sum_{i \neq j}^n \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{ij}} + \frac{1}{2} \sum_K^N \sum_I^N \frac{Z_K Z_I e^2}{4\pi\epsilon_0 R_{kl}} + \sum_i^n \sum_K^N \frac{Z_K e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{ik}} \quad (\text{II. 3})$$

Où :

$m$  : est la masse de l'électron.

$r_{ij}$  : est la distance entre l'électron  $i$  et l'électron  $j$ .

$M_k$  : est la masse du noyau.

$R_{kl}$  : est la distance entre le noyau  $k$  et le noyau  $l$ .

$Z_k, Z_j$  : Les nombres atomiques des noyaux  $k$  et  $l$ . La résolution exacte de l'équation de Schrödinger (II-1) n'est possible que pour les systèmes hydrogénéoides. Dans tous les autres cas (systèmes poly-électroniques), il faut faire recours à des approximations, en particulier à celle de Born-Oppenheimer.

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

L'approche de Born- Oppenheimer [4] est fondée sur le fait que les électrons dont la masse est beaucoup plus faible que celles des noyaux se déplacent plus rapidement que ces dernières. En d'autres termes, ils s'adaptent presque instantanément aux positions des noyaux, leur comportement n'est pas pratiquement modifié par le faible déplacement. Donc, nous pouvons éliminer le terme  $T_N$ , et nous considérons que  $V_{NN}$  est constante. Ce qui permet de mettre [5] :

$$H_e = T_e + V_{n-e} + V_{e-e} \quad (\text{II-4})$$

On peut donc écrire une équation de Schrödinger relative aux éle

$$H_e \Psi_e = E_e \Psi_e \quad (\text{II-5})$$

Avec  $\Psi_e$  et  $E_e$  l'état propre et l'énergie propre du système de  $N_e$  électrons.

Et l'énergie totale du système est alors donnée par :

$$E_{\text{tot}} = E_e + E_{\text{noy}} \quad (\text{II-6})$$

Bien que le problème soit grandement simplifié, la résolution exacte de (II-5) est toujours impossible. Cependant il est possible d'accéder à l'état fondamental du système, l'énergie associée répondant à un principe variationnel. En effet l'état fondamental du système de  $N_e$  électrons est par définition l'état qui minimise l'énergie  $E_e$ . C'est dans la recherche de minimum d'énergies que les techniques ab-initio vont intervenir [6].

#### **II.1.4. Théorèmes de Hohenberg et Kohn :**

Le formalisme de la DFT est basé sur les deux théorèmes de Hohenberg et Kohn [1] :

**Premier théorème :** Hohenberg et Kohn ont montré qu'il existe une correspondance biunivoque entre le potentiel extérieur et la densité électronique  $\rho(r)$  permettant de représenter le premier comme une fonctionnelle du deuxième à l'état fondamental. Par conséquent, l'énergie totale du système, à l'état fondamental, est également une fonctionnelle unique universelle la densité électronique, soit :

$$E = E[\rho(r)] \quad (\text{II-7})$$

Ce théorème est à la base de la théorie de la fonctionnelle de la densité et explique l'appellation qui lui a été donnée. Ceci diffère de la théorie de Hartree-Fock, dans laquelle l'énergie totale du système est calculée en utilisant la fonction d'onde.

Une conséquence immédiate de ce théorème est que la densité électronique détermine de façon unique l'opérateur Hamiltonien du système.

Ainsi, en connaissant la densité électronique, l'opérateur Hamiltonien peut être déterminé ; et à travers ce Hamiltonien, les différentes propriétés du matériau peuvent être calculées [7].

**Théorème 02 :** La fonctionnelle de l'énergie totale de tout système à plusieurs particules possède un minimum qui correspond à l'état fondamental. La densité de particules de l'état fondamental vérifie :

$$E[\rho_0] = \text{Min } E(\rho) \quad (\text{II. 8})$$

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

### II.1.5. Les équations de Kohn et Sham :

En 1965 Kohn et Sham [8] proposent une méthode pratique permettant d'utiliser la DFT. (KS) ont considéré l'équivalence entre un système d'électrons en interaction dans un potentiel extérieur  $v(r)$  et un système d'électrons sans interaction dans un potentiel effectif. La fonctionnelle d'énergie peut être exprimé par l'expression suivante :

$$E[\rho(r)] = T_0[\rho(r)] + E_H[\rho(r)] + E_{xc}[\rho(r)] + \int V_{\text{ext}}(r)\rho(r)d^3 r \quad (\text{II. 9})$$

Où :  $T_0[\rho(r)]$  est l'énergie cinétique du gaz électronique sans interaction,  $E_H[\rho(r)]$  désigne le terme de Hartree des électrons,  $E_{xc}[\rho(r)]$  est l'énergie d'échange -corrélation.

Donc l'équation de Schrödinger à résoudre dans le cadre de l'approche de Kohn et Sham est de la forme :

$$\left(-\frac{1}{2}\Delta^2 + V_{\text{eff}}(r)\right)\varphi_i(r) = \varepsilon_i \varphi_i(r) \quad (\text{II.10})$$

Où le potentiel effectif est défini par :

$$V_{\text{eff}}(r) = V_H[\rho(r)] + V_{\text{ext}}\rho(r) + V_{xc}[\rho(r)] \quad (\text{II.11})$$

Avec  $V_H[\rho(r)] = \frac{1}{2} \int \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{\rho(r')}{|r-r'|} dr'$  est le potentiel de Hartree des électrons.

$V_{xc}[\rho(r)] = \frac{\delta E_{xc}[\rho(r)]}{\delta \rho(r)}$  est le potentiel d'échange et de corrélation.

Pour résoudre le système d'équations (II.10) il faut donner une forme analytique à l'énergie d'échange et de corrélation.

### II.1.6. Solution de l'équation de Kohn Sham :

Les différentes méthodes de calcul de la structure de bandes sont fondées sur la DFT et sont classifiées selon les représentations utilisées pour la densité, le potentiel, et les orbitales de Kohn et Sham. Dans la méthode LAPW, les orbitales de Kohn et Sham peuvent être écrites sous la forme :

