



وزارة التعليم العالي و البحث العلمي
MINISTRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE
LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE
جامعة عبد الحميد بن باديس مستغانم
Université Abdelhamid Ibn Badis Mostaganem
كلية العلوم و التكنولوجيا
Faculté des Sciences et de la Technologie
DEPARTEMENT DE GENIE DES PROCÉDES



N° d'ordre : M2...../IP/2020

MEMOIRE DE FIN D'ETUDES DE MASTER ACADIMIQUE

Filière : Industries pétrochimiques

Option: Génie pétrochimique

Thème

**Etude de premier principe des propriétés structural et
thermodynamique des composés double pérovskites**

Présenté par

1-Belouddane Bencherif

Soutenu le ... /06/ 2020 devant le jury composé de :

| | | | |
|--------------|---------------|-----|--------------------------|
| Président : | MEKIBES Zohra | MAA | Université de Mostaganem |
| Examineur : | MAHREZ Nouria | MCB | Université de Mostaganem |
| Rapporteur : | CHERID Samira | MCA | Université de Mostaganem |

Année Universitaire 2019/2020

Remerciements

Avant tout, nous remercions notre grand Dieu ALLAH le tout puissant qui nous a donné l'envie et la force pour mener à terminer ce travail.

Tout d'abord nos respectueux remerciements à tous les membres de jury qui nous ont fait l'honneur de participer à l'évaluation de notre travail.

Nous remercions chaleureusement notre encadreur Mme S. CHERID d'avoir accepté de nous encadrer, pour l'intérêt qu'elle a porté à ce travail, pour sa disponibilité, et ses remarques pertinentes. Elle a toujours su nous faire confiance et nous apporter l'aide nécessaire, tant sur le plan scientifique que moral.

Sans oublier tous nos Enseignants Et toute la promotion M2 Génie Pétrochimique 2019-2020 On Vous remercie tous pour cette incroyable année Et Un grand merci à tous ce qui nous a aidés de près ou de loin.

Résumé :

Dans ce travail nous avons étudié les propriétés structurales, et thermodynamiques des doubles pérovskites en utilisant la méthode des ondes planes augmentées linéarisées avec un potentiel total (FP-LAPW) dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) implémentée dans le code Wien2k. Le potentiel d'échange et de corrélation était traité par différentes approximations GGA, GGA+U et mBJ+GGA.

Pour les propriétés électroniques nos résultats indiquent que tous ces composés étudiés possèdent un caractère demi-métallique avec une polarisation de spin $P=100\%$ au niveau de Fermi et un gap d'énergie direct pour les composés $\text{Sr}_2\text{CrZrO}_6$, Sr_2CrYO_6 et $\text{Sr}_2\text{CrTaO}_6$ et un gap indirect pour le composé $\text{Sr}_2\text{CrLaO}_6$. Enfin, en utilisant le modèle de Debye quasi-harmonique tel qu'il est implémenté dans le code GIBBS, nous avons présenté une étude prédictive sur l'influence de température et la pression sur nos composés.

Mots Clés : Spintronique, double pérovskite, demi-métallique, DFT, GGA, GGA+U, mBJ+GGA et Wien2k.

Abstract :

In this work we have studied the structural and thermodynamic properties of double perovskites using the method of increased linear waves linearized with total potential (FP-LAPW) in the framework of the density functional theory (DFT) implemented in the Wien2k code. The exchange and correlation potential was treated by different GGA, GGA + U and mBJ + GGA approximations.

For the electronic properties, our results indicate that all of these studied compounds have a semi-metallic character with a spin polarization $P = 100\%$ at Fermi level and a direct energy gap for the compounds $\text{Sr}_2\text{CrZrO}_6$, Sr_2CrYO_6 and $\text{Sr}_2\text{CrTaO}_6$ and an indirect gap for the compound $\text{Sr}_2\text{CrLaO}_6$. Finally, using the quasi-harmonic Debye model as implemented in the GIBBS code, we presented a predictive study on the influence of temperature and pressure on our compounds.

Keywords : Spintronics, double perovskite, semi-metallic, DFT, GGA, GGA + U, mBJ + GGA and Wien2k.

LISTE DES FIGURES

CHAPITRE I : Introduction aux Méthodes de Premier Principe

| | |
|---|----|
| Figure I.1. Processus d'itération auto-cohérente utilisé pour résoudre les équations de KohnSham. | 17 |
| Figure I.2. Répartition de la cellule unitaire, une région interstitielle et des régions sphériques..... | 24 |
| Figure I.3. Exemple de fenêtres avec un état semi-cœur..... | 27 |
| Figure I.4. L'organigramme des programmes dans le code Wien2k ^[60] | 31 |

CHAPITRE II : Résultats et Discussions

| | |
|--|----|
| Figure II.1. Variation de volume de la maille unitaire en fonction de la température à différentes pressions pour $Sr_2CrB'O_6$ (Où $B'= Zr, Y, La$ et Ta) composés double pérovskites..... | 41 |
| Figure II.2. Variation du module de compressibilité en fonction de la température à différentes pressions pour $Sr_2CrB'O_6$ (Où $B'= Zr, Y, La$ et Ta) composés double pérovskites..... | 43 |
| Figure II.3. Variation de la température de Debye en fonction de la température à différentes pressions de $Sr_2CrB'O_6$ (Où $B'= Zr, Y, La$ et Ta) composés double pérovskites.. | 45 |
| Figure II.4. Variation de la capacité calorifique à volume constant en fonction de la température à différentes pressions de $Sr_2CrB'O_6$ (Où $B'= Zr, Y, La$ et Ta) composés double pérovskites..... | 47 |
| Figure II.5. Variation de l'entropie en fonction de la température à différentes pressions de $Sr_2CrB'O_6$ (Où $B'= Zr, Y, La$ et Ta) composés double pérovskites..... | 49 |
| Figure II.6. Variation du coefficient dilatation thermique en fonction de la température à différentes pressions de $Sr_2CrB'O_6$ (Où $B'= Zr, Y, La$ et Ta) composés double pérovskites.. | 51 |

TABLE DES MATIÈRES

CAHPITRE.I :**INTRODUCTION AUX METHODE DE PREMIER PRINCIPE**

| | | |
|---------|---|----|
| I. 1. | Introduction..... | 08 |
| I. 2. | l'équation de Schrödinger et l'Hamiltonian exact du cristal..... | 08 |
| I. 3. | Mise en œuvre des approximations..... | 10 |
| I. 3. 1 | L'approximation de Born-Oppenheimer | 11 |
| I. 3. 2 | L'approximation de Hartree-Fock..... | 12 |
| a. | <i>Approximation de Hartree:</i> | 12 |
| b. | <i>Spin-orbitales</i> | 13 |
| I. 4. | La Théorie de la Fonctionnelle de Densité (DFT)..... | 13 |
| I. 4. 1 | Les théorèmes de Hohenberg et Kohn..... | 14 |
| a. | <i>Premier théorème :</i> | 14 |
| b. | <i>Deuxième théorème:</i> | 15 |
| I. 4. 2 | Les équations de Kohn-Sham..... | 15 |
| I. 4. 3 | Résolution des équations de Kohn-Sham..... | 16 |
| I. 5. | Les différents types de fonctionnelles d'échange-corrélation..... | 18 |
| I. 5. 1 | L'approximation de la densité locale (LDA)..... | 18 |
| I. 5. 2 | Extension de la LDA pour les systèmes magnétiques, la LSDA..... | 19 |
| I. 5. 3 | L'approximation du Gradient Généralisé (GGA)..... | 19 |
| I. 5. 4 | L'approximation DFT + U..... | 20 |
| I. 5. 5 | Potentiel de Becke et Johnson modifié (mBJ)..... | 21 |
| I. 6. | La méthode des ondes planes augmentées linéarisées à potentiel total..... | 22 |
| I. 6. 1 | La méthode des ondes planes augmentées (APW)..... | 24 |
| I. 6. 2 | Méthode des ondes planes augmentées linéarisées (LAPW)..... | 25 |
| I. 6. 3 | Méthode des ondes planes augmentées linéarisées à potentiel total (FP-LAPW)..... | 26 |
| a. | <i>Les fenêtres d'énergie multiple :</i> | 27 |

| | | |
|-----------|--|----|
| b. | <i>Développement en orbitales locale (La méthode LAPW+LO)</i> :..... | 28 |
| I.7. | Description et utilisations du code WIEN2k..... | 28 |
| I.7.1. | Insérer les paramètres importants..... | 28 |
| I.7.2. | Initialisation..... | 29 |
| I.7.3. | Calcul auto-cohérent..... | 30 |
| I.7.4. | Détermination des propriétés..... | 32 |
| I.8. | Conclusion..... | 32 |
| | Références bibliographiques | 33 |

CHAPITRE. II :

L'effet de la température et pression sur les matériaux double pérovskites Sr_2CrXO_6 ($X= Zr, Y, La$ et Ta)

| | | |
|-------|---|----|
| II.1. | Introduction..... | 36 |
| II.2. | Méthode de calcul des propriétés thermodynamiques..... | 37 |
| II.3. | Volume de la cellule unitaire sous l'effet de pression et température (V).... | 40 |
| II.4. | Module de compressibilité (B_S)..... | 42 |
| II.5. | Température de Debye (θ_D)..... | 44 |
| II.6. | La capacité calorifique à volume constante (C_V)..... | 46 |
| II.7. | L'entropie (S)..... | 48 |
| II.8. | Coefficient de dilatation thermique (α)..... | 50 |
| II.9. | Conclusion..... | 52 |
| | Références bibliographies..... | 53 |
| | Conclusion Générale..... | 55 |

Introduction Générale

Introduction Générale

1. Contexte général

Actuellement, la science des matériaux connaît un grand intérêt, en raison de l'importance de la matière dans la vie humaine. Les matériaux multifonctionnels sont des matériaux dont les propriétés physiques varient en fonction d'un stimulus externe, leur permettant ainsi de jouer un rôle actif dans divers systèmes ^[1]. En particulier, les matériaux qui ont des propriétés magnétiques spécifiques sont très importants pour construire une nouvelle génération de composants de haute technologie appelés « spintroniques » ^[2], comme ces composés sont très utilisés aussi dans un large éventail d'applications telles que la création et la distribution d'électricité, et où ils ont une grande importance dans les appareils qui utilisent ce domaine de l'électricité. Considérant que le marché du divertissement à domicile n'est pratiquement pas dépourvu de matériaux magnétiques tels que les appareils de jeu, les télévisions, les téléphones, les ordinateurs et les lecteurs de CD. Les matériaux demi-métaux se comportent comme une structure métallique en bande pour une direction de spin, alors qu'ils ont un caractère semi-conducteur ou isolant avec un net écart d'énergies pour la direction opposée du spin. Récemment, l'étude des matériaux à comportement semi-métallique dotés de propriétés magnétiques spécifiques a augmenté en raison de la garantie d'avoir certaines des caractéristiques suivantes: (i) quantification du moment magnétique, (ii) susceptibilité au spin nul et (iii) polarisation de spin de 100% au niveau de Fermi ^[3-6]. La prédiction de la demi-métallicité a été étendue à de nombreux oxydes tels que Fe_3O_4 ^[7], CrO_2 rutile ^[8], spinelle FeCr_2S_4 ^[9], pérovskite PrMnO_3 ^[10] et doubles pérovskites $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$ ^[11-12], Sr_2FeWO_6 ^[13], $\text{Sr}_2\text{CoMoO}_6$ ^[14], $\text{Sr}_2\text{MnMoO}_6$ ^[15], $\text{Sr}_2\text{CrZrO}_6$ ^[16], $\text{Sr}_2\text{CuOsO}_6$ ^[17], Sr_2CrYO_6 , $\text{Sr}_2\text{CrLaO}_6$ ^[18], Sr_2VOsO_6 ^[19], Cs_2NaYF_6 ^[20] et surtout après la découverte d'un effet de magnétorésistance à haute température de $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$ dans des champs magnétiques faibles par *Kobayashi et al* en 1998, l'étude de la qualité de ces matériaux va devenir très intensive. Les doubles pérovskites ont la formule générale $\text{A}_2\text{BB}'\text{X}_6$, où A = alcalino-terreux ou terre rare, B et B' sont des métaux de transition différents et X = oxygène ou halogène ^[21,22]. Un aspect considérable des oxydes de pérovskite est la grande diversité des propriétés, telles que la ferroélectricité, la piézoélectricité, les propriétés magnétiques, catalytiques et même la supraconductivité ^[23]. Ceci est principalement dû à la multiplicité des structures et des produits chimiques décompositions. En plus, de ces propriétés bien connues, plusieurs oxydes de

Introduction générale

pérovskite présentent une conductivité ionique, électronique et ionique mixte élevée qui sont requises pour des applications telles que les piles à combustible à oxyde solide et les membranes à perméabilité sélective [24.25]. Historiquement, l'étude des pérovskites et des elpasolites a traversé plusieurs phases. Parmi les familles intéressantes de pérovskite ; les doubles pérovskites, et précisément les composés à base de strontium et de chrome qui sont les plus prometteurs et présentent un comportement de semi-métaux. Il y a eu des travaux considérables impliquant à la fois des méthodes expérimentales et théoriques sur $\text{Sr}_2\text{CrMoO}_6$ [26], $\text{Sr}_2\text{CrReO}_6$ [27.28] et Sr_2CrWO_6 [29], $\text{Sr}_2\text{CrOsO}_6$ [30.31], $\text{Sr}_2\text{CrScO}_6$, and $\text{Sr}_2\text{CrMnO}_6$ [32]...etc.

Le développement rapide de l'informatique a contribué significativement à la prédiction de nouveaux matériaux ou alliages dont les propriétés sont importantes. Les méthodes de premiers principes dites « **ab-initio** » (qui signifie du tout début), sont parmi les méthodes de modélisation et simulation les plus accrédités pour étudier les matériaux à l'échelle atomique, ce qui permet d'obtenir une large gamme d'informations sur l'origine microscopique des propriétés des matériaux, dont la ferroélectricité et l'antiferroélectricité. Les méthodes de simulation numérique constituent un moyen d'accès à la compréhension des systèmes physiques de manière simple, facile, rapide et très efficace. De plus, ces méthodes subissent des mises à jour continues qui s'adaptent à la rapidité et à la capacité de mémoire des calculateurs. Elles sont toutes basées sur la théorie de la fonctionnelle de densité « DFT ». La méthode des ondes planes augmentées linéarisées à potentiel total (full-potential linearized augmented plane wave « FP-LAPW ») est l'une des méthodes les plus performantes et très précises pour des calculs de la structure électronique de la matière condensée dans un état fondamental, de transition ou dans un état excité. Le code WIEN2k est parmi les codes qui subissent des mises à jour continues et qui s'adaptent à la rapidité et à la capacité de mémoire des calculateurs pour être au diapason de l'évolution de la recherche scientifique moderne. En résumé, dans ce travail, nous nous intéressons à l'étude des composants de la famille de double perovskite à base strontium et chrome qui présentent un intérêt particulier à cause de leurs excellentes propriétés, on utilisera la méthode des ondes planes augmentées linéarisées à potentiel total (FP-LAPW) dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT), implémentée dans le code WIEN2k.

2. Objectif de la thèse

L'objectif principal du travail de recherche de cette thèse est l'étude de la modélisation et la simulation en utilisant la méthode des ondes planes augmentées linéarisées (FP-LAPW) dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) implémenté dans le code Wien2k^[33], et où le potentiel d'échange-corrélation a été traité par l'approximation du gradient généralisée TP-GGA, GGA plus le terme de corrélation Hubbard (GGA + U) et GGA plus le potentiel de Becke-Johnson modifié (mBJ-GGA) et ce pour aboutir à une meilleure compréhension des propriétés structurales, électroniques, magnétique et optiques des matériaux oxydes double pérovskites de structure stœchiométrique $A_2BB'O_6$ et où ces composés sont à base de strontium et chrome tel que Sr_2CrZrO_6 , Sr_2CrYO_6 , Sr_2CrLaO_6 et Sr_2CrTaO_6 ceci d'une part et d'autre part nous simulons ces matériaux sous l'influence de paramètres externes tels que la température et la pression ; nous avons varié la température de 0^oK jusqu'à 1400^oK degrés et seront soumis à un large éventail de hautes pressions. De fait les propriétés thermodynamiques de ces matériaux ont été explorées en utilisant le modèle quasi-harmonique de Debye via le programme GIBBS^[34].

3. Structuration de la thèse

Le présent manuscrit est divisé en deux grandes parties

Chapitre. I : Sous le titre « *Introduction aux Méthodes de Premier Principe* », nous avons entamé ce chapitre par les composants des solides, les paramètres fondamentaux de la mécanique quantique et la théorie fondamentale de la physique des solides et aussi comment comprendre l'organisation intime de ces particules à l'origine de leurs propriétés, ainsi que la base fondamentale de la résolution de l'équation de Schrödinger à l'aide de diverses méthodes de résolution approchée. Ainsi que ce chapitre constitue une introduction aux principes généraux de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) et donne ainsi un aperçu des diverses implémentations utilisées (LDA, LSDA, GGA, DFT+U et mBJ) pour traiter le potentiel de échange-corrélation, ce chapitre inclut également la présentation des concepts théoriques relatifs aux approches connues sous le nom d'analyse topologique, comme le développement de bases linéarisées (APW, LAPW et FP-LAPW). A la fin de ce chapitre, nous avons fait une description brève du code de calcul Wien2k, où nous avons utilisé ce dernier pour calculer les propriétés structurales, et thermodynamiques de nos matériaux.

Introduction générale

Chapitre. II : Sous le titre « Résultats et discussions», dans ce chapitre, nous avons présenté une étude de prédiction sur l'influence des paramètres externes comme la température et la pression sur nos composés d'oxydes double pérovskites à base de strontium et chrome $\text{Sr}_2\text{CrB}'\text{O}_6$ (Avec $\text{B}' = \text{Zr}, \text{Y}, \text{La}$ et Ta), utilisant le modèle de Debye quasi-harmonique tel qu'il est implémenté dans le code GIBBS2. Ces propriétés thermiques ont été explorées dans la gamme de températures de 0 à 1400⁰K pour tous les composés. Quant à la pression, nous avons appliqué une pression évolutive de 0 à 30 GPa d'un pas de 5 GPa pour les matériaux Sr_2CrYO_6 et $\text{Sr}_2\text{CrLaO}_6$, tandis que pour les matériaux $\text{Sr}_2\text{CrZrO}_6$ et $\text{Sr}_2\text{CrTaO}_6$ nous avons appliqué une pression variable de 0 à 42 GPa d'un pas de 6 GPa.

