

Université Mohamed Khider – Biskra

Faculté des Sciences Exactes et SNV

Département : Sciences de la matière

Réf:.....



جامعة محمد خيضر بسكرة
كلية العلوم الدقيقة و علوم الطبيعة و الحياة
قسم : علوم المادة
المرجع:.....

Thèse présentée en vue de l'obtention
du diplôme de Doctorat en sciences en : Physique

Titre :

*Propriétés Magnétiques et structure électronique des Matériaux $ARu_{1-x}B_xO_3$
($A = (Rb, Sr)$; $B = (Fe, Cr)$)*

Présentée par :

YOUNSI Ahmed Memdouh

Soutenue publiquement, le 25 /01/2023, devant le jury composé de :

Président	Mr. TUBERMACHINE Toufik	Professeur	Université de Biskra
Directeur de Thèse	Mr. GACEM Lakhdar	Professeur	Université de Djelfa
Examineur	Mr. SOLTANI Mohamed Toufik	Professeur	Université de Biskra
Examineur	Mr. GHEZAL Elhadj Ahmed	Professeur	Université de Djelfa
Examineur	Mr. GUEDDIM Ahmed	Professeur	Université de Djelfa

Dédicaces

À l'âme de mon père,

*À ma mère qui m'a soutenu et encouragé
durant ces années d'études,*

*À mes frères, ma famille et ceux qui ont
partagé avec moi tous les moments d'émotion
lors de la réalisation de ce travail,*

*À tous mes amis qui m'ont toujours
encouragé, et à qui je souhaite plus de succès.*

À tous ceux que j'aime

Remerciements

Je tiens à remercier toutes les personnes qui ont contribué au succès de mon stage et qui m'ont aidée lors de la rédaction de cette thèse. Je voudrais dans un premier temps remercier, mon directeur de thèse Mr. GACEM Lakhdar, professeur de physique à l'université de Ziane Achour de Djelfa, pour sa patience, sa disponibilité et surtout ses judicieux conseils, qui ont contribué à alimenter ma réflexion.

Je remercie vivement Mr. TIBERMACINE Toufik, professeur de physique à l'université de Mohamed Khider de Biskra en étant président du jury d'avoir accepté d'examiner ce travail.

Je remercie également Mrs : SOLTANI Mohamed Toufik, professeur de physique à l'université de Mohamed Khider de Biskra, GHEZAL Elhadj Ahmed et GUEDDIM Ahmed, professeurs de physique à l'université de Ziane Achour de Djelfa, d'avoir bien voulu faire partie de ce jury. Qu'ils sachent que je suis honoré de leur présence.

Je remercie aussi toute l'équipe de laboratoire de Physique Photonique et Nanomatériaux Multifonctionnels à l'université de Biskra pour m'avoir accueillir et m'affiliation avec eux.

Je remercie ma famille, pour son soutien constant et ses encouragements.

Merci à vous tous

Resumé

Cette étude utilise la méthode de calcul ab-initio pour examiner l'effet du dopage avec du chrome et du fer sur les composés pérovskites SrRuO_3 et RbRuO_3 . La théorie de la fonctionnelle de densité (DFT) est utilisée pour calculer les propriétés structurales, électroniques et magnétiques des oxydes pérovskites $\text{ARu}_{1-x}\text{B}_x\text{O}_3$ ($A = \text{Sr, Rb}$; $B = \text{Cr, Fe}$ et $x = 0, 0.125, 0.25$ et 1). Le code CASTEP est utilisé pour implémenter la méthode des ondes planes et le pseudo-potential dans le cadre de la DFT. Les résultats montrent que les propriétés électroniques et magnétiques des matériaux dopés dépendent de la nature et du pourcentage de dopage, les qualifiant pour une utilisation dans diverses applications, telles que la spintronique et la supraconductivité. Cette étude est considérée comme une base pour des futures recherches sur les oxydes pérovskites de rubidium en tant que nouveaux composés.

Mots clés : ab-initio, DFT, CASTEP, SrRuO_3 , RbRuO_3 , propriétés électroniques et magnétiques

ABSTRACT

This work aims to apply ab-initio calculations to study the effect of doping chromium and iron to perovskite compounds SrRuO_3 and RbRuO_3 . Within the framework of the density functional theory DFT, we calculated the structural, electronic and magnetic properties of perovskite oxides $\text{ARu}_{1-x}\text{B}_x\text{O}_3$ ($A=\text{Sr, Rb}$; $B=\text{Cr, Fe}$ and $x=0, 0.125, 0.25$ et 1), where we applied this theory (DFT) with the plane wave and pseudo-potential method implemented in the CASTEP code, we obtained conductive and magnetic materials where their electronic and magnetic properties differ according to the nature and the percentage of doping, which qualifies them for use in several applications such as spintronics, superconductivity and other applications. This study anticipates other researches on rubidium perovskite oxides as new compounds.

Keywords: ab-initio, DFT, CASTEP, SrRuO_3 , RbRuO_3 , electronic and magnetic properties

ملخص

تم تطبيق حسابات ab-initio لدراسة تأثير اضافة الكروم و الحديد لمركبات البيروفسكايت SrRuO_3 و RbRuO_3 . داخل إطار نظرية دالة الكثافة الوظيفية DFT ، قمنا بحساب الخصائص البنوية، الالكترونية و المغناطيسية لمركبات أكاسيد البيروفسكايت $\text{ARu}_{1-x}\text{B}_x\text{O}_3$ حيث ($A=\text{Sr, Rb}$; $B=\text{Cr, Fe}$; $x=0, 0.125, 0.25, 1$)، قمنا بتطبيق هذه النظرية (DFT) مع طريقة الأمواج المستوية و شبه الكمون المدمجة في كود CASTEP. تحصلنا على مواد ناقلة و مغناطيسية تختلف خواصها الالكترونية و المغناطيسية بحسب طبيعة و نسبة التطعيم، مما يؤهلها للاستخدام في عدة تطبيقات مثل سبينترونك، الموصلية الفائقة و غيرها. تتوقع هذه الدراسة مزيدا من الأبحاث حول أكاسيد البيروفسكايت للريبديوم باعتبارها مركبات جديدة.

الكلمات المفتاحية: ab-initio ، DFT ، CASTEP ، SrRuO_3 ، RbRuO_3 ، الخصائص الالكترونية و المغناطيسية.

Table des matières

Dedicases	
Remerciements	
Résumé	
Table des matières	i
Liste d'abréviations et leurs définitions	iv
Liste des figures	vi
Liste des tableaux	viii
Introduction générale.....	1
Chapitre 1: Présentation des matériaux et rappel sur le magnétisme	
I.1. Introduction	7
I.2. Structure cristalline des matériaux pérovskites	7
I.2.1. Facteur de tolérance et stabilité de la structure pérovskite	9
I.3. Présentation des matériaux.....	11
I.3.1. Les oxydes des pérovskites à base d'alcalino-terreux strontium.....	11
a. SrRuO ₃	11
b. SrFeO ₃	13
c. SrCrO ₃	13
I.3.2. Les pérovskites à base de métal alcalin rubidium	14
I.4. Magnétisme	14
I.4.1. Historiques sur le magnétisme.....	14
I.4.2. Origine du magnétisme et le moment magnétique	15
I.4.3. Types d'états fondamentaux magnétiques	16
I.4.3.1. Ordonnement magnétique dans les pérovskites simples.....	18
I.5. Conclusion.....	20
Références bibliographiques	21
Chapitre 2: Théorie de la fonctionnelle de la densité DFT :	
II.1. Introduction.....	25
II.2. Équation de Schrödinger.....	25

II.3. Approximation de Born-Oppenheimer	26
II.4. Principe variationnel de Ritz.....	27
II.5. Approximation de Hartree-Fock	27
II.6. Densité électronique comme une variable de base.....	29
II.7. Théorème de Thomas-Fermi.....	29
II.8. Théorie de la fonctionnelle de la densité DFT	31
II.8.1. Théorie de Hohenberg et Cohen.....	31
II.8.2. Formulation de la recherche contrainte	32
II.8.3. Le schéma de Cohen-Sham.....	33
II.8.4. Fonctionnelles d'échange et de corrélation	39
II.8.4.1. Approximation de la densité locale	39
II.8.4.2. Approximation de gradient généralisé	40
II.9. Conclusion	42
Références bibliographiques	43

Chapitre 3: Pseudopotentiel d'onde plane et méthodes des calculs:

III.1. Introduction	45
III.2. Les ondes planes	45
III.3. Espace réciproque	46
III.3.1. Opérateurs dans l'espace réciproque	48
III.4. Théorème de Bloch	48
III.5. Pseudopotentiels	50
III.5.1. Pseudopotentiels à norme conservée.....	51
III.5.2 Pseudopotentiels Ultradoux	52
III.6. Code CASTEP	54
III.6.1. Algorithmes et outils	54
III.6.2. Éléments d'un calcul TFD.....	54
III.6.3. Fonctionnalité.....	55
III.6.4. Symétrie de cellule	56
III.6.5. Symétrie d'inversion du temps	57
III.6.6. Parallélisme.....	57
III.7. Conclusion	58
Références bibliographiques	59

Chapitre 4: Résultats et discussion

IV.1. Introduction	60
--------------------------	----

IV.2. Propriétés des matériaux $\text{SrA}_{1-x}\text{B}_x\text{O}_3$ (A=Ru, B=Fe ou Cr).....	60
IV.2.1 Propriétés Structurales et magnétiques	61
IV.2.1.1 Matériaux SrAO_3 (A=Ru, Fe ou Cr)	61
IV.2.1.2 Matériaux $\text{SrRu}_{1-x}\text{B}_x\text{O}_3$ (B=Cr ou Fe et $x=0.125$ ou 0.25)	67
IV.2.2 Propriétés électroniques	69
IV.2.2.1 Matériaux SrAO_3 (A=Ru, Cr et Fe)	69
IV.2.2.1.1 La structure des bandes	71
IV.2.2.1.2 La densité d'états.....	75
IV.2.2.2 Matériaux $\text{SrRu}_{1-x}\text{A}_x\text{O}_3$ (A=Cr, Fe et $x=0.125, 0.25$)	77
IV.3. Propriétés des matériaux $\text{RbA}_{1-x}\text{B}_x\text{O}_3$ (A=Ru, B=Fe ou Cr).....	80
IV.3.1. Les phonons et le test de stabilité de la structure cubique.....	81
IV.3.2. Propriétés Structurales et magnétiques	83
IV.3.2.1 Matériaux RbAO_3 (A=Ru, Fe ou Cr)	83
IV.3.2.2 Matériaux $\text{RbRu}_{1-x}\text{B}_x\text{O}_3$ (B=Cr ou Fe et $x=0.125$ ou 0.25).....	84
IV.3.3 Propriétés électroniques	86
IV.3.3.1 Matériaux RbAO_3 (A=Ru, Cr et Fe)	86
IV.3.3.1.1 La structure des bandes.....	86
IV.3.3.1.2 La densité d'états.....	89
IV.3.3.2 Matériaux $\text{RbRu}_{1-x}\text{A}_x\text{O}_3$ (A= Cr, Fe et $x=0.125$ ou 0.25)	91
IV.4. Conclusion.....	94
Références bibliographiques	95
Conclusion et perspectives	97

Liste d'abréviations et leurs définitions:

- **Exc** : Energie d'échange-corrélation, qui désigne l'énergie qui dépend des interactions entre les électrons dans un système.
- **ρ** : Densité électronique d'un système, qui décrit la répartition spatiale des électrons dans un système.
- **H.K** : Hohenberg et Kohn, qui ont formulé la première théorie de la fonctionnelle de la densité fonctionnelle.
- **K.S** : Kohn et Sham, qui ont développé une approche pour la mise en œuvre numérique de la théorie de la fonctionnelle de la densité fonctionnelle.
- **DFT** : Density Functional Theory, qui est une théorie quantique pour la description des systèmes électroniques.
- **LDA** : Local Density Approximation, une approximation pour la fonctionnelle de la densité qui utilise une densité électronique moyenne pour décrire un système.
- **LSDA** : Local Spin Density Approximation, une approximation pour la fonctionnelle de la densité qui tient compte des différences de spin des électrons.
- **GGA** : Generalized Gradient Approximation, une amélioration de l'approximation de la densité locale qui inclut la dépendance de la densité électronique sur le gradient.
- **PBE** : Perdew–Burke–Ernzerhof, une forme spécifique de GGA qui a été largement utilisée pour les simulations en chimie quantique.
- **WC** : Wu–Cohen functional, une forme de fonctionnelle de la densité qui utilise une approximation de gradient généralisée.
- **PW91** : Perdew–Wang, une forme de fonctionnelle de la densité qui utilise une approximation de gradient généralisée.
- **VWN** : Vosko–Wilk–Nusair, une forme de fonctionnelle de la densité qui utilise une approximation de la densité locale.
- **CA-PZ** : Ceperley and Alder Perdew and Zunge, une forme de fonctionnelle de la densité qui utilise une approximation de la densité locale.
- **CASTEP** : Cambridge Serial Total Energy Package, un logiciel populaire pour les simulations en chimie quantique basées sur la théorie de la fonctionnelle de la densité.
- **PP-PW** : Plane wave pseudo potential, une approche pour la représentation des potentiels des noyaux dans les simulations en chimie quantique.

- **B**: Le module de compressibilité (Bulk modulus) mesure la résistance d'un matériau à la compression.
- **FM**: Ferromagnétique (FM) décrit un matériau aimanté où les moments magnétiques sont alignés dans la même direction.
- **AFM**: Antiferromagnétique (AFM) décrit un matériau aimanté où les moments magnétiques sont alignés dans des directions opposées.
- **FiM**: Ferrimagnétiques (FiM) décrit un matériau aimanté où les moments magnétiques sont alignés dans des directions différentes mais peuvent être additionnés.
- **BZ**: La zone de Brillouin (BZ) est un espace de la région de la propriété de la bande où les fonctions d'onde peuvent varier.
- **TDOS**: La densité d'états totale (TDOS) est la somme de la densité d'états partielle pour tous les états électroniques d'un système.
- **PDOS**: La densité d'états partielle (PDOS) est la densité d'états pour un seul type d'état électronique.
- **μ_B** : Le magnéton de Bohr (μ_B) est une unité de moment magnétique utilisée pour mesurer le moment magnétique d'un électron.
- **Tc**: La température de Curie (TC) est la température à laquelle un matériau perd sa magnétisation.
- **BFGS** : Broyden-Fletcher-Goldfarb-Shannon, un algorithme d'optimisation utilisé dans les simulations en chimie quantique pour trouver les configurations énergétiques minimales d'un système.
- **DOS** : Densité d'états (Density of States), qui décrit la répartition des états électroniques dans un système.

Liste des figures :

Titre de figure	page
Figure I.1. Tableau périodique d'atomes pouvant être accueillis sur les sites A et B de la maille pérovskite.	08
Figure I.2. Structure pérovskite idéal ABX_3 .	09
Figure I.3. Transitions de phases entre les polymorphes pérovskites ABX_3 (A : vert, B : gris, X : violet) (a) cubique, (b) tétragonale et (c) orthorhombique, montrant la rotation d'octaèdre BX_6 .	10
Figure I.4. (a) Structure cristalline de $SrRuO_3$ représentée dans sa cellule unitaire orthorhombique contenant quatre unités de formule de $SrRuO_3$. Site A Sr (vert), site B Ru (orange) et oxygène-anions (bleu). La ligne pointillée représente la cellule unitaire pseudo-cubique comprenant une seule unité de $SrRuO_3$. (b) La représentation polyédrique de la structure met l'accent sur le principe de construction de la pérovskite et donc sur la classification de $SrRuO_3$ en tant que pérovskite.	12
Figure I.5. États fondamentaux antiferromagnétiques, ferromagnétiques et ferrimagnétiques et leurs caractéristiques dans les mesures magnétiques.	18
Figure I.6: Les différents Arrangements ferromagnétiques pour la structure pérovskite simple.	19
Figure III.1. la relation entre la longueur d'onde et le nombre d'onde.	47
Figure IV.1. Les différentes structures cristallines des matériaux SAO.	61
Figure IV.2. La première zone de Brillouin est attachée aux points K de haute symétrie; a.cubique, b. orthorhombique, c. tétragonal	70
Figure IV.3. La structure de bande du matériau $SrRuO_3$; A. groupe d'espace N° 62 ($Pnma$), B. groupe d'espace N° 221 ($Pm-3m$) calculés avec GGA-PBE.	72
Figure IV.4. La structure de bande du matériau $SrCrO_3$; A. groupe d'espace N° 123 ($P4/mmm$), B. groupe d'espace N° 221 ($Pm-3m$) calculés avec GGA-PBE..	73
Figure IV.5. La structure de bande du matériau $SrFeO_3$ calculé avec GGA-PBE.	74
Figure IV.6. La densité d'états des matériaux; A. $SrRuO_3$, B. $SrCrO_3$, C. $SrFeO_3$ calculés avec GGA-PBE.	76
Figure IV.7. La structure de bande des matériaux; A. $SrRu_{0.875}Cr_{0.125}O_3$, B. $SrRu_{0.75}Cr_{0.25}O_3$ calculés avec GGA-PBE.	78
Figure IV.8. La structure de bande des matériaux; A. $SrRu_{0.875}Fe_{0.125}O_3$, B. $SrRu_{0.75}Fe_{0.25}O_3$ calculés avec GGA-PBE.	79
Figure IV.9. La structure cristalline matériaux $RbAO_3$, (A= Ru, Cr, Fe) super cellule $2X2X2$ cubique, groupe d'espace $Pm-3m$ (N° 221).	80
Figure IV.10. Les densités d'états et les dispersions des phonons des matériaux $RbRuO_3$, $RbCrO_3$ et $RbFeO_3$ calculés avec GGA-PBE.	82
Figure IV.11. La structure de bande des matériaux; A. $RbRuO_3$, B. $RbCrO_3$ calculés avec GGA-PBE.	87
Figure IV.12. La structure de bande du matériau $RbFeO_3$ calculé avec GGA-PBE.	88

Figure IV.13. La densité d'états des matériaux ; A. RbRuO_3 , B. RbCrO_3 , C. RbFeO_3 90
calculés avec GGA-PBE.

Figure IV.14. La structure de bande des matériaux; A. $\text{RbRu}_{0.875}\text{Cr}_{0.125}\text{O}_3$, 92
B. $\text{RbRu}_{0.75}\text{Cr}_{0.25}\text{O}_3$ calculés avec GGA-PBE.

Figure IV.15. La structure de bande des matériaux; A. $\text{RbRu}_{0.875}\text{Fe}_{0.125}\text{O}_3$, 93
B. $\text{RbRu}_{0.75}\text{Fe}_{0.25}\text{O}_3$ calculés avec GGA-PBE.

Liste des tableaux :

Titre de tableau	Page
Tableau I.1 : Évolution des structures cristallines en fonction de la valeur du facteur de tolérance.	10
Tableau IV.1. Positions atomiques des matériaux pérovskites cubique SAO, groupe d'espace Pm-3m, avec A=Ru, Fe ou Cr.	62
Tableau IV.2. Positions atomiques Wyckoff de matériau pérovskite SrRuO ₃ , structure cristalline orthorhombique avec groupe d'espace Pnma.	63
Tableau IV.3. Valeurs des paramètres de la maille et de module de compressibilité calculées des matériaux SrRuO ₃ dans les structures orthorhombique (Pnma) et cubique (Pm-3m)	63
Tableau IV.4. Les moments magnétiques calculés pour les matériaux SrRuO ₃ dans les structures orthorhombique (Pnma) et cubique (Pm-3m).	64
Tableau IV.5. Positions atomiques Wyckoff de matériau pérovskite SrCrO ₃ , structure cristalline tétragonale avec groupe d'espace P4/mmm.	65
Tableau IV.6. Valeurs des paramètres de la maille et de module de compressibilité calculées des matériaux SrCrO ₃ dans les structures tétragonale (P4/mmm) et cubique (Pm-3m)	65
Tableau IV.7. Les moments magnétiques calculés pour les matériaux SrCrO ₃ dans les structures tétragonale (P4/mmm) et cubique (Pm-3m).	66
Tableau IV.8. Valeurs des paramètres de la maille, de module de compressibilité et moments magnétiques calculées pour le matériau SrFeO ₃ dans la structure cubique (Pm-3m)	66
Tableau IV.9. Valeurs des paramètres de la maille et des moments magnétiques calculées pour les matériaux SrRu _{0.875} Cr _{0.125} O ₃ et SrRu _{0.75} Cr _{0.25} O ₃	68
Tableau IV.10. Valeurs des paramètres de la maille et des moments magnétiques calculées des matériaux SrRu _{0.875} Fe _{0.125} O ₃ et SrRu _{0.75} Fe _{0.25} O ₃	68
Tableau IV.11. Valeurs des paramètres de la maille, de module de compressibilité et moments magnétiques calculées pour les matériaux RbRuO ₃ , RbCrO ₃ et RbFeO ₃ .	84
Tableau IV.12. Valeurs des paramètres de la maille et de moments magnétiques calculées pour les matériaux RbRu _{0.875} Cr _{0.125} O ₃ et RbRu _{0.75} Cr _{0.25} O ₃	85
Tableau IV.13. Valeurs des paramètres de la maille et de moments magnétiques calculées pour les matériaux RbRu _{0.875} Fe _{0.125} O ₃ et RbRu _{0.75} Fe _{0.25} O ₃	85

Introduction générale

Introduction générale:

Les pérovskites sont devenues l'objet des nombreuses recherches en raison de leurs propriétés uniques et intéressantes. Par exemple, leurs propriétés électroniques peuvent être facilement modifiées par l'ajout ou la substitution des différents éléments dans leur structure cristalline, ce qui les rend très attrayants pour des nombreuses applications, telles que les capteurs, les mémoires de masse, les écrans d'affichage, les cellules solaires et les batteries.

Les pérovskites sont également très attrayantes pour l'industrie de l'énergie en raison de leur forte absorption de la lumière, ce qui les rend idéales pour la conversion de l'énergie solaire en électricité. Les cellules solaires à base des pérovskites sont de plus en plus populaires en raison de leur faible coût, de leur efficacité élevée et de leur grande stabilité.

Bien que les pérovskites aient un grand potentiel pour des nombreuses applications, ils restent encore beaucoup des défis à surmonter avant que leur utilisation soit largement adoptée. Par exemple, la stabilité à long terme des pérovskites est un défi majeur qui doit être résolu. Les scientifiques travaillent actuellement sur des moyens de rendre les pérovskites plus stables et plus fiables pour leur utilisation dans des applications industrielles.

En conclusion, les pérovskites sont un domaine très prometteur pour la science des matériaux et offrent un grand potentiel pour des nombreuses applications industrielles. Les scientifiques continuent de mener des recherches pour améliorer leur stabilité et leur fiabilité, ce qui pourrait les propulser vers une utilisation largement adoptée dans le futur.

Ils révèlent des nombreuses propriétés fascinantes tant du point de vue théorique et expérimental. La pouvoir thermoélectrique, la ferroélectricité, la supraconductivité, l'ordre des charges, le transport dépend du spin, l'interaction des propriétés structurales, électroniques et magnétiques est les caractéristiques couramment observées dans ces matériaux [1-6]. L'oxyde complexe de pérovskite SrRuO_3 est fasciné les chercheurs depuis plus de 50 ans. La première propriété qui retient l'attention est son étonnant de ferromagnétisme itinérant [7].

Les recherches pour SrRuO_3 sont élargies pour inclure le degré et les conséquences de la corrélation dans les propriétés de transport inhabituelles. Par exemple, à basse température, SrRuO_3 est un liquide de Fermi [8], à haute température, il présente un mauvais comportement métallique [9]. SrRuO_3 Aussi a des nombreuses propriétés à l'effet de dopage avec autres oxydes complexes (comme le cuivre, le manganèse, ... etc), il a la caractéristique

Introduction générale

intéressante que ces phénomènes d'intérêt sont présents comparer avec le matériau parent non dopé. SrRuO_3 fait partie d'une classe plus large des oxydes de ruthénium (ruthénates) intéressants. C'est le matériau à couches infinies (∞) de la série importante des ruthénates ($\text{Sr}_{n+1}\text{Ru}_n\text{O}_{3n+1}$), Il s'agit des nouveaux supraconducteurs efficaces [10].

Les alliages de SrRuO_3 dans lesquels le calcium Ca est substitué à le strontium Sr ont également suscité un grand intérêt, en partie parce que CaRuO_3 n'est qu'un composé paramagnétique et iso-électronique de SrRuO_3 . De plus, à basse température, la résistivité de CaRuO_3 présente un comportement de non liquide de Fermi [11, 12]. SrRuO_3 est également remarquable au-delà de ses propriétés physiques. En règle générale, les monocristaux sont présumés être la forme la plus importante d'un matériau pour l'étude physique. Cependant, dans le cas des expériences étudiées de SrRuO_3 , les couches minces ont joué ce rôle. S'appuyant sur la démonstration initiale des films épitaxiaux monocristallins, les procédés de dépôt des films minces de ce matériau ont été étendus et affinés à un degré tel que les films minces épitaxiaux de SrRuO_3 sur des substrats appropriés sont devenus le système de modèle de choix pour l'étude de ses propriétés physiques [13]. De plus, ils ont permis des études approfondies en science des matériaux sur les relations entre la structure et les propriétés dans SrRuO_3 . En effet, la recherche sur les propriétés physiques et la science des matériaux de SrRuO_3 a montré une symétrie remarquable.

D'autre part, reflétant ce large intérêt, des nombreux articles théoriques couvrant la physique, la science des matériaux et les applications de SrRuO_3 ont été publiés au cours de dernière décennie [14-17]. L'intérêt ne cesse de croître, Il semble donc opportun de jeter les bases d'un travail ultérieur. Par conséquent, dans cette thèse, nous avons étudié théoriquement ce composé et amélioré ses propriétés physiques par le dopage.

Les oxydes de ruthénium et des métaux alcalins sont connus depuis longtemps mais peu des choses ont été révélées sur leurs structures cristallines et leurs propriétés. L'un des premiers travaux trouvés dans la littérature sur les ruthénates des métaux alcalins est de JL Howe et ses collaborateurs dans le premier quart du 20^{ème} siècle [18, 19], par l'oxydation du métal de ruthénium en présence d'oxyde/péroxyde/hydroxyde de métal alcalin en solution aqueuse. Des différents ruthénates alcalins étudiés et prédits sont mentionnés dans le vademécum de Gmelin [20].

L'intérêt actuel pour les oxydes des métaux de transition adoptant les structures cristallines avec des unités de construction de faible dimension comme des caractéristiques sont motivés par les propriétés physiques intrigantes, en particulier ; magnétiques et

Introduction générale

conductrices, présentées par plusieurs membres de cette famille étendue des composés [21, 22].

La forte directivité des structures de faible dimension peut produire des propriétés physiques hautement anisotropes car les interactions entre les électrons, telles que le couplage magnétique, peut fortement dépendre des axes cristallographiques le long desquels elles se produisent [23]. D'autre part, les électrons dans les composés du ruthénium présentent un comportement itinérant, car ces dernières années, il a été démontré que les états ferromagnétiques et antiferromagnétiques des ruthénates sont énergétiquement proches les uns des autres [24, 25].

Récemment, on a étudié théoriquement la pérovskite d'alcalin de ruthénium RbRuO_3 , qui a présenté une conductivité métallique et ordre ferromagnétique. Motivés par cela, nous avons contribué à notre étude dans cette thèse en ajoutant des dopants comme le chrome et le fer pour améliorer ses propriétés [17].

Les recherches des méthodes numériques offrent des opportunités prometteuses en physique de la matière condensée. Les matériaux de toutes sortes peuvent être modélisés et étudiés avec ces techniques sans aucune restriction. L'approche consistant à prédire diverses propriétés d'un matériau en ne connaissant que sa composition est appelée calcul de premier principe ou calcul ab-initio. De plus, les méthodes numériques ont certainement un avantage sur les expériences réelles car on a un contrôle total sur presque toutes les variables dans la modélisation et la simulation des matériaux. Un tel contrôle sur les variables permet de concevoir des expériences qui peuvent être réalisées pour comprendre la dépendance du comportement d'un matériau vis-à-vis d'une variable spécifique. De plus, dans un calcul, il est assez simple de modifier la structure cristalline, de remplacer ou de supprimer un atome, de faire varier la pression appliquée, de produire des déformations arbitraires, une polarisation de spin, etc...., ensuite d'évaluer le résultat de ces modifications sur toutes les propriétés intéressées [26].

La théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) est l'une des magnifiques avancées de la physique de la matière condensée depuis le début de la mécanique quantique, qui peut gérer facilement des nombreux systèmes corporels. Hohenberg et Kohn [27] ont construit la théorie dans les années 1960 et en reconnaissance de cette réalisation, Walter Kohn et John Pople ont reçu le prix Nobel (1998) de chimie. Cette théorie est apparue comme un outil inégalé dans la science computationnelle des matériaux et la physique de la matière condensée pour l'étude des propriétés physiques des matériaux solides tels que structural, électronique et magnétique, etc....

Introduction générale

Les simulations des premières principes par la DFT ses sont avérées être un outil précis, cohérent et traitable de calcul des nombreux problèmes des corps en physique de la matière condensée [28]. Les progrès de la technologie informatique et des algorithmes améliorés ont rendu possible la simulation des grands systèmes contenant 100 atomes ou même plus dans une cellule unitaire. Ces techniques sont également utilisées pour résoudre une quantité substantielle des problèmes réels. Le succès de cette méthode est remarquable pour expliquer, reproduire et prédire une grande variété des phénomènes des matériaux. Des exemples spécifiques sont les premières prédictions des transitions de phase dans l'oxyde de strontium sous haute pression, la détermination des géométries d'adsorption stables et métastables sur les surfaces métalliques, la dépendance à la composition du comportement magnétique induit par la pression dans la pérovskite, ainsi que des nombreux succès dans la compréhension des propriétés électroniques et magnétiques des différents composés.

Dans cette thèse, nous avons étudiés les propriétés structurales, électroniques et magnétiques des matériaux pérovskites $ARu_{1-x}B_xO_3$ avec ($A=Sr, Rb$; $B=Cr, Fe$; $x=0, 0.125, 0.25$ et 1) en utilisant la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT). La méthode de pseudo-potentiel à ondes planes (PP-PW) dans différentes approximations d'échanges et de corrélations est utilisée pour calculer ces propriétés. Dans les propriétés structurales, nous avons étudiés les constantes des réseaux cristallins optimisées, les modules des compressibilités et les énergies des états fondamentaux. De plus, les propriétés magnétiques sont expliquées en termes d'ordre magnétique et de calcul des moments magnétiques. Ce travail est couvrir également les propriétés électroniques, notamment les structures des bandes et les densités d'états.

Dans le premier chapitre, nous présentons un rappel sur les propriétés physiques et l'importance des pérovskites, ainsi que les concepts nécessaires sur le magnétisme. Dans le chapitre 2, nous donnons une brève introduction à la théorie de la fonctionnelle de la densité DFT. Le troisième chapitre est consacré à la méthode de pseudo-potentiel à ondes planes (PP-PW). Dans le chapitre 4, nous montrons et discutons nos résultats pour les propriétés structurales, électroniques et magnétiques des matériaux concernés. Enfin, on termine notre travail par conclusion générale et perspectives.

Références bibliographiques

- [1] Nguyen, H. T. D., Granville, S., & Seidel, J. (2020). Topotactic Phase Transformation in Epitaxial $\text{SrCo}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_{3-\delta}$ Thin Films. *Advanced Electronic Materials*, 6(4), 1901204.
- [2] Woerner, M., Bargheer, M., Zhavoronkov, N., Vrejoiu, I., Hesse, D., Alexe, M., & Elsaesser, T. (2009). Ultrafast structural dynamics of perovskite superlattices. *Applied Physics A*, 96(1), 83-90.
- [3] Pouramini, Z. (2022). The VOCs catalytic combustion by perovskite catalysts: A mini-review. *Advances in Applied NanoBio-Technologies*, 23-30.
- [4] Awais, M., Zeba, I., Gillani, S. S. A., Shakil, M., & Rizwan, M. (2022). First-principles calculations to investigate band gap of cubic BaThO_3 with systematic isotropic external static pressure and its impact on structural, elastic, mechanical, anisotropic, electronic and optical properties. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 169, 110878.
- [5] Zhang, Y., & Xu, X. (2021). Modeling of lattice parameters of cubic perovskite oxides and halides. *Heliyon*, 7(7), e07601.
- [6] Yagyu, H., Kato, M., Noji, T., & Koike, Y. (2013). Synthesis of perovskite-type hydrides APdH_3 (A= Sr, Ba) by a new method using CaH_2 as a H_2 -source. *Physics Procedia*, 45, 109-112.
- [7] Randall, J. J., & Ward, R. (1959). The preparation of some ternary oxides of the platinum metals1, 2. *Journal of the American Chemical Society*, 81(11), 2629-2631.
- [8] Wang, Y., Bossé, G., Nair, H. P., Schreiber, N. J., Ruf, J. P., Cheng, B., ... & Armitage, N. P. (2020). Subterahertz Momentum Drag and Violation of Matthiessen's Rule in an Ultraclean Ferromagnetic SrRuO_3 Metallic Thin Film. *Physical Review Letters*, 125(21), 217401.
- [9] Gupta, R., Rawat, R., & Pramanik, A. K. (2020). Electronic properties in itinerant ferromagnet $\text{SrRu}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 32(28), 285502.
- [10] Day, C. (2006). Superconductor forms domains that break time-reversal symmetry. *Physics Today*, 59(12), 23.
- [11] Cao, G., Korneta, O., Chikara, S., DeLong, L. E., & Schlottmann, P. (2008). Non-Fermi-liquid behavior in single-crystal CaRuO_3 : Comparison to ferromagnetic SrRuO_3 . *Solid State Communications*, 148(7-8), 305-309.
- [12] Capogna, L., Mackenzie, A. P., Perry, R. S., Grigera, S. A., Galvin, L. M., Raychaudhuri, P., ... & Maeno, Y. (2002). Sensitivity to disorder of the metallic state in the ruthenates. *Physical review letters*, 88(7), 076602.
- [13] Dash, U., Kumar, D., Lee, K., Suraj, T. S., Rao, M. R., Chae, S. C., ... & Jung, C. U. (2020). Charge transfer and magnetotransport properties of $\text{Sr}_{1-x}\text{La}_x\text{Ru}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$ epitaxial thin films. *Journal of Alloys and Compounds*, 847, 156142.
- [14] Grånäs, O., Di Marco, I., Eriksson, O., Nordström, L., & Etz, C. (2014). Electronic structure, cohesive properties, and magnetism of SrRuO_3 . *Physical Review B*, 90(16), 165130.
- [15] Abbes, L., & Noura, H. (2015). Perovskite oxides MRuO_3 (M= Sr, Ca and Ba): Structural distortion, electronic and magnetic properties with GGA and GGA-modified Becke–Johnson approaches. *Results in Physics*, 5, 38-52.
- [16] Miao, N., Xu, B., Bristowe, N. C., Bilc, D. I., Verstraete, M. J., & Ghosez, P. (2016). First-principles study of the thermoelectric properties of SrRuO_3 . *The Journal of Physical Chemistry C*, 120(17), 9112-9121.

- [17] Younsi, A. M., Gacem, L., & Soltani, M. T. (2021). Lattice Parameters, Electronic, and Magnetic Properties of Cubic Perovskite Oxides $ARuO_3$ (A= Sr, Rb): A First-Principles Study. *Revue des Composites et des Matériaux Avancés*, 31(6).
- [18] Howe, J. L. (1901). CONTRIBUTIONS TO THE STUDY OF RUTHENIUM, IV. 1 THE CHLORIDES. *Journal of the American Chemical Society*, 23(11), 775-788.
- [19] Howe, J. L., & Mercer, F. N. (1925). Contributions to the study of ruthenium IX. Solubility of ruthenium in hypochlorite solutions and an attempt to utilize the reaction for the quantitative determination of the metal. *Journal of the American Chemical Society*, 47(12), 2926-2932.
- [20] Meyer, R. J., & Gmelin, L. (1926). *Gmelins Handbuch der anorganischen chemie*. Verlag Chemie gmbh.
- [21] Fischer, D., Hoppe, R., Mogare, K. M., & Jansen, M. (2005). Syntheses, crystal structures and magnetic properties of Rb_2RuO_4 and K_2RuO_4 . *Zeitschrift für Naturforschung B*, 60(11), 1113-1117.
- [22] Injac, S., Yuen, A. K., Avdeev, M., Wang, C. H., Turner, P., Brand, H. E., & Kennedy, B. J. (2020). Structural and Magnetic Studies of ABO_4 -Type Ruthenium and Osmium Oxides. *Inorganic Chemistry*, 59(5), 2791-2802.
- [23] Aguado, F., Rodríguez, F., Valiente, R., Señas, A., & Goncharenko, I. (2004). Three-dimensional magnetic ordering in the Rb_2CuCl_4 layer perovskite—structural correlations. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 16(12), 1927.
- [24] Tripathi, S., Rana, R., Kumar, S., Pandey, P., Singh, R. S., & Rana, D. S. (2014). Ferromagnetic $CaRuO_3$. *Scientific reports*, 4(1), 1-7.
- [25] Fujita, T. C., Zhang, L. F., & Kawasaki, M. (2020). Antiferromagnetic metallic state as proved by magnetotransport in epitaxially stabilized perovskite $PbRuO_3$. *Physical Review Materials*, 4(3), 031401.
- [26] Clark, S. J., Segall, M. D., Pickard, C. J., Hasnip, P. J., Probert, M. I., Refson, K., & Payne, M. C. (2005). First principles methods using CASTEP. *Zeitschrift für kristallographie-crystalline materials*, 220(5-6), 567-570.
- [27] Hohenberg, P., & Kohn, W. (1964). Inhomogeneous electron gas. *Physical review*, 136(3B), B864.
- [28] Kushwaha, A. K. (2022). A Brief Review of Density Functional Theory and Solvation Model.