$$\Psi_i(r) = \sum C_{ia} \phi_a(r) \quad (II.12)$$

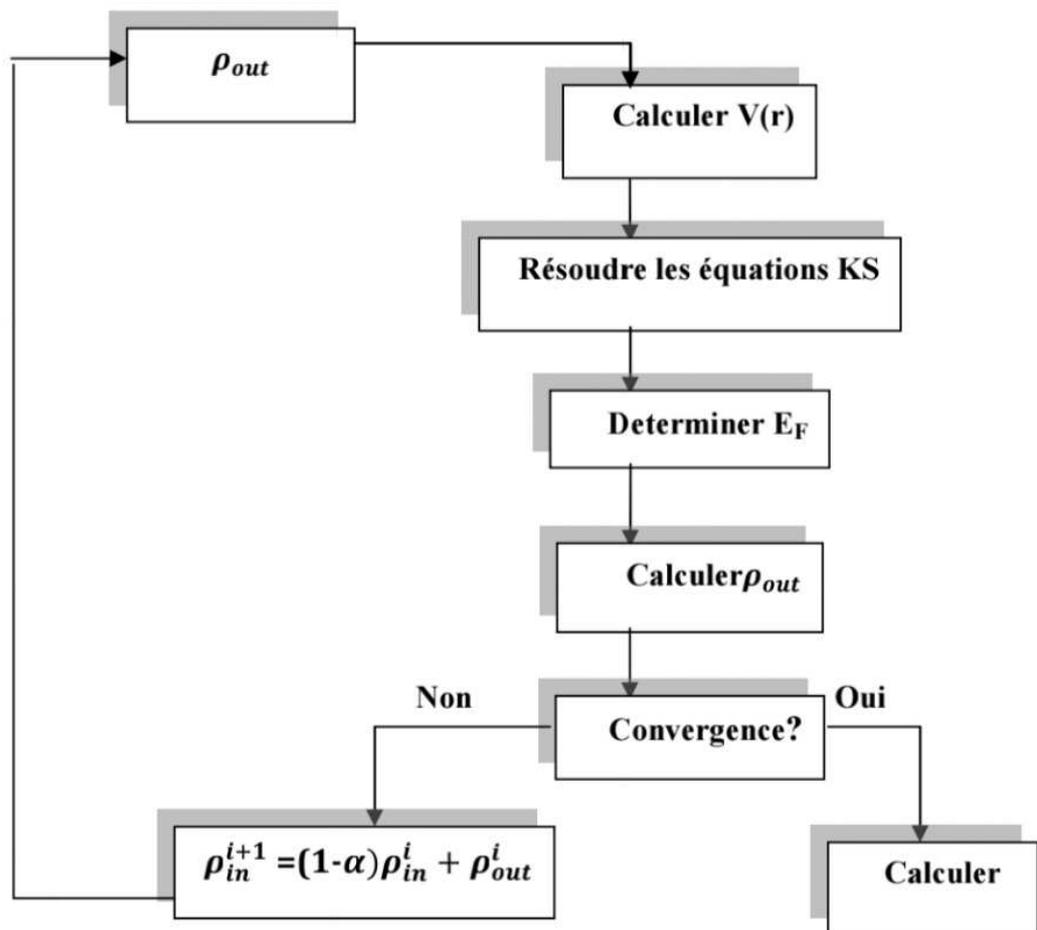
Où  $\phi_a(r)$  sont les fonctions de base et  $C_{ia}$  les coefficients de développement. La solution de l'équation de Kohn-Sham est obtenue pour les coefficients  $C_{ia}$  qui minimisent l'énergie. En cohérence, jusqu'à minimisation de l'énergie totale :

$$(H - E_i O) C_i = 0 \quad (II.13)$$

Où  $H$  est l'hamiltonien de Kohn-Sham et  $O$  la matrice de recouvrement. Ensuite, la nouvelle densité de charge peut être 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.

$$\rho_{in}^{i+1} = (1-\alpha)\rho_{in}^i + \alpha\rho_{out}^i \quad (II.14)$$

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



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

### II.1.7. 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.1.7.1. L'approximation de la densité locale (LDA) :**

L'approximation la plus simple de l'énergie d'échange-corrélation  $E_{xc}$  est celle de la densité locale (LDA). L'idée de LDA est de substituer la densité électronique d'un système réel par celle d'un gaz d'électrons homogène. En d'autres termes, on suppose que dans une petite région spatiale, la distribution de charges d'un gaz non-homogène à une densité similaire a une distribution de charges d'un gaz homogène [9].

$$E_{xc}[\rho] = \int E_{xc}(\rho(r)) \rho(r) dr \quad (II.15)$$

$E_{xc}[\rho]$ : est la contribution à l'énergie d'échange-corrélation par électron dans un gaz homogène. Notons qu'elle est fonction de  $r$  d'où la localité contribution à l'échange non local la LDA consiste à considérer  $E_{xc}(\rho(r))$  comme une fonctionnelle locale de la densité électronique  $\rho(r)$ , c'est-à-dire qu'elle dépend de densité en  $(r)$  [10].

$$E_{xc}(r) = E^{hom}[\rho(r)] \quad (II.16)$$

### **II.1.7.2. Approximation du Gradient Généralisé (GGA) :**

Dans la LDA, on emploie la connaissance de la densité au point  $\mathbf{r}$ , alors que dans un système réel la densité est spatialement inhomogène, et par conséquent, il sera plus convenable d'introduire une correction à cette fonctionnelle qui tiendrait compte du taux de variation de  $n(r)$ . La plupart des corrections à la LDA utilisées aujourd'hui sont nées de l'idée qui consiste à tenir compte des variations locales de la densité  $n(r)$ , à travers son gradient  $\nabla n(r)$ . C'est l'approximation du gradient généralisé GGA (Generalised Gradient Approximation). De telles fonctionnelles ont la forme générale donné par l'équation [11] :

$$E^{GGA}_{xc}[n(r)] = \int d^3r \epsilon(n(r), \nabla n(r)) \quad (II.17)$$

Les différentes GGA qui existent, diffèrent l'une de l'autre par le choix de la fonctionnelle  $\varepsilon(n(r), \nabla n(r))$ . La forme de GGA la plus souvent employée est celle proposée par Perdew- Burke et Ernzerhof [11] en 1996.

En conclusion de cette partie, on peut dire que la théorie de la fonctionnelle de la densité est un outil très efficace pour l'étude des systèmes d'électrons en interaction. En effet, elle ramène le problème à N corps en interaction à celui de N corps indépendants qui se déplacent dans un potentiel effectif. L'introduction de ce système de particules indépendantes a permis de prendre en compte la plus grande partie de l'énergie cinétique. La partie négligée de cette énergie provient du fait que la fonction d'onde totale du système n'est pas égale au déterminant de Slater (autrement la théorie Hartree-Fock serait exacte). L'effort qui doit être fait pour avoir la bonne description de l'énergie cinétique est qu'au lieu de résoudre une seule équation pour la densité, on doit en résoudre N [12].