Nous verrons en conclusion que ce travail ouvre des perspectives intéressantes, notamment sur l'étude des propriétés thermoélectriques en employant le code **Boltz-TraP** ainsi que la dispersion des phonons afin de voir le signe des fréquences et en déduire par la suite le domaine de stabilité d'oxydes double pérovskites à base de strontium et chrome $\text{Sr}_2\text{CrB}'\text{O}_6$ (Où $\text{B}' = \text{Zr}, \text{Y}, \text{La}$ et Ta).

Références Bibliographiques

- [1] AMISI Safari, thèse de doctorat « *Étude ab-initio d'oxydes antiferroélectriques de structure pérovskite* », université de liège, Faculté des Sciences, 12 Novembre 2013.
- [2] Bader, S.D., Parkin, S.S.P.: Spintronics. *Annu. Rev. Condens. Matter Phys.* 1, 71–88 (2010).
- [3] Itoh, H., Inoue, J.: *J. Magn. Magn. Mater.* 226, 930 (2001).
- [4] Zutic, I., Fabian, J., Das Sarma, S.: *Rev. Mod. Phys.* 76, 323(2004).
- [5] De Boeck, J., Van Roy, W., Das Moutsny, J.V., Liu, Z., Lagae, L., Boeve, H., Dessen, K., Borghs, G.: *Semicond. Sci. Technol.* 17,342 (2002).
- [6] Liu, Y.P., Fuh, H.R., Xiao, Z.R., Wang, Y.K.: *J. Alloys Compd.* 586, 289–294 (2014).
- [7] Pickett, W.E., Moodera, J.S.: *Phys. Today* 54, 39 (2001).
- [8] Schwarz, K.: *J. Phys. F: Met. Phys.* 16, L211 (1986).
- [9] Park, M.S., Kwon, S.K., Toun, S.J., Min, B.I.: *Phys. Rev. B* 59, 10018(1999).
- [10] Bouadjemi, B., Bentata, S., Abbad, A., Benstaali, W., Bouhafs, B.: *Solid State Commun.* 168, 6–10 (2013).
- [11] Cheol, H., Hyun, J., Eom, J., et al.: Control of spin precession in a spin-injected field effect transistor. *Science* 325, 1515–1518 (2009).
- [12] Jeng, H.T., Guo, G.Y.: *Phys. Rev. B* 67, 094438 (2003)
- [13] Chan, T.S., Liu, R.S., Guo, G.Y., Hu, S.F., Lin, J.G., Chen, J.M., Chang, C.-R.: *Solid State Commun.* 133, 265–270 (2005).
- [14] Wu, H.: *Phys. Rev. B* 64, 125126 (2001).
- [15] Solovyev, I.V.: *J. Magn. Magn. Mater.* 268, 194–197 (2004)
- [16] S. HAID, B. BOUADJEMI, A. ABBAD, W. BENSTAALI, S. BENTATA, *Journal of Optoelectronics and Biomedical Materials* Vol. 9, No. 2, April - June 2017 p. 85 – 94.
- [17] Song, W., Wang, J., Wu, Z.: *Chem. Phys. Lett.* 482, 246–248 (2009).
- [18] Slimane Haid. Bouabdellah Bouadjemi. Samir Bentata. Tayeb Lantri. Ali Coruh. Ali Zitouni. Bachir Bouhafs. Zoubir Aziz. *Journal of Superconductivity and Novel Magnetism*. <https://doi.org/10.1007/s10948-018-4643-6>.
- [19] Wang, J., Wang, J., Wu, Z.: *Chem. Phys. Lett.* 501, 324–329 (2011).

- [20] M. Houari, B. Bouadjemi, A. Abbad, W. Benstaali, S. Haid, T. Lantri, A. Zitouni, S. Bentata, B. Bouhafs, Z. Aziz, Chinese Journal of Physics, <https://doi.org/10.1016/j.cjph.2018.05.004>.
- [21] Q. Zhang, Z.F. Xu, J. Liang, J. Pei, H.B. Sun. Journal of Magnetism and Magnetic Materials 354, 231 (2014).
- [22] Guoyan Huo, Xin Ren, Lili Qian, Ning Zhang, Shuang Liu, Xu Yan. Journal of Magnetism and Magnetic Materials 343, 119 (2013).
- [23] I. Animitsa, Perovskites: Structure, Properties and Uses, Nova Science Publishers. Inc, New York, 2010.
- [24] L.G. Tejuca, J.L. Fierro, Properties and Applications of Perovskite-type Oxides, CRC Press, 2000.
- [25] R. Voorhoeve, D. Johnson, J. Remeika, P. Gallagher, Science 195 (1977) 827–833.
- [26] Wu, H.: Phys. Rev. B **64**, 125126 (2001).
- [27] Kato, H., Okuda, T., Okimoto, Y., Tomioka, Y.: Phys. Rev. B **69**, 184412 (2004).
- [28] Tang, C.Q., Zhang, Y., Dai, J.: Solid State Commun. **133**, 219 (2005).
- [29] Jeng, H.T, Guo, G.Y, Phys. Rev. B 67, 094438 (2003).
- [30] Musa, M., Saad, H.-E.: J. Phys. Chem. Solids **94**, 1–11 (2006).
- [31] Morrow, R., Soliz, J.R., Hauser, A.J., Gallagher, J.C., Susner, M.A., Sumption, M.D., Aczel, A.A., Yan, J., Yang, F., Woodward, P.M.: The effect of chemical pressure on the structure and properties of A_2CrOsO_6 ($A = Sr, Ca$) ferrimagnetic double perovskite. J. Solid State Chem. <https://doi.org/10.1016/j.jssc.2016.02.025>.
- [32] Liu, Y.P., Chen, S.H., Tung, J.C., Wang, Y.K.: Solid State Commun. **152**(11), 968–973 (2012).
- [33] P. Blaha, K. Schwarz, G.K.H. Madsen, D. Kvasnicka, J. Luitz and Karlheinz Schwarz, Techn. Universität Wien, Austria, 2001 ISBN 3-9501031-1-2.
- [34] Blanco MA, Francisco E, Luaña V. Comput. Phys. Commun. 158 (2004) 57.

Chapitre I

*Introduction aux Méthodes de
Premier Principe*

I. 1. Introduction

À l'heure actuelle; de nombreux chercheurs ont contribué dans le perfectionnement des méthodes de calcul et dans le développement des technologies de l'information, cela a beaucoup participé dans l'étude des différentes propriétés physico-chimiques (propriétés structurales, élastiques, électroniques, magnétiques, optiques...etc) des matériaux formés d'alliages binaires, ternaires, quaternaires et aussi pour les familles des matériaux tels que les husslers, pérovskites, spinelles, clusters...etc., seulement à partir de leurs constituants microscopiques et les interactions entre particules qui les composent. Ces méthodes de calcul utilisent des approches provenant des lois fondamentales de la mécanique quantique, de l'électromagnétisme et de la physique statistique, afin d'établir un lien formel entre la structure à l'échelle atomique et les propriétés macroscopiques. Pour cette raison dans ce chapitre on va parler des méthodes de premiers principes (*first-principles study*) ou les techniques ab-initio.

I. 2. l'équation de Schrödinger et l'Hamiltonian exact du cristal

Les méthodes ab-initio sont des techniques qui permettent de trouver la structure électronique d'une association de particules élémentaires et de prévoir les propriétés des solides uniquement à partir de la connaissance de la structure des atomes dont ils sont constitués ^[1], c'est-à-dire on utilise seulement les constantes atomiques comme paramètre d'entrée pour la résolution de l'équation de Schrödinger afin de déterminer l'état fondamental du matériau. Plus détaillé, du point de vue microscopique, un solide est vu comme une collection de particules infinies, noyaux positivement chargés N pratiquement lourds et les électrons plus légers négativement chargés N_e , une description complète de ce système quantique à N_e électrons en présence de N noyaux nécessite le calcul de la fonction d'onde correspondante « ψ ». L'équation de Schrödinger ^[2] indépendante du temps ou l'équation de Schrödinger des états stationnaires qui décrit ce mouvement des électrons et des noyaux est sous la forme (I.1) :

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

Où ψ est la fonction d'onde du système, fonction des coordonnées des noyaux et des électrons, contient toute l'information du système. \hat{H} est l'opérateur Hamiltonien. E est l'énergie propre du système dans l'état considéré.

L'hamiltonien exact du cristal non relativiste résulte de la présence des forces électrostatiques d'interaction soit répulsion ou attraction suivant la charge des particules (noyaux, électrons) s'écrit comme suite:

$$\hat{H} = T_n + T_e + U_{e-n} + U_{e-e} + U_{n-n} \quad (I.2)$$

Où chaque terme est défini sous la forme suivante :

- Energie cinétique des noyaux: $T_n = -\frac{\hbar^2}{2} \sum_{i=1}^{Na} \frac{\nabla^2 \vec{R}_i}{M_i} \quad (I.3)$

- Energie cinétique des électrons : $T_e = -\frac{\hbar^2}{2} \sum_i \frac{\nabla^2 \vec{r}_i}{m_e} \quad (I.4)$

- Energie d'attraction électrons- noyaux : $U_{e-n} = -\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{i,j} \frac{e^2 Z_i}{|\vec{R}_i - \vec{r}_j|} \quad (I.5)$

- Energie de répulsion électrons- électrons : $U_{e-e} = \frac{1}{8\pi\epsilon_0} \sum_{i,j} \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} \quad (I.6)$

- Energie de répulsion noyaux - noyaux : $U_{n-n} = \frac{1}{8\pi\epsilon_0} \sum_{i,j} \frac{e^2 Z_i Z_j}{|\vec{R}_i - \vec{R}_j|} \quad (I.7)$

Avec :

$e = 1.69 \cdot 10^{-19}$ C: charge de l'électron.

$m_e = 9.31 \cdot 10^{-31}$ Kg: Masse de l'électron

M_i : Masse de noyau.

r_i, r_j : définissent les positions des électrons

R_i, R_j : Définissent les positions des noyaux Z

Z_i, Z_j : Nombres atomiques des noyaux

∇ : L'opérateur gradient de la particule

Donc, L'hamiltonien exact du cristal s'écrit :

$$\begin{aligned} \hat{H} = & -\frac{\hbar^2}{2} \sum_i \frac{\nabla^2 \vec{R}_i}{M_i} - \frac{\hbar^2}{2} \sum_i \frac{\nabla^2 \vec{r}_i}{m_e} - \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{i,j} \frac{e^2 Z_i}{|\vec{R}_i - \vec{r}_j|} + \frac{1}{8\pi\epsilon_0} \sum_{i,j} \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} \\ & + \frac{1}{8\pi\epsilon_0} \sum_{i,j} \frac{e^2 Z_i Z_j}{|\vec{R}_i - \vec{R}_j|} \quad (I.8) \end{aligned}$$

La résolution de l'équation de Schrödinger (I.1) avec l'Hamiltonien (I.8) donne les valeurs propres de l'énergie et les états propres correspondants. Sauf que, ceci n'est possible que pour les systèmes hydrogénoïdes ou les molécules H_2^+ ^[3]. Tandis que, pour les systèmes multi-corps le problème à traiter devient très complexe, À titre d'exemple, « *un solide comporte typiquement de l'ordre de $\sim 10^{25}$ électrons de valence qui sont mutuellement en interaction et en déplacement dans le champ électromagnétique de $\sim 10^{24}$ cœurs d'ions qui sont également en interaction mutuelle. Ceci nécessiterait la résolution d'une équation de Schrödinger avec une fonction d'onde à plus de $\sim 10^{23}$ variables simultanées* »^[4]. Devant cette complexité de l'hamiltonien, la résolution de l'équation de Schrödinger indépendante du temps est particulièrement ardue voire impossible. Pour cette raison, il est nécessaire de reformuler le problème en employant des théorèmes et des approximations adaptés.

I. 3. Mise en œuvre des approximations

Afin de contourner cette difficulté de résoudre l'équation de Schrödinger devant la complexité de l'hamiltonien, les simplifications deviennent essentielles, donc nous allons suivre l'acheminement des trois principales approches qui conduisant enfin à la formulation et la mise en œuvre de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT : *Densityfunctionaltheory*) :

- 1- Le premier niveau :** l'approximation de Born-Oppenheimer, adopté de façon générale afin d'approcher de la résolution du problème multi-corps.
- 2- Le deuxième niveau :** l'approximation d'Hartree-Fock ou le formalisme de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT), qui consiste à employer des approximations pour résoudre l'équation de Schrödinger électronique résultante de l'approximation de Born-Oppenheimer.
- 3- Le troisième niveau :** les approximations inhérentes à la résolution des équations, c'est-à-dire on fait appel à un deuxième type d'approximation pour résoudre les équations résultantes du deuxième niveau.

I. 3. 1 L'approximation de Born-Oppenheimer

L'approximation de Born-Oppenheimer est la première simplification historiquement (1927), elle constitue le point de départ de toutes les approches de la chimie quantique et elle est qualifiée adiabatique, car elle consiste à séparer le problème électronique de celui des vibrations du réseau [5], avec une vue de simplifier l'équation de Schrödinger (I.1). Born et Oppenheimer propose une approche [6] qui sert à découpler le mouvement des électrons de celui des noyaux, à cause de l'importante différence de masse entre les deux types de particules (noyaux et électrons) [7]. À titre d'exemple, le plus léger de tous les noyaux, les protons (^1H), pèse environ 1800 fois plus que l'électron, et pour un noyau typique tel que le carbone, le rapport de masse dépasse 20000 [8]. Tant que les noyaux sont beaucoup plus lourds que les électrons, ils se déplacent plus lentement et sont considérés comme immobiles. Donc, le nuage électronique s'adapte instantanément à la géométrie moléculaire i.e., les états stationnaires électroniques ont le temps de s'établir avant que les noyaux n'aient [9]. Autant, pour une bonne approximation, on peut considérer que les électrons dans une molécule sont en mouvement dans le champ créé par les noyaux fixe.

Grâce à cette approximation les noyaux sont fixe, de ce fait, l'énergie cinétique des noyaux disparaît ($T_n = 0$) et l'énergie potentielle noyaux-noyaux devient constante ($U_{n-n} = Cste$).

Alors à partir de la relation (I.2) On définit le nouvelle Hamiltonien nommé l'Hamiltonien électronique, comme suit :

$$\hat{H}_{el} = T_e + U_{e-n} + U_{e-e} \quad (\text{I.9})$$

$$\hat{H}_{el} = -\frac{\hbar^2}{2} \sum_i \frac{\nabla_{\vec{r}_i}^2}{m_e} - \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{i,j} \frac{e^2 Z_i}{|\vec{R}_i - \vec{r}_j|} + \frac{1}{8\pi\epsilon_0} \sum_{i,j} \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} \quad (\text{I.10})$$

Donc, l'équation de Schrödinger se résumera à :

$$\hat{H}_e \psi_e = E_e \psi_e \quad (\text{I.11})$$

Cette double simplification de Born-Oppenheimer permet de réduire de manière significative le degré de complexité inhérente à la résolution de l'équation de Schrödinger (I.1) où le problème de résolution se réduit à celui du comportement des électrons, de sorte que ψ dépend seulement et explicitement des coordonnées spatiales des électrons (mono-électronique pour T_e , U_{e-n} , et bi-électronique pour U_{e-e}). Malheureusement, la résolution analytique de cette équation (*qui porte le nouveau nom équation électronique*) reste encore trop complexe même par voie numérique, en raison du troisième terme qui décrivant

l'ensemble des électrons en interaction mutuelle. Ce qui fait, le passage au deuxième niveau d'approximation est obligatoire pour réaliser de façon effective la résolution de l'équation électronique pour les matériaux réels. Ces approximations ont localité généralement:

- **Soit sur les fonctions d'ondes** : la méthode d'Hartree-Fock, cette dernière fonctionne bien pour les molécules et les atomes, mais elle est moins précise pour l'état solide.
- **Soit sur l'Hamiltonien**: la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT), dans lequel elle est bien adaptée pour le cas des solides.

I. 3. 2 L'approximation de Hartree-Fock

c. Approximation de Hartree:

C'est la première approximation non perturbative qui permet de résoudre approximativement l'équation électronique de Schrödinger (I.11), elle était introduite par Hartree en 1928 [10], où il a considéré que les électrons comme indépendants, c'est-à-dire chacun d'eux évoluant dans le champ créé par tous les autres. Donc, le problème passe d'un système de répulsion de paire électron-électron à un problème d'une particule plongée dans un champ électrostatique moyen créé par la distribution de charge de tous les autres électrons. Subséquemment, la fonction d'onde ψ_e à N électrons se ramène à un produit de n fonctions d'ondes mono-électroniques ψ_i à un seul électron, où la fonction résultante est appelée la fonction d'onde de Hartree ψ_H donnée par l'expression suivante :

$$\psi_H(\vec{r}) = \prod_{i=1}^{n..} \psi_i(\vec{r}_i) \quad (\text{I.12})$$

Sauf que, dans ce cadre, le système électronique est imparfaitement décrit, le spin des électrons et le principe d'exclusion de Pauli sont négligés. Ce qui fait, l'appel d'une autre d'approximation est important pour mieux décrire ce terme.

d. Spin-orbitales :

La forme de la fonction d'onde multiélectronique qui décrit nettement le comportement de l'électron est déterminé à partir des considérations qui prennent en compte la physique de l'électron :

- (i) les électrons sont des particules indiscernables, la corrélation électronique ne doit pas être négligée.

- (ii) les électrons sont des fermions caractérisés par des coordonnées spatiales et des coordonnées de spin (moment angulaire intrinsèque).