Chapitre 01 :

Présentation des matériaux
et rappel sur le magnétisme

Présentation des matériaux et rappel sur le magnétisme

I.1. Introduction :

Le chapitre présente également les différents types de transitions de phase et leur impact sur les propriétés physiques des matériaux pérovskites SrAO_3 . En outre, il décrit les différentes méthodes d'étude utilisées pour caractériser les propriétés magnétiques et structurales des matériaux, telles que la diffraction des rayons X, la spectroscopie infrarouge et l'analyse par résonance magnétique nucléaire.

Enfin, ce chapitre présente les avancées récentes dans les recherches sur les matériaux pérovskites SrAO_3 en se concentrant sur leurs applications potentielles dans les domaines de la spintronique et des technologies énergétiques durables. En particulier, les travaux récents sur les matériaux à base de rubidium sont discutés en détail en raison de leur potentiel pour les applications futuristes dans ces domaines.

L'objectif de ce chapitre est de fournir une base solide pour la compréhension des travaux décrits dans le reste du manuscrit en couvrant les notions de base sur les matériaux pérovskites SrAO_3 et en examinant les avancées récentes dans ce domaine de recherche.

I.2. Structure cristalline des matériaux pérovskites :

La structure pérovskite remonte à l'origine de minéral CaTiO_3 qui a été découvert en Russie par la géologue Gustave Rose en 1839, et nommé pérovskite en l'honneur du minéralogiste Russe Lev Alekseïevitch Perovski. Le nom pérovskite fait une référence à un type de structure dérivé de CaTiO_3 [1]. L'intérêt de cette classe des composés déroule la grande variété surprenante des propriétés fonctionnelles et de la capacité d'ajuster la fonctionnalité par des modifications structurelles [2].

Les matériaux pérovskites ont généralement la formule chimique ABX_3 [3], où A et B sont des cations des rayons atomiques différents (atomes A plus grands des atomes B) et qui sont donnés dans la Fig.I.1, l'élément X est un anion en général prend: (O^{2-} , S^{2-} ou halogènes F⁻, Cl⁻, I⁻). Idéalement, les matériaux pérovskites présentent souvent une structure cubique (Fig.I.2) avec les cations "A" présents dans la position des sommets de cube (0, 0, 0), les cations "B" positionnés dans le centre (1/2, 1/2, 1/2), et les anions "X" dans les faces de cube (0, 1/2, 1/2) [4]. Dans la cellule unitaire, le cation "B" est entouré d'un octaèdre constitué des anions "X" en coordination de 6 fois. Il existe des nombreux oxydes complexes basés sur la structure pérovskite similaire à BaTiO_3 , LaMnO_3 , SrTiO_3 , KRuO_3 [5].

Présentation des matériaux et rappel sur le magnétisme

Malgré il est possible de trouver l'état idéal de la structure pérovskite dans les composés, par exemple SrTiO_3 à température ambiante cristallise dans une structure cubique, Il existe d'autres cas dans lesquels une faible symétrie entraîne des structures orthorhombiques, tétragonal ou rhomboédrique causées par des distorsions dans le réseau cristallin que l'on trouve principalement dans les oxydes de pérovskite ABO_3 [6, 7, 8]. Il existe trois types de distorsion du réseau cristallin ; de déplacement cationique, de distorsion Jahn-Teller [9] et de rotation octaédrique de rigide comme dans les composés LaNiO_3 , SrMnO_3 et SrRuO_3 [10].

Le tableau périodique ci-dessous est classé par sites A et B de la maille pérovskite. Les éléments sont regroupés en zones colorées :

- Alkaline-earth metals (orange) / Alkali metals (red) / Lanthanoids (pink) / Actinides (light pink):** Sites A.
- Transition metals (yellow) / Post-transition metals (green) / metalloids (blue):** Sites B.

1	2											13	14	15	16	17	18
H Hydrogen 1.008	He Helium 4.003											B Boron 10.811	C Carbon 12.011	N Nitrogen 14.007	O Oxygen 15.999	F Fluorine 18.998	Ne Neon 20.180
A Li Lithium 6.941	Be Beryllium 9.012											B Boron 10.811	C Carbon 12.011	N Nitrogen 14.007	O Oxygen 15.999	F Fluorine 18.998	Ne Neon 20.180
A Na Sodium 22.990	Mg Magnesium 24.305											B Boron 10.811	C Carbon 12.011	N Nitrogen 14.007	O Oxygen 15.999	F Fluorine 18.998	Ne Neon 20.180
A K Potassium 39.098	Ca Calcium 40.078	21 Sc Scandium 44.956	B Titanium 47.867	23 V Vanadium 50.942	24 Cr Chromium 51.996	25 Mn Manganese 54.938	A Fe Iron 55.845	B Co Cobalt 58.933	28 Ni Nickel 58.693	29 Cu Copper 63.546	30 Zn Zinc 65.38	B Ga Gallium 69.723	B Si Silicon 28.086	B P Phosphorus 30.974	B S Sulfur 32.066	B Cl Chlorine 35.453	B Ar Argon 39.948
A Rb Rubidium 84.468	A Sr Strontium 87.62	A Y Yttrium 88.906	B Zr Zirconium 91.224	B Nb Niobium 92.906	B Mo Molybdenum 95.90	B Tc Technetium 98.907	B Ru Ruthenium 101.07	B Rh Rhodium 102.906	B Pd Palladium 106.42	B Ag Silver 107.868	B Cd Cadmium 112.414	B In Indium 114.818	B Sn Tin 118.710	B Sb Antimony 121.760	B Te Tellurium 127.6	B I Iodine 126.904	B Xe Xenon 131.294
55 Cs Cesium 132.905	A Ba Barium 137.328	57-71 La Lanthanides	B Hf Hafnium 178.49	B Ta Tantalum 180.948	B W Tungsten 183.84	B Re Rhenium 186.207	B Os Osmium 190.23	B Ir Iridium 192.217	B Pt Platinum 195.085	B Au Gold 196.967	B Hg Mercury 200.592	B Tl Thallium 204.383	A Pb Lead 207.2	A Bi Bismuth 208.980	B Po Polonium (209)	B At Astatine 208.987	B Rn Radon 222.018
87 Fr Francium 223.020	88 Ra Radium 226.025	89-103 Ac Actinides	B Rf Rutherfordium (261)	B Db Dubnium (262)	B Sg Seaborgium (266)	B Bh Bohrium (264)	B Hs Hassium (269)	B Mt Meitnerium (268)	B Ds Darmstadtium (269)	B Rg Roentgenium (272)	B Cn Copernicium (277)	B Uut Ununtrium unknown	B Fl Flerovium (289)	B Uup Ununpentium unknown	B Lv Livermorium (293)	B Uus Ununseptium unknown	B Uuo Ununoctium unknown
A La Lanthanum 138.905	A Ce Cerium 140.116	B Pr Praseodymium 140.908	B Nd Neodymium 144.243	A Pm Promethium 144.913	A Sm Samarium 150.36	A Eu Europium 151.964	A Gd Gadolinium 157.25	B Tb Terbium 158.925	A Dy Dysprosium 162.500	B Ho Holmium 164.930	B Er Erbium 167.259	B Tm Thulium 168.934	B Yb Ytterbium 173.055	B Lu Lutetium 174.967			
89 Ac Actinium 227.028	90 Th Thorium 232.038	91 Pa Protactinium 231.036	92 U Uranium 238.029	93 Np Neptunium 237.046	94 Pu Plutonium 244.064	95 Am Americium 243.061	96 Cm Curium 247.070	97 Bk Berkelium 247.070	98 Cf Californium 251.083	99 Es Einsteinium (254)	100 Fm Fermium 257.095	101 Md Mendelevium 258.1	102 No Nobelium 259.101	103 Lr Lawrencium (262)			

Figure I.1. Tableau périodique d'atomes pouvant être accueillis sur les sites A et B de la maille pérovskite.

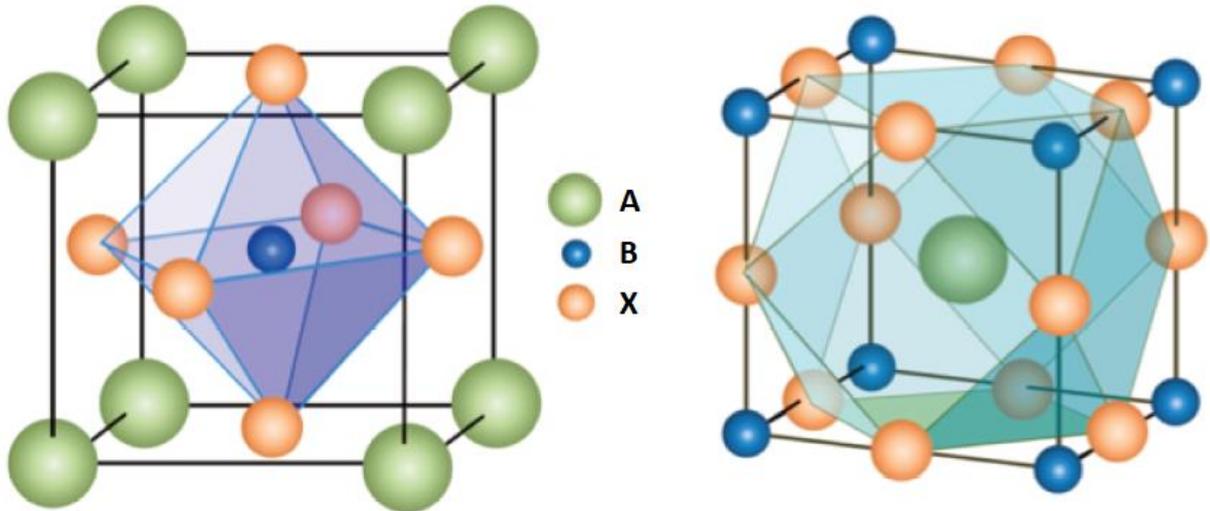


Figure I.2. Structure pérovskite idéal ABX_3 .

I.2.1. Facteur de tolérance et stabilité de la structure pérovskite :

La structure pérovskite a été décrite par V. M. Goldschmidt en 1926 [11], qui a étudié des grands nombres des composés synthétiques des pérovskites des différentes compositions, en plus de leur rôle dans les recherches fondamentales. Pour la composition des matériaux pérovskites ABX_3 , il existe plusieurs conditions, notamment l'équilibre de charge entre les anions et les cations, par exemple la composition chimique ($A^{+1}B^{+5}O_3^{-2}$, $A^{+2}B^{+4}O_3^{-2}$, $A^{+3}B^{+3}O_3^{-2}$, $A^{+1}B^{+2}X_3^{-1}$ etc). De plus, l'exigence de stabilité octaédrique BX_6 qui peut être prédite par le module octaédrique μ , où les rayons ioniques des ions A, B et X doivent respecter le coefficient de tolérance t qui a été établi par Goldschmidt. Le module octaédrique μ [12] est déterminé par le rapport entre les rayons des R_B de cation B et R_X de l'anion X :

$$\mu = \frac{R_B}{R_X} \quad \text{I.1}$$

Selon les règles de Pauling [13] définissant la géométrie de coordination d'un système cation/anion, si la coordination est octaédrique, le coefficient de tolérance de Goldschmidt t est déterminé par la relation suivante [11] :

$$t = \frac{R_A + R_X}{\sqrt{2}(R_B + R_X)} \quad \text{I.2}$$

où R_A , R_B , R_X sont les rayons ioniques de A, B et X respectivement [12].

En général, la phase pérovskite constituée d'octaèdre connecté en coin se formera lorsque la valeur de t est légèrement inférieure ou égale à 1 (C'est-à-dire $0.71 < t \leq 1$) [14].

Présentation des matériaux et rappel sur le magnétisme

Notez que la symétrie cubique ne sera obtenue que lorsque t est très proche de l'unité, tandis que une autre symétrie se produira résultant de la distorsion du réseau lorsque $t < 0.9$, c'est-à-dire que les rayons du cation A sont trop petits pour tenir dans les interstices du réseau octaédrique connecté en coin. Cependant, si la valeur de t est supérieure à 1 ou très inférieure à l'unité, d'autres structures contrairement la structure pérovskite se forme (**Tableau I.1**) [14]. Dans de telles situations, les octaèdres ne partagent plus leurs coins, ils peuvent être isolés les un des autres autour le long des certaines directions lorsque la grande taille des cations A, ou probablement être partage de bord ou partage de face lorsque $t < 0.71$.

$t < 0.71$ iliménite (KNbO ₃)	$0.71 < t < 1$ Pérovskite		$t > 1$ hexagonal (BaNiO ₃)
	$0.71 < t < 0.9$ orthorhombique (GdFeO ₃)/ Rhomboédrique (BiFeO ₃)	$0.9 < t < 1$ cubique (SrTiO ₃)	

Tableau I.1 : Évolution des structures cristallines en fonction de la valeur du facteur de tolérance.

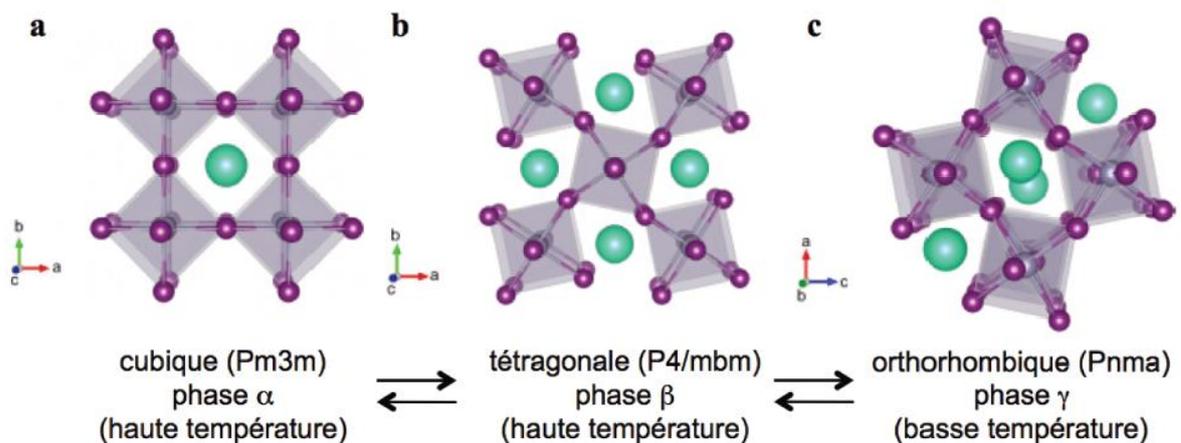


Figure I.3. Transitions de phases entre les polymorphes pérovskites ABX₃ (A : vert, B : gris, X : violet) (a) cubique, (b) tétragonale et (c) orthorhombique, montrant la rotation d'octaèdre BX₆.

Présentation des matériaux et rappel sur le magnétisme

La Fig.I.3 montre les transitions de phase entre les différents polymorphes de la phase pérovskite [12]. La phase cubique est stabilisée à haute température tandis que la phase orthorhombique est obtenue à basse température [16]. On passe de la structure cubique à tétragonale par une rotation des octaèdres selon l'axe **c** [17], Puis de la structure tétragonale à orthorhombique par une rotation de même amplitude des octaèdres sur les axes **a** et **c** et une rotation sur l'axe **b**. La rotation des octaèdres permet à la structure pérovskite se déformer pour accommoder les différences des tailles entre les ions et ainsi conserver la structure souhaitée.

I.3.Présentation des matériaux :

I.3.1. Les oxydes des pérovskites à base d'alcalino-terreux strontium :

a.SrRuO₃ :

SrRuO₃ est un matériau pérovskite ferromagnétique et métallique avec des paramètres de maille orthorhombique $a = 5.567 \text{ \AA}$, $b = 5.530 \text{ \AA}$, $c = 7.845 \text{ \AA}$ (Fig. I.4 (a)) [18, 19]. Le caractère de pérovskite SrRuO₃ est mieux illustré en regardant sa représentation polyèdre illustrée à la Fig. I.4 (b), où le principe de construction des octaèdres à partage des coins devient évident. Pour mieux tenir compte de ce principe de construction, souvent seules les dimensions d'une unité ABO₃ sont comparées. C'est la représentation pseudo-cubique. Pour SrRuO₃, la constante de réseau pseudo-cubique est $a_{pc} = 3.93 \text{ \AA}$ (voir la ligne pointillée sur la Fig. I.4 (a)). À des températures plus élevées, les octaèdres sont inclinés. De cette manière, la symétrie est augmentée d'orthorhombique à tétragonale (à $T = 820 \text{ K}$) et finalement à cubique (à $T = 950 \text{ K}$) [20, 21].

Les couches minces sont devenues la forme la plus couramment étudiée de SrRuO₃. En effet, il est facile de fabriquer des couches minces de SrRuO₃ et de les intégrer dans une variété des dispositifs à base de tout oxyde. Dans de tels dispositifs, SrRuO₃ sert soit d'unité fonctionnelle, soit de matériau d'électrode. Les applications potentielles incluent les commutateurs résistifs [22, 23], les dispositifs des stockages ferroélectriques [24], les jonctions tunnels ferroélectriques et multiferroïques [25, 26]. De plus, SrRuO₃ est probablement le matériau d'électrode le plus largement utilisé dans ce domaine.

D'un point de vue électronique, SrRuO₃ est un métal hautement compensé avec des bandes nulles des électrons et des trous contribuant à sa conductivité. Les parties qui forment les trous de la surface de Fermi à haute température et les parties qui forment les électrons à basse température dominant la conductivité [27, 28]. À haute température ($T \geq 200 \text{ K}$) la résistivité présente une dépendance linéaire et sans saturation. L'application du modèle

Présentation des matériaux et rappel sur le magnétisme

classique de Drude de conduction électronique à ces données donne un libre parcours moyen pour les porteurs des charges électroniques inférieurs aux distances interatomiques, ce qui implique la rupture de la théorie du transport de Boltzmann.

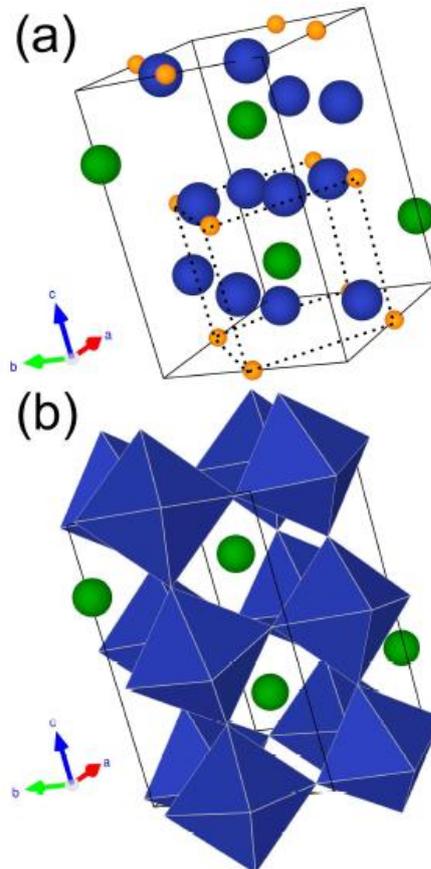


Figure I.4. (a) Structure cristalline de SrRuO₃ représentée dans sa cellule unitaire orthorhombique contenant quatre unités de formule de SrRuO₃. Site A Sr (vert), site B Ru (orange) et oxygénations (bleu). La ligne pointillée représente la cellule unitaire pseudo-cubique comprenant une seule unité de SrRuO₃. (b) La représentation polyédrique de la structure met l'accent sur le principe de construction de la pérovskite et donc sur la classification de SrRuO₃ en tant que pérovskite.

Il y'a aussi une caractéristique est souvent qualifiée de comportement "mauvais métal" [29]. La définition la plus récente des mauvais métaux étend la seule focalisation sur la résistivité et prend également en compte le comportement inhabituel de la thermo-puissance et la résistance de Hall ou la conductivité électrique [30]. Un aperçu plus détaillé du mauvais comportement métallique ne peut être obtenu qu'en comprenant la structure électronique.

Pour SrRuO₃, on sait que la densité d'états sur la surface de Fermi est dominée par les orbitales O 2p et Ru 4d (t_{2g}) [31, 32], à cette raison, le comportement électrique est fortement

Présentation des matériaux et rappel sur le magnétisme

influencé par des défauts soit dans le cation, soit dans le sous-réseau d'oxygène [33, 34]. Aux basses températures, le désordre induit par les défauts détermine de manière décisive la nature de l'état métallique. L'influence de la diffusion électron-électron, dépend fortement du degré de désordre introduit par les défauts [35, 36]. Une autre propriété importante de SrRuO_3 est son ferromagnétisme, cette dernière propriété sera discutée dans la section suivante. La température de Curie dans les échantillons des monocristallins est $T_C \approx 150\text{K}$ [37] et en généralement un peu inférieure dans les couches minces [38]. Le ferromagnétisme est dû aux électrons Ru 4d est généralement classé comme itinérant. Le degré d'itinérance, cependant, peut être modifié en introduisant des défauts d'impuretés ou des lacunes dans le système. De cette manière, les propriétés magnétiques peuvent être ajustées par ces défauts [39, 40].

b. SrFeO_3 :

Dans les dernières années, SrFeO_3 fait partie des matériaux étudiés intensivement. Il présente des propriétés utiles notamment structurales, magnétiques, électroniques et de transport en fonction des variations de composition. Les dispositifs électrochimiques tels que les piles de combustible à oxyde solide (SOFC) convertissent l'énergie chimique des combustibles gazeux (H_2 et CH_4) directement et efficacement en électricité [41, 42]. La structure de SFO est également bien liée à l'ordre des lacunes d'oxygène. Le ferrate de strontium, $\text{SrFeO}_{3-\delta}$, présente des différentes phases stables en fonction de la concentration d'oxygène [43]. SFO subit une transformation à la structure cubique en brun et en créant des lacunes d'oxygène. A haute température de 1273 K, $\text{SrFeO}_{3-\delta}$ est une pérovskite non stœchiométrique [44, 45]. Le diagramme de phase de $\text{SrFeO}_{3-\delta}$ est contrôlé la teneur en oxygène avec la pression. En utilisant une technique de basse température pour contrôler les lacunes en oxygène du composé [46], SrFeO_3 a une structure pérovskite cubique avec un état de valence Fe^{4+} . Le SrFeO_3 présent le ferromagnétisme avec une température de Néel (T_N) de 134 K [47]. La conductivité électronique du SFO est plus élevée dans la structure cubique. Manimuthu et al. [48] ont rapporté une conductivité de type métallique dans le SFO cubique. Ils ont découvert que la conductivité dépend de la teneur d'oxygène.

c. SrCrO_3 :

Des littératures limitées sont disponibles pour SrCrO_3 . Chamberland [49] a rapporté que SrCrO_3 est un métal à structure cubique. Zhou et al. [50] ont suggéré que SrCrO_3 est un isolant cubique sous une pression de 4 GPa. D'autre part, Martin et al. [51] ont rapporté une distorsion tétragonale compressive dans SrCrO_3 qui est une nouvelle phase structurale. Cette transition de structure cubique à tétragonale a été remarquée vers 40 K sans discontinuité dans

Présentation des matériaux et rappel sur le magnétisme

la conductivité électrique. Ils ont également proposé que la phase tétragonale de type C favorise l'ordre antiferromagnétique.

I.3.2. Les pérovskites à base de métal alcalin rubidium :

Ils existent quelques littératures disponibles qui ont étudié les composés pérovskites à base de rubidium. Les propriétés magnétiques des composés pérovskites halogénés ont été étudiées, Kiichi et al. [52] ont étudié les propriétés antiferromagnétiques des composés de RbFeCl_3 et RbFeBr_3 . Après quelques années de cette étude, et en 2021, Stoppel et ses collaborateurs ont conclu que le composé RbFeCl_3 a une nature antiferromagnétique à basse température, puis passer à une nature paramagnétique à haute température, dans sa structure hexagonale [53].

Les composés fluoroperovskites du rubidium ont montré l'intérêt des chercheurs, tout comme les composés du RbZnF_3 , RbCoF_3 et RbMnF_3 , ...etc. [54-56]. Les propriétés électroniques et magnétiques de matériau RbFeF_3 dans sa structure cubique ont été étudiées. Il a été trouvé pour avoir des propriétés ferromagnétiques et est demi-métallique [56].

Les oxydes pérovskites à base de rubidium sont des nouveaux matériaux dans cette famille des composés, Motivés par cela, nous avons montré notre intérêt dans ce travail, où nous avons étudié les propriétés physiques importantes des composés RbRuO_3 , RbFeO_3 et RbCrO_3 .

I.4. Magnétisme :

I.4.1. Historiques sur le magnétisme :

L'histoire du magnétisme remonte à plus de 600 av. J.-C., mais ce n'est qu'au XXe siècle, les scientifiques ont commencé de comprendre et de développer les technologies basées sur cette compréhension. Le magnétisme a probablement été observé pour la première fois sous une forme de magnétite minérale appelée "magnétite", qui se compose d'oxyde de fer [57, 58]. L'Anglais William Gilbert (1540-1603) a été le premier qui a étudié systématiquement le phénomène du magnétisme en utilisant des méthodes scientifiques. Il a découvert que la Terre est un aimant faible. Les premières recherches théoriques sur la nature du magnétisme terrestre ont été menées par le français Charles Coulomb, il a établi que la loi de la force au carré inverse est stipulée que la force d'attraction entre deux objets magnétisés est directement proportionnelle au produit de leurs champs individuels et inversement proportionnel au carré de la distance de la séparation [58].

Présentation des matériaux et rappel sur le magnétisme

La compréhension moderne des phénomènes magnétiques dans la matière condensée trouve son origine dans les travaux de deux Français : Pierre Curie, époux et collaborateur scientifique de Madame Marie Curie. Ils ont examiné l'effet de la température sur les matériaux magnétiques et ont observé que le magnétisme disparaissait soudainement au-dessus d'une certaine température critique dans des matériaux magnétique comme le fer. Weiss a proposé une théorie du magnétisme basée sur un champ moléculaire interne proportionnel à l'aimantation moyenne qui aligne spontanément les micro-aimants électroniques dans la matière magnétique [59]. La compréhension actuelle du magnétisme basée sur la théorie du mouvement et les interactions des électrons dans les atomes (appelée électrodynamique quantique), il découle des travaux et des modèles théoriques des deux Allemands, Werner Heisenberg et Ernest Ising. Heisenberg était également l'un des fondateurs de la mécanique quantique moderne [60].

I.4.2. Origine du magnétisme et de moment magnétique :

Le magnétisme provient deux types des mouvements magnétiques ; les mouvements d'électrons dans les atomes qui sont séparé au mouvement des électrons sur une orbite autour du noyau, et l'autre est le mouvement ou le spin des électrons autour de son axe. L'orbite et le mouvement de spin transmettent indépendamment un moment magnétique à chaque électron, ce qui fait que chacun d'eux se comporte comme un petit aimant. Le moment magnétique résulte de mouvement des électrons autour du noyau ainsi que les états quantiques des leurs spins résultant de rotation autour lui-même. On distingue deux moments différents : le moment cinétique orbital et le moment cinétique de spin comme montré dans les relations suivantes :

*Le moment magnétique orbital : $\vec{\mu}_l = \frac{\mu_B}{\hbar} \vec{I}$ où $\mu_B = 9,274.10^{-24}$ A.m² désigne le magnéton

de Bohr et \hbar est la constante de Planck.

* Le moment magnétique de spin : $\vec{\mu}_s = -g \frac{\mu_B}{\hbar} \vec{S}$ où g est le facteur de Landé qui prend la

valeur environ 2 pour l'électron [61].

Le moment magnétique des électrons s'annule dans une grande partie des éléments à cause du principe d'exclusion de Pauli, qui stipule que chaque orbite électronique ne peut être occupée que par deux électrons de spin opposés. Cependant, un certain nombre d'atomes des métaux dits des transitions, tels que le fer, le chrome et le ruthénium, ont des moments magnétiques qui ne sont pas annulés ; ces éléments sont donc des exemples courants des matériaux magnétiques [62, 63]. Dans les métaux des transitions, le moment magnétique ne

Présentation des matériaux et rappel sur le magnétisme

provient que du spin des électrons. Dans les éléments des terres rares (qui commencent par le lanthane dans la sixième rangée du tableau périodique des éléments), cependant, l'effet du mouvement orbital des électrons n'est pas annulé, et donc le spin et le mouvement orbital contribuent au moment magnétique. Parmi les composés magnétiques courants il y'a les oxydes métalliques, qui sont des compositions chimiques liées des métaux magnétiques avec de l'oxygène. En plus, dans les métaux et les alliages d'éléments des transitions et des terres rares, les moments magnétiques sont observés dans une grande variété de ces matériaux impliquant ces éléments.

I.4.3. Types d'états fondamentaux magnétiques :

Les matériaux contenant des cations avec des électrons non appariés peuvent présenter un ordre magnétique en fonction de la taille du moment magnétique et les interactions entre les cations magnétiques. L'aimantation de l'échantillon est souvent décrite par rapport au champ de mesure appliqué en termes de susceptibilité magnétique [64]. La susceptibilité magnétique est la magnétisation divisée par le champ appliqué et la normalisation par le volume. En mesurant la susceptibilité magnétique en fonction de la température ou la magnétisation en fonction du champ appliqué, le type d'ordre magnétique peut être déterminé.

Les matériaux peuvent être classés par leur magnétisme en Cinq type ; diamagnétiques, paramagnétiques, antiferromagnétiques, ferromagnétiques ou ferrimagnétiques. Un matériau diamagnétique est un matériau avec des atomes qui n'ont pas des moments dipolaires magnétiques permanents et repoussent faiblement les champs magnétiques. De ce fait, ils ont une susceptibilité magnétique négative très faible. Un matériau paramagnétique est un matériau avec des atomes qui ont les moments dipolaires magnétiques provenant d'électrons non appariés, mais les orientations des moments magnétiques locaux sont dynamiques. Les moments magnétiques ont tendance à s'aligner parallèlement à un champ magnétique, dont l'étendue dépend de la température, et par conséquent la susceptibilité magnétique d'un paramagnétique est positive. La dépendance à la température de la susceptibilité magnétique d'un paramagnétique en fonction de la température peut être décrite mathématiquement par la loi de Curie-Weiss :

$$\chi = \frac{M}{H} = \frac{C}{(T - \theta)} \quad \text{I.3}$$

où χ est la susceptibilité magnétique en unité de $\text{Cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{Oe}^{-1}$, M est l'aimantation en Cm^3 par mol , H est le champ appliqué dans Oe , C est la constante de Curie, T est la température, et θ est la constante de Weiss. Le signe de la constante de Weiss signale le type

Présentation des matériaux et rappel sur le magnétisme

de couplage entre les moments magnétiques [65-68]. Pour un paramagnétique, la constante de Weiss est nulle. Une constante de Weiss positive indique des interactions ferromagnétiques ou des moments magnétiques qui ont tendance à s'aligner parallèlement les uns aux autres, tandis que une constante de Weiss négative indique des interactions antiferromagnétiques ou un arrangement antiparallèle des moments magnétiques. La constante de Curie est liée au moment effectif par la relation :

$$\mu_{\text{eff}}(\mu_B) = \sqrt{\frac{3k_B C}{N_A \mu_B^2 \mu_0}} = 2.828 \sqrt{C} \text{ (CGC)} \quad \text{I.4}$$

Où k_B est la constante de Boltzmann, N_A est le nombre d'Avogadro, μ_0 est la perméabilité au vide, et μ_B est le magnéton de Bohr. Lorsque les interactions entre les moments locaux deviennent suffisamment fortes pour surmonter les fluctuations thermiques, elles peuvent former un état ordonné à longue portée. Les états magnétiques ordonnés d'un matériau peuvent être classés comme antiferromagnétiques, ferromagnétiques ou ferrimagnétiques.

Dans un état antiferromagnétique, les moments magnétiques s'alignent de manière antiparallèle les uns avec aux autres implique l'aimantation globale du matériau. La température à laquelle le moment magnétique est ordonné dans un état antiferromagnétique est appelée la température de Néel (T_N). Si la susceptibilité magnétique est tracée en fonction de la température, un pic ou une cuspide doit être observé à la température de Néel. En ajustant les données de susceptibilité magnétique au-dessus de la température de Néel à la fonction paramagnétique de Curie-Weiss, la constante de Weiss devrait être négative, cohérente avec les interactions locales antiferromagnétiques. L'aimantation isotherme pour un matériau antiferromagnétique est linéaire avec le champ appliqué.

Dans un état ferromagnétique (Fig. I.5), les moments magnétiques s'alignent parallèlement les uns aux autres de sorte que l'aimantation globale de l'échantillon n'est pas nulle. Il y a une forte augmentation de la susceptibilité magnétique à la température de Curie d'ordre (T_C) lorsque les moments magnétiques sont alignés dans la même direction. L'ajustement des données de susceptibilité magnétique au-dessus de la température de Curie à la fonction paramagnétique de Curie-Weiss donne une constante de Weiss positive et indiquant les interactions locales ferromagnétiques. L'aimantation isotherme d'un matériau ferromagnétique augmente de manière non linéaire avec le champ appliqué et présente une hystérésis. Lorsque le champ est supprimé, le matériau conserve une partie de l'aimantation.

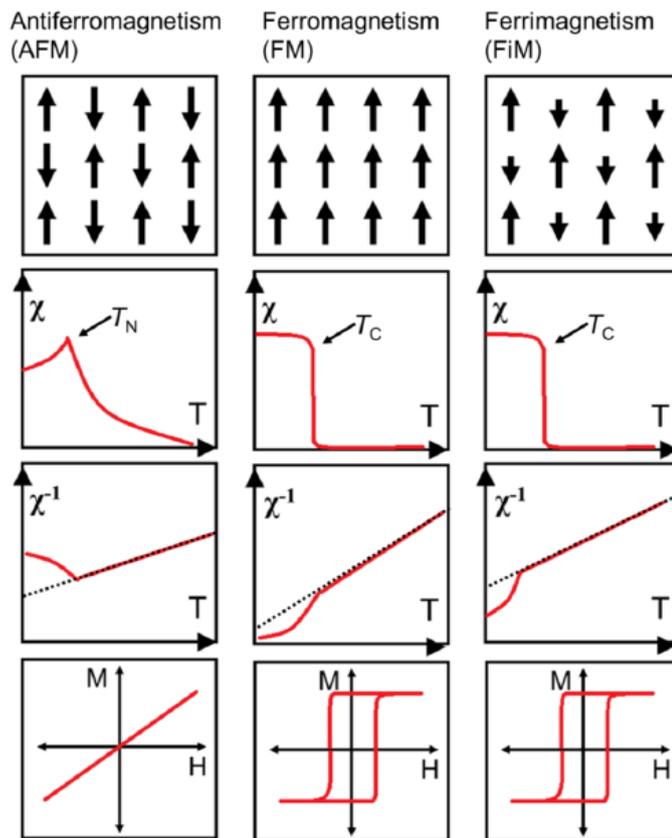


Figure I.5. États fondamentaux antiferromagnétiques, ferromagnétiques et ferrimagnétiques et leurs caractéristiques dans les mesures magnétiques.

Dans un état ferrimagnétique, les moments magnétiques s'alignent antiparallèlement les uns aux autres, cependant, parce que des différents moments magnétiques ont une taille différente, l'aimantation globale du matériau n'est pas nulle car les moments magnétiques ne s'annulent pas complètement. Semblable à l'état ferromagnétique, la susceptibilité magnétique présente une forte augmentation de la susceptibilité magnétique à la température de Curie (T_C). Contrairement à l'état ferromagnétique et en raison des interactions locales antiferromagnétiques, la constante de Weiss extraite de l'ajustement des données de susceptibilité magnétique est négative à haute température au-dessus de T_C . L'aimantation isotherme pour un matériau ferrimagnétique augmente également de manière non linéaire avec le champ appliqué et présente une hystérésis.