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

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

En 1937, Slater [13] a développé une nouvelle méthode dite méthode des ondes planes augmentées APW (Augmented Plane Waves) dans laquelle, il a proposé une étape radiale par l'introduction de l'approximation Muffin-Tin pour décrire le potentiel cristallin. Selon cette approximation, la maille élémentaire sera divisée en deux types de régions. La première région est prise près du noyau atomique, où le potentiel et la fonction d'onde sont similaires à ceux d'un atome isolé, c'est-à-dire, ils varient fortement. Donc, dans cette région qui est définie par des sphères atomiques (S) de rayon  $r_s$ , le potentiel a une symétrie sphérique et les fonctions d'ondes sont des solutions de la partie radiale de l'équation de Schrödinger. La deuxième région c'est la

région interstitielle (I), où le potentiel est considéré constant et les fonctions d'ondes utilisées sont des ondes planes.

$$\varphi(\mathbf{r}) = \begin{cases} \frac{1}{\Omega^{1/2}} \sum_G C_G e^{i(G+K)\mathbf{r}} & \mathbf{r} \in I \\ \sum_{\ell m} A_{\ell m} U_{\ell}(r) Y_{\ell m}(\mathbf{r}) & \mathbf{r} \in S \end{cases} \quad (\text{II.18})$$

Où  $C_G$  et  $A_{\ell m}$  sont les coefficients du développement;  $\Omega$  est le volume de la maille élémentaire. La fonction  $U_{\ell}(r)$  est une solution régulière de l'équation de Schrödinger pour la partie radiale qui s'écrit sous la forme :

$$\left\{ -\frac{d^2}{dr^2} + \frac{\ell(\ell+1)}{r^2} + V(r) - E_{\ell} \right\} r U_{\ell}(r) = 0 \quad (\text{II.19})$$

$V(r)$  représente le potentiel Muffin-Tin et  $E_{\ell}$  l'énergie de linéarisation. Les fonctions radiales définies par l'équation (II.19) sont orthogonales à tout état propre du cœur. Cette orthogonalité disparaît aux limites de sphère [14].

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  $E_{\ell}$  est une valeur propre.

Cette approximation donne de très bons résultats pour les matériaux compacts (hcp et cfc), et de moins en moins satisfaisante avec la diminution de symétrie du matériau.

Cependant, pour assurer la continuité aux limites des sphères dans la méthode APW, les coefficients  $A_{\ell m}$  ont été développés en fonction des coefficients  $C_G$  des ondes planes. Ainsi, après quelques calculs algébriques, on obtient :

$$A_{\ell m} = \frac{4\pi i^{\ell}}{\Omega^{1/2} U_{\ell}(R)} \sum_G C_G j_{\ell}(|K+G|R) Y_{\ell m}^*(K+G) \quad (\text{II.20})$$

Où  $R$  est le rayon de la sphère et  $j_{\ell}$  est la fonction de Bessel à l'ordre  $\ell$ , l'origine étant prise au centre de la sphère. Les coefficients  $A_{\ell m}$  sont alors déterminés à partir de ceux des ondes planes  $C_G$ . Les paramètres d'énergie  $E_{\ell}$ ,

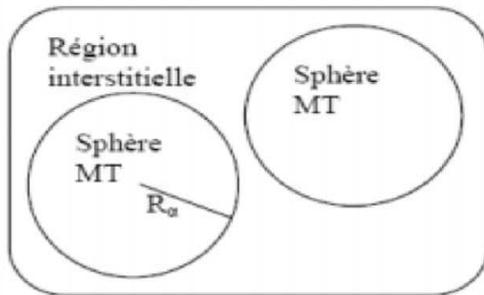
sont appelés les coefficients variationnels de la méthode APW. Les fonctions individuelles d'indice  $G$  deviennent compatibles avec les fonctions radiales dans les sphères et on obtient alors des ondes planes augmentées (APW<sub>S</sub>).

La méthode APW ainsi construite présente quelques difficultés :

1- Si  $E_\ell$  est prise comme un paramètre fixe au lieu d'être variationnel, la méthode APW se résumera simplement à utiliser les fonctions APW<sub>S</sub> comme base. Ceci implique la résolution de l'équation séculaire  $(H-\varepsilon S)=0$ , mais les fonctions APW<sub>S</sub> ne sont pas orthogonales et ceci entraîne un terme de recouvrement non trivial  $S$ . De plus, les fonctions APW<sub>S</sub> ne sont solutions de l'équation de Schrödinger à l'intérieur des sphères qu'à l'énergie  $E_\ell$ . Ceci entraîne un manque de liberté variationnelle qui implique l'impossibilité d'obtenir des énergies à un point fixe  $k$  à partir d'une seule diagonalisation.

2-  $U_\ell(R)$  apparaît dans le dénominateur du coefficient  $A_{\ell m}$ . Cependant, il y a des valeurs du paramètre de l'énergie  $E_\ell$  pour lesquelles  $U_\ell(R)$  peut s'annuler à la limite de la sphère, causant ainsi un découplage des ondes planes et des fonctions radiales. C'est ce qu'on appelle le problème de l'asymptote. Les calculs deviennent plus compliqués quand les bandes apparaissent près de l'asymptote.

Ainsi et afin de surmonter ces problèmes, plusieurs modifications ont été apportées à la méthode APW, notamment celles proposées par Koelling [15] et Andersen [14]. L'alternative de ce dernier était de représenter la fonction d'onde à l'intérieur des sphères par une combinaison linéaire des fonctions radiales  $U_\ell(r)$  et de leurs dérivées par rapport à l'énergie, donnant ainsi naissance à la méthode LAPW [3].



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

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

### **II.2.2.1. Principe de la méthode des ondes planes augmentées linéarisées (LAPW):**

Plusieurs modifications ont été proposées, dans lesquelles les fonctions radiales multiples sont choisies pour avoir la même dérivée logarithmique. Ces derniers sont adaptés aux ondes planes avec la condition que la valeur de la fonction d'onde et sa dérivée doivent être continues. Cette approche, qui a de fortes similarités à la méthode (LAPW), permet la détermination de toutes les bandes d'énergie avec une diagonalisation unique.

Koelling [16] a proposé une alternative dans laquelle deux fonctions radiales sont utilisées et ont une valeur nulle sur la limite de la sphère. Ces fonctions, qui sont obtenues à l'aide de la résolution de l'équation radiale soumise à ces conditions aux limites, sont adaptées aux ondes planes pour obtenir la continuité des fonctions de base et leurs premières dérivées. Anderson en 1975 [14]. A étendu le travail fait par Koelling et Arberman [15], en proposant une méthode dans laquelle les fonctions de base et leurs dérivées sont continues par adaptation de la fonction radiale, et sa dérivée avec la fixation du paramètre  $E_1$ . Ce choix résout les problèmes rencontrés dans la méthode (APW) en fournissant ainsi une méthode de structures de bandes flexible et exacte. C'est ce qu'on appelle la méthode (LAPW).

Ainsi, la méthode (LAPW) a été désignée à conduire la contribution de l'électron de valence à l'énergie totale. Ces énergies de valence contiennent les contributions valence- valence, cœur-valence et les contributions cœur-cœur.