À cause de deuxième point (ii), la fonction d'onde totale doit être antisymétrique par rapport à l'échange de deux particules quelconques ce qui a été négligé par Hartree. En 1930, Fock^[11] a proposé la prise en compte de l'antisymétrie de l'ensemble pour appliquer le principe d'exclusion de Pauli, où la fonction d'onde multiélectronique est d'écrit à l'aide d'un déterminant de Slater^[12] comme suit :

$$\psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_n) = \frac{1}{\sqrt{n!}} \begin{vmatrix} \psi_1(\vec{r}_1)\psi_2(\vec{r}_1) \cdots \psi_N(\vec{r}_1) \\ \psi_1(\vec{r}_2)\psi_2(\vec{r}_2) \cdots \psi_N(\vec{r}_2) \\ \vdots \\ \psi_1(\vec{r}_n)\psi_2(\vec{r}_n) \cdots \psi_N(\vec{r}_n) \end{vmatrix} \quad (I.13)$$

Où

$\psi_i(\vec{r}_i)$: est la fonction d'onde mono électronique qui dépend des coordonnées spatiales et du spin des électrons, nommée la spin-orbitale.

$\frac{1}{\sqrt{n!}}$: est le facteur de normalisation.

De sorte que, l'approximation de Hartree- Fock tient compte plus finement des interactions, toute une catégorie de méthodes basé sur cette approche dites « Interaction de Configurations » (*CI, Configuration Interaction*)^[13] traites de façon exacte le terme d'échange. Seulement, à cause de l'augmentation très rapide de nombre de configurations avec le nombre d'électrons mis en jeu, les corrélations dues aux interactions de coulomb à courte distance sont négligées, ce qui limite la portée de ces calculs à des tous petits systèmes, pour le traitement des systèmes étendus comme les solides, elle reste difficile à appliquer. Donc, cette méthode ne permet pas de trouver l'énergie exacte du système réel. Ces limitations ont été contournées en partie par la théorie de la fonctionnelle de la densité (*DFT : Density Theory Functional*).

I. 4. La Théorie de la Fonctionnelle de Densité (DFT)

La DFT consiste à décrire le système en fonction de sa densité électronique est non des fonctions d'onde^[14-18], elle est issue de la physique du solide, où s'est donné pour but de déterminer les propriétés à l'état fondamental d'un système composé d'un nombre fixé d'électrons, en interaction coulombienne avec des noyaux ponctuels, à l'aide de la seule connaissance de la densité électronique. Cette théorie a été vue en 1927 par les travaux de Llewellyn Thomas et Enrico Fermi^[19, 20]. Pendant lequel, Thomas et Fermi ont considéré le

système comme un gaz homogène et son énergie cinétique comme fonctionnelle de la densité. Où ils ont écarté les interactions et négligé les effets d'échange-corrélation qui apparaît entre les électrons. En 1930 Dirac ^[21] a corrigé ce défaut par l'introduction de l'approximation d'échange locale pour donner le modèle de Thomas-Fermi-Dirac. Mais, ce dernier, n'était pas approuvable à cause de ses résultats médiocres. Un autre modèle a été proposé par Slater en 1951 ^[22] appelée Hartree-Fock-Slater, pour réformer le modèle de Thomas-Fermi-Dirac, ce dernier modèle a été basé sur l'étude d'un gaz uniforme amélioré avec un potentiel local où il a été particulièrement utilisé en physique du solide. Cependant, c'est en 1964 que la DFT a réellement débuté par les deux théorèmes fondamentaux, démontrés par Hohenberg et Kohn ^[23]. Elle était initialement conçue et appliquée aux problèmes de l'état solide, puis élargie aux applications chimiques pour plusieurs raisons ^[16]. Plus tard, grâce à l'approche de Kohn-Sham ^[24] les théorèmes de Hohenberg et Kohn trouvent un cadre d'application.

I. 4. 1 Les théorèmes de Hohenberg et Kohn

a. *Premier théorème* : Hohenberg et Kohn ont montré qu'il existe une correspondance bijective entre le potentiel extérieur V_{ext} et la densité électronique $\rho(r)$, dans lequel permettant de représenter V_{ext} comme une fonctionnelle de l'état fondamental de $\rho(r)$. Par conséquent, l'énergie totale de l'état fondamental E est une fonctionnelle unique universelle de la densité électronique $\rho(r)$ soit :

$$E = E[\rho(r)] \quad (I.14)$$

Où :

$$E[\rho(r)] = T_e[\rho(r)] + U_{e-e}[\rho(r)] + U_{n-e}[\rho(r)] \quad (I.15)$$

Le terme $U_{n-e}[\rho(r)]$ représente l'interaction noyaux-électrons et les termes indépendants du système sont regroupés dans la fonctionnelle dite de Hohenberg et Kohn (F_{HK}) comme suite :

$$F_{HK}[\rho(r)] = T_e[\rho(r)] + U_{e-e}[\rho(r)] \quad (I.16)$$

Donc, la fonctionnelle $F_{HK}[\rho(r)]$ se compose de deux termes, le premier purement cinétique, et l'autre comprenant la fonctionnelle de l'énergie potentielle due à l'interaction entre les électrons.

$$\text{De l'autre côté :} \quad U_{n-e}[\rho(r)] = \int \rho(r)V_{ext}(r)d^3r \quad (I.17)$$

$$\text{En conséquence :} \quad E[\rho(r)] = F_{HK}[\rho(r)] + \int \rho(r)V_{ext}(r)d^3r \quad (I.18)$$

b. Deuxième théorème: Nous savons qu'à travers la densité de l'état fondamental on peut décrire toutes les propriétés, mais comment on peut savoir si une densité quelconque est celle de l'état fondamental ?

La fonctionnelle de Hohenberg et Kohn (F_{HK}) est la même pour n'importe quel système à plusieurs électrons (F_{HK} est universelle), mais pour un potentiel $V_{ext}(r)$ particulier, la fonctionnelle $E[\rho(r)]$ atteint son minimum lorsque la densité ρ qui lui est associée correspond à la densité exacte $\rho_0(r)$ de l'état fondamental. Cette valeur minimale E_0 , est l'énergie de cet état :

$$E_0 = E(\rho_0) = \min E[\rho_0(r)] \quad (I.19)$$

Le terme $F_{HK}[\rho(r)]$ représenté par l'équation (I.16) regroupé l'énergie cinétique et l'énergie potentielle due à l'interaction entre les électrons ($T_e\rho(r)$ et $U_{e-e}\rho(r)$) reste indéterminé, dans ce contexte, Kohn et Sham^[24, 25] ont proposé l'équation $F[\rho(r)]$ suivante :

$$F[\rho(r)] = T_{gaz}[\rho(r)] + E_H[\rho(r)] + E_{xc}[\rho(r)] \quad (I.20)$$

Où :

T_{gaz} est l'énergie cinétique d'un gaz d'électrons de densité ρ sans interactions, E_H est l'interaction coulombienne d'Hartree et E_{xc} est l'énergie d'échange-corrélation, ce dernier terme n'est pas prise en compte dans l'approximation de Hartree, il décrit toutes les contributions quantiques à N-corps et qui est aussi une fonctionnelle de la densité électronique^[26-30]. Par égalité entre les équations (I.16) et (I.20):

$$T_e[\rho(r)] + U_{e-e}[\rho(r)] = T_{gaz}[\rho(r)] + E_H[\rho(r)] + E_{xc}[\rho(r)] \quad (I.21)$$

On trouve (I.22) :

$$E_{xc}[\rho(r)] = \{T_e[\rho(r)] - T_{gaz}[\rho(r)]\} + \{U_{e-e}[\rho(r)] - E_H[\rho(r)]\} \quad (I.22)$$

Grâce à cette simplification, le problème à deux inconnues a été remplacé par un problème à une seule inconnue E_{xc} . Ce dernier offre un cadre théorique permettant de percevoir la résolution de l'équation de Schrödinger en utilisant la densité électronique $\rho(r)$ comme variable principale.

I. 4. 2 Les équations de Kohn-Sham

On a maintenant une méthode formelle pour trouver l'énergie de l'état fondamental du système initial. Mais, en réalité, on doit résoudre un système réel de N corps en interaction. En 1965 W. Kohn et L. Sham^[24] ont introduit la notion d'un système auxiliaire fictif de N électrons sans interaction se déplaçant dans un potentiel effectif V_{eff} au lieu d'un système de

N électrons en interaction dans un potentiel extérieur V_{ext} , c'est ce qui nous rend à écrire le problème sous la forme de trois équations interdépendantes, les équations de Kohn- Sham :

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

$$V_{eff}[\rho(r)] = V_{ext} + V_H[\rho(r)] + V_{xc}[\rho(r)] \quad (I.23)$$

Où :

$$V_H[\rho(r)] = \frac{1}{2} \int \frac{\rho(r')}{|r-r'|} dr' \quad : \text{Le potentiel de Hartree des électrons.}$$

$$V_{xc}[\rho(r)] = \frac{\partial E_{xc}[\rho(r)]}{\partial \rho(r)} \quad : \text{Le potentiel d'échange-corrélation.}$$

La seconde utilise le potentiel effectif dans les N équations de Schrödinger mono-électroniques dans le but d'obtenir les fonctions d'onde à une seule particule (φ_i) :

$$\left[-\frac{1}{2} \nabla^2 + V_{eff}(r) \right] \varphi_i(r) = \varepsilon_i \varphi_i(r) \quad (I.24)$$

Avec ε_i et $\varphi_i(r)$ sont, respectivement, l'énergie d'une orbitale Kohn- Sham et la fonction d'onde propre à une particule.

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

$$\rho(r) = \sum_{i=1}^N |\varphi_i(r)|^2 \quad (I.25)$$

Ce formalisme de Kohn et Sham est un outil pratique et performant pour la résolution d'une équation faisant intervenir des fonctions d'onde mono-électroniques, car, l'équation (I.24) peut être vu comme une équation de Schrödinger à une particule ou le potentiel externe a été remplacé par le potentiel effectif bien défini dans l'équation (I.23) et $\varphi_i(r)$ peuvent être utilisés pour déterminer la densité d'électrons.

I. 4. 3 Résolution des équations de Kohn-Sham

Déterminer l'état fondamental du système revient alors à résoudre les équations de Kohn-Sham, de manière auto-cohérente (ou *Self-Consistent Field SCF*), l'ensemble de ces équations aux valeurs propres. Où on injecte une densité de départ dans le cycle auto-cohérent pour calculer les fonctionnelles de la densité initiale, on calcule $V_{eff}(r)$ avec l'équation (I.23) comme deuxième étape, cette dernière nous permet de résoudre l'équation différentielle (I.24) pour φ_i , dans la dernière procédure, les solutions φ_i sont réinjectées dans l'équation (I.25) pour calculer une nouvelle densité qui nous permet de calculer un nouveau potentiel $V_{eff}(r)$...et

ainsi de suite. La procédure itérative continuée jusqu'à ce que la convergence soit atteinte. Les procédures sont regroupées dans le diagramme ci-dessous.

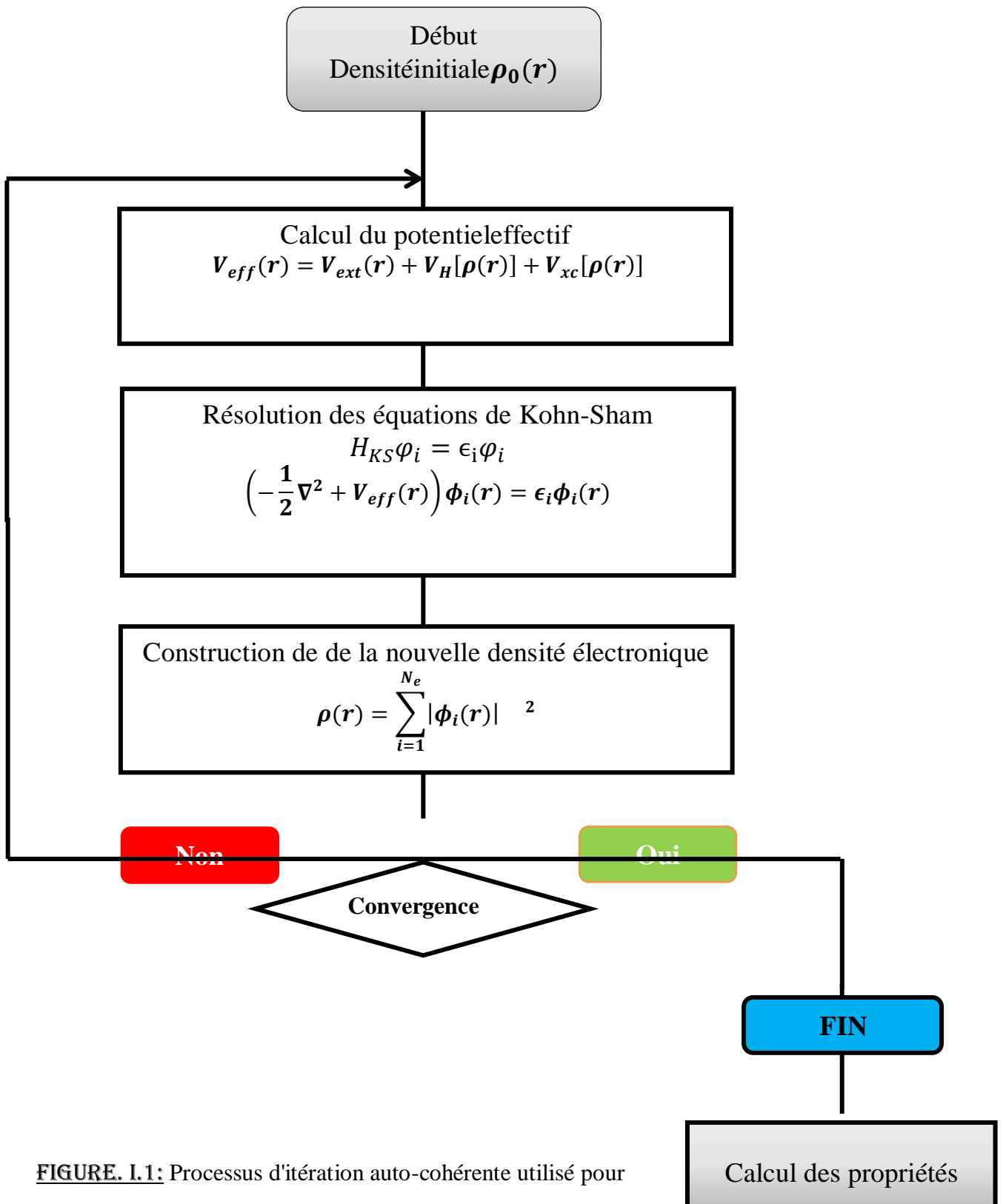


FIGURE. I.1: Processus d'itération auto-cohérente utilisé pour résoudre les équations de Kohn-Sham.

ation

Le schéma de Kohn-Sham décrit ci-dessus est exact sauf que, nous négligeons jusqu'à présent que nous ne connaissons pas la fonction d'échange-corrélation. Il est donc nécessaire d'approximer ce potentiel d'échange-corrélation pour pouvoir appliquer la DFT. Nous présentons ici des approximations standards, qui ont été largement utilisées tel que; l'approximation de la densité locale (LDA) et l'approximation du gradient généralisé (GGA).

I. 5. 1 L'approximation de la densité locale (LDA)

L'approximation de la densité locale (LDA: *Local Density Approximation*), a été proposée en 1965 par Kohn et Sham^[24], elle repose sur deux points principaux:

- (i) les effets d'échange-corrélation sont dominés par la densité située au point r
- (ii) le gaz d'électrons inhomogène comme localement homogène.

Donc, cette approximation remplace le potentiel d'échange-corrélation à chaque point de l'espace par celui d'un gaz d'électrons uniforme de densité $\rho(r)$, et postule que la fonction d'échange corrélation est de la forme suivante ^[31]:

$$E_{xc}^{LDA}[\rho(r)] = \int \rho(r) \epsilon_{xc}^{LDA}[\rho(r)] d^3r \quad (I. 26)$$

$\epsilon_{xc}^{LDA}[\rho(r)]$ est l'énergie d'échange-corrélation par particule du gaz d'électrons homogène avec une densité constante $\rho(r)$.

Où le potentielle de l'échange et corrélation V_{xc}^{LDA} est obtenu comme suit :

$$V_{xc}^{LDA}[\rho(r)] = \frac{\partial E_{xc}[\rho(r)]}{\partial \rho(r)} = \frac{\partial \{\rho(r) \epsilon_{xc}^{LDA}[\rho(r)]\}}{\partial \rho(r)} \quad (I. 27)$$

En plus de ça, le terme ϵ_{xc}^{LDA} est ressemblé de deux termes ; un terme relatif à l'échange ϵ_x et un terme relatif à la corrélation ϵ_c comme suit :

$$\epsilon_{xc}^{LDA}[\rho(r)] = \epsilon_x^{LDA}[\rho(r)] + \epsilon_c^{LDA}[\rho(r)] \quad (I. 28)$$

D'après la fonctionnelle d'échange de Dirac ^[22], on écrit le terme relatif à l'échange :

$$\epsilon_x^{LDA}[\rho(r)] = -\frac{3}{4\pi r_s} \left(\frac{9\pi}{4}\right)^{\frac{1}{3}} \quad (I. 29)$$

Dans lequel nous pouvons exprimer ce dernier analytiquement, tandis que la partie corrélation ϵ_c ne peut être exprimée de manière exacte. Elle était tirée pour des gaz d'électrons homogènes grâce à des simulations du type Monte-Carlo réalisés par Ceperley et Alder^[32].