I.4.3.1. Ordonnement magnétique dans les pérovskites simples :

La structure magnétique peut être résolue à partir de l'analyse de la diffraction des neutrons collectés en dessous de la température de transition magnétique, où les pics de diffraction contiennent des contributions de la diffusion nucléaire et magnétique. Pour une pérovskite cubique simple, il existe des nombreuses façons d'agencer les moments magnétiques. Les plus courants étant, l'ordonnement ferromagnétique avec spin-up ou

Présentation des matériaux et rappel sur le magnétisme

spin-down comme montre la Fig.I.6. Il y'a aussi des types antiferromagnétiques A, C et G. Le type A peut-être visualisé comme un arrangement de spin des couches antiferromagnétiques avec un couplage inter plan [69, 70]. Le vecteur de propagation qui décrit la cellule unitaire magnétique est; soit $(1/2, 0, 0)$, $(0, 1/2, 0)$, soit $(0, 0, 1/2)$ pour une pérovskite cubique où les trois directions sont équivalentes. Le vecteur k indique un doublement de la cellule unitaire magnétique à partir de la cellule unitaire cristalline dans l'une des directions cristallographiques : a, b ou c. Il résulte en une cellule unitaire magnétique avec le double du volume de la cellule unitaire cristalline. La structure antiferromagnétique de type C peut être décrite comme un arrangement de spin d'une couche intra-couche et de couplage antiferromagnétique d'une couche intermédiaire ferromagnétique. Le vecteur de propagation qui décrit la cellule unitaire magnétique pour une pérovskite cubique est $(1/2, 1/2, 0)$, $(0, 1/2, 1/2)$ ou $(1/2, 0, 1/2)$ et le vecteur k indique que la cellule unitaire magnétique est doublée dans les deux directions cristallographiques par rapport à la cellule unitaire cristalline, ce qui donne une cellule unitaire magnétique avec un volume quadruple de la cellule unitaire cristalline. La structure antiferromagnétique de type G consiste en un couplage antiferromagnétique intra-couche et inter-couche, décrit par le vecteur de propagation k $(1/2, 1/2, 1/2)$. Ici, la cellule unitaire magnétique est doublée dans les trois directions par rapport à la cellule unitaire cristalline, ce qui donne la cellule unitaire magnétique avec 8 fois le volume de la cellule unitaire cristalline.

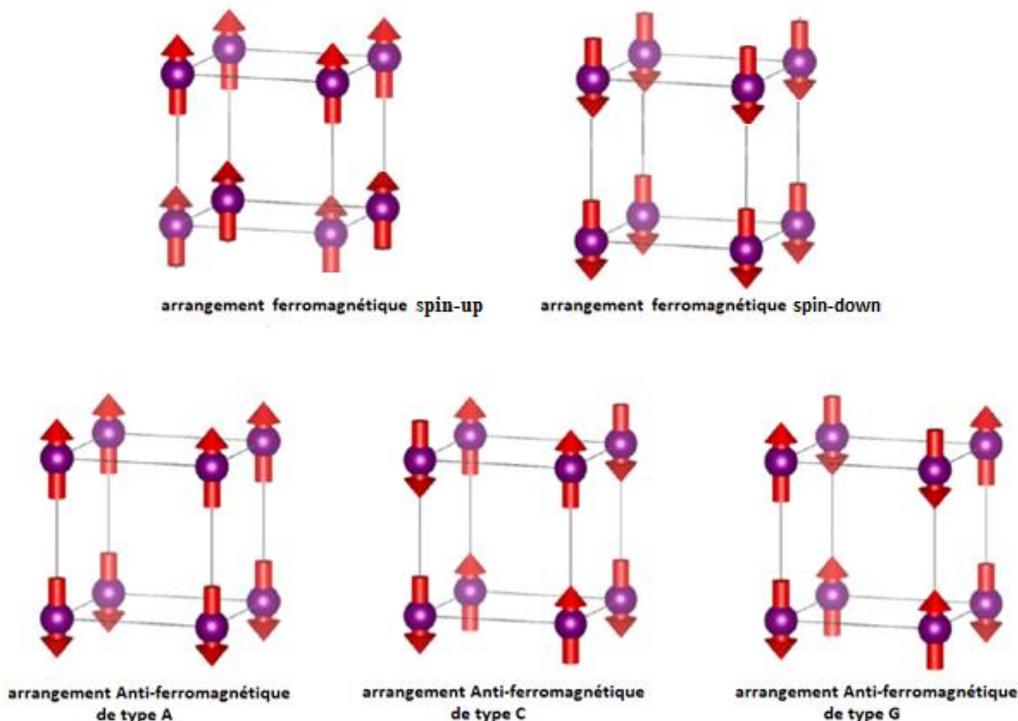


Figure I.6: Les différents Arrangements magnétiques pour la structure pérovskite simple.

I.5. Conclusion :

Ce chapitre se concentre sur les applications potentielles de ces matériaux, en particulier dans les domaines de la spintronique et des technologies énergétiques durables. Les propriétés magnétiques et électroniques uniques des composés pérovskites les rendent très prometteurs pour le développement de dispositifs spintroniques tels que les mémoires magnétiques et les générateurs de spin. De plus, leur capacité à passer de l'état diélectrique à l'état supraconducteur les rend également intéressants pour les applications en énergie renouvelable, telles que les batteries à haute performance et les dispositifs solaires.

L'objectif de ce chapitre est de donner une vue d'ensemble des propriétés physiques des composés pérovskites et de leur potentiel d'application dans divers domaines de la technologie. Les deux chapitres suivants approfondissent les méthodes de calcul utilisées pour étudier ces matériaux et les résultats obtenus lors de ces études.

Références bibliographiques

- [1] Bowman, H. L. (1908). On the structure of perovskite from the Burgumer alp, Pfitschthal, tyrol. *Mineralogical magazine and journal of the Mineralogical Society*, 15(69), 156-176.
- [2] Goodenough, J. B. (2004). Electronic and ionic transport properties and other physical aspects of perovskites. *Reports on Progress in Physics*, 67(11), 1915.
- [3] Mitchell, R. H. (2002). Almaz Press Inc., Ontario, Canada.
- [4] Tilley, R. J. (2016). *Perovskites: structure-property relationships*. John Wiley & Sons.
- [5] Imai, T., Sasaura, M., Nakamura, K., & Fujiura, K. (2007). Crystal growth and electro-optic properties of $\text{KTa}_{1-x}\text{Nb}_x\text{O}_3$. *NTT Tech. Rev*, 5(9), 1-8.
- [6] Megaw, H. D. (1954). Ferroelectricity and crystal structure. II. *Acta Crystallographica*, 7(2), 187-194.
- [7] Megaw, H. D., & Templeton, D. H. (1974). Crystal structures: A working approach. *Physics Today*, 27(9), 53.
- [8] Glazer, A. M. (1972). The classification of tilted octahedra in perovskites. *Acta Crystallographica Section B: Structural Crystallography and Crystal Chemistry*, 28(11), 3384-3392.
- [9] Millis, A. J., Littlewood, P. B., & Shraiman, B. I. (1995). Double exchange alone does not explain the resistivity of $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$. *Physical review letters*, 74(25), 5144.
- [10] Inoue, I. H., Goto, O., Makino, H., Hussey, N. E., & Ishikawa, M. (1998). Bandwidth control in a perovskite-type 3d 1-correlated metal $\text{Ca}_{1-x}\text{Sr}_x\text{VO}_3$. I. Evolution of the electronic properties and effective mass. *Physical Review B*, 58(8), 4372.
- [11] Goldschmidt, V. M. (1926). Die gesetze der krystallochemie. *Naturwissenschaften*, 14(21), 477-485.
- [12] Li, C. ; Soh, K. C. K. ; Wu, P. Formability of ABO_3 perovskites. *J. Alloy Compd.* 2004, 372, 40–48.
- [13] Pauling, L. (1929). The principles determining the structure of complex ionic crystals. *Journal of the american chemical society*, 51(4), 1010-1026.
- [14] Carsten, S. (1998). Distortion of Perovskites. [url: http://www.ccp14.ac.uk/ccp/web-mirrors/pki/uni/pki/members/schinzer/stru_chem/perov/di_gold.html](http://www.ccp14.ac.uk/ccp/web-mirrors/pki/uni/pki/members/schinzer/stru_chem/perov/di_gold.html)
- [15] Li, C., Lu, X., Ding, W., Feng, L., Gao, Y., & Guo, Z. (2008). Formability of abx_3 ($x = \text{f, cl, br, i}$) halide perovskites. *Acta Crystallographica Section B: Structural Science*, 64(6), 702-707.
- [16] Geller, S., & Wood, E. A. (1956). Crystallographic studies of perovskite-like compounds. I. Rare earth orthoferrites and YFeO_3 , YCrO_3 , YAlO_3 . *Acta Crystallographica*, 9(7), 563-568.
- [17] Zayat, M., & Levy, D. (2000). Blue CoAl_2O_4 particles prepared by the sol-gel and citrate-gel methods. *Chemistry of Materials*, 12(9), 2763-2769.
- [18] Randall, J. J., & Ward, R. (1959). The preparation of some ternary oxides of the platinum metals1, 2. *Journal of the American Chemical Society*, 81(11), 2629-2631.
- [19] Jones, C. W., Battle, P. D., Lightfoot, P., & Harrison, W. T. A. (1989). The structure of SrRuO_3 by time-of-flight neutron powder diffraction. *Acta Crystallographica Section C: Crystal Structure Communications*, 45(3), 365-367.
- [20] Kennedy, B. J., & Hunter, B. A. (1998). High-temperature phases of SrRuO_3 . *Physical Review B*, 58(2), 653.
- [21] Choi, K. J., Baek, S. H., Jang, H. W., Belenky, L. J., Lyubchenko, M., & Eom, C. B. (2010). Phase-Transition Temperatures of Strained Single-Crystal SrRuO_3 Thin Films. *Advanced Materials*, 22(6), 759-762.

Présentation des matériaux et rappel sur le magnétisme

- [22] Sawa, A. (2008). Resistive switching in transition metal oxides. *Materials today*, 11(6), 28-36.
- [23] Waser, R., Dittmann, R., Staikov, G., & Szot, K. (2009). Redox-based resistive switching memories—nanoionic mechanisms, prospects, and challenges. *Advanced materials*, 21(25-26), 2632-2663.
- [24] Junquera, J., & Ghosez, P. (2003). Critical thickness for ferroelectricity in perovskite ultrathin films. *Nature*, 422(6931), 506-509.
- [25] Tsymbal, E. Y., & Kohlstedt, H. (2006). Tunneling across a ferroelectric. *Science*, 313(5784), 181-183.
- [26] Velez, J. P., Duan, C. G., Burton, J. D., Smogunov, A., Niranjana, M. K., Tosatti, E., ... & Tsymbal, E. Y. (2009). Magnetic tunnel junctions with ferroelectric barriers: prediction of four resistance states from first principles. *Nano letters*, 9(1), 427-432.
- [27] Gausepohl, S. C., Lee, M., Antognazza, L., & Char, K. (1995). Magnetoresistance probe of spatial current variations in high-T_c YBa₂Cu₃O₇-SrRuO₃-YBa₂Cu₃O₇ Josephson junctions. *Applied physics letters*, 67(9), 1313-1315.
- [28] Maekawa, T., Kurosaki, K., Muta, H., Uno, M., & Yamanaka, S. (2005). Thermoelectric properties of perovskite type strontium ruthenium oxide. *Journal of alloys and compounds*, 387(1-2), 56-59.
- [29] Emery, V. J., & Kivelson, S. A. (1995). Superconductivity in bad metals. *Physical Review Letters*, 74(16), 3253.
- [30] Merino, J., & McKenzie, R. H. (2000). Transport properties of strongly correlated metals: A dynamical mean-field approach. *Physical Review B*, 61(12), 7996.
- [31] Fujioka, K., Okamoto, J., Mizokawa, T., Fujimori, A., Hase, I., Abbate, M., ... & Takano, M. (1997). Electronic structure of SrRuO₃. *Physical Review B*, 56(11), 6380.
- [32] Mazin, I. I., & Singh, D. J. (1997). Electronic structure and magnetism in Ru-based perovskites. *Physical Review B*, 56(5), 2556.
- [33] Siemons, W., Koster, G., Vailionis, A., Yamamoto, H., Blank, D. H., & Beasley, M. R. (2007). Dependence of the electronic structure of SrRuO₃ and its degree of correlation on cation off-stoichiometry. *Physical Review B*, 76(7), 075126.
- [34] Lu, W., Dong Song, W., He, K., Chai, J., Sun, C. J., Chow, G. M., & Chen, J. S. (2013). The role of octahedral tilting in the structural phase transition and magnetic anisotropy in SrRuO₃ thin film. *Journal of Applied Physics*, 113(6), 063901.
- [35] Herranz, G., Laukhin, V., Sánchez, F., Levy, P., Ferrater, C., García-Cuenca, M. V., ... & Fontcuberta, J. (2008). Effect of disorder on the temperature dependence of the resistivity of SrRuO₃. *Physical Review B*, 77(16), 165114.
- [36] Chen, C. L., Cao, Y., & Huang, Z. J. (1997). Q. D. Jiang, Z. Zhang, YY Sun, WN Kang, L. M. Dezaneti, WK Chu, and CW Chu. *Appl. Phys. Lett.*, 71, 1047.
- [37] Kanbayasi, A. (1976). Magnetic properties of SrRuO₃ single crystal. *Journal of the physical society of japan*, 41(6), 1876-1878.
- [38] Eom, C. B., Cava, R. J., Fleming, R. M., Phillips, J. M., Vandover, R. B., Marshall, J. H., ... & Peck Jr, W. F. (1992). Single-Crystal Epitaxial Thin Films of the Isotropic Metallic Oxides Sr_{1-x}Ca_xRuO₃ (0 ≤ x ≤ 1). *Science*, 258(5089), 1766-1769.
- [39] Cao, G., McCall, S., Bolivar, J., Shepard, M., Freibert, F., Henning, P., ... & Yuen, T. (1996). Itinerant-to-localized electron transition in CaRu_{1-x}Sn_xO₃ and SrRu_{1-x}Pb_xO₃. *Physical Review B*, 54(21), 15144.
- [40] Sefrioui, Z., Arias, D., Navacerrada, M. A., Varela, M., Loos, G., Lucía, M., & Santamaría, J. (1998). FS-Quesadaand and MA López de la Torre. *Appl. Phys. Lett.*, 73, 3375-3377.

Présentation des matériaux et rappel sur le magnétisme

- [41] Yang, C., Zhang, X., Zhao, H., Shen, Y., Du, Z., & Zhang, C. (2015). Electrochemical properties of $\text{BaZr}_{0.1}\text{Ce}_{0.7}\text{Y}_{0.1}\text{Yb}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}\text{-Nd}^{1.95}\text{NiO}_{4+\delta}$ composite cathode for protonic ceramic fuel cells. *International Journal of Hydrogen Energy*, 40(6), 2800-2807.
- [42] Laosiripojana, N., Wiyaratn, W., Kiatkittipong, W., Arpornwichanop, A., Soottitantawat, A., & Assabumrungrat, S. (2009). Reviews on solid oxide fuel cell technology. *Engineering Journal*, 13(1), 65-84.
- [43] Hodges, J. P., Short, S., Jorgensen, J. D., Xiong, X., Dabrowski, B., Mini, S. M., & Kimball, C. W. (2000). Evolution of oxygen-vacancy ordered crystal structures in the perovskite series $\text{Sr}_n\text{Fe}_n\text{O}_{3n-1}$ ($n= 2, 4, 8,$ and ∞), and the relationship to electronic and magnetic properties. *Journal of Solid State Chemistry*, 151(2), 190-209.
- [44] Patrakeev, M. V., Leonidov, I. A., Kozhevnikov, V. L., & Kharton, V. V. (2004). Ion-electron transport in strontium ferrites: relationships with structural features and stability. *Solid State Sciences*, 6(9), 907-913.
- [45] Holt, A., Norby, T., & Glenne, R. (1999). Defects and transport in $\text{SrFe}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_{3-\delta}$. *Ionics*, 5(5), 434-443.
- [46] Takeda, Y., Kanno, K., Takada, T., Yamamoto, O., Takano, M., Nakayama, N., & Bando, Y. (1986). Phase relation in the oxygen nonstoichiometric system, SrFeO_x ($2.5 \leq x \leq 3.0$). *Journal of Solid State Chemistry*, 63(2), 237-249.
- [47] Takeda, T., Yamaguchi, Y., & Watanabe, H. (1972). Magnetic structure of SrFeO_3 . *Journal of the Physical Society of Japan*, 33(4), 967-969.
- [48] Manimuthu, P., & Venkateswaran, C. (2011). Evidence of ferroelectricity in $\text{SrFeO}_{3-\delta}$. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 45(1), 015303.
- [49] Chamberland, B. L. (1967). Preparation and properties of SrCrO_3 . *Solid State Communications*, 5(8), 663-666.
- [50] Zhou, J. S., Jin, C. Q., Long, Y. W., Yang, L. X., & Goodenough, J. B. (2006). Anomalous electronic state in CaCrO_3 and SrCrO_3 . *Physical review letters*, 96(4), 046408.
- [51] Ortega-San-Martin, L., Williams, A. J., Rodgers, J., Attfield, J. P., Heymann, G., & Huppertz, H. (2007). Microstrain sensitivity of orbital and electronic phase separation in SrCrO_3 . *Physical review letters*, 99(25), 255701.
- [52] Amaya, K., Ishizuka, M., Nakagawa, T., Saratani, S., Sakakibara, T., Takeyama, S., ... & Ajiro, Y. (1988). Anomalous Magnetization of RbFeCl_3 around 31T in Pulsed High Magnetic Fields. *Journal of the Physical Society of Japan*, 57(1), 38-41.
- [53] Stoppel, L., Hayashida, S., Yan, Z., Podlesnyak, A., & Zheludev, A. (2021). Anomalous spin waves in CsFeCl_3 and RbFeCl_3 . *Physical Review B*, 104(9), 094422.
- [54] Takeuchi, H., Ebisu, H., & Arakawa, M. (2008). An electron paramagnetic resonance study of vanadium centres in RbZnF_3 single crystals. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 20(5), 055221.
- [55] Erum, N., & Iqbal, M. A. (2020). Elastomechanical and Magneto-Optoelectronic Investigation of RbCoF_3 : An ab initio DFT Study. *Acta Physica Polonica, A.*, 138(3).
- [56] Huang, H. M., Yu, C. X., Jiang, Z. Y., Luo, S. J., & Hu, Y. J. (2019). Effect of Strain on the Elastic, Electronic, and Magnetic Properties of Fluoro-Perovskite RbMnF_3 and RbFeF_3 . *Journal of Superconductivity and Novel Magnetism*, 32(12), 3811-3821.
- [57] Ardo, S. (2014). Dégradation oxydative d'une quinolone par la nano-magnétite via l'interaction Fe (II)/O₂ (Doctoral dissertation, Paris 6).
- [58] L'électromagnétisme
[:https://www.alloprof.qc.ca/fr/eleves/bv/sciences/lelectromagnetisme-s1170](https://www.alloprof.qc.ca/fr/eleves/bv/sciences/lelectromagnetisme-s1170)

Présentation des matériaux et rappel sur le magnétisme

- [59] MAGNÉTISME (notions de base): <http://www.universalis.fr/encyclopedie/magnetisme-notions-de-base/>
- [60] Discovery of Magnets <https://www.vedantu.com/physics/discovery-of-magnets>
- [61] McHenry, M. E., & Laughlin, D. E. (2012). Magnetic moment and magnetization. *Characterization of materials*, 1-25.
- [62] michael.lufaso, Chapter 8: Magnetic and Electrical Properties page 1-6.
- [63] Sahu, A. K., Dash, D. K., Mishra, K., Mishra, S. P., Yadav, R., & Kashyap, P. (2018). Properties and applications of ruthenium. In *Noble and Precious Metals-Properties, Nanoscale Effects and Applications*. IntechOpen.
- [64] Kittel, C. (1983). *Physique de l'état solide*.
- [65] Knížek, K., Jiráček, Z., Novák, P., & de la Cruz, C. (2014). Non-collinear magnetic structures of TbCoO₃ and DyCoO₃. *Solid state sciences*, 28, 26-30.
- [66] Sugawara, F., Syono, Y., & Akimoto, S. I. (1965). New magnetic perovskites BiMnO₃ and BiCrO₃. *Journal of the Physical Society of Japan*, 20(8), 1529-1529..
- [67] Galasso, F. S., Douglas, F. C., & Kasper, R. J. (1966). Relationship between magnetic curie points and cell sizes of solid solutions with the ordered perovskite structure. *The Journal of Chemical Physics*, 44(4), 1672-1674.
- [68] Yamamoto, T., Yoshii, R., Bouilly, G., Kobayashi, Y., Fujita, K., Kususe, Y., ... & Kageyama, H. (2015). An Antiferro-to-Ferromagnetic Transition in EuTiO_{3-x}H_x Induced by Hydride Substitution. *Inorganic chemistry*, 54(4), 1501-1507.
- [69] Coey, J. M. (2010). *Magnetism and magnetic materials*. Cambridge university press.
- [70] Tilley, R. J. (2004). *Understanding solids: the science of materials*. John Wiley & Sons.

Chapitre 02 :
**Théorie de la fonctionnelle
de la densité DFT**

II.1. Introduction:

C'est une description très détaillée et complète des méthodes pour résoudre l'équation d'onde de Schrödinger en mécanique quantique. La mécanique quantique est une théorie fondamentale en physique qui décrit le comportement des systèmes quantiques, tels que les atomes et les ions. La résolution de l'équation d'onde de Schrödinger est un problème important pour comprendre les propriétés de ces systèmes quantiques.

L'approximation de Born-Oppenheimer décrit le comportement de ces systèmes en considérant les électrons et les noyaux séparément. Le formalisme Hartree-Fock permet une description plus complète en incluant les interactions entre les électrons.

L'approximation de Thomas-Fermi décrit le comportement des systèmes quantiques en utilisant une approche statistique. La théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) développée par Kohn-Sham est une méthode très populaire pour résoudre l'équation d'onde de Schrödinger pour les systèmes quantiques. La fonctionnelle d'échange et de corrélation jouent un rôle fondamental dans la DFT, mais les formes exactes de ces fonctionnelles sont encore inconnues.

En conclusion, il existe plusieurs méthodes pour résoudre l'équation d'onde de Schrödinger en mécanique quantique, chacune ayant ses propres avantages et limites. C'est un domaine en constante évolution avec des recherches continuellement en cours pour développer de nouvelles méthodes et améliorer les méthodes existantes.

II.2. Équation de Schrödinger :

Le but ultime de la plupart des approches de physique quantique pour un système contenant d'un atome, d'une molécule ou d'un groupe des particules et leur caractérisation est de les traiter à travers leur fonction d'onde et leur énergie totale, qui peuvent être déterminées en simplifiant et en résolvant l'équation de Schrödinger relativiste indépendante du temps pour révéler les propriétés étonnantes des matériaux [1].

$$\hat{H}\psi_i(\vec{X}_1, \vec{X}_2, \dots, \vec{X}_N, \vec{R}_1, \vec{R}_2, \dots, \vec{R}_M) = E_i \psi_i(\vec{X}_1, \vec{X}_2, \dots, \vec{X}_N, \vec{R}_1, \vec{R}_2, \dots, \vec{R}_M) \quad \text{II.1}$$

Où \hat{H} est l'opérateur Hamiltonien d'un système moléculaire constitué de M noyaux et N électrons en l'absence des champs électriques ou magnétiques. \hat{H} est considérée un opérateur différentiel représentant l'énergie totale [2]:

Théorie de la fonctionnelle de la densité DFT

$$\begin{aligned}\hat{H} &= T_e + T_N + V_{ee} + V_{eN} + V_{NN} \\ &= -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \nabla_i^2 - \frac{1}{2} \sum_{A=1}^M \frac{1}{M_A} \nabla_A^2 - \sum_{i=1}^N \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{r_{iA}} + \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \frac{1}{r_{ij}} + \sum_{A=1}^M \sum_{B>A}^M \frac{Z_A Z_B}{R_{AB}}\end{aligned}\quad \text{II.2}$$

Ici, A et B parcourent les noyaux M tandis que i et j désignent les électrons N du système. Les deux premiers termes décrivent l'énergie cinétique des électrons et du noyau, respectivement, où l'opérateur Laplacien ∇_q^2 est défini comme une somme d'opérateurs différentiels (en coordonnées cartésiennes).

$$\nabla_q^2 = \frac{\partial^2}{\partial X_q^2} + \frac{\partial^2}{\partial Y_q^2} + \frac{\partial^2}{\partial Z_q^2}\quad \text{II.3}$$

M_A représente la masse du noyau A en multiple de la masse d'un électron.

Les trois termes restants définissent la partie potentielle de l'Hamiltonien et représentent l'interaction électrostatique attractive entre les noyaux et les électrons ainsi que leur potentiel pulsif dû aux interactions électron-électron et noyau-noyau, respectivement.

II.3. Approximation de Born-Oppenheimer :

L'approximation de Born-Oppenheimer indique que, en raison des grandes masses des noyaux par rapport aux électrons, les noyaux se déplacent beaucoup plus lentement que les électrons. Les électrons peuvent être considérés comme se déplaçant dans un champ des noyaux fixes, de sorte que l'énergie cinétique des noyaux est nulle, et son énergie potentielle est une quantité constante. Par conséquent, l'opérateur Hamiltonien est réduit à la formule suivante :

$$\hat{H} = \hat{V}_{NN} + \hat{H}_{elec}\quad \text{II.4}$$

où:

$$\begin{aligned}\hat{H}_{elec} &= \hat{T}_e + \hat{V}_{Ne} + \hat{V}_{ee} \\ &= -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \nabla_i^2 - \sum_{i=1}^N \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{r_{iA}} + \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \frac{1}{r_{ij}}\end{aligned}\quad \text{II.5}$$

La solution de l'équation de Schrödinger avec H_{elec} est la fonction d'onde électronique Ψ_{elec} et l'énergie électronique E_{elec} . L'onde électronique dépend des coordonnées électroniques, tandis que les coordonnées du noyau n'entrent que paramétriquement et n'apparaissent pas explicitement dans Ψ_{elec} , donc l'énergie totale E_{tot} est la somme de E_{elec} et du terme de la constante de répulsion nucléaire.

$$E_{\text{nuc}} = \sum_{A=1}^M \sum_{B>A}^M \frac{Z_A Z_B}{r_{AB}} \quad \text{II.6}$$

$$H_{\text{elec}} \Psi_{\text{elec}} = E_{\text{elec}} \Psi_{\text{elec}} \quad \text{II.7}$$

Et

$$E_{\text{tot}} = E_{\text{elec}} + E_{\text{nuc}} \quad \text{II.8}$$

II.4. Principe variationnel de Ritz:

Lorsque le système est décrit par la fonction Ψ , la valeur attendue de l'énergie est donnée par :

$$E[\Psi] = \frac{\langle \Psi | \hat{H} | \Psi \rangle}{\langle \Psi | \Psi \rangle} \quad \text{II.9}$$

Le principe de variationnelle de Ritz [4] est utilisé comme l'un des méthodes utilisés pour trouver la solution de la fonction d'onde de l'état fondamental Ψ_0 , dans laquelle la fonction est obtenue en minimisant l'énergie de l'état fondamental $E[\Psi]$ des N particules :

$$E[\Psi_0] = E_0 \quad \text{II.10}$$

$$E_0 = \min_{\Psi \rightarrow N} E[\Psi] = \min_{\Psi \rightarrow N} \langle \Psi | \hat{T} + \hat{V}_{\text{Ne}} + \hat{V}_{\text{ee}} | \Psi \rangle \quad \text{II.11}$$

Pour un système composé des N électrons et d'un potentiel entre les noyaux V_{ext} . Le principe de variationnelle permet de déterminer la fonction Ψ_0 et l'énergie de l'état fondamental $E_0 = E[N, V_{\text{ext}}]$ et d'autres propriétés du système étudié. En autre terme, l'énergie de l'état fondamental est une fonction du nombre d'électrons N et de potentiel des noyaux V_{ext} :

$$E_0 = E[N, V_{\text{ext}}] \quad \text{II.12}$$

II.5. Approximation de Hartree-Fock :

L'approximation de Hartree-Fock est utilisée comme une solution pour trouver une fonction d'onde a une énergie plus faible, où la théorie de Hartree-Fock est basée principalement sur le principe de variationnelle. En supposant que Ψ_0 (la fonction d'état fondamental) est une approximation du nombre N de spin-orbitales d'électrons auto-cohérents

Théorie de la fonctionnelle de la densité DFT

où $\Psi_i(\mathbf{X})$ est la fonction de spin, alors le déterminant de Slater peut représenter la fonction de l'état fondamental [5]:

$$\Psi_0 \approx \Psi_{\text{HF}} = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{pmatrix} \Psi_1(\mathbf{X}_1) & \Psi_2(\mathbf{X}_1) & \cdots & \Psi_N(\mathbf{X}_1) \\ \Psi_1(\mathbf{X}_2) & \Psi_2(\mathbf{X}_2) & \cdots & \Psi_N(\mathbf{X}_2) \\ \vdots & \vdots & & \vdots \\ \Psi_1(\mathbf{X}_N) & \Psi_2(\mathbf{X}_N) & \cdots & \Psi_N(\mathbf{X}_N) \end{pmatrix} \quad \text{II.13}$$

L'approximation de Hartree-Fock est la méthode par laquelle les spin-orbitales Ψ_i existent et minimisent l'énergie de la fonction (Ψ_0) est représentée par la forme de déterminant :

$$E[\Psi] = \min_{(\Psi_{\text{HF}} \rightarrow N)} E[\Psi_{\text{HF}}] \quad \text{II.14}$$

La valeur attendue du opérateur Hamiltonien pour la fonction d'onde Ψ_{HF} est donnée par :

$$E_{\text{HF}} = \langle \Psi_{\text{HF}} | \hat{H} | \Psi_{\text{HF}} \rangle = \sum_{i=1}^N H_i + \frac{1}{2} \sum_{i,j}^N (J_{ij} - K_{ij}) \quad \text{II.15}$$

$$H_i = \int \Psi_i^*(\mathbf{X}) \left[-\frac{1}{2} \nabla^2 - V_{\text{ext}}(\mathbf{X}) \right] \Psi_i(\mathbf{X}) d\mathbf{X} \quad \text{II.16}$$

cette valeur attendue définit la contribution de l'énergie cinétique et l'attraction du noyau-électron [5].

Toutes les intégrales sont réelles, en remplissant la condition $J_{ij} \geq K_{ij} \geq 0$ où les J_{ij} sont appelées intégrales de Coulomb et les K_{ij} sont les intégrales d'échange. Ici, la propriété des intégrales de Coulomb égale les intégrales d'échange, $J_{ij} = K_{ij}$. Comme la méthode de variationnel a été également suivie dans l'équation énergétique E_{HF} , la réduction de la fonction d'énergie sous la condition d'orthogonalité est donnée par :

$$\int \Psi_i^*(\mathbf{X}) \Psi_j(\mathbf{X}) d\mathbf{X} = \delta_{ij} \quad \text{II.17}$$

Elle conduit aux coefficients différentiels de Hartree-Fock :

$$\hat{f} \Psi_i = E_i \Psi_i, \quad i = 1, 2, 3, \dots, N \quad \text{II.18}$$

Où E_i sont des valeurs propre du facteur coefficient de Fock est défini comme suit :le ou \hat{f}

$$\hat{f} = -\frac{1}{2} \nabla_i^2 - \sum_A^M \frac{Z_A}{r_{iA}} + V_{\text{HF}}(i) \quad \text{II.19}$$

Théorie de la fonctionnelle de la densité DFT

La première et le deuxième terme représentent l'énergie cinétique et l'énergie potentielle dues à l'attraction du noyau-électron. $V_{HF(i)}$ représente le potentiel de Hartree-Fock, qui est représenté le taux de potentiel de répulsion d'un électron i avec les restes des électrons ($N-1$) et est donné par :

$$V_{HF}(X_1) = \sum_j^N (\hat{J}_j(X_1) - \hat{K}_j(X_1)) \quad \text{II.20}$$

$$\hat{J}_j(X_1) = \int_{r_{1,2}} |\psi_j(X_2)|^2 \frac{1}{r_{1,2}} dX_2 \quad \text{II.21}$$

Le facteur de Coulomb \hat{J} représente le potentiel de l'électron détecté à la position X_1 et est dû au taux de distribution de charge d'un autre électron dans l'orbitale de spin Ψ_j .

Le deuxième terme de l'équation de potentiel Hartree-Fock $V_{HF}(X_1)$ est le facteur de contribution de l'échange au potentiel de Hartree-Fock, il est défini par l'effet du facteur sur le spin-orbital :

$$\hat{K}_j(X_1)\psi_i(X_1) = \int_{r_{1,2}} \psi_j^*(X_2) \frac{1}{r_{1,2}} \psi_i(X_2) dX_2 \psi_j(X_1) \quad \text{II.22}$$

L'effort de Hartree Fock est non local et dépendant des spin-orbitales, donc ces équations doivent être résolue de manière auto-cohérente.

II.6. Densité électronique comme une variable de base :

Pour simplifier un problème de solide à plusieurs corps, la densité de l'état fondamental des électrons est utilisée comme une variable de base [6], qui est définie comme :

$$\rho(r) = N \int dS dX_2 \dots dX_N \langle \psi(r, s, X_2, \dots, X_N) \psi(r, s, X_2, \dots, X_N) \rangle \quad \text{II.23}$$

Ici, $X_i=(r_i, \sigma_i)$ a une variable de spin supplémentaire σ . L'utilisation de la densité comme une variable de base peut laisser la fonction d'onde pour le système de N particules qui a des $3N$ variables et utilisé la densité $\rho(r)$ qui ne dépend que des trois variables spatiales $r=(x,y,z)$, ce qui est clairement une simplification du problème excessive.

II.7. Théorème de Thomas-Fermi :

Thomas et Fermi [6, 7] ont utilisé la densité comme une variable de base et ont développé une théorie pour un système des nombreuses particules connue sous le nom de la théorie de Thomas-Fermi (TF). C'est la première théorie basée sur la densité pour un système des nombreuses électrons. Dans cette théorie, l'énergie cinétique du système est approchée par

Théorie de la fonctionnelle de la densité DFT

celle des fermions homogènes N . L'expression de l'énergie cinétique d'un système fermionique est :

$$T_{\text{TF}}[\rho(\mathbf{r})] = \frac{3}{10} (3\pi^2)^{2/3} \int \rho^{5/3}(\mathbf{r}) d^3\mathbf{r} \quad \text{II.24}$$

où $\rho(\mathbf{r})$ est la densité électronique qui est spatialement homogène. Dans la théorie TF, la même expression est utilisée pour obtenir l'énergie cinétique du système même s'il peut se déplacer sous un potentiel qui est changé dans l'espace. Par conséquent, sa densité n'est donc plus uniforme. Cependant, sa densité d'énergie cinétique à r est approximée par l'équation II.24, mais avec la densité à ce point, dans la théorie de TF, la fonctionnelle d'énergie totale peut être calculée comme :

$$E[\rho(\mathbf{r})] \approx T_{\text{TF}}[\rho(\mathbf{r})] + \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(\mathbf{r}_1)\rho(\mathbf{r}_2)}{r_1 - r_2} d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 + \int V(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r}) d^3\mathbf{r} \quad \text{II.25}$$

Où le deuxième terme du côté droit est l'énergie électrostatique et le dernier terme est l'énergie d'interaction due aux potentiel externe. L'énergie obtenue en utilisant la relation ci-dessus surestime de l'énergie totale. L'expression TF pour la densité est obtenue par la minimisation de l'expression de l'énergie TF dans l'équation II.25 avec la contrainte où la densité donne le nombre approprié des particules. Cela conduit à l'expression :

$$\frac{1}{2} [3\pi^2 \rho(\mathbf{r})]^{2/3} + V_{\text{ext}}(\mathbf{r}) + \int \frac{\rho(\mathbf{r})}{r} d\mathbf{r} = \mu \quad \text{II.26}$$

Où μ : est le multiplicateur de Lagrange qui assure la satisfaction de la contrainte $\int \rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r} = N$.

A partir de l'équation II.26, la densité $P(\mathbf{r})$ est donnée en terme de potentiel comme :

$$\rho(\mathbf{r}) = \begin{cases} \frac{2^{2/3}}{3\pi^2} [\mu - V(\mathbf{r})]^{2/3} & \text{pour } \mu \geq V(\mathbf{r}) \\ = 0 & \text{Par ailleurs} \end{cases} \quad \text{II.27}$$

où : $V(\mathbf{r}) = V_{\text{ext}}(\mathbf{r}) + \int \frac{\rho(\mathbf{r})}{r} d\mathbf{r}$ est le potentiel total vu par les électrons. Le modèle

de TF n'est correct que dans la limite d'une charge nucléaire infinie. Pour les systèmes réalistes, il donne des mauvaises prédictions quantitatives et ne reproduise même pas les certaines caractéristiques générales de la densité telles que la structure de cristal dans les atomes et les oscillations de Friedel dans les solides [8].

Théorie de la fonctionnelle de la densité DFT

II.8. Théorie de la fonctionnelle de la densité DFT :

II.8.1. Théorie de Hohenberg et Cohen :

Le modèle de Thomas-Fermi n'était pas formulé sur une base physique exacte et en même temps il est exprimé que l'énergie comme une fonctionnelle de la densité électronique et n'était formellement pas justifié.

Ce modèle a été remplacé par la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT), qui est basée sur deux théorèmes fondamentaux de Hohenberg et Cohen (HK) [9]. Les deux théorèmes représentent les fondements de la DFT en tant que une théorie exacte. L'idée vitale de la théorie de HK était le fait que toutes les propriétés d'un système physique ne peuvent être déterminées qu'à partir de la densité des électrons.

Théorème 01 : la densité électronique d'état fondamental $\rho(\mathbf{r})$ détermine le potentiel externe $V_{\text{ext}}(\mathbf{r})$. La densité détermine ainsi de manière unique l'opérateur Hamiltonien correspondant, la fonction d'onde stationnaire de l'état fondamental $|\Psi[\rho]\rangle$ et toutes les propriétés électroniques du système sous-jacent.