La puissance et l'exactitude de cette méthode a été largement démontré à travers des séries de calculs de surface adsorbés, et des structures électroniques faites par plusieurs chercheurs [17-20], et qui ont pu provoquer que c'est la méthode la plus adaptée pour les calculs des structures électroniques [21].

#### **II.2.2.2. Les rôles des énergies de linéarisation $E_\rho$ :**

Les fonctions  $U_l$ , et  $\ddot{U}_l$ , 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 FP-LAPW exige un choix délicat de  $E_\rho$ . Dans ce cas, on ne peut pas effectuer le calcul sans modifier  $E_\rho$ . 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  $E_\rho$  devraient être définis indépendamment les uns des autres. Les bandes d'énergie ont des orbitales différentes. Pour un calcul précis de la structure électronique,  $E_\rho$  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) :**

Le but de la méthode FP-LAPW est d'obtenir des énergies de bande précises au voisinage des énergies de linéarisation  $E_\ell$ . Dans la plupart des matériaux, il suffit de choisir les énergies  $E_\ell$  au voisinage du centre des bandes. Cependant, ce n'est pas toujours possible et il existe de nombreux matériaux pour lesquels le choix d'une seule valeur de  $E$  n'est pas suffisant pour calculer toutes les bandes d'énergie : par exemple, les matériaux avec des orbitales 4f [22, 23] et les éléments des métaux de transition [24-25]. C'est le problème fondamental de l'état de 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 locales

### **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 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 : Phys. Rev. B 136. 864 (1969)
- [2] E. Schrödinger, Phys. Rev. 28, 1049-1070 (1926)
- [3] Abada Ahmed, thèse de doctorat en physique, calcul ab-initio des propriétés physiques des matériaux demi-métalliques, université d'Oran, (2016)
- [4] A.D. Becke, Phys. Rev. A 38, 3098 (1988)
- [5] Bouabca, Asmaa, thèse de doctorat en physique, Half metallic completely compensated ferrimagnets in Cr doped BaP, Université Djillali Liabès de Sidi Bel Abbès, (2018)
- [6] Bouafia Hamza, mémoire de magister en physique, étude théorique des propriétés structurales, optoélectroniques et mécaniques des halogénures de type pérovskite des matériaux :  $\text{NaZnF}_3$ ,  $\text{KZnF}_3$ ,  $\text{NaMgF}_3$ ,  $\text{KMgF}_3$ , université d'Oran, (2010)
- [7] Bettiche Azzeddine, mémoire de master en physique, calcul ab-initio des propriétés structurales et élastiques du CuSc et CuPd, Université Mohamed El Bachir Elibrahimi, Bordj Bou Arreridj, (2019)
- [8] W. Kohn and L.J. Sham, phys. Rev. 140, A 1133 (1965)
- [9] D.M. Ceperley, B.J. Alder, Phys. Rev. Lett. 45, 566 (1980)
- [10] Noui Samah, thèse de doctorat en physique, les alliages d'Heusler demi-métallique: étude théoriques des propriétés magnétiques et électroniques, université de Batna, (2019)
- [11] M. Ferhat, B. Bouhafis, A. Zaoui et al, J. Phys. : condens-Matter. 10, 7995 (1995).
- [12] **Belmabrouk Fatima, mémoire de master en physique, université de Saida, (2019)**
- [13] J.C. Slater, Phys. Rev. 51, 846 (1937)
- [14] O.K. Andersen, Phys.Rev.B12,3060 (1975)
- [15] D.D. Koelling, G. O. Arbman, J. Phys. F 5, 2041 (1975).
- [16] D.D. Koelling, Phys. Rev. 88, 1049, (1969)
- [17] D.R.Hamann, Phys. Rev. Lett. 42, 662, (1979)
- [18] P. Blaha, K. Schwarz, P. Sorantain and S.B. Trickey, Comp. Phys. Commun. 59, 399 (1990)
- [19] L.F. Mattheiss and D.F. Hamann, Phys. Rev. B 33, 823 (1986)

- [20] E. Wimmer, H. Krakauer M. Weinert and A.J. Freeman, Phys. Rev. B 24, 864 (1981)
- [21] Belkharroubi Fadila, thèse de doctorat en physique, Contribution à l'étude des propriétés structurales, magnétiques, élastiques, thermodynamiques et électroniques des alliages à base de terre rare HoX (X= N, O, S et Se) par la méthode du potentiel total des ondes planes augmentées linéarisées (FP-LAPW), Université Djillali Liabès de Sidi Bel Abbès, (2015)
- [22] W.Kohn, phys. Rev. 74, 1763(1948)
- [23] D.J. Singh, Phys. Rev. B 44, 7451 (1991)
- [24] S. Goedecker and K. Maschke, Phys. Rev. B 42, 8858 (1990)
- [25] D.J. Singh and H. Krakauer, Phys. Rev. B 43, 1441 (1991)

# *CHAPITRE 3*

## *Résultats et discussions*

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

Nous avons utilisé les méthodes de 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] implémentés dans le code WIEN2k [3] afin de prédire les propriétés structurales, électroniques et magnétiques du composé fluoro-pérovskite à base de fer  $\text{KFeF}_3$  dans la structure cubique idéale de groupe espace Pm-3 m No. 221. La méthode FP-LAPW suppose que la maille élémentaire d'un cristal est divisée en deux régions; les sphères de Muffin-tin sans recouvrement centrées sur sites atomiques et la région interstitielle entre les atomes [4-6].

Dans les sphères de Muffin-tin, le potentiel est représenté par sa moyenne sphérique, et pour la deuxième région interstitielle entre les sphères, le potentiel est supposé constant. La fonction d'onde dans les sphères de Muffin-tin est décrite par des fonctions atomiques, tandis que dans les sphères elle est exposée comme des ondes planes [7]. Par conséquent, tous les électrons de cœur et de valence ont été considérés dans le calcul dans la méthode FP-LAPW.

Le potentiel d'échange et corrélation a été traité par l'approximation du gradient généralisé de Perdew-Burke-Ernzerhof (GGA-PBE) [8] pour prédire les propriétés structurales, électroniques et magnétiques du composé fluoro-pérovskite  $\text{KFeF}_3$ . Nous avons étendus les fonctions de base et les potentiels autour des sites atomiques en combinaison d'harmoniques sphériques avec un cutoff  $l_{\max} = 10$ , et dans la zone interstitielle elles sont étendues en ondes planes en série de Fourier avec un cutoff  $R_{\text{MT}} k_{\max} = 8$ , où  $R_{\text{MT}}$  représente le rayon moyen des sphères de Muffin-tin) [9]. Les états d'énergies relativement élevées ont été traités comme des états de valence tels que  $3p^6 4s^1$  de potassium ( $^{19}\text{K}$ ),  $4s^2 3d^6$  de fer ( $^{26}\text{Fe}$ ) et  $2s^2 2p^5$  de fluor ( $^9\text{F}$ ). Nous avons

sélectionné les moyens des rayons de Muffin-tin des atomes K, Fe et F à condition que les sphères Muffin-tin ne se chevauchent pas. Nous avons choisi le maillage de Monkhorst et Pack [10, 11] de (7 x 7 x 7) pour construire l'intégration sur les points spéciaux  $k$  dans la zone de Brillouin.