I. 5. 2 Extension de la LDA pour les systèmes magnétiques, la LSDA

Pour les systèmes magnétiques, les densités électroniques dépendent de la polarisation de spin (spin haut ρ_{\uparrow} et bas ρ_{\downarrow}), alors la LDA doit être étendue à l'approximation LSDA (Local Spin Density Approximation). Où l'énergie d'échange et de corrélation est donnée par l'expression suivante [33, 34]:

$$E_{xc}^{LSDA}[\rho_{\uparrow}(r), \rho_{\downarrow}(r)] = \int [\rho(r),] \epsilon_{xc}^{LSDA}[\rho_{\uparrow}, \rho_{\downarrow}] d^3r \quad (I.30)$$

I. 5. 3 L'approximation du Gradient Généralisé (GGA)

L'approximation du gradient généralisé GGA (*Generalized Gradient Approximation*) [35], est une amélioration de LDA et LSDA dans le point où le gaz d'électrons est sous sa forme réelle, i-e non-uniforme et non-local, ce qui prend en compte l'inhomogénéité de la densité électronique. Donc, l'énergie d'échange-corrélation dépend de la densité électronique $\rho(r)$ et du gradient $\nabla\rho(r)$ comme suit :

$$E_{xc}^{GGA}[\rho(r)] = \int \rho(r) \epsilon_{xc}^{GGA}[\rho(r) | \nabla\rho(r) |] d^3r \quad (I.31)$$

Où ϵ_{xc}^{GGA} représente l'énergie d'échange-corrélation par électron dans un système d'électrons en interaction mutuelle de densité inhomogène.

Dans le cas où une polarisation des spins est prise en compte, l'énergie d'échange et de corrélation est décrite comme suit:

$$E_{xc}^{GGA}[\rho_{\uparrow}(r), \rho_{\downarrow}(r)] = \int \rho(r) \epsilon_{xc}^{GGA}[\rho_{\uparrow}, \rho_{\downarrow}, \nabla\rho_{\uparrow}(r), \nabla\rho_{\downarrow}(r)] d^3r \quad (I.32)$$

Seulement que, Malgré les nombreux succès de la L(S)DA et la GGA, on ne peut pas dire que ces méthodes sont parfaites pour approximer le potentiel d'échange-corrélation, dans le tableau I.1 nous regroupons quelques inconvénients pour chaque approximation.

| | |
|------------------------------------|--------------------------------------|
| Approximation de la densité locale | Approximation du gradient généralisé |
|------------------------------------|--------------------------------------|

| | |
|---|--|
| <ul style="list-style-type: none"> ➤ L'énergie de cohésion des solides est régulièrement surestimée, cette erreur augmente proportionnellement avec la diminution de la taille du système. ➤ Les longueurs des liaisons à l'équilibre sont constamment sous-estimées et l'erreur peut atteindre 10% dans les petits systèmes. ➤ Sous-estime les gaps pour les semi-conducteurs et les composés isolants. ➤ Surestime les fréquences de vibration des petits systèmes. | <ul style="list-style-type: none"> ➤ Conduit à une augmentation significative des paramètres de maille de certains matériaux contenant des éléments lourds. ➤ Sous-estime le gap des semi-conducteurs et des isolants. |
|---|--|

TABLEAU I.1 : Quelques inconvénients pour chaque approximation.

I. 5. 4 L'approximation DFT + U

Pour les systèmes fortement corrélés qui contiennent un métal de transition ou des terres rares avec des orbitales d ou f, partiellement remplis, il est difficile de décrire et prédire correctement les propriétés des états excités de ces derniers par les approches L(S)DA et GGA^[36]. Donc pour améliorer les résultats, une tentative a été proposée par Dudarev et al^[37] dans le cadre de la correction de la DFT dite DFT+U (LSDA+U, GGA+U), où U est la répulsion coulombienne effective intrasite entre électrons localisés (terme d'Hubbard). Le principe fondamental de cette approximation est d'ajouter le terme supplémentaire U au potentiel LSDA ou GGA pour chaque orbitales d et f, afin d'obtenir le bon gap et les bonnes propriétés magnétiques pour les matériaux magnétiques. La DFT+U repose sur un Hamiltonien, s'appelle Hamiltonien d'Hubbard ($\hat{H}_{Hubbard}$) qui s'écrit sous la forme suivante :

$$\hat{H}_{Hubbard} = \frac{U}{2} \sum_{m,m',\sigma} \hat{n}_{m,\sigma} \hat{n}_{m',-\sigma} + \frac{(U-J)}{2} \sum_{m \neq m',\sigma} \hat{n}_{m,\sigma} \hat{n}_{m',\sigma} \quad (I.33)$$

$\hat{n}_{m,\sigma}$ est l'opérateur qui donne le nombre d'électrons occupant une orbitale de nombre quantique magnétique m et de spin σ à un site particulier. J est le paramètre qui correspond

à l'énergie d'échange. U est le paramètre d'Hubbard moyenné sphériquement où $U = E(d^{n+1}) + E(d^{n-1}) - 2E(d^n)$, ce paramètre décrit le coût énergétique pour placer un

électron supplémentaire sur un site particulier et il dépend de l'extension spatiale des fonctions d'onde et de l'écrantage.

Donc, la DFT+U contient les contributions de l'énergie comptabilisées auparavant par la fonctionnelle DFT. Selon la forme :

$$E^{DFT+U} = E^{DFT} + E_{HUb} - E_{dc} \quad (I.34)$$

Où : E^{DFT} est la contribution de l'énergie par la DFT standard (LSDA ou GGA), E_{HUb} est la correction de l'énergie d'interaction électron-électron et E_{dc} est le terme de double comptage qui corrige les contributions à l'énergie totale incluse à la fois dans E^{DFT} et E_{HUb} .

L'expression proposée par Dudarev et al [37] pour l'évaluation de l'énergie E^{DFT+U} est la suivante :

$$E_{DFT+U} = E_{DFT} + \frac{(U - J)}{2} \sum_{m\sigma} (\hat{n}_{m,\sigma} - \hat{n}_{m',\sigma}^2) \quad (I.35)$$

m, σ : Le nombre d'occupation des orbitales de Kohn-Sham tel que, le nombre total d'électrons pour un moment angulaire et un spin donnés.

Finalement, La valeur de U peut-être déterminée par trois procédés différents qui sont les suivants :

- Soit à partir des calculs annexes dits « calculs LSDA contraints » [38]
- Soit à partir des résultats expérimentaux.
- Soit par la variation régulière de 2 eV à 8 eV.

I. 5. 5 Potentiel de Becke et Johnson modifié (mBJ)

Les approximations les plus souvent utilisées (LDA, LSDA, GGA et DFT+U) ne peuvent pas prédire exactement l'énergie de gap des semi-conducteurs et des isolants, où elles sous-estiment la valeur de cette énergie. Pour cela, en 2006 Becke et Johnson [39] ont proposé une version du potentiel d'échange (BJ). Ce dernier a été modifié et publié par Tran et Blaha en 2009 [40], il s'agit du potentiel de Becke et Johnson modifié mBJ (*modified Becke Johnson Potentiel*), qui permet de calculer les énergies de gaps des solides avec une précision meilleure. Le potentiel BJ modifié (mBJ) proposé par Tran et Blaha est de la forme suivante :

$$V_{x,\sigma}^{TB-mBJ}(r) = cV_{x,\sigma}^{BR}(r) + (3c - 2) \frac{1}{\pi} \sqrt{\frac{5}{6}} \sqrt{\frac{t_{\sigma}(r)}{\rho_{\sigma}(r)}} \quad (I.36)$$

Avec :

$\rho_\sigma(r) = \sum_{i=1}^{N_\sigma} |\phi_{i,\sigma}(r)|^2$ Représente la densité des électrons.

$t_\sigma(r) = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{N_\sigma} \nabla \phi_{i,\sigma}^*(r) \nabla \phi_{i,\sigma}(r)$ Représente la densité de l'énergie cinétique.

Le paramètre c est donné par la relation suivante :

$$c = \alpha + \beta \left(\frac{1}{V_{cell}} \int_{cell} \frac{|\nabla \rho(r')|}{\rho(r')} d^3 r' \right)^{\frac{1}{2}} \quad (I.37)$$

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

Et $V_{x,\sigma}^{BR}(r)$ dans l'équation (I.36) représente le potentiel de Becke-Roussel (BR) [41] qui a été proposé pour modéliser le potentiel coulombien créé par le trou d'échange, ce dernier est donné par la formule suivante :

$$V_{x,\sigma}^{BR}(r) = -\frac{1}{b_\sigma(r)} \left(1 - e^{-x_\sigma(r)} - \frac{1}{2} x_\sigma(r) e^{-x_\sigma(r)} \right) \quad (I.38)$$

Où : Le terme x_σ est déterminé d'après une équation non linéaire contient $\rho_\sigma(r)$, $\nabla \rho_\sigma(r)$, $\nabla^2 \rho_\sigma(r)$ et $t_\sigma(r)$ et le terme $b_\sigma(r)$ est calculé par la relation suivante :

$$b_\sigma(r) = \left[\frac{x_\sigma^3(r) e^{-x_\sigma(r)}}{8\pi \rho_\sigma(r)} \right]^{\frac{1}{3}} \quad (I.39)$$

I. 6. La méthode des ondes planes augmentées linéarisées à potentiel total

En effet, différentes méthodes de calcul ont été élaborées basées sur le formalisme de la DFT. Les choix effectués pour simplifier la résolution des équations de Kohn-Sham, sont basés principalement sur deux points :

1- Choix de la base des fonctions d'ondes pour projeter les états mono-électroniques de Kohn-Sham, ces bases de fonctions d'ondes sont classées dans trois types comme suit :

- Combinaison linéaire d'orbitales atomiques « *linear combination of atomic orbitals LCAO* »
- Ondes planes « *plane waves PW* »
- Ondes planes augmentées linéarisées « *linearized augmented plane wave LAPW* »

2- Choix de la forme du potentiel effectif généré par un nombre infini de noyaux ou d'ions, c'est-à-dire, le potentiel externe, où on pourra citer trois formes du potentiel :

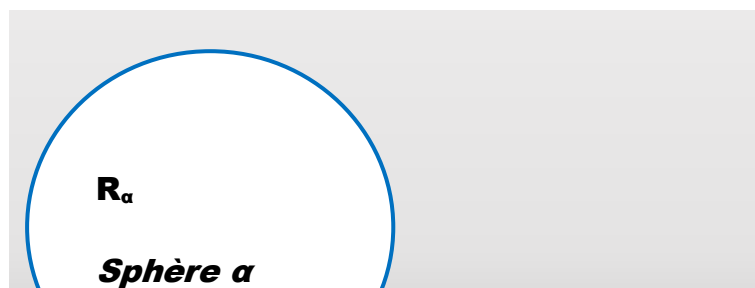
- Le modèle de jellium.
- La méthode des pseudopotentiels.
- La méthode tous électrons

Dans ce manuscrit, on ne s'intéresse qu'à la description d'une seule approche implémentée dans notre code de calcul « WIEN2K »: ondes planes augmentées linéarisées à potentiel total (FP-LAPW).

I. 6. 1 La méthode des ondes planes augmentées (APW)

En 1937, Slater ^[42] a stipulé que la solution de l'équation de Schrödinger pour un potentiel constant est une onde plane, avec une vue d'une base qui emploie des fonctions autres que les ondes planes, tandis que pour un potentiel sphérique c'est une fonction radiale ^[13.43]. Cependant pour décrire le potentiel cristallin il faut introduire l'approximation de Muffin tin. Selon ce dernier, la cellule unité se divise en deux types de régions, illustré sur la figure I.2, telle que :

- La région à l'intérieur de sphère atomique «*muffin tin*» définie par des sphères de rayon R_α R_β , respectivement, qui ne se chevauchent pas. On considère ce dernier comme première région, dans lesquels le potentiel est à symétrie sphérique et les solutions radiales de l'équation de Schrödinger sont employées.
- La seconde région qui décrit la région interstitielle restante avec l'expansion de base d'ondes planes et le potentiel est considéré constante.



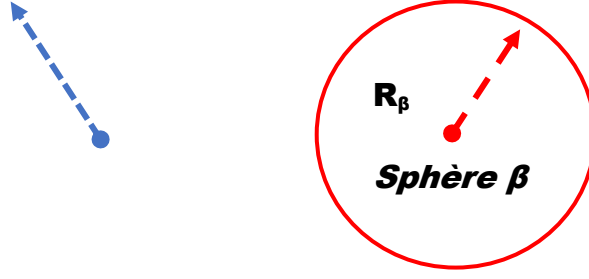


FIGURE. I.2 : Répartition de la cellule unitaire, une région interstitielle et des régions sphériques.

Les deux régions sont définies par les fonctions d'ondes $\varphi_s(r)$ et $\varphi_i(r)$ respectivement pour les régions sphériques et interstitielles comme suit :

$$\begin{aligned} \varphi_s(r) &= \sum_{lm} A_{lm} U_l(r) Y_{lm}(r) \text{ où } r < R_\alpha \quad (I.40) \\ \varphi_i(r) &= \frac{1}{\Omega^{1/2}} \sum_G C_G e^{i(G+K)r} \text{ où } r > R_\alpha \quad (I.41) \end{aligned}$$

Où Ω est le volume de la cellule, A_{lm} et C_G les coefficients du développement en harmoniques sphériques $Y_{lm}(r)$ est la position en coordonnées polaires à l'intérieur de la sphère. K est le vecteur d'onde dans la zone de Brillouin irréductible (IBZ), G vecteur de l'espace réciproque. La fonction $U_l(r)$ est la solution numérique de la partie radiale de l'équation de Schrödinger avec l'énergie E_l s'écrit sous la forme :

$$\left\{ -\frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} + V(r) - E_l \right\} r U_l(r) = 0 \quad (I.42)$$

Avec $V(r)$ et E_l représente respectivement le potentiel Muffin-tin et l'énergie de linéarisation.

Les fonctions radiales indiquées par équation (I.42) sont orthogonales à tout état propre du cœur, où cette orthogonalité disparaît sur la frontière de la sphère [44, 45]. Le chevauchement de ces derniers est construit à partir de :

$$(E_2 - E_1) r U_1 U_2 = U_2 \frac{d^2 r U_1}{dr^2} - U_1 \frac{d^2 r U_2}{dr^2} \quad (I.43)$$

Avec U_1 et U_2 sont les solutions radiales correspondantes respectivement aux énergies E_1 et E_2 .

Slater introduit une approximation, appelée l'approximation muffin-tin (MT), où il justifie le choix particulier de ces fonctions [45-48], présentant les ondes planes comme solutions de l'équation de Schrödinger dans un potentiel constant.

Les représentations définies dans les expressions (I.40) et (I.42) soient continués sur les limites des sphères MT, est nécessaire, de ce fait les coefficients A_{lm} doivent être définis en fonction du coefficient C_G des ondes planes existant dans les régions interstitielles. où ce dernier est exprimé comme suit :

$$A_{lm} = \frac{4\pi i^l}{\Omega^{1/2} U_l(R_\alpha)} \sum C_G j_l(|K + G|R_\alpha) Y_{lm}(K + G) \quad (I.44)$$

Avec j_l la fonction de Bessel et l'origine est prise au centre de la sphère. R est le rayon de la sphère MT.

Dans cette méthode (APW), les ondes planes C_G et les paramètres de l'énergie E_l sont appelés les coefficients variationnels, où les coefficients A_{lm} sont déterminés à partir de ces deux coefficients C_G et E_l . De l'autre côté les fonctions individuelles indiqués par G deviennent aussi compatibles avec les fonctions radiales dans les sphères, où on peut obtenir alors des ondes planes augmentées (APW).

La méthode APW est fonctionnée mieux pour les systèmes simples avec seulement peu de valeurs propres, mais il y a des problèmes rencontrés dans cette méthode comme : la continuité aux limites des sphères et la dépendance en énergie de l'ensemble des fonctions de base. Pour défaire ces problèmes, plusieurs modifications à la méthode APW ont été apportées, notamment celles proposées par Andersen et Koelling [42, 49].

I. 6. 2 Méthode des ondes planes augmentées linéarisées (LAPW)

La méthode des ondes planes augmentées linéarisées (LAPW) [50,51] a été proposée en 1979 par Anderson [52]. Dans laquelle, il conçoit une linéarisation de la méthode APW, où cette méthode était destinée pour résoudre les équations de Kohn et Sham afin de trouver la densité de l'état fondamental, dans ce dernier, l'énergie de chaque fonction d'onde radial à l'intérieur des sphères atomiques MT est linéarisée où en prenant une combinaison linéaire des fonctions radiales $U_l(r)$, $Y_{lm}(r)$ et de leurs dérivées $\dot{U}_l(r)$, $\dot{Y}_{lm}(r)$ par rapport à l'énergie.

$$\phi(r) = \begin{cases} \frac{1}{\Omega^{1/2}} \sum_G C_G e^{i(G+K)r} & r > R_\alpha \\ \sum_{lm} [A_{lm} U_l(r) + B_{lm} \dot{U}_l(r)] Y_{lm}(r) & r < R_\alpha \end{cases} \quad (I.45)$$

Où les fonctions $U_l(r)$ on la même détermination établies dans la méthode APW (équation I.43), B_{lm} sont des coefficients de même nature que les coefficients A_{lm} et ils sont correspondants à la fonction $\dot{U}_l(r)$, dans lequel la fonction $\dot{U}_l(r)$, $Y_{lm}(r)$ doit satisfaire à la condition suivante:

$$\left\{ -\frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} + V(r) - E_l \right\} r \dot{U}_l(r) = r U_l(r) \quad (I.46)$$

Dans la méthode des ondes planes augmentées linéarisées (LAPW), les fonctions sont des ondes planes seulement dans la région interstitielle comme dans la méthode APW, par contre à l'intérieur des sphères, l'addition de la dérivée de la fonction radiale permet une amélioration dans la flexibilité de cette base, où elle permet l'obtention de toutes les bandes de valence dans une grande région d'énergie [53, 54]. Les ondes planes augmentées linéarisées (LAPW) ont une liberté plus vibrationnelle que dans la méthode APW [55].