Ainsi, en conséquence, l'énergie cinétique et l'énergie des interactions électron-électron peuvent être exprimées en utilisant la densité. Pour un système d'électrons au potentiel externe $V_{\text{ext}}(\mathbf{r})$, l'énergie fonctionnelle totale s'exprime par :

$$E[\rho] = T[\rho] + E_{\text{ee}}[\rho] + E_{\text{Ne}}[\rho] = F_{\text{HK}}[\rho] + \int \rho(\mathbf{r}) V_{\text{Ne}}(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \quad \text{II.28}$$

Où : $F_{\text{HK}}[\rho] = T[\rho] + E_{\text{ee}}[\rho] = \langle \Psi[\rho] | \hat{T} + E_{\text{ee}} | \Psi[\rho] \rangle$ est la fonctionnelle de HK .

le terme d'interaction électron-électron peut être divisé en deux parties :

$$E_{\text{ee}}[\rho] \equiv U[\rho] + E_{\text{xc}}[\rho] \quad \text{II.29}$$

où $U[\rho]$ est l'énergie coulombienne classique et est donnée par :

$$U[\rho] = \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(\mathbf{r}_1)\rho(\mathbf{r}_2)}{r_1 - r_2} d^3r_1 d^3r_2 \quad \text{II.30}$$

Et $E_{\text{xc}}[\rho]$ représente la contribution non-classique de l'interaction électron-électron. Il contient une correction de l'auto-interaction ainsi que de l'échange quantique. Il est important de comprendre que toutes les propriétés intrinsèques d'un système électronique sont complètement absorbées dans la fonctionnelle $F[\rho]$ de HK, dont la connaissance est donc équivalente à la solution exacte de l'équation de Schrödinger.

Théorie de la fonctionnelle de la densité DFT

Théorème 2 : La fonctionnelle $E[\rho]$ de l'énergie totale satisfait avec le principe de variationnel par rapport à la densité,. C'est-à-dire que l'énergie totale $E[\rho]$ atteint sa valeur minimale E_0 pour la densité d'état fondamentale correcte ρ_0 :

$$E_0 = \text{Min}_{\rho \rightarrow N} E[\rho] = E[\rho_0] \quad \text{II.31}$$

La notation $\rho \rightarrow N$ indique une variation dans toutes les densités d'état fondamentales du système arbitraire à N électrons. Le premier théorème de Hohenberg-Cohen implique que pour toute densités aléatoires $\rho(\mathbf{r})$, il existe un potentiel externe $V_{\text{ext}}(\mathbf{r})$ qui est appelée V -représentable. De ce fait, il est possible de construire des densités qui ne peuvent pas être représentées sous la forme de V -représentable. Évidemment, ce sens conduit à des problèmes formels, qui peuvent être contournés par une formulation plus générale du théorème HK appelée formulation de recherche contrainte [10].

II.8.2. Formulation de la recherche contrainte :

Conformément à la définition de V -représentable, la densité $\rho(\mathbf{r})$ est appelée N -représentable, elle peut être construite à partir d'une fonction d'onde asymétrique de N particules via l'équation II.23. Maintenant, sur la base des densités dites N -représentable, un schéma plus général est modifié pour la minimisation $E[\rho]$ (fonctionnelle d'énergie totale) ne montrant aucune connexion explicite à un potentiel externe $V_{\text{ext}}(\mathbf{r})$, donc l'énergie fonctionnelle totale est :

$$\begin{aligned} E[\rho] &= \text{Min}_{\Psi \rightarrow \rho(\mathbf{r})} \langle \Psi[\rho] | \hat{T} + V_{\text{ee}} | \Psi[\rho] \rangle + \int V_{\text{Ne}}(\mathbf{r}) \rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \\ &= F[\rho] + \int V_{\text{ext}}(\mathbf{r}) + \rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \end{aligned} \quad \text{II.32}$$

La notation " $\Psi \rightarrow \rho(\mathbf{r})$ " indique une minimisation des toutes les fonctions d'onde $|\Psi\rangle$ ce qui conduit à la densité $\rho(\mathbf{r})$ via l'équation II.23. La fonctionnelle $F[\rho]$ de HK est maintenant définie via la recherche contrainte.

$$F[\rho] = \text{Min}_{\Psi[\rho] \rightarrow \rho(\mathbf{r})} \langle \Psi | \hat{T} + \hat{V}_{\text{ee}} | \Psi[\rho] \rangle \quad \text{II.33}$$

En tant que le principe de variationnel de Ritz dans l'équation II.11, inclut sur toutes les fonctions d'onde autorisées dans sa recherche, tandis que le principe de variationnel dans l'équation II.32 est limité aux fonctions d'onde qui doivent générer par la densité $\rho(\mathbf{r})$. La minimisation est fonctionne sans la nécessiter de V -représentable sur toutes les fonctions d'onde. une relation entre le principe de variationnel de Ritz dans l'équation II.11 et le principe de variationnel du deuxième équation de Hohenberg-Cohen peut être établie

Théorie de la fonctionnelle de la densité DFT

simplement en séparant la recherche sur toutes les fonctions d'onde " $\Psi \rightarrow \rho(r)$ " telle qu'elle est effectuée dans la formule de Ritz en deux recherches distinctes qui conduisent à une variation effectuée à l'aide de la deuxième théorème HK.

$$\begin{aligned}
 E_0 &= \text{Min}_{\Psi \rightarrow \rho} \langle \Psi | \hat{T} + \hat{V}_{ee} + \hat{V}_{Ne} | \Psi \rangle \\
 &= \text{Min}_{\rho(r) \rightarrow N} \left[\text{Min}_{\Psi \rightarrow \rho(r)} \langle \Psi | \hat{T} + \hat{V}_{ee} + \hat{V}_{Ne} | \Psi \rangle \right] \\
 &= \text{Min}_{\rho(r) \rightarrow N} \left[\text{Min}_{\Psi \rightarrow \rho(r)} \langle \Psi[\rho] | \hat{T} + \hat{V}_{ee} | \Psi[\rho] \rangle + \int V_{Ne}(r) \rho(r) dr \right] + \int V_{ext}(r) \rho(r) dr \quad \text{II.34} \\
 &= \text{Min}_{\rho(r) \rightarrow N} E[\rho]
 \end{aligned}$$

Dans l'équation II.32, la première recherche minimale est exécutée sur toutes les fonctions d'onde résultant de la densité $|\Psi\rangle$. La seconde recherche lève alors la contrainte à une certaine densité particulière et élargit la nouvelle recherche " $\rho(r) \rightarrow N$ " au-dessus de toutes les densités. Bien que les théorèmes de HK et la formule de recherche contrainte créent un cadre mathématique strict et que maintenant l'existence de la fonctionnelle d'énergie totale soit assurée, mais il n'existe toujours un schéma pratiquement réalisable pour traiter les électrons N en interaction présente à cette manière qui est résolu par Cohen et Sham [11].

II.8.3. Le schéma de Cohen-Sham :

L'idée principale de la méthode Cohen-Sham KS est de transférer un système d'électrons en interaction réel dans un système d'électrons fictif sans interaction qui produisent exactement la même densité et la même énergie de l'état fondamental que le système réel. Dans ce système, ils se comportent comme des particules sans charge n'interagissent pas les unes avec les autres, mais chacun des électrons détectent le champ produit par tous les autres électrons du système. En autres termes, le schéma KS représente une théorie du champ moyen.

La fonction d'onde $\Phi[\rho]$ du système KS est définie comme la fonction d'onde qui minimise l'équation d'onde de la recherche contrainte.

$$T_s[\rho] = \langle \Phi[\rho] | \hat{T} | \Phi[\rho] \rangle = \text{Min}_{\Psi \rightarrow \rho(r)} \langle \Psi | \hat{T} | \Psi \rangle \quad \text{II.35}$$

Où $T_s[\rho]$ est la fonctionnelle d'énergie cinétique du système KS. L'énergie d'échange par définition est:

$$E_x[\rho] = \langle \Phi[\rho] | V_{ee} | \Phi[\rho] \rangle - U[\rho_0] \quad \text{II.36}$$

Théorie de la fonctionnelle de la densité DFT

L'énergie de corrélation est:

$$E_c[\rho] = \langle \Psi[\rho] | \hat{T} + \hat{V}_{ee} | \Psi[\rho] \rangle - \langle \Phi[\rho] | \hat{T} + \hat{V}_{ee} | \Phi[\rho] \rangle \quad \text{II.37}$$

L'énergie totale peut alors s'écrire par :

$$\begin{aligned} E[\rho] &= T[\rho] + E_{ee}[\rho] + \int V_{Ne}(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r})d\mathbf{r} \\ &\equiv T_s[\rho] + U[\rho] + E_{xc}[\rho] + \int V_{Ne}(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r})d\mathbf{r} \end{aligned} \quad \text{II.38}$$

Où la fonctionnelle d'échange et de corrélation est :

$$E_{xc}[\rho] = E_x[\rho] + E_c[\rho] \quad \text{II.39}$$

Qui contient la différence d'énergies cinétiques en plus la différence des valeurs attendues de l'interaction entre électron-électron des deux systèmes.

$$E_{xc}[\rho] = T[\rho] - T_s[\rho] + E_{ee}[\rho] - U[\rho] \quad \text{II.40}$$

Ici, le problème est de reformuler un outil à ce que la majeure partie de l'énergie soit traitée de manière précise et que toutes les autres contributions inconnues à la fonctionnelle d'échange et de corrélation E_{xc} sont absorbées. Cette caractéristique peut être considérée comme l'un des principaux mérites du DFT avec KS.

Jusqu'à présent, le problème original de la résolution de l'équation de Schrödinger est seulement de transférer le problème et de trouver l'expression exacte de la fonction d'échange-corrélation $E_{xc}[\rho]$, qui n'est pas encore connue.

Le problème variationnel présenté dans le deuxième théorème de Hohenberg-Cohen est que l'énergie de l'état fondamental pour un système à plusieurs électrons peut être obtenue en minimisant la fonctionnelle d'énergie, en tenant compte la contrainte sur le nombre d'électrons conservés, ce qui donne :

$$\delta \left[E[\rho] - \mu \left(\int \rho(\mathbf{r})d\mathbf{r} - N \right) \right] = 0 \quad \text{II.41}$$

En changeant l'expression II.38 par rapport à la densité, on obtient l'équation d'Euler-Lagrange de la théorie de KS

$$\mu = \frac{\delta E[\rho]}{\delta \rho(\mathbf{r})} = \frac{\delta T_c[\rho]}{\delta \rho(\mathbf{r})} + \frac{\delta U[\rho]}{\delta \rho(\mathbf{r})} + \frac{\delta E_{xc}[\rho]}{\delta \rho(\mathbf{r})} + V_{Ne}(\mathbf{r}) \quad \text{II.42}$$

Maintenant, en définissant le potentiel de KS dans l'équation II.42 comme :

$$\begin{aligned} V_s(\mathbf{r}) &= V_{\text{Ne}}(\mathbf{r}) + \frac{\delta U[\rho]}{\delta \rho(\mathbf{r})} + \frac{\delta E_{\text{xc}}[\rho]}{\delta \rho(\mathbf{r})} \\ &= V_{\text{Ne}}(\mathbf{r}) + V_{\text{H}}(\mathbf{r}) + V_{\text{xc}}(\mathbf{r}) \end{aligned} \quad \text{II.43}$$

Et le multiplicateur de Lagrange dans l'équation II.42 devient :

$$\mu = \frac{\delta T_s[\rho]}{\delta \rho(\mathbf{r})} + V_s[\rho] \quad \text{II.44}$$

Avec le potentiel de Hartree:

$$V_{\text{H}}(\mathbf{r}) = \int \frac{\rho(\mathbf{r}_2)}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|} d\mathbf{r}_2 \quad \text{II.45}$$

Et le potentiel d'échange-corrélation:

$$V_{\text{xc}}(\mathbf{r}) = \frac{\delta E_{\text{xc}}[\rho]}{\delta \rho(\mathbf{r})} \quad \text{II.46}$$

Comme la fonctionnelle $T_s[\rho]$ n'est pas connue, la solution directe de l'équation d'Euler-Lagrange n'est en pratique pas recherchée. Le schéma KS a introduit à l'origine des orbitales pour résoudre ce problème, puis la variation correspondante se lit.

$$\frac{\delta}{\delta \Phi_i} \left[E[\rho] - \sum_{J,K=1}^N E_{JK} \int \Phi_J^+(\mathbf{r}_2) \Phi_K(\mathbf{r}_2) d\mathbf{r}_2 \right] = 0 \quad \text{II.47}$$

Avec des multiplicateurs de Lagrange E_{JK} assure que la contrainte d'orthonormalité des orbitales ϕ_i pour des électrons sont individuels. Enfin les résultats de la variation est :

$$H_s(\mathbf{r}) \Phi_i(\mathbf{r}) = \left[-\frac{1}{2} \nabla^2 + V_s(\mathbf{r}) \right] \Phi_i(\mathbf{r}) = E_{ij} \Phi_j(\mathbf{r}) \quad \text{II.48}$$

Avec V_s représente le potentiel de particule unique. L'Hamiltonien H_s est naturellement Hermitien, ce qui vaut alors pour la matrice E_{ij} . Par conséquent, il peut être mis sous une forme diagonale en utilisant une transformation unitaire, ce qui laisse alors les observables physiques associées. De cette façon, on obtient les équations de KS sous la forme canonique:

$$\begin{aligned} H_s(\mathbf{r}) \Phi_i(\mathbf{r}) &= \left[-\frac{1}{2} \nabla^2 + V_s(\mathbf{r}) + V_{\text{H}}(\mathbf{r}) + V_{\text{xc}}(\mathbf{r}) \right] \Phi_i(\mathbf{r}) \\ &= E_i \Phi_i(\mathbf{r}) \end{aligned} \quad \text{II.49}$$

L'Hamiltonien appliqué aux orbitales de Cohen-Sham dans l'équation II.49 forme un ensemble d'équations discrètes avec l'Hamiltonien caractérisant le système d'électrons sans

Théorie de la fonctionnelle de la densité DFT

interaction. Pour un tel système (non dégénéré), l'état fondamental est exprimé par le déterminant de Slater.

$$|\Phi\rangle = \frac{1}{N!} \det[\Phi_1(\mathbf{r}), \Phi_2(\mathbf{r}), \dots, \Phi_n(\mathbf{r})] \quad \text{II.50}$$

Qui est construit à partir des orbitales de Cohen-Cham ϕ_i définies par l'équation de seule particule. L'état fondamental est exprimé comme un déterminant de Slater, la densité $\rho(\mathbf{r})$ est simplement construite à partir des orbitales de KS en utilisant :

$$\rho(\mathbf{r}) = \sum_{i=1}^N |\Phi_i(\mathbf{r})|^2 \quad \text{II.51}$$

Elle est équivalente à la densité du système en interaction ρ_0 . La fonction d'onde de KS de l'équation II.50 en termes de schéma principal de variationnel peut être défini comme une manière équivalente de la minimisation de la fonction d'onde dans la recherche contrainte.

$$T_s[\rho_0] = \text{Min}_{\psi \rightarrow \rho_0(\mathbf{r})} \langle \psi | T | \psi \rangle \quad \text{II.52}$$

Donc la fonctionnelle d'énergie cinétique du système sans interaction ayant la densité d'état fondamental réelle ρ_0 des tous les potentiels de l'équation II.49, et le potentiel d'échange et de corrélation ne dépend que de la variable spatiale r . Cela rend la structure de l'expression KS assez simple par opposition aux équations sous-jacentes, par exemple, l'approximation de Hartree-Fock et avec son terme non local d'échange. La fonctionnelle de l'énergie totale peut explicitement s'écrire comme :

$$E[\rho] = -\int d\mathbf{r} \sum_{i=1}^N \Phi_i^+(\mathbf{r}) \frac{1}{2} \nabla^2 \Phi_i(\mathbf{r}) + \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(\mathbf{r}_1)\rho(\mathbf{r}_2)}{r_1 - r_2} d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 + E_{xc}(\mathbf{r}) + \int V_{\text{ext}}(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r})d\mathbf{r} \quad \text{II.53}$$

Avec les orbitales en fonction de la densité électronique et d'après l'équation ci-dessus, l'énergie totale à l'intérieur de formalisme KS dépend à la fois de la densité électronique et à la fois des orbitales, tandis que l'opérateur Hamiltonien dans l'équation de KS dépend de la densité, qui à son tour provient des autres orbitales. Ainsi, le système de KS dans l'équation II.49 doit être résolu de manière auto-cohérente. Les orbitales du KS acquises par le schéma auto-cohérent devraient donner les significations physiques. Cependant, ils produisent la densité exacte de l'état fondamental qui n'est pas atteinte dans le formalisme de Hartree-Fock. D'un autre côté, il est également clair que le déterminant de Slater construit à partir des orbitales de KS ne développe pas la fonction d'onde correcte pour des plusieurs électrons. Les

Théorie de la fonctionnelle de la densité DFT

valeurs propres associées de KS étaient à l'origine considérées comme n'ayant aucune de signification physique [12-14].

Si l'on connaît correctement la fonctionnelle d'échange-corrélation $E_{xc}[\rho]$ d'un système des électrons et trous [15, 16], cela revient à résoudre exactement l'équation de Schrödinger à plusieurs particules. La complexité du problème sous-jacent a été donc absorbée dans une dépendance non locale et très complexe du potentiel de KS sur la densité. Dans les calculs pratiques, la fonctionnelle d'échange-corrélation est toujours approchée. Pour construire de telles fonctionnelles d'énergie, il n'y a pas des méthodes simples, mais il est certainement possible de séparer entre la partie échange et la partie de corrélation, il en va de même pour les potentiels d'échange et de corrélation en tant que la dérivée des fonctionnelles d'énergie par rapport à la densité :

$$V_x(\mathbf{r}) = \frac{\delta E_x[\rho]}{\delta[\rho(\mathbf{r})]} \quad ; \quad V_c(\mathbf{r}) = \frac{\delta E_c[\rho]}{\delta[\rho(\mathbf{r})]} \quad \text{II.54}$$

Dans la DFT, la fonctionnelle de l'énergie d'échange est définie par la relation :

$$\begin{aligned} E_x^{\text{DFT}}[\rho] &\equiv E_x[\rho] \equiv \langle \Phi[\rho] | V_{ee} | \Phi[\rho] \rangle - U[\rho] \\ &= -\frac{1}{2} \sum_{i,j}^N \iint \frac{\Phi_i^+(r_1) \Phi_j^+(r_2) \Phi_j(r_1) \Phi_i(r_2)}{|r_1 - r_2|} dr_1 dr_2 \end{aligned} \quad \text{II.55}$$

Le terme $\langle \Phi[\rho] | V_{ee} | \Phi[\rho] \rangle$ est la valeur attendue de l'interaction électron-électron de l'état KS, et de l'énergie non réelle d'interaction électron-électron.

En comparant l'équation II.55 avec l'équation II.40, il est devenu connu que la différence entre la véritable énergie d'interaction électron-électron et la valeur attendue ($\langle \Phi[\rho] | V_{ee} | \Phi[\rho] \rangle$) est absorbée dans l'énergie de corrélation, elle contient également des différences dans l'énergie cinétique des systèmes réels et de KS sans interaction. L'énergie de corrélation peut alors s'écrire:

$$E_c[\rho] = T[\rho] - T[\rho]_s + E_{ee}[\rho] - \langle \Phi[\rho] | V_{ee} | \Phi[\rho] \rangle \quad \text{II.56}$$

Outre les propriétés physiques de l'état fondamental du système électronique étudié, il est souhaitable d'acquérir des connaissances supplémentaires sur la réponse du système lorsqu'une perturbation externe est appliquée. La fonction diélectrique $\varepsilon^{-1}(r_1, r_2)$ du système décrit la variation infinitésimale du potentiel total $\delta V_{\text{tot}}(r_1)$ au point r_1 correspondant à une variation infinitésimale du potentiel externe $\delta V(r_1)$ en un autre point r_2

Théorie de la fonctionnelle de la densité DFT

$$\varepsilon^{-1}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = \frac{\delta V_{\text{tot}}(\mathbf{r}_1)}{\delta V(\mathbf{r}_2)} \quad \text{II.57}$$

Dans la DFT-KS, on peut déterminer que $\delta V_{\text{tot}} = \delta V_s$ et que le changement de la densité associé est décrit par la fonction de réponse indépendante des particules.

$$\chi_0(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = \frac{\delta \rho(\mathbf{r}_1)}{\delta V_s(\mathbf{r}_2)} \quad \text{II.58}$$

La perturbation du premier ordre qui est appliquée à l'équation de KS donne par :

$$\chi_0(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = \sum_i^N \sum_{j=I+N}^{\infty} \frac{\Phi_i^+(\mathbf{r}_1) \Phi_j(\mathbf{r}_1) \Phi_j^+(\mathbf{r}_2) \Phi_i(\mathbf{r}_2)}{\varepsilon_i - \varepsilon_j} + \text{c.c} \quad \text{II.59}$$

Et l'indice i exécute sur toutes les orbitales occupées, tandis que j inoccupe sur toutes les orbitales. Le changement dans la densité dû au le potentiel externe est donné par :

$$\chi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = \frac{\delta P(\mathbf{r}_1)}{\delta V(\mathbf{r}_2)} \quad \text{II.60}$$

Où $\chi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$ est la fonction de réponse du système réel. Maintenant, la variance du potentiel de KS par rapport à la densité est donnée par :

$$\begin{aligned} \delta V_s(\mathbf{r}) &= \delta V(\mathbf{r}_1) + \frac{\delta V_H(\mathbf{r}_2)}{\delta \rho(\mathbf{r}_1)} \delta \rho(\mathbf{r}_1) + \frac{\delta V_{xc}(\mathbf{r}_2)}{\delta \rho(\mathbf{r}_1)} \delta \rho(\mathbf{r}_1) \\ &= \delta V(\mathbf{r}_1) + K_h(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) \delta \rho(\mathbf{r}_1) + K_{xc}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) \delta \rho(\mathbf{r}_1) \end{aligned} \quad \text{II.61}$$

Avec $K_h(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$ est le noyau de Hartree et $K_{xc}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$ est le noyau d'échange et de corrélation. Le noyau d'échange et de corrélation peut être séparé en partie d'échange et de corrélation.

$$K_{xc}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = K_x(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) + K_c(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) \quad \text{II.62}$$

En combinant les équations II.58, II.60 et II.61, on obtient :

$$\chi = (1 - \chi_0 K_h - \chi_0 K_{xc})^{-1} \chi_0 \quad \text{II.63}$$

Enfin avec l'équation II.57 pour la fonction de réponse, nous obtenons :

$$\varepsilon = 1 - (K_h + K_{xc}) \chi_0 = [1 + (K_h + K_{xc}) \chi]^{-1} \quad \text{II.64}$$

Théorie de la fonctionnelle de la densité DFT

II.8.4. Fonctionnelles d'échange et de corrélation :

Le formalisme de KS lui-même ne fait aucune affirmation sur la forme de la fonctionnelle d'échange et de corrélation croisée, et donc afin d'utiliser le cadre de KS simplifié et pour résoudre l'équation de KS correspondante, il faut approximer la fonctionnelle de corrélation et d'échange. Nous avons compté deux approximations importantes.

II.8.4.1. Approximation de la densité locale :

L'une des approximations les plus anciennes et les plus connues est l'approximation de la densité locale (LDA), qui est proposée par Cohen et Sham eux-mêmes, et est à la base de la DFT et du formalisme KS. Le système physique original pour LDA est un gaz d'électrons homogène, c'est-à-dire un système d'électrons qui se déplace sur un fond uniforme de charge positive de telle sorte que l'ensemble du système devient électriquement neutre. Les électrons N et le volume de gaz V tendent vers l'infini, tandis que la densité électronique ($\rho=N/V$) atteint une valeur constante, qui reste la même pour chaque point spatial r . Les systèmes non homogènes d'électrons tel que un atome, une molécule ou un solide sont traités comme un système avec l'énergie d'échange et de corrélation correspondante $\varepsilon_x^{LDA}(\rho(r))$ et pour chaque électron au point dans l'espace, le gaz d'électrons homogène associé avec une densité à chaque point r . Par conséquent, l'approximation LDA la plus appropriée pour les systèmes de densité à variation lente. Il n'a pas d'impact comparable dans lequel les atomes et les molécules sont paramétrés par une densité variant rapidement. Comme un gaz d'électrons homogène est déterminé par sa densité, l'énergie due à l'échange-corrélation dans l'approximation LDA est calculée en intégrant le paramètre $\varepsilon_x^{LDA}(\rho(r))$ pondéré par la densité locale $\rho(r)$ en chaque point de l'espace.

$$\varepsilon_{xc}^{LDA}[\rho] = \int \rho(r) \varepsilon_{xc}^{LDA}(\rho(r)) dr \quad \text{II.65}$$

Cette énergie est à nouveau séparée entre ses contributions d'échange et de corrélation.

$$\varepsilon_{xc}^{LDA}[\rho] = \int \rho(r) \varepsilon_x^{LDA}(\rho(r)) dr + \int \rho(r) \varepsilon_c^{LDA}(\rho(r)) dr \quad \text{II.66}$$

Et le potentiel d'échange et de corrélation LDA est déterminé par la dérivée fonctionnelle de l'équation II.66

$$V_{xc}^{LDA}(r) = \frac{\delta E_{xc}[\rho]}{\delta \rho(r)} = \varepsilon_x^{LDA} \left(\rho(r) + \rho(r) \frac{\delta \varepsilon_{xc}^{LDA}(\rho(r))}{\delta \rho(r)} \right) \quad \text{II.67}$$

La partie d'échange de l'énergie pour chaque particule ε_x^{LDA} a été dérivée à l'origine par Dirac et est donnée comme suit :

Théorie de la fonctionnelle de la densité DFT

$$\varepsilon_x^{\text{LDA}}(\rho) = -\frac{3}{4} \frac{3^{1/3}}{\pi} \rho(r)^{1/3} = -\frac{3}{4} \left(\frac{9}{4\pi^2} \right)^{1/3} \frac{1}{r_s} \quad \text{II.68}$$

Où r_s détermine le rayon d'une sphère s avec le volume effective d'un électron. Cependant, la dépendance exacte de la densité d'énergie de corrélation n'est toujours pas connue, mais des valeurs appropriées pour $\varepsilon_x^{\text{LDA}}(\rho(r))$ sont disponibles ; les LDA couramment utilisées sont ceux de Vosko, Wilk et Nusair (VWN) [17].

Ceperley et Alder ont utilisé un schéma de Monte Carlo quantique et paramètres des perdew and zunger pour calculer l'énergie totale d'un gaz électronique homogène et ont atteint l'énergie de corrélation en soustrayant l'énergie d'échange et l'énergie cinétique correspondantes [18]. CA-PZ a complété ces données et formé la corrélation LDA.

$$\varepsilon_x^{\text{LDA}}(r_s) = \frac{A}{2} \left[\ln \frac{x}{\chi(x)} + \frac{2b}{Q} \arctan \left(\frac{Q}{2x+b} \right) - \frac{bx_0}{\chi(x_0)} \times \left[\ln \frac{(x-x_0)^2}{\chi(x)} + \frac{2(b+2x_0)}{Q} \arctan \left(\frac{Q}{2x+b} \right) \right] \right] \quad \text{II.69}$$

où $Q = \sqrt{4c - b^2}$ $\chi(x) = x^2 + bx + c$ $x = \sqrt{r_s}$ et pour une polarisation de spin nulle $A=0.0621814$ $x_0=-0.409286$ $b=13.0720$ et $c=42.7198$

II.8.4.2. Approximation de gradient généralisé :

Pour traiter les systèmes inhomogènes dans lesquels la densité électronique change rapidement et de manière plus précise, il faut également prendre en compte le gradient de densité dans la fonctionnelle d'échange-corrélation. En l'incluant, on espère décrire la non homogénéité de la vraie densité électronique par :

$$\varepsilon_x^{\text{LDA}}(\rho) = \int f_{xc}^{\text{GGA}}(\rho(r), \nabla \rho(r)) dr \quad \text{II.70}$$

Cette approche est connue sous le nom d'approximation de gradient généralisé (GGA) et est généralement donnée par une fonctionnelle qui contient explicitement le gradient de densité $\nabla \rho(r)$. Dans ce cas, les termes de l'échange-corrélation peuvent également être traités séparément.

$$\varepsilon_{xc}^{\text{LDA}}[\rho] = \varepsilon_x^{\text{GGA}}[\rho] + \varepsilon_c^{\text{GGA}}[\rho] \quad \text{II.71}$$

Dans la plupart cas, les fonctionnelles GGA de la partie d'échange peuvent être écrites sous la forme :

$$\varepsilon_{xc}^{\text{LDA}}[\rho] = \int \rho(r) \varepsilon_x^{\text{LDA}}(\rho(r)) F(s) dr \quad \text{II.72}$$

Théorie de la fonctionnelle de la densité DFT

Avec le paramètre sans dimension :

$$S = \frac{|\nabla\rho(\mathbf{r})|}{2k_f(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r})} \quad \text{II.73}$$

Et $F(S)$ est une fonction de mise à l'échelle qui peut avoir en pratique une forme assez compliquée. Ici $k_f(\mathbf{r})$ représente le vecteur d'onde de Fermi donné par la fonction $k_f(\mathbf{r})=(3\Pi^2\rho(\mathbf{r}))^{1/3}$

La fonctionnelle GGA donne souvent à des meilleurs résultats que la LDA. Cependant, certaines des ces fonctionnelles ne sont pas nécessairement basées sur des nouvelles idées physiques, tandis que certaines sont de caractère ab-initio: elles contiennent des paramètres d'ajustement et parfois sont construits uniquement dans le but de satisfaire des conditions aux limites requises et obtenir des résultats en temps opportun. Souvent, ils sont optimisés afin d'obtenir des bons résultats de valeur énergétique et ne donnent pas des résultats supportables pour les potentiels associés. Dans ce qui suit, les GGA les plus importants et les plus répandus sont répertoriés :

- **Perdew and wang's correlation Functional PW91 [19]**
- **Wu and cohen density gradient Functional WC [20]**
- **Perdew, Burke and Ernzerhof's exchange-correlation Functional PBE [21]**

La dérivée de la fonctionnelle générale d'échange et de corrélation GGA est donnée par [22] :

$$\begin{aligned} V_{xc}^{GGA} &= \left[\frac{\delta f_{xc}}{\delta \rho} - \nabla \left(\frac{\delta f_{xc}}{\delta \nabla \rho} \right) \right]_{\rho(\mathbf{r}), \nabla(\mathbf{r})} \\ &= -\frac{3}{4} \left(\frac{3}{\Pi} \rho \right)^{1/3} \left[\frac{4}{3} F - ts^{-1} \frac{dF}{ds} - \left(\mu - \frac{4}{3} s^3 \right) \frac{d}{ds} \left(s^{-1} \frac{dF}{ds} \right) \right] \quad \text{II.74} \end{aligned}$$

Avec des deux paramètres sans dimension :

$$t = t(\mathbf{r}) = \frac{\nabla^2 \rho(\mathbf{r})}{4k_f(\mathbf{r})^2 \rho(\mathbf{r})} \quad \text{II.75}$$

$$\mu = \mu(\mathbf{r}) = \frac{\nabla \rho(\mathbf{r}) \nabla |\nabla \rho(\mathbf{r})|}{4k_f(\mathbf{r})^3 \rho(\mathbf{r})^2} \quad \text{II.76}$$

D'après les expressions ci-dessus, on peut voir que les potentiels GGA contiennent encore des dérivés de densité plus élevée que les fonctions énergétiques associées, et avec certaines

Théorie de la fonctionnelle de la densité DFT

fonctionnelles d'énergie déjà compliquées, les équations analytiques des potentiels peuvent devenir très compliquées.

II.9. Conclusion :

Exactement, nous avons parfaitement décrit les principes de base de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT). En effet, la séparation du mouvement des électrons et des noyaux permet de simplifier considérablement le problème de la modélisation d'un système d'atomes en mécanique quantique. L'hypothèse de Born-Oppenheimer stipule que les électrons répondent instantanément à tout changement de position nucléaire et les électrons sont donc généralement traités comme des particules indépendantes.

En utilisant les fonctions d'onde à une seule particule, il est possible de déterminer la densité de charge, qui peut être utilisée pour calculer l'énergie totale du système. En minimisant l'énergie totale par rapport à la densité de charge, on peut déterminer la densité de l'état fondamental, qui fournit une description quantique complète du système.

C'est pourquoi la théorie de la fonctionnelle de la densité est une méthode très utile et efficace pour la modélisation des systèmes d'atomes et des molécules. Les fonctionnelles d'échange et de corrélation jouent un rôle important dans la DFT, car elles permettent de prendre en compte les interactions entre les électrons dans la modélisation du système.

Références bibliographiques

- [1] Schrödinger, E. (1927). Der energieimpulssatz der materiewellen. *Annalen der Physik*, 387(2), 265-272.
- [2] Schrodinger, E. (1926) *Annalen der Physik*, 79, 361-376.
- [3] Born, M. (1927). R.· Oppenheimer. *Ann. Physik*, 84, 457.
- [4] Ritz, W. (1909). Über eine neue Methode zur Lösung gewisser Variationsprobleme der mathematischen Physik.
- [5] Hartree, D. R. (1928, January). The wave mechanics of an atom with a non-Coulomb central field. Part I. Theory and methods. In *Mathematical Proceedings of the Cambridge Philosophical Society* (Vol. 24, No. 1, pp. 89-110). Cambridge university press.
- [6] Thomas, L. H. (1927, January). The calculation of atomic fields. In *Mathematical proceedings of the Cambridge philosophical society* (Vol. 23, No. 5, pp. 542-548). Cambridge University Press.
- [7] Fermi, E. (1927). Un metodo statistico per la determinazione di alcune priorieta dell'atome. *Rend. Accad. Naz. Lincei*, 6(602-607), 32.
- [8] Hohenberg, P., & Kohn, W. (1964). Inhomogeneous electron gas. *Physical review*, 136(3B), B864.
- [9] Hohenberg, P., & Kohn, W. J. P. R. (1964). Density functional theory (DFT). *Phys. Rev*, 136, B864.
- [10] Levy, M. (1982). Electron densities in search of Hamiltonians. *Physical Review A*, 26(3), 1200.
- [11] Kohn, W., & Sham, L. J. (1965). Self-consistent equations including exchange and correlation effects. *Physical review*, 140(4A), A1133.
- [12] Perdew, J. P., Parr, R. G., Levy, M., & Balduz Jr, J. L. (1982). Density-functional theory for fractional particle number: derivative discontinuities of the energy. *Physical Review Letters*, 49(23), 1691.
- [13] Chong, D. P., Gritsenko, O. V., & Baerends, E. J. (2002). Interpretation of the Kohn–Sham orbital energies as approximate vertical ionization potentials. *The Journal of Chemical Physics*, 116(5), 1760-1772.
- [14] Gritsenko, O. V., & Baerends, E. J. (2002). The analog of Koopmans' theorem in spin-density functional theory. *The Journal of chemical physics*, 117(20), 9154-9159.
- [15] Perdew, J. P., & Levy, M. (1983). Physical content of the exact Kohn-Sham orbital energies: band gaps and derivative discontinuities. *Physical Review Letters*, 51(20), 1884.
- [16] Sham, L. J., & Schlüter, M. (1983). Density-functional theory of the energy gap. *Physical review letters*, 51(20), 1888.
- [17] Vosko, S. H., Wilk, L., & Nusair, M. (1980). Accurate spin-dependent electron liquid correlation energies for local spin density calculations: a critical analysis. *Canadian Journal of physics*, 58(8), 1200-1211.
- [18] Ceperley, D. M., & Alder, B. J. (1980). Ground state of the electron gas by a stochastic method. *Physical review letters*, 45(7), 566.
- [19] Perdew, J. P., Ziesche, P., & Eschrig, H. (1991). *Electronic structure of solids*' 91.
- [20] Wu, Z., & Cohen, R. E. (2006). More accurate generalized gradient approximation for solids. *Physical Review B*, 73(23), 235116.
- [21] Perdew, J. P., Burke, K., & Ernzerhof, M. (1996). Generalized gradient approximation made simple. *Physical review letters*, 77(18), 3865.

Théorie de la fonctionnelle de la densité DFT

[22] Perdew, J. P., & Yue, W. (1986). Accurate and simple density functional for the electronic exchange energy: Generalized gradient approximation. *Physical review B*, 33(12), 8800.

Chapitre 03 :
**Pseudopotentiels d'ondes
planes et méthodes des
calculs**

III.1. Introduction :

Pour les applications de la théorie de la fonctionnelle densité, les équations de Kohn-Sham doivent être résolues. Ce chapitre décrit les méthodes des calculs utilisées pour résoudre les équations de Kohn-Sham. Nous aurions besoin de définir un ensemble de base approprié pour développer les fonctions d'onde et exprimer les différentes parties de l'Hamiltonien. La méthode du pseudopotentiel peut réduire la taille de l'ensemble de base et donc diminuer les dépenses de calcul. À cette fin, le CASTEP code (Cambridge Serial Total Energy Package) a été développé par Clark et al. afin d'étudier les systèmes périodiques. Le code CASTEP traite la résolution de la densité de charge de l'état fondamental et de la fonction d'onde pour un ensemble des coordonnées données. Les forces peuvent également être calculées sur les ions pour optimiser les positions ioniques et les paramètres de la cellule unitaire pour donner une configuration d'énergie minimale.