L'optimisation de propriétés structurales est réalisée par le calcul du self-consistant en répétant le procédé d'itération jusqu'à ce que l'énergie totale converge vers une valeur inférieure à 1 mRyd. Nous avons déterminé les paramètres structuraux d'équilibre du matériau  $\text{KFeF}_3$  par l'ajustant de l'énergie totale en fonction du volume en utilisant l'équation de Murnaghan [12] suivante :

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

La constante du réseau ( $a$ ) à été déterminé à partir du minimum de la courbe qui représente la variation de l'énergie totale en fonction du volume. Le module de compressibilité ( $B$ ) a été calculé en utilisant la relation suivante:

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

D'autre pat, le calcul de la première dérivée du module de compressibilité ( $B'$ ) a été effectué à partir de l'expression suivante :

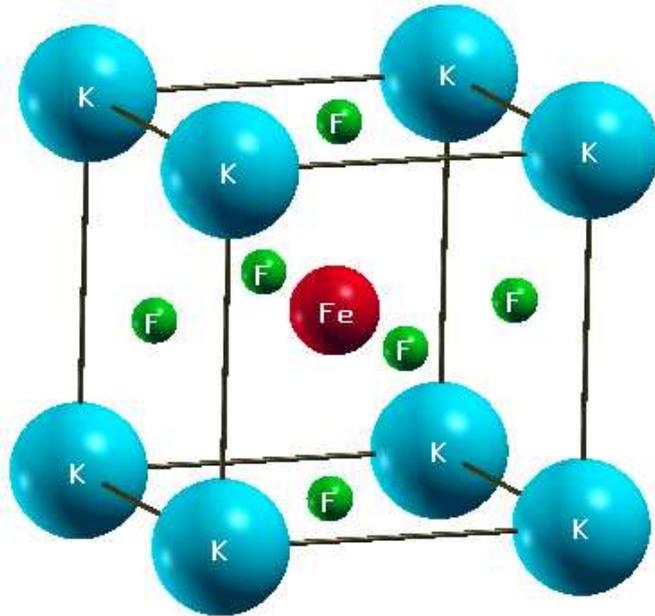
$$E(V) = E_0 + \frac{B}{B'(B'-1)} \left[ V \left( \frac{V_0}{V} \right) - V_0 \right] + \frac{B}{B'} (V - V_0) \dots (\text{III.3})$$

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

#### III-2.1. Structure cristalline :

Le composé de  $\text{KFeF}_3$  cristallise dans la structure pérovskite cubique de groupe d'espace  $\text{Pm-3m}$  N° 221 [13], qui a été confirmée expérimentalement par Lee et al. [14] et Manivannan et al. [15]. D'autre part, Ito et Morimoto [16] ont montré dans leur étude que le composé  $\text{KFeF}_3$  subi une transition de

phase magnétique entre les températures 4,2 K et 300 K. La structure cubique du matériau pérovskite  $\text{KFeF}_3$  est représentée par la Figure III.1, où les sites de Wyckoff de coordonnées 1a (0, 0, 0), 1b (0.5, 0.5, 0.5), et 3c (0, 0.5, 0.5) sont occupés respectivement par les atomes K, Fe et F [13].



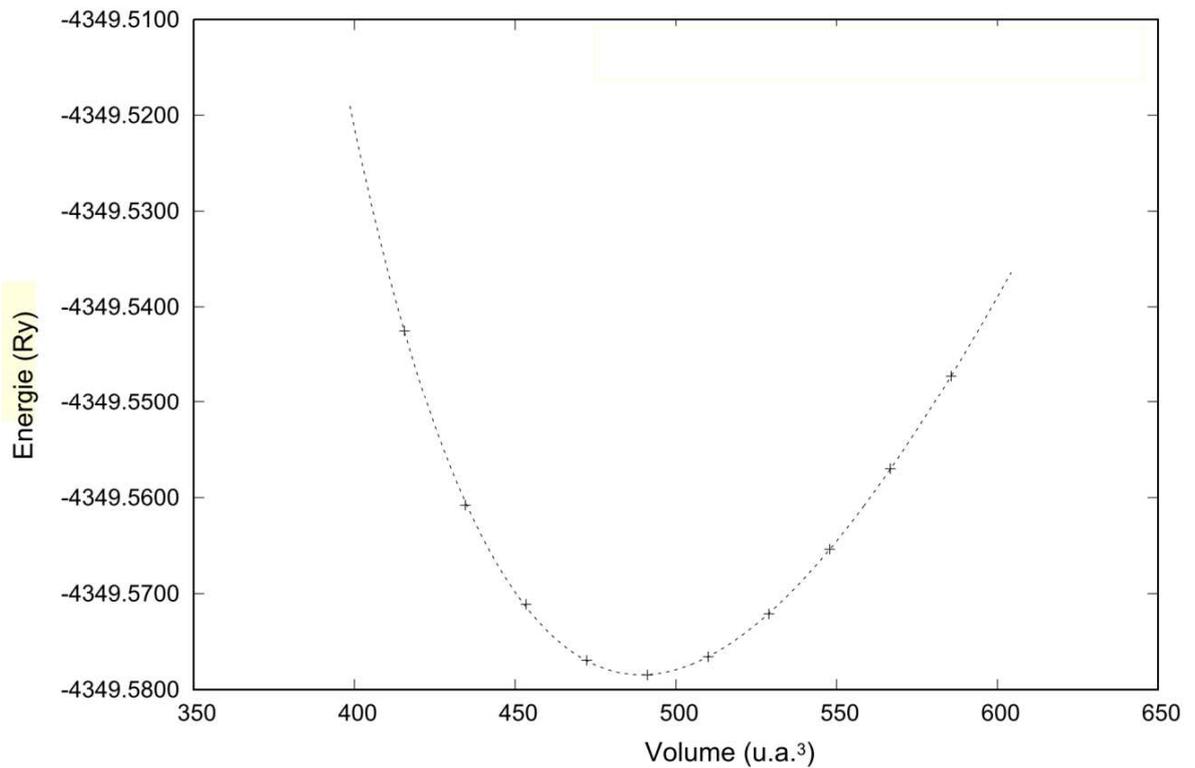
**Figure III.1 :** Structure prototype du matériau pérovskite  $\text{KFeF}_3$ .