I. 6. 3 Méthode des ondes planes augmentées linéarisées à potentiel total (FP-LAPW)

La méthode des ondes planes augmentées linéarisées à potentiel total (FP-LAPW: *Full Potential Linearized Augmented Plane Waves*) [52] est une nouvelle technique ajoutée à la méthode LAPW pour pouvoir la continuité du potentiel à la surface de la sphère MT, où ce potentiel s'écrit sous la forme suivante :

$$V(r) = \begin{cases} \sum_{lm} V_{lm}(r) Y_{lm}(r) & r > R_\alpha \\ \sum_K V_K e^{iKr} & r < R_\alpha \end{cases} \quad (I.47)$$

Egalement, la densité de charge est développée sous la forme :

$$\rho(r) = \begin{cases} \sum_K \rho_K e^{iKr} & r > R_\alpha \\ \sum_{lm} \rho_{lm}(r) Y_{lm}(r) & r < R_\alpha \end{cases} \quad (I.48)$$

Dans cette méthode, aucune approximation n'est faite pour la forme du potentiel ni de la densité de charge. Ils sont préférablement développés en harmoniques du réseau à l'intérieur de chaque sphère atomique, et en séries de Fourier dans les régions interstitielles. Avec cette procédure, les calculs perdent en précision, par rapport à la méthode APW qui reproduit. Cependant, un problème fondamental de la FP-LAPW est le traitement des états intermédiaires entre les états de valence et les états de cœur, s'appellent les états de semi-cœur. Où Il existe deux moyens pour résoudre ce problème :

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

c. 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 auxquelles chacune correspond à une énergie E_l [56]. Dans cette procédure, nous séparons 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. Ce qui fait à effectuer deux calculs par la méthode LAPW, indépendants, avec le même potentiel. Cette procédure de traitement est illustrée dans la figure I.3.

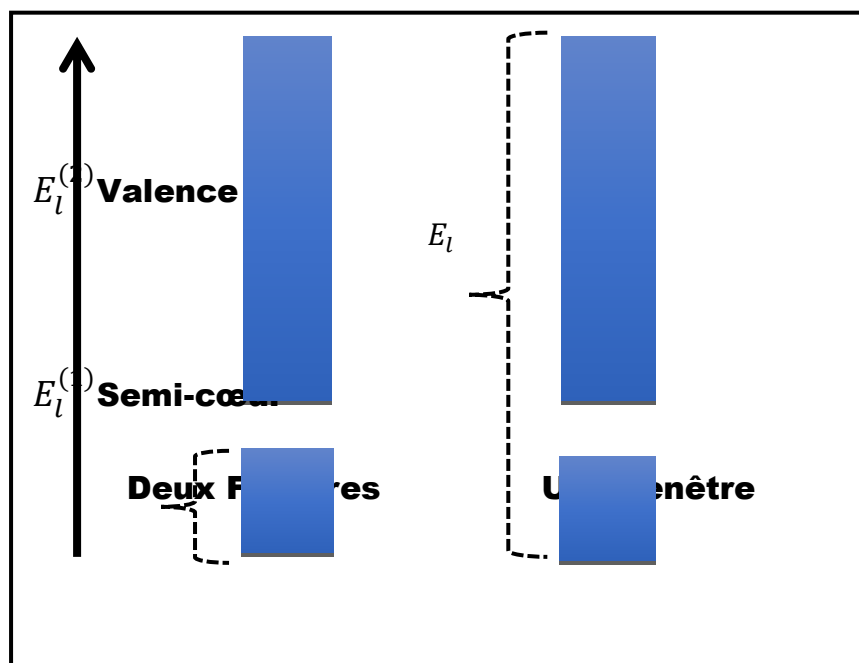


FIGURE I.3 : Exemple de fenêtres avec un état semi-cœur

a. Développement en orbitales locale (La méthode LAPW+LO) :

Est une méthode plus efficace, proposée par Singh en 1991 [57]. Il a proposé des orbitales, notées « LO », sous forme d'une combinaison linéaire de deux fonctions radiales correspondant à deux énergies différentes et de la dérivée par rapport à l'énergie de l'une de ces fonctions, qui correspond à l'utilisation d'une troisième catégorie de fonctions de base. Où ces fonctions sont des orbitales locales « LO » :

$$\varphi = \begin{cases} 0 & r > R_\alpha \\ [A_{lm}(r, E_l) + B_{lm}\dot{U}_l(r, E_l) + C_{lm}(r, E_{LO})]Y_{lm}(r) & r < R_\alpha \end{cases} \quad (I.49)$$

Où les coefficients C_{lm} sont de la même nature que les coefficients A_{lm} et B_{lm} . Cette modification diminue l'erreur commise dans le calcul des bandes de conduction et de valence

I.7. Description et utilisations du code WIEN2k

Le Wien2k est un code de calcul développé par *Blaha, Schwartz et Luitz* [58,59] de l'institut de Chimie des matériaux de l'Université Technique de Vienne (Autriche). Ce code a été distribué pour la première fois en 1990, il a été continuellement révisé depuis et a subi plusieurs mises à jour. Les versions lancées plus tard sont nommées selon l'année de leurs parutions (WIEN93, WIEN95 et WIEN97...etc.). Ce code de simulation est un programme informatique écrit en langage fortran et fonctionne sous un système d'exploitation UNIX, il est basé sur la théorie de la fonctionnelle de la densité et la méthode (FP-LAPW). Il est constitué de plusieurs programmes indépendants qui sont liés par un script C-SHELL permettant d'effectuer des calculs auto-cohérents et pour chaque calcul nous précisons les procédures importantes et qui sont les suivantes :

I.7.1. Insérer les paramètres importants

Dans cette étape, on remplit un fichier d'entrée dénommé *case.struct* (*Signification : nom de matériau. Struct*) par des paramètres atomiques suivants :

- ☞ Le type de réseau.
- ☞ Le groupe d'espace.
- ☞ Les paramètres de maille des réseaux temporaires (a, b et c en Bohr ou Å).
- ☞ Les angles (α , β et γ).
- ☞ Les positions des atomes à l'intérieur de la cellule (x, y et z).
- ☞ Les rayons de muffin-tin (R_{mt}), donnés en unités atomiques (rayon de Bohr).

I.7.2. Initialisation : Après avoir généré ce fichier « *case.struct* », On effectue l'initialisation par la commande *init_lapw* pour enclencher plusieurs programmes et s'exécutant d'une manière successive ; ces programmes sont les suivants [60]:

- **NN** : C'est un programme qui donne pour chaque atome, la liste de ses premiers voisins et les distances entre les plus proches voisins. Ainsi il permet de déterminer le rayon atomique de la sphère et vérifie le chevauchement des sphères muffin tin ; le fichier de sortie de ce programme est dénommé *cas.outputnn*.
- **SGROUP** : Ce programme permet de déterminer le groupe d'espace de la structure qui est définie dans le fichier *cas.struct*, et tous les groupes ponctuels des sites non-équivalents, ainsi est produit un nouveau fichier structural avec le type de réseau approprié dénommé *cas.struct-sgroup*.
- **SYMMETRY** : est un programme qui énumère les opérations de symétrie du groupe spatial et les enregistre dans le fichier dénommé « *case.struct_st* », ce dernier détermine le groupe ponctuel des différents emplacements atomiques et met en évidence les nombres quantiques (l, m) pour les harmoniques sphériques matérialisé en fichier « *case.in2_st* ».
- **LSTART** : ce programme effectue le calcul relativiste des orbitales atomiques pour les différents éléments présents et génère les densités atomiques utilisées ensuite par **DSTART**, ainsi il détermine comment les différentes orbitales seront traitées dans les calculs de structure de bande et où on doit choisir le potentiel d'échange-corrélation (LSDA ou GGA), aussi ce programme demande la valeur de l'énergie de coupure (*cut-off*) qui sépare les états du cœur de ceux de valence, habituellement prise en Rydberg (Ry).
- **KGGEN** : génère une k-mesh dans la partie irréductible de la première zone de Brillouin (Z.B). On spécifie le nombre des points K dans toute la 1^{ère} Z.B et où cette mesh est inscrite dans le fichier « *case.klist* ».
- **DSTART** : ce programme génère une densité de charge initiale pour le cycle SCF (cycle auto-cohérent ou « self-consistent ») par la superposition des densités atomiques générées dans **LSTART**, l'information sera écrite dans le fichier « *case.clmsum* », mais pour le cas des systèmes à spin polarisé, « **DSTART** » doit être spécifié avec la commande -up (-dn) pour générer les fichiers « *case.clmup (dn)* ».

I.7.3. Calcul auto-cohérent

Quand les étapes d'initialisation sont terminées, les processus de cycle SCF « Self Consistent Field » est alors lancé et itéré jusqu'à la convergence de la solution. Ce cycle, qui peut être invoqué par la commande de ligne « *run_lapw* », et pour les systèmes à spin polarisé la commande utilisée est « *runsp_lapw* ». Ce cycle s'inscrit dans les étapes suivantes :

- **LAPW0** : calcule le potentiel comme la somme du potentiel de Coulomb V_C et du potentiel d'échange et corrélation V_{xc} et où il utilise la densité d'électrons totale comme input.
- **ORB** : Ce programme est à exécuter seulement à DFT+U (GGA+U ou LSDA+U), il calcule le potentiel dépendant des orbitales.
- **LAPW1** : Calcule les coefficients matriciels de l'Hamiltonien dans la base d'ondes LAPW et trouve par diagonalisation les valeurs propres et les vecteurs propres.
- **LAPW2** : Il détermine le niveau de Fermi, les expansions des densités d'électron de valence constituées de densités d'électrons à l'intérieur de chaque sphère MT (exprimée par des harmoniques sphériques) et dans la région interstitielle (exprimée par une série de Fourier).
- **LCORE** : Calcule les états de cœur à l'intérieur des sphères M, en ne gardant que la partie sphérique du potentiel.
- **MIXER** : calcule la nouvelle densité électronique en mélangeant les densités d'électrons du cœur, des états de semi-cœur et des états de valence afin de générer la densité d'entrée pour l'itération suivante.

Ces principales étapes de calcul en utilisant le code de Wien2k sont illustrées sur l'organigramme de la figure I.4 ci-dessous.

I.7.4. Détermination des propriétés

Une fois le calcul auto-cohérent (Self Consistent Field « SCF ») achevé, plusieurs propriétés peuvent être déterminées, parmi lesquelles : la structure de bandes, la densité d'états, la densité de charge et les propriétés optiques...etc.

I.8. Conclusion

Nous avons débuté ce chapitre par les constituants des solides (les ions et les électrons), les paramètres fondamentaux de mécanique quantique, le problème théorique fondamental de la physique des solides et aussi la compréhension de l'organisation intime de ces particules à l'origine de leurs multiples propriétés ; la base fondamentale de cette méthodologie est la résolution de l'équation de Schrödinger à l'aide de diverses méthodes de résolution approchées.

Aussi ce chapitre constitue une introduction aux principes généraux de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT), il donne un aperçu des diverses implémentations utilisées (LDA, LSDA, GGA, DFT+U et mBJ) pour traiter le potentiel d'échange – corrélation, de même ce chapitre inclut également la présentation des différents concepts théoriques relatifs aux approches connues sous le nom d'analyse topologique, comme le développement de bases linéarisées (APW, LAPW et FP-LAPW). A la fin de ce chapitre, nous avons fait une brève description du code de calcul Wien2k que nous avons utilisé pour déterminer les propriétés structurales, électroniques, magnétiques, optiques et thermodynamiques de nos matériaux.

Références bibliographiques

- [1] Gerl M. et Issi J.-P., *Traité des Matériaux* volume 8, Physique des Matériaux, Presses Polytechniques et Universitaires Romandes, 1997.
- [2] E. Schrödinger, « *An Undulatory Theory of the Mechanics of Atoms and Molecules* », *Phys. Rev.*, vol. 28, 1926, p. 1049-1070.
- [3] O. Burrau, *Kgl. Danske, Videnskab. Selskab.* 7, 1 (1927).
- [4] AMISI Safari, Thèse de Doctorat, « *Étude ab-initio d'oxydes antiferroélectriques de structure pérovskite* », Université de Liège, Belgique, Novembre 2013.
- [5] BENSTAALI WISSAM, Thèse de Doctorat « *Etude des Propriétés Optoélectroniques et Magnétiques des Composés ZnX/CdX Dopés par des Métaux de Transition* », Université Abdelhamid ibn Badis de Mostaganem- Faculté des sciences et de la technologie 2014.
- [6] M. Born and J. R. Oppenheimer, *Ann. Phys.* 87, 457 (1927).
- [7] M. E. Lines and A. M. Glass, *Principles and applications of ferroelectrics and related materials*, Clarendon Press edition, Oxford (1977).
- [8] Wolfram Koch, Max C. Holthausen, *A Chemist's Guide to Density Functional Theory. Second Edition* (Wiley-VCH Verlag, Germany 2001).
- [9] J. Kohanoff, *Electronic Structure Calculations for Solids and Molecules- Theory and Computational Methods* (Cambridge University Press UK, 2006).
- [10] D.R. Hartree, *Proc. Cambridge Philos. Soc.*, 24: 89, 1928.
- [11] V. Fock, *Z. Phys.* 61, 126 (1930); 62, 795 (1930)
- [12] J. C. Slater. *J. C. Phys. Rev. B*, 36 : 57, (1930).
- [13] OUAHRANI Tarik, thèse de doctorat, « *Calcul des propriétés structurales, thermiques et optiques des composés chalcopyrites par la méthode FP-(L) APW* », université aboubakr bel-kaïd –Tlemcen-Algérie, Tlemcen, le 20 Janvier 2011.
- [14] F. Jensen, 1st edn. John Wiley and Sons, New York (1999).
- [15] H. Chermette, *Coord. Chem. Rev.* 178-180, 699 (1998).
- [16] W. Koch and M. C. Holthausen, « *A Chemist's Guide To Density Functional Theory* ». 2nd Ed. Wiley-VCH, Weinheim, Germany, (2000).
- [17] H. Paulsen and A. X. Trautwein, *Top. Curr.Chem.* 235, 197 (2004).
- [18] J. N. Harvey, 112, 151 (2004).
- [19] L. H. Thomas. *Proc. Cambridge Phil. Roy. Soc.* 23, 542 (1927).
- [20] E. Fermi. *Rend. Accad. Naz. Lincei.* 6, 602 (1927).
- [21] P. A. M. Dirac, *Proc. Cambridge Phil. Roy. Soc.* 26:376-385, (1930).
- [22] J. C. Slater. *Phys. Rev.* **81**, 385 (1951).
- [23] P. Hohenberg and W. Kohn. *Phys. Rev. B*, 136 :864-870, (1994).
- [24] W. Kohn and L.J. Sham. *Phys. Rev.* **140**, A1133 (1965).
- [25] L. J. Sham and W. Kohn. *Phys. Rev.* 145, 561 (1966).
- [26] J. Harris and R. O. Jones, *J. Phys. F4*, 1170 (1974).
- [27] R. A. Harris, *J. Chem. Phys.* 81, 2403 (1984).
- [28] O. Gunnarson and B.I. Lundqvist, *Phys. Rev. B* 13, 4274 (1976).
- [29] C. O. Alonbladh and A. C. Pedroza, *Phys. Rev. A* 29, 2322 (1984).
- [30] A. Savin, H. Stolle and H. Preuss, *Theor. Chim. Acta.* 70, 407 (1986).
- [31] S. Cottenier, *Density Functional Theory and the family of (L)APW-methods: a step-by-step introduction*, 2002-2013 (2nd edition), ISBN 978-90-807215-1-7 (freely available at http://www.wien2k.at/reg_user/textbooks).

- [32] D.M. Ceperly and B. L. Alder, Phys. Rev. Lett, vol. 45, 566, (1980).
- [33] P. M. Marcus. Int. J. Quant. Chem. Symp. **1**, 567(1967).
- [34] N. Elyashar and D. D. Koelling, Phys. Rev. B. **13**, 5362 (1976).
- [35] J. P. Perdew, Phys. Rev. Lett. **55**, 1665 (1985).
- [36] V. ANISIMOV and Y. IZYUMOV, Electronic Structure of Strongly Correlated Materials, Springer 2010, ISBN 978-3-642-04825-8.
- [37] S.L. Dudarev, G.A. Botton, S.Y. Savrasov, C.J. Humphreys and A.P. Sutton, phys. Rev. B(57), 1505-1509 (1998).
- [38] M. Shishkin, M. Marsman, and G. Kresse, Phys. Rev. Lett. Vol. 99, 246403, (2007).
- [39] A. D. Becke and E. R. Johnson, J. Chem. Phys. **124**, 221101 (2006).
- [40] F. Tran and P. Blaha, Phys. Rev. Lett. **102**, 226401 (2009).
- [41] A. D. Becke and M. R. Rouseel, Phys. Rev. **A39**, 3761 (1989).
- [42] O.K. Andersen, Phys. Rev. **B12**, 3060-3083 (1975).
- [43] ZENASNI Hocine, thèse de doctorat, « *Etude théorique des propriétés magnétiques, électroniques et structurales des alliages heusler* », UNIVERSITE ABOU BAKR BELKAÏD – TLEMCEM, 2013.
- [44] J.C. Slater, Advances in Quantum Chemistry **1**, 35 (1964).
- [45] V. Heine and M. J. G. Lee. Phys. Rev. Lett **27**, 811 (1970).
- [46] W. C. Topp and J. J. Hopfield, Phys. Rev. **B7**, 1295 (1974).
- [47] J. C. Phillips, Phys. Rev. **112**, 685 (1985).
- [48] T. Starkloff and J. D. Joannopoulos, Phys. Rev. **B 16**, 5212 (1977).
- [49] D. D. Koelling and G.O. Arbman, J. Phys. **F5**, 2041 (1975)
- [50] G. Kresse, J. Hafner and R. J. Needs, J. Phys. Condens. Matter **4**, 7451 (1992).
- [51] T. Takeda and J. Kubler, J. Phys. **F5**, 661 (1979).
- [52] D.R. Hamann, Phys. Rev. Lett. **42**, 662-665 (1979).
- [53] SOUIDI AMEL, thèse de doctorat « *Etude des Propriétés Spintroniques du Double Pérovskite Type ABCO₆* », Université Abdelhamid Ibn Badis de Mostaganem, 2017.
- [54] ABBAD AMAL, thèse de doctorat, « *Etude et Caractérisation des Composés Binaires, Ternaires et Quaternaires à base de Zinc et de Gallium* », Université Abdelhamid Ibn Badis de Mostaganem, 2014.
- [55] BOUTAIBA Farouk, thèse de doctorat, « *Polytypisme dans les composés II-VI: Etude de premier principe* », Université d'Oran des sciences et de la technologie Mohamed Boudiaf, 21/06/2015.
- [56] D. Singh, L. NORDSTRÖM Planewaves, pseudopotentials and the LAPW-method, Springer (2006), ISBN 0-387-29684-0. 2^{ème} Edition.
- [57] D. Singh, Phys. **B 43**, 6388(1991)
- [58] P. Blaha et al. WIEN97, Technical University. Vienna, (1997).
- [59] P. Blaha et al. « *An Augmented Plane Wave + Local Orbitals Program for Calculating Crystal Properties* ». Techn. Universitat. Wien, Austria, (2001).
- [60] P. Blaha, K. Schwarz, G. Madsen, D. Kvasnicka, J. Luitz: WIEN2k userguide (2013).