III.2. Les ondes planes :

L'ensemble des fonctions d'onde utilisées qui décrivent la densité électronique dans le formalisme DFT est appelé « ensemble de base ». Les fonctions de base au sein de CASTEP sont les ondes planes. Comme la mécanique quantique est une théorie linéaire, le principe de superposition s'applique [1], qui peut être décrit pour les ondes planes comme :

$$f=e^{-i\theta} \text{ et } g=e^{-i\phi} \text{ puis } f+g=e^{-i\theta} + e^{-i\phi} \quad \text{III.1}$$

Les ondes planes ont également les propriétés suivantes:

1.Complétude : toute fonctions continues qui satisfaisant les conditions aux limites périodiques peuvent être décrites comme un ensemble d'ondes planes. L'ensemble des ondes planes sont décrivant la fonction forme un ensemble complet, par exemple si la fonction $f(x)$ suit les conditions aux limites $f(0)=0$, $f(L)=0$ alors l'ensemble des fonctions sinusoidales, $\sin(n\pi x/L)$, $n= 1,2,3,\dots$ constitue un ensemble complet des fonctions pour développer $f(x)$.

2.Orthonormalité : les paires des fonctions des groupes d'ensembles complets sont orthogonales et les ondes planes sont normalisables, c'est-à-dire que pour une paire des fonctions d'onde, l'orthonormalité est décrite par $\int_0^{2\pi} \phi_i(x)\phi_j(x) = 2\pi\delta_{ij}$ où δ_{ij} est le delta de Kronecker [2, 3].

Ces propriétés permettent de décrire la surface d'énergie d'un système à plusieurs corps dans le formalisme DFT sous la forme d'une série de Fourier d'ondes planes. Un inconvénient informatique est qu'ils décrivent tout le volume d'une cellule périodique, y compris l'espace vide. La série d'ondes planes comprend une fonction d'onde à la position r , c'est-à-dire :

$$\Psi(\mathbf{r}) = \sum_{G_{\max}} C_G e^{i(\mathbf{G} \cdot \mathbf{r})} \quad \text{III.2}$$

Où C_G est le coefficient de chaque onde plane jusqu'à un vecteur d'onde arbitraire G_{\max} , et G est un vecteur de réseau de l'espace réciproque. Sans approximation de pseudopotentielle, la taille du vecteur d'onde maximal G et la taille de l'ensemble de base sont déterminées donc par l'interaction forte de Coulomb entre les électrons du noyau de système et les noyaux. l'énergie cinétique de ces électrons est élevée, et ont donc un nombre élevé relativement d'oscillations, ce qui nécessite un grand nombre d'ondes planes pour leur description. Ceci est amélioré par l'approximation de pseudopotentielle, qui réduit la taille de l'ensemble de base nécessaire, mais reste un facteur limité. Dans une approximation pseudopotentielle, la taille de l'ensemble de base spécifique pour un calcul est déterminée en testant l'énergie cinétique de coupure via la relation d'énergie cinétique E_{KE} et $G_{\max} = |G_{\max}|$ c'est à dire:

$$E_{KE} = \frac{\hbar^2 G_{\max}^2}{2m}, \quad \text{III.3}$$

Pour former un ensemble complet, $G_x = 2\pi n/x$, $G_y = 2\pi n/y$, $G_z = 2\pi n/z$, $n=1,2,3,\dots$. Où x,y,z sont les longueurs des vecteurs réciproques inverses contenant la fonction d'onde $\Psi(\mathbf{r})$

III.3. Espace réciproque :

L'espace réciproque d'onde plane ou l'espace K est un environnement plus approprié pour décrire les propriétés des ondes que l'espace réel. Un exemple de ceci est le nombre d'ondes, qui dans l'espace non-onde ou réel contient des unités cm^{-1} tandis que dans l'espace K , il s'agit d'un nombre représentant le nombre de nœuds par cm . Il est facile de déduire cela, dans la Fig.III.1. La relation inverse entre la longueur d'onde λ , et le nombre d'ondes K est représentée. Par conséquent, plus la valeur de K est petite, plus la valeur de λ est élevée.

La réplication de la cellule unitaire périodique dans l'espace réel produit un réseau de Bravais dans l'espace réciproque. Comme la fonction d'onde électronique donnée par l'équation III.2 évolue dans tout le réseau, elle sera affectée par un nombre infini d'autres fonctions d'onde et des potentiels, c'est-à-dire, il subira une diffraction. Cela entraîne des interférences entre une fonction d'onde et sa image périodique, ce qui entraîne des fonctions d'onde déphasées les unes par rapport les autres. La formulation de l'effet de la variance de phase sur la fonction d'onde évoluant à partir de la cellule unitaire unique et peut être réalisée en incluant un facteur de phase pour chaque terme de la série de Fourier, ce qui est plus

Pseudopotentiels d'ondes planes et méthodes des calculs

simple à voir en utilisant les fonctions trigonométriques. Si une onde complexe est représentée par suivant:

$\text{Cos}\Theta+i\text{Sin}\Theta$, alors un déphasage ϕ est donné par : $\text{Cos}(\Theta+\phi)+i\text{Sin}(\Theta+\phi)$ qui est identique à $e^{i\Theta}e^{i\phi}=e^{i(\Theta+\phi)}$.

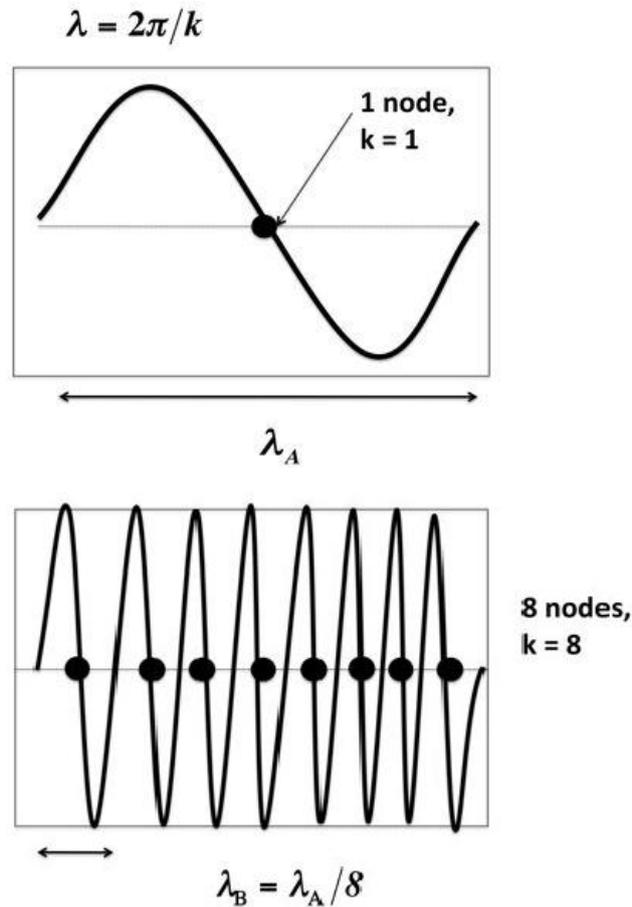


Figure III.1. la relation entre la longueur et le nombre d'onde.

Par conséquent, la multiplication de la fonction d'onde périodique de l'équation III.2 par une deuxième fonction d'onde entraîne un déphasage pour chaque terme de la série de Fourier [4, 5] :

$$\Psi_{K,G}(\mathbf{r}) = \sum_K C_K e^{i(K,\mathbf{r})} \sum_G C_G e^{i(G,\mathbf{r})} \quad \text{III.4}$$

où $K_x=2\pi n/x$, $K_y=2\pi n/y$, $K_z=2\pi n/z$, $n=1,2,3,\dots$ etc. x,y,z sont des longueurs réciproques de la cellule unitaire. Les points K sont les positions alignées par le vecteur K et l'autre terme sera utilisé pour s'adapter de même contexte. L'équation III.4 décrit maintenant l'évolution d'une fonction d'onde dans un volume infini et satisfait le théorème de Bloch, qui sera décrit dans la section III.4.

III.3.1. Opérateurs dans l'espace réciproque :

Tout opérateur quantique à une seule particule, \hat{O} , peut être représenté dans l'espace réciproque comme une matrice, $O(G, G')$ opère sur une orbitale est représentée par les coefficients, $C_{iK}(G)$ comme suit :

$$\hat{O}C_{iK}(G) = \sum_{G'} O(G, G') C_{iK}(G') \quad \text{III.5}$$

Nous venons de voir que l'opérateur d'énergie cinétique, \hat{T} , a pour effet de multiplier de chaque coefficient par $\frac{1}{2}|\mathbf{K} + \mathbf{G}|$ et donc sa représentation matricielle est :

$$T(G, G') = \frac{1}{2}|\mathbf{K} + \mathbf{G}|^2 \delta_{G, G'} \quad \text{III.6}$$

Pour un opérateur de potentiel local, $V(r)$, tel que le potentiel de Hartree, nous avons besoin [4, 6]:

$$\begin{aligned} \sum_{G'} V(G, G') C_{iK}(G') &= FT[V(r)\Phi_{iK}(r)] \\ &= \frac{1}{\sqrt{\Omega}} \int dr V(r)\Phi_{iK}(r)e^{-i(\mathbf{K}+\mathbf{G})\cdot r} \end{aligned} \quad \text{III.7}$$

En substituant les représentations d'espaces réciproques de $V(r)$ et $\Phi_{iK}(r)$, on a :

$$\begin{aligned} \sum_{G'} V(G, G') C_{iK}(G') &= \frac{1}{\Omega} \int dr \frac{1}{\Omega} \sum_{G''} V(G'') e^{iG''\cdot r} \times \frac{1}{\Omega} \sum_{G'''} C_{iK}(G''') e^{i(\mathbf{K}+\mathbf{G}''')\cdot r} e^{-i(\mathbf{K}+\mathbf{G})\cdot r} \\ &= \frac{1}{\Omega^2} \sum_{G'' G'''} V(G'') C_{iK}(G''') \int dr e^{i(G'''+G''-G)\cdot r} \\ &= \left(\frac{1}{\Omega}\right) \sum_{G'''} V(G - G''') C_{iK}(G''') \end{aligned} \quad \text{III.8}$$

Ainsi, en comparant les termes, on voit que la représentation matricielle d'un potentiel local est :

$$V(G, G') = \frac{1}{\Omega} V(G - G') \quad \text{III.9}$$

III.4. Théorème de Bloch :

Jusqu'à présent, une approche de la mécanique quantique pour résoudre le problème à plusieurs corps ont été discutées. Cependant, la nature corrélée des électrons au sein d'un solide n'est pas le seul obstacle à la résolution de l'équation de Schrödinger pour un système de matière condensée : Pour les solides, il faut aussi prendre en compte le nombre effectif

Pseudopotentiels d'ondes planes et méthodes des calculs

infini d'électrons au sein d'un solide. On peut utiliser le théorème de Bloch pour avancer dans la résolution de ce dernier problème. Au lieu d'être obligé de considérer un nombre infini d'électrons, il suffit de considérer le nombre d'électrons dans la cellule unitaire (ou la moitié de ce nombre si les électrons sont dégénérés en spin).

Le théorème de Bloch [1] énonce que la fonction d'onde d'un électron dans un potentiel parfaitement périodique peut s'écrire :

$$\psi_{i,K}(\mathbf{r}) = V_j(\mathbf{r})e^{i\mathbf{K}\cdot\mathbf{r}} \quad \text{III.10}$$

où $V_i(\mathbf{r})$ est une fonction qui possède la périodicité du potentiel, c'est-à-dire $V_i(\mathbf{r}+\mathbf{L})=V_i(\mathbf{r})$ où \mathbf{L} est la longueur de la cellule unitaire. En l'équation III.10, i est l'indice de bande, et \mathbf{K} est un vecteur d'onde confiné à la première zone de Brillouin, puisque $V_i(\mathbf{r})$ est une fonction périodique, nous pouvons la développer en termes de série de Fourier :

$$V_j(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{G}} C_j, \mathbf{G} e^{i\mathbf{G}\cdot\mathbf{r}} \quad \text{III.11}$$

où \mathbf{G} est les vecteurs de réseau réciproques définis par $\mathbf{G}\cdot\mathbf{R}=2\pi m$, où m est un entier. \mathbf{R} est un vecteur de réseau d'espace réel et C_i, \mathbf{G} sont les coefficients de dilatation des ondes planes. Ainsi, les fonctions d'onde des électrons peuvent être écrites comme un ensemble linéaire d'ondes planes :

$$\psi_{i,K}(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{G}} C_{j, \mathbf{K}+\mathbf{G}} e^{i(\mathbf{K}+\mathbf{G})\cdot\mathbf{r}} \quad \text{III.12}$$

Étant donné que chaque électron occupe un état spécifique de \mathbf{K} , le nombre infini d'électrons dans le solide conduit à un nombre infini des points \mathbf{K} . À chaque point \mathbf{K} , seul un nombre fini des niveaux d'énergie disponibles est occupé. Ainsi, il suffit donc de considérer un nombre fini d'électrons avec un nombre infini des points \mathbf{K} . Cela peut sembler et remplacer un (nombre infini d'électrons) par un autre terme (le nombre des points \mathbf{K}) et avec un petit avantage discernable. Cependant, il n'est pas nécessaire de considérer tous ces points \mathbf{K} : au lieu de cela, puisque les fonctions d'onde des électrons sont presque identiques pour des valeurs de \mathbf{K} , on peut représenter les fonctions d'onde sur une région de l'espace réciproque en considérant la fonction d'onde en un seul point \mathbf{k} . Il suffit donc de considérer les états électroniques en un nombre fini des points \mathbf{K} pour déterminer la densité d'état fondamental d'un solide. L'effet net du théorème de Bloch a été donc de changer le problème d'un nombre infini d'électrons en un problème de seulement le nombre d'électrons dans une cellule unitaire (ou la moitié de ce nombre, selon les états dégénèrent en spin ou non) a un nombre fini des points \mathbf{K} choisis de façon à échantillonnés convenablement la Zone de Brillouin.

III.5. Pseudopotentiels :

Lors de l'utilisation d'un ensemble de base d'ondes planes, la région proche d'un noyau atomique nécessite une attention particulière. Cela est dû à deux facteurs principaux. La première est que les potentiels des noyaux électroniques varient comme $\frac{1}{r}$, donc il diverge comme $r \rightarrow 0$. Deuxièmement, pour s'assurer que les fonctions d'onde des électrons de valence sont orthogonales aux fonctions d'onde des électrons de noyau (comme requis par le principe d'exclusion), les fonctions d'onde de valence doivent osciller rapidement dans la région de noyau. Ces facteurs conduisent à des grandes énergies cinétiques d'où la nécessité d'un grand nombre d'ondes planes. De plus, un grand nombre d'ondes planes sont également nécessaires pour décrire les états fondamentaux du cœur étroitement liés.

Ces problèmes peuvent être contournés par l'utilisation de l'approximation pseudopotentielle. Ceci est motivée par l'observation que la plupart des propriétés physiques sont déterminées par les électrons de valence. L'approximation de pseudopotentielle exploite cela en supprimant les électrons du cœur et en combinant l'interaction entre les électrons du cœur et de valence et l'interaction forte des électrons de valence nucléaire à un pseudopotentiel plus faible. Dans la région centrale, les fonctions d'onde de valence sont alors remplacées par des pseudo-fonctions d'onde sans nœud plus lisses qui sont identiques aux fonctions d'onde réelles à l'extérieur de la région centrale. Cela réduit la complexité du problème des plusieurs façons. Premièrement, la suppression des électrons du cœur signifie que moins des fonctions d'onde doivent être calculées. Deuxièmement, comme le potentiel ne diverge tend vers $-\infty$ et que les fonctions d'onde de valence sont plus lisses dans la région centrale, des moins d'ondes planes sont nécessaires pour décrire adéquatement les fonctions d'onde de valence [7].

Pour assurer que le calcul de pseudopotentiel reproduise les mêmes différences d'énergie que le calcul des toutes les électrons, il est nécessaire que les fonctions de pseudo-onde soient identiques aux fonctions d'onde des toutes électrons à l'extérieur du cœur. Cette condition est appelée "conservation de la norme" qui on va voir dans la section suivante.

Il existe un certain nombre des schémas différents pour générer un pseudopotentiel, les deux les plus couramment utilisés sont notamment le Kleinman-Bylander [8], ou le pseudopotentiel de Vanderbilt ou ultra-doux [9], qui est décrite dans la sections III.5.2. Typiquement, la génération d'un pseudopotentiel se déroule comme une forme où les électrons de valence sont également choisie ; la forme la plus générale est :

$$V_{pp} = \sum_{Lm} Y_{Lm}(\theta, \Phi) V_L(r) Y_{Lm}^*(\theta, \Phi) \quad \text{III.13}$$

Où : $Y_{Lm}(\theta, \Phi)$ sont des harmoniques sphériques, $V_L(r)$ est le pseudopotentiel de la composante de moment cinétique L_{th} . Ensuite, un calcul des tous électrons est effectué. Les valeurs propres et les fonctions d'onde du calcul de pseudopotentiel sont comparées à celles trouvées à partir du calcul de tous les électrons. Si ceux-ci sont égaux, alors un pseudopotentiel auto-cohérent a été généré. Sinon, un nouvel ensemble des paramètres est choisi et les processus ci-dessus est répété.

L'utilisation d'ensembles de base d'ondes planes avec des pseudopotentiels est souvent désignée par la méthode de pseudopotentiel des ondes planes [10]. S'il est apparu à l'origine pour l'étude des systèmes cristallins, il a également été appliqué à des systèmes non périodiques tels que les molécules et les polymères. Alors qu'à l'origine, il s'agissait d'étudier des systèmes cristallins similaires aux composés métalliques. La méthode de pseudopotentiel des ondes planes est également couramment utilisée dans les calculs ab initio [11].

III.5.1. Pseudopotentiels à norme conservée :

Pour obtenir une énergie d'échange et de corrélation avec précision, il est nécessaire qu'en dehors de la région du cœur des fonctions d'onde pseudo et réelle soient identiques afin que les deux fonctions d'onde génèrent des densités de charge identiques. La méthode du pseudopotentiels à norme conservée a été développée par Hamann et al. [12] à partir de la génération d'une pseudopotentiel qui est satisfait ;

$$\int_0^{r_c} \Psi_{AE}^*(r) \Psi_{AE}(r) dr = \int_0^{r_c} \Psi_{PS}^*(r) \Psi_{PS}(r) dr \quad \text{III.14}$$

Où $\Psi_{AE}^*(r)$ est la fonction d'onde de tous électrons et $\Psi_{ps}^*(r)$ est les pseudo-fonctions d'ondes garantir l'égalité des toutes les fonctions d'électrons et des pseudo-ondes en dehors de la région centrale. En pratique, cela est réalisé avec un pseudopotentiel non local qui utilise un potentiel différent pour chaque composante de moment cinétique du pseudopotentiel. Cela décrit également les mieux des propriétés de diffusion du noyau ionique.

Les pseudopotentiels de ce type sont connus sous le nom des pseudopotentiels non locaux conservant de la norme et sont les plus transférables car ils sont capables de décrire les propriétés de diffusion d'un ion dans une variété d'environnements atomiques.

Les pseudopotentiels à norme conservée sont développés dans les conditions suivantes :

Pseudopotentiels d'ondes planes et méthodes des calculs

1. Les valeurs propres de l'état de pseudo valence réel sont les mêmes pour une configuration atomique sélectionnée.
2. Les fonctions d'onde réelle et pseudo doivent correspondre au-delà d'un rayon de cœur, r_c .
3. Les intégrales de 0 à r des densités de charge réelle et pseudo concordent pour chaque état de valence pour $r > r_c$. Ainsi, les deux densités de charge doivent être égales au-delà du rayon du cœur.
4. Les dérivées logarithmiques des fonctions réelles et pseudo-ondes s'accordent sur r_c .
5. Les dérivées logarithmiques de la première énergie des fonctions d'onde réelle et pseudo s'accorde à r_c .

La troisième condition est importante car elle est liée à la propriété de conservation d'un pseudopotentiel. Les propriétés (4) et (5) sont également essentielles pour que le pseudopotentiel ait une transférabilité optimale entre les différents environnements chimiques dans des calculs auto-cohérents dans lesquels la pseudo-densité de charge est traitée comme un objet physique réel.

III.5.2 Pseudopotentiels Ultradoux :

À l'intérieur de cette approximation, la contrainte de la norme est relâchée et r_{cut} peut être plus grand que dans le cas de conservant de la norme. Par conséquent, l'énergie cinétique est réduite, les électrons de valence subissent un potentiel plus lisses, le nombre d'ondes planes nécessaires à sa description diminue. C'est le principal avantage des dispositifs ultra-doux, qui ont été développés par Vanderbilt [9], et ont conduit à l'application de la dynamique moléculaire ab-initio à une classe plus large des systèmes par rapport les pseudopotentiels conservant de la norme.

L'augmentation du r_{cut} diminue la transférabilité dans une certaine mesure des ultra-doux, bien que Laasonen ait démontré une bonne transférabilité entre les petites molécules d'oxygène [13], un élément notoirement exigeant. L'assouplissement de la contrainte de charge permet de fait correspondre indépendamment les fonctions d'onde pseudo et tous les électrons à r_{cut} . En conséquence directe, le pseudopotentiel doit être mis à jour de manière cohérente, mais cette dépense de calcul supplémentaire est compensée par la réduction du nombre d'ondes planes nécessaires. Si la densité de charge intégrée dans la région du pseudo-cœur ne correspond pas à celle du cœur entièrement électronique, une charge d'augmentation est ajoutée.

Pseudopotentiels d'ondes planes et méthodes des calculs

Sa construction commence par l'introduction d'opérateurs de chevauchement non locaux, où (comme dans le modèle de conservant de la norme) les projecteurs β par canal de moment cinétique sont [9, 14, 15] :

$$\hat{S} = \hat{I} + \sum_{nmL} a_{nm} |\beta_n^L\rangle\langle\beta_m^L| \quad , \quad q_{nm} = \int_0^r Q_{nm}(r) dr \quad \text{III.15}$$

Et $Q_{nm}=0$ est la contrainte conservant de la norme. La densité de charge est maintenant donnée par:

$$\begin{aligned} \rho(r) &= \sum_i \Phi_i^*(r) \hat{S} \Phi_i(r) \\ &= \sum_i \left[|\Phi_i(r)|^2 + \sum_{nmL} Q_{nm}^i(r) \langle \Phi_i | \beta_n^L \rangle \langle \beta_m^L | \Phi_i \rangle \right] \end{aligned} \quad \text{III.16}$$

où le terme $\sum_{nmL} Q_{nm}$ décrit la quantité de charge d'augmentation. Le potentiel ultradoux peut s'écrire :

$$V^{PP} = V_{Loc}(r) + \sum_{nmL} D_{nm}^0 |\beta_n^L\rangle\langle\beta_m^L|, \quad \text{III.17}$$

Où

$$D_{nm}^L = D_{nm}^0 + \int V_{ion}(r) Q_{nm}^L dr \quad \text{III.18}$$

D_{nm} sont les coefficients qui caractérisent le pseudopotentiel et que diffèrent selon les types atomiques, l'indice L indique une position atomique. Les equations III.15 jusqu'à III.18 sont reproduites ici pour illustrer la différence entre la construction conservant de la norme et ultra-doux bien que cette dernière nécessite. Il besoin moins d'ondes planes que sa structure est compliquée par l'introduction du tenseur et de son opérateur de recouvrement S.

L'Hamiltonien auto-cohérent devient $H|\Psi_i\rangle = \varepsilon_i S|\Psi_i\rangle$, maintenant l'énergie totale est $E = \sum_{ij} \langle \Psi_i | H | \Psi_j \rangle$ et les fonctions d'onde du potentiel lisse (doux) sont orthogonales. Les implications de ceci sont que bien que le PP ultradoux nécessite un préconditionneur plus complexe que le PP à norme conservé, cela est compensé par le nombre réduit d'ondes planes requises pour leur description.

Les artefacts potentiels lors de la création des pseudopotentiels en général sont des états fantômes apparaissant dans la région centrale en raison de l'ajout d'une charge augmentée avec trop des nœuds, ce qui crée un phénomène non-physique. une méthode a été décrite pour éliminer ces états fantômes s'ils surviennent.

Pseudopotentiels d'ondes planes et méthodes des calculs

Les pseudopotentiels à norme conservé et ultradoux sont construits par l'élimination des électrons et l'inversion de l'équation de Schrödinger pour déterminer les potentiels des électrons de valence. Comme cela se fait dans une fonctionnelle de densité particulière, par exemple LDA, il est important de faire correspondre le pseudopotentiel avec le calcul de la fonctionnelle de densité. il est important de faire correspondre la pseudo-norme potentiel avec le calcul de la fonctionnelle de densité. Les investigations dans le chapitre suivant utilisent la fonctionnelle de corrélation d'échange LDA et GGA avec des fonctionnelles ultra-douces CA-PZ , PBE et WC [16].

III.6. Le code CASTEP :

La théorie de la fonctionnelle de la densité pose un problème à plusieurs corps en termes d'un paramètre de la densité électronique. Pour résoudre ce problème, l'équation de Cohen-Sham doit être résolue. Pour cela, différentes méthodes et codes des calculs peuvent être utilisés. Le code CASTEP (package d'énergie totale série Cambridge) [17, 18] est dépend de la méthode de l'onde plan qui a été développée par Clarck et al. en 2005, où ce code a été écrit par FORTRAN 90. Tous les calculs DFT dans ce travail ont été effectués à l'aide de ce code, pour cela, il est nécessaire d'abord d'expliquer certaines des fonctionnalités de l'implémentation de base de code CASTEP.

III.6.1. Algorithmes et outils :

Une gamme d'outils de calcul est disponible pour faciliter la mise en œuvre des différentes fonctionnalités. Ils incluent des listes des constantes physiques et des algorithmes numériques de base et les capacités de gestion des fichiers pour l'entrée et la sortie des données. La transformée de Fourier rapide (FFT) revête une importance particulière pour les travaux intensifs en calcul. Les implémentations de l'algorithme FFT [19] sont en place pour transformer les données entre l'espace réel et les représentations d'espaces réciproques. Il s'agit de l'une des opérations les plus couramment appliquées et les plus intensives en calcul qui est utilisée, en tant que telle la mise en œuvre de l'algorithme a été conçue pour être aussi efficace. Des outils sont également disponibles pour effectuer des calculs efficaces en parallèle sur plusieurs processeurs.

III.6.2. Éléments d'un calcul TFD :

Les représentations numériques sont définies des objets physiques qui sont utilisés dans les calculs TFD, c'est-à-dire que la cellule unitaire, les potentiels, les fonctions d'onde et les densités d'électrons sont également définis numériquement l'ensemble de base des ondes

Pseudopotentiels d'ondes planes et méthodes des calculs

planes et des grilles spatiales réciproques et réelles sur lesquelles les données associées aux potentiels, aux fonctions d'onde et aux densités sont représentées.

Les données associées à la cellule unitaire comprennent les vecteurs de réseau d'espace réel et réciproque, les positions des atomes dans la cellule et l'ensemble des points k utilisés pour l'intégration de la zone de Brillouin.

La plupart des données associées à l'ensemble de base d'ondes planes impliquent de définir des mappages entre les indices logiques, utilisés en interne par l'ordinateur, et les coordonnées physiques qui ont une signification en termes de système réel modélisé. Par exemple, si un champ est défini sur la grille de l'espace réel, il sera stocké dans un simple tableau unidimensionnel et un tableau de mappage est défini les indices de ce tableau en des coordonnées dans l'espace réel.

Les trois types de champ de base que nous traitons dans un calcul sont les densités, les potentiels et les orbitales. Les opérations courantes impliquant ces objets comprennent l'application d'un potentiel à un ensemble d'orbitales et le calcul d'une densité à partir d'un ensemble d'orbitales et d'un potentiel à partir d'une densité donnée. Pour une mise en œuvre efficace des telles opérations, les données sont souvent transformées de Fourier entre espace réel et espace réciproque.

III.6.3. Fonctionnalité :

La fonctionnalité principale de toute implémentation DFT est la capacité de minimiser l'énergie afin d'obtenir l'état de base électronique du système. La mise en œuvre de cette fonctionnalité est basée en grande partie sur les méthodes décrites dans la résolution des équations de Kohn-Sham.

Une autre fonctionnalité importante, que nous utiliserons tout au long de ce travail, est le calcul des géométries et des structures des bandes. L'optimisation de la géométrie est le processus de recherche de la configuration des positions atomiques ainsi que la minimisation d'énergie totale. Ceci est important, car il représente la géométrie atomique du système devrait adopter naturellement à température nulle. Afin d'effectuer efficacement une optimisation de la géométrie, il est nécessaire de calculer les forces agissant sur chaque atome lorsque le système est dans une configuration donnée. Bien qu'il soit toujours possible de le faire en calculant les différences finies. Pour éviter d'avoir à le faire, nous pouvons utiliser le théorème de Hellmann-Feynman [20, 21]. Cela dit essentiellement que la dérive de l'énergie électronique par rapport à un paramètre externe, tel qu'une position atomique, est égale à la dérivée partielle correspondante dans laquelle la fonction d'onde électronique est maintenue

Pseudopotentiels d'ondes planes et méthodes des calculs

constante. Cela signifie que nous pouvons calculer les forces sur les atomes sans recalculer la structure électronique. Avec les forces connues, nous pouvons déplacer les atomes dans une direction descendante plus proche du minimum énergie local. Les itérations successives de ces processus auront pour résultat que le système arrivera à une géométrie à laquelle les forces sont nulles et l'énergie est minimisée. Pour les systèmes étendus, nous devons également calculer les paramètres de réseau en conséquence de la même manière que nous déplaçons les atomes en réponse aux forces afin de trouver le minimum d'énergie.

Les calculs des structures des bandes sont effectués après l'obtention d'une solution auto-cohérente (SCF) des équations de Kohn-Sham. Le potentiel de Kohn-Sham est calculé à partir de la densité de l'état fondamental, puis les états et les valeurs propres correspondants, y compris les bandes de conduction, sont calculés pour l'ensemble des points-k de structure de bande. En général, ceux-ci seront différents des points-k du SCF et, par conséquent, le calcul de la structure de bande est rarement entièrement cohérent. Il est également possible de calculer la structure de bande en utilisant une fonction d'échange et de corrélation différente de celle utilisée dans l'étape SCF du calcul.

III.6.4. Symétrie de cellule :

Il existe des symétries géométriques dans la structure de la cellule unitaire, cela peut être utilisé afin de réduire les exigences de calcul. Nous pouvons profiter du fait que si deux points k sont liés par une opération de symétrie, alors les orbitales sur ces points k sont également liées. Toute opération de symétrie, S , peut être décrite par une rotation suivie d'une translation ; pour un point de l'espace réel, on a :

$$\mathbf{S}\mathbf{r} = \mathbf{M}\mathbf{r} + \mathbf{t}, \quad \text{III.19}$$

Où \mathbf{M} est une matrice représentant la composante rotationnelle de S , et \mathbf{t} est un vecteur représentant la composante translationnelle. Pour une orbitale, $\Phi_{ik}(\mathbf{r})$, nous avons :

$$S\Phi_{ik}(\mathbf{r}) = \Phi_{ik}(\mathbf{S}^{-1}\mathbf{r}) \quad \text{III.20}$$

Si l'orbitale est représentée dans l'espace réciproque, on a donc

$$\begin{aligned} S\Phi_{ik}(\mathbf{r}) &= \frac{1}{\Omega} \sum_{\mathbf{G}} C_{ik}(\mathbf{G}) e^{i(\mathbf{K}+\mathbf{G}) \cdot (\mathbf{M}^{-1}(\mathbf{r}-\mathbf{t}))} \\ &= \frac{1}{\Omega} \sum_{\mathbf{G}} C_{ik}(\mathbf{G}) e^{i(\mathbf{K}+\mathbf{G}) \cdot (\mathbf{M}^{-1}(\mathbf{r}))} e^{i(\mathbf{K}+\mathbf{G}) \cdot (\mathbf{M}^{-1}(-\mathbf{t}))} \\ &= \frac{1}{\Omega} \sum_{\mathbf{G}} C_{ik}(\mathbf{G}) e^{i(\mathbf{M}(\mathbf{K}+\mathbf{G})) \cdot \mathbf{r}} e^{i(\mathbf{K}+\mathbf{G}) \cdot (\mathbf{M}^{-1}(-\mathbf{t}))} \end{aligned} \quad \text{III.21}$$

En comparant les coefficients, cela conduit à :

$$S c_{i\mathbf{k}}(\mathbf{G}) = c_{iM^{-1}\mathbf{k}}(\mathbf{M}^{-1}\mathbf{G}) e^{-i(\mathbf{k}+\mathbf{G})\cdot\mathbf{r}} \quad \text{III.22}$$

Par conséquent, deux points \mathbf{k} sont liés par l'opération S , s'ils sont mis en correspondance l'un avec l'autre par M et M^{-1} . Les coefficients d'espace réciproque sont alors les mêmes, à un facteur de phase près. De ce fait, il est possible d'effectuer des calculs en utilisant un ensemble réduit des points- \mathbf{k} , défini de telle sorte qu'aucun deux points- \mathbf{k} ne soient liés par la symétrie. Le calcul des grandeurs d'orbitales dépendantes nécessite alors d'associer à chaque point- \mathbf{k} une pondération proportionnelle au nombre des points liés dans l'ensemble complet.

III.6.5. Symétrie d'inversion du temps :

Même dans les systèmes qui n'ont pas des symétries géométriques, la taille de l'ensemble des points \mathbf{k} peut toujours, en général, être réduite de $\sim 1/2$ en raison de la "symétrie d'inversion du temps" inhérente aux équations de Kohn-Sham. Pour toute solution, $\Phi_{i\mathbf{k}}(\mathbf{r})$, que par le théorème de Bloch, on peut écrire comme :

$$\phi_{i\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = u_{i\mathbf{k}}(\mathbf{r}) e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} \quad \text{III.23}$$

nous pouvons prendre le conjugué complexe et obtenir une autre solution, $\Phi_{i-\mathbf{k}}(\mathbf{r})$

$$\phi_{i-\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = u_{i\mathbf{k}}^*(\mathbf{r}) e^{-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} \quad \text{III.24}$$

Comme cela, la même contribution à la densité de $\Phi_{i\mathbf{k}}(\mathbf{r})$, en pratique, nous n'avons besoin de traiter explicitement qu'un seul de ces points- \mathbf{k} et nous pouvons donc réduire la taille de l'ensemble des points- \mathbf{k} . Bien sûr, cela ne s'applique pas au point Γ , c'est-à-dire $\mathbf{k} = 0$, et donc la réduction de la taille n'est pas nécessairement constante.

III.6.6. Parallélisme :

L'exécution en parallèle augmente généralement la vitesse d'un calcul donné, car le travail est réparti entre les processeurs et chaque processeur a donc moins de travail pour faire. Cela réduit également générale les besoins des mémoires et processeurs pour la même raison. Il est cependant rare que l'accélération soit simplement proportionnelle au nombre des processeurs. C'est parce qu'il y a des « frais généraux » impliqués chaque fois que les données sont transférées entre les processeurs. La distance à laquelle nous nous rapprochons de la limite de mise à l'échelle linéaire avec le nombre des processeurs dépend de la fréquence à laquelle cette communication inter-processeur doit avoir lieu.

Les parallélisations peuvent impliquer la distribution des points \mathbf{k} , des vecteurs \mathbf{G} ou les deux. Les points \mathbf{k} ou les vecteurs \mathbf{G} sont divisés à peu près également en groupes et à

Pseudopotentiels d'ondes planes et méthodes des calculs

chaque processeur il y'a précisément à un groupe des points k et un groupe des vecteurs G . Dans la mesure, la distribution des points k est préférable à la distribution des vecteurs G car il y a moins "d'interaction" entre les points k cela nécessitant moins de communication entre les processeurs.

III.7. Conclusion

La théorie de la fonctionnelle de la densité utilise la fonction d'onde électronique pour décrire la densité de charge d'un système. La méthode du pseudopotentiel permet de simplifier les équations en ne considérant que les électrons de valence. Les équations de Kohn-Sham sont résolues pour obtenir la fonction d'onde de l'état fondamental et les forces sur les atomes du système peuvent être obtenues à partir du gradient d'énergie. La structure du système peut être optimisée en utilisant ces forces pour atteindre une configuration d'énergie minimale. Les résultats de la modélisation peuvent être comparés avec les valeurs expérimentales pour vérifier leur précision.