### III-2.2. Paramètres structuraux :

La Figure III.2 montre l'optimisation de l'énergie totale en fonction du volume. La courbe de cette figure a été ajustée par l'équation de Murnaghan [12] afin de déterminer les propriétés structurales du matériau  $\text{KFeF}_3$ . Les résultats des paramètres structuraux tels que la constante de réseau ( $a$ ), le module de compressibilité ( $B$ ) et sa première dérivée ( $B'$ ), ainsi que d'autres valeurs théoriques [13] et expérimentales [14, 17] sont présentés dans le Tableau III.1. Le paramètre de réseau et le module de compressibilité du composé  $\text{KFeF}_3$  sont en bon accord avec le résultat expérimental [14] et les calculs théoriques [13] trouvés par l'approximation GGA-PBE [8].

**Tableau III .1 :** Calculs des paramètres structuraux tels que la constante de réseau ( $a$ ), le module de compressibilité ( $B$ ) et sa première dérivée ( $B'$ ) du matériau  $\text{KFeF}_3$ .

Composé	$a$ (Å)	$B$ (GPa)	$B'$	Méthode
$\text{KFeF}_3$	4.1696	67.93	4.96	GGA-PBE
Autres calculs				
$\text{KFeF}_3$	4.064 [13]	70.11 [13]	3.68	GGA-PBE
	4.059 [13]	70.03 [13]		LDA
	4.129 [14]			Expérimentale
	4.121 [17]			Expérimentale



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

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

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

La Figure III.3 présente les structures de bandes du composé  $\text{KFeF}_3$  calculées par l'approximation GGA-PBE. Les courbes montrent que le  $\text{KFeF}_3$  révèle un caractère demi-métallique résultant de la nature semiconductrice et métallique des spins majoritaires et minoritaires, respectivement. Le caractère semiconducteur des spins majoritaires est prouvé par le gap qui se produit entre le maximum de la bande de valence et le minimum de la bande de conduction autour du niveau de Fermi ( $E_F$ ), qui sont situés respectivement aux points de hautes symétries M et  $\Gamma$ .

Les spins majoritaires du matériau  $\text{KFeF}_3$  sont caractérisés par un gap demi-métallique ferromagnétique indirect situé respectivement entre les points de hautes symétries M et  $\Gamma$ . D'autre part, ces états de spins ont un gap demi-métallique qui défini comme 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 [18, 19]. Le gap demi-métallique du matériau  $\text{KFeF}_3$  égal à 1.11 eV, qui se produit entre le minimum de la bande de conduction et le niveau de Fermi au point de haute symétrie  $\Gamma$ .

Les valeurs du gap demi-métallique ferromagnétique ( $G_{DMF}$ ) et le gap demi-métallique ( $G_{DM}$ ) du composé  $\text{KFeF}_3$  sont montrés dans le Tableau III.2. Nos calculs les structures de bandes des spins majoritaires et minoritaires ainsi que le gap demi-métallique ferromagnétique et le gap demi-métallique sont similaires aux calculs théoriques de N. Erum et M. A. Iqbal [13] trouvés par la même approximation GGA-PBE [8].

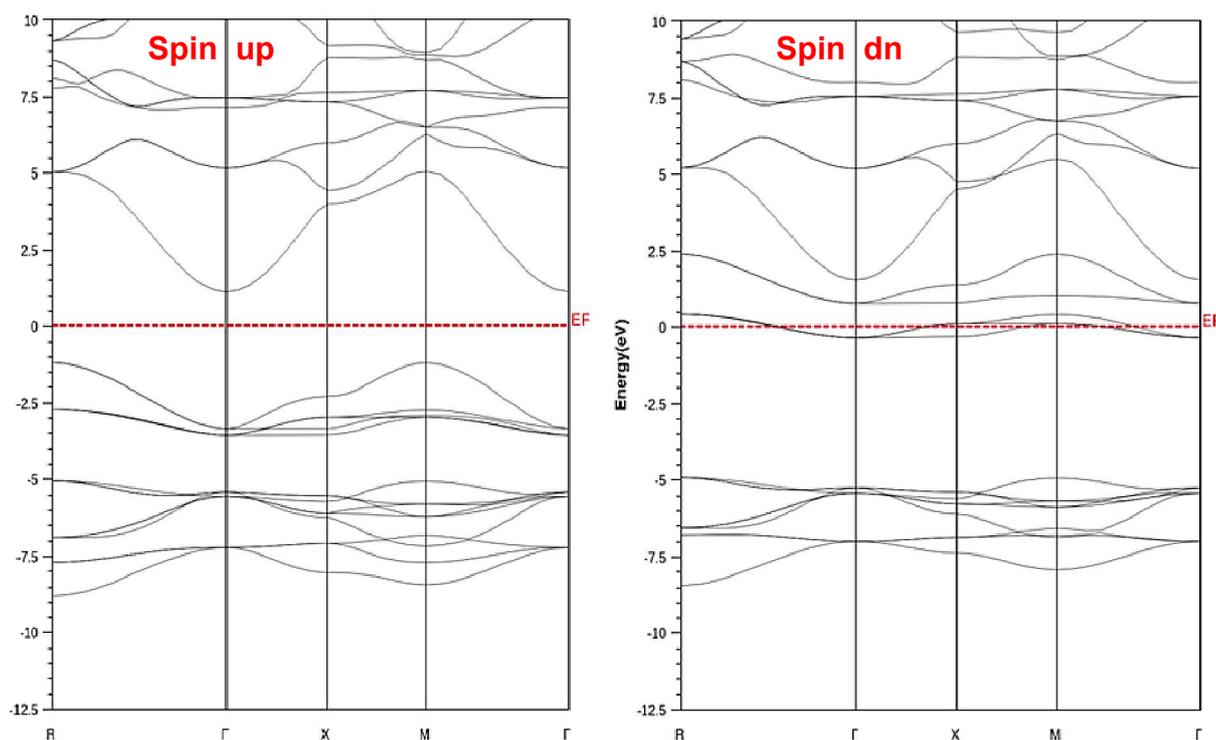
Les spins majoritaires du matériau  $\text{KFeF}_3$  montrent un caractère semiconducteur avec les valeurs de 2.31 et 1.11 eV respectivement pour le gap demi-métallique ferromagnétique et le gap demi-métallique. Donc, le

KFeF<sub>3</sub> est un matériau demi-métallique ferromagnétique polarisé en spin de 100 % et il un candidat potentiel pour les applications des dispositifs de l'électronique de spin.

**Tableau III.2 :**

Les résultats du gap demi-métallique ferromagnétique ( $G_{DMF}$ ) et le gap demi-métallique ( $G_{DM}$ ) des spins minoritaires du composé KFeF<sub>3</sub>.