Chapitre II

Résultats et Discussions

L'effet de la température et pression sur les matériaux double pérovskites Sr_2CrXO_6 ($X= Zr, Y, La$ et Ta)

II.1. Introduction

Le domaine de la science des matériaux aspire toujours à progresser et à innover pour atteindre des performances qualitatives et quantitatives, notamment avec l'émergence de nouvelles technologies modernes telles que la géophysique, l'astrophysique et les accélérateurs de particules. Pour cette raison, on va entamer une discussion exhaustive sur l'influence des paramètres externes comme la température et la pression sur ces matériaux.

Les propriétés thermodynamiques revêtent une importance primordiale et sont considérées parmi les concepts nécessaires et caractéristiques de la science des matériaux. Des recherches récentes sur les transformations de phase structurale et le comportement des matériaux en compression et sous l'effet de la température basés sur des calculs ou des mesures théoriques sont devenues très intéressantes car elles fournissent un aperçu de la nature des théories à l'état solide, et permettent de déterminer les valeurs des paramètres fondamentaux des matériaux étudiés. Pour cette raison, et dans le cadre de cette étape de calcul, nous avons tenté de prédire le comportement de nos composés sous l'effet de hautes température et de hautes pression en utilisant un programme de calcul appelé GIBBS, ce dernier étant basé sur le modèle de quasi-harmonique de Debye.

Dans la seconde partie de ce chapitre, nous allons présenter et discuter les résultats obtenus concernant l'évolution en fonction de la température (allant jusqu'à 1400 ⁰K) des différents paramètres thermodynamiques pour tous nos matériaux. Quant à la pression, nous avons appliqué une pression évolutive de 0 à 30 GPa d'un pas de 5 GPa pour les matériaux Sr_2CrYO_6 et Sr_2CrLaO_6 , tandis que pour les matériaux Sr_2CrZrO_6 et Sr_2CrTaO_6 nous avons appliqué une pression variable de 0 à 42 GPa d'un pas de 6 GPa, pour connaître les effets de ces deux paramètres externes (température et pression) sur des paramètres structuraux et thermodynamiques tels que le volume (V), le module de compressibilité (B), la température de Debye (θ_D), la capacité thermique (C_V), le coefficient de dilatation thermique (α) et l'entropie (S), et au-delà aboutir à une stabilité nécessaire et primordiale de ces matériaux suivant la configuration requise du réseau cristallin (cubique à faces centrées).

II.2. Méthode de calcul des propriétés thermodynamiques

Les propriétés thermodynamiques d'un matériau sont liées aux vibrations du réseau et donc aux phonons. Du point de vue théorique, le calcul de ces propriétés par des approches du premier principe, représente un des objectifs principaux de la physique et chimie du solide, les obtenir nécessite de prendre en considération le concept de l'état d'équilibre thermodynamique. La détermination de propriétés thermodynamiques est basée sur la connaissance de l'équation d'état (EOS) et le potentiel chimique (μ). Où l'équation d'état (EOS) d'une phase cristalline décrit le comportement de celle-ci en fonction du changement des paramètres macroscopiques tels que la pression et la température. Le potentiel chimique (μ) est une grandeur qui gouverne plutôt le changement et la stabilité de phases [1]. Le modèle de Debye quasi-harmonique [2,3], tel que mis en œuvre dans le programme GIBBS [2,4] élaboré par *Blanco et al.*, a été employé pour calculer les propriétés thermodynamiques de $\text{Sr}_2\text{CrB}'\text{O}_6$ (Où $B' = \text{Zr, Y, La, et Ta}$) des composés double pérovskites considérés dans la présente thèse. Ce modèle caractérise l'énergie d'un solide (E) en fonction du volume moléculaire (V), et où le programme de GIBBS utilise ce modèle pour générer la température de Debye $\Theta(V)$, obtenir la fonction de Gibbs de non-équilibre $G^*(V; P, T)$, et minimise G^* pour dériver l'équation d'état thermique (EOS) $V(P, T)$ et le potentiel chimique $G(P, T)$ de la phase correspondante. Plus spécifiquement, lorsqu'un système est amené à une température T , et subit une pression hydrostatique constante P , l'état d'équilibre de la phase cristalline correspond alors à la minimisation de l'énergie de Gibbs hors-équilibre $G^*(V; P, T)$ comme suit [3] :

$$G^*(V, P, T) = E(V) + PV + A_{\text{vib}}(\theta_D(V), T) \quad (\text{V.1})$$

Où :

$E(V)$: Représente l'énergie totale du cristal, obtenue par différentes méthodes d'approximation. Dans ce travail, l'énergie totale du cristal pour chaque composé a été obtenue par l'utilisation de l'approximation GGA, PV correspond à la constante hydrostatique et A_{vib} représente l'énergie vibrationnelle libre de Helmholtz qui contient la contribution vibrationnelle.

En effet, les vibrations du réseau assurent le transfert de la chaleur dans le matériau et sous l'effet d'un changement de température, les atomes gagnent une énergie thermique qui conduit à une vibration mécanique se propageant dans le solide. La vibration de chaque atome

est transmise aux atomes voisins et produit l'onde élastique quantifiable (le phonon), appelées aussi ondes acoustiques^[4]. Ce qui fait que, un matériau gagne ou perd de la chaleur en gagnant ou perdant des phonons. Le modèle de Debye traite de manière harmonique les vibrations du réseau et offre la possibilité d'introduire de manière simple et efficace la contribution des phonons dans la description de l'énergie de Gibbs. De fait il n'existe aucune influence entre la température et la géométrie du système. Il est nécessaire d'introduire l'approximation quasi-harmonique pour garder la simplicité du comportement harmonique, tout en introduisant des effets anharmoniques, à travers des effets externes, telle que la pression^[5,6]. La densité d'état des phonons est amenée à varier en fonction de la configuration du cristal, et en introduisant l'approximation quasi-harmonique, il est alors dit *modèle Quasi-harmonique de Debye*.

Selon le modèle de Debye quasi-harmonique de la densité d'états des phonons, on peut écrire A_{vib} sous la forme suivante^[7,8] :

$$A_{vib} = nK_B T \left[\frac{9\theta_D}{8T} + 3 \ln \left(1 - e^{-\theta_D/T} \right) - D \left(\frac{\theta_D}{T} \right) \right] \quad (V.2)$$

Avec: n est le nombre d'atomes par formule unit (par molécule), K_B est la constante de Boltzmann, $D \left(\frac{\theta_D}{T} \right)$ représente l'intégrale de Debye et θ_D est la température de Debye.

La température de Debye caractéristique du solide, cette dernière est constante et doit être obtenue à partir des constantes élastiques de même géométrie, signifiant que le solide est considéré

comme un milieu continu élastique isotrope. Pour un solide isotrope ayant un coefficient de Poisson (ν)^[6] la température de Debye est définie par la relation suivante :

$$\theta_D = \frac{\hbar}{K_B} \left(6\pi^2 n V^{1/2} \right)^{1/3} f(\nu) \sqrt{\frac{B_S}{M}} \quad (V.3)$$

Où : M est la masse moléculaire par unité de cellule, ν s'appelle coefficient de poisson qui a été calculé à partir des constantes élastiques et $f(\nu)$ est donné comme suit^[9] :

$$f(\nu) = \left\{ 3 \left[2 \left(\frac{2}{3} \frac{1+\nu}{1-2\nu} \right)^{3/2} + \left(\frac{1}{3} \frac{1+\nu}{1-\nu} \right)^{3/2} \right]^{-1} \right\}^{1/3} \quad (V.4)$$

Le terme B_S est le module de masse adiabatique, désigne la compressibilité du cristal, qui est approximée par la compressibilité statique^[10] :

$$B_S \cong B(V) = V \frac{d^2 E(V)}{dV^2} \quad (V.5)$$

Où $E(V)$ est l'énergie totale du cristal à $T=0K$.

Par conséquent, la fonction de Gibbs hors équilibre $G^*(V, P, T)$ en fonction de V , P et T peut être minimisée par rapport au volume V comme suit:

$$\left[\frac{\partial G^*(V, P, T)}{\partial V} \right]_{P, T} = 0 \quad (V.6)$$

Par minimisation de l'équation (V.6) permet d'obtenir l'équation d'état thermique (EOS), le volume $V(P, T)$ et le potentiel chimique de la phase correspondante ($G^*(V, P, T)$)^[11].

Quand l'équilibre est atteint pour un couple donné (P, T), les propriétés thermiques sont aussi calculées à partir des relations thermodynamiques standards. Les grandeurs thermodynamiques telles que l'énergie interne (U_{vid}), l'entropie (S), chaleur spécifique C_v (à volume constant) et C_p (à pression constante) sont calculées dans le modèle quasi-harmonique par les équations suivantes ^[5] :

$$U_{vid} = nK_B T \left[\frac{9}{8} \frac{\theta}{T} + 3D \frac{\theta}{T} \right] \quad (V.7)$$

$$S = nK_B \left[4D \left(\frac{\theta}{T} \right) - 3 \ln(1 - e^{-\theta/T}) \right] \quad (V.8)$$

$$C_v = \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_v = 3nK_B \left[4D \left(\frac{\theta_D}{T} \right) - \frac{3\theta_D/T}{e^{\theta_D/T} - 1} \right] \quad (V.9)$$

$$C_p = C_v (1 - \alpha \gamma T) \quad (V.10)$$

Le paramètre de Grüneisen (γ) ne dépend que du volume ; cependant la dérivation doit se faire pour chaque volume d'équilibre à chaque température et pression. Il est calculé suivant la relation :

$$\gamma = - \frac{d \ln \theta_D(V)}{d \ln V} \quad (V.11)$$

Le coefficient de dilatation (α) est défini comme suit :

$$\alpha = \frac{\gamma C_v}{B_T V} \quad (V.12)$$

Avec B_T le module de compressibilité thermique.

Parler maintenant des propriétés thermodynamiques obtenues pour $\text{Sr}_2\text{CrZrO}_6$, Sr_2CrYO_6 , $\text{Sr}_2\text{CrLaO}_6$ et $\text{Sr}_2\text{CrTaO}_6$ dans l'étape suivante.

II.3. Volume de la cellule unitaire sous l'effet de pression et température (V)

La figure V.1 présente la variation du volume de la cellule unitaire en fonction de la température pour différentes valeurs de pression correspondantes et ceci pour chaque matériau. Nous avons remarqué clairement que tous les volumes des cristaux calculés pour nos composés présentent la même évolution en température pour différentes pressions considérées. De même, nous avons remarqué deux phénomènes antagonistes à cette variation. D'une part et comme la montre les quatre graphiques de la figure, le volume de la maille unitaire augmente quasi-linéairement avec la hausse de la température. L'influence de la température sur le volume de la maille élémentaire des $\text{Sr}_2\text{CrZrO}_6$, Sr_2CrYO_6 , $\text{Sr}_2\text{CrLaO}_6$ et $\text{Sr}_2\text{CrTaO}_6$ est quasi-linéaire, les courbes commencent avec une pente nulle, puis elle augmente assez fortement jusqu'à 600K. Au-dessus de 600K la variation de la température passe à un régime linéaire, d'autre part, le taux de croissance de volume décroît alors que la pression augmente à une température donnée pour tous ces composés. Parler de volume signifie parler de paramètre de réseau, il y a une dilatation de paramètre de réseau, lorsque l'on élève la température d'un cristal. A la température ambiante et pour une pression nulle (300K et 0GPa), les valeurs des volumes sont comme suit ; 893.4152 Bohr³, 848.9499 Bohr³, 922.5355 Bohr³ et 1003.8075 Bohr³ respectivement pour $\text{Sr}_2\text{CrZrO}_6$, $\text{Sr}_2\text{CrTaO}_6$, Sr_2CrYO_6 et $\text{Sr}_2\text{CrLaO}_6$. Parmi ces matériaux, le composé $\text{Sr}_2\text{CrLaO}_6$ a le plus grand volume à cause de l'atome de lanthane, qui a le plus grand rayon ionique.

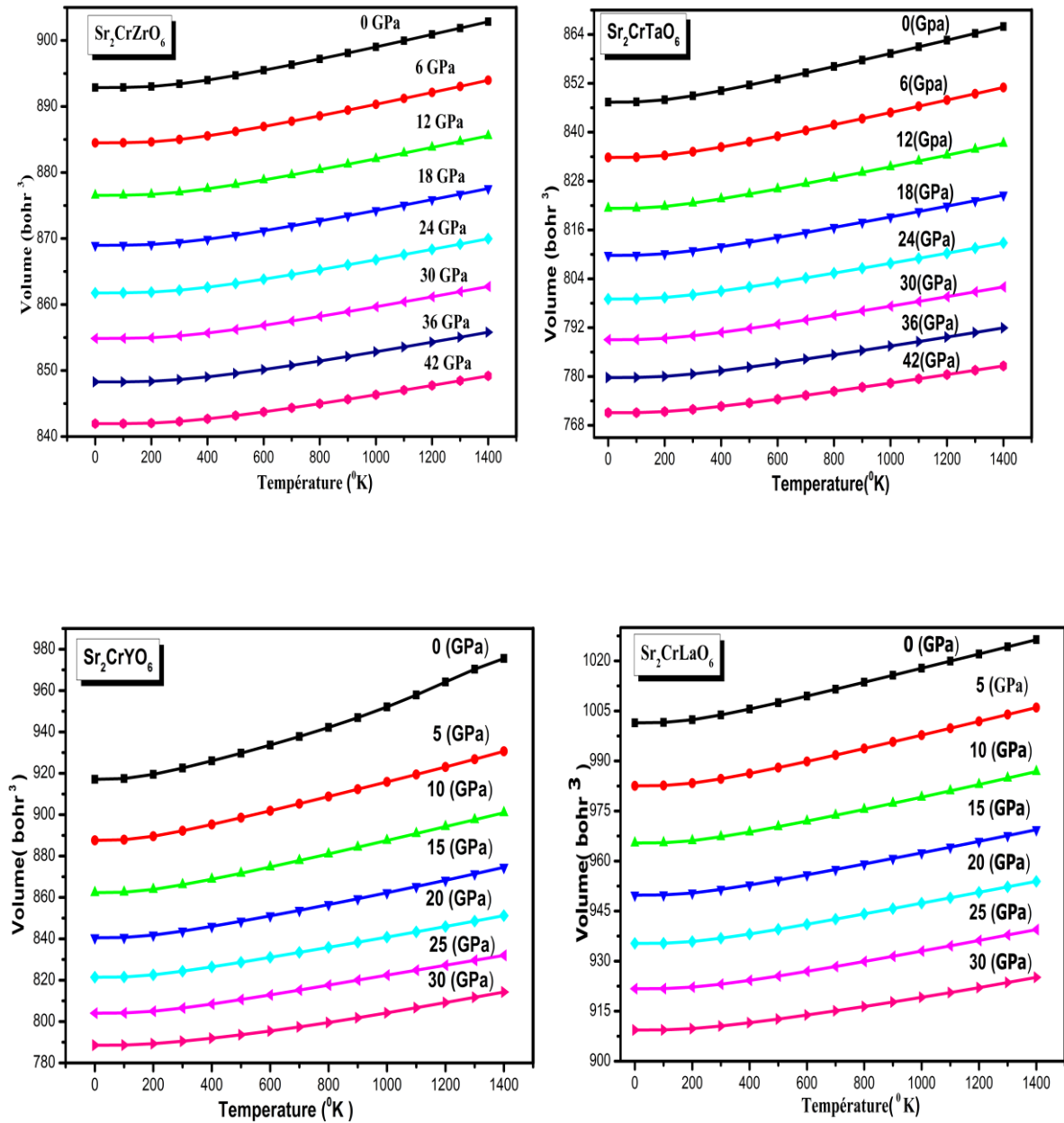


FIGURE II.1 : Variation de volume de la maille unitaire en fonction de la température à différentes pressions pour Sr₂CrB'O₆ (Où B'= Zr, Y, La et Ta) composés double pérovskites.

II.4. Module de compressibilité (B_s)

Le Module de compressibilité (B_s) est la constante qui relie la contrainte au taux de déformation d'un matériau isotrope soumis à une compression isostatique. Sur la figure V.2, nous avons schématisé les données de module de compressibilité B_s en fonction de la température à différentes pressions. À partir des graphiques de cette figure, nous voyons que le module de masse diminue avec l'augmentation de la température à une pression donnée et augmente avec la pression à une température donnée. Pratiquement, pour tous nos composés, le module de compressibilité reste presque constant quand $T < 200^{\circ}\text{K}$. Au-dessus de cette température, le module de compressibilité décroît linéairement. En particulier, la décroissance du module de compressibilité avec l'augmentation de la température s'explique par l'accroissement du volume de la maille élémentaire de ces composés étudiés, résultant de l'augmentation de la température. La proportionnalité inverse entre le module de compressibilité B_s et le volume V est vérifiée toujours i.e. $B \propto V^{-1}$ et ainsi $B \propto T^{-1}$, ce qui est en bon accord avec nos résultats obtenus pour tous nos matériaux étudiés, i.e. la compressibilité diminue avec l'augmentation de la température. D'un autre côté, il peut être remarqué une diminution du taux de décroissance du module de compressibilité en fonction de la température quand la pression augmente, cela signifie que l'effet de la pression sur ce paramètre est plus important comparé à celui de la température.

Les valeurs du module de compressibilité pour chaque composé à température ambiante (300°K) et pression nulle (0 GPa) sont comme suit : 620.273 GPa, 357.898 GPa, 139.163 GPa et 250.425 GPa respectivement pour $\text{Sr}_2\text{CrZrO}_6$, $\text{Sr}_2\text{CrTaO}_6$, Sr_2CrYO_6 et $\text{Sr}_2\text{CrLaO}_6$. Les résultats obtenus pour ce paramètre indiquent que ces composés sont résistants et non déformés.