Références bibliographiques

- [1] Ashcroft, N. W., & Mermin, N. D. (1976). *Solid State Physics*, College edn. Thomson Learning Inc.
- [2] Herman, F., & Callaway, J. (1953). Electronic structure of the germanium crystal. *Physical Review*, 89(2), 518.
- [3] Woodruff, T. O. (1955). Solution of the HARTREE-FOCK-SLATER equations for silicon crystal by the method of orthogonalized plane waves. *Physical Review*, 98(6), 1741.
- [4] Saunders, V. R., Dovesi, R., Roetti, C., Causá, M., Harrison, N. M., Orlando, R., & Zicovich-Wilson, C. M. *CRYSTAL98 User's Manual*; University of Torino: Torino, 1998. url: <http://www.theochem.unito.it/>.
- [5] Soler, J. M., Artacho, E., Gale, J. D., García, A., Junquera, J., Ordejón, P., & Sánchez-Portal, D. (2002). The SIESTA method for ab initio order-N materials simulation. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 14(11), 2745.
- [6] Orlando, R., Dovesi, R., Roetti, C., & Saunders, V. R. (1990). Ab initio Hartree-Fock calculations for periodic compounds: application to semiconductors. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 2(38), 7769.
- [7] Yin, M. T., & Cohen, M. L. (1982). Theory of ab initio pseudopotential calculations. *Physical review B*, 25(12), 7403.
- [8] Kleinman, L., & Bylander, D. M. (1982). Efficacious form for model pseudopotentials. *Physical Review Letters*, 48(20), 1425.
- [9] Vanderbilt, D. (1990). Soft self-consistent pseudopotentials in a generalized eigenvalue formalism. *Physical review B*, 41(11), 7892.
- [10] Segall, M. D., Lindan, P. J., Probert, M. A., Pickard, C. J., Hasnip, P. J., Clark, S. J., & Payne, M. C. (2002). First-principles simulation: ideas, illustrations and the CASTEP code. *Journal of physics: condensed matter*, 14(11), 2717.
- [11] Car, R., & Parrinello, M. (1985). Unified approach for molecular dynamics and density-functional theory. *Physical review letters*, 55(22), 2471.
- [12] Hamann, D. R., Schlüter, M., & Chiang, C. (1979). Norm-conserving pseudopotentials. *Physical Review Letters*, 43(20), 1494.
- [13] Laasonen, K., Car, R., Lee, C., & Vanderbilt, D. (1991). Implementation of ultrasoft pseudopotentials in ab initio molecular dynamics. *Physical Review B*, 43(8), 6796.
- [14] Martin, R. M. (2005). *Electronic Structure Basic Theory and Practical Methods*. Cambridge University Press.
- [15] Accelrys. *Materials studio v8.0. Software application*. (2014).
- [16] Hasnip, P. J., & Pickard, C. J. (2006). Electronic energy minimisation with ultrasoft pseudopotentials. *Computer physics communications*, 174(1), 24-29.
- [17] Segall, M. D., Lindan, P. J., Probert, M. A., Pickard, C. J., Hasnip, P. J., Clark, S. J., & Payne, M. C. (2002). First-principles simulation: ideas, illustrations and the CASTEP code. *Journal of physics: condensed matter*, 14(11), 2717.
- [18] Clark, S. J., Segall, M. D., Pickard, C. J., Hasnip, P. J., Probert, M. I., Refson, K., & Payne, M. C. (2005). First principles methods using CASTEP. *Zeitschrift für kristallographie-crystalline materials*, 220(5-6), 567-570.
- [19] Teukolsky, S. A., Flannery, B. P., Press, W. H., & Vetterling, W. T. (1992). Numerical recipes in C. *SMR*, 693(1), 59-70.
- [20] Hellmann, H. (1937). *Einführung in die Quantenchemie*.
- [21] Feynman, R. P. (1939). Forces in molecules. *Physical review*, 56(4), 340.

Chapitre 04 :

Résultats et discussion

IV.1. Introduction :

En utilisant cette approche, nous avons étudié les propriétés structurales, magnétiques et électroniques des matériaux considérés. Les résultats ont montré que les différences entre les composants Sr et Rb ont une influence importante sur les propriétés des matériaux étudiés. Par exemple, la substitution de Fe par Cr ou de Ru a un impact significatif sur la stabilité structurale et la magnétisation des matériaux. De plus, nous avons observé que les différences de composition ont un impact sur la distribution des électrons et la conductivité électrique des matériaux.

IV.2. Propriétés des matériaux $\text{SrA}_{1-x}\text{B}_x\text{O}_3$ (A=Ru, B=Fe ou Cr) :

Nous avons étudié les propriétés structurales, magnétiques et électroniques des composés $\text{SrA}_{1-x}\text{B}_x\text{O}_3$, où A est un métal de transition ruthénium (Ru), et B prend les éléments de transition de fer (Fe) ou de chrome (Cr). Les calculs ont été effectués dans le cadre de la DFT. Pour calculer le potentiel d'échange-corrélation, nous avons utilisé à la fois l'approximation LSDA [1, 2] ainsi que l'approximation GGA incorporée dans le code CASTEP[3].

La distribution électronique des éléments chimiques des composés qui utilisées dans cette partie est donnée comme suit :

Pour SrRuO_3 :

- Sr : $4S^2 4P^6 5S^2$
- O : $2S^2 2P^4$
- Ru : $4S^2 4P^6 4d^7 5S^1$

Pour SrCrO_3 :

- Sr : $4S^2 4P^6 5S^2$
- O : $2S^2 2P^4$
- Cr : $3S^2 3P^6 3d^5 4S^1$

Pour SrFeO_3 :

- Sr : $4S^2 4P^6 5S^2$
- O : $2S^2 2P^4$
- Fe : $3d^6 4S^2$

Résultats et discussion

IV.2.1 Propriétés Structurales et magnétiques :

IV.2.1.1 Matériaux SrAO_3 (A=Ru, Fe ou Cr) :

La détermination des propriétés structurales est importante pour l'étude des propriétés magnétiques et les autres propriétés. L'optimisation géométrique a été réalisée pour les composés SrRuO_3 , SrCrO_3 et SrFeO_3 dans les approximations de GGA-PBE [4], GGA-WC [5] et LSDA, et l'utilisation de la méthode de pseudo-potentielle des ondes planes ultra-doux et [6, 7] et l'algorithme Broyden-Fletcher-Goldfarb-Shannon (BFGS) dans le code CASTEP, pour la minimisation d'énergie et l'amélioration de la convergence des points K au sein du réseau de Monkhorst et de calculer les constantes du réseau cristallin, qui diffèrent d'un composé à l'autre comme sera expliqué [8, 9].

Les composés que nous avons étudiés partagent des différentes structures comme montré dans la Fig. IV.1. Mais la structure cubique est une structure parfaite dans les pérovskites. La structure cubique idéale en un groupe d'espace numéro 221 (Pm-3m) est illustrée dans la Fig.IV.1.c, l'atome Sr occupe le centre du cube, tandis que les atomes d'éléments des transitions (Ru, Fe, Cr) occupent les bords et les atomes d'oxygène sont situés au centre des côtés. Le tableau IV.1 montre les différentes positions atomiques de Wyckoff de cette structure[10].

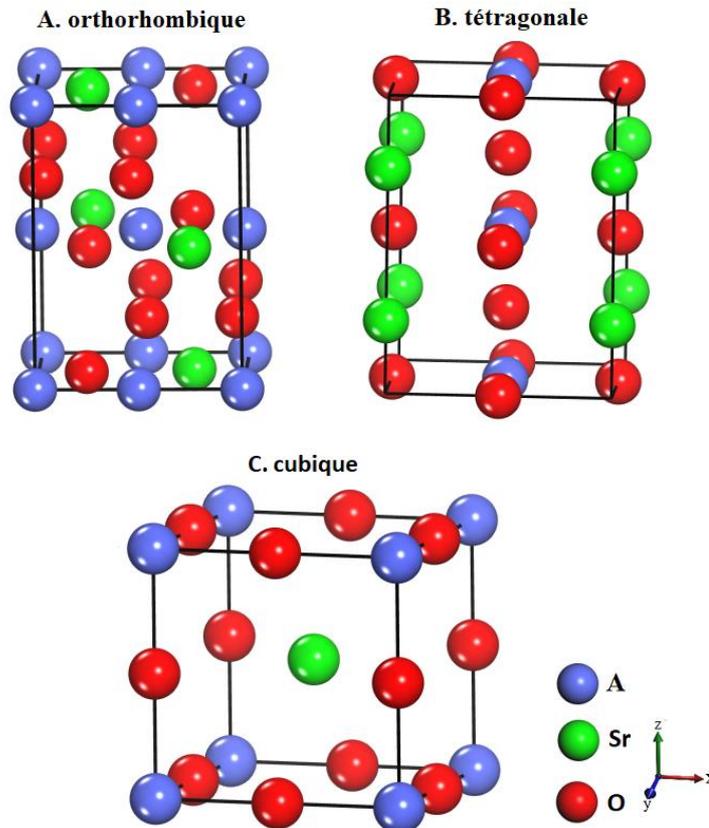


Figure IV.1. Les différentes structures cristallines des matériaux SAO.

Résultats et discussion

Tableau IV.1. Positions atomiques des matériaux pérovskites cubique SAO, groupe d'espace Pm-3m, avec A=Ru, Fe ou Cr.

Wyckoff	Element	a	b	c
1a	Sr	0.5	0.5	0.5
1b	A	0	0	0
3d	O	0.5	0	0

a. SrRuO₃

Comme mentionné dans le chapitre 1, le matériau SrRuO₃ se cristallise dans la structure orthorhombique à température ambiante Fig. IV.1.A et se déforme à haute température pour passer à la phase cubique Fig. IV.1.C. Dans ce travail, nous avons calculé les propriétés structurales et magnétiques de SrRuO₃ dans les deux structures.

Dans le tableau IV.2, nous avons présenté les positions Wyckoff de la structure orthorhombique dans le groupe d'espace N° 62 (Pnma) [11]. Pour calculer les propriétés structurales et magnétiques de la phase orthorhombique et après le test de la convergence nous avons choisi une énergie de coupure de 540 e.V en plus, nous avons choisi 18 points k, qui sont définis par 6x6x4 points K en réseau de Monkhorst. Nous avons choisi une polarisation de spin élevée de l'atome de ruthénium Ru, qui est un métal de transition aux propriétés magnétiques. Un arrangement ferromagnétique a été déterminé pour calculer le moment magnétique d'un composé SrRuO₃. Le tableau IV.3 montre les constantes de maille et le module de compressibilité calculés en utilisant l'approximation de gradient généralisée pour GGA-PBE et GGA-WC en plus de l'approximation de la densité locale avec spin LSDA. Nous avons obtenu des volumes de réseau cristallin entre 229.85Å³ et 248.15Å³, ce qui est cohérent avec le résultat expérimental de Bushmeleva et al. [12] Ainsi que le résultat théorique de Miao avec ses collègues [13]. Le résultat était parfait avec l'utilisation de GGA-PBE. En ce qui concerne les moments magnétiques, nous avons obtenu des valeurs comprises entre 1.30μ_B et 1.91μ_B comme indiqué dans le tableau IV.4, ces résultats sont cohérents avec les études théoriques et expérimentales des autres chercheurs.

Pour la phase cubique dans le groupe d'espace Pm-3m de composé SrRuO₃ et tous les composés étudiés dans cette thèse, nous avons choisis une énergie de coupure de 340e.V et appliquons 6x6x6 points K dans la grille de monkhorst définie par 10 points-K. Nous avons calculé les propriétés structurelles et magnétiques en utilisant les mêmes fonctionnelles que nous avons utilisées pour la structure orthorhombique. Nous avons obtenu une constante de réseau cristallin entre 3.85 et 3.95Å°, un coefficient de compressibilité entre 278 et 291GPa,

Résultats et discussion

ainsi que un moment magnétique entre 1.34 et 1.68 μ_B comme indiqué dans les deux tableaux IV.3 et IV.4.

Tableau IV.2. Positions atomiques Wyckoff de matériau pérovskite SrRuO_3 , structure cristalline orthorhombique avec groupe d'espace Pnma.

Wyckoff	Element	a	b	c
4b	Sr	0.48	0.5	0.75
4c	Ru	0.5	0	0
4c	O	0.01	0.56	0.75
8d	O	0.22	0.22	0.97

Tableau IV.3. Valeurs des paramètres de la maille et de module de compressibilité calculées des matériaux SrRuO_3 dans les structures orthorhombique (Pnma) et cubique (Pm-3m)

fonctionnelle DFT Échange- corrélation E_{xc}		SrRuO_3 (Pnma)			SrRuO_3 (Pm-3m)		
		Énergie de l'état bas (eV)	Constantes de réseau (Å°) a,b,c	Module de compressibilité (GPa)	Énergie de l'état bas (eV)	Constantes de réseau (Å°) a=b=c	Module de compressibi- lité (GPa)
Nos calculs	PBE	-19005.53	a=5.58 b=7.98 c=5.57 V=248.02(Å°) ³	538.73	-4751.36	3.95	278.85
	WC	-18990.16	a=5.49 b=7.87 c=5.53 V=238.93(Å°) ³	483.47	-4747.54	3.90	291.09
	LSDA	-19022.12	a=5.43 b=7.74 c=5.45 V=229.05(Å°) ³	438.35	-4755.62	3.86	280.10
Expérimentale		a = 5.53168 b = 7.84543 c = 5.56648 [12]			3.96 [14]		
Théorique		V = 222.74–241.52 (Å°) ³ [13]			3.87–3.97 [15]		163–213 [15]

Résultats et discussion

Tableau IV.4. Les moments magnétiques calculés pour les matériaux SrRuO₃ dans les structures orthorhombique (Pnma) et cubique (Pm-3m).

fonctionnelle DFT Échange-corrélation E _{xc}		SrRuO ₃ (Pnma)		SrRuO ₃ (Pm-3m)	
		Énergie de l'état bas (eV)	moment magnétique M _{tot} (μ _B)	Énergie de l'état bas (eV)	moment magnétique M _{tot} (μ _B)
Nos calculs	PBE	-19094.85	1.91	-4751.47	1.68
	WC	-19083.75	1.87	-4747.64	1.51
	LSDA	-19022.12	1.30	-4755.67	1.34
Expérimentale		1.190 [16]			
Théorique		1.320–1.800 [17]			

b. SrCrO₃

La Fig. IV.1.B montre la structure cristalline tétragonale du composé de SrCrO₃ [18], nous avons listé les différentes positions atomiques de cette structure dans le tableau IV.5. Les constantes de réseau sont données comme suivantes : $a = b$ et c est différente d'elles. Nous avons calculé ces constantes en utilisant les approximations GGA-PBE, GGA-WC et LSDA, où nous avons choisi 540 e.V comme une énergie de coupure et 6x6x3 comme des points k. On obtient une constante de volume comprise entre 104.63Å^3 et 112.96Å^3 . Nous avons calculé les propriétés magnétiques de ce composé dans une structure tétragonale. Où nous avons fait un arrangement antiferromagnétique AFM en appliquant une polarisation de spin à l'atome de chrome Cr dans la cellule unitaire, une polarisation de spin ascendante aux positions extérieures du Cr et une polarisation de spin descendante à la position du Cr au centre de la cellule unitaire. On obtient un moment magnétique entre $1.78\mu_B$ et $2.19\mu_B$.

De la même manière que nous avons utilisée pour calculer les propriétés structurales et magnétiques du composé de SrRuO₃ dans la structure cubique, nous avons calculé ces propriétés de composé de SrCrO₃. On a obtenu une constante de réseau cristallin entre 3.73 et 3.82Å et un moment magnétique entre $1.87\mu_B$ et $2.22\mu_B$.

Résultats et discussion

Tableau IV.5. Positions atomiques Wyckoff de matériau pérovskite SrCrO₃, structure cristalline tétragonale avec groupe d'espace P4/mmm.

Atome	a	b	c
Sr	0	0	0.25
	1	1	0.25
	0	0	0.75
	1	1	0.75
Cr	0.5	0.5	0
	0.5	0.5	0.5
	0.5	0.5	0.5
	0.5	0.5	0
O	0.5	0	0
	1	0.5	0
	0.5	0	0.5
	1	0.5	0.5
	0.5	0	1
	1	0.5	1
	0.5	0.5	0.25
	0.5	0.5	0.75

Tableau IV.6. Valeurs des paramètres de la maille et de module de compressibilité calculées des matériaux SrCrO₃ dans les structures tétragonale (P4/mmm) et cubique (Pm-3m)

fonctionnelle DFT Échange- corrélation E _{xc}	SrCrO ₃ (P4/mmm)			SrCrO ₃ (Pm-3m)			
	Énergie de l'état bas (eV)	Constantes de réseau (Å°) a=b, c	Module de compressibilité (GPa)	Énergie de l'état bas (eV)	Constantes de réseau (Å°) a=b=c	Module de compressibi- lité (GPa)	
Nos calculs	PBE	-9239.21	a=3.86 c=7.56 V=112.96 (Å°) ³	355.63	-4619.55	3.82	295.51
	WC	-9231.21	a=3.82 c=7.47 V=108.90 (Å°) ³	320.10	4615.79	3.77	243.64
	LSDA	-9238.21	a=3.75 c=7.40 V=104.63(Å°) ³	214.38	-4616.02	3.73	241.10
Expérimentale					3.81 [19]		
Théorique					3.87–3.97 [20]	178 [21]	

Résultats et discussion

Tableau IV.7. Les moments magnétiques calculés pour les matériaux SrCrO₃ dans les structures tétragonale (P4/mmm) et cubique (Pm-3m).

fonctionnelle DFT Échange-corrélation E _{xc}		SrCrO ₃ (P4/mmm)		SrCrO ₃ (Pm-3m)	
		Énergie de l'état bas (eV)	moment magnétique M _{tot} (μ _B)	Énergie de l'état bas (eV)	moment magnétique M _{tot} (μ _B)
Nos calculs	PBE	-9300.56	2.19	-4620.03	2.22
	WC	-9278.40	2.17	-4615.96	2.17
	LSDA	-9238.21	1.78	-4616.70	1.87
Théorique		2.00 [21]			

c. SrFeO₃

Dans la littérature disponible, le matériau SrFeO₃ cristallise uniquement dans la structure cubique, nous avons calculé ses propriétés structurales et magnétiques pour lui dans cette structure de la même manière que celle mentionnée ci-dessus. On a obtenu une constante de réseau cristallin comprise entre 3.71Å et 3.80Å et un moment magnétique compris entre 3.36μ_B et 3.65μ_B, Ce qui est cohérent avec les résultats théoriques et expérimentaux d'autres études disponibles. Le matériau SrFeO₃ est le meilleur composé magnétiquement par rapport au SrCrO₃ et SrRuO₃.

Tableau IV.8. Valeurs des paramètres de la maille, de module de compressibilité et moments magnétiques calculées pour le matériau SrFeO₃ dans la structure cubique (Pm-3m)

fonctionnelle DFT Échange-corrélation E _{xc}		SrFeO ₃ (Pm-3m)				
		Énergie de l'état bas (eV)	Constantes de réseau (Å) a=b=c	Module de compressibilité (GPa)	Énergie de l'état bas avec polarisation de spin (eV)	moment magnétique M _{tot} (μ _B)
Nos calculs	PBE	-3014.42	3.80	263.51	-3015.38	3.65
	WC	-3009.80	3.76	305.02	-3010.66	3.55
	LSDA	-3011.83	3.71	327.20	-3011.83	3.36
Expérimentale		3.84 [22]		204.24 [23]		
Théorique		3.74 [23]			3.49 [21]	

IV.2.1.2 Matériaux $\text{SrRu}_{1-x}\text{B}_x\text{O}_3$ ($\text{B}=\text{Cr}$ ou Fe et $x=0.125$ ou 0.25) :

Nous avons étudié théoriquement le dopage de matériau SrRuO_3 avec les éléments chimiques de chrome (Cr) et de fer (Fe). Puisque la structure cristalline commune entre SrRuO_3 , SrCrO_3 et SrFeO_3 est la structure cubique de pérovskite idéale (groupe d'espace Pm-3m), nous avons choisi cette structure pour faire ce dopage. Nous avons utilisé des différentes valeurs ajoutées de Cr et Fe dans SrRuO_3 comme on a présenté dans les sections suivantes. Tous les calculs c'était par le code CASTEP et on a utilisé les paramètres que nous avons utilisés dans les sections précédemment pour calculer les propriétés structurales et magnétiques.

a. $\text{SrRu}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}_3$

Dans ce dopage nous avons placé avec l'atome Ru de composant SrRuO_3 une fois 12.5% et d'autre fois 25% de Cr. Nous avons fait ça dans le code CASTEP avec le paramètre de mélange d'atomes (Mixture components). Pour calculer les propriétés structurales et magnétiques des matériaux dopés $\text{SrRu}_{0.875}\text{Cr}_{0.125}\text{O}_3$ et $\text{SrRu}_{0.75}\text{Cr}_{0.25}\text{O}_3$, on a utilisé Les approximations GGA-PBE, GGA-WC et LSDA. On a présenté nos résultats dans le tableau IV.9. Nous avons obtenu des constants du réseau cristallin entre 3.84 \AA et 3.93 \AA pour le matériau $\text{SrRu}_{0.875}\text{Cr}_{0.125}\text{O}_3$ et entre 3.82 \AA et 3.91 \AA pour $\text{SrRu}_{0.75}\text{Cr}_{0.25}\text{O}_3$. Nous avons obtenu des valeurs de moment magnétique compris entre $1.60 \mu_B$ et $1.84 \mu_B$ pour $\text{SrRu}_{0.875}\text{Cr}_{0.125}\text{O}_3$ et entre $1.69 \mu_B$ et $1.97 \mu_B$ pour $\text{SrRu}_{0.75}\text{Cr}_{0.25}\text{O}_3$. Nos résultats n'ont pas été comparés à d'autres résultats car il n'existe pas à notre connaissance aucune étude théorique ou expérimentale de ce type. On a remarqué que pour ces pourcentages du dopage, le paramètre de maille diminuait légèrement et le moment magnétique augmentait légèrement par rapport au matériau SrRuO_3 , ce qui signifiait que les propriétés structurales et magnétiques restent presque les mêmes.

Résultats et discussion

Tableau IV.9. Valeurs des paramètres de la maille et des moments magnétiques calculées pour les matériaux $\text{SrRu}_{0.875}\text{Cr}_{0.125}\text{O}_3$ et $\text{SrRu}_{0.75}\text{Cr}_{0.25}\text{O}_3$

fonctionnelle DFT Échange-corrélation E_{xc}		$\text{SrRu}_{0.875}\text{Cr}_{0.125}\text{O}_3$			$\text{SrRu}_{0.75}\text{Cr}_{0.25}\text{O}_3$		
		Énergie de l'état bas (eV)	Constantes de réseau (Å°) $a=b=c$	moment magnétique $ \mathbf{M}_{\text{tot}}(\mu_B) $	Énergie de l'état bas (eV)	Constantes de réseau (Å°) $a=b=c$	moment magnétique $ \mathbf{M}_{\text{tot}}(\mu_B) $
Nos calculs	PBE	-4740.57	3.93	1.84	-4727.75	3.91	1.97
	WC	-4736.75	3.88	1.72	-4723.93	3.86	1.88
	LSDA	-4743.64	3.84	1.60	-4729.87	3.82	1.69

b. $\text{SrRu}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$

Nous avons choisi les mêmes paramètres stœchiométriques que ceux utilisés dans les composés $\text{SrRu}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}_3$, on a ajouté 12.5% puis 25% de fer avec atome de ruthénium dans le matériau SrRuO_3 . On a calculé les propriétés structurales et magnétiques des matériaux $\text{SrRu}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ en utilisant les mêmes approximations (GGA et LSDA). Dans le tableau IV.10 les résultats sont présentées, on a obtenu des valeurs de paramètre de maille entre 3.79Å° et 3.90Å° pour le matériau $\text{SrRu}_{0.875}\text{Fe}_{0.125}\text{O}_3$ et entre 3.76Å° et 3.86Å° pour $\text{SrRu}_{0.75}\text{Fe}_{0.25}\text{O}_3$. De plus, nous avons obtenu de moment magnétique compris entre $1.94\mu_B$ et $2.36\mu_B$ pour $\text{SrRu}_{0.875}\text{Fe}_{0.125}\text{O}_3$ et entre $2.74\mu_B$ et $3.16\mu_B$ pour $\text{SrRu}_{0.75}\text{Fe}_{0.25}\text{O}_3$. Ces résultats ont indiqué qu'en ajoutant le fer (Fe) comme un dopage, les propriétés magnétiques du matériau SrRuO_3 sont améliorées.

Tableau IV.10. Valeurs des paramètres de la maille et des moments magnétiques calculées des matériaux $\text{SrRu}_{0.875}\text{Fe}_{0.125}\text{O}_3$ et $\text{SrRu}_{0.75}\text{Fe}_{0.25}\text{O}_3$

fonctionnelle DFT Échange-corrélation E_{xc}		$\text{SrRu}_{0.875}\text{Fe}_{0.125}\text{O}_3$			$\text{SrRu}_{0.75}\text{Fe}_{0.25}\text{O}_3$		
		Énergie de l'état bas (eV)	Constantes de réseau (Å°) $a=b=c$	moment magnétique $ \mathbf{M}_{\text{tot}}(\mu_B) $	Énergie de l'état bas (eV)	Constantes de réseau (Å°) $a=b=c$	moment magnétique $ \mathbf{M}_{\text{tot}}(\mu_B) $
Nos calculs	PBE	-3548.09	3.90	2.36	-3342.54	3.86	3.16
	WC	-3542.93	3.85	2.26	-3337.58	3.81	3.07
	LSDA	-3546.85	3.79	1.94	-3340.17	3.76	2.74

IV.2.2 Propriétés électroniques :

IV.2.2.1 Matériaux SrAO₃ (A=Ru, Cr et Fe) :

Dans cette partie, nous avons présenté et discuté les bandes d'énergie et les densités d'états totaux et partiels des composés SrRuO₃, SrCrO₃ et SrFeO₃ avec détermination de la nature électronique et pour étudier cela nous avons déterminés la contribution de chacune des orbitales électroniques des atomes de ces composés dans un intervalle d'énergie spécifique selon la structure cristalline étudiée.

En utilisant la méthode des ondes planes et de pseudo-potentiels ultra-doux, et en choisissant les mêmes paramètres que nous avons utilisés dans les calculs des propriétés structurales et magnétiques, comme l'énergie de coupure et les points k, les propriétés électroniques ont été calculées. Nous avons obtenu des bandes d'énergie le long des lignes reliant les points de haute symétrie dans les zones de Brillouin, cette fois on a utilisé uniquement l'approximation GGA-PBE.

La première zone de Brillouin varie en fonction de la structure cristalline et est définie dans l'espace du réseau inverse, et est caractérisée par des points de symétrie élevés. La Fig. IV.2 montre les différentes premières zones de Brillouin pour chacune des structures cristallines, cubique dans le groupe d'espace Pm-3m, la structure orthorhombique (Pnma) et la structure tétragonale.

Dans la structure cubique on a :

G (0. 0. 0)

X (0,5. 0. 0)

M (0,5. 0,5. 0)

R (0,5. 0,5. 0,5)

Dans la structure orthorhombique:

G (0. 0. 0)

Z (0. 0. 0,5)

T (-0,5. 0. 0,5)

Y (-0,5. 0. 0)

S (-0,5. 0,5. 0)

X (0. 0,5. 0)

U (0. 0,5. 0,5)

G (-0,5. 0,5. 0,5)

Résultats et discussion

Dans la structure tétragonale:

G (0. 0. 0)

Z (0. 0. 0,5)

R (0. 0,5. 0,5)

X (0. 0,5. 0)

G (0. 0. 0)

M (0,5. 0,5. 0)

A (0,5. 0,5. 0,5)

Z (0. 0. 0,5)

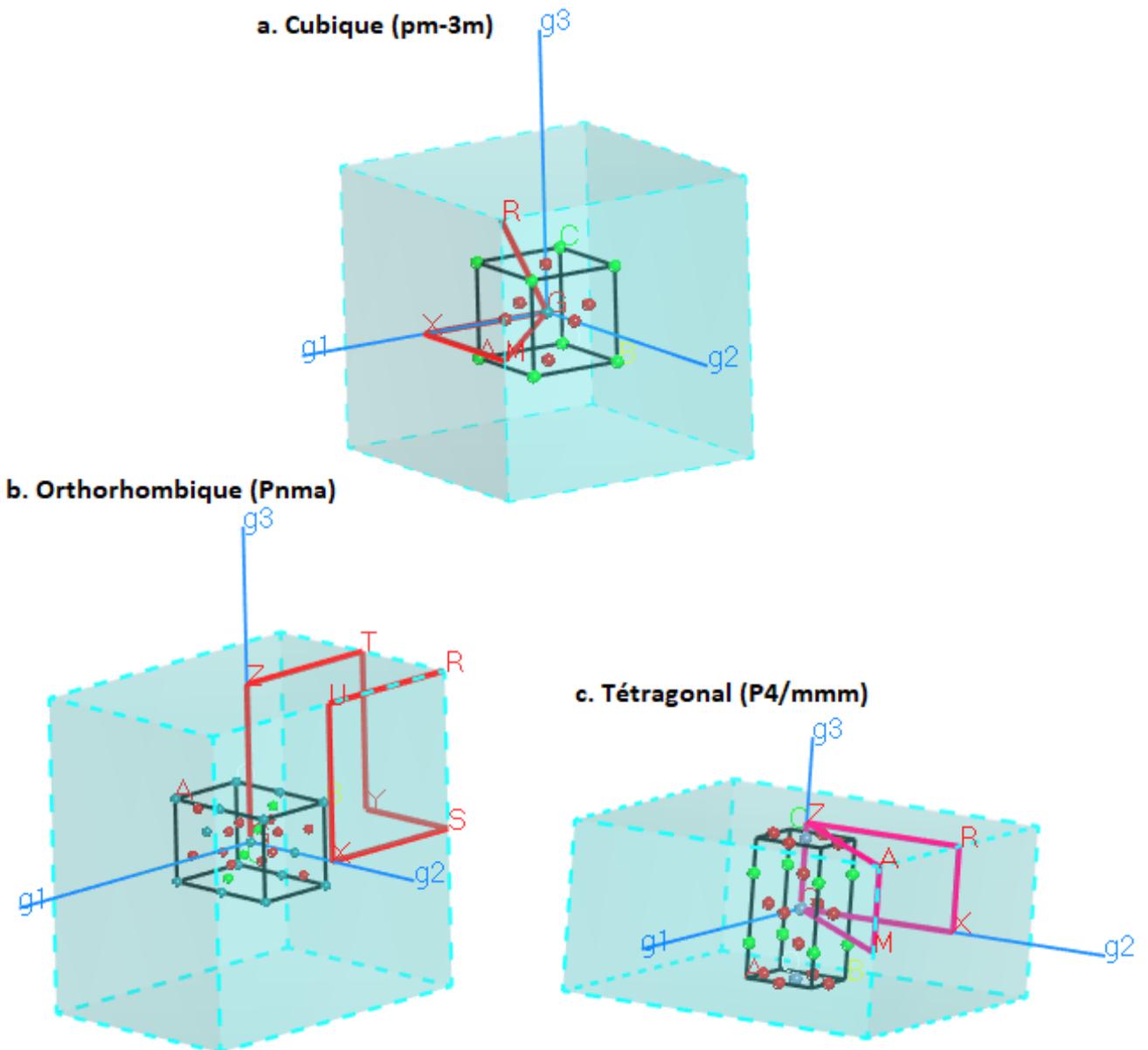


Figure IV.2. La première zone de Brillouin est attachée aux points K de haute symétrie;
a. cubique, b. orthorhombique, c. tétragonale

IV.2.2.1.1 La structure des bandes :

Dans les Figs. IV.3, IV.4 et IV.5, les bandes d'énergie pour SrRuO_3 , SrCrO_3 et SrFeO_3 sont représentées, où on a fixé le niveau de Fermi au point zéro.

Nous avons calculé les bandes d'énergie de SrRuO_3 dans les structures orthorhombique (Pnma) et cubique (Pm-3m). La coalescence entre les bandes de valence et de conduction était très évidente puisque dans la structure orthorhombique, l'interférence était le long de la longueur d'onde de G à R avec une polarisation de spin-up ou spin-down ou sans polarisation de spin (Fig. IV.3.A). En ce qui concerne la structure cubique (Fig. IV.3.B), nous constatons que le point le plus élevé de la bande de valence est proche de X avec d'énergies 0.715 eV, 1.244 eV, 0.281 eV sans polarisation de spin, avec spin-up et spin-down respectivement. Et nous constatons que le point le plus bas de la bande de conduction était en G avec des énergies de 0.012 eV, 0.322 eV et -0.258 eV sans spin, spin up et spin down, respectivement. Ces valeurs indiquent l'interférence entre les bandes de valence et de conduction. On a conclu que le composé SrRuO_3 a une nature conductrice, mais ses propriétés conductrices sont meilleures dans sa structure cristalline orthorhombique par rapport à la structure cubique.

Nous avons également calculé les bandes d'énergie de SrCrO_3 dans la structure cubique et tétragonale. Les Figs. IV.4.A et VI.4.B présentent les résultats. Le couplage était net entre la bande de conduction et la bande de valence dans les deux cas, que ce soit avec polarisation de spin-up ou spin-down ou sans polarisation de spin, ce qui indique que la nature de la conductivité est très élevée pour le composé SrCrO_3 , quelque soit dans la structure cubique (Pm-3m) ou la structure tétragonale (P4/mmm).

Enfin, les bandes d'énergie du matériau SrFeO_3 à la structure cubique sont représentées sur la Fig. IV.5. Nous avons observé le chevauchement entre la bande de conduction et la bande de valence au niveau de toutes les longueurs d'onde, ce qui indique que la conductivité est très bonne pour ce composé.

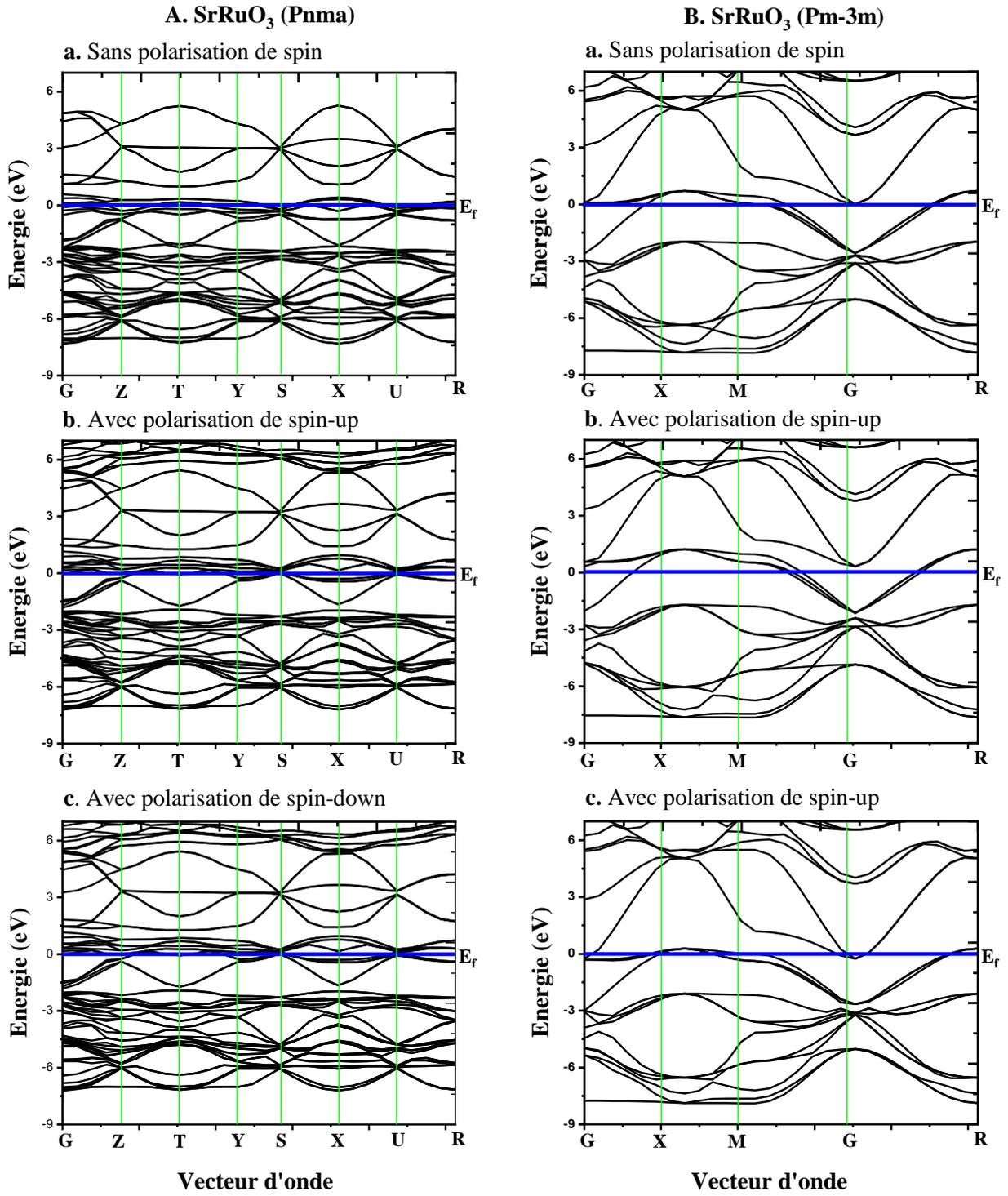


Figure IV.3. La structure de bande du matériau SrRuO₃ ; A. groupe d'espace N° 62 (Pnma), B. groupe d'espace N° 221 (Pm-3m) calculés avec GGA-PBE.