Composé	$G_{DMF}$ (eV)	$G_{DM}$ (eV)	Méthode
KFeF <sub>3</sub>	2.31	1.11	GGA-PBE

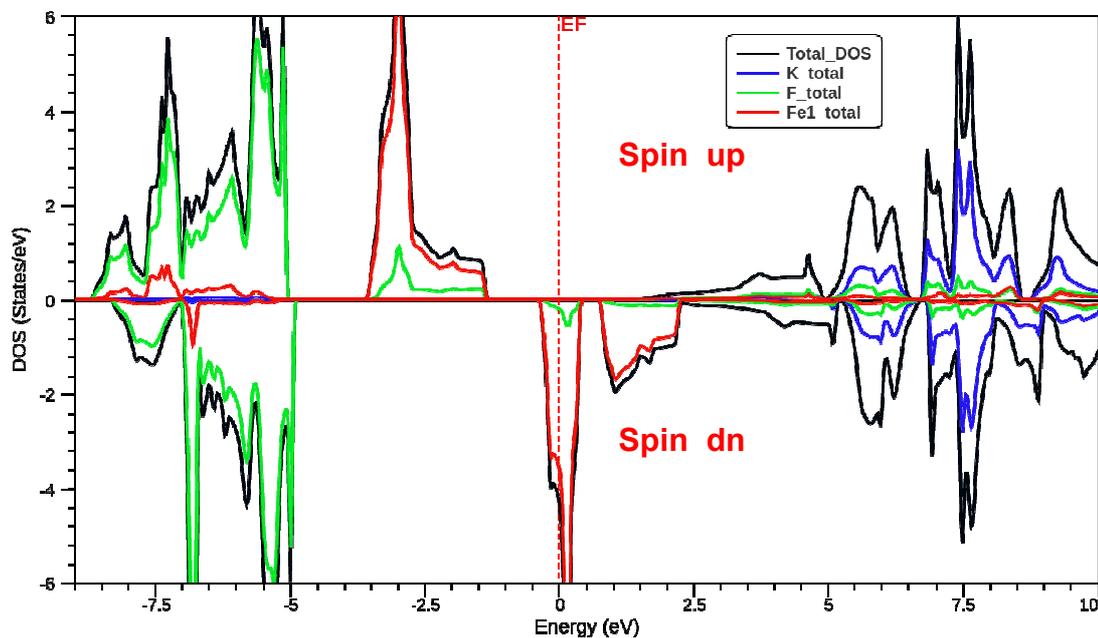


**Figure III.3 :** Les structures de bandes des spins majoritaires (*up*) et des spins minoritaires (*dn*) du matériau KFeF<sub>3</sub> avec l'approximation GGA-PBE.

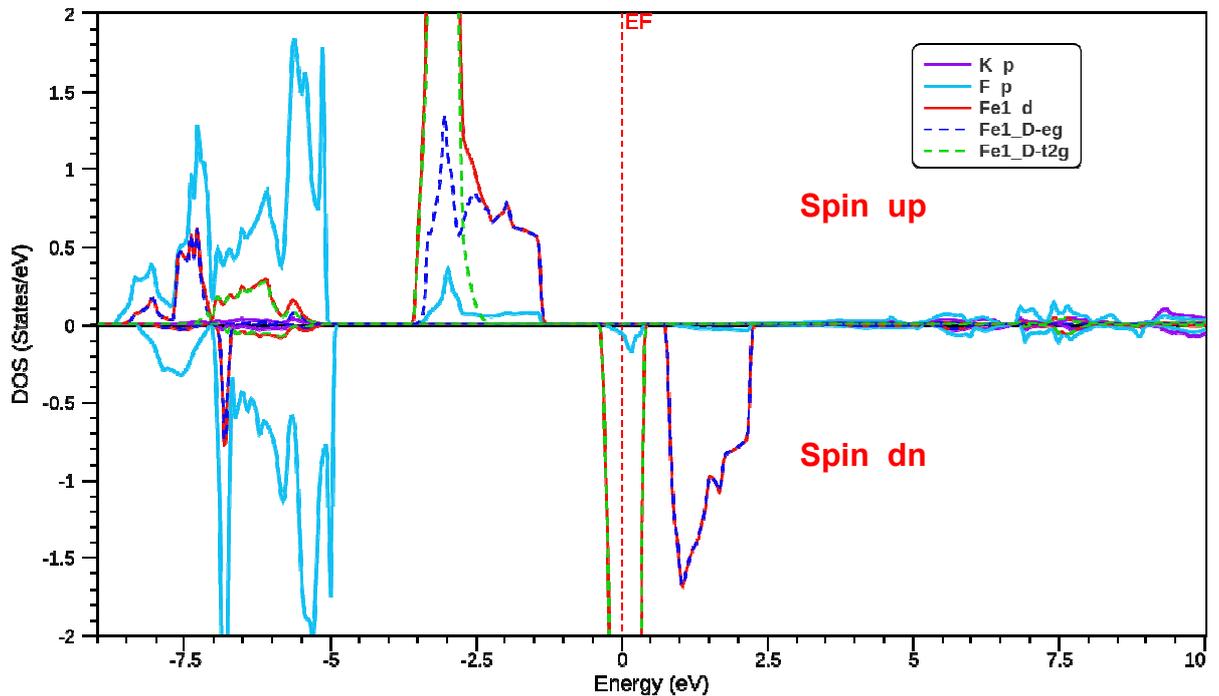
**III-3.2. Densités d'états électroniques (DOS) :**

Les densités d'états électroniques (DOS) totales et partielles du matériau KFeF<sub>3</sub> sont présentées respectivement par les Figures III.4 et III.5. La Figure

III.4 des DOS totales montre que les spins majoritaires sont semiconducteurs et possèdent un gap, tandis que les spins minoritaires sont métalliques. Par conséquent, le matériau  $\text{KFeF}_3$  est un demi-métallique ferromagnétique. A partir de la Figure III.5 des DOS partielles, nous remarquons que la nature métallique des spins minoritaires est dominée par la large hybridation p-d entre les états (p) de l'élément F et les états (3d) de Fer (Fe). D'autre part, sous l'effet du champ cristallin octaédrique généré par les ions de fluor (F) des niveaux (3d) de fer (Fe) se dégènèrent 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]. Nous remarquons que les états ( $e_g$ -3d) de (Fe) sont situés au-dessus des états  $t_{2g}$ -3d de (Fe), qui signifie que le champ cristallin est de nature octaédrique.



**Figure III.4 :** Les DOS totales des spins majoritaires ( $up$ ) et des spins minoritaires ( $dn$ ) du composé  $\text{KFeF}_3$ .