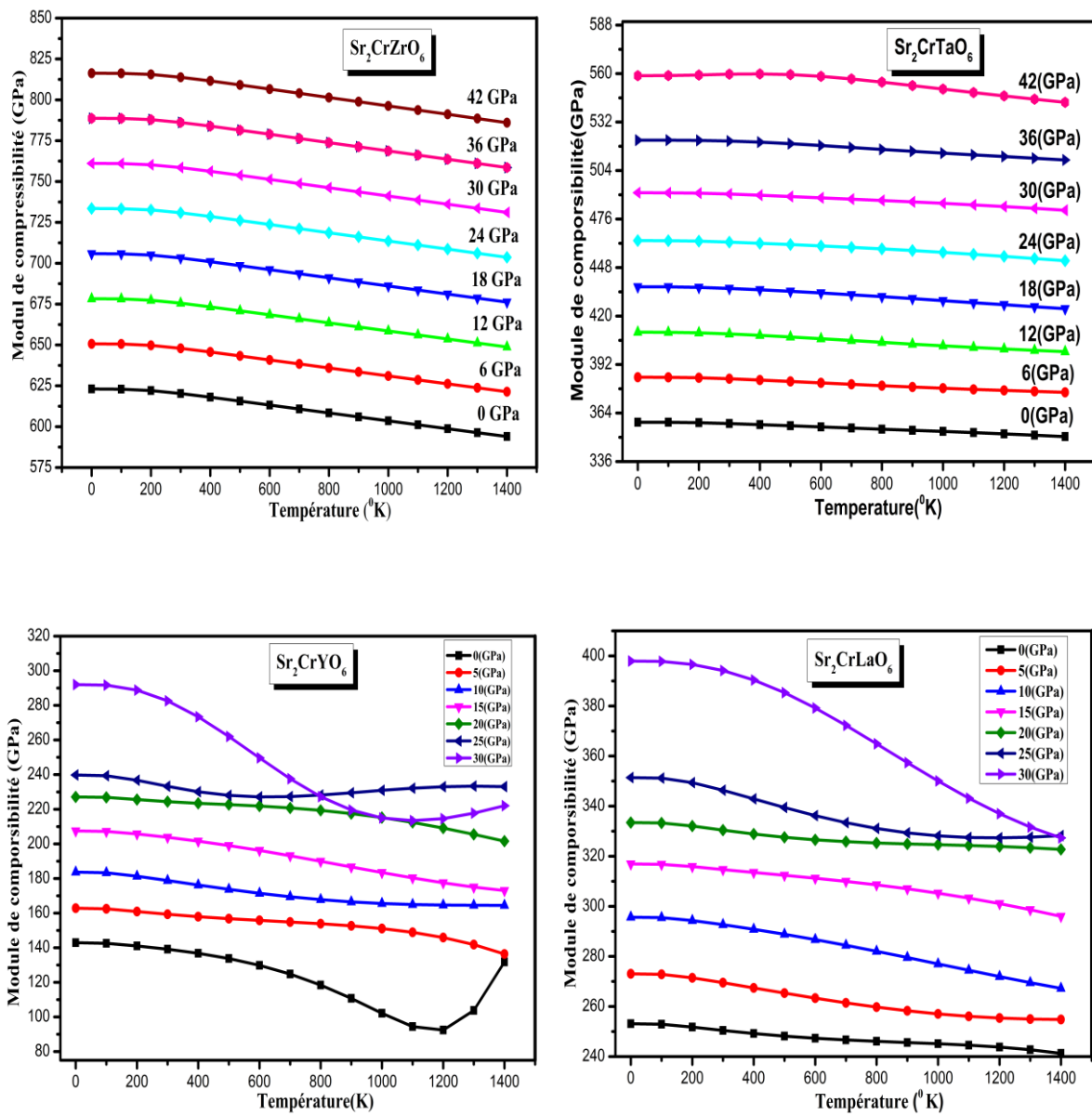


FIGURE II.2 : Variation du module de compressibilité en fonction de la température à différentes pressions pour $Sr_2CrB'O_6$ (Où $B'= Zr, Y, La$ et Ta) composés double pérovskites.

II.5. Température de Debye (θ_D)

Les propriétés physiques des solides tels que les constantes élastiques, la chaleur spécifique et la température de fusion sont en corrélation avec la température de Debye. La figure V.3 montre la variation de la température de Debye par rapport à la température à différentes pressions. Il peut être remarqué clairement que la température de Debye est presque constante de 0 à 200 $^{\circ}\text{K}$ pour les différentes valeurs de pression, et elle diminue linéairement avec l'augmentation de la température à partir de $T > 200$ $^{\circ}\text{K}$, mais quand la pression change vers le haut, nous avons noté que la température de Debye augmente. i.e. la température de Debye décroît plus rapidement en température à basse pression qu'à haute pression.

À la pression nulle (0 GPa) et à la température ambiante (300 $^{\circ}\text{K}$), les valeurs de température de Debye obtenues pour chaque matériau sont d'environ 1174.29 $^{\circ}\text{K}$, 797.92 $^{\circ}\text{K}$, 555.2 $^{\circ}\text{K}$ et 719.61 $^{\circ}\text{K}$ pour $\text{Sr}_2\text{CrZrO}_6$, $\text{Sr}_2\text{CrTaO}_6$, Sr_2CrYO_6 et $\text{Sr}_2\text{CrZrO}_6$ respectivement. Ces valeurs indiquent que ces composés sont très rigides et résistants à la température. Mais, si nous comparons ces matériaux entre eux, nous trouverons que $\text{Sr}_2\text{CrZrO}_6$ est le matériau le plus dur, cette rigidité est causée par la liaison covalente prédominante entre les atomes composés de ce matériau. Par contre le composé Sr_2CrYO_6 est le plus fragile parmi nos quatre matériaux étudiés.

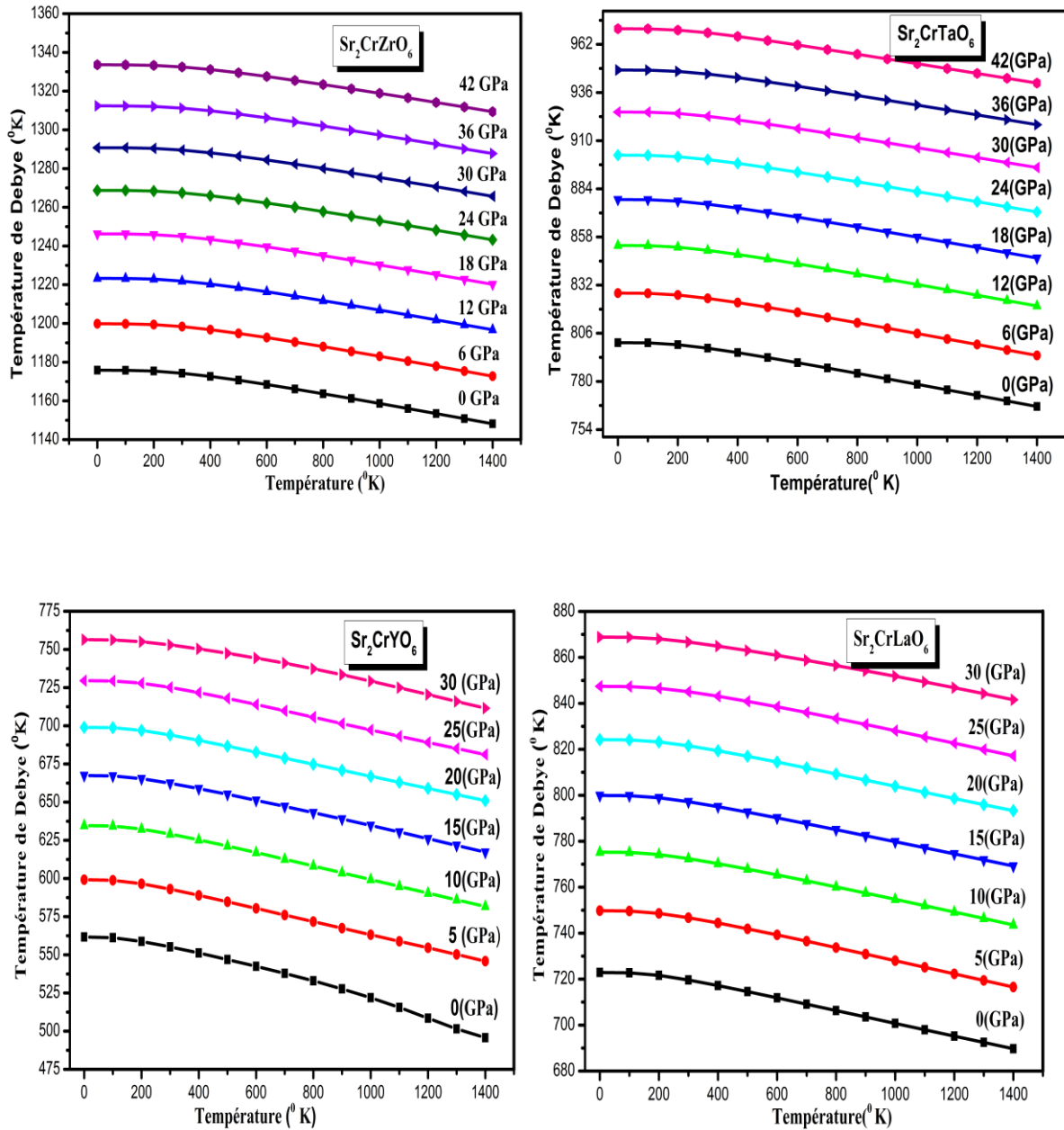


FIGURE II.3 : Variation de la température de Debye en fonction de la température à différentes pressions de $\text{Sr}_2\text{CrB}'\text{O}_6$ (Où $\text{B}' = \text{Zr}, \text{Y}, \text{La}$ et Ta) composés double pérovskites.

II.6. La capacité calorifique à volume constante (C_V)

L'étude de la capacité calorifique des cristaux est un sujet récurrent de la physique de la matière condensée [11,12]. La capacité calorifique à volume constante (C_V) est une grandeur fondamentale, elle représente la variation de l'énergie d'excitation thermique associée aux vibrations du réseau. La variation de la capacité calorifique à volume constant C_V en fonction de la température à différentes pressions est schématisée sur la figure V.4. On remarque clairement que la variation de cette grandeur affiche le même comportement sous différentes pressions et températures pour les quatre composés. De même, ces composés étudiés présentent des chaleurs spécifiques globalement voisines à haute température et elles tendent toutes à la limite classique de Dulong-Petit [13]. Deux cas limites bien connus sont correctement prédits par la théorie du continuum élastique standard [12]. En d'autres termes, la capacité calorifique des systèmes étudiés, révèle deux comportements différents en fonction de la température dans la gamme considérée.

A basses températures, la capacité calorifique C_V se manifeste de plus en plus clairement dans le sens de l'augmentation, i.e. elle varie proportionnellement à T^3 [13], ce dernier est déterminé par l'excitation thermique des modes acoustiques à grandes longueurs d'onde. Cependant, à haute température, la capacité calorifique à volume constant augmente lentement et tend vers la limite de Dulong-Petit, ce qui est commun pour tous les solides, Sa valeur approchée est de $241.243 \text{ J mol}^{-1}\text{K}^{-1}$, $245.119 \text{ J mol}^{-1}\text{K}^{-1}$, $247.877 \text{ J mol}^{-1}\text{K}^{-1}$ et $246.433 \text{ J mol}^{-1}\text{K}^{-1}$ pour $\text{Sr}_2\text{CrZrO}_6$, $\text{Sr}_2\text{CrTaO}_6$, Sr_2CrYO_6 et $\text{Sr}_2\text{CrLaO}_6$ respectivement. Cette stabilité de C_V à haute température s'explique par l'impossibilité d'accroître l'énergie des phonons, celle-ci reste constante et égale au produit $K_B * \theta_D$, seul le nombre de phonons augmente proportionnellement à la température. Généralement, les résultats obtenus pour le C_V prouvent que nos composés sont de très bons matériaux pour le stockage de la chaleur.

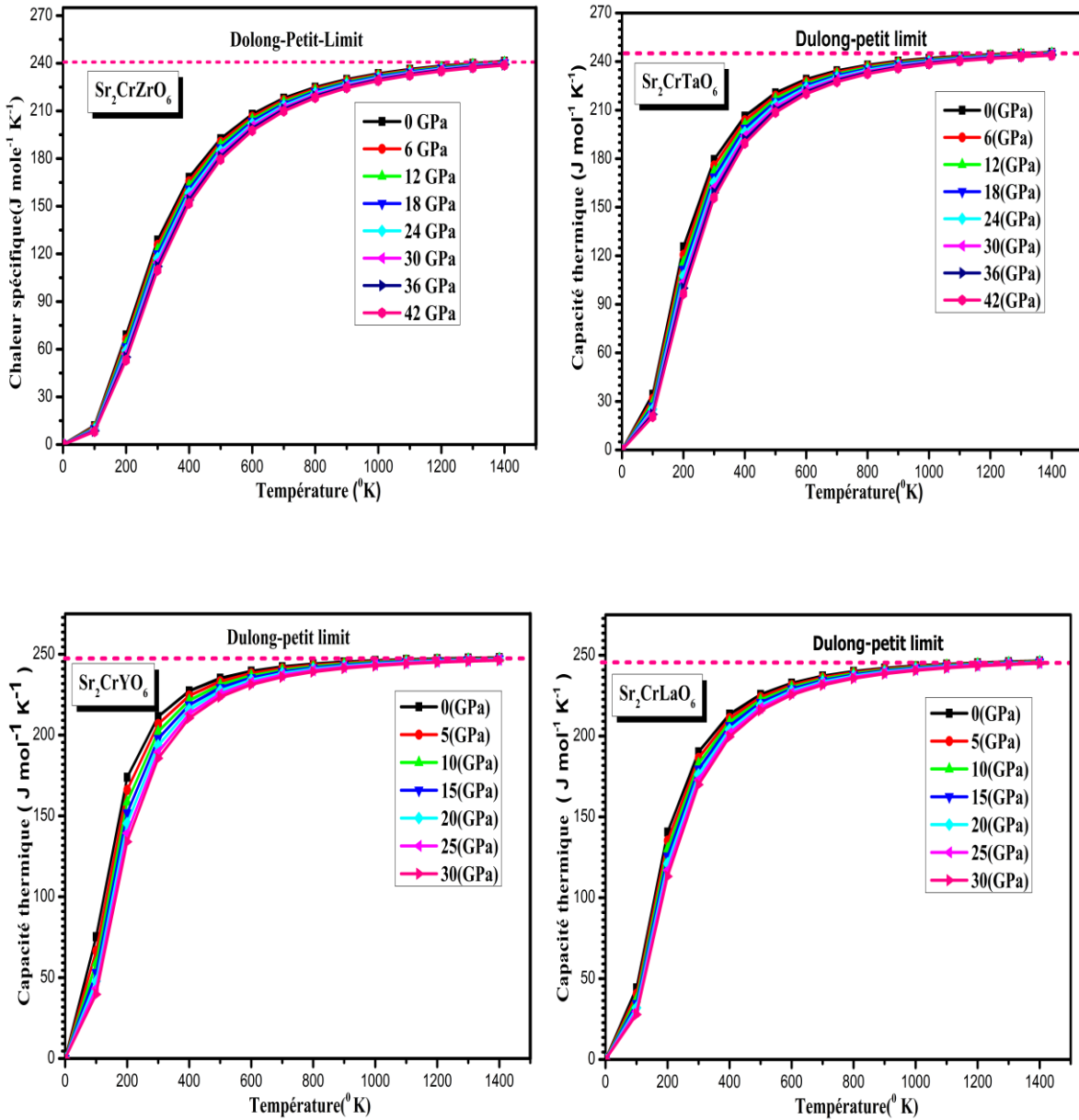


FIGURE II.4 : Variation de la capacité calorifique à volume constant en fonctions de la température à différentes pressions de $\text{Sr}_2\text{CrB}'\text{O}_6$ (Où $B' = \text{Zr, Y, La et Ta}$) composés double pérovskites.

II.7. L'entropie (S)

L'entropie est une propriété physique notée S , elle est liée aux notions d'ordre et de désordre. Compte tenu de sa spécificité thermodynamique, l'entropie fournit également des informations utiles pour spécifier l'état physique exact d'un système. Les recherches actuelles ont démontré que l'entropie du réseau se comporte avec une forte pression et une dépendance à la température, ce qui est cohérent avec les résultats que nous avons obtenus pour tous nos matériaux étudiés.

La variation de l'entropie S en fonction de la température pour différentes pressions comme illustré sur la Figure V.5. On remarque clairement qu'à pressions fixes P , l'entropie S augmente de façon monotone avec la température T . Par contre, elle diminue avec l'augmentation de la pression à température fixe. A température ambiante (300°K) et pression nulle (0 GPa), la valeur de S pour nos composés, sont comme suit : 67.805 J/mol K , 127.882 J/mol K , 199.177 J/mol K et 146.923 J/mol K respectivement pour $\text{Sr}_2\text{CrZrO}_6$, $\text{Sr}_2\text{CrTaO}_6$, Sr_2CrYO_6 et $\text{Sr}_2\text{CrLaO}_6$. Les résultats obtenus pour ce paramètre indiquent que ces composés sont hautement ordonnés.