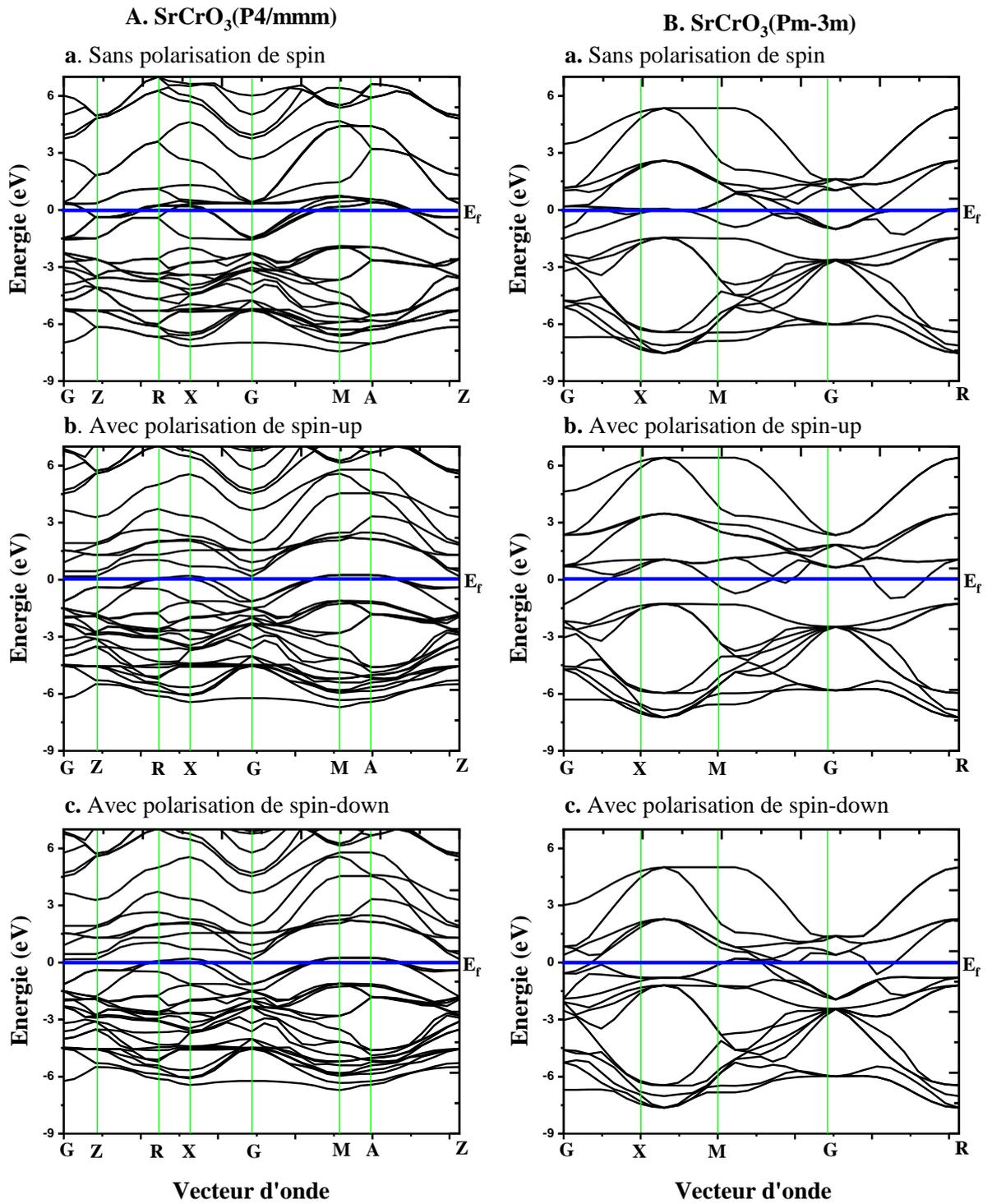


Figure IV.4. La structure de bande du matériau SrCrO₃ ; A. groupe d'espace N° 123 (P4/mmm), B. groupe d'espace N° 221 (Pm-3m) calculés avec GGA-PBE.

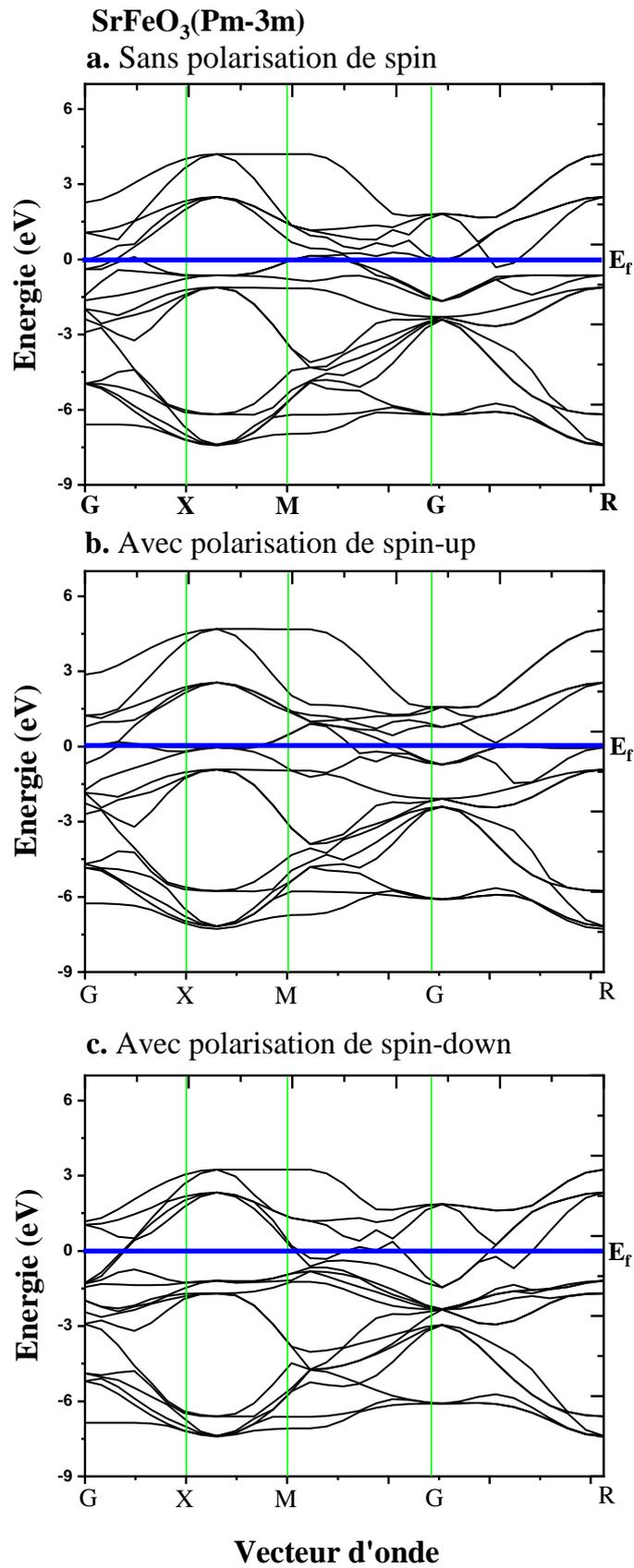


Figure IV.5. La structure de bande du matériau SrFeO₃ calculé avec GGA-PBE.

IV.2.2.1.2 La densité d'états :

Les densités d'états totaux et partiels des matériaux SrRuO_3 , SrCrO_3 et SrFeO_3 ont été calculées en utilisant l'approximation du gradient généralisé GGA-PBE et avec une polarisation du spin-up et spin-down. Dans la Fig. IV.6, les résultats obtenus sont présentés. Tous les matériaux ci-dessus ont la même forme générale avec la présence d'états électroniques qui se chevauchent au niveau de Fermi. Ce qui indique que ces composés sont conducteurs et ne contiennent pas de bande interdite.

Dans le matériau SrRuO_3 , pour ses deux structures cristallines (orthorhombique et cubique), la densité d'états est illustrée dans la Fig. IV.6.A. L'interférence dans le niveau de Fermi était due aux orbitales d'électrons de : $5s^2$ de Sr, $2p^4$ de l'oxygène et $4d^4$ de Ru. La contribution majoritaire à la nature métallique de SrRuO_3 est due à l'élément de ruthénium.

Dans ses structures tétragonal et cubique (Fig IV.6.B), le matériau SrCrO_3 est métallique à cause de la contribution des orbitales électroniques suivantes : $5s^2$ pour le strontium, $2p^4$ pour l'oxygène et une orbitale $3d^5$ pour le chrome.

Pour le composé SrFeO_3 (Fig IV.6.C), on a remarqué que la contribution à l'interférence au niveau de Fermi qui reflète la nature métallique de ce composé est due à chacune des orbitales $5s^2$, $2p^4$ et $3d^6$ des éléments chimiques du strontium, de l'oxygène et de fer, respectivement.

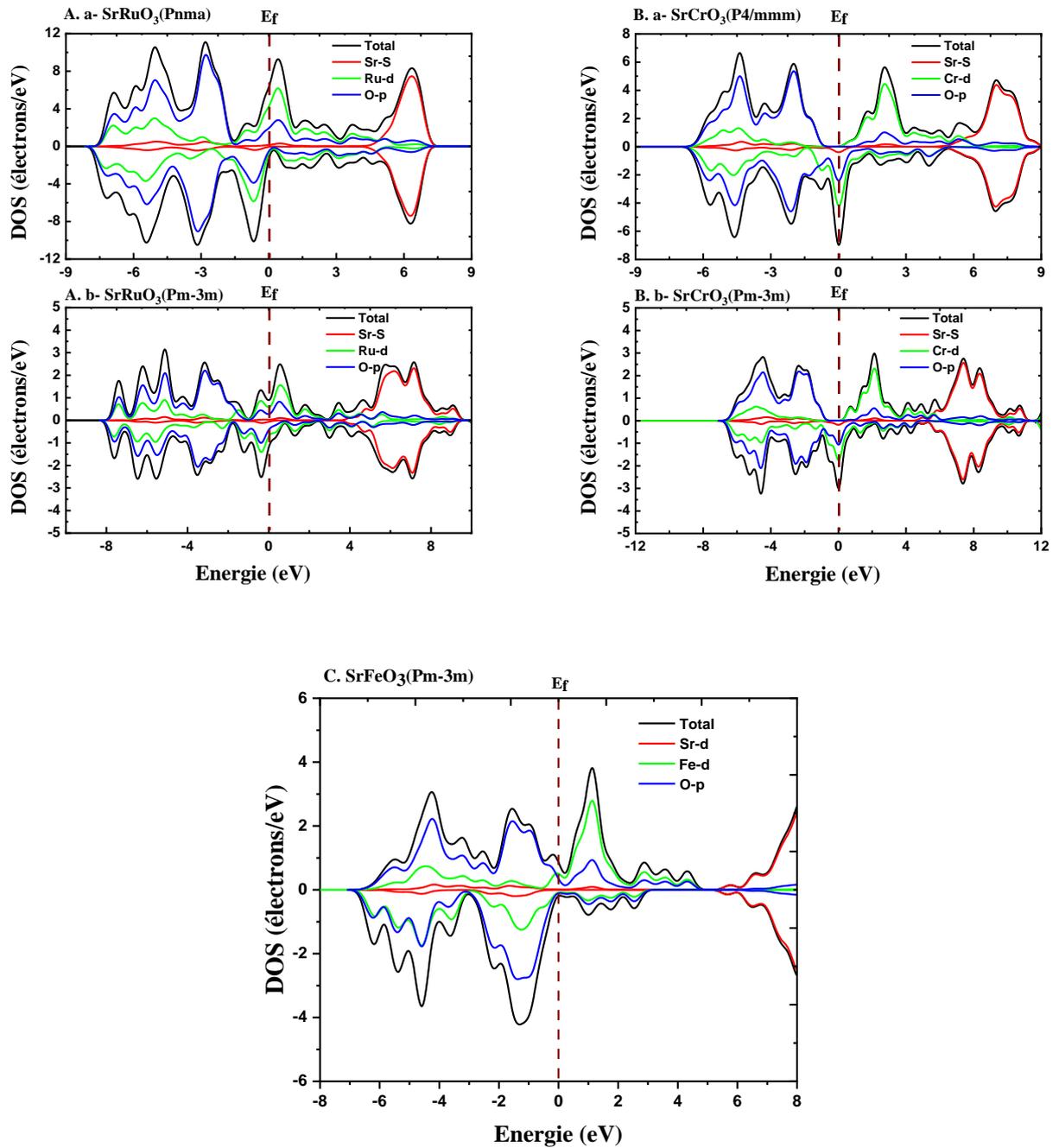


Figure IV.6. La densité d'états des matériaux ; A. SrRuO₃, B. SrCrO₃, C. SrFeO₃ calculés avec GGA-PBE.

IV.2.2.2 Matériaux $\text{SrRu}_{1-x}\text{A}_x\text{O}_3$ (A=Cr, Fe et $x=0.125, 0.25$) :

Nous n'avons calculé que les bandes d'énergie concernant les propriétés électroniques des composés SrRuO_3 dopés au Cr ou Fe. Comme nous l'avons mentionné précédemment, le matériau SrRuO_3 a été dopé théoriquement avec du chrome et du fer en ajoutant les paramètres stoechiométriques à l'atome de Ru, où on a déterminé 87.5% de ruthénium avec 12.5% de chrome ou de fer, puis on a déterminé 75% de Ru, avec 25% Cr ou Fe.

Puisque le dopage étant à l'intérieur de la structure cubique, les vecteurs d'onde étaient dirigés le long de la région de Brillouin qui est divisée en quatre sections de G jusqu'à R.

Pour les matériaux $\text{SrRu}_{0.875}\text{Cr}_{0.125}\text{O}_3$ et $\text{SrRu}_{0.75}\text{Cr}_{0.25}\text{O}_3$ les bandes d'énergie sont représentées sur la Fig. IV.7. Le niveau de Fermi a été toujours déterminé au point 0 eV, on a observé l'adhérence entre la bande de conduction et la bande de valence aux points M et G uniquement soit sans l'utilisation de polarisation de spin ou avec l'utilisation de spin-up ou spin-down. Ceci indique que le dopage de SrRuO_3 avec Cr en ces pourcentages on a donné des composés métalliques dont la conductivité est faible ou ce qu'on appelle le comportement du mauvais métal.

En ce qui concerne les matériaux $\text{SrRu}_{0.875}\text{Fe}_{0.125}\text{O}_3$ et $\text{SrRu}_{0.75}\text{Fe}_{0.25}\text{O}_3$, le chevauchement entre la bande de conduction et la bande de valence était clairement visible le long de tous les points de la zone de Brillouin (Fig. IV.8), ce qui indique leurs bonnes propriétés conductrices. C'est-à-dire qu'en utilisant le dopage de SrRuO_3 avec le fer, les propriétés électroniques de ce composé sont bien améliorées.

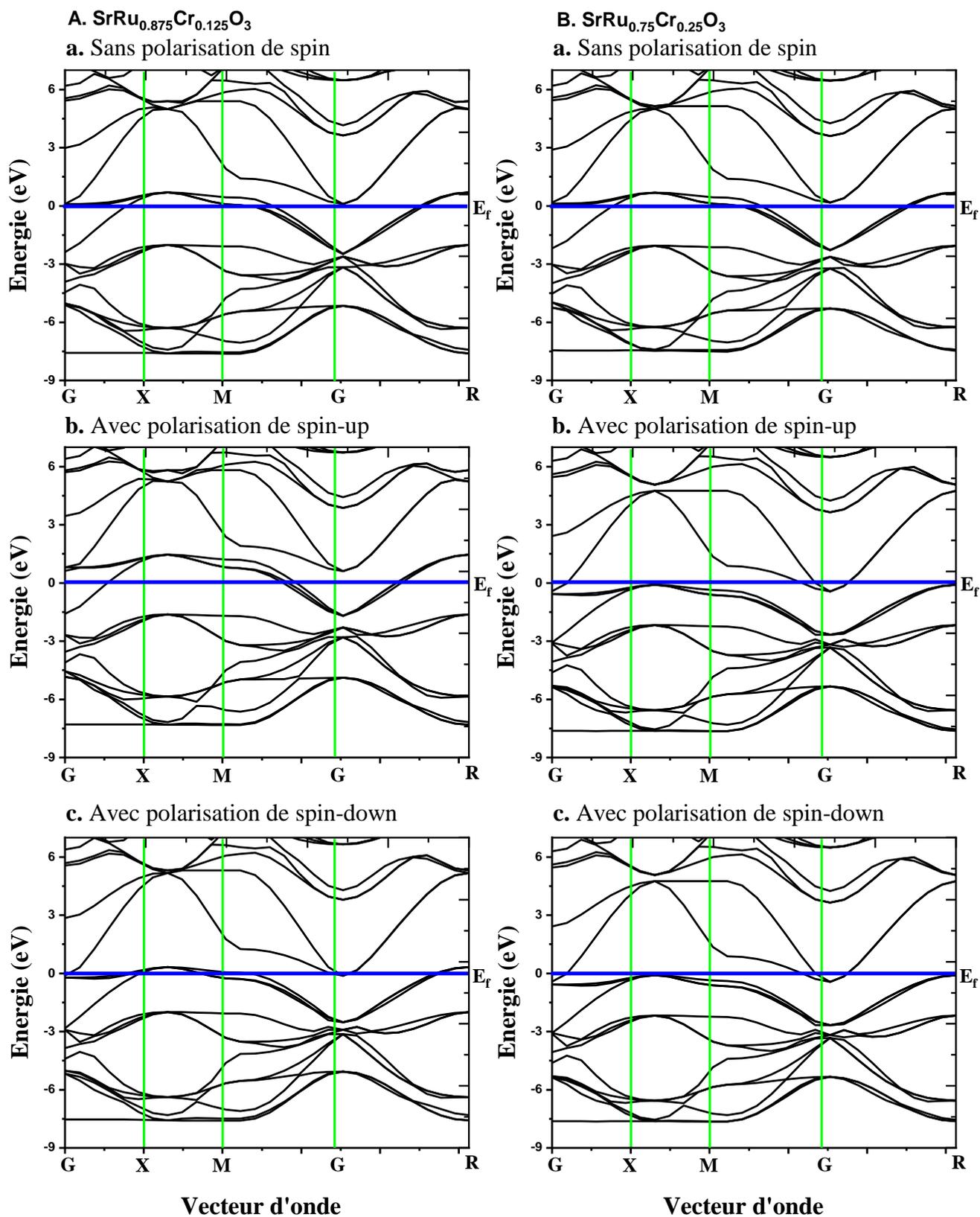


Figure IV.7. La structure de bande des matériaux; A. $\text{SrRu}_{0.875}\text{Cr}_{0.125}\text{O}_3$, B. $\text{SrRu}_{0.75}\text{Cr}_{0.25}\text{O}_3$ calculés avec GGA-PBE.

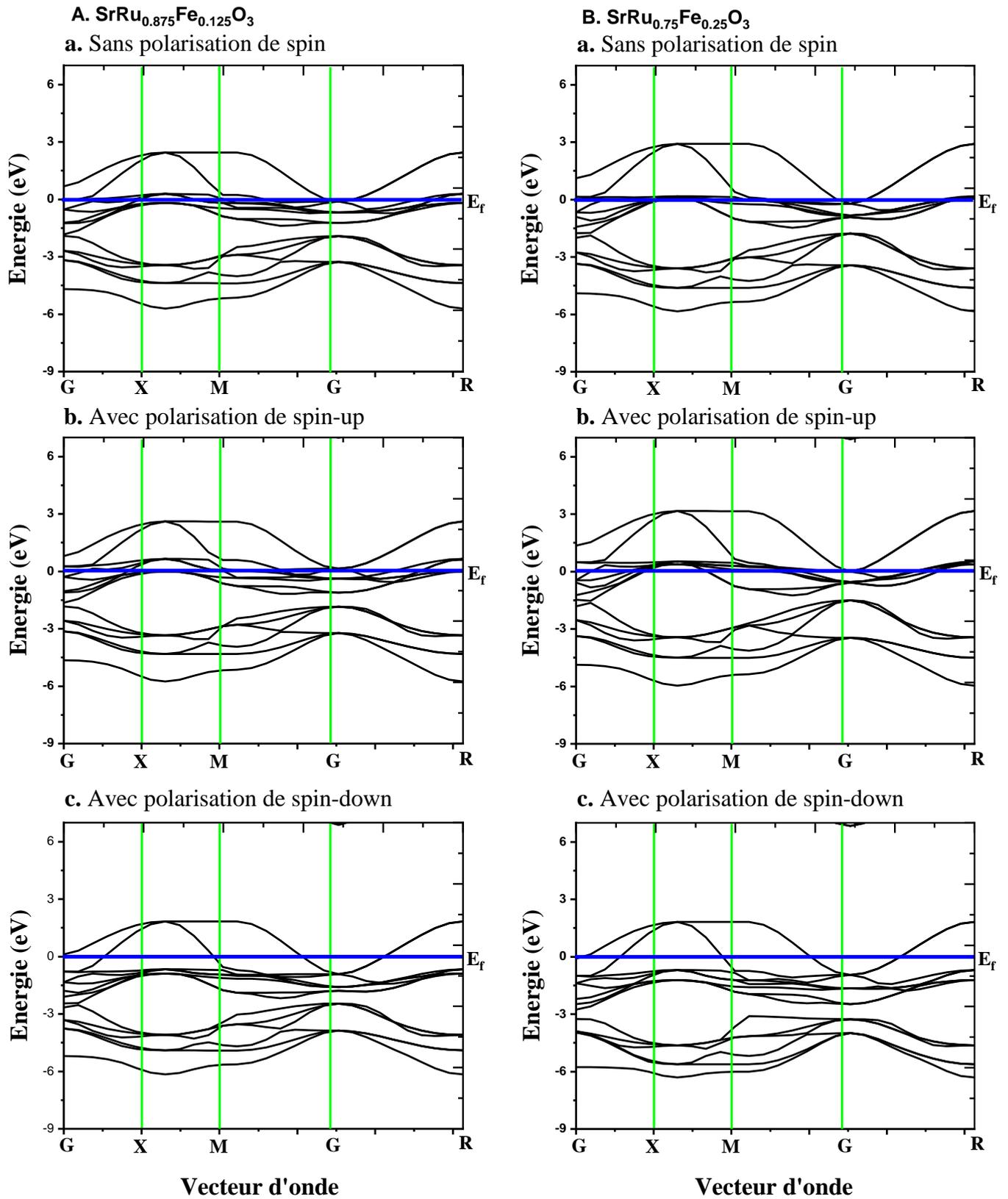


Figure IV.8. La structure de bande des matériaux; A. $\text{SrRu}_{0.875}\text{Fe}_{0.125}\text{O}_3$, B. $\text{SrRu}_{0.75}\text{Fe}_{0.25}\text{O}_3$ calculés avec GGA-PBE.

IV.3. Propriétés des matériaux $\text{RbA}_{1-x}\text{B}_x\text{O}_3$ (A=Ru, B=Fe ou Cr) :

Paramètres des calculs :

Les oxydes des pérovskites à base de rubidium sont des nouveaux matériaux et il n'y a qu'une seule étude sur le matériau RbRuO_3 publiée en 2021 à notre connaissance [24]. On a étudié ces nouveaux matériaux dans cette thèse, où on a étudié les propriétés structurales, électroniques et magnétiques des composés RbRuO_3 , RbCrO_3 et RbFeO_3 , ainsi que l'effet de dopage de RbRuO_3 avec de Cr puis avec de Fe.

Concernant les propriétés structurales, on a basé notre étude sur les bases des données de Pearson des composés RbAO_3 , où A est un élément de transition, qui elle a simulé ces matériaux et publiée dans le site de "Material projects". Où elle a choisi la structure cristalline cubique au sein du groupe d'espace Pm-3m [25-27].

Nous avons étudié la stabilité de la structure cristalline des composés mentionnés ci-dessus en calculant les propriétés des phonons, pour cela nous avons choisi l'approximation GGA-PBE et la méthode de pseudopotentiel à norme conservée des l'ondes plans qui est largement utilisée lorsqu'il s'agit de calculer les phonons. Nous avons sélectionné une énergie de coupure de 840 e.V et identifié 4X4X4 comme des points K au réseau de Monkhorst. Nous avons également utilisé une super cellule 2X2X2 de la structure cubique qui est illustrée en la Fig. IV.9 pour améliorer le calcul.

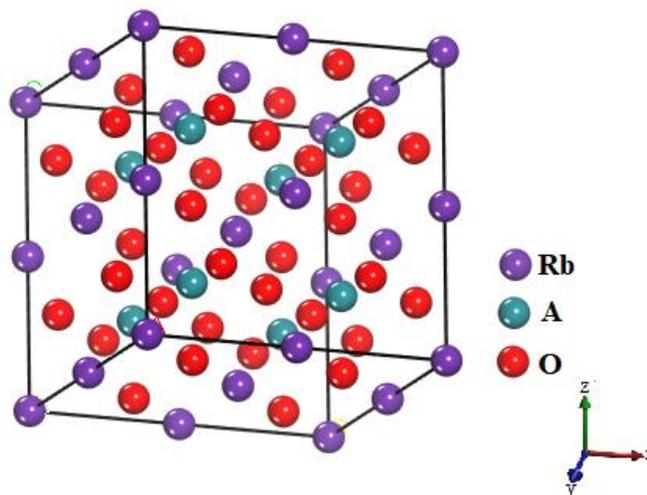


Figure IV.9. La structure cristalline matériaux RbAO_3 , (A= Ru, Cr, Fe) super cellule 2X2X2 cubique, groupe d'espace Pm-3m (N° 221).

Pour les propriétés structurales, électroniques et magnétiques, nous avons utilisé les mêmes paramètres comme dans les calculs des propriétés des oxydes des pérovskites à base

Résultats et discussion

de strontium, c'est-à-dire, on a utilisé les approximations de GGA et LSDA pour calculer les paramètres de maille et les moments magnétiques, d'ailleurs on a utilisé l'approximation de GGA-PBE uniquement pour calculer les densités d'états électroniques et des bandes d'énergie. On a toujours utilisé la méthode de pseudo-potential ultra-doux d'ondes planes et on a choisi 340 eV comme énergie de coupure et 6X6X6 comme points K.

IV.3.1. Les phonons et le test de stabilité de la structure cubique :

Avant d'étudier toutes les propriétés des matériaux RbRuO_3 , RbCrO_3 et RbFeO_3 , nous avons étudié la structure la plus stable. Pearson a proposé des bases des données montrent que la structure cristalline la plus stable de ces matériaux est la structure cubique au sein du groupe d'espace numéro 221 (Pm-3m), pour cela on a testé la stabilité dans cette structure, on a calculé les propriétés des phonons.

Sur la Fig. IV.10, les densités d'états et les dispersions des phonons sont représentées. On a calculé ces phonons en utilisant la méthode de pseudo-potential à norme conservée des ondes planes, aussi en utilisant l'approximation de gradient généralisée GGA-PBE. On a choisi les paramètres que nous avons mentionnés dans la section des paramètres des calculs. On a utilisé une supercellule 2x2x2 cellules pour obtenir des résultats précis conformément à la méthode de la norme conservé.

Le calcul a été effectué dans le code CASTEP, où on a obtenu des valeurs énergétiques positives à la fois pour les densités d'états et les dispersions des phonons des composés étudiés, ce qui indique que la structure cristalline cubique (Pm-3m) est la structure stable des matériaux RbRuO_3 , RbCrO_3 et RbFeO_3 .

Résultats et discussion

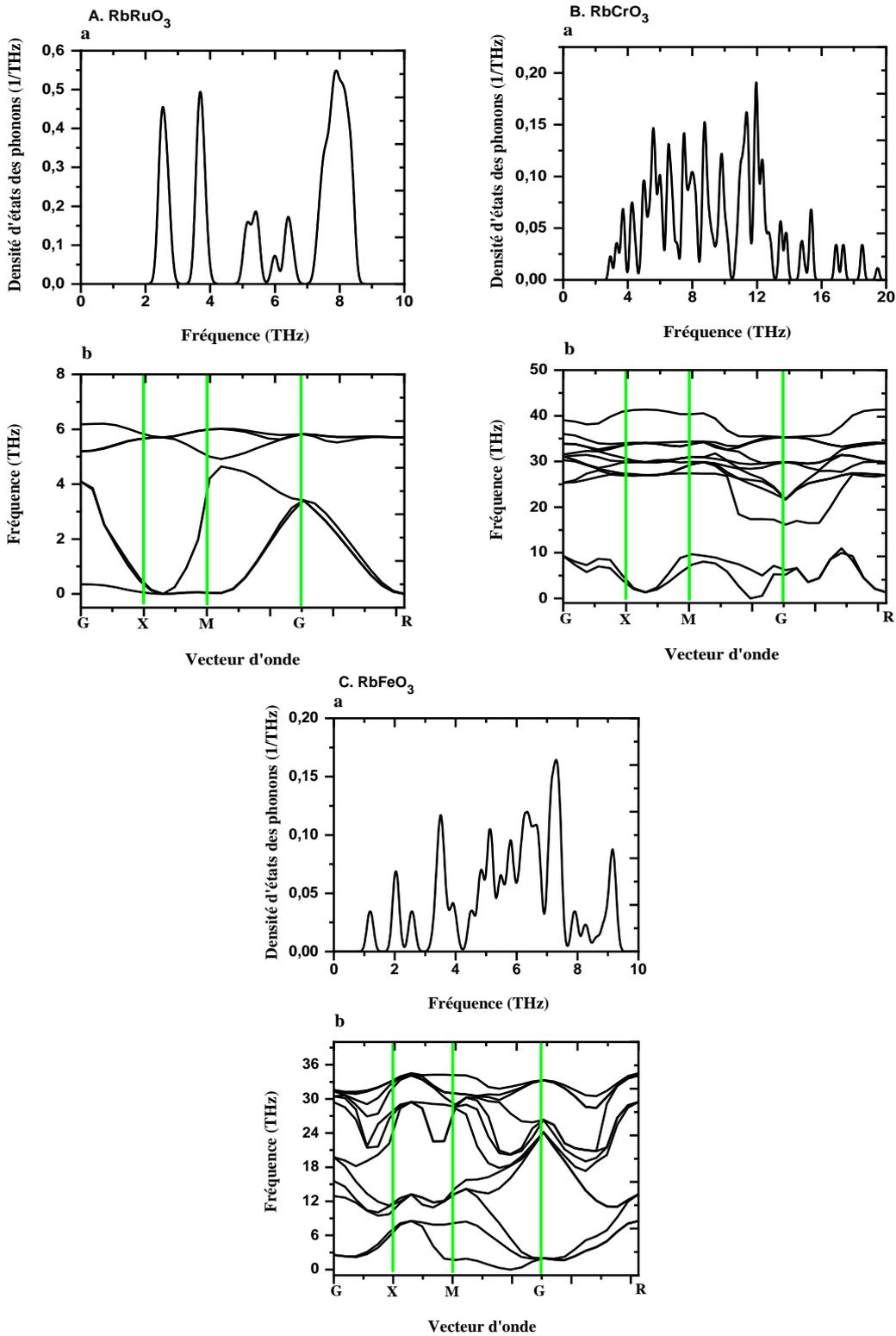


Figure IV.10. Les densités d'états et les dispersions des phonons des matériaux RbRuO₃, RbCrO₃ et RbFeO₃ calculés avec GGA-PBE.

IV.3.2. Propriétés Structurales et magnétiques :

IV.3.2.1 Matériaux RbAO_3 (A=Ru, Fe ou Cr) :

Nous avons calculé les propriétés structurales et magnétiques des matériaux RbRuO_3 , RbCrO_3 et RbFeO_3 où nous avons calculé la constante du réseau cristallin, le module de compressibilité et le moment magnétique. Dans le tableau IV.11, nos résultats sont présentés.

Pour RbRuO_3 , nous avons obtenu une constante de réseau cristallin égale de 3.95Å° lorsque nous avons utilisé l'approximation GGA-PBE et une valeur de 3.90Å° pour l'approximation GGA-WC, et enfin 3.85Å° pour l'approximation LSDA. D'autre part, nous avons obtenu des valeurs de module de compressibilité comprises entre : 286.65GPa et 298.59GPa . Nous avons aussi obtenu des valeurs de moment magnétique entre $0.27\mu_B$ et $0.34\mu_B$ lors d'un arrangement ferromagnétique. À notre connaissance, il n'y a aucune étude publiée pour ce matériau à l'exception de celle que nous avons faite.

Dans RbCrO_3 on a obtenu une constante de réseau cristallin comprise entre 3.75Å° et 3.84Å° et un module de compressibilité entre 251.84GPa et 276.95GPa . On a également obtenu un moment magnétique proche de ce qu'on a obtenu dans RbRuO_3 où ses valeurs étaient comprises entre $0.36\mu_B$ et $0.46\mu_B$ lors de l'arrangement ferromagnétique. Ces deux résultats indiquent que RbRuO_3 et RbCrO_3 ont un magnétisme faible, ce qui permet de les utiliser dans la fabrication des composites magnétiques/non-magnétiques.

Dans le matériau RbFeO_3 , nous avons obtenu une constante de réseau cristallin entre 3.74Å° et 3.85Å° , un module de compressibilité entre 199.92GPa et 215.39GPa , et un moment magnétique entre $3.52\mu_B$ et $4.54\mu_B$ dans un arrangement ferromagnétique, ce qui indique que RbFeO_3 a des bonnes propriétés magnétiques par rapport à RbRuO_3 et RbCrO_3 et aussi par rapport SrAO_3 , ce qui en fait un candidat pour une utilisation dans les applications des spintroniques.

Enfin, nous soulignons que nous n'avons pas pu comparer nos résultats obtenus pour RbCrO_3 et RbFeO_3 à cause du manque de littérature disponible qui a étudié ces deux matériaux.

Résultats et discussion

Tableau IV.11. Valeurs des paramètres de la maille, de module de compressibilité et moments magnétiques calculées pour les matériaux RbRuO₃, RbCrO₃ et RbFeO₃.

fonctionnelle DFT Échange-corrélation E _{xc}		RbRuO ₃ (Pm-3m)				
		Énergie de l'état bas (eV)	Constantes de réseau (Å°) a=b=c	Module de compressibilité (GPa)	Énergie de l'état bas avec polarisation de spin (eV)	moment magnétique M _{tot} (μ _B)
Nos calculs	PBE	-4570.92	3.95	298.59	-4570.93	0.34
	WC	-4567.28	3.90	286.65	-4567.28	0.33
	LSDA	-4575.47	3.85	289.85	-4575.47	0.27
RbCrO ₃ (Pm-3m)						
Nos calculs	PBE	-4438.56	3.84	251.84	-4438.58	0.46
	WC	-4434.73	3.79	254.16	-4434.74	0.40
	LSDA	-4438.25	3.75	276.95	-4438.25	0.36
RbFeO ₃ (Pm-3m)						
Nos calculs	PBE	-2832.46	3.85	199.92	-2833.24	4.54
	WC	-2827.97	3.79	208.47	-2828.55	4.52
	LSDA	-2829.69	3.74	215.39	-2829.69	3.45

IV.3.2.2 Matériaux RbRu_{1-x}B_xO₃ (B=Cr ou Fe et x=0.125 ou 0.25) :

Nous avons étudié l'effet du dopage de RbRuO₃ avec le chrome et le fer en petits pourcentages. Nos résultats obtenus sont illustrés dans les tableaux IV.12 et IV.13.

Pour le matériau RbRu_{0.875}Cr_{0.125}O₃, nous avons obtenu une constante de réseau cristallin entre 3.83 Å° et 3.93 Å° en utilisant les approximations GGA et LSDA, et nous avons obtenu un moment magnétique entre 0.29 μ_B et 0.37 μ_B. Et pour le matériau RbRu_{0.75}Cr_{0.25}O₃, nous avons obtenu quasiment les mêmes valeurs, car la constante de réseau cristallin était comprise entre 3.82 Å° et 3.91 Å° et le moment magnétique entre 0.32 μ_B et 0.40 μ_B. Nous avons conclu que le dopage de RbRuO₃ avec Cr n'avait aucun effet.

Pour le matériau RbRu_{0.875}Fe_{0.125}O₃ nous avons obtenu une constante de réseau cristallin entre 3.80 Å° et 3.93 Å° et un moment magnétique entre 1.97 μ_B et 2.26 μ_B, et des

Résultats et discussion

valeurs pour le matériau $\text{RbRu}_{0.875}\text{Fe}_{0.125}\text{O}_3$ entre 3.80 \AA et 3.92 \AA d'une constante de réseau cristallin, et entre $2.09 \mu_B$ et $2.39 \mu_B$ comme un moment magnétique. Ces résultats indiquent que les propriétés magnétiques du RbRuO_3 dopé avec le fer sont grandement améliorées.