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

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

Les DOS partielles de la Figure III.5 montrent que les états électroniques (3d) de fer (Fe) partiellement remplis sont localisés autour du niveau de Fermi, qui signifie que l'origine du magnétisme dans le matériau  $\text{KFeF}_3$  provient des spins des états (3d) de fer (Fe) [13]. Les calculs du moment magnétique total et des moments partiels des atomes K, Fe et F, et le moment dans la zone interstitiel du matériau  $\text{KFeF}_3$  sont présentés dans le Tableau III.3. Le Tableau III.3 montre que le moment magnétique total égal à  $4 \mu_B$ , où  $\mu_B$  est le magnéton de Bohr. Ce moment magnétique est créé par les états (3d) de fer (Fe) qui sont partiellement occupés par quatre électrons comme le montre la Figure III.5. La valeur du moment magnétique total ainsi que les moments partiels aux sites de Fe, K et F sont en bon accord avec les calculs théoriques de N. Erum et M. A. Iqbal [13].

Le caractère demi-métallique du composé  $\text{KFeF}_3$  est approuvé par le nombre entier  $4 \mu_B$  du moment magnétique total. L'atome de fer (Fe) produit un moment total de  $4 \mu_B$ , mais sous l'effet de l'interaction d'échange p-d entre les états (p) de F et les états (3d) de Fe ce moment de  $4 \mu_B$  est réduit moins de cette valeur et des petits moments magnétiques partiels sont induits sur les sites des éléments de K et F. L'interaction ferromagnétique provient les moments positifs des éléments de Fe et F. Par contre, l'interaction antiferromagnétique résulte entre le moment magnétique négatif de l'élément de K et les moments positifs des atomes de F et Fe.

**Tableau III.3 :**

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

Composé	Total ( $\mu_B$ )	Fe ( $\mu_B$ )	K ( $\mu_B$ )	F ( $\mu_B$ )	Interstitiel ( $\mu_B$ )
$\text{KFeF}_3$	4.0002	3.5422	-0.0014	0.0879	0.1957
$\text{KFeF}_3$	4.0019 [13]	3.5389 [13]	-0.0017 [13]	0.08897 [13]	0.1629 [13]

## **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] J.P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof, Phys. Rev. Lett. 77, 3865 (1996)
- [9] Singh, D.J.: Plane waves, pseudopotentials and the LAPW method, Kluwer Academie Publishers, Boston, (1994)
- [10] Monkhorst, H.J., Pack, J.D.: Phys. Rev. B 13, 5188 (1976)
- [11] Pack, J.D., Monkhorst, H.J.: Phys. Rev. B 16, 1748 (1977)
- [12] Murnaghan, F. D.: Proc. Natl. Acad. Sci. USA 30, 5390 (1944)
- [13] N. Erum, M. A. Iqbal, Solid State Commun. 264, 39-48 (2017)
- [14] J. Lee, H. Shin, H. Chung, Q. Zhang, F. Saito, Mater. Trans. 44, 1457 (2003)
- [15] V. Manivannan, P. Parhi, J.O.N.A.T.H.A.N.W. Kramer, Bull. Mater. Sci. 31 (7), 987–993 (2008)
- [16] A. Ito, S. Morimoto, J. Phys. Soc. Jpn. 39 (4) (1975)
- [17] R.L. Moreira, A. Dias, J. Phys. Chem. Solids 68, 1617 (2007)
- [18] Yao, K.L., Gao, G.Y., Liu, Z.L., Zhu, L.: Solid State Commun. 133, 301 (2005)
- [19] Gao, G.Y., Yao, K.L., Şaşıoğlu, E., Sandratskii, L.M., Liu, Z.L., Jiang, J.L.: Phys. Rev. B 75, 174442 (2007)
- [20] B. Doumi, A. Mokaddem, F. Dahmane, A. Sayede, A. Tadjer, RSC advances, 5(112), 92328-92334 (2015)

# *Conclusion*

**Conclusion :**

Dans ce mémoire de master, nous avons investigué les propriétés structurales, électroniques, demi-métalliques et magnétiques du matériau fluoro-pérovskite à base de fer tel que  $\text{KFeF}_3$  dans la structure cubique. Les propriétés étudiées ont été prédites en utilisant le code WIEN2k basé sur la DFT et la méthode FP-LAPW.

La comparaison des paramètres structuraux du composé  $\text{KFeF}_3$  à d'autres calculs montrent le bon accord par rapport aux résultats expérimentaux et théoriques. Les propriétés électroniques et magnétiques montrent que le matériau  $\text{KFeF}_3$  possède un caractère demi-métallique ferromagnétique due à la nature semiconducteur des spins majoritaires et métallique des spins minoritaires. Le caractère métallique résulte de l'hybridation p-d entre les orbitales (p) de F et (3d) de Fe. Les structures de bandes montrent le bon accord avec d'autres calculs théoriques, ils présentent un caractère demi-métallique ferromagnétique avec une polarisation en spin de 100 %. Par conséquent, le fluoro-pérovskite  $\text{KFeF}_3$  est un composé potentiel pour les applications de l'électronique de spin.

## Résumé

Les calculs de premier principe de la DFT et la méthode FP-LAPW introduits dans le code WIEN2k ont été utilisés pour calculer les propriétés structurales, électroniques et magnétiques du composé fluoro-pérovskite à base de fer  $KFeF_3$  dans la structure cubique.

Nos calculs des propriétés structurales, électroniques et magnétiques sont en bon accord avec d'autres résultats théoriques. Le matériau  $KFeF_3$  révèle un caractère demi-métallique ferromagnétique avec une polarisation en spin de 100 %. La propriété demi-métallique du composé  $KFeF_3$  est confirmée par le nombre entier de son moment magnétique total. Par conséquent, le matériau  $KFeF_3$  fluoro-pérovskite est un candidat potentiel pour les applications de l'électronique de spin.

**Mots clés :** Fluoro-pérovskite, Caractère demi-métallique, Magnétisme, Electronique de spin

## ملخص

حسابات المبدأ الأول لـ DFT و طريقة FP-LAPW مدمجة في برنامج WIEN2k تم إستخدامها لحساب الخصائص الهيكلية، الإلكترونية و المغناطيسية لمركب فليو-بيروفسكيت  $KFeF_3$  في الهيكل المكعب. حسابات الخصائص التركيبية، الإلكترونية و المغناطيسية تتوافق بشكل جيد مع النتائج النظرية الأخرى. المركب  $KFeF_3$  يُظهر خاصية نصف معدنية مغناطيسية مع استقطاب سبيني بنسبة 100 %. خاصية النصف المعدنية المغناطيسية مؤكدة بالعدد الكامل للعزم المغناطيسي الكلي. لذلك ، مركب فليو-بيروفسكيت  $KFeF_3$  يعتبر مرشحاً محتملاً لتطبيقات السبين الإلكترونية.

**كلمات مفتاحية :** فليو-بيروفسكيت، خاصية النصف-المعدنية، المغناطيسية، سبين إلكترونيك.