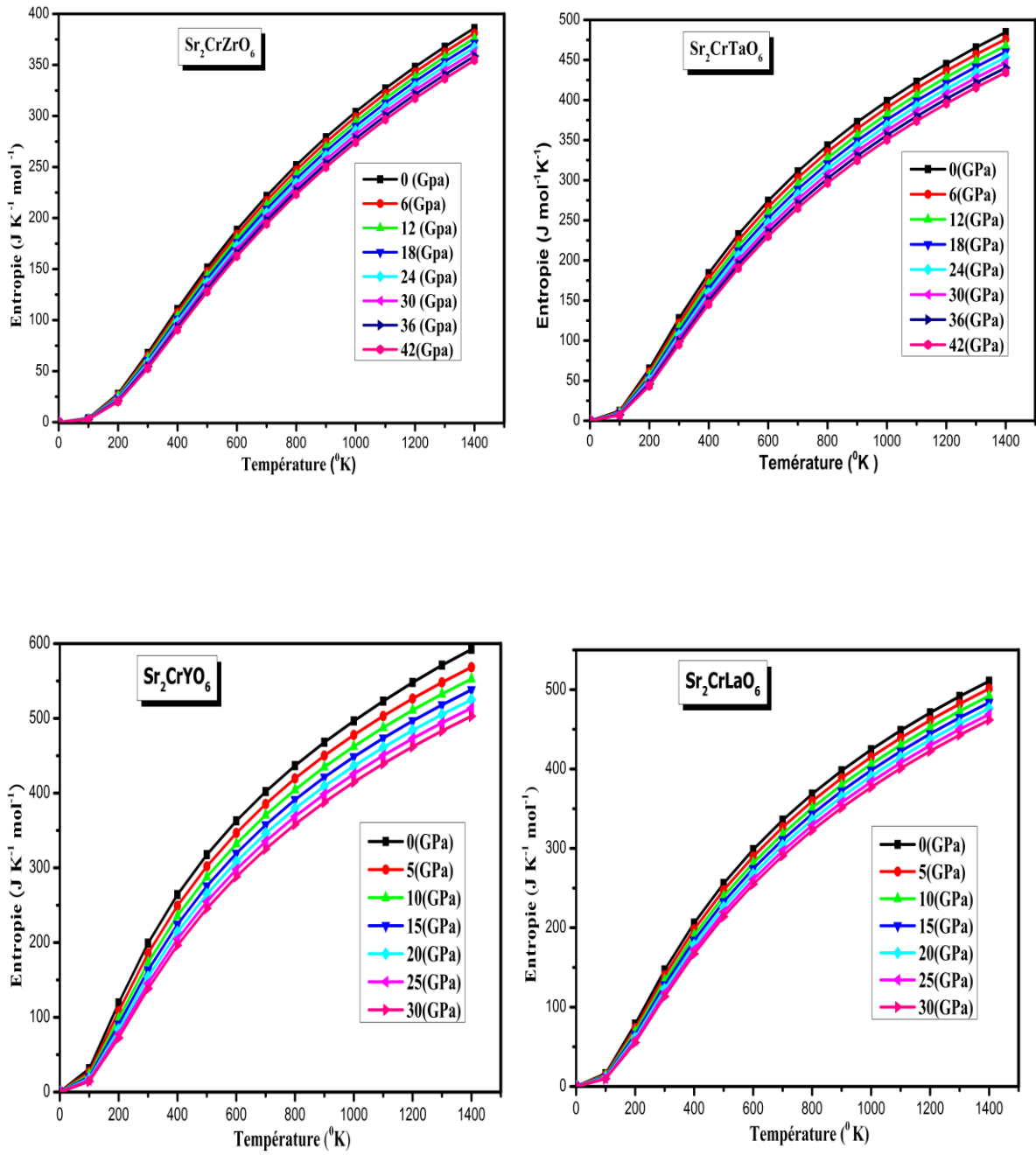


FIGURE II.5 : Variation de l'entropie en fonction de la température à différentes pressions de $\text{Sr}_2\text{CrB}'\text{O}_6$ (Où $B' = \text{Zr, Y, La et Ta}$) composés double pérovskites.

II.8. Coefficient de dilatation thermique (α)

Sous l'influence de la température, l'augmentation des dimensions d'un matériau par unité de longueur est appelée le coefficient de dilatation thermique du matériau. Il s'agit d'une propriété physique importante des matériaux. La dilatation thermique dépend des effets anharmoniques, et à partir de là, le modèle de Debye qui traite les vibrations du réseau de manière harmonique est inadéquat pour calculer ce coefficient, l'introduction de l'approximation quasi-harmonique est une obligation.

Le calcul du coefficient de dilatation thermique pour les matériaux suivants : $\text{Sr}_2\text{CrZrO}_6$, Sr_2CrYO_6 , $\text{Sr}_2\text{CrLaO}_6$ et $\text{Sr}_2\text{CrTaO}_6$ en fonction de la température et de la pression est mis en évidence par le tracé des courbes correspondantes (figure V.6). Dans le modèle de Debye, le coefficient de dilatation thermique et la chaleur spécifique varient de la même manière. Le coefficient de dilatation thermique s'annule à $T = 0 \text{ } ^\circ\text{K}$ et augmente rapidement du fait de sa proportionnalité à la température ($\alpha \sim T^3$) jusqu'à tendre vers une valeur de saturation. Pour les composés $\text{Sr}_2\text{CrZrO}_6$ et $\text{Sr}_2\text{CrTaO}_6$, le coefficient de dilatation thermique croît rapidement dans l'intervalle de température compris entre $T > 0$ et $T = 700 \text{ } ^\circ\text{K}$. Néanmoins, pour les composés Sr_2CrYO_6 et $\text{Sr}_2\text{CrLaO}_6$ il augmente fortement dans un intervalle de température compris entre $T > 0$ et $T = 500 \text{ } ^\circ\text{K}$. Lorsque la température dépasse $700 \text{ } ^\circ\text{K}$ ($T > 700 \text{ } ^\circ\text{K}$) pour les matériaux $\text{Sr}_2\text{CrZrO}_6$ et $\text{Sr}_2\text{CrTaO}_6$ et $500 \text{ } ^\circ\text{K}$ ($T > 500 \text{ } ^\circ\text{K}$) pour les matériaux Sr_2CrYO_6 et $\text{Sr}_2\text{CrLaO}_6$, l'augmentation du coefficient de dilatation thermique devient modérée et où il augmente de façon proportionnelle avec des températures plus élevées. De surcroît, on remarque clairement que la valeur de (α) à haute température diminue fortement (elle est d'ordre 10^{-5}). Cependant, on constate que l'augmentation du coefficient de dilatation thermique avec la température devient moindre à mesure que la pression augmente. Ce qui signifie que la dépendance en température du coefficient de dilatation thermique est très faible à haute température et à haute pression.

La valeur de α à 0 GPa et à température ambiante est d'environ $0.737 \cdot 10^{-5} \text{ } \text{K}^{-1}$, $1.358 \cdot 10^{-5} \text{ } \text{K}^{-1}$, $4,67 \cdot 10^{-5} \text{ } \text{K}^{-1}$ et $2,043 \cdot 10^{-5} \text{ } \text{K}^{-1}$ pour $\text{Sr}_2\text{CrZrO}_6$, $\text{Sr}_2\text{CrTaO}_6$, Sr_2CrYO_6 et $\text{Sr}_2\text{CrLaO}_6$ respectivement.

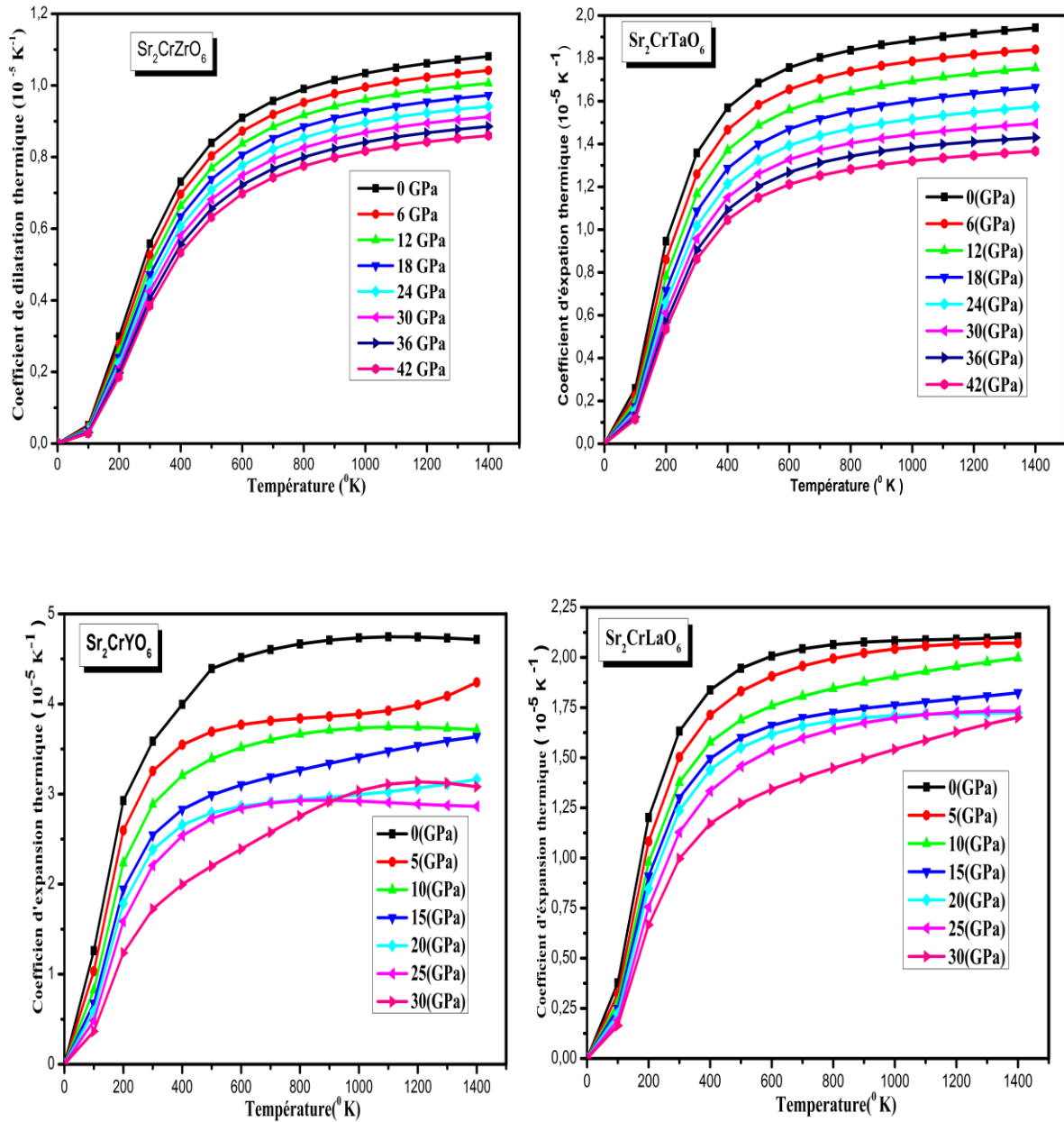


FIGURE II.6 : Variation du coefficient dilatation thermique en fonction de la température à différentes pressions de $\text{Sr}_2\text{CrB}'\text{O}_6$ (Où $\text{B}' = \text{Zr}, \text{Y}, \text{La}$ et Ta) composés double pérovskites.

II.9. Conclusion

Au cours du présent chapitre, nous avons présenté une étude de prédiction sur l'influence des paramètres externes comme la température et la pression sur des composés d'oxydes double pérovskites à base de strontium et chrome $\text{Sr}_2\text{CrB}'\text{O}_6$ (Avec $\text{B}' = \text{Zr}, \text{Y}, \text{La}$ et Ta), utilisant le modèle de Debye quasi-harmonique tel qu'il est implémenté dans le code GIBBS.

Les résultats obtenus tels que la température de Debye et l'entropie nous indiquent que ces matériaux sont très rigides, indéformables et sont hautement ordonnés, Les résultats obtenus également pour la capacité calorifique, prouvent que ces composées sont de bon matériaux pour le stockage de la chaleur.

Références bibliographiques

- [1] Abdessamad SEKKAL, Thèse de doctorat « *Etude ab initio des propriétés physiques et les effets de défaut dans les composés intermétalliques à base de terre rare* », université de TELEMCCEN, 26/06/2014.
- [2] F. Peng, H.Z. Fu, X.D. Yang, Physica B 403 (2008) 2851–2855.
- [3] M.A. Blanco, E. Francisco, V. Luana, Comput. Phys. Commun. 158 (2004) 57–72.
- [4] M.A. Blanco, A. Martin Pendas, E. Francisco, J.M. Recio, R. Franco, Journal of Molecular Structure (Theochem) 368 (1996) 245.
- [5] M. A. Blanco, PhD Thesis « *The Quantum Theory of Atoms in Molecules* », Universidad de Oviedo, 1997.
- [6] Rachida Terki, thèse de de doctorat « *Simulation du comportement des barrières thermiques déposées par projection thermique* », Université de Technologie de Belfort-Montbéliard école Doctorale Sciences pour l'Ingénieur Microtechnique, 2005.
- [7] M.A. Blanco, A.M. Pendàs, E. Francisco, J.M. Recio, R. Franco, J. Mol. Struct. Theochem. 368 (1996) 245–255.
- [8] M. Florez, J.M. Recio, E. Francisco, M.A. Blanco, A.M. Pendàs, Phys. Rev. B 66 (2002) 144112.
- [9] E. Francisco, J.M. Recio, M.A. Blanco, A. Marin Pendàs, J. Phys. Chem. 102 (1998) 1595–1601.
- [10] F. Peng, H.Z. Fu, X.D. Yang, Physica B 403 (2008) 2851–2855.
- [11] A. Einstein, Ann. Phys. 22 (1907) 180–190.
- [12] P. Debye, Ann. Phys. 39 (1912) 789–839.
- [13] A.T. Petit, P.L. Dulong, Ann. Chim. Phys. 10 (1819) 395–413.

Conclusion Générale

Conclusion générale

Les travaux de recherche réalisés dans cette présente thèse sont consacrés à l'étude des matériaux double pérovskites cubique de la stœchiométrie $A_2BB'O_6$ à base de strontium (Sr) et de chrome (Cr) telle que Sr_2CrZrO_6 , Sr_2CrYO_6 , Sr_2CrLaO_6 et Sr_2CrTaO_6 . En utilisant la méthode de premier principe « *ab-initio* », basée sur la méthode des ondes planes augmentées linéarisées à potentiel total (FP-LAPW) dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) implémentée dans le code Wien2k. Le terme de potentiel d'échange et de corrélation était traité par trois approximations: l'approximation du gradient généralisé GGA-PBE, l'approximation GGA+U et l'approche de Tran et Blaha (mBJ).

Ce travail revêt un caractère original car il étudie des composés qui n'ont jamais été traités auparavant théoriquement comme le matériau Sr_2CrTaO_6 . Concernant les composés Sr_2CrZrO_6 , Sr_2CrYO_6 et Sr_2CrLaO_6 , notre choix s'est basé sur l'insuffisance des travaux théoriques sur ces éléments. En effet, à notre connaissance, il n'y a aucun calcul *ab initio* sur les propriétés optiques et thermodynamiques de ces composés sélectionnés. Nous avons étudié les propriétés physiques principales telles que les propriétés structurales, électroniques, magnétiques et optiques comme première partie. En ce qui concerne la deuxième partie, nous avons utilisé l'approximation quasi-harmonique de Debye via le programme GIBBS2 pour faire une étude de prédiction sur l'influence des paramètres externes comme la température et la pression sur ces composés d'oxydes double pérovskites. Les résultats de notre étude peuvent être résumés comme suit :

Tout d'abord, nous nous sommes intéressés aux propriétés structurales et à la phase magnétique la plus stable de chaque composé. Nous avons trouvé que Sr_2CrZrO_6 , Sr_2CrYO_6 et Sr_2CrLaO_6 sont stables à la phase ferromagnétique, alors le composé Sr_2CrTaO_6 a une énergie minimale à la phase ferrimagnétique. Le moment magnétique total de chaque composé est dû principalement au moment magnétique du chrome avec une très légère contribution du strontium et de la région interstitielle. La valeur négative du moment magnétique de l'oxygène dans les composés Sr_2CrZrO_6 , Sr_2CrYO_6 et Sr_2CrLaO_6 réduit le moment magnétique total et nous informe qu'il est aligné antiparallèlement au chrome. Par contre, pour le composé Sr_2CrTaO_6 , le moment magnétique de tous les atomes sont parallèles, par conséquent il possède le plus grand moment magnétique total en comparaison avec les

Conclusion générale

autres composés. Il est à noter que nos résultats structurels tels que les paramètres de maille optimisés, le module de compressibilité et son dérivé sont en parfait accord avec les résultats expérimentaux disponibles et d'autres théoriques réalisés par le code VASP.

À la fin de ce travail, nous avons présenté une étude de prédiction sur l'influence des paramètres externes comme la température et la pression sur des composés d'oxydes double pérovskites à base de strontium et chrome tel que $\text{Sr}_2\text{CrZrO}_6$, Sr_2CrYO_6 , $\text{Sr}_2\text{CrLaO}_6$ et $\text{Sr}_2\text{CrTaO}_6$. Les résultats obtenus concernant la température de Debye et l'entropie nous indiquent que ces matériaux sont très rigides, indéformables et sont hautement ordonnés. Les résultats obtenus également pour la capacité calorifique, montrent que ces composées sont de bons matériaux pour le stockage de la chaleur.

En se basant sur les résultats obtenus, on peut dire que ces composés sont valables pour les applications en optoélectronique, peuvent être utilisés aussi comme des dispositifs photovoltaïques, des matériaux d'électrode, des diodes électroluminescentes, des écrans plats et des capteurs de gaz, des téléphones intelligents, des guides d'ondes, des fréquences laser, des cellules de mémoire de haute capacité ...etc.

Les perspectives de ce travail sont multiples et variées :

- On envisage d'employer le code **Boltz-TraP** pour étudier les propriétés thermoélectriques de ces composés.
- On va étudier aussi la dispersion des phonons afin de voir le signe des fréquences et en déduire par la suite le domaine de stabilité d'oxydes double pérovskites à base de strontium et chrome $\text{Sr}_2\text{CrB}'\text{O}_6$ (Où $B' = \text{Zr, Y, La et Ta}$).
- On va doper également ces composés par des éléments de terres rares afin d'améliorer le moment magnétique total pour des applications à haute-technologies.
- Et finalement, on va dissocier l'élément A_2 dans la structure de la stœchiométrie $A_2BB'\text{O}_6$, qui devient $AA'BB'\text{O}_6$ comme SrLaNiOsO_6 , BaLaNiOsO_6 et LaRNiMnO_6 (Avec $R = \text{Pr, Nd, Sm}$), qui ont été étudiés empiriquement.