Tableau IV.12. Valeurs des paramètres de la maille et des moments magnétiques calculées pour les matériaux $\text{RbRu}_{0.875}\text{Cr}_{0.125}\text{O}_3$ et $\text{RbRu}_{0.75}\text{Cr}_{0.25}\text{O}_3$

fonctionnelle DFT Échange-corrélation E_{xc}		$\text{RbRu}_{0.875}\text{Cr}_{0.125}\text{O}_3$			$\text{RbRu}_{0.75}\text{Cr}_{0.25}\text{O}_3$		
		Énergie de l'état bas (eV)	Constantes de réseau (\AA) $a=b=c$	moment magnétique $ M_{tot}(\mu_B) $	Énergie de l'état bas (eV)	Constantes de réseau (\AA) $a=b=c$	moment magnétique $ M_{tot}(\mu_B) $
Nos calculs	PBE	-4560.09	3.93	0.37	-4547.22	3.91	0.40
	WC	-4556.45	3.88	0.34	-4543.56	3.86	0.36
	LSDA	-4557.61	3.83	0.29	-4549.62	3.82	0.32

Tableau IV.13. Valeurs des paramètres de la maille et des moments magnétiques calculées pour les matériaux $\text{RbRu}_{0.875}\text{Fe}_{0.125}\text{O}_3$ et $\text{RbRu}_{0.75}\text{Fe}_{0.25}\text{O}_3$

fonctionnelle DFT Échange-corrélation E_{xc}		$\text{RbRu}_{0.875}\text{Fe}_{0.125}\text{O}_3$			$\text{RbRu}_{0.75}\text{Fe}_{0.25}\text{O}_3$		
		Énergie de l'état bas (eV)	Constantes de réseau (\AA) $a=b=c$	moment magnétique $ M_{tot}(\mu_B) $	Énergie de l'état bas (eV)	Constantes de réseau (\AA) $a=b=c$	moment magnétique $ M_{tot}(\mu_B) $
Nos calculs	PBE	-3121.57	3.93	2.26	-3102.79	3.92	2.39
	WC	-3116.73	3.86	2.22	-3097.97	3.85	2.36
	LSDA	-3123.15	3.80	1.97	-3123.90	3.80	2.09

Résultats et discussion

IV.3.3 Propriétés électroniques :

IV.3.3.1 Matériaux RbAO_3 (A=Ru, Cr et Fe) :

IV.3.3.1.1 La structure des bandes :

Dans cette section, nous avons calculé les bandes d'énergie pour les matériaux RbRuO_3 , RbCrO_3 et RbFeO_3 en utilisant une approximation GGA-PBE. Lorsque la structure cristalline de ces matériaux est cubique dans le groupe d'espace Pm-3m , la zone de Brillouin est divisée en 4 sections de G jusqu'à R.

La Fig. IV.11 montre les bandes d'énergie pour les matériaux RbRuO_3 et RbCrO_3 . On a remarqué que, lorsque nous avons utilisés la polarisation de spin-up ou de spin-down ou sans l'utilisation de spin, il y a un chevauchement entre la bande de valence et la bande de conduction, cette interférence se produit entre l'énergie le plus élevée de la bande de valence et l'énergie le plus basse de la bande de conduction, entre les points M et G, ce qui explique qu'il n'y a pas de bande interdite, donc les matériaux RbRuO_3 et RbCrO_3 ont des propriétés métalliques, mais leur conductivité est faible.

Sur la Fig. IV.12, la bande d'énergie de RbFeO_3 est représentée. On a obtenu un chevauchement entre la bande de valence et la bande de conduction, soit pour l'utilisation de spin-up ou spin-down, soit sans utilisation de spin. Cette interférence était dans toute la zone de Brillouin du point G jusqu'à point R. Cela indique que RbFeO_3 a des bonnes propriétés métalliques et une bonne conductivité, et puisque RbFeO_3 a une bonne propriété magnétique, ce matériau est un candidat pour une grande utilisation dans le domaine de la supraconductivité.

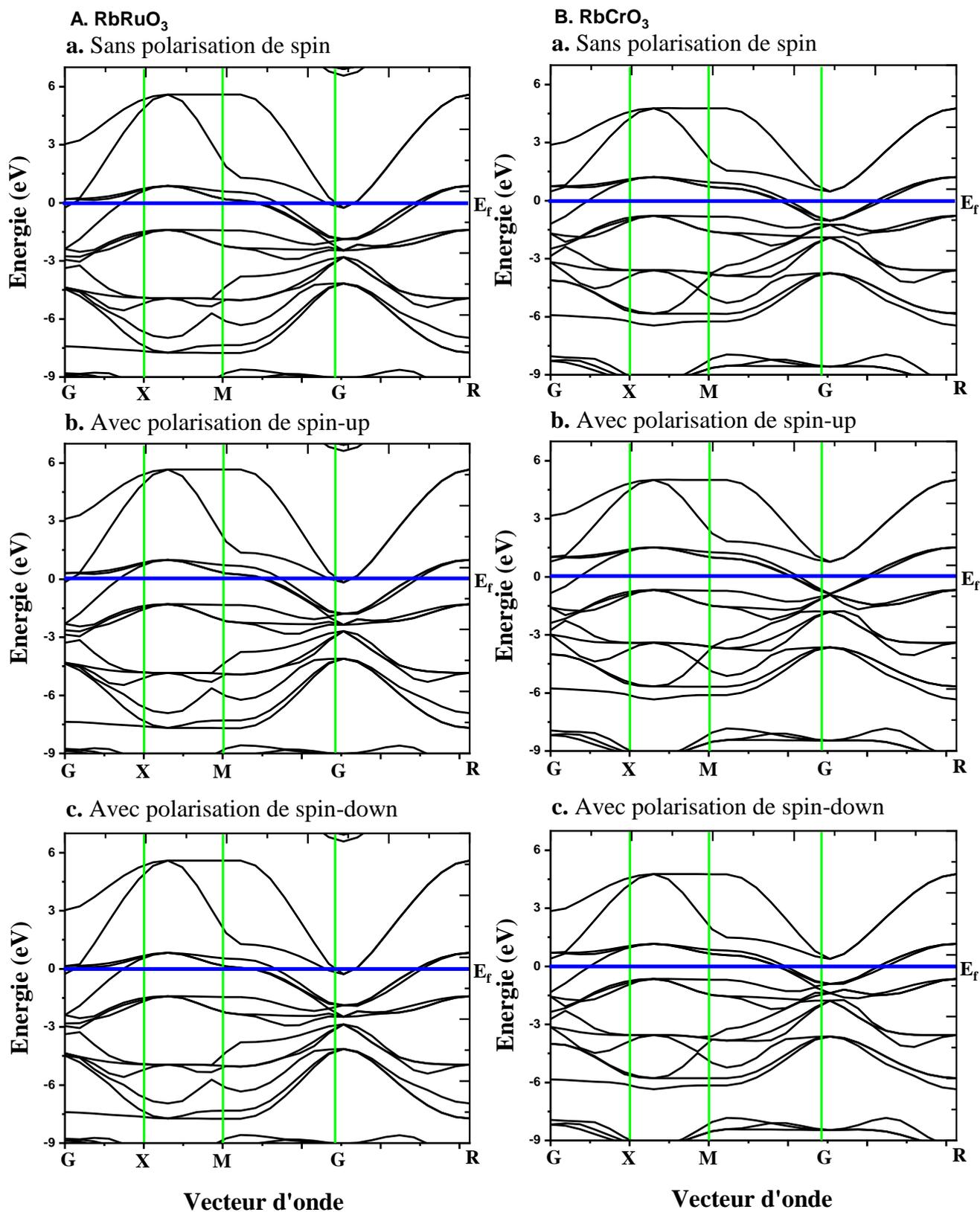


Figure IV.11. La structure de bande des matériaux; A. RbRuO₃, B. RbCrO₃ calculés avec GGA-PBE.

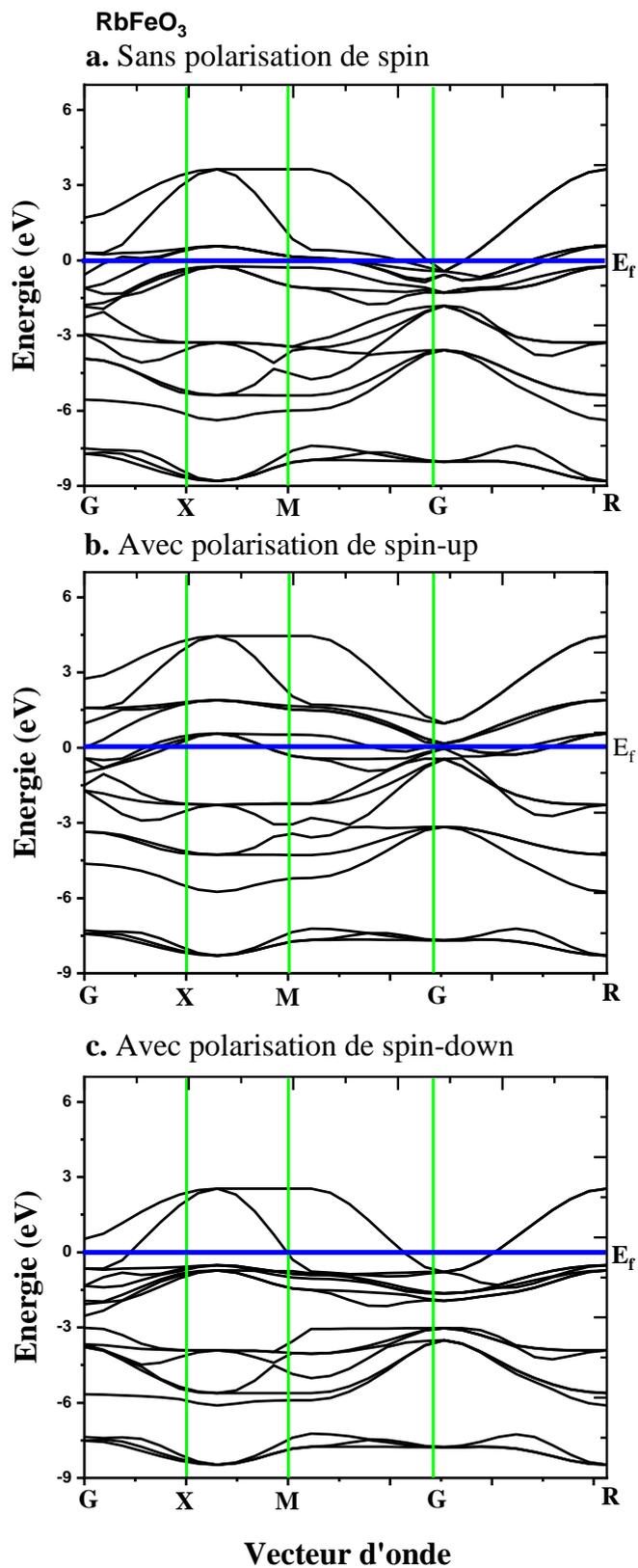


Figure IV.12. La structure de bande de matériau RbFeO₃ calculés avec GGA-PBE.

Résultats et discussion

IV.3.3.1.2 La densité d'états :

Nous avons calculé les densités d'états totaux et partiels des matériaux RbRuO_3 , RbCrO_3 et RbFeO_3 . Tout d'abord, nous mentionnons que la configuration électronique de ces matériaux est la suivante:

Pour RbRuO_3 :

- Rb : $4s^2 4p^6 5s^1$
- O : $2s^2 2p^4$
- Ru : $4s^2 4p^6 4d^7 5s^1$

Pour RbCrO_3 :

- Rb : $4s^2 4p^6 5s^1$
- O : $2s^2 2p^4$
- Cr : $3s^2 3p^6 3d^5 4s^1$

Et pour RbFeO_3 :

- Rb : $4s^2 4p^6 5s^1$
- O : $2s^2 2p^4$
- Fe : $3d^6 4s^2$

Dans la Fig. IV.13, les densités d'états totaux et partiels sont illustrées. Le niveau de Fermi est fixé au point 0, On a remarqué que les états des électrons se chevauchent au niveau de Fermi dans tous les matériaux étudiés.

L'interférence pour RbRuO_3 était due aux états électroniques de chacune des orbitales : $5s^1$ pour Rb, $4d^7$ pour Ru et $2p^4$ pour O, et l'interférence électronique pour RbCrO_3 était causée par les orbitales : $5s^1$ pour Rb, $3d^5$ pour Ru et $2p^4$ pour O. Enfin, la contribution à l'interférence dans RbFeO_3 était due à chacune des orbitales d'électrons : $5s^1$ pour Rb, $4d^6$ pour Fe en plus d'une faible contribution de l'orbitale $4s^2$ de Fe aussi, et $2p^4$ pour l'oxygène.

On a conclu que tous les matériaux RbRuO_3 , RbCrO_3 et RbFeO_3 ont une nature métallique.

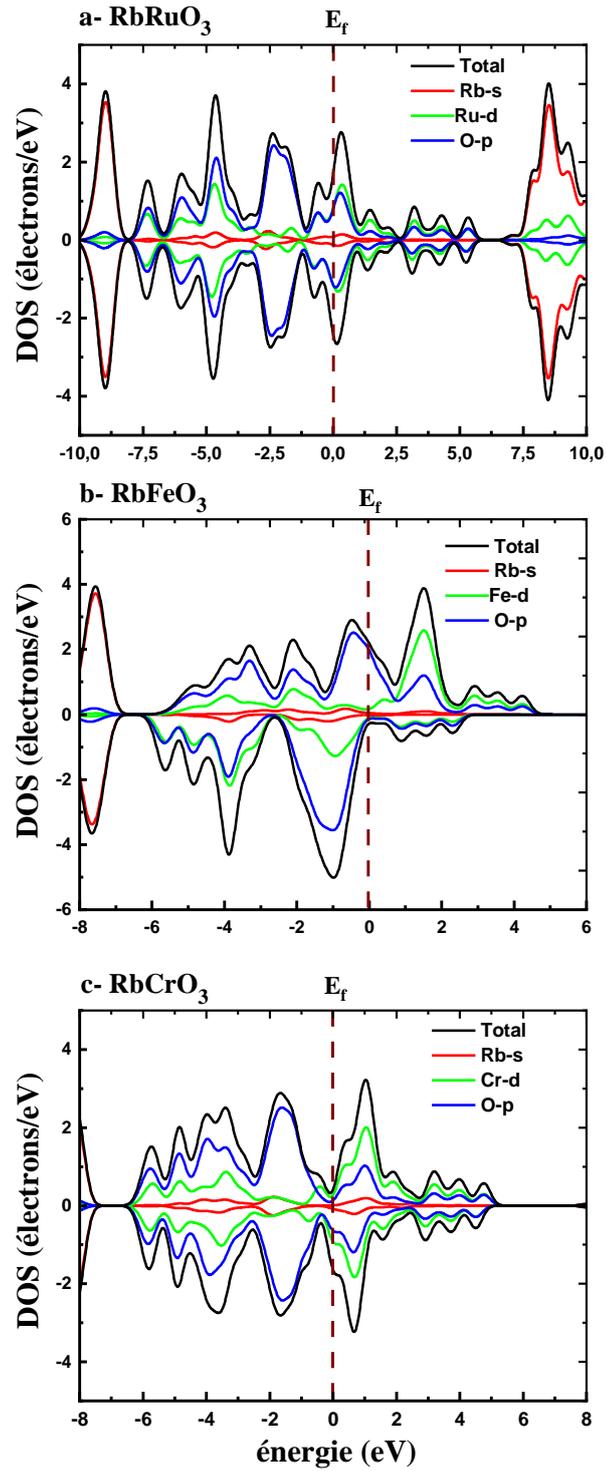


Figure IV.13. La densité d'états des matériaux ; A. RbRuO₃, B. RbCrO₃, C. RbFeO₃ calculés avec GGA-PBE.

IV.3.3.2 Matériaux $\text{RbRu}_{1-x}\text{A}_x\text{O}_3$ (A= Cr, Fe et $x=0.125$ ou 0.25)

Nous avons étudié les propriétés électroniques des matériaux $\text{RbRu}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}_3$ et $\text{RbRu}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ en utilisant l'approximation GGA-PBE dans les calculs de DFT.

Dans la Fig. IV.14, les bandes d'énergie des matériaux $\text{RbRu}_{0.875}\text{Cr}_{0.125}\text{O}_3$ et $\text{RbRu}_{0.75}\text{Cr}_{0.25}\text{O}_3$ sont représentées. Nous avons observé un chevauchement entre la bande de valence et la bande de conduction, quelque soit avec polarisation de spin up et spin down, ou sans polarisation de spin, entre les points M et G uniquement, ce qui indique que ces matériaux sont des conducteurs, mais leurs conductivités sont faibles.

Dans la Fig. IV.15, les bandes d'énergie pour les matériaux $\text{RbRu}_{0.875}\text{Fe}_{0.125}\text{O}_3$ et $\text{RbRu}_{0.75}\text{Fe}_{0.25}\text{O}_3$ sont illustrées. On a observé un chevauchement entre la bande de valence et la bande de conduction dans toutes les directions, quelque soit, avec spin up ou spin down, ou sans polarisation de spin, en toutes les points de G jusqu'à R dans la zone de Brillouin, ce qui indique que le dopage de RbRuO_3 avec Fe est amélioré sa propriétés électroniques pour produire un alliage avec une bonne conductivité.

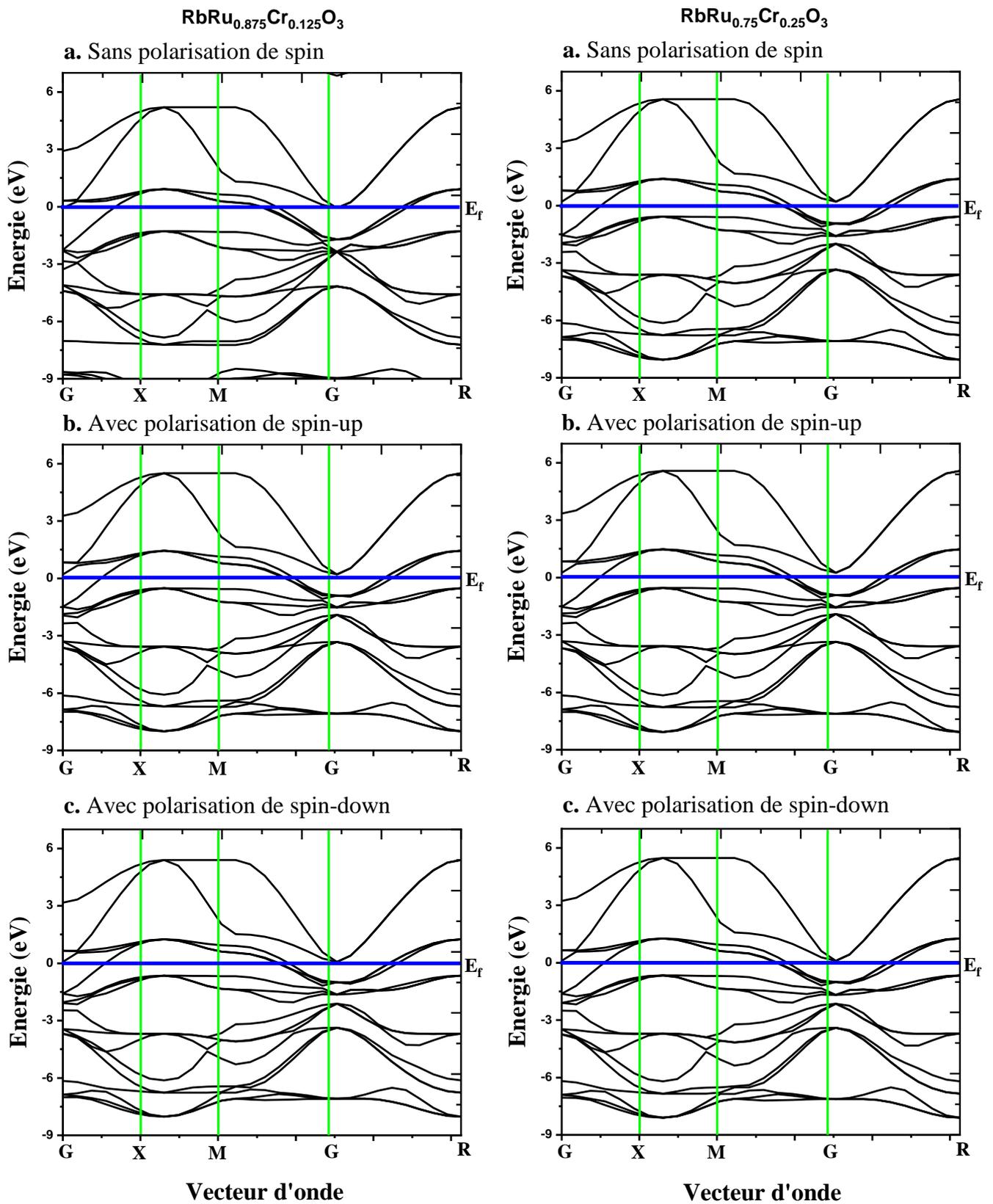


Figure IV.14. La structure de bande des matériaux; A. $\text{RbRu}_{0.875}\text{Cr}_{0.125}\text{O}_3$,
 B. $\text{RbRu}_{0.75}\text{Cr}_{0.25}\text{O}_3$ calculés avec GGA-PBE.

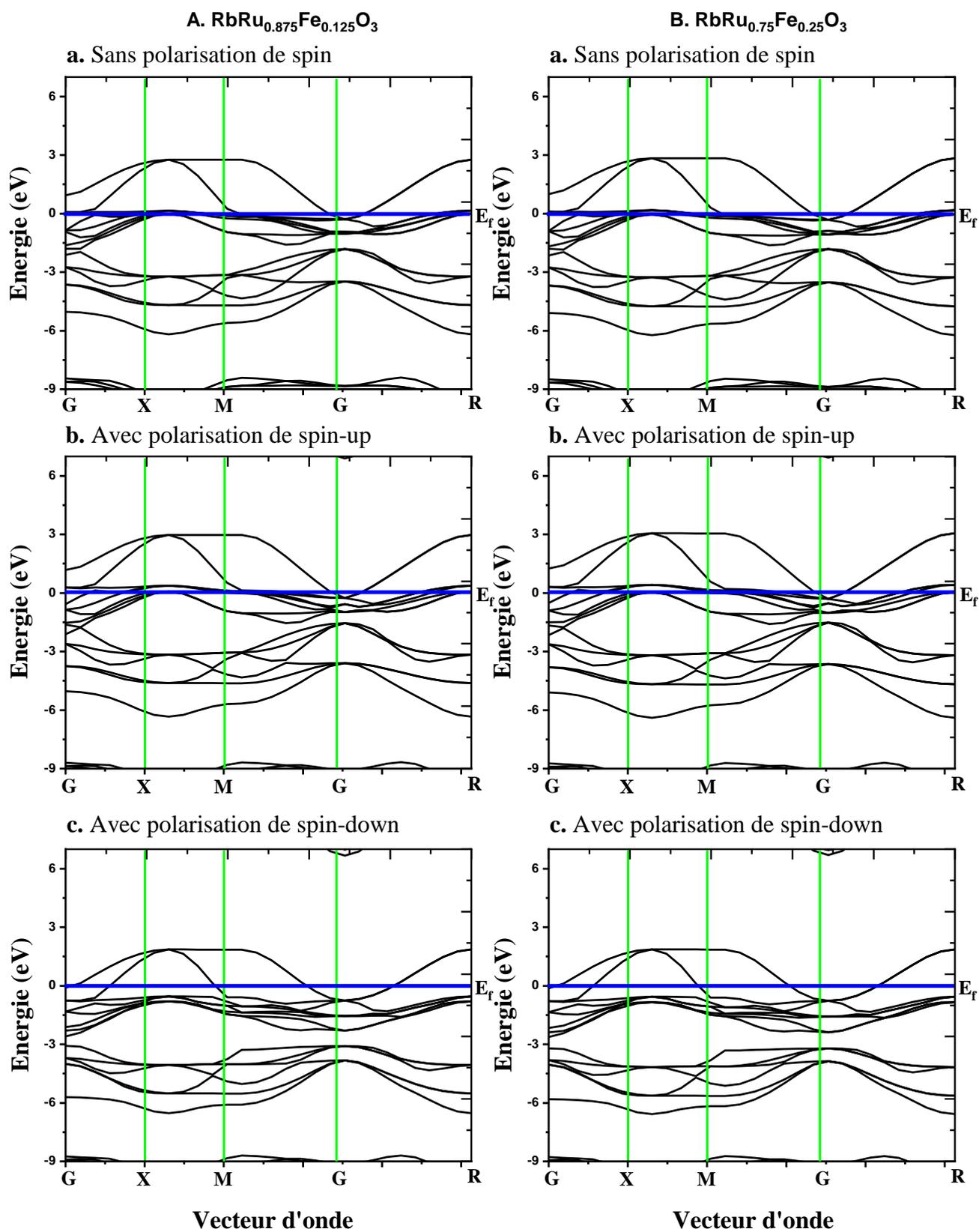


Figure IV.15. La structure de bande des matériaux; A. $\text{RbRu}_{0.875}\text{Fe}_{0.125}\text{O}_3$,

B. $\text{RbRu}_{0.75}\text{Fe}_{0.25}\text{O}_3$ calculés avec GGA-PBE.

IV.4 Conclusion :

Les calculs ab-initio peuvent offrir une compréhension détaillée des propriétés des matériaux étudiés, ce qui peut être très utile pour les applications futures dans le domaine des matériaux avancés. Les résultats obtenus peuvent être utilisés pour orienter la conception et la synthèse de nouveaux matériaux à des fins spécifiques. En utilisant cette approche, les chercheurs peuvent explorer des nouveaux horizons pour le développement de matériaux avancés.

Références bibliographiques

- [1] Ceperley, D. M., & Alder, B. J. (1980). Ground state of the electron gas by a stochastic method. *Physical review letters*, 45(7), 566.
- [2] Perdew, J. P., & Zunger, A. (1981). Self-interaction correction to density-functional approximations for many-electron systems. *Physical Review B*, 23(10), 5048.
- [3] Segall, M. D., Lindan, P. J., Probert, M. A., Pickard, C. J., Hasnip, P. J., Clark, S. J., & Payne, M. C. (2002). First-principles simulation: ideas, illustrations and the CASTEP code. *Journal of physics: condensed matter*, 14(11), 2717.
- [4] Perdew, J. P., Burke, K., & Ernzerhof, M. (1996). Generalized gradient approximation made simple. *Physical review letters*, 77(18), 3865.
- [5] Wu, Z., & Cohen, R. E. (2006). More accurate generalized gradient approximation for solids. *Physical Review B*, 73(23), 235116.
- [6] Vanderbilt, D. (1990). Soft self-consistent pseudopotentials in a generalized eigenvalue formalism. *Physical review B*, 41(11), 7892.
- [7] Laasonen, K., Pasquarello, A., Car, R., Lee, C., & Vanderbilt, D. (1993). Car-Parrinello molecular dynamics with Vanderbilt ultrasoft pseudopotentials. *Physical Review B*, 47(16), 10142.
- [8] Dai, Y. H. (2002). Convergence properties of the BFGS algorithm. *SIAM Journal on Optimization*, 13(3), 693-701.
- [9] Pack, J. D., & Monkhorst, H. J. (1977). "Special points for Brillouin-zone integrations"—a reply. *Physical Review B*, 16(4), 1748.
- [10] Persson, K. Materials Data on SrFeO₃ (2020). (SG:221) By Materials project. DOE. Data Explorer, OSTI, USA. <https://doi.org/10.17188/1263036>
- [11] Persson, K. Materials Data on SrRuO₃ (2020). (SG: 62) By Materials project. DOE. Data Explorer, OSTI, USA. <https://doi.org/10.17188/1197607>
- [12] Bushmeleva, S. N., Pomjakushin, V. Y., Pomjakushina, E. V., Sheptyakov, D. V., & Balagurov, A. M. (2006). Evidence for the band ferromagnetism in SrRuO₃ from neutron diffraction. *Journal of magnetism and magnetic materials*, 305(2), 491-496.
- [13] Miao, N., Xu, B., Bristowe, N. C., Bilc, D. I., Verstraete, M. J., & Ghosez, P. (2016). First-principles study of the thermoelectric properties of SrRuO₃. *The Journal of Physical Chemistry C*, 120(17), 9112-9121.
- [14] Cuffini, S. L., Guevara, J. A., & Mascarenhas, Y. P. (1996). Structural analysis of polycrystalline CaRuO₃ and SrRuO₃ ceramics from room temperature up to 1273 K. In *Materials Science Forum* (Vol. 228, pp. 789-794). Trans Tech Publications Ltd.
- [15] Abbes, L., & Noura, H. (2015). Perovskite oxides MRuO₃ (M= Sr, Ca and Ba): Structural distortion, electronic and magnetic properties with GGA and GGA-modified Becke–Johnson approaches. *Results in Physics*, 5, 38-52.
- [16] Kanbayasi, A. (1976). Magnetic properties of SrRuO₃ single crystal. *Journal of the physical society of japan*, 41(6), 1876-1878.
- [17] Grånäs, O., Di Marco, I., Eriksson, O., Nordström, L., & Etz, C. (2014). Electronic structure, cohesive properties, and magnetism of SrRuO₃. *Physical Review B*, 90(16), 165130.
- [18] Alario-Franco, M. Á., Castillo-Martínez, E., & Arévalo-López, Á. M. (2009). The A (II) Cr (IV) O₃ (A= Sr, Ca, Pb) 'simple' perovskites. Structure and properties: magnetic structure of CaCrO₃. *High Pressure Research*, 29(2), 254-260.

Résultats et discussion

- [19] Cao, L. P., Pan, L. Q., Li, W. M., Wang, X. C., Liu, Q. Q., Long, Y. W., ... & Jin, C. Q. (2015). High pressure growth and characterization of SrCrO₃ single crystal. *International Journal of Modern Physics B*, 29(25n26), 1542025.
- [20] Lee, K. W., & Pickett, W. E. (2009). Orbital-ordering driven structural distortion in metallic SrCrO₃. *Physical Review B*, 80(12), 125133.
- [21] Tariq, S., Mubarak, A. A., Kanwal, B., Hamioud, F., Afzal, Q., & Zahra, S. (2020). Enlightening the stable ferromagnetic phase of SrAO₃ (A= Cr, Fe and Co) compounds using spin polarized quantum mechanical approach. *Chinese Journal of Physics*, 63, 84-91.
- [22] Wattiaux, A., Fournes, L., Demourgues, A., Bernaben, N., Grenier, J. C., & Pouchard, M. (1991). A novel preparation method of the SrFeO₃ cubic perovskite by electrochemical means. *Solid state communications*, 77(7), 489-493.
- [23] Rached, H., Rached, D., Rabah, M., Khenata, R., & Reshak, A. H. (2010). Full-potential calculation of the structural, elastic, electronic and magnetic properties of XFeO₃ (X= Sr and Ba) perovskite. *Physica B: Condensed Matter*, 405(17), 3515-3519.
- [24] Younsi, A. M., Gacem, L., & Soltani, M. T. (2021). Lattice Parameters, Electronic, and Magnetic Properties of Cubic Perovskite Oxides ARuO₃ (A= Sr, Rb): A First-Principles Study. *Revue des Composites et des Matériaux Avancés*, 31(6).
- [25] Persson, K. Materials Data on RbRuO₃ (2020). (SG:221) By Materials project. DOE. Data. Explorer, OSTI, USA. <https://doi.org/10.17188/1314744>
- [26] Persson, K. Materials Data on RbCrO₃ (2020). (SG:221) By Materials project. DOE. Data. Explorer, OSTI, USA. <https://doi.org/10.17188/1475794>
- [27] Persson, K. Materials Data on RbFeO₃ (2020). (SG:221) By Materials project. DOE. Data. Explorer, OSTI, USA. <https://doi.org/10.17188/1314767>

Conclusion générale et perspectives

Conclusion générale et perspectives :

Conclusion générale et perspectives :

Nous avons optimisé la structure cristalline des matériaux en utilisant les forces sur les atomes et en ajustant les paramètres de la cellule unitaire pour obtenir une configuration d'énergie minimale. Les propriétés électroniques, telles que la constante de réseau cristallin, le moment magnétique, la structure des bandes et la densité d'états ont été étudiées en utilisant les fonctions d'onde obtenues à partir des équations de Kohn-Sham.

Dans la partie des propriétés structurales, nous avons calculé les paramètres des mailles et le module de compressibilité de matériau SrRuO_3 dans les structures cristallines orthorhombique et cubique, SrCrO_3 dans les structures cristallines tétragonale et cubique et SrFeO_3 dans la structure cubique uniquement. Nous avons aussi calculé la stabilité de structure cubique et les mêmes paramètres pour les matériaux RbRuO_3 , RbCrO_3 et RbFeO_3 . Pour les matériaux SrAO_3 , nos résultats sont en bon accord avec les études expérimentales et théoriques disponibles, mais pour les composants RbAO_3 ces sont des nouveaux matériaux, pour cela nous n'avons pu comparer nos résultats car il n'ya aucune littérature disponibles. D'un autre coté, nous avons étudié l'effet des paramètres stœchiométriques sur les matériaux SrRuO_3 et RbRuO_3 , où nous avons étudié les propriétés structurales des matériaux $\text{SrRu}_{0.875}\text{Cr}_{0.125}\text{O}_3$, $\text{SrRu}_{0.75}\text{Cr}_{0.25}\text{O}_3$, $\text{SrRu}_{0.875}\text{Fe}_{0.125}\text{O}_3$, $\text{SrRu}_{0.75}\text{Fe}_{0.25}\text{O}_3$ et des matériaux $\text{RbRu}_{0.875}\text{Cr}_{0.125}\text{O}_3$, $\text{RbRu}_{0.75}\text{Cr}_{0.25}\text{O}_3$, $\text{RbRu}_{0.875}\text{Fe}_{0.125}\text{O}_3$ et $\text{RbRu}_{0.75}\text{Fe}_{0.25}\text{O}_3$, nous avons choisie la structure cubique idéale de la perovskite parce que cette structure est la plus appropriée pour le dopage.

Les propriétés magnétiques sont dues à l'origine aux éléments des transitions Ru, Cr et Fe. Nous avons appliqué une polarisation de spin sur ces éléments des transitions avec un arrangement ferromagnétique pour les structures orthorhombique et cubique et un arrangement antiferromagnétique pour la structure tétragonale correspondante de matériau SrCrO_3 . Nous avons conclu que tous les matériaux SrAO_3 et RbAO_3 sont des matériaux magnétiques parce que l'état fondamentale ou l'énergie bas est minimum dans l'arrangement magnétique par rapport sans application de polarisation de spin. Nous avons obtenu des valeurs faibles des moments magnétiques pour les matériaux RbRuO_3 et RbCrO_3 , au contraire des bons valeurs des moments magnétiques obtenus pour les matériaux SrFeO_3 et RbFeO_3 . En outre, nous avons étudié l'effet d'ajouter des paramètres stœchiométriques dans les matériaux SrRuO_3 et RbRuO_3 . Nous avons conclu que les propriétés magnétiques sont améliorées dans le cas de fer (Fe) contraire dans le cas de chrome (Cr), c'est à dire que les valeurs des moments magnétiques sont augmentées dans les matériaux $\text{SrRu}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ et $\text{Rb}_{1-x}\text{Ru}_x\text{O}_3$ avec

Conclusion générale et perspectives :

$x=0.125$ et 0.25 , mais les valeurs des moments magnétiques sont restées quasiment les mêmes dans les matériaux $\text{SrRu}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}_3$ et $\text{RbRu}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}_3$ ($x=0.125$ et 0.25).

Dans notre investigation sur les propriétés électroniques, nous avons calculé les structures des bandes et les densités d'états des matériaux pérovskites SrAO_3 et RbAO_3 ($A=\text{Ru}, \text{Cr}$ ou Fe) et des matériaux $\text{SrRu}_{1-x}\text{B}_x\text{O}_3$ et $\text{RbRu}_{1-x}\text{B}_x\text{O}_3$ ($B = \text{Cr}$ ou Fe). Nous avons observé que la première zone de Brillouin est constituée à 7 zones pour les structures; orthorhombique et tétragonale, et 4 zones pour la structure cubique. Après les courbes des bandes d'énergie nous avons conclu que tous les matériaux étudiés dans cette thèse avec et sans le dopage sont des matériaux conducteurs mais la nature métallique est différente selon la nature cristalline. Nous avons remarqué que les matériaux SrRuO_3 et RbRuO_3 dans la structure cubique sont des mauvais métaux, mais après le dopage par le fer, ces composés se transforment à des bons conducteurs.

La nature métallique des matériaux SrRuO_3 , SrCrO_3 , SrFeO_3 et RbAO_3 en fonction de la contribution des orbitaux électroniques des éléments constitutifs. Les orbitaux électroniques, tels que s, p et d, ont une contribution importante à la densité d'états des matériaux et déterminent en grande partie leur nature métallique. Les orbitaux s, p et d ont des configurations électroniques différentes et peuvent influencer les propriétés électroniques des matériaux d'une manière unique. Les orbitaux s et p sont généralement impliqués dans la formation des bandes de valence et de conduction, tandis que les orbitaux d peuvent influencer la conductivité électronique et les propriétés magnétiques des matériaux. Les orbitaux électroniques peuvent également être modifiés par des dopants, ce qui peut entraîner des modifications significatives des propriétés des matériaux. Le matériau SrRuO_3 est un matériau très prometteur en raison de ses propriétés magnétiques uniques, telles que sa forte anisotropie de spin et sa sensibilité aux perturbations externes telles que les champs électriques. En ajoutant des dopants, on peut modifier les propriétés magnétiques du matériau et les améliorer pour des applications spécifiques. Par exemple, en ajoutant du cobalt au SrRuO_3 , on peut augmenter la stabilité de l'aimantation et améliorer la qualité de la couche de spin, ce qui peut être très utile pour les applications de mémoire de masse. Les recherches futures peuvent donc permettre de découvrir des nouvelles applications pour SrRuO_3 et d'autres matériaux similaires dans le domaine de la spintronique.

Nos résultats montrent que les matériaux étudiés RbAO_3 présentent une variété des propriétés électroniques, telles que le ferromagnétisme et l'antiferromagnétisme, la métallicité et la semiconductivité, qui dépendent de la composition et de la nature des éléments en jeu. De

Conclusion générale et perspectives :

plus, les propriétés magnétiques des matériaux dépendent également des conditions environnementales telles que la température et la pression.

En conclusion, les calculs ab-initio sont des outils très utiles pour comprendre les propriétés physiques des matériaux complexes et nous espérons que nos résultats seront utiles pour les futurs développements en matière de technologies avancées.